



Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I)
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**SINTESIS DE *n*-PROPIONATO DE PROPILO POR DESTILACION REACTIVA:
ESTUDIO EXPERIMENTAL Y DE SIMULACIÓN DE TRES CONFIGURACIONES**

TESIS QUE PRESENTA:
M. en C. MARTIN R. CRUZ DIAZ

PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR
EN
INGENIERÍA QUÍMICA

ASESOR: Dr. RICARDO A. LOBO OEHMICHEN

JURADO CALIFICADOR

PRESIDENTE: ARTURO JIMÉNEZ GUTIÉRREZ

SECRETARIO: RICARDO ALBERTO LOBO OEHMICHEN

VOCAL: MARIA TERESA LÓPEZ ARENAS

VOCAL. EDUARDO SALVADOR PÉREZ CISNEROS

VOCAL: JUAN GABRIEL SEGOVIA HERNÁNDEZ

México, D.F. diciembre 2012

**SINTESIS DE *n*-PROPIONATO DE PROPILO POR DESTILACION
REACTIVA: ESTUDIO EXPERIMENTAL Y DE SIMULACIÓN DE
TRES CONFIGURACIONES**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

M. en C. MARTIN R. CRUZ DIAZ

ASESOR:

Dr. RICARDO A. LOBO OEHMICHEN

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I)

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

DICIEMBRE 2012

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la reacción de esterificación, activada mediante catálisis ácida heterogénea, de *n*-propanol (*n*-POH) y ácido propiónico (AcPro) para formar *n*-propionato de propilo (ProPro) y agua (H₂O), en una columna de destilación reactiva (CDR) planta piloto (50 mm de diámetro interno y 5.5 m de altura). En la sección reactiva se utilizó un empaque catalítico estructurado KatapakTM-SP 11, con resina de intercambio iónico de superficie-sulfonada (AmberlystTM 46) como catalizador, mientras que en las secciones no reactivas (despojo y enriquecimiento) se utilizó empaque no catalítico tipo *SULZER-BX*.

La tesis reporta las estrategias experimentales que se implementaron para que la CDR operará en estado estable en tres configuraciones: a) destilación reactiva convencional; b) destilación reactiva acoplando un módulo de membrana (*proceso híbrido*) en la corriente de destilado para recircular la fase no permeada en la corriente de alimentación de *n*-propanol; y c) destilación reactiva acoplando un decantador vertical líquido-líquido (*proceso heterogéneo*) en la corriente del condensado para recuperar los productos y reactivos sin reaccionar.

En las tres configuraciones los datos experimentales se utilizaron para validar la capacidad de predicción de un modelo de no-equilibrio (NEQ) de la columna de destilación reactiva (CDR) junto con sus periféricas (modelos matemáticos de la membrana y decantador líquido-líquido) implementado en Aspen Custom Modeler (ACMTM). Los experimentos y el modelo de la columna se desarrollaron en TU Dortmund University, Department of Biochemical and Chemical Engineering, Laboratory of Fluid Separations, Dortmund, Germany.

En el estudio de la *CDR convencional* un conjunto de seis experimentos y dos simulados conforman esta sección, se analizó la influencia de la relación de reflujo (RR=2.0 a 2.5), la relación molar de reactivos (1-propanol-ácido propiónico) alimentados (FR=2.0 a 2.5)_{molar} y la alimentación total de los reactivos (TF=3.0 a 4.0 kg/h) sobre la pureza, la conversión de las especies y los perfiles de composición y temperatura a lo largo de la columna. Los resultados experimentales y simulados mostraron que a una relación de reflujo de 2.0, alimentación total de 4 kg/h y una relación de alimentación molar de 2.0, la tasa de producción de *n*-propionato de propilo fue mayor al igual que la recuperación del *n*-propanol. Sin embargo, a las mismas condiciones pero con una alimentación total de 3 kg/h, la pureza del *n*-propionato propilo fue mayor y sólo una mezcla binaria se obtiene en el fondo de la columna, aunque el tiempo para alcanzar el estado estable es mayor con respecto a una alimentación total de 4 kg/h.

En el estudio de la *CDR con un modulo de membrana* (Sulzer PervapTM 2201-D con un área de 0.5 m²) se realizaron cuatro experimentos, se observó que cuando en el proceso híbrido se realiza la recirculación de la corriente no permeada, del modulo de membrana, hacia la corriente de alimentación de *n*-propanol, existe un incremento en la producción y en la pureza del ProPro en la corriente del producto del fondo; la alimentación de *n*-propanol puro a la columna disminuye significativamente, lo cual puede impactar en los costos de operación del proceso.

Respecto al estudio de la CDR acoplando un *decantador vertical liquido-liquido* (decantador-LL de 0.5 L) se realizaron tres experimentos, se encontró un modelo termodinámico (UNIQUEAC-Dortmund) que aproximó de forma correcta el equilibrio líquido-líquido (ELL). En el diagrama de ELL se observó que cuando la concentración de *n*-POH en la mezcla ternaria se encuentre arriba de 0.40 (en general), no se produce un sistema de dos fases. Se observó que la separación de las fases en el decantador-LL es casi completa, indicando que posiblemente con un decantador-LL más grande u horizontal se alcanzaría una completa separación, porque se aumentaría el tiempo de residencia de las fases. Los experimentos del proceso heterogéneo tardaron 3.5 horas mas que el proceso convencional o híbrido para alcanzar el estado estable de operación.

En general, los resultados de simulación muestran que el modelo de NEQ (implementado en ACMTM) de la columna de destilación reactiva junto con sus periferias (modelos matemáticos de la membrana y decantador-LL) es capaz de aproximar correctamente los datos experimentales de las tres configuraciones de la CDR.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi profundo agradecimiento a mi asesor Prof. Dr. Ricardo A. Lobo Oehmichen por la posibilidad de realizar esta tesis bajo su supervisión y orientación, sobre todo por su interminable, apoyo, paciencia y confianza durante estos últimos años. Además, me gustaría expresar mi agradecimiento al Prof. Dr. Eduardo S. Pérez Cisneros por el apoyo brindado para la realización de mi estancia de investigación en la Universidad de Dortmund, Alemania.

Del mismo modo expreso mi agradecimiento al Prof. Dr. A. Górak por permitirme aprender y desarrollar el trabajo experimental de esta tesis. A los doctores Peter Kreis y Carsten Buchaly por sus enseñanzas en la operación de columnas de destilación reactiva (CDR).

A los profesores Dra. Teresa López, Dr. Arturo Jiménez, Dr. Juan G. Segovia por la evaluación de mi tesis y el honor de su presencia en mi defensa.

Además me gustaría dar las gracias a los compañeros del Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec (TESE) por alentarme a culminar esta etapa; así mismo extendiendo un agradecimiento a las autoridades del TESE por apoyarme económicamente y en la descarga académica para la realización de este doctorado.

Al Consejo de Ciencia Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de doctorado otorgada, sin ella no hubiese sido posible realizar esta Tesis.

A la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa y a quienes con su trabajo de investigación y docencia la hacen ser una casa de estudios con prestigio. De este mismo modo agradezco al Prof. Dr. Ignacio González y al Dr. Pastor Rivero con quienes en estos últimos tres años me han apoyado en mi desarrollo de investigación.

No tengo palabras suficientes para agradecer el apoyo incondicional que recibí de mi esposa Lorena durante todo este tiempo. Sin ella, simplemente este trabajo no hubiera sido posible. Y agradezco a la vida por permitirme sentir la satisfacción de ser padre de mi pequeña Yarezi a quien por su simple presencia me motiva seguir adelante. Esta Tesis está dedicada a ellas, mi esposa y mi hija.

INDICE

RESUMEN	II
AGRADECIMIENTOS	IV
INDICE	V
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABLAS	XII
SIMBOLOGIA	XII
ABREVIATURAS	XVI
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	5
2.1 Destilación reactiva (DR)	6
2.2 Empaque catalítico para las columnas de destilación reactiva	7
2.2.1 Hidráulica y transferencia de masa en columnas de destilación reactiva con empaque tipo sándwich	10
2.2.2 Regímenes de flujo	10
2.2.3 Caída de presión	11
2.2.4 Volumen de retención de líquido	12
2.2.5 Características de mezclado de las fases fluidas	13
2.2.6 Transferencia de masa	13
2.3 Sistemas Reactivos	17
2.3.1 Estudios cinéticos de reacciones reversibles de esterificación	17
2.3.2 Reacción de esterificación del n-propionato de propilo utilizando Amberlyst-46	20
2.3.3 Termodinámica de sistemas reactivos	23
2.4 Modelos matemáticos de la columna global	26
2.5 Trabajos experimentales de DR	29
2.5.1 Síntesis del <i>n</i> -propionato de propilo via DR	32
2.6 Destilación reactiva con membrana (Proceso híbrido)	33
2.6.1 Separación con membrana	33
2.6.2 Procesos híbridos	34
2.6.3 Modelado de los procesos con membrana	39
3. OBJETIVOS	46
3.1 Objetivo general	47
3.2 Objetivos particulares	47

4. MATERIALES Y MÉTODOS	49
4.1 Estructura de la columna de destilación reactiva escala piloto	50
4.2 Procedimientos para el arranque, operación en estado estable y paro de la CDR	55
4.3 Reconciliación de datos	60
4.4 Métodos analíticos	63
4.5 Realización correcta de un experimento	64
4.6 Descripción del modelo para la simulación de la síntesis del <i>n</i> -propionato de propilo por medio de destilación reactiva.	69
4.7 Diseño experimental de la síntesis de <i>n</i> -Propionato de propilo de las diferentes configuraciones de la columna de destilación reactiva.	77
4.7.1 Diseño experimental de la columna de destilación reactiva convencional.	77
4.7.2 Diseño experimental de la columna de destilación reactiva híbrida	80
4.7.3 Diseño experimental de la columna de destilación reactiva heterogénea.	83
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	87
Parte 1: Destilación Reactiva Convencional	88
5.1.1 Flujos másicos y composiciones de las corrientes de la columna de destilación reactiva convencional	89
5.1.2 Influencia de la relación de reflujo, RR	90
5.1.3 Influencia de la relación de alimentación, FR	94
5.1.4 Influencia de la alimentación total, TF	97
5.1.5 Perfiles de temperatura	101
Parte 2: Destilación Reactiva con Membrana (Proceso Híbrido)	104
5.2.1 Flujos másicos y composiciones de las corrientes de la columna de destilación reactiva con membrana	105
5.2 Experimentos híbridos sin recircular la corriente no-permeada	106
5.2.1 Experimento E6	106
5.2.2 Experimentos híbridos sin recirculación EH1 y EH2	109
5.2.3 Experimento híbrido con y sin recirculación (EH3 ^{sf} - EH3 ^{ct})	114
Parte 3: Destilación Reactiva con Decantador (Proceso Heterogéneo)	120
5.3.1 Determinación del modelo termodinámico del equilibrio líquido-líquido	121
5.3.2 Flujos másicos y composiciones de las corrientes de la columna de destilación reactiva con decantador (Proceso heterogéneo).	122
5.3.3 Experimento heterogéneo ED1	123
5.3.4 Experimento heterogéneo ED2	130
5.3.5 Experimento heterogéneo ED3	134
6. CONCLUSIONES	139

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.2.1 Empaque tipo bala (Mohammad et al., 2000).	8
Figura 2.2.2 Estructuras tipo sándwich (Hoffman y Gorak, 2001, 2004).	9
Figura 2.3.1 Ruta de reacción para la síntesis del n-propionato de propilo.	21
Figura 2.3.2 Mapa de curvas residuales (MCR) para el sistema ternario (POH-H ₂ O-ProPro) a 1 atm.	25
Figura 2.4.1 Modelo de dos películas para un segmento de empaque reactivo (Kloker et al. 2005).	28
Figura 4.1.1 Esquema de la columna de destilación reactiva. Instalada en TU Dortmund University, Department of Biochemical and Chemical Engineering, Laboratory of Fluid Separations, Dortmund, Germany.	52
Figura 4.2.1 Sistema de control del procesos (Labvision,Hitech Zang).	54
Figura 4.5.1 Diagrama de equilibrio vapor-líquido (EVL) de <i>n</i> -propanol-Agua- <i>n</i> -Propianato de propilo modelo termodinámico UNIQUAC para fase líquida y modelo de HOC fase vapor.	66
Figura 4.5.2 Mapa ternario para el sistema POH/H ₂ O/ProPro utilizado para la predicción del ELL en el decantador. Concentración en base molar, Modelo UNIQUAC, Dortmund.	66
Figura 4.5.3 Comportamiento de las corrientes de destilado, fondos, reflujo y condensado.	67
Figura 4.5.4 Comportamiento de la temperatura de vapor a lo largo de la columna.	68
Figura 4.5.5 Minimización del error ponderado de la función objetivo en función del tiempo.	69
Figura 4.6.1 Diagrama de flujo de la CDR convencional en el ambiente de simulación de ACM.	71
Figura 4.6.2 Diagrama de flujo de la estructura del simulador incorporado en ACM (Klökler et al., 2005).	72
Figura 4.6.3 Diagrama de flujo de la CDR del proceso híbrido implementado en el ambiente de simulación de ACM.	73
Figura 4.6.4 Diagrama de flujo de la CDR del proceso heterogéneo implementado en el ambiente de simulación de ACM.	74
Figura 4.6.5 Condiciones de operación de la columna, a través de la variación de parámetros, por medio de la comunicación de los macros de Excel con el archivo de ACM.	76

Figura 4.7.1 Esquema de proceso de la columna de destilación convencional para la síntesis de propionato de propilo. Flujo másico (F), indicador (I), composición (Q), temperatura (T), peso (W).	79
Figura 4.7.2 Diseño experimental para los estudios de la columna DRC. Los valores dados son: (RR, FR, TF).	79
Figura 4.7.3 Esquema de proceso de la columna de destilación híbrida (CDR acoplada con módulo de membrana, MM) para la síntesis de <i>n</i> -propionato de propilo. Flujo másico (F), composición (Q), temperatura (T), peso (W), indicador (I).	81
Figura 4.7.4 Esquema experimental del proceso de destilación reactiva con decantador-LL (destilación reactiva heterogénea). Flujo másico (F), composición (Q), temperatura (T), peso (W), indicador (I).	84
Figura 5.1.1 Perfiles de composición en fase líquida para los experimentos E2 (RR=2.0) y E6 (RR=2.5). TF=4.0 kg/h; FR=2.0. Exp. E2: símbolos vacíos y líneas discontinuas. Exp. E6: símbolos llenos y líneas sólidas.	91
Figura 5.1.2 Perfiles de composición en fase líquida para los experimentos EA (RR=2.0) y E4 (RR=2.5). TF=3.0 kg/h; FR=2.0. Exp. E4: símbolos llenos y líneas sólidas y Exp. EA (simulación): líneas discontinuas.	92
Figura 5.1.3 Perfiles de composición en fase líquida: experimentos E2 (FR=2.0) y E5 (FR=2.5). TF=4.0 kg/h; RR=2.0. Exp. E2: símbolos vacíos y líneas discontinuas. Exp. E5: símbolos llenos y líneas sólidas.	95
Figura 5.1.4 Perfiles de composición en fase líquida: experimentos EA (FR=2.0) y E3 (FR=2.5). TF= 3.0 kg/h; RR=2.0. Exp. E3: símbolos llenos y líneas sólidas. Exp. EA (simulation): líneas discontinuas.	96
Figura 5.1.5 Perfiles de composición en fase líquida: experimentos EA (TF=3.0 kg/h) y E2 (TF=4.0 kg/h). RR=2.0; FR=2.0. Exp. E2: símbolos llenos y líneas sólidas. Exp. EA (simulation): líneas discontinuas.	98
Figura 5.1.6 Comportamiento experimental de las corrientes de flujo másico del experimento E3 (TF=3 kg/h, RR=2.0, and FR=2.0 kg/h).	100
Figura 5.1.7 Comportamiento experimental de las corrientes de flujo másico del experimento E5 (TF=4 kg/h, RR=2.0, and FR=2.0 kg/h).	101
Figura 5.1.8 Perfil de temperatura para fase vapor, TF=4.0 kg/h: experimento: E5 (RR=2.0, FR=2.5); E2 (RR=2.0, FR=2.0); E6 (RR=2.5, FR=2.0).	102
Figura 5.1.9 Perfil de temperatura para fase vapor, TF=3.0 kg/h: experimento EA (simulación) (RR=2.0, FR=2.0); experimento E3 (RR=2.0, FR=2.5); experimento E4 (RR=2.5, FR=2.0).	103
Figura 5.2.1 Comportamiento de los flujos másicos de las diferentes corrientes de la CDR (Exp. E6).	107
Figura 5.2.2 Comportamiento de las temperaturas a lo largo de la columna en la fase vapor (Exp. E6).	109

Figura 5.2.3 Comportamiento de los flujos másicos de las diferentes corrientes de la CDR (Experimentos EH1).	111
Figura 5.2.4 Comportamiento de los flujos másicos de las diferentes corrientes de la CDR (Experimentos EH2).	111
Figura 5.2.5 Perfiles de composición en fase líquida de los experimentos EH1 y EH2 a lazo abierto (RR=2.51; FR=2.50; TF=4.0 kg/h). Símbolos: datos experimentales; líneas: datos simulados con el modelo NEQ.	112
Figura 5.2.6 Perfiles de temperatura en fase vapor de los experimentos EH1 y EH2 a lazo abierto (RR=2.51; FR=2.50; TF=4.0 kg/h). Símbolos: datos experimentales; líneas: datos simulados con el modelo NEQ.	114
Figura 5.2.7 Comportamiento de los flujos másico de las diferentes corrientes de la CDR en modo híbrido (Exp. EH3).	115
Figura 5.2.8 Perfiles de composición en fase líquida del Exp. EH3: lazo abierto EH3 ^{ope} (RR=2.58; FR=2.50; TF=4.0 kg/h), símbolos vacíos y líneas discontinuas. lazo cerrado EH3 ^{clo} . (RR=2.39; FR=2.34; TF=4.0 kg/h), símbolos llenos y líneas sólidas.	116
Figura 5.2.9 Perfiles de temperatura en fase vapor del experimento EH3 (RR=2.58; FR=2.50; TF=4.0 kg/h). Símbolos: datos experimentales; líneas: datos simulados con el modelo NEQ. Exp. EH3 ^{ope} lazo abierto: símbolos vacíos y líneas discontinuas. Exp. EH3 ^{clo} lazo cerrado: símbolos llenos y líneas sólidas.	117
Figura 5.2.10 Comportamiento de las temperaturas en la fase vapor a lo largo de la columna (Exp. EH3).	118
Figura 5.3.1 Mapa ternario para el ELL del sub-sistema POH/H2O/ProPro utilizado para la predicción del ELL en el decantador. Concentración en base molar. Modelo y datos experimentales.	122
Figura 5.3.2 Comportamiento de los flujos másico de las diferentes corrientes de la CDR-decantador-LL del experimento ED1.	124
Figura 5.3.3 Comportamiento de las temperaturas a lo largo de la columna en la fase vapor (Exp. ED1).	126
Figura 5.3.4 Perfiles de composición en fase líquida: experimentos ED1 (TF=3.5 kg/h; RR=2.16; FR=1.65). Perfil (1): símbolos vacíos y líneas discontinuas. Perfil (2): símbolos llenos y líneas sólidas.	127
Figura 5.3.5 Perfiles de temperatura en fase vapor del experimento ED1 (AT=3.5 kg/h; RR=2.16; RA=1.65). Símbolos: datos experimentales; líneas: datos simulados con el modelo CDR-decantador-LL.	129
Figura 5.3.6 Comportamiento de los flujos másico de las diferentes corrientes de la CDR-decantador-LL del experimento ED2.	131
Figura 5.3.7 Comportamiento de las temperaturas a lo largo de la columna en la fase vapor (Exp. ED2).	131

Figura 5.3.8 Perfiles de composición en fase líquida: experimentos ED2 (TF=4.0 kg/h; RR=2.58; FR=1.5). Perfil (1): símbolos vacíos datos experimentales. Perfil (2): símbolos llenos datos experimentales. Línea sólida datos del modelo de NEQ-decantador-LL.	133
Figura 5.3.9 Perfiles de temperatura en fase vapor del experimento ED2 (TF=4.0 kg/h; RR=2.58; FR=1.5). Símbolos: datos experimentales; líneas: datos simulados con el modelo CDR-decantador-LL.	134
Figura 5.3.10 Comportamiento de los flujos másico de las diferentes corrientes de la CDR-decantador-LL del experimento ED3.	136
Figura 5.3.11 Comportamiento de las temperaturas a lo largo de la columna en la fase vapor (Exp. ED3).	136
Figura 5.3.12 Perfiles de composición en fase líquida: experimentos ED3 (TF=3.5 kg/h; RR=2.44; FR=1.5). Símbolos llenos datos experimentales. Línea sólida datos del modelo de NEQ-decantador-LL.	137
Figura 5.3.13 Perfiles de temperatura en fase vapor del experimento ED3 (TF=3.5 kg/h; RR=2.44; FR=1.5). Símbolos llenos datos experimentales. Línea sólida continúa datos del modelo CDR-decantador-LL.	138

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.3.1 Parámetros de interacción binaria a_{ij} y b_{ij} para el EVL del modelo UNIQUAC	24
Tabla 2.3.2 Puntos de ebullición de los componentes puros y datos azeotrópicos a 1 atm.	24
Tabla 2.5.1. Columnas de destilación reactiva en operación comercial (Görak A. 2005; Harmsen 2007).	30
Tabla 2.6.1 Modelos de permeación (Kreis y Görak, 2006).	40
Tabla 4.6.1 Características y correlaciones para los tipos de empaque utilizados. ($\varnothing_{columna} = 51$ mm; presión atmosférica).	75
Tabla 5.1.1 Resumen de los flujos másicos y relaciones de flujo de los experimentos de la CDR convencional.	90
Tabla 5.1.2 Composiciones de las corrientes del destilado y del fondo, y la conversión de reactivos.	90
Tabla 5.2.1 Resumen de las velocidades de flujo masa y relaciones de flujo de los experimentos DRC-Membrana.	105
Tabla 5.2.2 Composición de las corrientes de destilado y fondo, y conversión de reactivos de los experimentos DRC-Membrana.	106
Tabla 5.2.3 Composiciones molares de las alimentaciones F_A y F_B del proceso híbrido.	110
Tabla 5.2.4 Flujos másicos de entrada y salida de la membrana y composiciones.	118
Tabla 5.3.1 Parámetros de interacción binarios a_{ij} y b_{ij} del modelo UNIQUAC-Dortmund para el ELL del sub-sistema ternario POH/H ₂ O/ProPro en el decantador-LL.	121
Tabla 5.3.2 Resumen de las velocidades de flujo masa y relaciones de flujo de los experimentos DRC-Decantador-LL.	122
Tabla 5.3.3 Resultados experimentales y simulados de conversión de reactivos, pureza de producto y flujos másicos del decantador de los experimentos DRC-Decantador-LL.	123
Tabla 5.3.4 Flujos másico y de composición del destilado orgánico y acuoso de los perfiles (1) y (2) del experimento ED1.	128
Tabla 5.3.5 flujos másico y composición del destilado orgánico y acuoso.	138

SIMBOLOGIA

a	área superficial específica de empaque
a_{POH}	actividad del n-propanol
a_{AcPro}	actividad del ácido propiónico
$a_{Pr oPr o}$	actividad del n-propionato de propilo
a_{H_2O}	actividad del agua
a_i^F	actividad del lado de alimentación
a_i^P	actividad del lado del permeado
a_{ij}	parámetros binarios de interacción (UNIQUAC)
A_{sup}	área superficial específica
b_{ij}	parámetros binarios de interacción
d	diámetro
d_e	diámetro equivalente
D	destilado
D_G	coeficiente de difusión en el gas
D_L	coeficiente de difusión en el líquido
E_a	energía de activación
F	Flujo másico del fondo
$factor - F$	Factor de carga
\dot{G}	flujo másico de gas
H	altura de columna (m)
h_t	volumen de retención total
h_{din}	volumen de retención dinámico
h_{est}	volumen de retención estático
i	especie química
J_i	flux del componente i a través de la membrana
J_{ideal}	flux ideal del componente i a través de la membrana
J_{real}	flux real del componente i a través de la membrana
j	corriente
k	coeficiente de transferencia de masa individual
k_0	factor pre-exponencial
k_1	constante cinética hacia la derecha
k_{-1}	constante cinética hacia la izquierda
k_{0G}	coeficiente de transferencia de masa global
K_{ads}	constante de adsorción
K_{eq}	constante de equilibrio
$K_{e,ideal}$	constante de equilibrio ideal
$K_{e,desv}$	constante de equilibrio de desviaciones
$K_{per,i}$	Coefficiente de permeabilidad de la especie i
\dot{L}	flujo másico de líquido
m	factor de despojo
m	flujo másico o molar

\bar{m}	flujo másico promedio
m_{cat}	masa del catalizador
n_i	flujos molares de cada especie
n^{th}	número de etapas teóricas
$Q_{i,\text{Memb}}$	permeabilidad de la membrana o permeación
Q_i^o	permeabilidad de la membrana pre-exponencial
P	presión
p_A	presión parcial
P_i^{sat}	presión de saturación de la especie i
P_P^{tot}	presión total del lado del permeado
Per	coeficiente de permeación
PM_i	peso molecular de la especie i
P_i	permeabilidad de un componente a través de la membrana
$P_{i,\text{Memb}}$	coeficiente de permeabilidad
$P_{i,\text{Feed}}$	presión parcial de la especie i del lado de alimentación a la membrana
$P_{i,\text{Perm}}$	presión parcial de la especie i del lado del permeado de la membrana
R	constante de gas ideal
R	tasa de reacción
S	ancho de canal corrugado
$S_{\text{módulo}}$	eficiencia de módulo
Sh_G	número de Sherwood en fase gas
Sh_L	número de Sherwood en fase líquida
Re_G	número de Reynolds en fase gas
Re_L	número de Reynolds en fase líquida
Sc_G	número de Schmidt en fase gas
Sc_L	número de Schmidt en fase líquida
T	temperatura
T_o	Temperatura de referencia
u_{Gs}	velocidad superficial del gas
$u_{G,\text{eff}}$	velocidad efectiva del gas
u_{Ls}	velocidad superficial del líquido
$u_{L,\text{eff}}$	velocidad efectiva del líquido
x	fracción molar de la fase líquido
x_D	fracción molar del destilado
x_B	fracción molar del fondo
$x_{i,P}$	fracción molar del lado del permeado
y	fracción molar de la fase vapor
w	fracción masa de la fase líquida
W_L	carga de líquido ($\text{m}^3/\text{m}^2\text{-h}$)
$w_{i,\text{Feed}}$	fracción masa de agua en la alimentación a la membrana
<i>Letras griegas</i>	
α	coeficiente de actividad o factor de separación del componente i en agua
α_{ij}	selectividad de la membrana

β_G	coeficiente de transferencia de masa de la fase gas
β_L	coeficiente de transferencia de masa de la fase líquida
δ_{Memb}	espesor de la capa activa de la membrana
ε	fracción vacía o error
γ	coeficiente de actividad
$\left(\bar{\gamma}_{M,i}\right)$	coeficiente de actividad media de la membrana
ρ_G	densidad de la fase gas
ρ_L	densidad de la fase líquida
ΔR	desviaciones de la tasa de reacción
$\Delta DF_{i,Memb}$	fuerza impulsora transmembranal
Δp	diferencial de presión
$\Delta \pi_{Am}$	fuerza motriz
θ	ángulo de inclinación de canal relativo a el eje axial
η_G	viscosidad dinámica del gas
η_L	viscosidad dinámica del líquido
ν_i	coeficiente estequiométrico
Δ	diferencial
<i>Parámetros</i>	
C_1	parámetro de ajuste para encontrar el Sh_G
C_2	parámetro de ajuste para encontrar el Sh_L
A	parámetro de ajuste en la corriente de alimentación a la membrana
<i>Superíndices</i>	
a	parámetro de ajuste del Re_G para encontrar el Sh_G
b	parámetro de ajuste del Re_L para encontrar el Sh_G
c	parámetro de ajuste del Re_L para encontrar el Sh_L
d	parámetros de ajuste del Re_G para encontrar el Sh_L
<i>Subíndices</i>	
A	alcohol
B	ácido orgánico
C	éster
D	agua

ABREVIATURAS	SIGNIFICADO
AcBuO	acetato de butilo
ACM™	aspen custom modeler
AcMeO	acetato de metilo
AcPro	ácido propiónico
BuOH	butanol
CDR	columna de destilación reactiva
CDR-MM	columna de destilación reactiva con un módulo de membrana
CDR-decantador-LL	columna de destilación reactiva con decantador líquido-líquido
COEF	colocación ortogonal sobre elemento finito
CSA	catalizadores sólidos ácidos
DEP	di-n-éter de propilo
$(D/F)_{\text{masa}}$	relación masa de flujo de destilado-alimentación de reactivos
DR	destilación reactiva
DR-PV	destilación reactiva con pervaporación
DR-VP	destilación reactiva con permeación de vapor
DTR	distribución de tiempos de residencia
E1 al E6	experimentos reales
EA y EB	experimentos simulados
ED1 al ED3	experimentos heterogéneos
EH1 al EH3	experimentos híbridos
$(EH3^{\text{sr}})$	experimento híbrido a lazo abierto
$(EH3^{\text{cr}})$	experimentos híbrido a lazo cerrado
ELL	equilibrio líquido-líquido
E-R	modelo Eley-Rideal
EQ	modelo de etapas de equilibrio
EtOH	etanol
EVL	equilibrio de fase vapor-líquido
EVLL	equilibrio de fase vapor-líquido-líquido
$FR = (F_B/F_A)_{\text{molar}}$	relación de alimentación molar de reactivos
GC	cromatógrafo de gases
HETP	etapa equivalente a un plato teórico
HTU	altura de unidad de transferencia

H ₂ O	agua
IA	isoamileno
I	indicador
IP	intensificación de procesos
L-H	modelo de adsorción Langmuir-Hinshelwood
MeOH	metanol
MM	modulo de membrana
NEQ	modelo de etapas no al equilibrio
NTSM	numero de etapas teóricas por metro
PFR	reactor flujo pistón
P-H	modelo pseudo-homogéneo
(P-H) _{ideal}	modelo pseudo-homogéneo ideal
POH	<i>n</i> -propanol
ProPro	<i>n</i> -propionato de propilo
PV	proceso de pervaporación
PVA	alcohol polivinílico
Q	calor suministrado al hervidor o composición
RLE	reactor de lecho empacado
RR=(R/D)	relación de reflujo
TAA	alcohol ter-amílico
TAAE	ter-amil etil etílico
TI-101 a TI107	indicadores de temperatura
TF	carga o alimentación total de reactivos en masa
VRL	volumen de retención de líquido
VP	permeación de vapor
WIC	balanzas para las alimentaciones
WI	Balanzas para las corrientes de producto del destilado y fondo

Capítulo 1

Introducción

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día en las diferentes disciplinas de la ingeniería, se está buscando modificar los procesos convencionales, con el objetivo de encontrar mejoras sustanciales en la fabricación o elaboración de productos que conlleven a una marcada reducción de equipos y tamaño de la planta, aumento de las velocidades de reacción, incremento de la eficiencia de energía, disminución de residuos de desecho, y por consiguiente, una disminución en costo de producción e inversión, en otra palabras, se esta buscando que los procesos sean más seguros, eficientes y menos agresivos con el ambiente. Este concepto se le conoce como ***Intensificación de Proceso (IP)***, a través de la *IP*, la Ingeniería Química ha buscado la forma de integrar unidades de reacción química y separación de especies en una sola unidad multifuncional de proceso. La ***destilación reactiva (DR)*** es un ejemplo importante de un *proceso de separación-reacción*. En la DR los reactivos son transformados a productos con separación simultánea de productos y recirculación de reactivos sin reaccionar en una columna. En la DR es posible sobreponerse a las limitaciones del equilibrio químico, obtener una alta selectividad hacia los productos deseados, integración del calor de reacción in-situ y separación de mezclas difíciles, tales como, las mezclas azeotrópicas con puntos de ebullición muy cercano entre sus componentes (Sundmacher y Kienle, 2002; Keil 2007).

En décadas recientes se ha documentado en la literatura abierta una gran cantidad de investigaciones sobre la aplicación de la tecnología de DR de varios procesos, sobre todo para los procesos con reacciones limitadas por el equilibrio químico, secuenciales y con pasos de separación. Algunos de estos son: esterificación (Agreda, 1990; Hanika et al., 1999; Saha et al., 2000; Górak y Hoffmann, 2001; Buchaly et al., 2007; Altman et al., 2009, 2010; Lai et al., 2008), trans-esterificación de acetato de metilo con *n*-butanol para producir *n*-acetato de butilo (Steinigeweg y Gmehling, 2002; 2004), alcohol de diacetona (Podrebarac et al., 1998), síntesis de óxido de propileno (Carrá S et al., 1979). Al mismo tiempo, exitosos procesos de DR se han comisionado para producir varias especies químicas comerciales, tales como metil ter-butil eter (MTBE), cumeno, benzoato de etilo, 3-metil-1-buteno, etc.

El diseño óptimo de una CDR es una tarea compleja. Se necesitan modelos de proceso confiables para el adecuado diseño de una CDR, con ello se reduce el tiempo de desarrollo, costo de operación, diseño de escalamiento y condiciones óptimas de operación. Es posible encontrar en la literatura abierta modelos para las CDR, tales como el *modelo de equilibrio (EQ)*, el *modelo de celda*, el *modelo de etapas no al equilibrio (NEQ)*, etc. (Taylor y Krishna,

2000). Estudios en modelamiento y simulación se han publicado en la literatura abierta para diferentes procesos, donde los valores experimentales son aproximados adecuadamente con el modelo de etapas de no-equilibrio. El modelo riguroso de etapas no al equilibrio (NEQ) extendido a la DR incluye aspectos como: termodinámica de equilibrio y propiedades físicas de las fases, cinéticas de reacción bien definidas, tasas de transferencia masa y calor entre las fases, correlaciones para las partes internas de la columna, como son los empaques o platos reactivos y no reactivos (Kenig et al., 1995; Higler et al., 2000; Noeres et al., 2003; Kloker et al., 2005).

En los procesos de esterificación, por lo general, se forman mezclas orgánico-acuosas no-ideales que tienden a formar azeótropos. Una estrategia muy conveniente para estos procesos que se producen en una CDR, consiste en acoplar una unidad de separación adicional en la corriente del destilado para separar la fase acuosa de la no-acuosa. Tales operaciones adicionales pueden ser una membrana inorgánica (destilación reactiva híbrida) o un decantador líquido-líquido (destilación reactiva heterogénea).

El propósito principal de la unidad de la membrana es superar el punto azeotrópico del producto del domo (proceso de pervaporación, PV). Además, con la membrana se puede alcanzar un enriquecimiento en la pureza del producto deseado porque la membrana de separación es muy selectiva y no está limitada por el equilibrio vapor-líquido (Melin y Rautenbach, 2004). A pesar de todas las ventajas de los procesos híbridos con membrana, todavía no son ampliamente establecidos en la industria química debido a una corta vida de operación y la falta de habilidad para operar del proceso. Por consiguiente, un proceso híbrido que consiste en destilación reactiva asistido con membrana, mejora en mucho la eficiencia del proceso y reduce aún más los costos de inversión (Kreis y Górak, 2006).

Por otro lado, con la implementación de un decantador para separar el equilibrio líquido-líquido en la corriente de destilado, la separación se realizaría sólo por las propiedades termodinámicas y físicas de las fases (Tang et al., 2005). Existen dos diferentes razones para utilizar un separador de fases líquido-líquido, esto depende de si el componente éster tiene un punto de ebullición bajo o alto en el sistema reactivo. En el primer caso, el éster sale como producto en la corriente de destilado, el decantador-LL asegura una más alta pureza del producto al separar el éster orgánico de la fase acuosa. En el segundo caso, el éster es un componente con un punto de ebullición alto y deja la columna en la corriente del fondo, aquí

el decantador-LL en la corriente de destilado permite retirar la fase acuosa y recircular la fase orgánica, el objetivo principal es regresar los reactivos sin reaccionar a la CDR.

En el presente trabajo se estudió la síntesis de *n*-propianato de propilo (ProPro) a partir *n*-propanol (PRO) y ácido propiónico (AcPro) en una columna de destilación reactiva tipo planta piloto. El estudio consiste de tres etapas: a) síntesis de *n*-ProPro en una *columna de destilación reactiva*; b) síntesis de *n*-ProPro en una columna de destilación reactiva acoplado a un *modulo de membrana* en la corriente del destilado y c) síntesis de *n*-ProPro en una columna de destilación reactiva acoplado un *decantador* en la corriente del destilado. Los datos experimentales se utilizaron para validar la capacidad de predicción de un modelo de NEQ de la columna de destilación reactiva junto con sus periferias (modelos matemáticos de la membrana y decantador-LL).

El conjunto de experimentos se diseñaron en función de las variables operacionales de la columna, tales como: relación de reflujo (RR), relación de alimentación molar de ambos reactivos (FR), carga o alimentación total de reactivos (TF), relación masa de flujo de destilado-alimentación de reactivos $(D/F)_{\text{masa}}$ y calor suministrado al hervidor (Q). Se estudió la influencia de estas variables sobre la conversión de reactivos, tasa de producción y pureza de las corrientes de los productos del domo y fondo, así como los perfiles de composición y temperatura a lo largo de la CDR.

La estructura de la presente tesis se divide de la siguiente forma. En el capítulo 2 se presentan los antecedentes de la presente investigación, en donde se examina el grado de avances del conocimiento actual sobre la tecnología de DR aplicada a los procesos con reacciones limitadas por el equilibrio y con varias etapas de separación, tales como los procesos de esterificación y eterificación. En el capítulo 3 se informa de los objetivos de la presente investigación y las aportaciones al campo de los procesos de DR. En el capítulo 4 se describe el sistema experimental, la metodología y las estrategias experimentales y teóricas empleadas para la alcanzar los objetivos planteados. En el capítulo 5 se reportan los resultados y discusión de la investigación, divididos en tres etapas que describen las condiciones de operación y el comportamiento de la *columna de destilación reactiva*, *proceso híbrido* y *destilación reactiva heterogénea*. Se analizan y discuten los resultados generados de los experimentos. Finalmente se presentan las conclusiones obtenidas de la presente investigación.

Capítulo 2

Antecedentes

2. ANTECEDENTES

El objetivo de este capítulo es examinar el grado de avance del conocimiento actual sobre los procesos de separación-reacción, sobre todo la información existente de la tecnología de DR aplicada a los procesos con reacciones limitadas por el equilibrio, secuenciales y con pasos de separación, tales como los procesos de esterificación y eterificación. Por ello, en este capítulo se acude también a revisar el conocimiento existente sobre otros procesos que comparten semejanzas con el proceso de la síntesis del *n*-propionato de propilo (ProPro) en una CDR. La presente revisión de antecedentes se centra en los aspectos de hidráulica y transferencia de masa, estudios de reacción, termodinámica de equilibrio, modelamiento y trabajos experimentales de destilación reactiva convencional (DR), destilación reactiva con membrana (proceso híbrido) y destilación reactiva con decantador líquido-líquido (DR heterogénea).

2.1 Destilación reactiva (DR)

La intensificación de procesos (IP), en comparación con los procesos convencionales, comprende nuevos equipos, técnicas de proceso y métodos de desarrollo de procesos que ofrece mejoras sustanciales en los procesos (Moulijn et al., 2008). Una de las formas más prometedoras para su implementación, es integrar deliberadamente diferentes fenómenos u operaciones. La industria química ha demostrado un creciente interés en el desarrollo de los procesos integrados que combinan la reacción y los mecanismos de separación en una sola unidad (Noeres et al., 2003). La DR es una de las aplicaciones industriales más importantes del concepto de IP, donde se realiza simultáneamente la reacción y destilación de varias etapas en una sola unidad. En esencia, una CDR en la zona de reacción-separación, es un reactor de lecho escurrido (RLE) operando en contracorriente.

DR pertenece, de acuerdo con Agar (1999), al concepto de reactor multi-funcional y puede ser considerado como un sistema muy complejo debido a la simultánea presencia de las fases vapor, líquido y sólido. DR ha atraído una considerable atención, especialmente para las reacciones en fase líquida limitadas por el equilibrio, las cuales se realizan, por lo general, con un gran exceso de uno de los reactivos. Los beneficios de la tecnología de DR se pueden resumir de la siguiente manera (Taylor y Krishna, 2000; Kenig y Górak, 2007).

- Aumento de la conversión de reactivos limitada por el equilibrio de las reacciones.

- Aumento de la selectividad debido a la supresión de reacciones consecutivas no deseadas, por medio de la eliminación selectiva de los productos de la zona reactiva de la columna.
- Reducción del consumo energético mediante la integración directa de calor en el caso de reacciones exotérmicas.
- Evita los puntos calientes debido a la vaporización del líquido.
- Se evita la formación de azeótropos y simplifica la separación de mezclas multicomponentes con cercanos puntos de ebullición.

La comercialización exitosa de la tecnología de DR requiere atención especial en los aspectos de las etapas de diseño de equipo, hidráulica de empaque, operación, modelado y dinámica de la columna, ya que es considerablemente más complejo que en los reactores o columnas de destilación convencionales (Doherty y Buzad, 1992). Muchos de los paradigmas de reactores y destilación no se trasladan fácilmente a DR. La introducción de una sección de separación *in-situ* dentro de la zona de reacción, lleva a interacciones más complejas entre el equilibrio vapor-líquido, equilibrio químico, transferencia de masa vapor-líquido y difusión intra-partícula catalítica.

La aplicación exitosa de la tecnología de DR está limitada por una serie de consideraciones. Una implementación rentable de DR requiere apropiadas volatilidades relativas de las especies y el traslape de la ventana operacional para la reacción y la separación. Debido a que ambas operaciones se realizan al mismo tiempo, es necesario que la temperatura y presión del proceso coincidan para ambos fenómenos. Por otra parte, es necesario que la cantidad de catalizador presente en la zona reactiva y el área disponible para la transferencia de masa sean suficientes. Estas demandas dirigen las investigaciones a desarrollar empaques especiales catalíticos y no-catalíticos para columnas de DR.

2.2 Empaque catalítico para las columnas de destilación reactiva

Uno de los aspectos más importantes para un diseño apropiado de un proceso de DR es el balance entre la tasa de reacción y la eficiencia de separación. Los parámetros del empaque, tales como fracción vacía, fracción vacía macroscópica, carga de catalizador, área de transferencia de masa, relación de superficie catalítica a volumen de columna y relación de superficie catalítica a volumen de empaque, se usan para el control de la tasa de reacción y la

eficiencia de separación. El balance entre la reacción y la separación ha impulsado el desarrollo de empaques catalíticos de dos tipos: empaque catalítico tipo bala y empaques catalíticos estructurados abiertos al flujo (tipo sándwich).

En el *empaque tipo bala*, el catalizador se encierra dentro de muchas bolsas de tela de fibra de vidrio (ver Figura 2.2.1); las dimensiones de la tela varía de acuerdo al tamaño de las balas. La tela se pliega bordando la orilla, de tal manera que el catalizador sólido queda dentro de las bolsas. Posteriormente, las bolsas se cierran con costura una con otra hasta formar un cinturón; la hilera de bolsas se enrolla alternando una malla de acero para formar un cilindro tipo bala; la malla de acero crea un espacio vacío para permitir el paso de vapor y contacto vapor-líquido. La tela, malla de alambre y catalizador juntos ocupan aproximadamente del 30 al 50 % del volumen total del volumen libre (Smith, 1985). Estas estructuras catalíticas proporcionan una distribución uniforme del gas y líquido a lo largo del lecho (Subawalla et al. 1997, 1999; Mohammad et al., 2000).

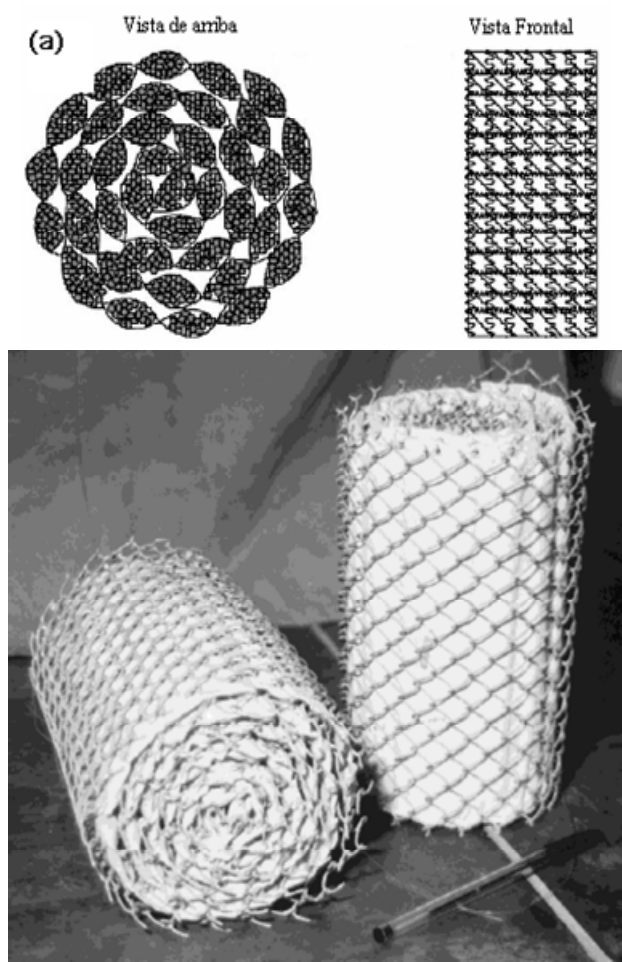


Figura 2.2.1 Empaque tipo bala (Mohammad et al., 2000).

Los *empaques catalíticos tipo sándwich* son muy prometedores para varios sistemas reactivos limitados por el equilibrio químico (Stringaro, 1991, 1995; Gelbein y Buchholz, 1991; Johnson y Dallas, 1994; Ellenberger y Krishna, 1999: ver Figura 2.2.2). En tales estructuras el catalizador se envuelve en sacos o bolsas de gasa de alambre ensambladas en una secuencia alternada con capas de hojas de láminas corrugadas; las hojas corrugadas proporcionan canales abiertos para el flujo del gas, mientras que la mayor parte del líquido escurre como una película sobre las bolsas catalíticas o lechos. Este arreglo mejora la reacción, la eficiencia de separación (arriba de 4 etapas teóricas por metro, NTSM), la fracción volumétrica (arriba de 50 %) y los límites de inundación. Una ventaja importante de las estructuras catalíticas tipo sándwich sobre otras estructuras catalíticas para CDR es la distribución radial del líquido o flujo cruzado, ya que ésta se requiere para evitar canalamiento, puntos calientes y disparos del sistema; en estos empaques, la dispersión radial está sobre un orden de magnitud más alto que en lechos empacados convencionales (Van Gulijk, 1998). Además, el flujo cruzado mejora la transferencia de masa (Higler et al., 1999 a). Los empaques catalíticos tipo sándwich buscan reducir la transferencia de momentum, incrementar la capacidad de inundación, mejorar la transferencia de masa, además de tener una buena eficiencia de separación.

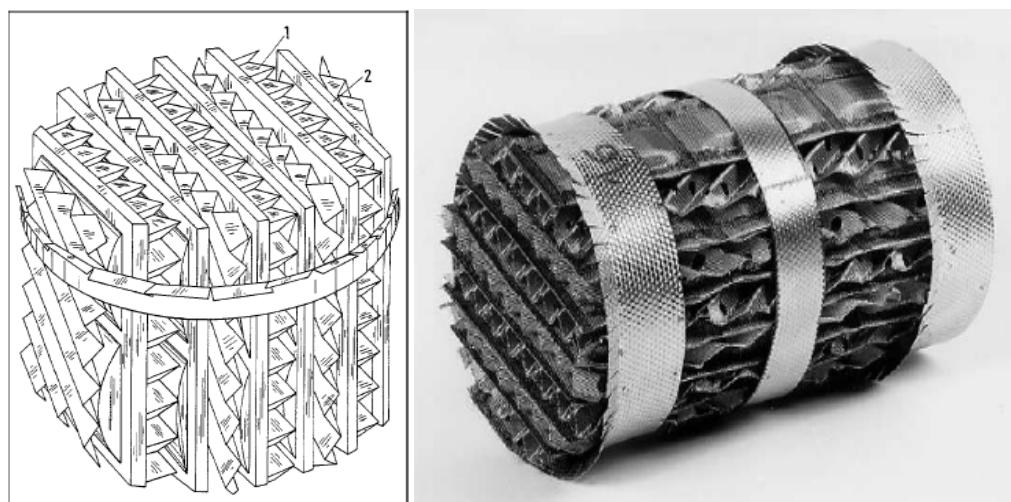


Figura 2.2.2 Estructuras tipo sándwich (Hoffman y Górak, 2001, 2004)

El desarrollo de nuevos empaques catalíticos y no-catalíticos para CDR requiere la determinación de parámetros hidráulicos y transferencia de masa en términos de valores del volumen de retención de líquido, la caída de presión, la distribución de tiempos de residencia, los coeficientes de transferencia de masa y el valor de la altura equivalente de la etapa teórica

(HETP). El conocimiento de la hidráulica y la transferencia de masa de estos empaques es necesario para el diseño, modelamiento y escalamiento de las columnas de destilación reactiva.

2.2.1 Hidráulica y transferencia de masa en columnas de destilación reactiva con empaque tipo sándwich

La eficiencia de una CDR está determinada por las propiedades del empaque catalítico estructurado y por las características hidráulicas y de transferencia de masa de las fases fluidas. Estas características influyen de manera determinante sobre el rendimiento y selectividad de una CDR.

2.2.2 Regímenes de flujo

La consideración del régimen de flujo es de primordial importancia en una CDR, ya que de éste depende: la caída de presión, los volúmenes de retención de las fases fluidas, las magnitudes de los coeficientes de transferencia de masa interfacial, las áreas de contacto fluido-fluido y fluido-sólido y el tiempo de residencia promedio de las fases fluidas dentro de una CDR. La falta de la caracterización del régimen de flujo puede conducir a interpretaciones incorrectas de diseños y escalamientos erróneos de una CDR de mayor escala.

Los flujos de líquido y vapor que fluyen en una CDR con empaque catalítico tipo sándwich son complejos. El flujo de líquido comprende películas, rivuletes, chorros y gotas. El tipo de flujo depende del área superficial, la fracción vacía, del flujo volumétrico del líquido y propiedades superficiales del líquido y sólido (Subawalla et al., 1997). Los diferentes regímenes de flujo presentes en una CDR con empaque tipos sándwich (Moritz y Hasse, 1999; Ellenberger y Krishna, 1999) son: debajo del punto de carga, en el punto de carga ($W_L = 11 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{-h}$) y arriba del punto de carga ($W_L = 20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{-h}$).

Debajo del punto de carga las partículas catalíticas en las bolsas están completamente mojadas debido a los efectos de capilaridad. Sin embargo, el espacio entre las partículas no está totalmente lleno de líquido. Debido a las cargas de líquido tan pequeñas, pueden existir zonas de líquido estancadas con altos tiempos de residencia en la estructura catalítica; dichas zonas estancadas pueden activar reacciones laterales. *En el punto de carga* las partículas

catalíticas y el espacio entre ellas están totalmente lleno de líquido. La tensión superficial entre líquido y la gasa de alambre de las bolsas catalíticas evitan que el líquido corra por los canales de las hojas corrugadas de las capas de separación. Desde el punto de vista de la tecnología de reacción, la región alrededor en el punto de carga es favorable para una columna de destilación reactiva con un soporte estructurado catalítico. *Arriba del punto de carga* las bolsas catalíticas están completamente llenas de líquido, el exceso de líquido fluirá del lado de afuera del canal de las hojas corrugadas como una desviación (by-pass), llevando a una mala distribución. Los espacios ocupados por el líquido desviado sobre la superficie de los sándwich de afuera, provoca una disminución en el diámetro hidráulico de los canales abiertos, un cambio en la área superficial específica, A_{sup} , cambios en el factor de rugosidad de la superficie y un incremento en la caída de presión (Moritz et al., 1999; Ellenberger y Krishna, 1999; Hoffman y Górak, 2001).

2.2.3 Caída de presión

En una CDR la caída de presión proporciona información acerca de la hidráulica de la columna. Este parámetro está íntimamente vinculado con la geometría del empaque y el régimen del flujo; afecta variables como los volúmenes de retención de las fases fluidas y la magnitud del transporte. Las diferentes lecturas de caída de presión que caracterizan una CDR son: caída de presión a empaque seco, caída de presión a empaque pre-mojado y caída de presión a empaque irrigado (Ellenberger y Krishna, 1999; Moritz y Hasse, 1999; Kołodziej et al., 2001; Górak y Hoffmann, 2001; Götze et al., 2002; Kolodziej et al., 2004). La caída de presión del gas para el empaque seco es causado por el patrón de flujo de tipo “cruzado”; la caída de presión del lado del gas debajo del punto de carga es casi igual a la caída de presión a empaque seco; la pequeña desviación es causada por el goteo de líquido de un elemento de empaque al próximo; la caída de presión a empaque irrigado para cargas de líquido arriba del punto de carga depende de un diámetro hidráulico, el cual disminuye con el incremento de la carga de líquido (Górak y Hoffmann, 2001).

En flujo a contracorriente, cuando se incrementa demasiado la velocidad del gas, la transferencia de momentum del gas al líquido tiende a empujar capas de líquido, reduciendo el empuje de la gravedad y generando fluctuaciones en la señal de la caída de presión. Si esta transferencia de momentum se torna lo suficientemente fuerte ocurrirá el fenómeno de inundación. En la línea de inundación, la cual es un parámetro importante de diseño, la caída

de presión se incrementa abruptamente cuando la velocidad superficial del líquido excede un cierto valor umbral. Este umbral corresponde al punto donde existe un exceso de flujo de líquido en las bolsas catalíticas y el líquido empieza a fluir a través de los canales abiertos de la hoja corrugada del empaque estructurado. Con el incremento de la velocidad de líquido la caída de presión y el volumen de retención del líquido se incrementan exponencialmente dentro de los canales abiertos (Moritz y Hasse, 1999; Ellenberger y Krishna, 1999; Hoffman y Górák, 2001).

2.2.4 Volumen de retención de líquido

El volumen de retención de líquido (VRL) es importante por que de él dependen el mojado de las partículas catalíticas, el llenado de líquido de las bolsas catalíticas y el espesor de líquido que fluye en los canales abiertos de las láminas corrugadas. El VRL es un variable muy importante que relaciona la hidráulica de la columna (caída de presión y capacidad) con la transferencia de masa gas-líquido y líquido-catalizador. También relaciona la caída de presión en seco con la caída de presión irrigada. El VRL del empaque catalítico estructurado es función de la velocidad de flujo del líquido, las propiedades físicas de éste (tensión superficial, densidad y viscosidad) y de las características del empaque (Ellenberger y Krishna, 1999). Los diferentes VRL presentes en una CDR son: *total*, h_t , *dinámico* h_{din} , y *estático*, h_{est} , los cuales pueden referirse a toda la columna, o a las diferentes partes que conforman el empaque catalítico, como son: bolsas o sacos catalíticos, canales empacados y canales de las hojas corrugadas. Se considera que debajo del punto de carga el VRL es independiente del flujo de vapor y depende de la velocidad del flujo de líquido y geometría del empaque. A altas velocidades del flujo de vapor, éste ejerce una fuerza de fricción sobre el flujo descendente del líquido y el VRL se incrementa significativamente. Adicionalmente, el volumen de retención de operación, h_{din} , influye en la distribución de tiempos de residencia del líquido dentro del lecho y en su valor promedio (Gorák y Hoffmann, 2001).

La estimación de los volúmenes de retención de líquido y la caída de presión gas-líquido a lo largo del CDR presentan dificultades en tanto no existan correlaciones probadas y aceptadas para todos los tipos de empaques utilizados. Además, al utilizar alguna correlación debe tenerse en cuenta que se han aplicado a sistemas aire-agua y muy pocos sistemas no acuosos, cuyas propiedades pueden estar muy alejadas de las del sistema aire-agua.

2.2.5 Características de mezclado de las fases fluidas

El funcionamiento de una CDR no sólo depende de la cinética intrínseca del sistema de reacción, sino también y con frecuencia de las características específicas del grado de mezclado interno del flujo en contracorriente del gas y líquido. Desde el punto de vista del diseño y modelamiento de reactores, lo importante es determinar si el grado de mezclado de las fases individuales puede representarse por alguno de los límites ideales (flujo pistón o mezclado completo), o si es necesario emplear algún modelo de flujo no-ideal. El comportamiento del grado de mezclado, más cercano a la realidad, se infiere del estudio experimental de la distribución de tiempos de residencia (DTR) de las fases dentro de la CDR. El estudio experimental de la DTR nos ayuda a entender y corregir los problemas relacionados con la desviación del flujo ideal. Varias razones son las causas de las desviaciones de la idealidad, p ej., difusión turbulenta y molecular, recirculación interna, canalamiento y zonas estancadas (Fogler, 2008). En una CDR se necesita tener una buena distribución de líquido, alta eficiencia de contacto líquido-catalizador y adecuada dispersión radial de líquido a través del lecho catalítico (Moritz y Hasse, 1999; Ellenberger y Krishna, 1999; Hoffman y Górak, 2001, Noeres et al., 2002).

Los estudios DTR de la fase líquida en CDR con empaque tipo sándwich muestran que existe un buen intercambio de masa de la fase líquida dentro de las bolsas catalíticas y fuera de los canales empacados. Esto implica que la eficiencia de contacto del líquido no se ve afectada por el flujo a través de los canales abiertos. La carga de gas (factor- F) no influye en el comportamiento del tiempo de residencia significativamente, excepto a cargas de gas cerca del punto inundación del empaque. Se ha observado que a cargas de líquido debajo del punto de carga la curva de DTR es comparativamente estrecha con zonas estancadas (coleo). A cargas de líquido cerca del punto de carga la distribución de tiempos de residencia todavía es estrecha, pero el coleo casi desaparece debido a que ahora los sándwiches se llenan completamente del flujo de líquido. A cargas de líquido altas la DTR se abre y presenta asimetrías. Esto se debe a que en este régimen de flujo el exceso de flujo de líquido es un “by-pass” que corre del lado de los canales de las hojas corrugadas (Noeres et al., 2002).

2.2.6 Transferencia de masa

Se ha encontrado que las características de transferencia de masa dentro de una CDR tienen una influencia significativa en el comportamiento del proceso. El estudio experimental de la tasa de transferencia de masa del gas al líquido y del líquido al catalizador, los cuales

influyen en la tasa de reacción, permiten establecer la eficiencia de separación del empaque. Para caracterizar las tasas de transferencia de masa de las diferentes fases, se emplean el estudio de los coeficientes de transferencia de masa de las fases individuales. Existen dos tipos de experimentos para determinar los coeficientes de transferencia de masa: uno es a condiciones de absorción y otro a condiciones de destilación. Los coeficientes de transferencia de masas se caracterizan por medio del modelo de las dos películas o el modelo de penetración; el modelo de las dos películas se emplea con mayor frecuencia.

Por ejemplo, Kolodziej et al. (2004), determinaron los coeficientes de transferencia de masas de la fases gas y líquida del empaque multipak I y II a condiciones de absorción. Los coeficientes de transferencia de masa, fueron determinados usando desorción de bióxido de carbono para la fase líquida (agua) y absorción de amonio para la fase gaseosa (aire). Los valores de los coeficientes de transferencia de masa de las fases se correlacionaron en términos del número de Sherwood en función de los números de Reynolds y Schmidt de la fase gas y líquida.

$$Sh_G = C_1 Re_G^a Re_L^b Sc_G^{0.33} \quad (2.2.1)$$

$$Sh_L = C_2 Re_G^c Re_L^d Sc_L^{0.55} \quad (2.2.2)$$

Debe puntualizarse que los coeficientes de transferencia de masa aparecen en el número de Sherwood y estos se multiplican por el área de contacto específica. Tal desarrollo requiere de experimentos realizados sobre el rango de cargas globales admisibles para las dos fases. Además, este desarrollo hace posible evitar el uso de correlaciones para el factor efectivo de superficie (factor de mojado), los cuales son por lo general menos exactos que aquellos para los coeficientes de transferencia de masa.

El comportamiento de la transferencia de masa del empaque a condiciones de destilación por lo general se expresa como la altura de etapa equivalente a un plato teórico (HETP). Este valor, junto a un factor de seguridad en conjunto con el número de etapas al equilibrio por metro (NTSM), se utiliza para determinar la altura de empaque necesario para alcanzar la separación deseada.

Górak y Hoffmann (2001) y Hoffman et al. (2004) estudiaron la eficiencia de separación de los empakes catalíticos estructurado multipak I y II. La columna de 2 m operó a reflujo total, la carga de la columna se realizó variando el suministro de calor y la presión de

operación fue entre 10 a 60 kPa, para cubrir todo el rango de operación del empaque. La eficiencia de separación se caracterizó por el número de etapas teóricas, el cual se calculó con la expresión de Fenske (Stichlmair y Fair, 1998).

$$n_{th} = \frac{1}{\ln \alpha} \ln \left(\frac{x_D}{x_B} \frac{1-x_B}{1-x_D} \right) \quad (2.2.3)$$

La ecuación (2.2.3) se utilizó para todas las presiones de operación con una volatilidad promedio calculada por la siguiente expresión:

$$\bar{\alpha} = \exp \int_{x_B}^{x_D} \ln \alpha(x) dx \quad (2.2.4)$$

El número de etapas teóricas por metro de empaque catalítico (NTSM), esta dado por:

$$NTSM = \frac{n_{th}}{H} \quad (2.2.5)$$

Los estudios de eficiencia de separación reportan que este parámetro es casi constante hasta valores en el punto de carga (Factor-F) de $1.5Pa^{0.5}$.

$$factor - F = u_{Gs} \cdot \sqrt{\rho_G} \quad (2.2.6)$$

Arriba del punto de carga se incrementa rápidamente el valor, debido a que ahora corre más líquido del lado exterior de los canales aumentando la transferencia de masa gas-líquido.

Para implementar el modelo de etapas no al equilibrio para el diseño de columnas de destilación reactiva con empaques estructurados, se tiene que tener disponible los coeficientes de transferencia de masa y sus dependencias con las cargas de columna para calcular un coeficiente de transferencia de masa global. Ellos se determinan de los experimentos de destilación a reflujo total; siguiendo el concepto de unidades de transferencia de Chilton y Colburn (1935):

$$k_{OG} = \frac{4\dot{L}}{\pi c_{t,G} d^2 aH} \left[\frac{1}{\alpha - 1} \ln \left(\frac{X_D}{X_B} \frac{1 - X_B}{1 - X_D} \right) + \ln \left(\frac{1 - X_B}{1 - X_D} \right) \right] \quad (2.2.7)$$

De acuerdo con la teoría de las dos películas generalmente adoptada, la relación entre la altura global de la unidad de transferencia de fase gas, HTU_{OG} , y las unidades de transferencia de película individuales, HTU_G y HTU_L , esta dada por:

$$HTU_{OG} = HTU_G + mHTU_L \quad (2.2.8)$$

donde:

$$\text{HTU}_G = \frac{u_{G,s}}{k_G a} \quad \text{HTU}_L = \frac{u_{L,s}}{k_L a} \quad m = m_{eq} \dot{G}/\dot{L}$$

Si la resistencia a la transferencia de masa en la fase líquida es despreciable, como frecuentemente sucede en muchas aplicaciones de destilación (Olujic et al., 1999), el desarrollo de penetración se puede utilizar para calcular el coeficiente de transferencia de masa de la fase líquida:

$$\beta_L = 2\sqrt{\frac{0.9D_L u_{L,\text{eff}}}{\pi S}} \quad (2.2.9)$$

donde la velocidad de líquido efectiva, se define como:

$$u_{L,\text{eff}} = \frac{u_{L,s}}{\varepsilon h_L \text{sen } \theta} \quad (2.2.10)$$

Considerando que este desarrollo también se puede utilizar para el empaque catalítico debido a la similitud geométrica del flujo gas-líquido en los canales, el coeficiente de transferencia de masa gas-líquido, se puede calcular de:

$$\beta_G = \frac{k_{OG}}{1 - m(k_{OG} u_{L,s} / \beta_L u_{G,s})} \quad (2.2.11)$$

Los valores experimentales de los coeficientes de transferencia de masa de la fase vapor, se han correlacionado con los siguientes grupos adimensionales:

$$Sh_G = 0.0064 \text{Re}_G^{0.96} Sc_G^{0.33} \quad (2.2.12)$$

Los grupos adimensionales se definen de acuerdo a Rocha y col., (1996) con:

$$\text{Re}_{G,\text{eff}} = \frac{(u_{G,\text{eff}} + u_{L,\text{eff}}) d_c \rho_G}{\eta_G}, \quad Sc_G = \frac{\eta_G}{D_G \rho_G}, \quad Sh_G = \frac{\beta_G}{a D_G}, \quad u_{G,\text{eff}} = \frac{u_G}{\varepsilon(1 - h_{L,CA}) \text{sen}(\theta)}$$

El volumen de retención de líquido para empaques estructurados se calcula de acuerdo al modelo de Rocha et al. (1993). Por último, a partir de los coeficientes de transferencia de masa y el área superficial específica, se puede calcular la altura equivalente de un plato teórico (siglas en ingles, HETP) con la siguiente ecuación:

$$\text{HETP} = \frac{\ln m}{m-1} \left(\frac{u_{G,s}}{\beta_G a} + \lambda \frac{u_{L,s}}{\beta_L a} \right) \quad (2.2.13)$$

Información sobre la hidráulica del flujo, mezclado y transferencia de masa empleando empaque catalítico estructurado tipo sándwich se encuentra disponible para el sistema aire-agua (Bravo et al., 1985 y 1993; Rocha et al., 1993 y 1996; Higler et al., 1999 a; Ellenberger y Krishna, 1999; Moritz y Hasse, 1999; Kołodziej et al., 2001 y 2004; Górak y Hoffmann,

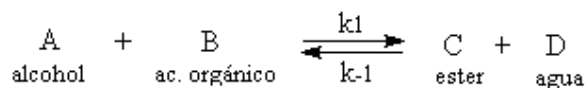
2001; Götze et al., 2002; Hoffmann, Noeres y Górak, 2002 y 2004; Hideki et al., 2006; Brunazzi 2006a y b). En estos trabajos se describen las estrategias experimentales que se emplean para el estudio de la hidráulica y transferencia de masa, así como los métodos teóricos para aproximar los datos experimentales.

2.3 Sistemas Reactivos

2.3.1 Estudios cinéticos de reacciones reversibles de esterificación

La DR es una unidad de proceso eficiente para sintetizar productos químicos, cuyas reacciones son limitadas por el equilibrio químico, secuenciales o con pasos de separación. Algunos de estas son: las reacciones de esterificación y eterificación. Datos de la cinética y termodinámicos para cada sistema de reacción son necesarios para el diseño correcto de una CDR.

En la última década se han realizado varios estudios cinéticos para las reacciones de esterificación y eterificación utilizando catalizadores sólidos ácidos (CSA), entre los CSA más utilizados se encuentran las resinas ácidas de intercambio iónico (Amberlyst 15, 35 y 39), zeolita-BEA y óxidos metálicos (zirconio, titanio y estaño). Los modelos matemáticos que se han utilizado para aproximar la cinética de reacción en procesos de DR son: el modelo pseudo-homogéneo ideal (P-H)_{ideal}, el modelo pseudo-homogéneo (P-H) considerando una solución no-ideal, el modelo Eley-Rideal (E-R), el modelo de adsorción basado en el enfoque cinético del tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H) y el modelo Langmuir-Hinshelwood modificado (L-H)_{modif.} Información sobre los modelos cinéticos de las reacciones de esterificación y eterificación se encuentra disponible en la literatura abierta (Steinigeweg y Gmehling, 2002 y 2003; Lee et al., 2002; Gangadwala et al., 2003; Liu y Tan, 2001; Brehelin et al., 2007; Beers et al., 2001; Nijhuis et al., 2002; Schildhauer et al., 2009; Tao et al., 2011). La dependencia de las constantes de velocidad de reacción con la temperatura, se expresan en términos de la ley de Arrhenius. A continuación se muestran las expresiones cinéticas desarrolladas para una reacción reversible de esterificación limitada por el equilibrio químico:



a) Modelo Pseudo-Homogéneo (P-H)_{ideal} considerando una solución ideal.

$$-r_A = m_{\text{cat}} \cdot k_1 \left[x_A x_B - \frac{x_C x_D}{K_e} \right] \quad (2.3.1)$$

b) Modelo Pseudo-Homogéneo (P-H) considerando una solución no-ideal.

$$-r_A = m_{\text{cat}} \cdot k_1 \left[a_A a_B - \frac{a_C a_D}{K_e} \right] \quad (2.3.2)$$

c) Modelo Eley-Rideal (E-R).

$$-r_A = m_{\text{cat}} \frac{k_1 \left[a_A a_B - \frac{a_C a_D}{K_e} \right]}{(1 + K_D a_D)^2} \quad (2.3.3)$$

d) Modelo Lagmiur-Hinshelwood (L-H).

$$-r_A = m_{\text{cat}} \frac{k_1 \left[a_A a_B - \frac{a_C a_D}{K_e} \right]}{(1 + K_A a_A + K_B a_B + K_C a_C + K_D a_D)^2} \quad (2.3.4)$$

e) Modelo Lagmiur-Hinshelwood modificado (L-H) modif.

$$-r_A = m_{\text{cat}} \frac{k_1 \left[a_A a_B - \frac{a_C a_D}{K_e} \right]}{(1 + K_D (a_D)^\alpha)^2} \quad (2.3.5)$$

donde:

$$k_1 = k_o \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.3.6)$$

$$K_{eq} = K_{eq,desv} K_{eq,ideal} = \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_C \gamma_D} \frac{x_A x_B}{x_C x_D} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (2.3.7)$$

El principal inconveniente del modelo P-H es el abandono de los efectos de adsorción que se originan por las diferentes afinidades de los componentes hacia el CSA, que dan lugar a diferencias de concentración entre los componentes adsorbidos en el catalizador y el seno del líquido. El agua es preferentemente absorbida sobre los CSA debido a su pequeño tamaño molecular y su alta polaridad (Xu y Chiang, 1997). Con el aumento de contenido de agua en el seno del líquido, la velocidad de reacción disminuye. El método más simple para tomar en cuenta la adsorción del agua es utilizar el “modelo simplificado de adsorción” basado en el enfoque cinético de L-H, donde los efectos de adsorción del agua se pueden tomar en cuenta con una singular constante de adsorción K_{ads} .

Los catalizadores utilizados en DR deben de ser muy activos y selectivos (evitar las reacciones secundarias que puedan formar productos no deseados), tolerantes al agua (la

adsorción del agua producida puede desactivar el catalizador) y estables a temperaturas relativamente altas. Además, los materiales utilizados para fabricar CSA deben de ser baratos y disponibles a escala industrial.

Los estudios experimentales de cinética se han llevado a cabo en reactores discontinuos o en reactores flujo pistón (PFR) con termostato y condensador de reflujo para evitar la pérdida de componentes volátiles. En el caso de reactores discontinuos, para eliminar la influencia de la transferencia de masa externa en la velocidad de reacción, se varía la velocidad del agitador. Los resultados de la cinética de reacción obtenidos en reactores de lecho empacado, no siempre se pueden utilizar directamente para describir la destilación reactiva, las causas se pueden deber a: (a) diferencias dinámicas de líquido entre el reactor PFR laboratorio y la columna de DR. Fenómenos como el canalamiento de líquido y un mojado imperfecto del catalizador (es decir, zonas no mojadas o líquido estancado) pueden afectar significativamente el rendimiento del catalizador en el reactor RFP, (b) la segunda gran diferencia entre un PFR y una CDR es la presencia de una fase líquida y una fase de vapor, dando lugar a la transferencia simultánea de masa vapor-líquido y la reacción química en la CDR (Schmitt et al., 2008).

Se han reportado varios estudios experimentales de cinética de reacciones para sistemas de ester y eterificación; por ejemplo, Steinigeweg y Gmehling (2002) investigaron la cinética heterogénea de *n*-butanol con ácido acético para sintetizar acetato de butilo en presencia de Amberlyst-15 como CSA, utilizaron el modelo pseudos-homogéneo (P-H) para calcular exitosamente las constantes cinéticas. Lee et al. (2002) estudiaron el comportamiento cinético de la esterificación del ácido propiónico con *n*-butanol en presencia de Amberlyst-35 como catalizador. Los experimentos se realizaron en un reactor de lecho fijo a temperaturas de 353.15 a 393.15 K y relación molar de alimentación (*n*-butanol/ácido propiónico) de 0,5 a 2. Los datos cinéticos se aproximaron con los modelos: a) P-H, b) E-R, c) L-H y d) L-H modificado. El modelo de L-H aproximó satisfactoriamente los datos experimentales. Gangadwala et al. (2003) estudiaron la reacción lateral del *n*-butanol y propusieron una expresión cinética para la eterificación de este. Liu y Tan (2001) compararon las tasas de reacción del ácido propiónico con *n*-butanol sobre Amberlyst-15, Amberlyst-35, Amberlyst-39 y pellets de zirconia ácidos (HZSM-5) en un reactor discontinuo. Encontraron que Amberlyst-35 es un buen catalizador para la síntesis de *n*-propionato de butilo. Brehelin et al. (2007) estudiaron la cinética homogénea (ácido sulfúrico) y heterogénea (Amberlyst-15) del

n-acetato de propilo. El modelo P-H aproximó los datos de forma satisfactoria para ambos estudios. Beers et al. (2001) y Nijhuis et al. (2002) investigaron la esterificación del ácido hexanoico con 1-octanol utilizando zeolita-BEA como CSA. Observaron que el agua presente en la mezcla de reacción limita la conversión; en base a estas observaciones determinaron los parámetros cinéticos en función de la concentración de agua. Por otro lado, Schildhauer et al. (2009) encontraron para este mismo sistema que la adsorción de agua es 38 veces más fuerte que la de 1-octanol; mientras que la adsorción de ácido hexanoico, éster y éter son insignificantes. Para cuantificar la reversibilidad de la reacción utilizaron el modelo L-H. Tao et al. (2011) investigaron la cinética de esterificación de n-butanol con ácido acético utilizando un líquido iónico ácido Bronsted (LIAB) como catalizador no-corrosivo, el objetivo fue explorar la posibilidad de desarrollar un proceso de DR con este catalizador. Los datos cinéticos fueron correlacionados con el modelo cinético P-H, lo cual les permitió interpretar con claridad los efectos sinérgicos de la acidez y la hidrofobicidad del LIAB. Steinigeweg y Gmehling (2003) estudiaron la cinética de esterificación del ácido decanoico (ácido graso) con metanol en presencia de Amberlyst-15 para sintetizar el metil éster del ácido decanoico. La correlación de los datos cinéticos se aproximó de forma satisfactoria con los modelos L-H y P-H.

Kiss et al. (2006a, b, 2008) estudiaron experimentalmente la esterificación del ácido dodecanoico ($C_{12}H_{24}O_2$, ácido graso) con metanol (CH_4O), propanol (C_3H_8O) o 2-etilhexanol ($C_8H_{18}O$) en presencia de varios CSA (zeolitas, resinas de intercambio iónico y mezclas de metales óxidos como óxido de zirconia, titanio y estaño). El objetivo del estudio fue encontrar que CSA presenta una alta hidrofobicidad y estabilidad térmica (200 a 250 °C), así como una mayor conversión y selectividad. Encontraron que el óxido de zirconia es un buen catalizador para la producción de bio-diesel catalítico, debido a que tiene poros grandes y no limita la difusión de las moléculas de ácidos grasos; por otro lado, los sitios ácidos fuertes en la superficie del catalizador generan una superficie hidrofóbica que mejora la adsorción de los reactivos orgánicos y evita que la superficie del catalizador se cubra con moléculas de agua; por consiguiente, las reacciones secundarias, tales como la esterificación o la deshidratación del alcohol son suprimidas. Por último, reportan que el óxido de zirconia presenta una alta estabilidad térmica.

2.3.2 Reacción de esterificación del n-propionato de propilo utilizando Amberlyst-46

Como se ha mencionado, en las reacciones heterogéneas reversibles de esterificación utilizando CSA, la hidrofobicidad de la superficie del catalizador y la densidad de sitios ácidos son de importancia crucial (Jitendra et al., 2010). Estos aspectos determinan la actividad y selectividad de un catalizador. En este contexto, el CSA Amberlyst-46 de Rohm y Hass (Lundquist, 1995) se ha utilizado para la síntesis de esterificación del *n*-propionato de propilo, ProPro (Blagov et al., 2006). Este compuesto químico se utiliza como un solvente alternativo en pinturas de recubrimiento y tintas de impresión; también se emplea en perfumes, fragancias y debido a su olor frutal también se usa como saborizante en la industria alimenticia. Este solvente no está listado como un contaminante peligroso del aire por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos, debido a que tiene un reducido potencial de formación de ozono. El ProPro es fácil de biodegradar, lo que sugiere que se puede remover de ambientes sólidos y acuosos, incluyendo plantas biológicas de tratamiento de aguas residuales.

La síntesis catalítica heterogénea del *n*-propionato de propilo (ProPro) se forma por la reacción de esterificación reversible en fase líquida de *n*-propanol (POH) y ácido propiónico (AcPro) con agua como un producto secundario de acuerdo con el siguiente esquema de reacción (Fig. 2.3.1).

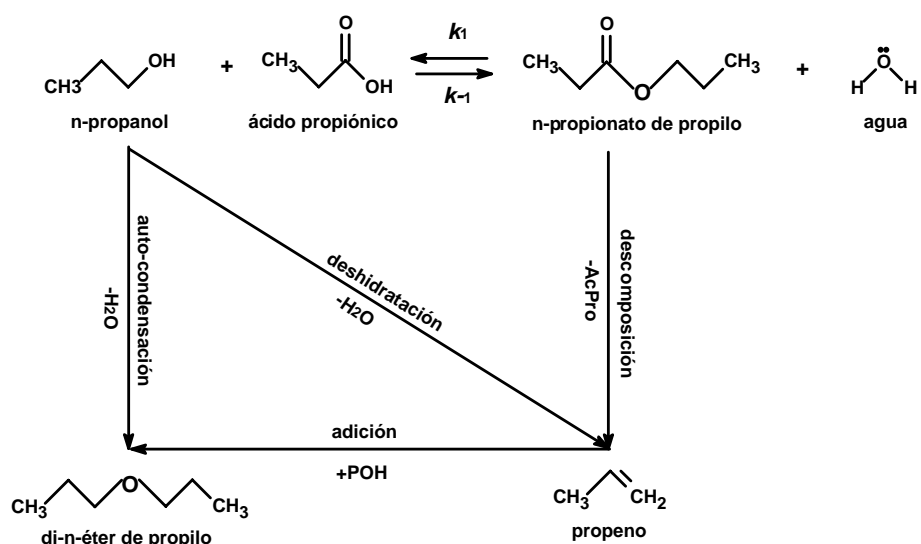


Fig. 2.3.1 Ruta de reacción para la síntesis del *n*-propionato de propilo.

En el intervalo de temperaturas de 90-130 C, varias reacciones secundarias como la auto-condensación y la deshidratación de *n*-propanol son posibles bajo condiciones ácidas (ver Fig. 2.3.1). El auto-condensación del alcohol conduce a éteres, mientras que la deshidratación

conduce a olefinas. En la síntesis de n-propionato de propilo, estas reacciones secundarias forman el di-n-éter de propilo y propeno, respectivamente. El di-n-éter de propilo se forma a partir de dos moléculas de propanol; mientras que el propeno se puede formar por la deshidratación de *n*-propanol, así como por la descomposición de n-propionato de propilo. Además, el éter también pueden ser sintetizados por una reacción de adición, si el propeno está presente en cantidades suficientes en la mezcla de reacción (Blagov et al., 2006).

La resina de intercambio iónico ácida fuerte Amberlyst46TM desarrollada por Rohm y Haas (Lundquist, 1995) ha sido diseñada especialmente como un catalizador ácido heterogéneo para reacciones de esterificación donde las reacciones secundarias no deseadas, tales como la deshidratación y la auto-condensación de 1-propanol, pueden ser suprimidas (Blagov et al., 2006). De acuerdo con los estudios experimentales de la síntesis del ProPro por Duarte et al. (2006) y Buchaly et al. (2007) utilizando Amberlyst-46 como CSA en reactores intermitentes y en CDR; informan que Amberlyst-46 tiene una estabilidad térmica hasta 120 C y que en ambos sistemas de reacción, no se detectaron productos de reacciones laterales; tales como la deshidratación de propanol (POH), llevando a la formación correspondiente de alqueno, propeno y la propia condensación de POH para generar el éter (di-n-éter de propilo). Esto se debe a que Amberlyst-46 difiere de las Amberlyst 15, 35 y 39, porque sólo tiene sitios activos sobre la superficie catalítica, originando que los grupos funcionales superficiales sean accesibles a todos los reactivos, y por lo tanto, las reacciones de esterificación toman lugar principalmente. Las reacciones secundarias se suprimen debido a que no hay sitios activos dentro de la estructura de los poros; los grupos funcionales dentro de los poros pueden generar un ambiente hidrofílico que lleva a la formación de éteres (Blagov et al., 2006).

Buchaly et al. (2007) aproximaron el comportamiento cinético de la reacción de esterificación del ProPro, utilizando un modelo P-H formulado en función de actividades (ec. 2.3.8).

$$r_i = m_{cat,sec} \cdot V_i \cdot c_{act} \left(k_1(T) a_{AcPro} \cdot a_{POH} - \frac{k_1(T)}{K_{eq}(T)} a_{ProPro} \cdot a_{H_2O} \right), \quad i = 1, \dots, n_c \quad (2.3.8)$$

La dependencia de la constante de equilibrio, K_{eq} y de reacción específica hacia la derecha, k_1 ($\text{mol s}^{-1} \text{eq}^{-1} \cdot \text{H}^+$) en función de la temperatura, se aproximan de acuerdo con el modelo de Arrhenius, ambos parámetros han sido reportados en Buchaly et al. (2007).

$$k_1(T) = 7.381 \times 10^7 \exp\left(\frac{-59630}{RT}\right) \quad (2.3.9)$$

$$K_{eq}(T) = 6.263 \exp\left(\frac{4519}{RT}\right) \quad (2.3.10)$$

2.3.3 Termodinámica de sistemas reactivos

La esterificación de ácidos orgánicos con alcoholes y sus correspondientes ésteres sobre CSA ha crecido muy rápido en las pasadas décadas, debido a la demanda de solventes menos agresivos con el ambiente. La descripción correcta del equilibrio de fases de los sistemas de esterificación es de gran importancia para obtener modelos confiables del proceso de DR. El comportamiento termodinámico de los equilibrios de fase vapor-líquido (EVL) y vapor-líquido-líquido (EVLL) de un sistema de esterificación, se analizan en la mayoría de los casos por medio de "modelos de solución" para representar la no-idealidad de la fase líquida (Wilson, UNIQUAC y UNIFAC), mientras que la no-idealidad de la fase de vapor se toma en cuenta por la di-merización del ácido orgánico a través de la ecuaciones de estado (Hayden O-Connell); ambas expresiones se utilizan también en la determinación de las expresiones de velocidad (modelos P-H o L-H) en términos de actividad y en el diseño de la hoja de proceso de la CDR.

Cualitativamente, se puede determinar el diseño conceptual de la hoja de proceso simplemente examinando el comportamiento del EVLL. Los factores que determinan la selección de la hoja de proceso son el rango de las temperaturas de los componentes puros, los azeotropos presentes en la mezcla multicomponente y el tamaño de las envolventes del equilibrio LL. Utilizando los diagramas de equilibrio de fases, se puede predecir la relación molar de reactivos para evitar la formación de dos fases líquidas dentro de la columna, además se puede encontrar la relación de reactivos óptima. En este contexto, Tang et al. (2005) analizaron varios sistemas reactivos de esterificación a través de curvas residuales no-reativas y reactivas que tomaban en cuenta la zona de EVLL, en base a este análisis clasificaron las hojas de proceso en tres tipos. Tipo I cuando el azeótropo mínimos se encuentra fuera de la envolvente LL, tipo II y III cuando los azeótropos mínimos se encuentran dentro de la envolvente LL y se mueven hacia adentro de la zona LL conforme se incrementa el número de átomos de carbón del ester, además de que también crece la zona de la envolvente LL.

La termodinámica del sistema reactivo ProPro se caracteriza por presentar fuertes no-idealidades en la fase líquida con varios azeótropos, para la evaluación de las no idealidades de la fase líquida se ha utilizado el modelo de coeficiente de actividad UNIQUAC, y debido a la presencia de AcPro, el cual puede presentar dimerización, se utiliza la ecuación de estado de Hayden-O'Connell para cuantificar las no idealidades de la fase de vapor. El conjunto completo de parámetros de interacción binarios para el cálculo del equilibrio vapor-líquido (EVL) se presenta a continuación en la Tabla 2.3.1 (Buchaly et al., 2007).

Tabla 2.3.1 Parámetros de interacción binaria a_{ij} y b_{ij} para el EVL del modelo UNIQUAC

Componente 1	Componente 2	i	j	a_{ij}	$b_{ij}(K)$
1-propanol	ácido propiónico	1	2	0.0	-145.7
		2	1	0.0	183.9
n-propionato de propilo	agua	1	2	6.743	-3266
		2	1	2.193	-887.6
1-propanol	agua	1	2	1.839	-669.0
		2	1	-2.409	620.8
ácido propiónico	agua	1	2	0.0	73.80
		2	1	0.0	-244.8
n-propionato de propilo	ácido propiónico	1	2	0.0	-229.4
		2	1	0.0	119.9
1-propanol	n-propionato de propilo	1	2	0.0	-1.924
		2	1	0.0	-87.25

En la Tabla 2.3.2 se muestran los puntos de ebullición de los componentes puros y los datos azeotrópicos. El sistema presenta dos azeótropos homogéneos con los sub-sistemas binarios POH/H₂O y AcPro/H₂O y dos azeótropos heterogéneos, uno binario entre el ProPro/H₂O y un azeótropo ternario con temperatura mínima entre POH/ProPro/H₂O.

Table 2.3.2 Puntos de ebullición de los componentes puros y datos azeotrópicos a 1 atm. (Buchaly et al., 2007)

Componente	T_b (°C)	Peso Molecular (kg/kmol)
POH	97.2	60.10
water	100	18.02
ProPro	122.6	116.16
ProAc	140.9	74.08

Azeotropo	T_b (°C)	Tipo	x_{POH}	x_{ProAc}	x_{ProPro}	x_{H_2O}
POH-ProPro-H ₂ O	86.2	Heterogéneo	0.350	0.0	0.130	0.520
POH-H ₂ O	87.6	Homogéneo	0.432	0.0	0.0	0.568
ProPro-H ₂ O	90.0	Heterogéneo	0.0	0.0	0.350	0.650
AcPro-H ₂ O	99.9	Homogéneo	0.0	0.050	0.0	0.950

Un análisis de las temperaturas de ebullición de los componentes puro, muestra que para cualquier columna de destilación, una mezcla concentrada de los componentes más volátiles, POH y H₂O, en este caso, estaría presente en la parte superior de la columna, y en la parte inferior existiría una mezcla concentrada de ProPro y ProAc. Sin embargo, con el fin de obtener un diseño de la columna de DRC adecuado, se debe poner atención a las composiciones azeotrópicas. De esta manera, es útil usar un mapa de curvas residuales del sistema reactivo con el fin de determinar de manera preliminar las regiones operativas de la columna DRC (temperatura y composiciones). En la Figura 2.3.2 se muestra el mapa de curvas residuales del sistema ternario, POH/H₂O/ProPro a la presión atmosférica, teniendo en cuenta la fase del comportamiento del equilibrio vapor-líquido-líquido (EVLL).

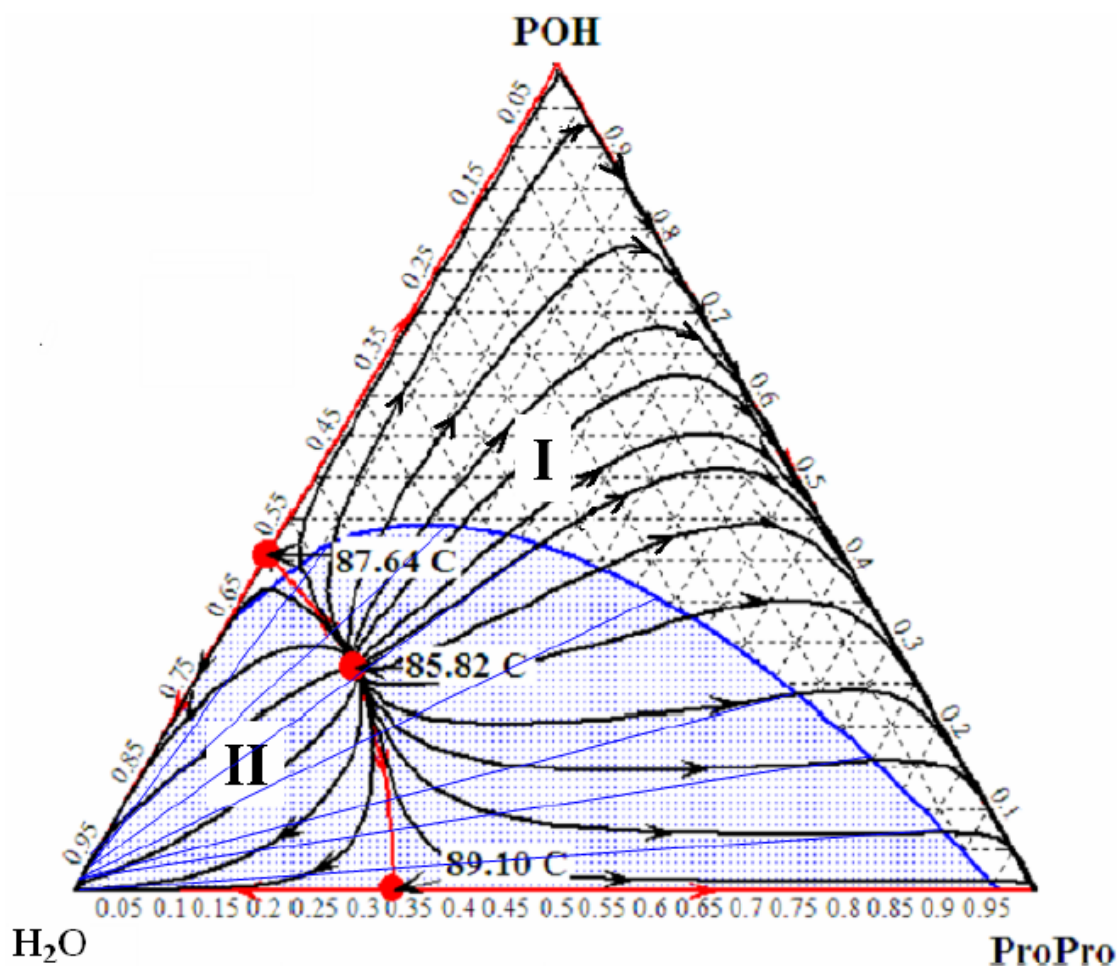


Fig. 2.3.2 Mapa de curvas residuales (MCR) para el sistema ternario (POH-H₂O-ProPro) a 1 atm.

En el diagrama ternario presentado por Cruz-Díaz et al. (2012), Figura 2.3.2, se puede observar que existe una considerable área de miscibilidad; esto es debido a los sistemas

binarios entre el H₂O/ProPro y POH/H₂O que abarcan una gran parte del diagrama de fases. También, se puede señalar que el azeótropo ternario heterogéneo POH-H₂O-ProPro del sistema es un nodo inestable con el punto de ebullición más bajo (T_b = 85.82 °C) y que los azeótropos homogéneos binarios POH/H₂O y H₂/ProPro, con un puntos de ebullición de 87,64 °C y 89.10 °C; respectivamente, son puntos silla. Esto significa que las curvas residuales dentro del diagrama triangular se dirigen hacia los azeótropos binarios, y muy cercano a ellos se alejaron de estos puntos.

Por último, existe un límite de destilación debido a la línea que une los tres azeótropos existentes, lo cual divide el triángulo fase en dos regiones de destilación, etiquetados como I y II. Para el propósito de obtener ProPro con una alta pureza, la columna debe ser operada en la región de destilación etiquetada como I; bajo estas condiciones de operación la corriente de destilado siempre presentará pequeñas cantidades de ProPro, dependiendo de las condiciones de funcionamiento de la columna DRC. Para obtener la máxima pureza del producto, debe ocurrir una conversión de ácido casi total, y por lo tanto debe usarse un exceso de alcohol. Además, una especial atención debe ponerse a la relación molar de los reactivos con el fin de prevenir la formación de dos fases líquidas dentro de la columna; ya que como se puede observar en la Figura 2.3.2, cuando la mayor parte del AcPro y POH son consumidos en la sección reactiva, el sistema reactivo terminaría cerca de los azeótropos binarios y ternarios en la parte superior de la columna. En resumen, debe usarse un exceso de n-propanol para garantizar una corriente de destilado homogénea.

2.4 Modelos matemáticos de la columna global

Los métodos de diseño conceptual se clasifican en tres categorías de acuerdo con Almeida-Rivera et al. (2004): a) métodos gráficos, b) métodos de optimización y c) métodos heurísticos. Los métodos heurísticos modelan una columna de DR completa como una sucesión de elementos discretizados. Estos elementos llamados etapas normalmente se identifican como platos reales o como segmentos en una columna empacada, y pueden describirse por modelos teóricos como: (a) *modelo de etapas al equilibrio* (siglas en inglés, EQ) y (b) *modelo de etapas no al equilibrio en base a velocidades* de transferencia de masa (NEQ). Estos modelos se aplican para la descripción de la composición y temperatura del seno de las fases en cada etapa de la columna, por medio de las ecuaciones acopladas de balance de energía, balances de materia por componente y global, las cuales relacionan los valores relevantes de las etapas.

En el *modelo de etapas al equilibrio* la principal consideración que se hace es que las composiciones de las especies químicas de las corrientes de gas o vapor que dejan una etapa, están en equilibrio con las composiciones de las corrientes de líquido que salen de la etapa. Este concepto es simple, pero significa que los efectos de transferencia de masa son despreciables. Una columna de destilación reactiva completa se modela como una secuencia de S etapas al equilibrio (Noeres et al., 2003).

En el *modelo de etapas no al equilibrio* se toma en cuenta directamente las tasas reales de transferencia multicomponente de masa y de calor, y la reacción química. En este modelo, el estado de equilibrio sólo existe en la interfase de las fases. La transferencia de masa en las interfases vapor-líquido se puede describir usando diferentes conceptos teóricos. A menudo se usan el modelo de dos-películas o el modelo de penetración-renovación superficial. El modelo de dos-película es ventajoso debido a que existe un espectro amplio de correlaciones disponible en la literatura; para el modelo de penetración-renovación superficial semejante opción está limitada. El modelo de dos películas considera que toda la resistencia a la transferencia de masa se concentra en la película delgada adyacente a la fase de la interfase, la transferencia que ocurre dentro de esta película es sólo por difusión molecular en estado estacionario, fuera de la película en el seno de las fases fluidas el nivel de mezclado es tan alto que no existen gradientes de composición. La difusión multicomponente en la película de la interfase se describen por las ecuaciones de Stefan/Maxwell, las cuales conectan los flux de difusión de los componentes con los gradientes de sus potenciales químicos. La combinación del modelo de película y la descripción de la difusión en la interfase por medio de las ecuaciones de Stefan-Maxwell, generan el *modelo de etapas no al equilibrio*. El modelo se formula entonces como un juego de ecuaciones diferenciales y algebraicas que contienen balances de masa, energía, ecuaciones de equilibrio en las interfases y relaciones cinéticas. El espesor de película representa un parámetro del modelo el cual se determina con la ayuda de coeficientes binarios de transferencia de masa, que se puede estimar usando correlaciones del coeficiente de transferencia de masa. Estas correlaciones gobiernan la dependencia del transporte de masa sobre las propiedades físicas e hidráulica del proceso (Kenig et al., 1995; Higler et al., 2000; Noeres et., al 2003; Kloker et al., 2005; ver Fig. 2.4.1).

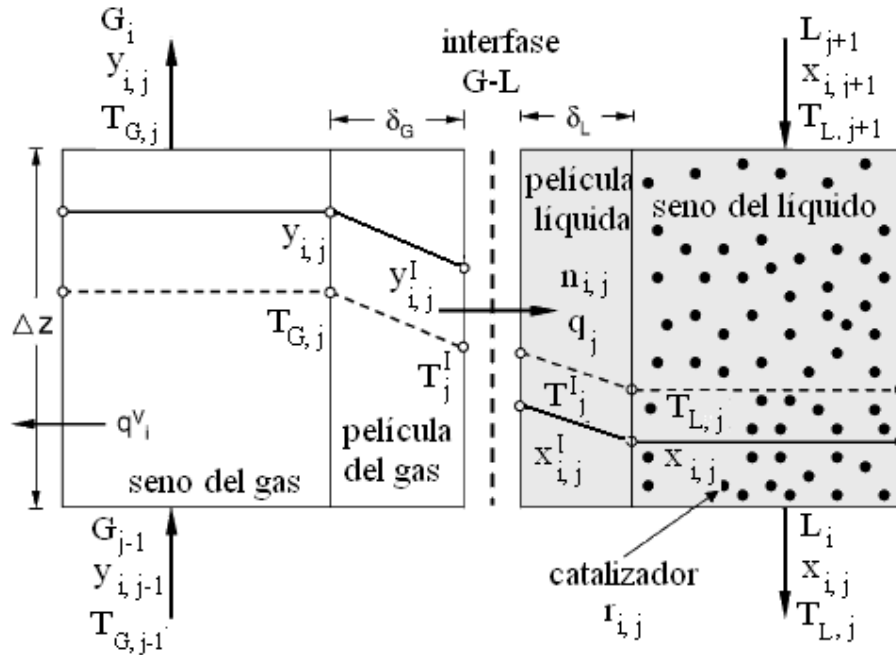


Figura 2.4.1 Modelo de dos películas para un segmento de empaque reactivo (Kloker et al., 2005)

Los estudios de modelamiento y simulación se han utilizado para identificar el rol de las principales variables de operación, tales como: relación de reflujo (RR), relación molar de alimentación de reactivos (FR), relación de destilado-alimentación $(D/F)_{\text{masa}}$, altura de la sección reactiva, entre otras. En este sentido, Brehelin et al. (2007) analizaron la síntesis del n-acetato de propilo en una CDR planta piloto utilizando el modelo P-H de reacción y el modelo EQ para la columna, los resultados de simulación representaron correctamente los datos experimentales. Una vez que validaron el modelo matemático de la CDR, por medio de simulación propusieron varias configuraciones para encontrar una mayor producción y pureza del éster. Schmitt et al. (2008) presentaron el modelamiento y simulación de la síntesis del acátate de hexilo en una CDR, los estudios de modelamiento y simulación se llevaron a cabo con el modelo de EQ y NEQ utilizando expresiones de reacción al equilibrio y cinética; mostraron que el concepto de EQ es suficiente para describir el proceso. Amit et al. (2008) presentaron un estudio dinámico riguroso para la síntesis del terbutil-amil-eter (TAME), el objetivo fue confirmar si las oscilaciones observadas en el modelo EQ persistían cuando se utilizaba un modelo NEQ. Svandová et al. (2009) presentaron una comparación de las predicciones de los modelos de EQ y NEQ durante el análisis de seguridad de una CDR. El objetivo fue determinar la respuesta de los modelos a ciertas perturbaciones de la CDR en la

etapa de arranque o durante un procedimiento no estandarizado. Demostraron que una predicción confiable del comportamiento de una CDR a ciertas perturbaciones, está influenciada por la complejidad del modelo matemático utilizado para su descripción y de la calidad de los parámetros del modelo. El modelo EQ es más simple, requieren un menor número de parámetros. Por otra parte, la suposición de equilibrio entre el vapor y las corrientes líquidas que salen de las etapas podría ser difícil de alcanzar, especialmente si se producen algunas perturbaciones en el proceso. Por otro lado, el modelo de NEQ es más complejo y requiere mayor número de parámetros, lo cual lo hace más robusto en sus predicciones. Damartzis et al. (2010) desarrollaron un modelo en base al modelo NEQ acoplado con colocación ortogonal sobre elemento finito (COEF) denominado NEQ/COEF para la producción de acetato de butilo en una CDR. El objetivo fue identificar y ajustar el punto donde ocurre la transición de una sola fase líquida a dos fases líquidas dentro de la columna y viceversa, sus resultados de simulación se validaron con datos experimentales.

Para que los modelos puedan ser confiables se deben validar con datos experimentales. Para validar cualquier modelo de una CDR es necesario medir los perfiles de composición y temperatura a lo largo de la columna, que no es fácil de llevar a cabo. Taylor (2006) ha hecho hincapié en la necesidad esencial de la determinación experimental de los perfiles de la CDR, que son necesarios para validar cualquier modelo de proceso. Una revisión bibliográfica de los últimos diez años, demuestra que varias investigaciones experimentales de destilación reactiva para los sistemas de esterificación, se han reportado en la literatura abierta con el objetivo de validar diferentes modelos matemáticos. A continuación se mencionan algunos de ellos.

2.5 Trabajos experimentales de DR

La DR es una vieja idea que ha recibido una atención renovada en los últimos años (Malone y Doherty, 2000). La primera patente para la aplicación de una reacción de esterificación catalizada homogéneamente fue presentada en 1921 por Backhaus. El primer proceso de DR apareció por primera vez en 1932 y se aplicó para la producción de acetato de etilo (Keyes, 1932). Se convirtió en un nuevo enfoque en 1980 a partir de que Eastman Chemical Company desarrolló un proceso comercial de DR para la producción de acetato de metilo. Posteriormente, aparecieron en la literatura diferentes investigaciones sobre procesos de DR; al mismo tiempo, se comercializaron varios procesos exitosos que aplicaban la tecnología de DR, los cuales fueron instalados para producir varios químicos, tales como:

metil-terbutil-eter (MTBE), cumeno, benzoato de etilo y 3-butanato de metilo, etc. Varias revisiones (Hiwale et al., 2004; Schoenmakers y Bessling, 2003; Stankiewicz, 2003) discuten ampliamente las posibles aplicaciones industriales y perspectivas de los procesos de destilación reactiva. En la Tabla 2.5.1 se muestran las aplicaciones industriales actuales de la tecnología de destilación reactiva.

Tabla 2.5.1. Columnas de destilación reactiva en operación comercial
(Górak, 2005; Harmsen, 2007)

Compañía CDTECH		Compañía Sulzer Chemtech
Procesos	Cantidad	Procesos
Esterificación	69	Acetato de etilo
Hidrogenación	50	Acetato de butilo
Hidrosulfuración	21	Acetato de metilo
Iso-buteno	3	Hidrólisis de Acetato de metilo
Etilbenceno	3	Dimetoximetano (Methylal)
		Remoción de Metanol/formaldehído
Total	146	Ésteres de ácidos grasos
		Columnas industriales: 10 aplicaciones alrededor del mundo
		Columnas Piloto: Actualmente más de 20 procesos en Europa

Debido a la demanda de solventes menos agresivos con el ambiente, en la última década se han realizado varios trabajos experimentales de la esterificación de ácidos orgánicos con alcoholes y sus correspondientes ésteres sobre CSA utilizando la tecnología de DR.

Por ejemplo, se han realizado estudios experimentales de la síntesis de acetato de etilo a partir de ácido acético y etanol; síntesis de acetato de hexilo a partir de *n*-hexanol y ácido acético, síntesis del éster decanoico ácido de metilo a partir de la esterificación de ácido decanoico (ácido graso) con metanol, síntesis de *n*-acetato de butilo a partir de *n*-butanol y ácido acético; síntesis de *n*-acetato de propilo a partir de *n*-propanol y ácido acético. (Hanika et al., 1999; Steinigeweg y Gmehling, 2002, 2003; Klóker et al., 2003, 2004; Hofmann et al., 2004; Schmitt et al., 2004, 2008; Brehelin et al., 2007; Lai et al., 2008).

En los trabajos citados anteriormente se han utilizado CDR escala piloto en vidrio con diámetros de 0.05 a 0.08 m y alturas de 3 a 6 m y CDR escala semi-industrial con diámetro interno de 0.162 m y altura de 12 m (Klóker et al., 2003,2004; Schmitt et., al 2004, 2008). En

la sección reactiva se han empleado empaques catalíticos del tipo Montz Multipak[®] Type I y II[®], Katapak-S y Katapak-SP y platos reactivos, los cuales se han rellenado con CSA del tipo Amberlyst-15, 35 y CSP2; también se ha utilizado anillos Rashing con ácido sulfúrico (cinética homogénea), mientras que en las secciones no reactivas se ha utilizado empaques Sulzer-BX, Sulzer-CY y anillos Rashing. En varios de estos trabajos se acoplan pre-reactores de equilibrio a las CDR para aumentar el rendimiento y la pureza del proceso, así como un separador líquido-líquido en la corriente del destilado con el fin de separar el éster, presente en la fase orgánica, de la fase acuosa o para recircular los reactivos que no reaccionaron (fase orgánica) y retirar la fase acuosa del proceso.

En los estudios experimentales de CDR se ha tratado de identificar el rol de importantes factores de operación y diseño, i.e. relación de reflujo (RR), relación de reactivos (FR), relación de destilado/alimentación $(D/F)_{\text{masa}}$, suministro de calor, Q , la eficiencia de separación, la cantidad de catalizador del empaque y el número de etapas reactivas y no reactivas, así como el efecto de la cinética. Steinigeweg y Gmehling (2002; 2003) encontraron que la eficiencia de separación, la cantidad de catalizador del empaque y el número de etapas reactivas son importantes para el éxito del proceso; además, mostraron que un pre-reactor no mejora el proceso, ya que el flujo en contracorriente de los reactivos en la sección reactiva no se lleva a cabo. Schmitt et al. (2004, 2008) examinaron el efecto de dos empaques catalíticos diferentes y abordaron el problema de escalamiento. Brehelin et al. (2007) propone una estrategia de arranque y varias configuraciones para encontrar una mayor pureza del *n*-acetato de propilo. Concluyen que una configuración con una sola alimentación y un decantador en el domo de la columna y la posterior purificación de toda la corriente orgánica del decantador es el diseño más adecuado para lograr una alta pureza del producto. Lai et al. (2008) mostraron que con una apropiada carga inicial en el hervidor y un sistemático procedimiento de arranque, se puede obtener acetato de etilo con una alta pureza.

Otro de los objetivos perseguidos en la experimentación es la validación de modelos matemáticos que describan el comportamiento experimental y el escalamiento de CDR. Hoffmann et al. (2004) proporcionaron información para el diseño de columnas de destilación reactiva utilizando diferentes empaques catalíticos tipo MULTIPAK[®]. Presentaron un modelo hidrodinámico y datos para la eficiencia de separación de MULTIPAK[®], el conjunto de parámetros en función del diámetro de la columna se incorporan en un modelo de no equilibrio utilizando las ecuaciones de Stefan-Maxwell para describir de transferencia de

masa entre el vapor y fase líquida. Los resultados de simulación para la síntesis de acetato de metilo se compararon con datos experimentales obtenidos en una planta piloto cubriendo una amplia gama de diferentes condiciones de proceso. Klöker et al. (2003; 2004) estudiaron la síntesis de acetatos de etilo y acetato de hexilo por DR; desarrollaron un modelo de NEQ para aproximar los datos experimentales del proceso. El modelo desarrollado permitió escalar las columnas de laboratorio a columnas de tamaño industrial, con base en las características de los respectivos empaques.

2.5.1 Síntesis del *n*-propionato de propilo via DR

Respecto a los estudios reportados en la literatura abierta sobre la síntesis de *n*-propionato de propilo, se encuentran los siguientes. Buchaly et al. (2007) reportaron un proceso híbrido que combina una CDR con un módulo de membrana (MM) en la corriente de destilado, el objetivo fue remover selectivamente el agua producida sin introducir algún agente extractor. Estos autores estudian el modelamiento y simulación del proceso utilizando el modelo NEQ, discuten los puntos claves para descripción teórica del proceso híbrido.

Altman et al. (2009, 2010) estudiaron la síntesis del *n*-propionato de propilo en una CDR (Buchaly et al., 2007) acoplando un decantador vertical líquido-líquido en la corriente de destilado para retirar el agua producida y recircular parte de la fase orgánica como reflujo (reactivo *n*-propanol y el éster). Los autores notaron muchas dificultades operacionales, especialmente en el contexto del separador líquido-líquido empleado; cerca del 40% de los experimentos fallaron en la prueba de reconciliación de datos y estos no se pudieron utilizar para la validación de un modelo no-equilibrio con decantador flash de tres fases. Con base en estos resultados Keller et al. (2011) instalaron un decantador horizontal de 0.8 L en la CDR (Altman et al., 2009; 2010) para aumentar el tiempo de residencia y mejorar la separación de las fases orgánica y acuosa. El objetivo fue generar resultados experimentales más confiables para la validación de un modelo NEQ con separador flash de tres fases. Encontraron que los valores de fracción molar de 1-propanol y agua generados con el modelo propuesto no aproximaban correctamente los resultados experimentales de estas especies químicas a una altura de 4.3 m (sección de rectificación). Por lo tanto, para determinar que tanto afectan las pequeñas diferencias de composición de la corriente de reflujo a las predicciones del modelo en la zona de rectificación, plantearon un modelo modificado para el decantador-LL con base en coeficientes de partición de los componentes específicos. Encontraron que estas pequeñas diferencias afectan considerablemente el perfil en la zona de rectificación. Concluyen que

tanto la predicción termodinámica de separación de fases y una no separación ideal líquido-líquido, pueden conducir a diferencias menores en las composiciones experimentales y simuladas de la corriente de reflujo, que afectan fuertemente a la predicción del perfil de composición y temperatura en la zona de rectificación. Por lo tanto, la desviación entre el perfil experimental y simulado se puede atribuir a la sensibilidad de este punto de operación.

2.6 Destilación reactiva con membrana (Proceso híbrido)

La tecnología de DR está limitada por una serie de consideraciones; por ejemplo, en varios casos se forman mezclas no ideales acuoso-orgánicas, que tienden a formar azeótropos. Este problema se puede superar acoplando un módulo de membrana a la CDR (pervaporación, PV, o permeación de vapor, VP), debido a que las membranas permiten la permeación selectiva de componentes de la mezcla de reacción; la selectividad se puede aumentar en caso de reacciones competitivas, por otra parte, la permeación puede ser muy útil en casos limitados por la presencia de componentes parcialmente inmiscibles o azeótropos. A tal combinación de dichas unidades se le ha denominado “proceso híbrido”. (Lipnizki et al., 1999; Taylor y Krishna, 2000; Jonquieres et al., 2002).

2.6.1 Separación con membrana

Además de una alta selectividad y un diseño compacto, PV y VP facilitan la integración sencilla de los procesos existentes. Los componentes volátiles se separan por una membrana no porosa debido a los diferentes comportamientos de adsorción y difusión de los componentes. Como consecuencia, la separación no está limitada por el equilibrio vapor-líquido que es la principal ventaja en comparación con los procesos comunes de separación basados en destilación. La fuerza motriz es el gradiente del potencial químico que se genera mediante la reducción de la presión parcial de los componentes permeados. Normalmente, esto se consigue mediante la aplicación de vacío. La separación se rige por la afinidad fisicoquímica entre el material de la membrana y la especie a pasar a través de ella, y en consecuencia, por los fenómenos de solubilidad y adsorción. El transporte a través de la membrana se efectúa por difusión, las diferencias de las difusividades de los diferentes componentes en la membrana son también importantes para una eficiente separación (Nunes y Peinemann, 2001).

La principal diferencia entre PV y VP es que en VP la alimentación se suministra en forma de vapor, mientras que en PV los componentes de la alimentación cambian su estado de

líquido a vapor mientras permean a través de la membrana. En PV la energía para vaporizar el permeado es proporcionada por la corriente de alimentación líquida. Por lo tanto, la corriente líquida que sale del módulo de membrana se encuentra a una temperatura menor respecto a la temperatura de la corriente de alimentada (Kreis y Górak, 2006).

Los efectos que conducen a una disminución de la fuerza impulsora en los procesos con membrana son: la alimentación y caída de presión del lado permeado, la pérdida de temperatura debido a la vaporización del permeado y fenómenos de polarización de la capa límite adyacente a la superficie de la membrana debido al efecto de la concentración y temperatura. Como un resultado de la separación selectiva y vaporización parcial del líquido a través de la membrana, un gradiente de concentración y temperatura se desarrolla en la capa límite que causan resistencias (Kreis y Górak, 2006).

2.6.2 Procesos híbridos

Lipnizki et al. (1999) presentaron una revisión detallada de un proceso híbrido de destilación con pervaporación. Ellos establecen que los procesos híbridos basados en PV ofrecen posibles soluciones para recuperar los compuestos orgánicos del agua (membranas hidrofílicas) o la separación de mezclas orgánicas (membranas organofílicas). El diseño más simple de un proceso híbrido es la integración de una unidad de PV al proceso. Por lo tanto, el uso de un proceso híbrido basado en pervaporación y destilación podría parecer ventajoso, ya que existe un ahorro de energía debido a la reducción de las necesidades térmicas y de presión. También hay un ahorro debido a la eliminación de solventes químicos que pueden afectar la calidad del producto deseado, lo cual conduce a una tecnología más limpia. Para optimizar los procesos híbridos, la unidad PV debe ser colocada en una posición tal que: (a) la fuerza impulsora trans-membranal alcanza un máximo, o bien (b) la pervaporación es capaz de lograr una separación que es imposible para los procesos convencionales. Esto podría lograrse en una de tres formas:

- a) PV se integra en el proceso de destilación para reducir el número de platos para procesar una corriente lateral de la columna de destilación.
- b) PV se coloca antes de la columna de destilación para diluir el azaotrópo antes de que entre a la columna de destilación.
- c) PV se utiliza como una etapa de pulido ya sea del producto del fondo o domo de la columna de destilación.

Por lo tanto, la integración de destilación reactiva con pervaporación (DR-PV) o permeación de vapor (DR-VP) en los procesos de esterificación, ofrece la oportunidad de

cambiar el equilibrio químico mediante la eliminación de agua. En la esterificación, la unidad de membrana se integra en una corriente de recirculación para eliminar el agua continuamente de la corriente. Este proceso híbrido ayuda a sobreponerse a las limitaciones del equilibrio químico del proceso y conduce a una mayor productividad. Además se puede utilizar el calor de reacción para aumentar la eficiencia del proceso de pervaporación, conduciendo a ahorros potenciales de energía y en consecuencia reduce los costos de operación del proceso global.

Aiouache y Goto (2003) incorporaron una membrana de zeolita en una columna de destilación reactiva (diámetro 5cm y altura 50cm) escala laboratorio para la esterificación de TAE. La membrana se insertó dentro del espacio anular de la columna y se conectó a una bomba de vacío. Se utilizaron bolsas (espesor 0.8cm y longitud 3cm) rellenas de resina Amberlyst-15 (0.43mm; 4.9 mol-H⁺/kg) como empaque catalítico para superar las limitaciones de la caída de presión y cualquier contacto entre la resina y la membrana tubular de zeolita, que es inestable en medio ácido. Se estudió el efecto de la presión, la concentración de las especies químicas en la alimentación y temperatura sobre el rendimiento de la membrana. Se observó que la reducción de la presión del lado del permeado hasta 0.4kPa tiene un efecto positivo en la pureza del permeado (superior al 99.9% fracción molar). Inferior a este valor, la separación es menos sensible a la presión del permeado. Además, la composición de TAE en el permeado fue insignificante. Por otro lado, para fracciones molares de H₂O superiores a 0.3 en la alimentación, el flux de masa total del permeado se hace constante. Para valores más bajos, el efecto de sitios ocupados y la contra difusión entre los componentes contribuye en los perfiles del flux de los otros componentes de reacción. La temperatura tuvo un efecto positivo sobre el coeficiente de permeación (Per_{H_2O}) del agua. Se observó que la energía de activación del H₂O fue superior con respecto a los otros componentes; mientras que el coeficiente de permeación de TAE (Per_{TAE}) es cero, debido a la insignificante permeación de esta especie.

Steinigeweg y Gmehling (2004) presentaron un concepto de proceso híbrido reactivo para la trans-esterificación de acetato de metilo y butanol para producir acetato de butilo y metanol mediante la combinación de destilación reactiva y pervaporación. Los aspectos termodinámicos de la mezcla cuaternaria se aproximaron con el modelo UNIQUAC-Dortmund, la reacción catalítica heterogénea con resina ácida (Amberlyst 15) se representó con el modelo pseudo-homogéneo. Se realizaron experimentos de pervaporación utilizando una membrana Pervap-2255 para la separación de una mezcla binaria metanol-acetato de

metilo, la cual se forma en la corriente de destilación. Por otro lado, se realizaron experimentos de destilación reactiva usando empaques catalíticos Katapak-S y Katapak-SP-11. Estudiaron importantes condiciones de operación (relación de reflujo y tasa de alimentación total). Finalmente, un nuevo proceso, destilación reactiva con pervaporación (DR-PV) se desarrolló e investigó por medio de estudios de simulación. Se mostró que la combinación de destilación reactiva con pervaporación es favorable porque se pueden lograr conversiones cerca de 100% con un tamaño razonable de la sección reactiva.

Kreis y Górak (2006) estudiaron un proceso de destilación con membrana para ilustrar la aplicación industrial de los procesos híbridos, utilizaron una mezcla modelo orgánica-acuosa no-ideal conformada por acetona, isopropanol y agua. La membrana hidrofílica se localizó en una corriente líquida lateral de la columna, la corriente permeada se retiró del proceso, mientras que la corriente no-permeada se recirculó hacia la columna debajo de la corriente lateral. Utilizaron módulos de membranas tipo lápiz de cuatro y diez fibras capilares, las cuales estaban compuestas de una capa interior activa de alcohol polivinílico (PVA). Las simulaciones para el proceso de membrana describieron satisfactoriamente los datos experimentales. Se presentó una comparación entre las diferentes complejidades del modelo de membrana. El análisis del proceso híbrido muestra la influencia de los parámetros operativos decisivos en el rendimiento del proceso y su potencial económico. Dependiendo de las propiedades termodinámicas de la mezcla, el proceso híbrido ofrece varias opciones de configuración con el fin de combinar módulos de membranas y columnas de destilación. Para la separación de mezclas con puntos de ebullición muy cercanos, la membrana se localiza en la corriente lateral para ayudar a la separación en la columna. En el caso de mezclas binarias no ideales que forman azeótropos, por ejemplo, la purificación de etanol o isopropanol, el propósito principal de la unidad de membrana es superar el punto azeotrópico del producto del domo.

Buchaly et al. (2007) estudiaron la aplicación de un proceso híbrido que combina una CDR con un módulo de membrana (MM) en la corriente de destilado. El sistema de reacción catalítico heterogéneo fue la esterificación de 1-propanol con ácido propiónico para producir *n*-propionato propilo y agua. El objetivo fue remover selectivamente el agua producida por la reacción en la corriente del destilado, sin introducir algún agente extractor. Estos autores estudiaron el modelamiento y la simulación del proceso, y discuten los puntos claves para la descripción teórica del proceso híbrido.

Arpornwichayop et al. (2008a) estudiaron un proceso híbrido de destilación reactiva con pervaporación para la síntesis de ter-amil éter etílico (TAEE) a partir de etanol (EtOH) y alcohol ter-amílico (TAA). Utilizaron un modelo cinético basado en el tipo de eterificación en fase líquida, un modelo de etapas de equilibrio para estudiar la destilación reactiva e implementaron en Aspen Plus un modelo de una unidad de pervaporación. Los resultados de la simulación de ambos procesos mostraron que cuando la unidad PV está incluida en el proceso de TAEE, la conversión de TAA aumenta, así como los valores de rendimiento y la selectividad del TAEE, debido a que el proceso de PV puede extraer más agua del proceso, las reacciones limitadas por el equilibrio químico se desplazan hacia el lado del producto, dando lugar a altos consumos de TAA y más generación de TAEE. Se observó que el destilado comprende principalmente isoamileno (IA) y una pequeña cantidad de EtOH y H₂O, mientras que la corriente del fondo consiste principalmente TAEE y H₂O con TAA y EtOH sin reaccionar.

Por otro lado, el efecto de la localización de la membrana en la corriente lateral mostró que cuando se cambia de ubicación de la etapa superior a la etapa más baja, la conversión del TAA aumenta mientras que la selectividad del TAEE disminuye. Estos resultados son más pronunciados cuando la ubicación de la corriente lateral está por debajo del punto de alimentación. Ello se debe a que la corriente lateral con mayor temperatura ayuda a que más agua puede penetrar a través de la membrana, y por consiguiente cambiar las reacciones hacia una conversión mayor. Sin embargo, debido a que mayor cantidad de agua penetra a través de la membrana, también ocurre la deshidratación del TAA, que afecta a su vez a la selectividad y el rendimiento de TAEE. Se observó que una localización óptima de la unidad de pervaporación se encuentra en la zona de reacción. El efecto de la velocidad de flujo de la corriente lateral mostró que conforme la fracción molar de agua se mantiene constante, independiente del caudal, la velocidad de permeación de agua que fluye a través de la membrana de pervaporación, que depende de la fracción molar, es constante.

Arpornwichanop et al. (2008b) realizaron estudios de simulación de la esterificación de *n*-acetato de butilo en una CDR utilizando ácido acético diluido como reactivo. Este enfoque ha recibido mucha atención, porque ahorra el costo de la materia prima. En este estudio, una columna de destilación convencional o una unidad de membrana de pervaporación se utilizan para purificar la alimentación antes de que se alimente a la CDR (proceso híbrido). Se

seleccionó una membrana hidrofílica de alcohol polivinílico (PVA) como unidad de pervaporación. Puesto que el producto de destilado de la CDR se compone principalmente de *n*-butanol y agua con un mínima cantidad de *n*-acetato de butilo, los cuales se pueden separar en fases acuosa y orgánica, se utilizó un decantador en el domo de la CDR. Se encontró que si la alimentación de ácido acético tiene una concentración inferior a 65% en peso, se requeriría una unidad de pre-tratamiento, tales como la destilación y pervaporación, lo cual conduce a una disminución de requerimiento de energía en la destilación reactiva. Por otro lado, utilizando ácido acético diluido (35% en peso) en el proceso híbrido *pervaporación-destilación reactiva* se requiere menor consumo de energía total, en comparación con el sistema de *destilación-destilación reactiva*. Esto es debido a que la unidad de pervaporación necesita menor consumo de energía respecto a una columna de destilación convencional.

Mihal et al. (2010) modelaron y simularon un sistema híbrido para el *n*-propionato de propilo (Buchaly et al. 2007; Mitkowski et al. 2008). Un primer enfoque fue considerar que la mayoría del agua presente en el líquido procedente del condensador, se elimina en el módulo de membrana, la corriente no-permeada se divide entonces en reflujo y destilado que puede ser recirculado en la corriente de alimentación de POH. En el segundo enfoque, el líquido procedente del condensador se divide en una parte de reflujo y destilado, el destilado se suministra al módulo de membrana, la corriente no-permeada deshidratada se recircula en la corriente de alimentación del POH.

Se encontró que el módulo de membrana disminuye la concentración de agua en la parte superior de la columna, sin embargo, no se afecta la concentración de agua y la temperatura en la sección de reacción de la columna. La recirculación tiene una influencia muy pequeña en la conversión y en la pureza del producto en ambas configuraciones. La principal diferencia está en la composición de la corriente de recirculación: configuración (1): 81.6% de POH, 13.3% de H₂O y 5.3% ProPro; configuración (2): 86.2% de POH, 6.9% de H₂O y 6.9% de ProPro. Para ambas configuraciones con recirculación, la alimentación de *n*-propanol fresco disminuye aproximadamente un 40%. El comportamiento dinámico del proceso mostró que un aumento o disminución del 30% de la tasa de flujo alimentado de ácido propiónico, causa cambios menores de aproximadamente 3% en la conversión de ácido propiónico. El fallo en la operación del vacío en el lado del permeado del módulo de membrana provoca acumulación de agua en la CDR.

Švandová y Markoš (2011) realizaron un análisis de estados estacionarios de un proceso combinado híbrido que consta de una columna de destilación reactiva, una unidad de pervaporación y una columna de destilación. El sistema de reacción utilizado fue la transesterificación catalítica heterogénea de butanol (BuOH) con acetato de metilo (AcMeO) para producir acetato de butilo (AcBuO) y metanol (MeOH). El proceso combinado híbrido mostró que es favorable, porque se pueden lograr conversiones cercanas al 100% con un tamaño razonable de la sección reactiva. Sin embargo, también es posible obtener un comportamiento muy complicado de los estados estacionarios. Tres estados estacionarios se estimaron con conversiones superiores al 98%; sin embargo, no todos los estados estacionarios predichos reunieron las condiciones permitidas (temperatura de operación máxima del catalizador de 393 K y 100% de conversión). En el estado estacionario superior estable, se alcanzó una conversión de 99,82%; sin embargo, la temperatura en la zona reactiva superó la temperatura de estabilidad térmica del catalizador (Amberlyst 15). El estado estacionario inferior estable, cumplió con la condición de temperatura máxima en la sección de reacción, sin embargo, no alcanzó la conversión (se logró 98,87%) establecida. El estado estacionario intermedio alcanzó una conversión cerca de 100% (99,82%) y al mismo tiempo cumplió con la condición de temperatura en la sección de reactiva, sin embargo, este estado estacionario es inestable. De estos resultados se deduce que si para el diseño de un sistema tan complicado un software no es capaz de realizar un análisis complejo de los estado estacionarios, existe un riesgo potencial de que sólo un estado estacionario satisfaga los parámetros especificados, sin embargo, puede ser que ese estado estacionario no sea estable.

2.6.3 Modelado de los procesos con membrana

Con el fin de simular un proceso híbrido, DR-PV o DR-VP, se requiere información de los modelos pertinentes para la columna de destilación reactiva, membrana y periféricas (hervidor, condensador, intercambiador de calor, bombas, etc.), los cuales se interconectan para simular el proceso híbrido completo. El transporte de los componentes dentro de la membrana es un fenómeno complejo con múltiples interacciones entre los componentes y los componentes con los sitios de membrana. El flux del componente i , J_i , en la membrana, se expresa como:

$$J_i = P_{i,Memb} \cdot \delta_{Memb} \cdot \Delta DF_{i,Memb} \quad (2.6.1)$$

Dos parámetros principales caracterizan los procesos de separación por membrana: la permeabilidad de la membrana (coeficiente de permeabilidad $P_{i,Memb}$) y la selectividad de la

membrana α_{ij} . La permeabilidad de membrana, $P_{i,Memb}$, se define por Koros et al. (1996) como el flujo de permeado $J_{i,Memb}$ por unidad de fuerza impulsora transmembranal, $\Delta DF_{i,Memb}$, por unidad de espesor de membrana δ_{Memb} .

$$P_{i,Memb} \equiv \frac{J_{i,Memb}}{\Delta DF_{i,Memb} \cdot \delta_{Memb}} \quad (2.6.2)$$

En general, el espesor de la capa activa de la membrana no es conocido; para sobreponerse a esta limitación se introduce el término de permeación, el cual se define como:

$$Q_{i,Memb} \equiv \frac{J_{i,Memb}}{\Delta DF_{i,Memb}} = P_{i,Memb} \cdot \delta_{Memb} \quad (2.6.3)$$

La selectividad de una membrana, α_{ij} , caracteriza la capacidad de separar dos componentes diferentes (i y j) de una mezcla. La selectividad se define como la relación de permeabilidades de la membrana o permeación (Wijmans, 2003):

$$\alpha_{ij} = \frac{Q_{i,Memb}}{Q_{j,Memb}} \quad (2.6.4)$$

Se han publicado diferentes modelados para calcular la permeación de membrana de cada componente (Kreis y Górak, 2006, ver Tabla 2.6.1).

Tabla 2.6.1 Modelos de permeación (Kreis y Górak, 2006)

Modelo de transporte de masa	Permeación, Q	Fuerza motriz
Método corto	Q_i^0	constante
Arrhenius	$Q_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right)$	Temperatura
Mayer-Blumenroth	$\frac{\tilde{D}(T)}{\tilde{\gamma}_i}$	actividades
Hommerich	$A_i^* \frac{b_i(T) \cdot a_i^F}{1 + b_i(T) \cdot a_i^F} \cdot \frac{1}{\bar{a}_i}$	actividades
Sorción/difusión	$\frac{\bar{c}_i(T) \cdot \bar{D}_i(T)}{\bar{f}_i} \cdot \frac{1}{\delta_M}$	fugacidades

Entre ellos, se encuentran los métodos cortos con permeación constante, el modelo tipo Arrhenius para calcular la permeación en función de la temperatura y los modelos extendidos de Hommerich, 1998; Meyer-Blumenroth, 1989; así como el modelo de sorción-difusión de Stefan-Maxwel (Krishna y Wesselingh, 1997). Estos enfoques se han implementado para

calcular la permeación de membranas de zeolitas inorgánicas o vítreas y membranas poliméricas hinchadas.

Aiouache y Goto (2003) aplicaron el modelo de sorción-difusión de Stefan-Maxwell para estimar el flux del componente i , J_i , en una membrana de zeolita (sistema ter-amil éter etílico (TAEE)-etanol-alcohol teramilco (TAA)).

$$J_i = K_{per,i} (a_{i,0} P_i^{sat} - x_{i,p} P_P^{tot}) \quad (2.6.5)$$

La estimación de los coeficientes de actividad se realizó mediante el método UNIFAC modificado de Gmehling, Li, y Schiller (1993). El factor de separación del componente i en H₂O se expresó como:

$$\alpha = \frac{y_{p,H_2O} / y_{P,i}}{x_{H_2O,0} / x_{i,0}} \quad (2.6.6)$$

Shah et al. (2002) mencionan que la ecuación del flux de masa (2.6.5) que obedece al modelo de sorción-difusión es precisa para especies de alta polaridad, tales como H₂O, debido a las fuertes interacciones iónicas. Sin embargo, su aplicación a los alcoholes no es tan confiable debido a que su difusión puede ser parcialmente afectada por el tamizado parcial de los sitios no-zeolíticos. Entonces, la ecuación. (4) se puede reducir a:

$$J_i = Per_i(T) \cdot a_{i,0} \quad (2.6.7)$$

donde el coeficiente de permeación, Per_i , esta definido como:

$$Per_i = K_{per,i} P_i^{sat} \quad (2.6.8)$$

Kreis y Górak (2006) encontraron que el modelo de Meyer-Blumenroth (MB) aproximó adecuadamente los valores experimentales de permeación de una mezcla binaria (isopropanol y agua) y ternaria (isopropanol -agua-acetona) en un módulo de membrana escala laboratorio compuesta de capilares con recubrimiento interno de alcohol polivinílico, APV de WhiteFox Technologies Ltd; todos los efectos de las no ideales fueron tomados en cuenta. Por otro lado, para tomar en cuenta los efectos de las no idealidades y la resistencia a la transferencia de masa sobre el rendimiento de un módulo de membrana escala piloto, utilizaron el término de eficiencia de módulo (Sommer, 2003), que se define como la relación de flux real respecto a una condición ideal:

$$S_{modulo} = \frac{J_{real}}{J_{ideal}} \quad (2.6.9)$$

Buchaly et al. (2007) realizaron experimentos de permeación de vapor (VP) en un módulo de membrana plana escala planta piloto. La eficiencia de separación se determinó con la ayuda de experimentos a diferentes concentraciones y flujos másico de una mezcla binaria de 1-Propanol/H₂O. La membrana hidrofílica utilizada fue del tipo polimérica (Sulzer PervapTM 2201-D) con una capa activa de alcohol polivinílico y una capa de poliacrilonitrilo como soporte para aumentar la resistencia mecánica, el área efectiva (A_{Mem}) fue de 0.5m². Observaron una fuerte influencia de la concentración de alimentación sobre la eficiencia de separación. Para calcular el transporte de masa trans-membranal J_i , se desarrolló una correlación empírica en base a la teoría de solución-difusión, la cual es función del factor de permeación y de la fracción masa de agua en la corriente de alimentación elevada a una constante “A”, así como de la fuerza motriz transmembranal de presiones:

$$J_i = Q_i^0 w_{i,Feed}^A (p_{i,Feed} - p_{i,perm}) \quad (2.6.10)$$

Arpornwichanop et al. (2008b) estimaron la permeabilidad de agua y ácido acético usando el modelo tipo Arrhenius, proponen utilizar una membrana hidrofílica de alcohol polivinílico (APV):

$$P_w = \exp\left(-0.8961 - \frac{770.02}{T}\right) \quad (2.6.11)$$

$$P_{ACACT} = \exp\left(-3.7077 - \frac{426.69}{T}\right) \quad (2.6.12)$$

Mihal et al. (2010) utilizan un modelo de difusión para el modelado del flux de componentes transmembranal en la unidad de pervaporación. El flujo de componente unidimensional a través de la membrana (J_i) se calculó según la siguiente ecuación:

$$J_i = \frac{P_i}{\bar{\gamma}_{M,i}} (a_i^F - a_i^P) \quad (2.6.13)$$

La permeabilidad de un componente a través de la membrana (P_i) se aproximó con el modelo de Arrhenius:

$$P_i = P_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T_R}\right)\right) \quad (2.6.14)$$

La fuerza motriz a través de la membrana se expresa por la diferencia de las actividades entre el lado de alimentación (a_i^F) y el lado del permeado (a_i^P). El coeficiente de actividad media de la membrana ($\bar{\gamma}_{M,i}$) se calcula de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\bar{\gamma}_{M,i} = \sqrt{\gamma_{M,i}^F \gamma_{M,i}^P} \quad (2.6.15)$$

$$\gamma_{M,i}^F = \exp\left(B_i^0 \left(1 - \sum_{j=1}^N B_{ij} a_j^F\right)\right) \quad (2.6.16)$$

$$\gamma_{M,i}^P = \exp\left(B_i^0 \left(1 - \sum_{j=1}^N B_{ij} a_j^P\right)\right) \quad (2.6.17)$$

Los parámetros E_i , P_i^0 , B_i^0 , B_{ij} son característicos de la membrana de pervaporación Pervap 2201-D.

En el presente capítulo se revisaron trabajos experimentales referentes al diseño de empaques catalíticos, hidráulica, aspectos de transferencia de masa, cinética, termodinámica, modelado y simulación, así como estudios experimentales de la síntesis de varios ésteres vía columna de destilación reactiva convencional, acoplado un módulo de membrana (proceso híbrido) y acoplado un decantador-LL en la corriente destilado (Destilación reactiva heterogénea).

De la misma forma se citaron los diferentes trabajos que se han publicado respecto a la síntesis de *n*-ProPro en una CDR (convencional, híbrida y heterogénea), todos ellos publicados por “Department of Biochemical and Chemical Engineering, Laboratory of Fluid Separations, TU Dortmund, Germany”, algunos de estos trabajos se realizaron en colaboración con otras universidades, entre ellas la UAM-I, a través de estancias de investigación. Por lo tanto, es oportuno hacer un resumen sobre los trabajos previamente publicados, esto con el fin de establecer los objetivos y contribuciones del presente trabajo.

En primer lugar el modelo NEQ del proceso de destilación reactiva fue desarrollado por Górák y Hoffmann (2001, 2004) para la síntesis de acetato de metilo. Posteriormente Klóker et al. (2005) implementaron y validaron el modelo NEQ para los procesos de acetato de etilo, acetato de hexilo y TAME, así como para el proceso de la síntesis del hexanoato de octilo a través de extracción reactiva. La estructura del simulador se elaboró de tal manera que los diferentes sub-modelos (hervidor, condensador, decantador, membrana, etc.) están conectados en la hoja de simulación de ACM, lo que resulta en un alto grado de flexibilidad, especialmente con respecto a la configuración de la columna. Buchaly et al. (2007) adaptaron el modelo NEQ para la síntesis de propionato de propilo, realizaron estudios experimentales

de la termodinámica y de la cinética del proceso para incorporar esta información al modelo. A partir de la información generada por el modelo se construyó la CDR de 5cm de diámetro con las siguientes características: en las zonas de despojo (0.5m) y enriquecimiento (2.4m) se utilizó empaque Sulzer-BX y en la zona reactiva (2.6m) se utilizó empaque reactivo Katapak-SP 11, la columna se operó con una carga de alimentación de 2.0 kg/h.

Posteriormente, con base en la experiencia adquirida en la operación de la columna, se aumentó la carga total de alimentación de reactivos a 4 kg/h y con estudios de simulación se re-ajustaron las alturas de las diferentes zonas de la CDR, a partir de esta etapa comencé mi estancia de investigación. Las nuevas dimensiones de la CDR fueron: en las zonas de despojo (1.0m) y enriquecimiento (2.4m) se utilizó empaque Sulzer-BX y en la zona reactiva (2.16m) se utilizó empaque katapak-SP 11, la carga de alimentación a la columna fue de 3.0 y 4.0 kg/h. Los resultados experimentales y validación del modelo de la nueva configuración forman parte de los resultados de la presente tesis.

Por otro lado, el modelo de la membrana del proceso de permeación de vapor fue desarrollado por Kreis y Górak (2006) y se aplicó para destilación híbrida del sistema acetona/etanol/agua. Posteriormente, Buchaly et al. (2007) realizaron los experimentos para determinar los diferentes parámetros del modelo de la membrana para el sistema *n*-POH/agua/*n*-ProPro. El modelo fue validado con datos experimentales de laboratorio y escala piloto. Una vez validados los modelos de la membrana y el modelo de la CDR, con la nueva configuración, se acoplaron y se procedió a desarrollar una estrategia experimental para validar el modelo de la CDR híbrida (resultados reportados en la presente tesis).

Por último, se procedió a validar la CDR heterogénea, en esta etapa se instaló un decantador vertical líquido-líquido en el domo de la columna. Se realizaron estudios de ELL del subsistema *n*-propanol/agua/ProPro, y se desarrolló una metodología para operar la columna en estado estable y validar el modelo, los resultados generados de esta investigación se presentaron en el Congreso “GPE-EPIC 2009” (Altman et al., 2009) y forman parte de esta tesis, terminando hasta aquí mi estancia de investigación doctoral en la Universidad de Dortmund. Posteriormente, se publicó un artículo con más detalles sobre la CDR heterogénea (Altman et al., 2010) y en el 2011 se publicó un segundo artículo (Keller et al., 2011) de la CDR heterogénea utilizando un decantador horizontal que se sugirió con base a los resultados obtenidos previamente.

Por consiguiente, sí se pretende utilizar modelos matemáticos como una herramienta para tomar decisiones de operación, éstos deben ser validados con datos experimentales. Para validar cualquier modelo es necesario medir los perfiles de composición y temperatura a lo largo de la columna para asegurar su predicción bajo diferentes condiciones de operación. Los datos de “*composición de producto de destilado y fondos*” no son suficientes para validar un modelo de la CDR (Taylor, 2006).

Por lo tanto, la información que se reporta en la presente tesis aspira a contribuir al conocimiento de la operación de una CDR escala planta piloto en configuración convencional, híbrida y heterogénea. En la tesis se reportan las estrategias experimentales que se implementaron para operar en estado estable la CDR en las tres configuraciones, el fin último fue obtener los perfiles de composición y temperatura a lo largo de la columna para validar un modelo de no-equilibrio (NEQ) de la CDR y sus periferias, lo cual no es una tarea fácil, ni mucho menos trivial, debido a que se tienen que acoplar unidades de operación con recirculación de corrientes en presencia de reacción-separación simultánea y la integración de unidades de proceso, que conlleva a fuertes interacciones de materia y energía que puede provocar que el proceso nunca alcance el estado estable de operación.

En vista de las consideraciones expuestas, en la siguiente sección se presentaran los objetivos de la presente tesis.

Capítulo 3

Objetivos de la Presente Investigación

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

El objetivo es generar y estudiar datos experimentales de la síntesis de la esterificación de *n*-propionato de propilo a partir *n*-propanol y ácido propiónico en una columna de destilación reactiva escala planta piloto. La meta principal es validar el modelo de no-equilibrio (NEQ) de la CDR y sus periferias en tres configuraciones: a) destilación reactiva convencional; b) destilación reactiva acoplando un *módulo de membrana* en la corriente de destilado para recircular la fase no permeada en la corriente de alimentación de *n*-propanol; y c) destilación reactiva acoplando un *decantador* líquido-líquido en la corriente del condensado para remover la fase acuosa.

Para alcanzar el objetivo general de la presente investigación se plantean los siguientes objetivos particulares.

3.2 Objetivos particulares

- Estudiar experimentalmente la síntesis de *n*-ProPro en una *columna de destilación reactiva convencional* en función de variables operacionales para la generación de datos experimentales sujetos a diferentes condiciones de operación. Los datos experimentales se utilizarán para validar la capacidad de predicción del modelo de NEQ. Se estudiará la influencia de los parámetros: relación de reflujo, (RR); relación de alimentación molar de reactivos, (FR), carga o alimentación total de reactivos, (TF) y relación de destilado-alimentación, $(D/F)_{\text{masa}}$ sobre la conversión de reactivos en estado estable, la tasa de producción y pureza de los productos del domo y fondo de la CDR. Los perfiles de composición y temperatura a lo largo de la CDR servirán para validar el modelo NEQ.
- Estudiar experimentalmente la síntesis de ProPro en una columna de destilación reactiva acoplando un *módulo de membrana inorgánica hidrofílica* en la corriente del destilado, ambas unidades son de tamaño planta piloto. Se pretende recuperar y, posteriormente, recircular el POH obtenido de la corriente no-permeada en la corriente de alimentación de *n*-propanol. Asimismo, la corriente permeada con

alto contenido de agua proveniente de la reacción de esterificación se retirará del proceso. El fin último es obtener un experimento que alcance el estado estable de operación, considerando la recirculación de la corriente no-permeada hacia la alimentación de n-POH, y validar el modelo NEQ de la CDR con un módulo de membrana (CDR-MM) implementado en ACMTM.

- Estudiar experimentalmente la síntesis de ProPro en una columna de destilación reactiva acoplando un *decantador-LL* en la corriente del destilado. El objetivo de estos experimentos es recuperar el *n*-propanol sin reaccionar de la corriente del condensado, por medio de un decantador líquido-líquido sin la incorporación de un agente extractivo. La meta principal es obtener un experimento que alcance el estado estable y poder validar el modelo NEQ de la CDR con un decantador-LL (CDR-decantador-LL) implementado en ACMTM.

El conjunto de experimentos se diseñaron en función de las siguientes variables operacionales de la columna: relación de reflujo (RR), relación de alimentación molar de ambos reactivos (FR), carga o alimentación total de reactivos (TF), relación masa de flujo de destilado-alimentación de reactivos $(D/F)_{\text{masa}}$ y calor suministrado al hervidor (Q). Se estudio la influencia de estas variables sobre la conversión de reactivos, tasa de producción y pureza de las corrientes de los productos del domo y fondo, así como los perfiles de composición y temperatura a lo largo de la CDR. También se observó el comportamiento de los flujos másico de entrada y salida de la columna, así como la formación de dos fases en el decantador líquido-líquido; así mismo se reporta el comportamiento de la columna en función del tiempo de operación, desde el arranque, operación estable y paro del proceso. Con ello se pretende reducir el tiempo del desarrollo del proceso, los costos de operación y el escalamiento a nivel industrial. La CDR está instalada en la Universidad Técnica de Dortmund (UTD), Alemania en el departamento de Procesos de Separación de Fluidos.

Capítulo 4

Materiales y Métodos

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Estructura de la columna de destilación reactiva escala piloto Columna

La columna está construida de vidrio, tiene 50 mm de diámetro interno y 5.5 m de altura, y está conformada por seis secciones. En la Figura 4.1.1 se muestra el esquema de proceso de la columna con sus periféricos, lazos de control y elementos de medición. Empezando de abajo hacia arriba, las secciones (1) y (2) son de despojo (stripping) están rellenas de empaque no catalítico tipo *SULZER-BX*; cada sección mide 0.49 y 0.50 m de altura, equivalente a 12 etapas teóricas cada una. Esta actúa como una zona de seguridad para evitar que se alcance la temperatura máxima de operación del catalizador (120 °C Amberlystr 46) y se dañe la resina. Las secciones (3) y (4) son catalíticas y están rellenas de empaque *KATAPAK-SP-11*, cada sección mide 1.078 m equivalente a 8 etapas teóricas cada una. Las secciones (5) y (6) son de enriquecimiento, están rellenas de empaque no catalítico *SULZER-BX*, y cada una miden 1.19 m, equivalentes a 32 etapas teóricas cada una, respectivamente. La parte superior de la columna, sirve para enriquecer el destilado con una mezcla binaria 1-propanol/water muy cercana al punto azeotrópico, de esta forma se asegura que el *n*-propionato de propilo se retire por el fondo de la columna.

Entre cada sección hay redistribuidores de flujo y medidores de temperatura (termopares PT-100), de donde se toman muestras de composición y temperatura para obtener los perfiles de dichas variables a lo largo de la columna. La columna está completamente aislada con dos envolventes de fibra de vidrio, el primer envolvente está en contacto directo con la pared exterior de la columna de vidrio, en la parte exterior de esta envolvente se encuentra enrollada en cada sección una resistencia de calentamiento para evitar pérdidas de calor hacia el exterior. Por último, se encuentra la segunda envolvente que cubre a las resistencias de calentamiento, el grosor total del sistema de aislamiento es de aproximadamente 12 cm de espesor.

Domo y sección de enriquecimiento de la columna

La parte del domo de la columna (Figura 4.1.1) esta conformada por dos condensadores, un intercambiador de calor, una balanza analítica (WISA-242) con un recipiente recolector, dos bombas de diafragma, un medidor de flujo tipo *coriolis* (corriente de reflujo) y un recipiente de almacenamiento que se encuentra sobre una balanza industrial (WISA-241).

El funcionamiento es el siguiente. El vapor que sale del domo de la columna es condensado totalmente por el condensador TH-271, el líquido condensado se acumula en el recipiente recolector que se encuentra sobre la balanza WISA-242, cuando la cantidad de masa sobrepasa el valor de consigna establecido, las bombas PU-261 y PU-262 comienzan a succionar el líquido en exceso, una parte la recirculan como corriente de reflujo y la otra como producto de destilado. El flujo másico de la corriente de reflujo se cuantifica por el medidor de flujo tipo *coriolis* FI-222; el flujo de destilado (FI-221) se mide por la cantidad de materia que llega al recipiente de almacenamiento que está sobre la balanza industrial (WISA-241). El condensador TH-273 es un condensador de seguridad, que sirve para capturar los vapores que no fueron condensados en el primer condensador, además de que cuenta con trampas de enfriamiento para cuando la columna trabaja a presiones inferiores a la atmosférica (sistema no empleado en este proceso). Por otro lado, la corriente de reflujo antes de regresar a la columna debe de calentarse muy cerca a la temperatura del domo de la columna, para lo cual se utiliza el intercambiador de calor TH-272.

El sistema de control para el reflujo y el destilado es de tipo cascada, el sistema de control industrial o PLC (Controlador Lógico Programable, por sus siglas en inglés) cuenta con dos esquemas de control tipo cascada A y B, en el esquema de control (A) el control maestro o primario corresponde a la corriente de reflujo, el control secundario corresponde a la corriente de destilado. El esquema de control (B) es completamente lo opuesto al esquema A. En los experimentos realizados sólo empleó el esquema de control tipo A.

Sistema de alimentación

En las secciones de la columna (2), (3) y (4) hay puertos de alimentación, de los cuales sólo se utilizaron en los experimentos el (3) y (4). El puerto (4) se usó para la alimentación del *n*-propanol y el puerto (3) la alimentación del ácido propiónico; cada corriente de alimentación cuenta con intercambiadores de calor para calentar los fluidos cerca de su punto de ebullición (TH-471 y TH-571, respectivamente). Los sistemas de medición de las corrientes de alimentación consisten de una balanza (WICSA-441 y WICSA-541), dos bombas de diafragma con regulación de frecuencia de 0 a 100 % (PU-461 y PU-561) y dos registrador electrónico de flujo másico (FI-421 y FI-521) conectados al PLC.

Fondo de la columna

La parte del fondo de la columna (Figura 4.1.1) consiste de un tubo tipo “U” de aproximadamente 0.5 m. de altura, donde se encuentra el evaporador y el sistema de enfriamiento de emergencia; en la rama izquierda de este tubo corre el líquido que va descendiendo de la primera sección empacada, pasa por el evaporador en donde se vaporiza la mezcla líquida, el vapor producido corre por la rama derecha y se introduce por un costado de la columna, justo arriba del espejo del nivel de la fase líquida. El fluido de calentamiento del evaporador es aceite de silicón, el vapor es generado por tres resistencias de calentamiento de 2 kilowatts cada una, el fluido de enfriamiento es agua a 8 °C. El valor de consigna del calor necesario para calentar y vaporizar la mezcla líquida en el fondo, se establece en el sistema de control en porcentaje que va de 0 a 100 %. El sistema de enfriamiento de emergencia trabaja en abierto-cerrado total y se utiliza cuando se quiere parar el proceso o cuando se necesita suspender el proceso por algún mal funcionamiento de la columna.

En el costado opuesto de la entrada del vapor, un poco más abajo, se localiza la salida del producto del fondo. Esta salida es la que regula el nivel del líquido en el evaporador. El producto del fondo se enfría por medio de un intercambiador de calor de un tubo y coraza que se encuentra en la salida de esta corriente. Para cuantificar la corriente de producto del fondo la columna cuenta con un recipiente recolector sobre una balanza analítica (WISA-342), una bomba de diafragma y un tanque de almacenamiento que se encuentra sobre una balanza industrial (WISA-341). El sistema trabaja de la siguiente forma. La mezcla de líquido enfriada pasa al recipiente amortiguador que se encuentra encima de la balanza analítica, la balanza analítica y la bomba de diafragma están conectadas al sistema de control, cuando la cantidad de masa en el recipiente amortiguador pasa el valor de consigna, la bomba de diafragma empieza a bombear el fluido hacia el tanque de almacenamiento que se encuentra sobre la balanza industrial, al llegar el líquido al tanque de almacenamiento se cuantifica su flujo másico que se registra en el sistema de medición (FI-321).

Algo muy importante de remarcar en el fondo de la columna es el suministro de gas nitrógeno. Se tienen tres corrientes, las marcadas con las etiquetas FI-322 y 323 que entran en la parte del fondo de la columna y la FI-324 que entra en la parte del domo de la columna. La FI-322 cumplen la función de evitar vacío en el recipiente recolector de la balanza WISA-342 por la succión del bombeo de la bomba, la otra función que cumple es introducir una corriente de gas nitrógeno para mantener una atmósfera inerte, que a su vez le da también estabilidad al

comportamiento de la caída de presión a lo largo de la columna junto con la corriente FI-324. Por otro lado, las corrientes FI-322 y 323 juntas cumplen la función de forzar al vapor producido para que suba por la columna y evitar que salga por la salida del producto, ambas corrientes también cumplen la función de mantener el nivel del líquido estable en el fondo de la columna.

Sistema de control

El sistema de control consiste de un PLC que está enlazado a una interfase en una computadora, donde el operador activa o desactiva los comandos del controlador (ver Figura 4.1.2).

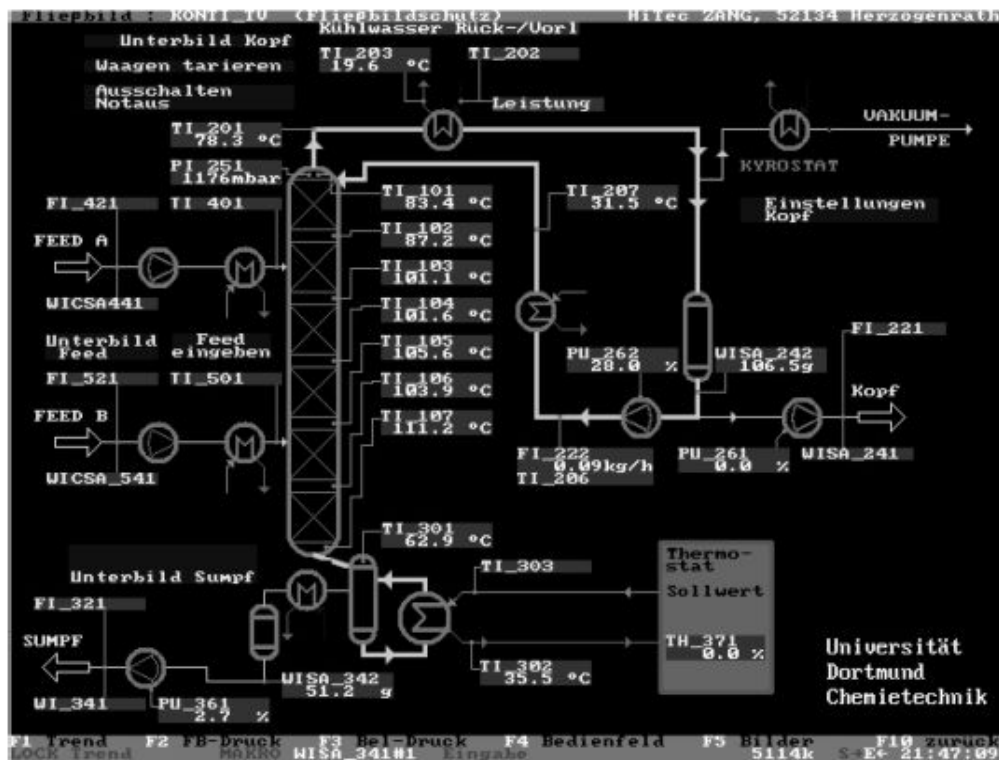


Figura 4.2.1 Sistema de control del procesos (Labvision,Hitech Zang).

El PLC tiene 14 lazos de control PID, el lazo de control 1 es para la balanza (WISA-342) del producto del fondo. Los lazos de control 2, 3 y 4 son para la balanza del destilado (WISA-242), bomba de reflujo (PU-262) y bomba de destilado (PU-261), respectivamente; juntos trabajan para formar el control en cascada del domo de la columna (esquema de control A); el lazo de control 5 es para suministro de calor en el hervidor; los lazos de control 6, 7 y 8 son para el esquema de control B del domo de la columna (no utilizados); los lazos de control 9,

10, 11, 12, 13, 14, son para las resistencias de calentamiento del aislamiento térmico de la columna (no utilizados durante los experimentos realizados).

El sistema de control está compuesto por 9 canales de *puerto serial* en donde están conectadas las dos balanzas WISA-242 y 342, y las cuatro balanzas industriales WISA-241, 341 y WICSA-441 y 541. Ocho puertos de *entrada analógicos* en donde están conectados los siguientes elementos de medición, medidor de flujo (FI-223) del agua de enfriamiento del condensador TH-271, indicador analógico de presión de vacío (PISC⁺A⁺-251), medidor analógico de presión diferencial (PDIS⁺A⁺-252), medidor analógico de presión diferencial del fondo de la columna (PDS⁺A⁺-351), los medidores de flujo tipo *coriolis* (FI-224, FI-222, FI-324, FI-323, FI-322 y la bomba centrífuga PU-262). Ocho puertos de salida analógica, de los cuales se usan solamente cuatro, uno para el producto del fondo (PU-361), dos para el producto del destilado (PU-261) y la corriente de reflujo (PU-262) y el cuarto para las resistencias de calentamiento del sistema de evaporación (TH-371). Treinta y dos canales para los medidores de temperatura PT-100. Ocho entradas y salidas digitales para las mantillas o resistencias de calentamiento del sistema de aislamiento térmico.

4.2 Procedimientos para el arranque, operación en estado estable y paro de la CDR

En este apartado se informa sobre la estrategia y metodología que se emplea para el arranque, operación de la columna en condición estable y paro del proceso.

Arranque

El protocolo de arranque de la columna es el siguiente. El primer paso es abrir las válvulas del sistema de enfriamiento de emergencia (Emergency cooling), que son la válvula del sistema de aire comprimido, válvula de agua de enfriamiento (cooling water) y válvula de solución de enfriamiento (cooling brine), ubicadas en la parte del fondo de la columna del lado derecho de la Figura 4.1.1. Esto es para que en cualquier momento de emergencia que se necesite suspender la operación de la columna, solamente se activa el interruptor del sistema de enfriamiento ubicado en el tablero del operador. La planta piloto cuenta con un sistema de ventilación a lo largo de toda la columna, que se activa para extraer todos los vapores de los solventes y mantener una atmósfera saludable.

A continuación se abren las válvulas del suministro de gas nitrógeno, se prosigue con el encendido de las partes del domo, como se describe a continuación. Se enciende el

condensador TH-273 (criostato de emergencia), el condensador TH-271 está trabajando desde que se abrió la válvula del sistema de agua de enfriamiento; en seguida se enciende el sistema de medición de la corriente de destilado (WISA-242 y 241; FI-221) y también se enciende el intercambiador de calor de la corriente del reflujo (TH-272); las bombas PU-262 y PU-261 junto con el valor de consigna de la temperatura del reflujo, TI-207, se activan más tarde en el sistema de control.

Una vez que se ha encendido las partes del domo de la columna, se prosigue a encender las partes que conforman el fondo de la columna, para ello se enciende el equipo de medición de la corriente del producto del fondo (WISA-341, WISA-342 y FI-321), la bomba PU-361 aún no se prende. Éstas se encienden desde el sistema de control, el condensador que está a la salida de la corriente del producto del fondo está trabajando desde el momento que se abrió la válvula del agua de enfriamiento.

El siguiente paso es encender el evaporador, el suministro de calor se establece y regula en el sistema de control, para lo cual se enciende el sistema de control que está enlazado a la computadora en donde se visualizan los valores de los elementos de medición de todo el proceso, como son: flujo, temperatura, presión y nivel (Figuras 4.2.1).

El operador puede observar los valores de las variables de proceso en forma de esquema o en formato de gráficas. Para establecer el suministro de calor se introduce el valor de consigna en el controlador número 5, se observará como la temperatura de la mezcla del fondo empieza a incrementarse (TI-301), a partir de este momento hay que esperar hasta que el vapor empiece a subir por la columna, cuando el vapor ya está dentro de la columna, se encienden los termostato TH-471 y TH-571 para que vayan calentando los reactivos que están estancados en las líneas de alimentación (80 a 89 °C).

Mientras se espera a que el vapor entre en el fondo de la columna, se puede empezar a dar de alta las variables que se necesitarán para que trabajen los demás sistemas de control. WICSA-441 y WICSA-541, para los flujos de alimentación del reactivo A y B, respectivamente; WISA-241 y WISA-341, para conocer cuánto producto del domo y fondo se está obteniendo, respectivamente; TI-207 temperatura de la corriente del reflujo; SETTI-207, valor de consigna de la temperatura de la corriente de reflujo, que por lo general se inicia con un valor de 65 °C y posteriormente se incrementa a 85 °C; WISA-342, para mantener

constante la cantidad de materia en el recipiente amortiguador en el producto del fondo, control número (1); WISA-242, para mantener constante la cantidad de materia en el recipiente amortiguador en el producto del domo, control número (2); Reflujo (FI-222) junto con las bombas PU-261 y PU-262, para la relación de reflujo-destilado, controles número (2), (3) y (4) (esquema de control A).

Cuando el vapor está dentro de la columna la temperatura del elemento de medición TI-107 empieza a registrar un aumento; en ese punto se inicia el suministro de reactivos, para lo cual se ajusta el valor de consigna en el sistema de alimentación. Se observará entonces como las bombas PU-461 y PU-561 comienzan a bombear y en las balanzas WICSA-441 y 541 registran la pérdida de peso por unidad de tiempo en forma de flujo másico.

Al comenzar a suministrar reactivos a la columna, por lo general ocasionará que fluya el líquido en exceso por la salida del producto del fondo. Es muy importante estar pendiente de que la cantidad de materia en el recipiente amortiguador de la balanza WISA-342, no exceda el valor de consigna porque ocasionaría que el nivel del líquido en el fondo se incremente y esto provocaría presión de vacío en el fondo, impidiendo que la bomba PU-361 pueda bombear el producto hacia el tanque recolector. Para evitar esto, se incrementa la frecuencia de bombeo manualmente hasta que el nivel de líquido disminuya a su valor de consigna (70 g), cuando la cantidad de materia ha disminuido a un valor de consigna, nuevamente se reduce la frecuencia del bombeo. Este procedimiento se repite de dos a tres veces, lo cual permite establecer en qué rango de frecuencia la bomba debe trabajar. Una vez que se ha encontrado la frecuencia con la que va a trabajar la bomba, entonces se activa el sistema de control número (1) para que la bomba trabaje automáticamente.

El siguiente paso es esperar a que el vapor llegue hasta el domo de la columna y que aparezca la primera corriente de condensado. Nuevamente el operador sabe en que posición se encuentra el vapor por los cambios de temperatura que se van registrando en el sistema de control; cuando aparece la primera corriente de condensado, ésta corre hacia el recipiente amortiguador que está en la balanza WISA-242, en este momento se activa el control número (2) con un valor de consigna de 70 g; también se activan los controladores (3) y (4) que corresponden al sistema de control en cascada para controlar las corrientes de reflujo y destilado, para lo cual se introduce el valor de consigna de la corriente de reflujo en el controlador número (4) que es el controlador maestro o controlador de la variable principal,

compara el valor real (elemento de medición FI-222) con el valor de consigna, dependiendo de la diferencia entre los valores, el controlador manda la señal para que el elemento final de control, bomba PU-262 incremente, disminuya o mantenga constante el bombeo. Cuando el controlador maestro ha alcanzado el valor de consigna, ahora le manda la señal al controlador secundario (control número, 3) para que el exceso lo retire como corriente del producto de destilado, por medio del elemento final de control, bomba PU-261. De esta manera, la cantidad de masa en el recipiente amortiguador de la balanza WISA-242 siempre estará en su valor de consigna que es de 70 g (controlador número 2).

Por último, se re-ajusta el valor de consigna de la temperatura de la corriente de reflujo a 85 °C (TI-207) que corresponde de 1 a 2 grados centígrados de diferencia de la temperatura de ebullición de la mezcla.

Si se presenta algo erróneo en la secuencia de pasos después de que se prende el sistema de evaporación, hay que activar la válvula del sistema de emergencia de enfriamiento y cambiar el valor de consigna del evaporador a 0.0 %; con esto se suspende momentáneamente el avance del proceso de reacción-separación en la columna. Una vez que se repara la falla, se desactiva la válvula del sistema de emergencia de enfriamiento y se re-ajusta nuevamente el valor de consigna del porcentaje de calor en el evaporador. Si no hubo necesidad de interrumpir el proceso de arranque, entonces solo queda observar el comportamiento de la columna hasta que alcance el estado estable.

Operación en estado estable

Cuando los valores de los diferentes elementos de medición de temperatura, flujo másico y presión están alcanzando la meseta del estado estable (aproximadamente después de 5 a 6 horas del arranque), se empieza a evaluar el comportamiento de la columna a partir de los balances de materia total y por componente.

Para determinar la existencia de la operación en estado estable de la columna, se tienen que cumplir tres requerimientos: (a) los valores de las temperaturas a lo largo de la columna en función del tiempo no deben estar variando alrededor de un margen de $\pm 0.25^{\circ}\text{C}$, (b) los flujos másico de las dos corrientes de producto en función del tiempo no deben estar variando alrededor de un margen de $\pm 4\%$, y (c) el error de la reconciliación del balance de materia de las flujos másico de entrada y salida no debe exceder a un $\pm 4\%$ en peso. Se requieren datos

confiables que cumplan con las tres especificaciones mencionadas porque serán utilizadas para validar los diferentes modelos. Por lo tanto, los datos del proceso fueron reconciliados, la técnica se describe en la sección 4.3.

Paro del proceso

Una vez que se han obtenido de tres a cuatro perfiles de composición y temperatura, además de que la columna no mostró cambios drásticos de su estado estable, se comienza el paro del ensayo experimental. El protocolo de paro del proceso es el siguiente.

Primero se reduce a cero el porcentaje del calor del evaporador, en seguida se activa el interruptor del sistema de emergencia de enfriamiento, con estos dos pasos se busca que la mezcla del evaporador disminuya su temperatura y su evaporación. El siguiente paso es suspender el suministro de reactivos, para lo cual se suspende el bombeo y se cierran las válvulas de las líneas de alimentación; posteriormente se apagan los termostatos TH-471 y TH-571 que se encuentran en las líneas de alimentación de los reactivos A y B, respectivamente. Si se activaron las resistencias de calentamiento del sistema de térmico de aislamiento, también se reduce su valor a 0 % en los controladores del 9 al 14. El paso siguiente es reajustar el valor de consigna de la temperatura del termostato de reflujo a 20 °C (SETTI207). A partir de aquí solo resta esperar hasta que la temperatura de la mezcla líquida del fondo disminuya, cuando el valor de la temperatura del termopar TI-301 ha disminuido 20 °C del punto de ebullición de la mezcla o cuando la temperatura en la columna es más bajo que el punto de ebullición del componente mas volátil, entonces se puede proseguir con el paro de la columna.

Una vez que se alcanzan las condiciones expuestas en el párrafo anterior se prosigue con el paro del proceso. Se apaga el termostato de la corriente del reflujo (TH-272), se cierran las válvulas de esta línea y se apagan las bombas de la corriente del destilado y reflujo (PU-262 y PU-261). Posteriormente, se apaga el condensador de emergencia TH-273, se cierra el suministro del gas nitrógeno y se comienza a eliminar todas las variables que se dieron de alta en el PLC; es importante apagar todos los sistemas de control para que cuando se inicie el nuevo experimento la computadora y el PLC no tengan ningún valor de consigna o control activado.

Se prosigue con la desactivación de la válvula del enfriamiento de emergencia, se apaga la computadora y el sistema de control de proceso, se cierran los tanques de almacenamiento de los reactivos, así como de los productos obtenidos; al mismo tiempo se apagan las balanzas analíticas e industriales y los sistemas de medición, se apaga el ventilador, se cierran las válvulas de agua de enfriamiento y aire comprimido. A continuación se deja la columna en modo de absorbedor en la parte del domo para evitar la absorción de agua de la atmósfera. Por último, se conecta la bomba que recircula el líquido del fondo de la columna para que el empaque siempre este mojado y no se dañe.

4.3 Reconciliación de datos

La reconciliación de datos consiste en minimizar el error de los balances de materia total y por componente entre los datos experimentales y los teóricos, a partir de análisis estadístico de los datos experimentales y el error intrínseco de los equipos de medición. Para ello, se utilizan las lecturas registradas de los flujos máscicos del destilado, fondo y alimentación del POH y AcPro de cada minuto por un periodo de veinte minutos, las fracciones masa de las diferentes especies (*n*-propanol, ácido propiónico, propianato de propilo y agua) de cada corriente, determinadas por cromatografía de gases, así como del cálculo de las tasas de reacción. Si la minimización del error de la función objetivo es mayor o muy cercano a un valor de 5% de error, la columna está muy cerca de alcanzar el estado estable, se deja que pase un periodo de 2 horas y se vuelve a repetir este procedimiento hasta que la función objetivo disminuya a un valor menor a 5 % de error, en este momento la columna se encuentra en estado estable, y se prosigue a determinar de tres a cuatro perfiles de composición y temperatura de la columna.

La función objetivo que se utilizó para la técnica de reconciliación de datos fue la siguiente:

$$\Phi = \sum_i^m \varepsilon_{pond R_i} + \sum_j^m \varepsilon_{pond flujo_{t,j}} + \sum_j^m \sum_i^n \varepsilon_{pond w_{i,j}} = 0 \quad (4.3.1)$$

donde $\varepsilon_{pond R_i}$ son los errores de ponderación de las tasas de reacción de las especies químicas, $\varepsilon_{pond flujo_{t,j}}$ son los errores de ponderación de los flujos máscicos de las corrientes de destilado (*D*), fondo (*F*) y de alimentaciones de reactivos *A* (AcPro) y *B* (*n*-POH),

$\varepsilon_{pond w_{i,j}}$ son los errores de ponderación de las fracciones masa de las cuatro especies químicas i , que se encuentran en las cuatro corrientes de entrada y salida j .

Las restricciones de la función objetivo son:

- (a) el resultado es falso si el valor absoluto de la *desviación absoluta* es mayor que el *error experimental*
- (b) el resultado es verdadero si el valor absoluto de la *desviación absoluta* es menor que el *error experimental*, en otras palabras significa que la diferencia entre el valor experimental y el calculado es muy pequeña.

En otras palabras significa:

- el balance de materia de masa debe ser igual a cero ($entradas - salidas = 0$)
- la diferencia absoluta entre la tasa de reacción de las especies, $R_{i,calc}$, menos el valor promedio de la tasa de reacción, R_{calc} , debe ser menor o igual a cero ($R_{i,calc} - R_{calc} \leq 0$).
- la suma de las fracciones masa debe ser igual a uno ($\sum_i w_i = 1$).

Para calcular el flujo másico de cada especie en cada corriente se utiliza la siguiente expresión

$$m_i = \bar{m}_j * w_i \quad (4.3.2)$$

donde w es la fracción masa, \bar{m} es el flujo másico promedio, el subíndice i se refiere a la especie química y el subíndice j se refiere a la corriente. A partir de los flujos másicos se calculan los flujos molares de cada especie (n_i) con la siguiente expresión

$$n_i = m_i / PM_i \quad (4.3.3)$$

donde PM_i es el peso molecular de cada especie. De este último valor se calculan las fracciones mol con la siguiente expresión

$$x_i = n_i / \sum_i^n n_i \quad (4.3.4)$$

El error experimental del *flujo másico total*, es el mismo que se encontró de la desviación estándar de los datos adquiridos durante veinte minutos antes de tomar las muestras líquidas, representado por ΔS .

El error experimental del *flujo molar total*, se calcula a partir de la raíz cuadrada de la suma de los errores experimentales de los flujos molares individuales al cuadrado, por medio de la siguiente expresión.

$$\varepsilon_{n_{\text{ERROR EXP}}} = \sqrt{\left(\sum_i^m \varepsilon_{n_i}\right)^2}, \text{ donde } \varepsilon_{n_i} \text{ representa el error molar de cada especie química} \quad (4.3.5)$$

El error experimental de las *fracciones masa*, es el que se establece tomando en cuenta el error del cromatógrafo, el aparato de Karl-Fisher, la toma de muestra con la micro pipeta y el peso de la muestra en la balanza analítica.

Los criterios y formulas que se utilizan para encontrar los errores peso o error de ponderación (weighted deviation) son los siguientes. Si el error experimental es cero entonces el error ponderado es cero, si no entonces se calcula con la siguiente expresión.

$$\varepsilon_{\text{ponderado}} = (\varepsilon_{\text{abs}}/\varepsilon_{\text{exp}})^2 \quad (4.3.6)$$

donde ε_{abs} representa el valor experimental menos el calculado, ε_{exp} es el error experimental.

Una vez que se obtiene los datos del flujo másico, flujo molar, fracciones masa y fracciones molares, entonces se encuentran los balances de materia totales. Los balances másicos totales se calcula con la siguiente expresión

$$0 = m_{\text{feed A}} + m_{\text{feed B}} - m_{\text{D}} - m_{\text{F}} \quad (4.3.7)$$

donde $m_{\text{feed A}}$ es la masa de alimentación del ácido propiónico, $m_{\text{feed B}}$ es la masa de alimentación del *n*-propanol, m_{D} la masa de destilado y m_{F} la masa de los fondos.

Las tasas de reacción de las diferentes especies químicas se calculan con la siguiente expresión

$$R_i = n_{D_i} + n_{F_i} - n_{\text{feed } A_i} - n_{\text{feed } B_i} \quad (4.3.8)$$

La tasa de reacción promedio es la suma de las tasas de reacción individuales entre el número de especies químicas

$$R = \sum_i^m R_i / n \quad (4.3.9)$$

Las desviaciones de la tasa de reacción promedio se calculan con la siguiente expresión

$$\Delta R_i = R_i - R \quad (4.3.10)$$

Por último, para el caso del proceso híbrido (CDR-MM), la corriente de destilado se envía hacia el módulo de membrana, la cual se divide en la corriente permeada, $m_{perm.}$ y la corriente no permeada, $m_{no-perm.}$, está se recircula en la corriente de alimentación de n -propanol. Por lo tanto, para mantener la misma carga de alimentación a la columna, el flujo másico de la alimentación B se tiene que reajustar, restándole el flujo másico de la corriente no-permeada.

$$m_{feedB}^{close-loop} = m_{feedB}^{open-loop} - m_{no-perm}^{close-loop}$$

El balance de materia total se calcula con la siguiente expresión.

$$0 = m_{feedA} + (m_{feedB}^{close-loop} + m_{no-perm}^{close-loop}) - m_{perm} - m_F \quad (4.3.11)$$

donde:

$$m_D = m_{perm} + m_{no-perm}$$

Algo similar se tiene que hacer para el caso del proceso heterogéneo (CDR-decantado-LL), la corriente de destilado, m_D , se divide en el flujo másico de destilado orgánico (m_D^{org}) y el flujo másico del destilado acuoso (m_D^{acu}). Por lo tanto, para calcular el balance de materia se utiliza la siguiente expresión.

$$0 = m_{feedA} + m_{feedB} - m_D^{org} - m_D^{acu} - m_F \quad (4.3.11)$$

donde:

$$m_D = m_D^{org} + m_D^{acu}$$

4.4 Métodos analíticos

Especies químicas. El n -propanol, ácido propiónico y n -propionato de propilo utilizados para la calibración del GC se adquirieron en Sigma-Aldrich con una pureza de 0.99 g/g y se utilizaron sin algún tratamiento adicional. El acetonitrilo utilizado como solvente inerte se adquirió de Merck con la misma pureza. Debido a que los experimentos de destilación reactiva requieren grandes cantidades de las especies químicas, el 1-propanol y ácido propiónico fueron adquiridos en barriles industriales de BASF AG, Ludwigshafen. La pureza de estas especies químicas siempre se determinó antes de iniciar cada experimento, en promedio la composición másica de los barriles fue lo siguiente: n -propanol ($w_{POH}=0.9982$, $w_{H_2O}=0.0002$ y $w_{ProPro}=0.0016$), ácido propiónico ($w_{AcPro}=0.9998$ y $w_{H_2O}=0.0002$). Los puntos de ebullición y pesos moleculares de las especies involucradas en los experimentos de DR se reportaron anteriormente en la Tabla 2.3.2.

Cromatografía de gases. Las composiciones de la corrientes se analizaron fuera de línea utilizando un cromatógrafo de gases Shimadzu (GC-14A) equipado con un detector de ionización de flama AOC 20i, y una columna capilar FS-Innopeg (25 m x 0.25 mm) con espesor de película de 0.27 μm . Se utilizó Helio como acarreador de gas con una velocidad de 27 cm/s. La relación de dilución se ajustó a 1:145; se utilizó una programación de rampa de temperatura para una rápida y buena definición de los picos, se inició con 333 K por 4.5 min, la tasa de calentamiento fue de 30 K/min a 453 K, y se mantuvo a esta temperatura por 2.4 min. Se utilizó el método de estándar interno para obtener las fracciones masa directamente de la evaluación de los cromatogramas a partir de las curvas de calibración de cada componente; el acetonitrilo se empleó como estándar interno. Cada muestra se analizó tres veces y se determine su valor promedio. Sólo la composición de agua se determinó por un método de cálculo indirecto por medio de la condición de sumatoria. Por esta razón se utilizó la titulación de Karl-Fischer para determinar el contenido de agua.

Titulación de Karl-Fischer. Este método es muy útil para la determinación equivalente del contenido de agua en una mezcla. La titulación se realizó con un titulador de Mettler Toledo DL 31, el cual se basa sobre el método de titulación volumétrica (reactivos: metanol, Hydranal Composite 5, Hydranal-Water Standard 100). La fracción masa de agua en las muestras se calcularon con una alta exactitud de la cantidad de reactivo de Hydranal empleado.

4.5 Realización correcta de un experimento

El éxito de realizar un experimento adecuado, de acuerdo con las simulaciones previas a cada experimento, radica principalmente en tres variables de operación y que no se formen dos fases dentro de la columna.

Las variables de operación que deben cuidarse para que el experimento sea exitoso son:

- (a) *Suministro de calor en el evaporador.* Como se mencionó previamente, el calor que se suministra en el evaporador proviene de un intercambiador externo a la CDR que utiliza aceite de silicona y se calienta eléctricamente. La eficiencia global η_{Total} del sistema se desconoce debido a que la energía se divide en $\eta_{eléctrica \rightarrow \text{aceite}}$ y $\eta_{\text{aceite} \rightarrow \text{columna}}$. Por otro lado, el valor de consigna que se introduce en el sistema de control número 5 es en porcentaje de las tres resistencias y no en unidades de calor

(por ejemplo, watts). Por lo tanto, para encontrar el porcentaje de calor equivalente a los watts necesarios para alcanzar las condiciones requeridas, depende mucho de la experiencia adquirida en experimentos previos.

- (b) *relación de reflujo (R/D)*. Esta variable se necesita conocer porque es un valor que se tiene que introducir en el sistema de control de proceso (esquema de control A, controladores 3 y 4).
- (c) *relaciones molares de alimentación de reactivos $(F_B/F_A)_{mol}$* . Las corrientes de alimentación pueden manipularse por el operador.

Por otro lado, de acuerdo al tipo de proceso que se esté realizando es importante evitar la formación de dos fases dentro de la columna. Para los experimentos (a) *síntesis de n-ProPro en una columna de destilación reactiva*; y b) *síntesis de n-ProPro en una columna de destilación reactiva acoplado a un modulo de membrana en la corriente del destilado*, es de vital importancia evitar la formación de dos fases, tanto dentro de la columna como en la corriente de destilado una vez que se enfría a temperatura ambiente. Para el experimento c) *síntesis de n-ProPro en una columna de destilación reactiva acoplado un decantador-LL en la corriente del destilado*, es importante que no se formen dos fases dentro de la columna, pero sí se requiere que en la corriente del condensado aparezcan dos fases (acuosa-orgánica).

En la figuras 4.5.1 y 4.5.2 se muestran los diagramas de EVL y ELL; respectivamente, se utilizó la herramienta de Aspen-Plus para su cálculo. El diagrama de EVL se calculó a partir de los parámetros binarios reportados en Buchaly et al. (2007). El diagrama de ELL se obtuvo a partir de datos experimentales (círculos sólidos), que son parte de los resultados de la tesis, el modelo termodinámico utilizado para correlacionar los datos fue UNIQUAC-Dortmund, los parámetros binarios se encuentran reportados en el capítulo de resultados y discusión (parte tres), así como en Altman et al., 2009, 2010. El diagrama de EVL de la figura 4.5.1 se utilizó para los procesos (a) y (b), mientras que el diagrama de ELL de la figura 4.5.2 se utilizó para el proceso (c).

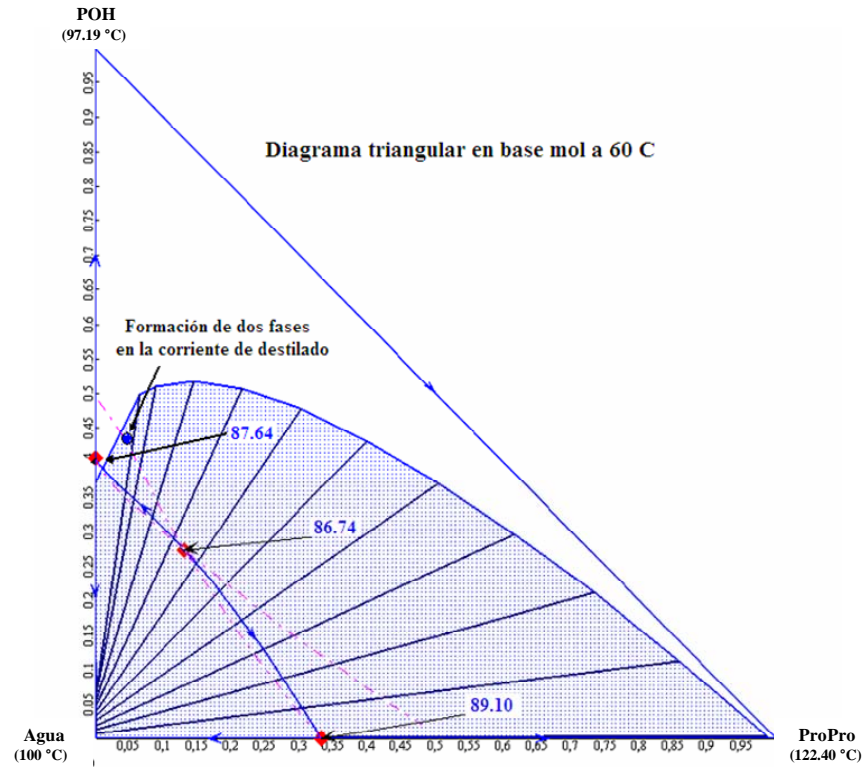


Figura 4.5.1 Diagrama de equilibrio vapor-líquido (EVL) de *n*-propanol-Agua-*n*-Propionato de propilo. Modelo termodinámico UNIQUAC para fase líquida y modelo de HOC fase vapor (Buchaly et al., 2007).

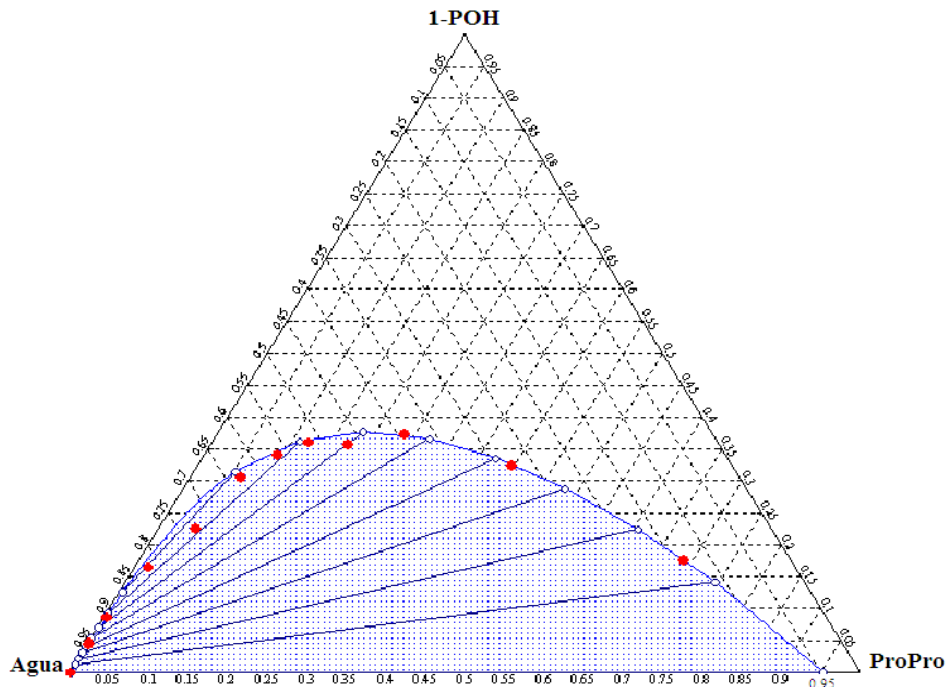


Figura 4.5.2 Mapa ternario para el sistema POH/H₂O/ProPro utilizado para la predicción del ELL en el decantador. Concentración en base molar, Modelo UNIQUAC, Dortmund (Altman et al., 2009, 2010).

A continuación en las figuras 4.5.3 y 4.5.4 se muestran los comportamientos típicos de los flujos másico de las diferentes corrientes de producto, así como la evolución de los valores de temperatura de la fase vapor a lo largo de la columna, respectivamente. Estas gráficas muestran al operador la evolución del comportamiento del experimento. En la Figura 4.5.3 se muestra el comportamiento de los flujos másicos de reflujo, condensado, destilado y fondos, registrados a cada minuto de experimentación. En ella se delimitan las diferentes etapas de la experimentación, *arranque* que va desde las cero horas hasta las 2.5 horas (línea vertical “a”), *estado transitorio* que va desde las 2.5 horas hasta las 9.5 horas (línea vertical “b”), *estado estable* que va desde las 9.5 horas hasta las 13.5 horas; en los tiempos correspondientes a 11.5 horas (línea c) y 13.5 horas (línea d), se determinaron los perfiles de composición y temperatura de la columna, el *paro de operación* de la columna se realizó a las 14 horas.

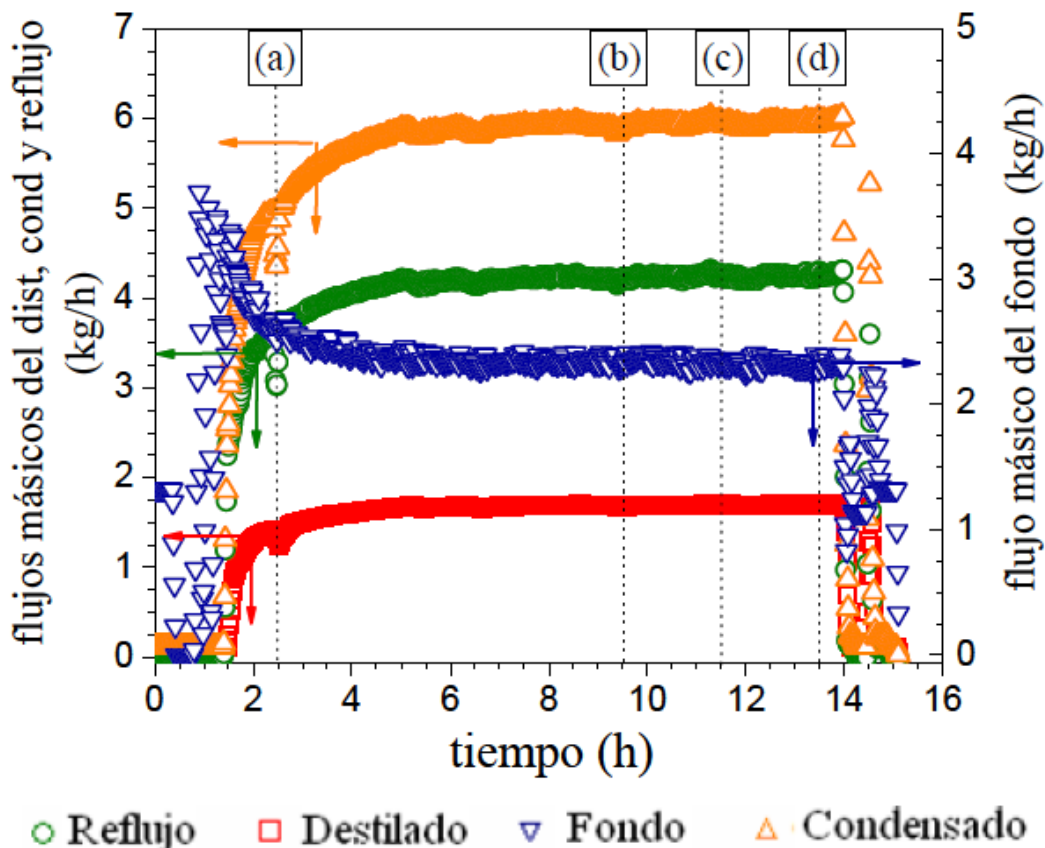


Figura 4.5.3 Comportamiento de las corrientes de destilado, fondos, reflujo y condensado, el tiempo de muestreo se realizó a cada minuto.

En la Figura 4.5.4 se muestra el comportamiento de las temperaturas de vapor a diferentes alturas de la columna en °C en función del tiempo de operación en horas (registro de las

lecturas a cada minuto), todas las líneas y símbolos representan datos experimentales. Del lado izquierdo de la Figura 4.5.4 se adicionó una CDR, en donde se indica la posición de cada uno de los indicadores de temperatura para una mejor ubicación de ellas. El orden de los valores de temperatura es el siguiente: TI-101 corresponde al valor del domo y TI-107 corresponde a la sección de evaporador, las lecturas intermedias corresponden a las secciones de enriquecimiento, reactiva y despojo, la más alta corresponde al valor del evaporador y la más baja corresponde a la temperatura del domo de la columna (vapor que entra al condensador). En la Figura 4.5.4 se observa que las temperaturas del fondo (0 m de altura y 0.5 m de altura) varían en mayor proporción que las otras temperaturas a lo largo de la columna. Esto se debe a que la composición de la mezcla del fondo va cambiando hasta que llega a su composición final, que es cuando se alcanza el estado estable del proceso.

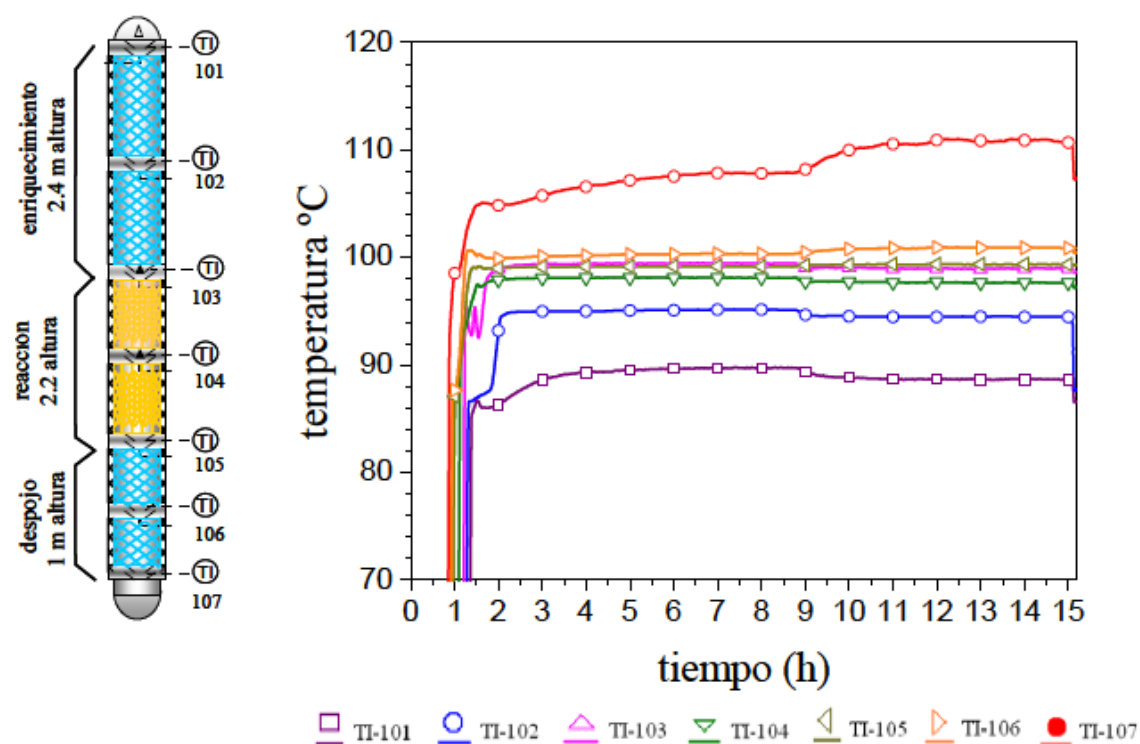


Figura 4.5.4 Comportamiento de la temperatura de vapor a lo largo de la columna, el tiempo de muestreo se realizó a cada minuto.

Si uno observa el comportamiento de las corrientes de condensado, reflujo y fondos junto con las temperaturas del fondo y zona de agotamiento en la etapa estable de la columna, notará que estas variables siguen cambiando muy ligeramente. Por ello es muy importante realizar la *reconciliación de datos* como se describió en la sección de estado estable, para

determinar si las variaciones de las corrientes y sus composiciones son grandes o despreciables.

En la Figura 4.5.5 se muestra la gráfica de la minimización de los errores ponderados de la función objetivo en función del tiempo para la evaluación del estado estable de la columna. En la gráfica de la Figura 4.5.5 se observa que la evaluación del comportamiento de la CDR se inició a las 3 horas de operación y el valor de la función objetivo (40) es muy grande, a las 6 horas de operación el valor de la función objetivo es igual a 5, lo cual significa que la CDR está alcanzado la meseta del estado estable; conforme avanza el tiempo de operación, el error de la función objetivo sigue disminuyendo y a las 9 horas de operación, se ha alcanzado el estado estable de operación (error de la función objetivo < 5). A partir de este tiempo (9, 11 y 13 horas de operación), se tomaron los perfiles de concentración y temperatura a lo largo de la columna.

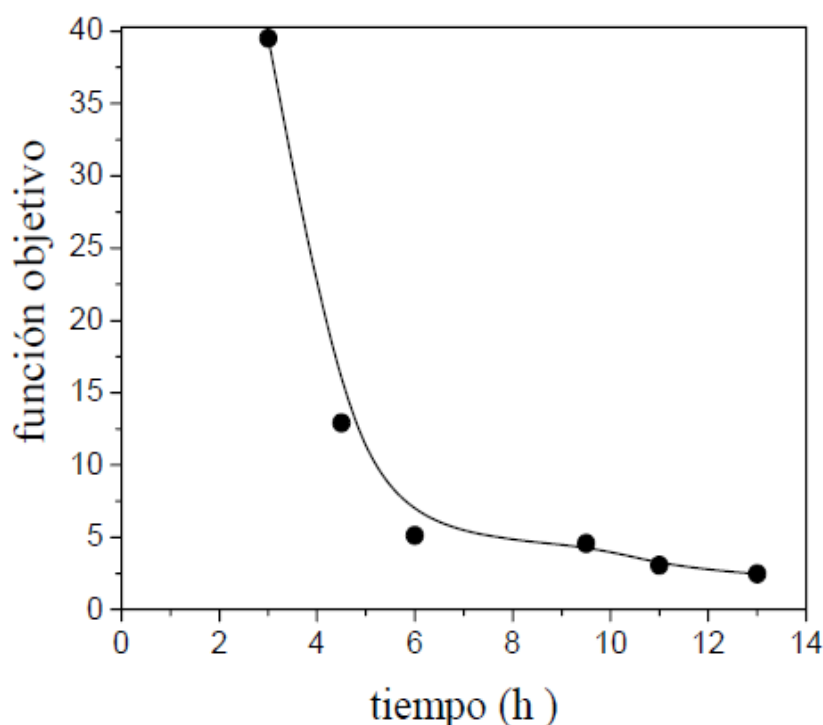


Figura 4.5.5 Minimización del error ponderado de la función objetivo en función del tiempo.

4.6 Descripción del modelo para la simulación de la síntesis del *n*-propionato de propilo por medio de destilación reactiva.

En este apartado se informa sobre la estrategia y metodología que se emplea en el modelamiento y simulación de las tres configuraciones de la CDR para la síntesis del *n*-

propionato de propilo, utilizando el modelo NEQ implementado en Aspen Custom Modeler™, ACM.

Normalmente, el diseño de los procesos de separación reactiva requiere de mucho tiempo y costosa investigación experimental. Para reducir el trabajo experimental, se necesita de una herramienta de simulación confiable y exacta. Por consiguiente, un modelo matemático más consistente con la realidad del proceso debe aplicarse para tomar en cuenta todos los procesos involucrados. Se han reportado en varios trabajos los aspectos más importantes para la descripción apropiada de los procesos de destilación reactiva (Taylor y Krishna, 2000; Noeres et al., 2003; Klöker et al., 2005; Kenig et al., 2007), los cuales se describen a continuación:

- Descripción de propiedades termodinámicas y físicas del sistema multicomponente
- Cinética de reacción en función de actividades (solución no ideal)
- Modelo apropiado de transferencia de masa y calor entre el líquido y fase vapor
- Características hidráulicas del empaque interno de la columna en términos de correlaciones para el volumen de retención de líquido y caída de presión
- Comprobación del modelo del proceso propuesto con datos experimentales confiables.

El modelo *rate based* (Buchaly et al., 2007) empleado en la simulación de este proceso, considera directamente las tasas reales de transporte de masa multicomponente, transporte de calor y reacción química en las ecuaciones que gobiernan los fenómenos de una etapa. El modelo desarrollado está incorporado en el ambiente de simulación Aspen Custom Modeler™ (ACM). Además del modelo complejo del *rate based* con ecuaciones de Maxwell-Stefan, se han elaborado dos modelos más simples, principalmente para los propósitos de generar los valores iniciales y facilitar la convergencia del modelo complejo; así como para identificar la complejidad del modelo mas apropiado. El primer modelo simplificado es un *rate based* que usa *difusividades efectivas* (modelo 2). El segundo modelo es una *extensión del modelo de etapas al equilibrio* (modelo 3). La información detallada sobre el desarrollo de los modelos esta reportada en Noeres et al., 2003; Klöker et al., 2005; Kenig et al., 2007.

En la Figura 4.6.1 se muestra la configuración de la CDR convencional implementada en el ambiente de simulación de ACM.

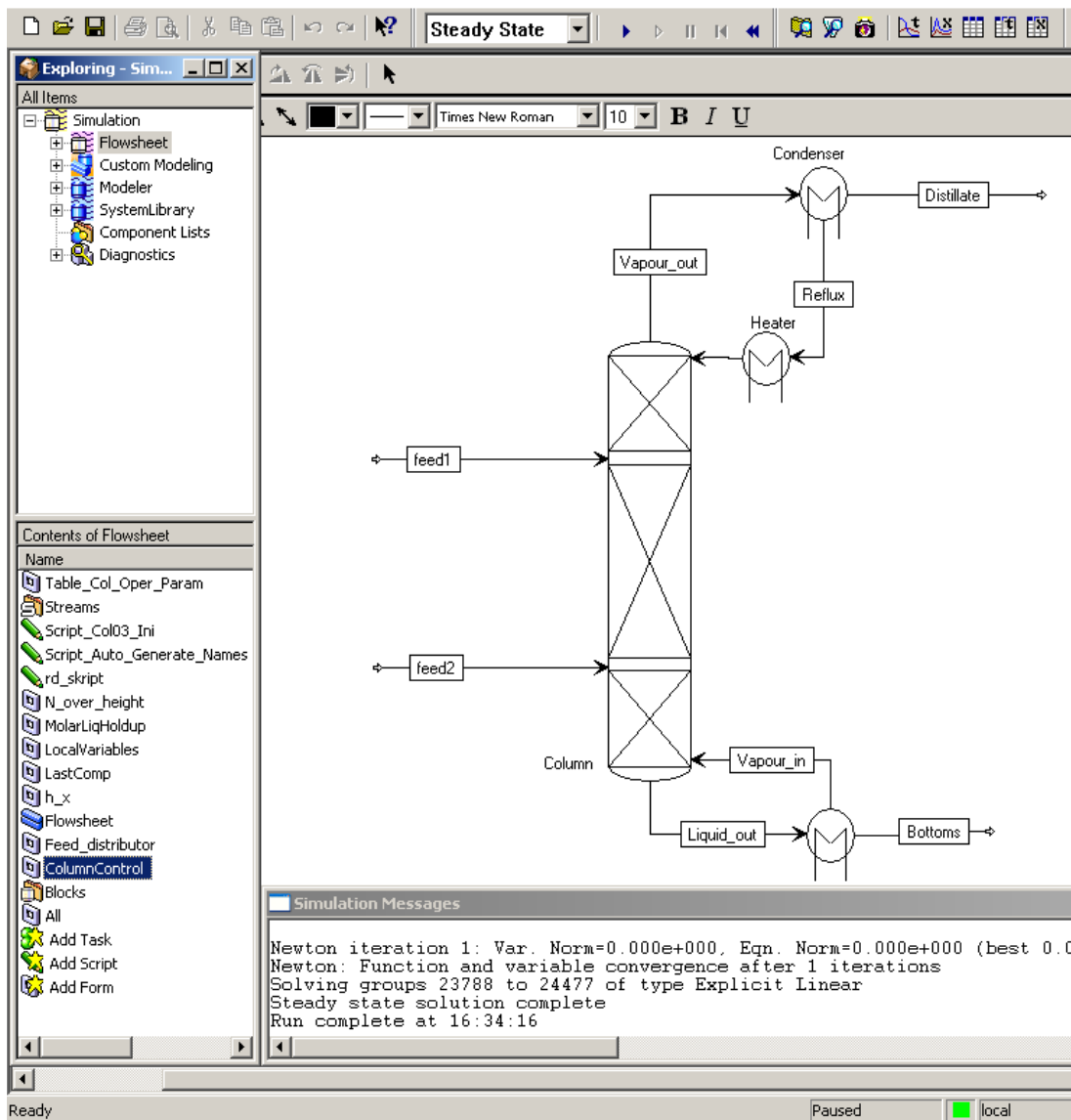


Figura 4.6.1 Diagrama de flujo de la CDR convencional en el ambiente de simulación de ACM.

Los diferentes modelos en ACM están enlazados, resultando un alto grado de flexibilidad, especialmente con respecto a la configuración de la columna. Estos modelos son un subconjunto de ecuaciones que cubren completamente la columna reactiva. El modelo de etapas ejemplifica toda la complejidad de los tres modelos, es el corazón del modelo *rate base*. Además, el modelo principal está conformado por muchos modelos auxiliares que son parte del simulador. En la Figura 4.6.2 se muestra la estructura del modelo con sus equipos auxiliares (Klöker et al., 2005).

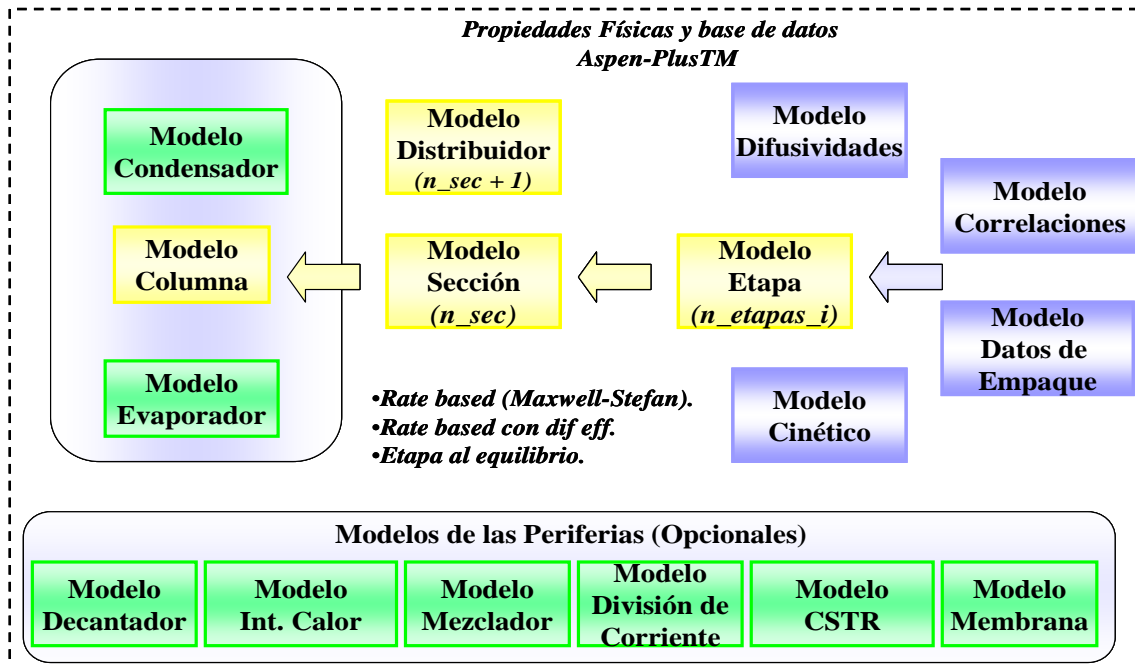


Figura 4.6.2 Diagrama de flujo de la estructura del simulador incorporado en ACM (Klökler et al., 2005).

Se puede distinguir los diferentes modelos de la hoja de flujo (FLOWSHEET), por ejemplo, el modelo de la columna, el modelo del condensador o el modelo del evaporador, los cuales están enlazados. Los submodelos, por ejemplo, etapas o cinética, los cuales son parte del modelo del proceso.

La estructura de la columna esta dividida en secciones empacadas, estas secciones están separadas por distribuidores de líquido. El modelo del distribuidor permite la conexión de corrientes de alimentación y corrientes de salida laterales. Para cada sección empacada se especifica el tipo de empaque y altura de las capas. Las secciones empacadas son discretizadas en número de etapas.

Cada unidad discretizada está representada por un modelo de etapa. Varios submodelos se usan dentro del modelo de etapa. Los submodelos, por ejemplo de difusividades determinan las difusividades binarias de Stefan-Maxwell. El submodelo de cinética incluye las cinéticas de reacción catalizadas homogéneamente o heterogéneamente. El submodelo de datos de empaque es una base de datos para columnas empacadas catalíticas o no catalíticas, ya sea para empaque estructurado o al azar. Dentro de este submodelo, se especifican los parámetros geométricos y estructurales de los empaques, así como los tipos de correlaciones que deben emplearse para un relleno en particular junto con los parámetros de las correlaciones. Las

correlaciones disponibles están codificadas en el submodelo de correlaciones, los parámetros necesarios se toman del submodelo de datos de empaque.

Se han desarrollado modelos suplementarios para las periféricas, tales como REBOLIER, DECANTER, PRE-REACTOR, HEATER, CONDENSER y MEMBRANA. Todos estos modelos son enlazados en la hoja de flujo de simulación de ACM (Fig. 4.6.2). Las herramientas de las propiedades físicas y la base de datos de propiedades de ASPEN PlusTM están conectadas con los modelos; ello permite cambios de un sistema químico a otro, así como la implementación de datos de propiedades medibles. En las figuras 4.6.3 y 4.6.4 se muestran las estructuras de la CDR implementado en ACM para el proceso híbrido y heterogéneo, respectivamente.

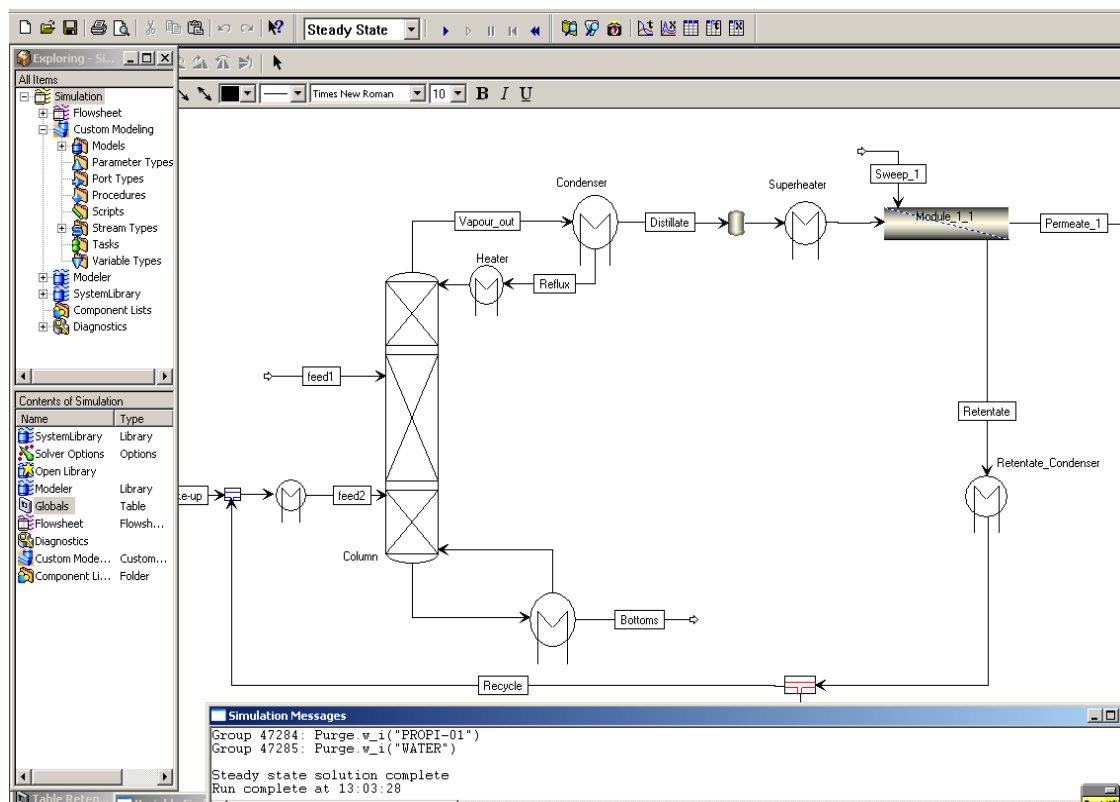


Figura 4.6.3 Diagrama de flujo de la CDR del proceso híbrido implementado en el ambiente de simulación de ACM.

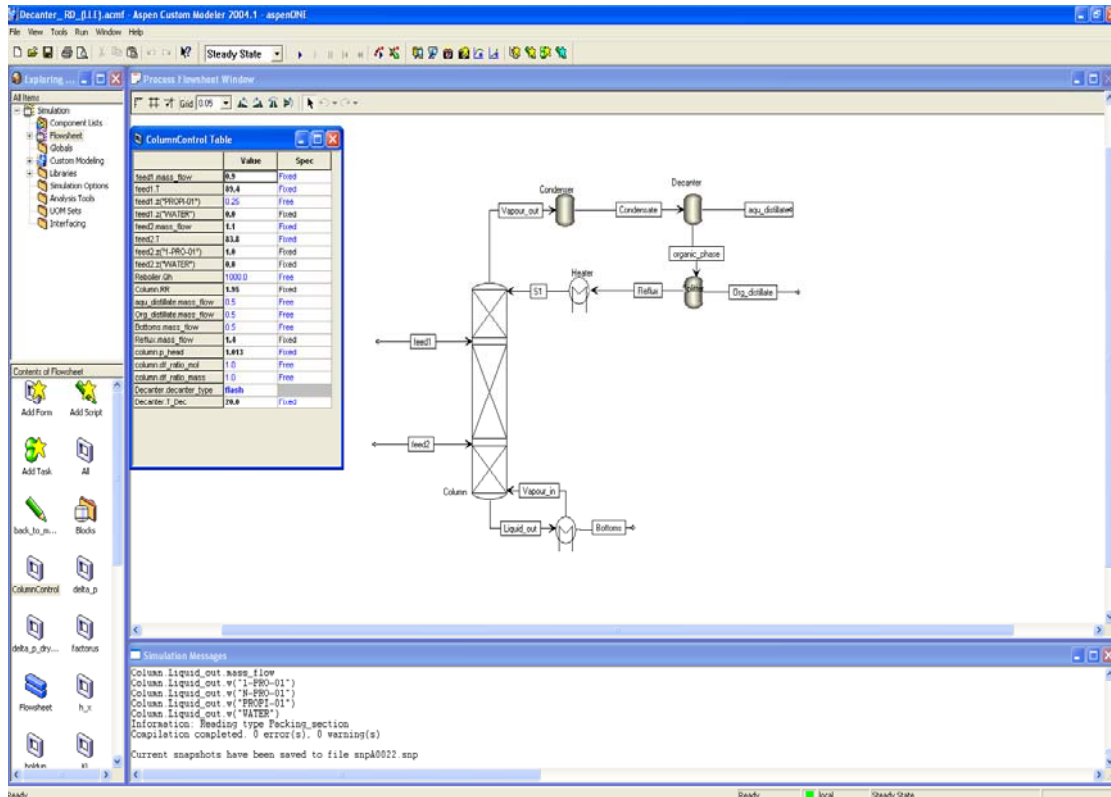


Figura 4.6.4 Diagrama de flujo de la CDR del proceso heterogéneo implementado en el ambiente de simulación de ACM.

Las correlaciones que se utilizan para describir la caída de presión, volumen de retención de líquido, coeficientes de transferencia de masa y área interfacial efectiva para los empaques estructurados (mallas de alambre y hojas de metal), son descritos por las correlaciones de Bravo et al., 1985 y Rocha et al., 1993, 1996. Para empaque al azar, se emplean las ecuaciones de Billet y Schultes, 1999. Para los empaques catalíticos estructurados, MULTIPAK® o KATAPAK®, se emplean las correlaciones reportadas en el contexto del proyecto INTIT (información parcialmente publicada en la literatura abierta, Brunazzi, 2006a y b).

Todos los aspectos y parámetros importantes del proceso de la esterificación del *n*-propionato de propilo se encuentran publicados y referenciados en Buchaly et al. 2007. La Tabla 4.6.1 muestra las características de la planta piloto, así como los parámetros y correlaciones empleadas en el modelo de etapas no-equilibrio (NEQ) implementado en Aspen Custom Modeler™ (ACM). Las correlaciones para la determinación de los coeficientes de transferencia de masa, área de contacto específica, volumen de retención de líquido y caída de presión para el empaque reactivo *Sulzer Katapak-SP-11* utilizado en la sección reactiva de la

columna fueron desarrollados bajo el proyecto de investigación Europeo *INSERT-Integration Separation and Reaction Technologies* (Brunazzi, 2006a, b). El conjunto de ecuaciones y la descripción del modelo se pueden encontrar en (Hoffmann et al., 2001; Klöcker et al., 2005). El modelo de NEQ para la columna de DRC con sus periferias, como el decantador-LL y un módulo de membrana para la síntesis de n-ProPro, se desarrolló en el departamento de Procesos de Separación de Fluidos de la Universidad Técnica de Dortmund, Alemania, y se llevó a cabo en el ambiente de simulación Aspen Custom Modeler™. El modelo fue vinculado a la base de datos de propiedades físicas de Aspen.

Tabla 4.6.1 Características y correlaciones para los tipos de empaque utilizados.
($\varnothing_{\text{columna}} = 51 \text{ mm}$; presión atmosférica).

	Katapak SP-11	Sulzer BX
Sección de rectificación	-	2.4 m
Sección reactiva	2.1 m	-
Sección de agotamiento	-	1.0 m
Coefficientes de transferencia de masa vapor, k_G	Brunazzi (2006a)	Bravo et al. (1993)
Coefficientes de transferencia de masa líquido, k_L	Brunazzi (2006a)	Bravo et al. (1993)
Área interfacial efectiva, a_{eff}	Brunazzi (2006b)	Rocha et al. (1996)
Volumen de retención de líquido, h_L	Brunazzi (2006b)	Rocha et al. (1996)
Caída de presión	Brunazzi (2006b)	Rocha et al. (1996)

Por otro lado, para facilitar la determinación de las condiciones de operación de la columna, a través de la variación de parámetros, el equipo de investigación del Profesor A. Görak de la universidad de Dortmund desarrolló una interfase en Excel por medio de los *macros de Visual Basic* (Fig. 4.6.5) que permite una comunicación en ambos sentidos entre el archivo de ACM y la hoja de Excel. La estructura se describe a continuación.

En la hoja de Excel en la primera celda del lado superior izquierdo se escribe el nombre del archivo de ACM (H:\RD_Decanter\RD_with_organic_reflux(CB).acmf) para enlazar el archivo de ACM con la hoja de Excel, en este caso corresponde al archivo de la CDR con decantador-LL, en el lado derecho de la celda que dice alimentación (feed) se declaran las cuatro variables (por ejemplo, flujo másico de destilado, relación de reflujo, flujos de alimentación de reactivos, n-POH y AcPro) que se van a estudiar en la simulación, las cuales van a ir cambiando a ciertos incrementos para observar el efecto de estas variable sobre la respuesta de la columna, en el ejemplo de la Fig. 4.6.5 se varió el flujo másico de destilado (incrementos de 0.05 kg/h, iniciando en 0.5 hasta 1.5 kg/h) y la relación de reflujo (incrementos de 0.5 iniciando en 1.5 y terminando en 4), una vez que se da inicio a la

simulación con el cuadro sombreado “macro start” el archivo de ACM toma los primeros valores de las cuatro variables de la columna “1.Sim”, al terminar la primera simulación ACM envía y llena las celdas con los datos de las variables que uno requiere conocer (destilado orgánico, producto del fondo, destilado acuoso, etc.), así sucesivamente hasta que termina de realizarse todas las simulaciones establecidas. Cuando se requiere realizar un nuevo estudio paramétrico con nuevas condiciones y variables, se activa el cuadro sin relleno “macro start” y automáticamente se limpian las celdas para introducir las nuevas condiciones.

		<table border="1"> <tr> <td>Sim</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>3</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>Contador</td> <td>0</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table>				Sim	1	2	3	4	Contador	0			
Sim	1	2	3	4											
Contador	0														
		1. Sim	2. Sim	3. Sim	4. Sim										
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <div style="text-align: right; border: 1px solid black; width: 50px; float: right; margin-bottom: 5px;">start</div> <p>Nombre del archivo de ACM H:\RD_DecanterRD_with_organic_reflux(CB).acmf</p> <p>Estudio de parámetros Leer valores</p> <p>Status</p> <p>Feed</p> <p>org_distillate.mass_flow</p> <p>Column.RR</p> <p>feed1.mass_flow</p> <p>feed2.mass_flow</p> </div>															
B1	ComponentList														
ORG_DISTILLATE	Org_Distillate.T	85.28754955	85.44115944												
	Org_Distillate.mass_flow	0.6	0.65												
	Org_Distillate.mol_flow	0.003289198	0.003667197												
	Org_Distillate.x("1-PRO-01")	0.444929769	0.443988093												
	Org_Distillate.x("N-PRO-01")	0.141960652	0.127736975												
	Org_Distillate.x("PROPI-01")	2.09335E-09	1.82475E-09												
	Org_Distillate.x("WATER")	0.413109577	0.42827493												
BOTTOMS1	Bottoms.T	104.5818975	104.6718873												
	Bottoms.mass_flow	3.151145575	3.111101519												
	Bottoms.mol_flow	0.010527275	0.010295961												
	Reboiler.bottom.x("1-PRO-01")	0.510798722	0.499917688												
	Reboiler.bottom.x("N-PRO-01")	0.385237179	0.40033896												
	Reboiler.bottom.x("PROPI-01")	0.103963268	0.099742913												
	Reboiler.bottom.x("WATER")	8.31382E-07	4.39155E-07												
F_factor	Column.sec(1).stage(1).ffactor	0.235290568	0.247481448												
	Column.sec(2).stage(1).ffactor	0.249027498	0.263490899												
	Column.sec(3).stage(1).ffactor	0.300900844	0.317590118												
	Column.sec(4).stage(1).ffactor	0.292934968	0.311385772												
	Column.sec(5).stage(1).ffactor	0.307281636	0.325858701												
	Column.sec(6).stage(1).ffactor	0.317043618	0.334561932												
	Column.sec(6).stage(5).ffactor	0.318234521	0.335984284												
Liquid Load	Column.sec(1).stage(1).liq_load	0.794436033	0.832247372												
	Column.sec(4).stage(1).liq_load	3.961345155	4.085142771												
	Column.sec(6).stage(5).liq_load	4.361362794	4.470066345												
Conversion	Column.conversion("1-PRO-01")	0.392030052	0.397871436												
	Column.conversion("PROPI-01")	0.805417038	0.817418032												
D/F	column.df_ratio_mass	0.212213606	0.2222462												
	column.df_ratio_mol	0.387243519	0.400707476												
CONDENSATE	condensate.T	85.28754955	85.44115944												
	condensate.mass_flow	2.122136063	2.22246202												
	condensate.mol_flow	0.013633045	0.014406768												
	condensate.x("1-PRO-01")	0.348697263	0.357522278												
	condensate.x("N-PRO-01")	0.10749971	0.099722226												
	condensate.x("PROPI-01")	1.64278E-09	1.47062E-09												
	condensate.x("WATER")	0.543803025	0.542755494												
AQU_DISTILLATE	Aqu_Distillate.T	85.28754955	85.44115944												
	Aqu_Distillate.mass_flow	0.248854425	0.238898481												
	Aqu_Distillate.mol_flow	0.00336372	0.003217035												
	Aqu_Distillate.x("1-PRO-01")	0.054902661	0.056770349												
	Aqu_Distillate.x("N-PRO-01")	0.002291614	0.00227921												
	Aqu_Distillate.x("PROPI-01")	2.67214E-10	2.38879E-10												
	Aqu_Distillate.x("WATER")	0.942805724	0.940950441												
ORGANIC PHASE	organic_phase.T	85.28754955	85.44115944												
	organic_phase.mass_flow	1.873281638	1.983347721												
	organic_phase.mol_flow	0.010269324	0.011189734												
	organic_phase.x("1-PRO-01")	0.444929769	0.443988093												
	organic_phase.x("N-PRO-01")	0.141960652	0.127736975												
	organic_phase.x("PROPI-01")	2.09335E-09	1.82475E-09												
	organic_phase.x("WATER")	0.413109577	0.42827493												
	Column.RR	1.5	1.5												
	Column.BR	1.22772326	1.320049347												
	splitter.alpha	0.679706464	0.672271285												
	splitter.destination_purge.mass_flow	0.6	0.65												
	Reflux.mass_flow	1.273281638	1.333347721												
	Reboiler.Qh	578.8561813	610.0558009												
	column.p_head	1.013	1.013												

Figura 4.6.5 Condiciones de operación de la columna, a través de la variación de parámetros, por medio de la comunicación de los macros de Excel con el archivo de ACM.

En la Figura 4.6.5 se puede observar que bajo las condiciones establecidas de relación de reflujo ($RR=0.5$ y 0.55) y flujo másico de destilado (1.5 kg/h), la simulación no converge (no hay resultados), a partir de un valor de $RR=0.6$ y 1.5 kg/h de destilado el modelo comienza a converger. Por lo tanto, con esta herramienta se determinaron los intervalos de los parámetros y variables de operación de la CDR.

4.7 Diseño experimental de la síntesis de *n*-Propionato de propilo de las diferentes configuraciones de la columna de destilación reactiva.

4.7.1 Diseño experimental de la columna de destilación reactiva convencional.

La configuración de la CDR convencional consistió de dos alimentaciones. La alimentación “A”, un poco arriba de la sección reactiva (3.1m), suministra el componente más pesado de la mezcla (AcPro) a 82.2 °C, porque en el punto de alimentación del ácido, la temperatura del vapor, por lo general se encuentra muy cercana a los 100 °C, esta diferencia de temperatura de cerca de 20 °C ayuda a condensar parte del ProPro para que no se retire de la columna por la corriente de destilado. La alimentación “B”, 1.2 m debajo de la alimentación “A”, adiciona el componente más ligero de la mezcla (n-POH) a 89.9 °C, en el punto de alimentación del alcohol la temperatura del vapor oscila alrededor de 90 a 95 °C, por consiguiente al introducir la corriente de alimentación del n-POH a una temperatura muy cercana a la del vapor de la mezcla de ese punto, evita que se condense la mezcla de vapor y promueve un buen contacto entre las fases vapor-liquido en la zona de reacción. Por otro lado, en el domo de la columna se obtiene una mezcla azeotrópica de H_2O y POH con una pequeña cantidad de ProPro que conforman la corriente del domo de la columna, la cual es condensada totalmente por medio de un condensador que utiliza agua de enfriamiento a 8 °C. El destilado y reflujo son retirados de un recipiente amortiguador vertical. El ProPro se obtiene en el fondo de la columna y consiste de una mezcla de ProPro, AcPro y POH (ver fig. 4.7.1).

Con el objetivo de registrar y monitorear todas las variables del proceso y para controlar las variables de operación durante los experimentos, se instaló un sistema de control (MSR-Manager/Labvision, Hitac zang, Heterogenrath, Germany). La tasa de flujo másico de las corrientes de alimentaciones, el fondo y el destilado se determinaron con balanzas industriales *Sartorius-MCI* por medio de la derivada del tiempo del cambio de masa (ver fig. 4.7.1; las balanzas están indicadas como WIC para las alimentaciones y WI para las corrientes de producto del destilado y fondo). Para obtener un balance de material confiable, se utilizó una

desviación estándar de ± 0.01 kg/h para cerrar el balance de materia global en la reconciliación de datos.

Para encontrar las condiciones de operación de la CDR, se realizó un diseño experimental, el cual se estructuró en base a un arreglo factorial de tres variables operacionales (2^3): relación de reflujo (RR), relación molar (n-POH/AcPro) de alimentación de reactivos $(FR)_{\text{molar}}$, y alimentación total de reactivos (TF). Las variables operacionales se seleccionaron para identificar el rol de estas importantes variables sobre la conversión de reactivos en estado estable, la tasa de producción y pureza de los productos en las corrientes del destilado y fondo.

El diseño experimental en base a RR, $(FR)_{\text{molar}}$ y TF se representó como los vértices de un cubo, como se ilustra en la figura 4.7.2. Los experimentos se realizaron con valores de RR de 2.0 a 2.5; $(FR)_{\text{molar}}$ de ambos reactivos de 2.0 y 2.5 y TF de reactivos de 3.0 a 4.0 kg/h. Las condiciones de operación de la columna de DR se seleccionaron tomando en cuenta las siguientes consideraciones: (a) la RR de 2.0 a 2.5 se seleccionaron para validar los resultados de simulación (TF=3.0 a 4.0 kg/h, RR de 2.0 a 4.0 y suministro de calor en el hervidor de 400 a 1200 watts) reportados por Buchaly et al. (2007) y Altman et al. (2010), donde se observó que a un valor de RR=2 y un suministro de calor (Q) dado, existe un valor umbral en la conversión del AcPro y producción de ProPro, un incremento de la RR=2.5 causa una disminución de de la conversión del AcPro y producción de ProPro; (b) la $(FR)_{\text{molar}}$ de reactivos entre 2.0 a 2.5 se seleccionó para evitar dos fases líquidas en la corriente de destilado, se utilizó un exceso de POH sobre AcPro con el propósito de promover la conversión del ácido y prevenir la formación de una segunda fase líquida dentro de la CDR, valores más bajos que 2.0 podrían llevar a la formación de dos fases (Altman et al. 2010); y (c) la TF de 3.0 a 4.0 kg/h se utilizaron para observar el efecto de la carga de alimentación a la columna sobre la conversión y pureza de producto, así como para observar el tiempo que requiere la columna para alcanzar el estado estable. Sin embargo, bajo estas condiciones de operación se espera que la composición y tasas de flujo de destilado se puedan procesar posteriormente para eliminar el agua y recircular el POH para aumentar la conversión de los reactivos y la pureza del producto (Buchaly et al. 2007).

La capacidad predictiva del modelo NEQ se utilizó para desarrollar el diseño experimental y para simular dos experimentos que cierran los vértices del cubo. Los perfiles de

composición y temperatura experimentales a lo largo de la columna de RD permitieron validar los resultados teóricos del modelo de NEQ.

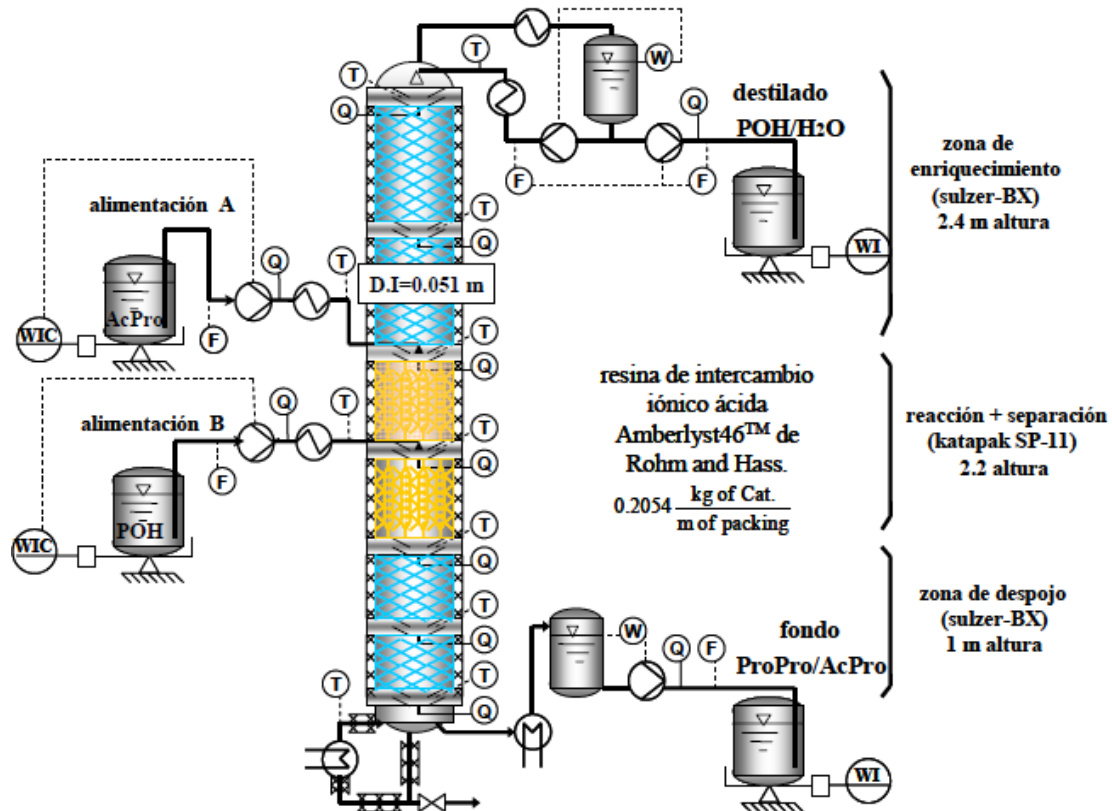


Figura 4.7.1 Esquema de proceso de la columna de destilación convencional para la síntesis de propionato de propilo. Flujo másico (F), indicador (I), composición (Q), temperatura (T), peso (W).

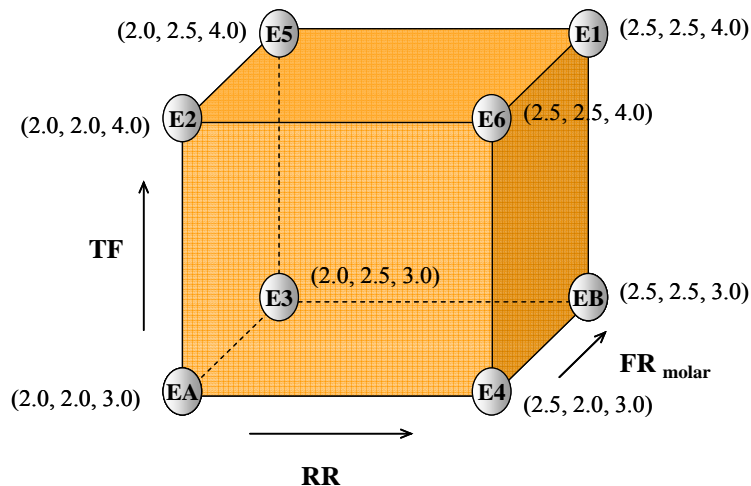


Figura 4.7.2 Diseño experimental para los estudios de la columna DRC. Los valores dados son: (RR, FR, TF).

Los experimentos realizados en la CDR fueron etiquetados como E1 al E6 en el cubo del diseño experimental (Fig. 4.7.2), mientras que los experimentos EA y EB se calcularon con el modelo de NEQ. Debido a que el modelo se utilizó para establecer el diseño experimental y predecir dos experimentos (EA y EB) por simulación para cubrir todos los vértices del cubo, el modelo debe ser validado con datos experimentales confiables para asegurar la predictibilidad bajo diferentes condiciones de operación. Así, los datos del proceso se reconciliaron en el estado estable. Dos requisitos se tuvieron que cumplir para determinar la existencia del estado estable de la DRC: (a) cambios menores en el tiempo de los perfiles de temperatura monitoreados a lo largo de la columna ($\pm 0.25^\circ\text{C}$), y (b) cerrar el balance de masa total de las corrientes de la columna (máximo $\pm 4\%$ en peso). Tres perfiles de temperatura y composición se midieron para asegurar el estado estable de la CDR.

4.7.2 Diseño experimental de la columna de destilación reactiva híbrida.

La configuración de la CDR para los experimentos híbridos fue muy similar a los experimentos realizados en CDR convencional, para esta etapa se desarrolló un procedimiento de arranque para el proceso híbrido y se implementaron las condiciones para asegurar una operación en estado estable de ambas unidades acopladas. En comparación con los experimentos de DR convencional, donde el flujo de destilado (FI-221) se midió por medio de una balanza (WISA-241), una nueva línea de flujo e instrumentos se instalaron para desviar la corriente de destilado hacia el módulo de membrana. Un medidor de flujo tipo *coriolis* se utilizó para medir la tasa de flujo del destilado (FI-224), el cual es impulsado por una bomba de engrane (PU-264) al módulo de membrana. Se utilizó un módulo de membrana escala piloto equipado con una membrana polimérica Sulzer PervapTM 2201-D con un área de membrana de 0.5 m^2 para deshidratar la corriente de destilado (Buchaly et al. 2007). Después de que el destilado se desplaza a la unidad de membrana se evapora totalmente. La corriente de flujo no-permeada se recirculó hacia la CDR y se mezcla con la corriente de *n*-propanol puro (alimentación B) antes de que entre al intercambiador de calor TH-571.

En la figura 4.7.3 se muestra el esquema de proceso para esta etapa experimental. La corriente del destilado se desvía hacia el módulo de la membrana (permeación de vapor), donde la fase que atraviesa la membrana (permeado) es muy rica en agua, la cual se retira del proceso; mientras que la fase que no atraviesa la membrana (no-permeado) rica en POH, con pequeñas cantidades de ProPro y una fracción demasiado baja de agua, se mezcla en la línea de alimentación de *n*-propanol. Cuando se mezcla la corriente no-permeada con la corriente

de alimentación F_B , el flujo másico de alimentación F_B se re-ajusta para que el flujo másico de alimentación de F_B no cambien de su valor original, con ello se logra que la carga de la columna no se modifique y el proceso permanezca operando en estado estable.

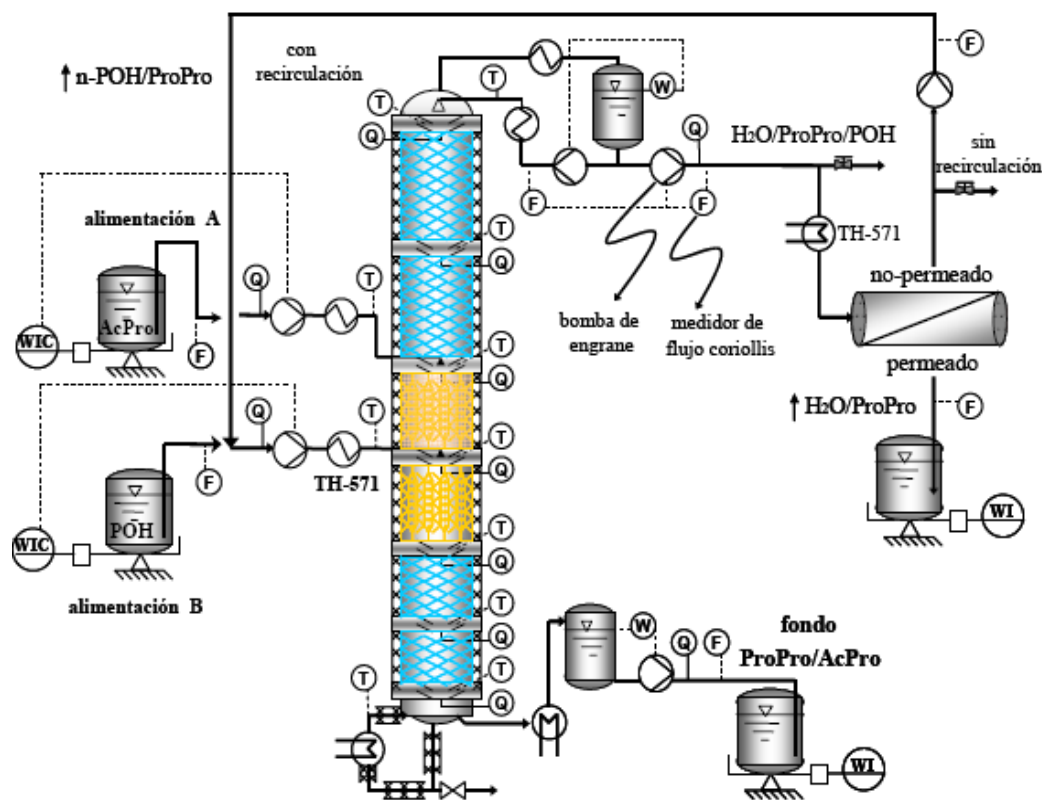


Figura 4.7.3 Esquema de proceso de la columna de destilación híbrida (CDR acoplada con módulo de membrana, MM) para la síntesis de *n*-propionato de propilo. Flujo másico (F), composición (Q), temperatura (T), peso (W), indicador (I).

Las condiciones de operación de la CDR en el proceso híbrido se determinaron a partir de un estudio de variación de parámetros con el modelo de la CDR con módulo de membrana (CDR-MM) implementado en ACM, los parámetros que se variaron en el estudio de simulación fueron los mismos que se emplearon en la CDR convencional (RR=2.0 a 2.5; FR=2.0 a 2.5 y TF=3.0 a 4.0 kg/h). La tasa de flujo de alimentación total (TF) a la columna se estableció en un valor de 4 kg/h para asegurar que la columna alcanzara en menor tiempo el estado estable. Se utilizaron dos valores de relación molar de reactivos (FR) de 2.0 y 2.5 para evitar la formación de dos fases dentro de la columna. La relación de reflujo (RR) en promedio fue de RR =2.5, bajo estos valores de simulación se encontró que la fracción mol de agua en la corriente de destilado era la más alta (alrededor de 0.56), lo cual tiene un efecto positivo en el funcionamiento del módulo de membrana, debido a que la composición de agua en la alimentación es un parámetro decisivo en la operación del módulo de membrana, tiene

un fuerte impacto sobre la transferencia de masa del permeado y disminuye el flux transmembranal del n-POH (Buchaly, 2009). Por lo tanto, composiciones elevadas de agua incrementan la fuerza motriz y el flux transmembranal es mayor.

Para el acoplamiento de la unidad membrana de separación con la columna de destilación reactiva, la membrana se operó en modo de permeación de vapor (vapour permeation) para evitar efectos de polarización en la capa adyacente a la superficie de la membrana a bajos flujos de alimentación. Para mayores detalles sobre las características y propiedades del módulo de membrana planta piloto se pueden consultar en Buchaly et al. (2007, 2009). La presión de alimentación, p_{feed} para todos los equipos fue atmosférica, mientras que la presión del permeado se controló a $p_{per} = 30$ mbar.

Para alcanzar el objetivo planteado del proceso híbrido, el cual fue obtener un experimento que alcanzará el estado estable de operación, considerando la recirculación de la corriente no-permeada hacia la alimentación de n-POH, y validar el modelo NEQ de la CDR con un módulo de membrana (CDR-MM) implementado en ACMTM. Un conjunto de cuatro experimentos se tuvieron que realizar.

(1) El primer experimento híbrido corresponde al experimento E6 de los experimentos de DRC convencional. Este experimento no alcanzó completamente el estado estable, debido a que justamente cuando la CDR llegaba al estado estable, la corriente del destilado se desvió hacia el módulo de membrana ocasionando que la columna se apartará del estado estable; la causa principal se debió a la bomba tipo diafragma, la cual no permitió obtener lecturas continuas y el sistema de control no trabajó correctamente.

(2) El segundo experimento (EH1) reporta la operación en estado estable del acoplamiento de la corriente de destilado con el módulo de membrana sin recircular la corriente no permeada. Para este experimento la corriente de destilado se desvía hacia el módulo de membrana, y la corriente no-permeada no se recircula en la corriente de alimentación de *n*-propanol.

(3) El tercer experimento (EH2) se diseñó con base en los resultados obtenidos del experimento EH1; una vez que se conocieron las fracciones molares de la corriente no-

permeada (x_{POH} , x_{ProPro} , $x_{\text{H}_2\text{O}}$), entonces la alimentación F_B estuvo constituida de *n*-propanol, con pequeñas cantidades *n*-propionato de propilo y agua, emulando una alimentación F_B como la que se podría esperar si la corriente no-permeada se recirculará en la línea de alimentación del *n*-propanol.

(4) El cuarto experimento (EH3) consistió en operar la CDR sin recirculación de la corriente no-permeada a la columna (EH3^{ope}) y una segunda etapa con recirculación de la corriente no-permeada hacia la columna (EH3^{clo}). En este experimento la corriente no-permeada (fase orgánica) se incorporó con la corriente de alimentación F_B (*n*-propanol), y la corriente del permeado (fase acuosa) se retiró del proceso.

El conjunto de experimentos se diseñaron en función de las variables operacionales de la columna (RR, FR, TF y relación F/D). Se estudió la influencia de estas variables sobre la conversión de reactivos, tasa de producción y pureza de las corrientes de los productos del domo y fondo, así como los perfiles de composición y temperatura a lo largo de la CDR. Además, se generó experiencia respecto al comportamiento operacional de este tipo de procesos complejos.

4.7.3 Diseño experimental de la columna de destilación reactiva heterogénea.

En las dos configuraciones anteriores el vapor que salía del domo de la columna era condensado totalmente por el condensador TH-271, el líquido condensado se acumulaba en el recipiente recolector que se encontraba sobre la balanza WISA-242, una parte del líquido se retiraba como destilado y la otra se regresaba a la columna como corriente de reflujo. En esta tercera configuración, el líquido condensado que sale del condensador TH-271 se introduce al decantador vertical líquido-líquido (decantador-LL) de 0.5 L de capacidad, en donde se separa la fase acuosa de la orgánica, la fase acuosa (rica en agua y pequeñas cantidades de ProPro y POH) se retira del proceso como destilado acuoso (D_{aquo}), el flujo másico de destilado acuoso (FI-221) se mide por la cantidad de materia que llega al recipiente de almacenamiento que esta sobre la balanza industrial (WISA-241), mientras que la fase orgánica (rica en POH y pequeñas cantidades de ProPro y agua), se introduce al recipiente recolector que se encuentra sobre la balanza WISA-242, cuando la cantidad de masa sobrepasa el valor de consigna establecido, las bombas PU-261 y PU-262 comienzan a succionar el líquido en exceso, una parte se retira como destilado orgánico (D_{org}) y la otra se recircula como corriente de reflujo

orgánico, respectivamente; el flujo de destilado orgánico es cuantificado con el medidor de flujo *coriolis* FI-224, mientras que el flujo másico de la corriente de reflujo es cuantificado por el medidor de flujo tipo *coriolis* FI-222; la corriente de reflujo antes de regresar a la columna debe de ser calentada muy cerca a la temperatura del domo de la columna, para ello se utiliza el intercambiador de calor TH-272. Por último, el decantador se construyó en vidrio y fue enfriado interna y externamente, por medio de un serpentín de acero inoxidable y una chaqueta de enfriamiento, respectivamente; el medio de enfriamiento utilizado fue agua a 8 °C. En la figura 4.7.4 se muestra el esquema representativo del proceso.

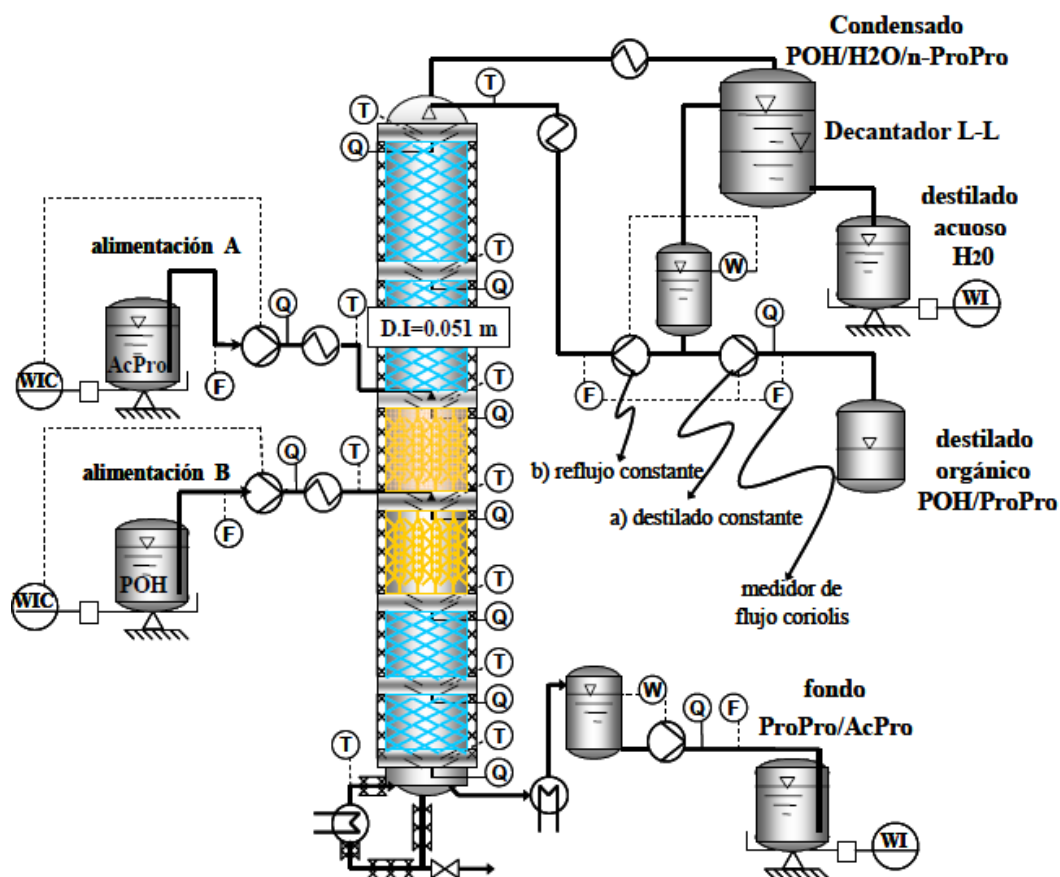


Figura 4.7.4 Esquema experimental del proceso de destilación reactiva con decantador-LL (destilación reactiva heterogénea). Flujo másico (F), composición (Q), temperatura (T), peso (W), indicador (I).

Por lo tanto, en estos experimentos tres corrientes de producto se tienen que analizar, la corriente del fondo, y las corrientes de destilados acuoso y orgánico. Los corrientes de proceso, tales como los flujos másicos del destilado acuoso, destilado orgánico, reflujo, producto del fondo y alimentaciones, así como los perfiles de composición de especies y temperatura de vapor a lo largo de la columna se miden continuamente.

Debido a que el equilibrio líquido-líquido (ELL) en el decantador no se puede aproximar con el modelo termodinámico utilizado para describir el EVL dentro de la columna, fue necesario realizar experimentos de ELL del sub-sistema ternario POH/H₂O/ProPro para encontrar un modelo termodinámico que aproxime el ELL en el decantador. Los experimentos del ELL del sub-sistema ternario POH/H₂O/ProPro, se realizaron en viales de 5 mL, en donde se mezclaron diferentes composiciones de las tres especies químicas, se dejaron reposar por un periodo de tiempo de aproximadamente una hora; para asegurar que las mezclas alcanzaran el equilibrio, posteriormente se separaba la fase acuosa y orgánica para determinar sus fracciones masa por cromatografía de gases. El modelo termodinámico que mejor aproximó los datos experimentales del ELL dentro del decantador-LL fue UNIQUAC-Dortmund, los parámetros binarios del equilibrio se tomaron de la base de datos de Dortmund en combinación con ASPEN Properties PlusTM.

Una vez que se encontró el modelo termodinámico que describe el ELL, este se acopló con el modelo de la CDR (ya ampliamente validado) para realizar simulaciones y encontrar las condiciones experimentales de la CDR con un decantador-LL. El intervalo de parámetros operacionales se determinó bajo las condiciones de cuatro fronteras, (a) obtener una sola fase líquida dentro de la columna, (b) formación de dos fases en la corriente del condensado que llega al decantador-LL, (c) alcanzar la completa separación de las fases en el decantador vertical LL instalado en el domo de la columna y (d) no exceder 120 °C en la zona reactiva, la cual causaría un daño irreversible al catalizador. Las condiciones de operación de la CDR del proceso híbrido se determinaron a partir de un estudio de variación de parámetros con el modelo CDR-decantador LL implementado en ACM, los parámetros que se variaron en las simulaciones fueron los mismos que se emplearon en el estudio de la CDR convencional y membrana (RR=2.0 a 2.5; FR=2.0 a 2.5 y TF=3.0 a 4.0 kg/h). Se encontró que a una tasa de flujo de alimentación total (TF) entre 4.0 y 3.5, relación de reflujo (RR) entre 2.0 a 2.5 y relación molar de reactivos (FR) de 1.50 a 1.70 producían dos fases en la corriente de destilado.

Por lo tanto, para alcanzar el objetivo planteado del proceso heterogéneo, el cual fue obtener un experimento que alcanzara el estado estable de operación, y validar el modelo NEQ de la CDR con un decantador-LL implementado en ACMTM. Un conjunto de tres experimentos se tuvieron que realizar, los cuales se describen a continuación.

(1) El primer experimento (ED1) se realizó operando el decantador sin sistema de enfriamiento interno (sin serpentín de enfriamiento interno), la temperatura de la fase acuosa dentro del decantador fue de 23 °C, mientras que la temperatura de la fase orgánica fue de 33 °C. Los flujos máxicos de alimentación de ácido propiónico y de n-propanol fueron de 1.5 y 2 kg/h (carga total de reactivos de 3.5 kg/h), respectivamente. En este experimento después de las cinco horas de iniciada la operación transitoria, se observó que la producción de agua era constante ($D_{acu} \approx 0.23$ kg/h) y la tasa de destilado orgánico estaba alrededor de 0.65 kg/h, valor muy parecido al encontrado en los estudios de simulación, este valor se estableció como valor de consigna en el controlador y se dejó que la columna alcanzará el estado estable de operación.

(2) El segundo experimento (ED2) se realizó operando el decantador con sistema de enfriamiento interno y externo (camisa externa y serpentín de enfriamiento interno); la temperatura de la fase acuosa dentro del decantador fue de 12.7 °C, mientras que la temperatura de la fase orgánica fue de 13.3 °C. Los flujos máxicos de alimentación de ácido propiónico y de n-propanol fueron de 1.8 y 2.2 kg/h (carga total de reactivos de 4 kg/h), respectivamente. En este experimento después de las 2.5 horas de iniciada la operación transitoria, se fijo la tasa de destilado orgánico a un valor constante de 0.618 kg/h.

(3) El tercer experimento (ED3) se realizó operando el decantador-LL a las mismas condiciones como el experimento ED2. El flujo máxico de alimentación de ácido propiónico y de n-propanol fueron de 1.3 y 2.2 kg/h (carga total de reactivos de 3.5 kg/h), respectivamente. En este experimento iniciada la operación transitoria (a la primera hora), se fijo la tasa de reflujo orgánico a un valor constante de 2.12 kg/h mientras que la tasa de destilado orgánico alcanzó un valor de 0.680 kg/h.

En la siguiente sección se muestran los resultados y discusión del trabajo experimental y teórico de la presente tesis.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

Parte 1

Destilación Reactiva Convencional

5.1.1 Flujos másicos y composiciones de las corrientes de la columna de destilación reactiva convencional

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en los experimentos de destilación reactiva convencional, así como aquellos resultados de las simulaciones con el modelo correspondiente. Un resumen de los flujos másicos se reportan en la Tabla 5.1.1. Nótese que la variable de operación relación de destilado-alimentación másica $(D/F)_{\text{masa}}$ se utilizó como una variable equivalente del calor suministrado al evaporador. Como ya se mencionó, esto se debe al hecho de que el aceite empleado como medio de calentamiento se calienta eléctricamente en un intercambiador de calor externo, y la eficiencia global η_{Total} del sistema se desconoce debido a que la energía se divide en $\eta_{\text{eléctrica} \rightarrow \text{aceite}}$ y $\eta_{\text{aceite} \rightarrow \text{columna}}$.

Las composiciones de los productos de destilado y fondo, así como las conversiones de reactivos para todos los experimentos, se reportan en la Tabla 5.1.2. La composición de ProPro y conversiones de reactivos obtenidos por la simulación con el modelo también están incluidas en esta tabla. El estado estable de la columna obtenido hacia el final de cada experimento se reporta en la última columna.

En la tabla 5.1.2 se observa que el experimento E6 no fue completamente exitoso, ya que existieron algunos problemas para cuantificar la corriente del destilado durante el experimento. Este comportamiento se observa más adelante en la gráfica de la figura 5.1.1 en la sección de enriquecimiento, donde la simulación y los datos experimentales difieren apreciablemente entre sí. Para el resto de los experimentos, se alcanzó la operación en estado estable. En las columnas de “conversión $X(\text{exp.})$ y condición” no aparecen los datos de EA y EB porque únicamente se realizaron simulaciones de estos vértices del cubo del diseño experimental. En la Tabla 5.1.2 se puede observar que los datos de la simulación de composición y conversión concuerdan muy bien con los datos experimentales (E1-E6).

Tabla 5.1.1 Resumen de los flujos másicos y relaciones de flujo de los experimentos de la CDR convencional.

	ProAc (Kg/h)	POH (kg/h)	TF (kg/h)	FR (mole)	RR (mass)	Destil (kg/h)	Fondos (kg/h)	Reflujo (kg/h)	D/F (masa)	ProPro Fondo (kg/h)
E1	1.32	2.68	4.00	2.50	2.59	1.71	2.27	4.44	0.43	1.37
E2	1.50	2.50	4.00	2.05	2.00	1.90	2.13	3.79	0.47	1.60
E3	0.99	2.01	3.00	2.50	2.00	1.67	1.31	3.33	0.55	1.11
E4	1.14	1.86	3.00	2.02	2.50	1.47	1.51	3.69	0.49	1.25
E5	1.32	2.68	4.00	2.50	2.02	2.03	1.95	4.09	0.51	1.37
E6	1.53	2.47	4.00	1.94	2.45	1.34	2.64	3.29	0.34	1.61
EA	1.14	1.86	3.00	2.00	2.00	1.51	1.49	3.34	0.50	1.27
EB	0.99	2.01	3.00	2.50	2.50	1.34	1.66	3.34	0.45	1.11

Tabla 5.1.2 Composiciones de las corrientes del destilado y del fondo, y la conversión de reactivos

	Destilado $x(\text{mol/mol})$				Fondo $x(\text{mol/mol})$				Conversión $X(\text{exp})$		Conversión $X(\text{sim})$		Condición
	POH	H ₂ O	ProPro	Sim ProPro	POH	AcPro	ProPro	Sim ProPro	POH	AcPro	POH	AcPro	
E1	0.609	0.357	0.033	0.037	0.353	0.185	0.460	0.456	29.36	73.44	29.65	73.84	reconciliado
E2	0.574	0.386	0.041	0.045	0.132	0.225	0.643	0.646	37.16	76.19	37.50	76.45	reconciliado
E3	0.644	0.318	0.039	0.044	0.032	0.192	0.771	0.772	32.76	81.99	33.22	82.69	reconciliado
E4	0.603	0.364	0.033	0.038	0.000	0.242	0.740	0.768	38.15	77.02	39.32	79.41	reconciliado
E5	0.635	0.325	0.040	0.045	0.210	0.204	0.573	0.565	30.53	76.23	30.90	76.64	reconciliado
E6	0.389	0.558	0.052	0.040	0.383	0.156	0.461	0.480	38.76	76.89	38.34	76.84	no-reconcil.
EA	0.563	0.395	0.041	0.041	0.001	0.209	0.790	0.790	---	---	39.80	80.90	---
EB	0.574	0.389	0.034	0.034	0.331	0.139	0.529	0.529	---	---	32.00	80.90	---

5.1.2 Influencia de la relación de reflujo, RR

Las tablas 5.1.1 y 5.1.2 y la figura 5.1.1 muestran los efectos del cambio del RR de 2.0 (experimento E2) a 2.5 (experimento E6), a una FR=2.0 y TF=4 kg/h. Los símbolos representan los datos experimentales para E2, y las líneas discontinuas corresponden a su simulación, mientras que los símbolos representan los datos experimentales para E6, y las líneas sólidas corresponden a su simulación.

Puede observarse que las especies químicas presentes en el destilado son POH, ProPro y agua, mientras que en el fondo de la columna las especies presentes son POH, ProPro, AcPro y una pequeña cantidad de agua ($1 - \sum x_i$). El cambio en RR de 2 a 2.5 causa que la corriente de destilado cambie de 1.90 a 1.34 kg/h y la corriente del fondo de 2.13 a 2.64 kg/h. Hay importantes cambios en la composición del destilado (fracción molar): POH se diluye de 0.574 a 0.389, ProPro se concentra de 0.041 a 0.052, y el agua se concentra de 0.386 a 0.558. Por otro lado, en la corriente del fondo el POH se concentra de 0.132 a 0.383, ProPro se

diluye de 0.643 a 0.461 y AcPro se diluye de 0.225 a 0.156. También se puede observar que las conversiones de POH y AcPro son muy similares. Todo estos puntos claramente indican que los cambios en RR de 2.0 a 2.5 tienen un efecto de disminuir la separación del ProPro en la corriente del fondo y en la recuperación de POH en el destilado; sin embargo, no existe una influencia en la producción de ProPro en la corriente del fondo (~ 1.60 kg/h). El efecto opuesto se observa en la corriente de destilado; el POH es despojado de la sección reactiva a una RR=2.0 causando que la concentración de agua disminuya en la corriente del condensado. Sin embargo, a una RR=2.5 la cantidad de agua que es regresada a la columna es más grande que a una RR=2.0 causando una mayor concentración en la zona de enriquecimiento y en la zona reactiva, cuestión que es inconveniente en una reacción reversible donde el agua es un producto.

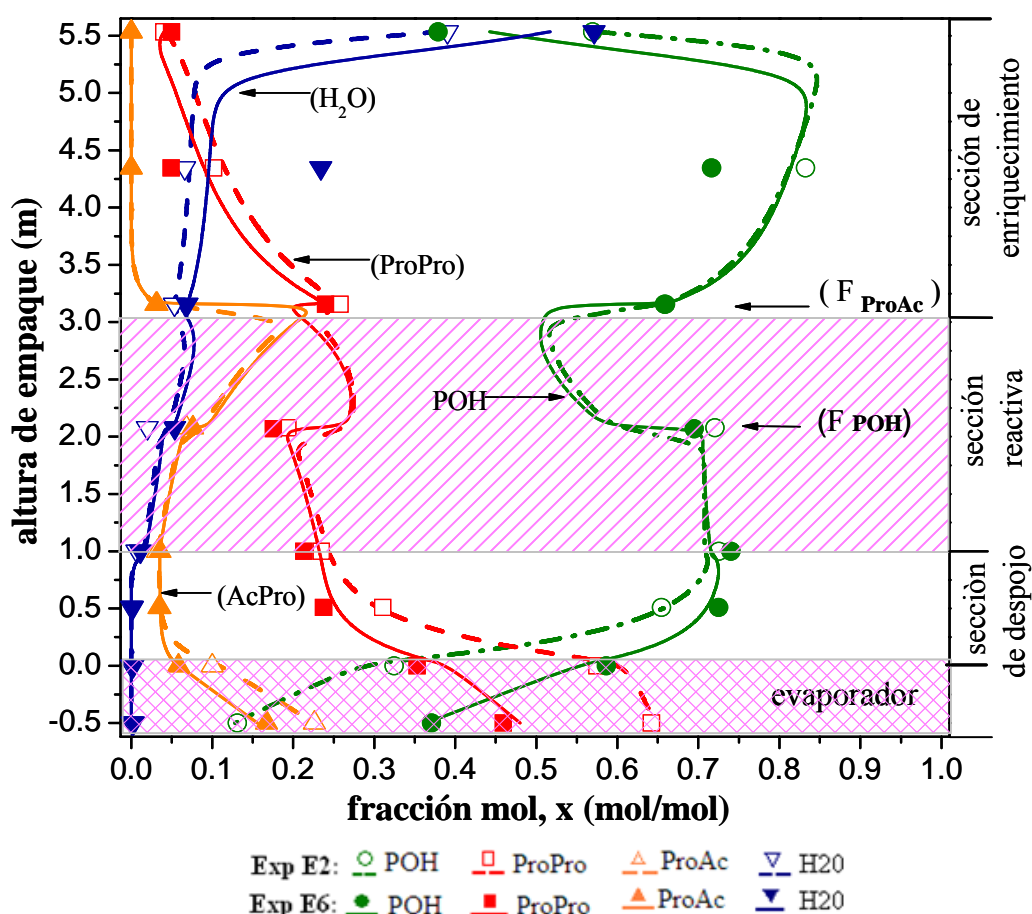


Figura 5.1.1 Perfiles de composición en fase líquida para los experimentos E2 (RR=2.0) y E6 (RR=2.5). TF=4.0 kg/h; FR=2.0. Exp. E2: símbolos vacíos y líneas discontinuas. Exp. E6: símbolos llenos y líneas sólidas.

La figura 5.1.2 muestra el efecto del cambio de relación de reflujo (RR) de 2.0 (experimento EA) a 2.5 (in Experimento E4), a una FR de 2.0, pero en contraste con los experimentos E2 y E6, la alimentación total (TF) es de 3 kg/h. Las líneas sólidas y símbolos llenos representan los datos experimentales y simulación para el E4, respectivamente, y las líneas discontinuas representan el experimento simulado EA. Puede observarse que los perfiles de concentración molar de cada especie química son muy similares para ambos experimentos, pero en la corriente del fondo sólo están presentes dos especies, ProPro y AcPro, indicando que a una TF=3 kg/h la mezcla podría ser más fácil de separar en una segunda unidad.

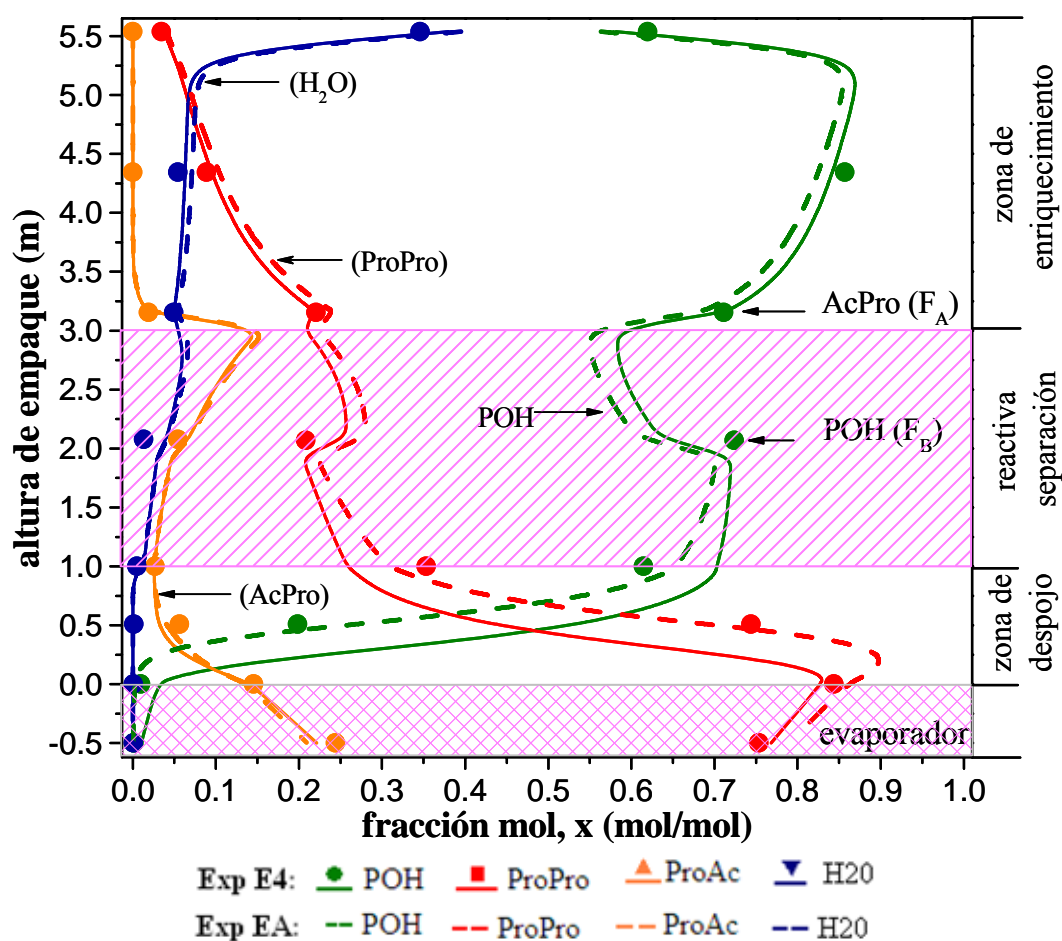


Figura 5.1.2 Perfiles de composición en fase líquida para los experimentos EA (RR=2.0) y E4 (RR=2.5). TF=3.0 kg/h; FR=2.0. Exp. E4: símbolos llenos y líneas sólidas y Exp. EA (simulación): líneas discontinuas.

Por otro lado, la conversión de AcPro en esta caso es más grande que a una TF=4.0 kg/h (ver Tabla 5.5) porque a menores cargas de alimentación de reactivo la proporción de catalizador es mayor. Hanika et al. (1999) reportaron resultados similares en su estudio de la síntesis del acetato de butilo en una CDR cuando disminuye la tasa de alimentación.

El vértice EA simulado muestra que la corriente del fondo contiene más ProPro y menos AcPro (0.79 y 0.209, respectivamente) en comparación con el experimento E4 (0.740 y 0.242, respectivamente). La producción de ProPro en la corriente del fondo para los experimentos EA y E4 son casi iguales, 1.27 y 1.25 kg/h, respectivamente. Por otro lado, la conversión de AcPro fue más alta en el experimento EA (ver Tabla 5.4). Este comportamiento sigue una misma tendencia como el que se obtuvo a una TF=4.0 kg/h, esto es, cuando la RR se cambia de 2.0 a 2.5, hay una disminución en la pureza del ProPro y el POH es despojado del fondo de la columna; sin embargo no hay influencia en la tasa de producción másica del ProPro en la corriente del fondo. El comportamiento de las especies químicas en la zona de enriquecimiento en ambos experimentos es prácticamente la misma. Esto es porque los valores de la relación de destilado-alimentación másica $(D/F)_{masa}$ (Tabla 5.4) y los flujos másicos en ambos experimentos son casi iguales (1.319 kg/h en EA y 1.343 kg/h en E4), lo cual significa que el calor suministrado en el hervidor fue casi la misma; esto se confirma por los valores teóricos del calor calculado con el modelo NEQ (suministro de calor de 1291 watts para el experimento EA y 1359 watts para E4).

Buchaly et al. 2007 reportaron resultados similares en simulaciones; ellos reportan la influencia del calor suministrado al evaporador (900 a 1500 watts) sobre la pureza del ProPro y conversión de AcPro a diferentes relaciones de reflujo (1.5 a 3.0). A una RR=1.5 y calor suministrado al evaporador de aproximadamente de 1300 watts (antes de alcanzar el punto de inundación) la pureza del ProPro reportada fue de 0.83 y la conversión alcanzada del AcPro fue de 86%. En nuestro caso, la máxima pureza de ProPro y conversión de AcPro fue obtenida a una RR=2.0 y TF=3 kg/h, los valores fueron de 0.79 y 80.90%, respectivamente; sin embargo en el experimento E4 el calor suministrado fue más alto. Altman et al. (2010) reportaron que a cierto valor de RR un incremento en el calor suministrado causa un incremento de la conversión de ácido hasta un valor máximo, debido a la funcionalidad de la constante de velocidad de reacción y la constante de equilibrio de reacción con la temperatura; con un incremento adicional del calor suministrado en el evaporador, la conversión del ácido empieza a disminuir. Esto es un comportamiento típico para los procesos

de destilación reactiva porque uno de los reactivos (en este caso POH) es despojado de la zona reactiva a altos valores de suministro de calor.

5.1.3 Influencia de la relación de alimentación, FR

Todos los experimentos se realizaron con un exceso de POH para promover mayor conversión de AcPro; este exceso de POH asegura que la reacción se desplace hacia la dirección de ProPro (Duarte et al. 2006; Buchaly et al. 2007). En esta sección el objetivo es analizar la influencia de la relación de alimentación (FR) de reactivos sobre el comportamiento de la columna; el intervalo de trabajo de la FR fue de 2.0 a 2.5. De la sección previa se observó que el experimento E2 tiene un mejor rendimiento de ProPro en la composición del fondo que el experimento E6. Por lo tanto, para los experimentos con una alimentación total de 4 kg/h, la comparación se realizará entre el experimento E2 (FR=2.05) y experimento E5 (FR=2.5 kg/h); para los experimentos con 3 kg/h la comparación se realizará entre los experimentos EA (FR=2.0) y E3 (FR=2.5).

La figura 5.1.3 muestra los perfiles de composición de los experimentos E2 y E5 a una relación de reflujo constante (RR) de 2.0 y una alimentación total (TF) de 4 kg/h. Se puede observar que la fracción molar de POH en las corrientes de destilado y fondo para el experimento E5 son más grandes que en el experimento E2. En la corriente del fondo, la fracción molar de ProPro en E2 fue mayor que en E5 (0.643 y 0.573, respectivamente) y también la tasa de producción másica de ProPro (1.60 y 1.37 kg/h, respectivamente).

Por otro lado, en la Tabla 5.1.2 se puede observar que la conversión de AcPro prácticamente son iguales en ambos valores de FR, mientras que la conversión de POH es mayor a una FR=2 (Exp. E2) en comparación con un valor de FR=2.5 (Exp. 5), esto significa que un exceso de alimentación de POH más allá de una FR=2 deja de tener un efecto sobre la el desplazamiento del equilibrio químico hacia productos; como la conversión POH fue menor en E5, la fracción molar de agua en la corriente del destilado fue menor en E5 que en E2.

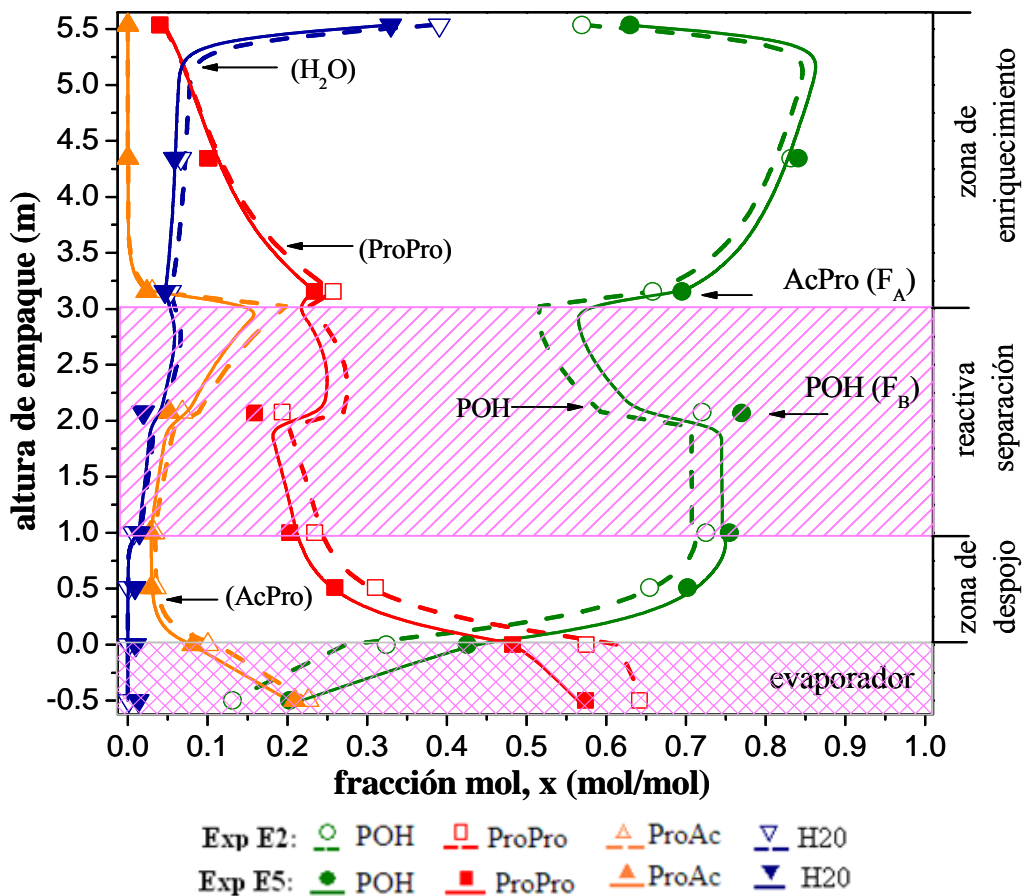


Figura 5.1.3 Perfiles de composición en fase líquida: experimentos E2 (FR=2.0) y E5 (FR=2.5). TF=4.0 kg/h; RR=2.0. Exp. E2: símbolos vacíos y líneas discontinuas. Exp. E5: símbolos llenos y líneas sólidas.

Por otro lado, se puede observar que la relación molar de alimentación (FR) tiene una influencia considerable en la relación masa destilado-alimentación, $(D/F)_{masa}$, a mayor valor de FR mayor cantidad de POH y por lo tanto se requiere mayor suministro de calor en el hervidor para evaporar la mezcla. La Tabla 5.1.1 muestra que el valor $(D/F)_{masa}$ es más grande en el experimento E5 (0.51) en comparación con el experimento E2 (0.47), por tanto, el flujo másico de POH en el destilado del experimento E5 (1.29 kg/h) es mayor con respecto al experimento E2 (1.09 kg/h). Esto es debido a que el POH es el componente más ligero de la mezcla con la tasa más alta de evaporación, lo que hace que el POH en la zona reactiva sea despojado hacia el domo de la columna (la cantidad de POH es mayor en el experimento E5); como consecuencia, la fracción molar de agua en el destilado es menor en E5 que en E2. Por otro lado, mayor cantidad de POH fue alimentado en el experimento E5, y el exceso que no se

convirtió fue evaporado hacia el domo o se acumuló en el fondo de la columna, reduciendo así la pureza ProPro.

En la figura 5.1.4 se muestran los perfiles de composición del experimento EA (FR=2.0) y experimento E3 (FR=2.5), a una relación de reflujo (RR) de 2.0 y alimentación total (TF) de 3 kg/h. Los símbolos llenos y líneas sólidas representan los datos experimentales y simulación para E3, y las líneas discontinuas representan el experimento simulado EA.

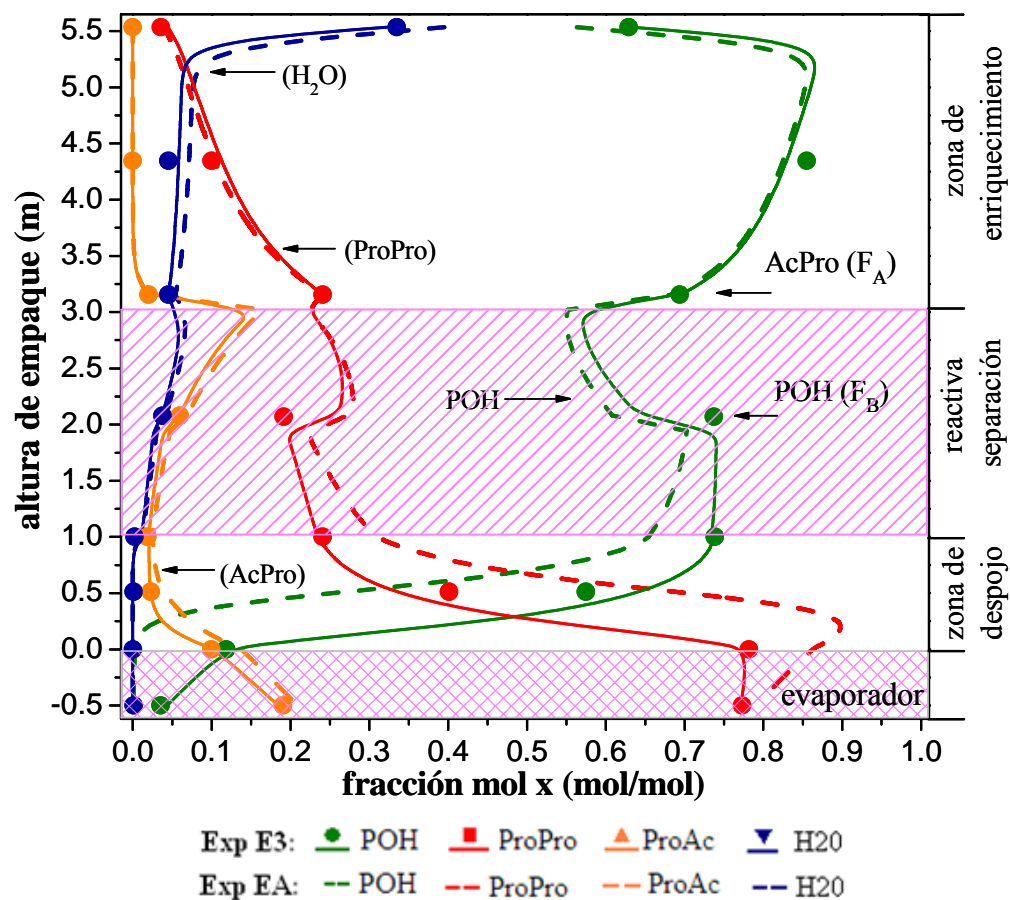


Figura 5.1.4 Perfiles de composición en fase líquida: experimentos EA (FR=2.0) y E3 (FR=2.5). TF= 3.0 kg/h; RR=2.0. Exp. E3: símbolos llenos y líneas sólidas. Exp. EA (simulación): líneas discontinuas.

Se puede ver que a una TF=3 kg/h, la fracción molar de ProPro en la corriente del fondo en EA fue ligeramente más grande que en E3 (0.790 y 0.771, respectivamente), así como la tasa de producción de ProPro (1.27 y 1.11 kg/h, respectivamente). La fracción molar de POH en la corriente de destilado en E3 fue superior que en EA, mientras que la fracción molar de

POH en la corriente de fondo fue casi cero en el experimento de EA; la conversión de POH en el experimento E3 (33.22%) fue inferior que en el experimento EA (39.80 %). La conversión de AcPro fue ligeramente superior en el experimento E3 (81.99%) que en el experimento EA (80.90%); sin embargo, el flujo másico del AcPro en EA (1.14 kg/h) fue mayor que en el E3 (0.99 kg/h). Por otro lado, el valor de $(D/F)_{\text{masa}}$ fue mayor en el experimento E3 (0.55) que en el experimento EA (0.50).

Por lo tanto, a una $TF=3$ kg/h, el comportamiento de la columna sigue las mismas tendencia como el encontrado en los experimentos a una $TF=4$ kg/h; como el POH es el componente más ligero de la mezcla presente en la zona de reacción, fue despojado hacia el domo de la columna, y como consecuencia, la fracción molar de agua en el destilado fue menor en E3 que en EA. Por otro lado, debido a que en el experimento E3 se alimentó una mayor cantidad de POH, el exceso que no se convirtió fue despojado hacia el domo o se concentró en el fondo de la columna y por lo tanto la composición ProPro disminuyó.

Por consiguiente, el comportamiento de la columna es mejor a un valor de $FR=2.0$, significa que un incremento en el flujo de POH mayor a dos veces que el flujo másico de AcPro, tiene un efecto negativo en la conversión de POH debido a que el exceso de POH será despojado de la zona reactiva. A una $FR=2$, hubo una mayor tasa de producción ProPro y una mayor concentración ProPro en la corriente de fondo. El impacto de la relación $(D/F)_{\text{masa}}$ en la conversión fue fuerte: a una relación de D/F alta se alimenta mayor cantidad de POH y por lo tanto se requiere mayor suministro de calor en el hervidor para evaporar la mezcla, como el POH es el componente más ligero de la mezcla presente en la zona de reacción, este es despojado hacia el domo de la columna disminuyendo su conversión e incrementando la tasa de destilado. Físicamente, una relación D/F alta implica flujo pequeño de producto en el fondo; cuando el flujo másico de ProAc es mayor (experimento EA), se concentra en la parte inferior de la columna, ya que es el componente más pesado. Resultados similares fueron reportados por Kolodziej et al. (2004) en su estudio de la síntesis de TAME en DR con un catalizador de empaque estructurado.

5.1.4 Influencia de la alimentación total, TF

En las secciones previas se analizó que para una alimentación total de 4 kg/h, el experimento E2 rinde mejores resultados que los experimentos E5 y E6. Para una

alimentación total de 3 kg/h, el experimento simulado EA tiene mejores resultados que los experimentos E3 y E4. Por lo tanto, el efecto de la alimentación total se discutirá por medio de comparar los experimentos EA y E2, a una relación de reflujo de 2.0 y una relación de alimentación de 2.0. La figura 5.1.5 muestra los perfiles de composición de los experimentos EA y E2.

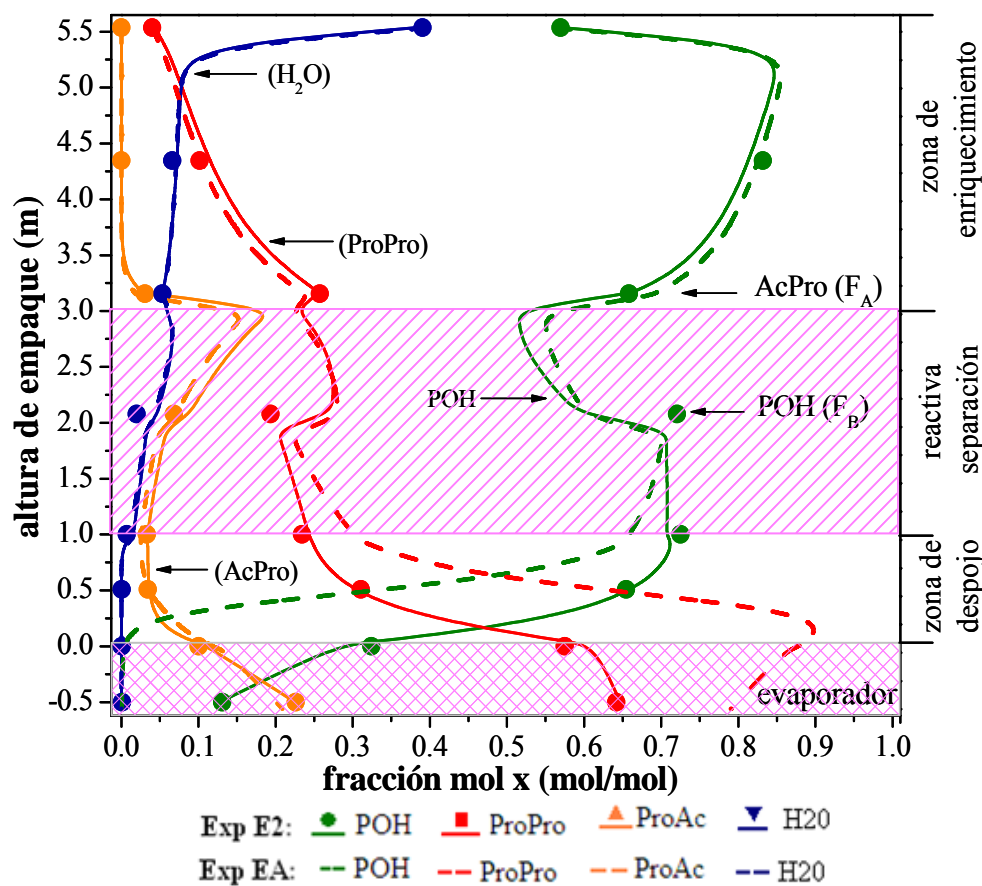


Figure 5.1.5 Perfiles de composición en fase líquida: experimentos EA (TF=3.0 kg/h) y E2 (TF=4.0 kg/h). RR=2.0; FR=2.0. Exp. E2: símbolos llenos y líneas sólidas. Exp. EA (simulación): líneas discontinúas.

Se puede observar que en la sección de enriquecimiento la fracción molar de los productos del destilado son muy similares en ambos experimentos, y en la zona de despojo los perfiles de composición son muy diferentes, en E2 se obtiene una mezcla ternaria y en EA se obtiene prácticamente una mezcla binaria, constituida de ProPro y AcPro. Por otro lado, debajo del punto de alimentación F_A (AcPro) los perfiles de composición de POH y ProPro son sustancialmente diferentes. Por ejemplo, la composición del ProPro debajo del punto de alimentación F_B (n-POH) en EA es mayor que en E2, y las composiciones de POH y AcPro

son menores, indicando que existe una mayor conversión de reactivos en EA (ver Tabla 5.1.2). Al parecer este comportamiento está relacionado con la pequeña diferencia de los valores de (F/D), para EA el valor de (F/D) fue de 0.50, mientras que para E2 se obtuvo un valor de (F/D) igual a 0.47, esto implica que en el experimento EA el suministro de calor en el hervidor ayudó a despojar prácticamente todo el POH del fondo, que se alimentó en menor cantidad (flujos de POH: EA=1.86 kg/h y E2=2.5 kg/h), gran parte del POH despojado reacciona en la zona reactiva y el resto se libera hacia la zona de enriquecimiento. La conversión de AcPro es más grande en EA que en E2 debido que el tiempo de residencia del líquido es mayor en la zona reactiva. Al parecer la alimentación total influye en la productividad y pureza de los productos. Mientras que el rendimiento del ProPro fue más grande a una TF=4.0 kg/h (1.6 vs 1.27 kg/h), la corriente del fondo fue más rica en ProPro a una TF=3 kg/h (0.790 vs 0.643).

En las secciones anteriores se mostraron diferencias entre los experimentos a 3 kg/h y 4 kg/h de alimentación total a la columna; por ejemplo, al comparar el efecto de RR entre (E2 y E6) y (EA y E4), y el efecto de FR entre (E2 y E5) y (EA y E3), se observó que la conversión de los reactivos disminuye con el aumento de la carga a la columna, debido a que el tiempo de residencia en la sección reactiva disminuye conforme se incrementa la TF. Además, la cantidad de catalizador se mantiene constante en la columna para ambos experimentos, mientras que los caudales se incrementan. En consecuencia, la comparación a diferente TF entre los experimentos EA y E2 mostró que la conversión POH cae de 39.80% a 37.16% mientras que la conversión de AcPro disminuye de 80.90% a 73.44%. Por lo tanto, la pureza del ProPro disminuye significativamente de 79.0% a 64.6%.

Por otro lado, la alimentación total también influye en el tiempo de experimentación, como se muestra en las figuras 5.1.6 y 5.1.7. En estas figuras se muestra el comportamiento de las corrientes de flujo másico del reflujo, destilado, condensado y fondo como una función del tiempo para los experimentos E3 y E5 (TF=3 kg/h, y TF=4 kg/h, respectivamente). Las gráficas tienen tres zonas: desde el principio hasta la línea vertical (a), correspondiente al período de puesta en marcha; desde la línea (a) a la línea (b) que es el período de transición hacia un estado estable de la columna. En este período de operación se determinan las composiciones de los flujos de entrada y salida para evaluar el balance de masa total (datos para la reconciliación). Cuando el porcentaje de error es inferior o igual a $\pm 4\%$, se considera el estado estable de operación de la columna; el período de la línea (b) a la línea (c)

corresponde a la operación en estado estable de la columna. Durante este período tres perfiles de temperatura y composición se determinaron para asegurar la operación de la columna en estado estable. Finalmente, después de la línea (c) se representa el paro de la columna.

Al comparar los tiempos de operación de la CDR, se puede observar que a una TF de 3 kg/h, el experimento duró 13 horas para llegar al estado estable, mientras que a una TF de 4 kg/h, el experimento se realizó en 11 horas. Por lo tanto, a menores cargas de alimentación se obtiene una mayor pureza ProPro, pero se requiere más tiempo de funcionamiento de la columna, que deben ser considerados para evaluar el costo de operación con respecto a los beneficios. Por lo tanto, a altas cargas de gas y líquido la columna es mucho más estable (robusta) respecto a perturbaciones no deseadas durante el experimento (P. Ej. fluctuaciones en las tasa de flujo de las diferentes corrientes por vibraciones externas), significa que la hidrodinámica de la columna se encontró operando muy cerca del punto de carga (cargas de líquido entre 2.5 a $8.9 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ y valores del factor $-F$ 0.4 a $1.3 \text{ Pa}^{0.5}$), lo cual favoreció que la columna se alcanzara el estado estable de operación en menos tiempo.

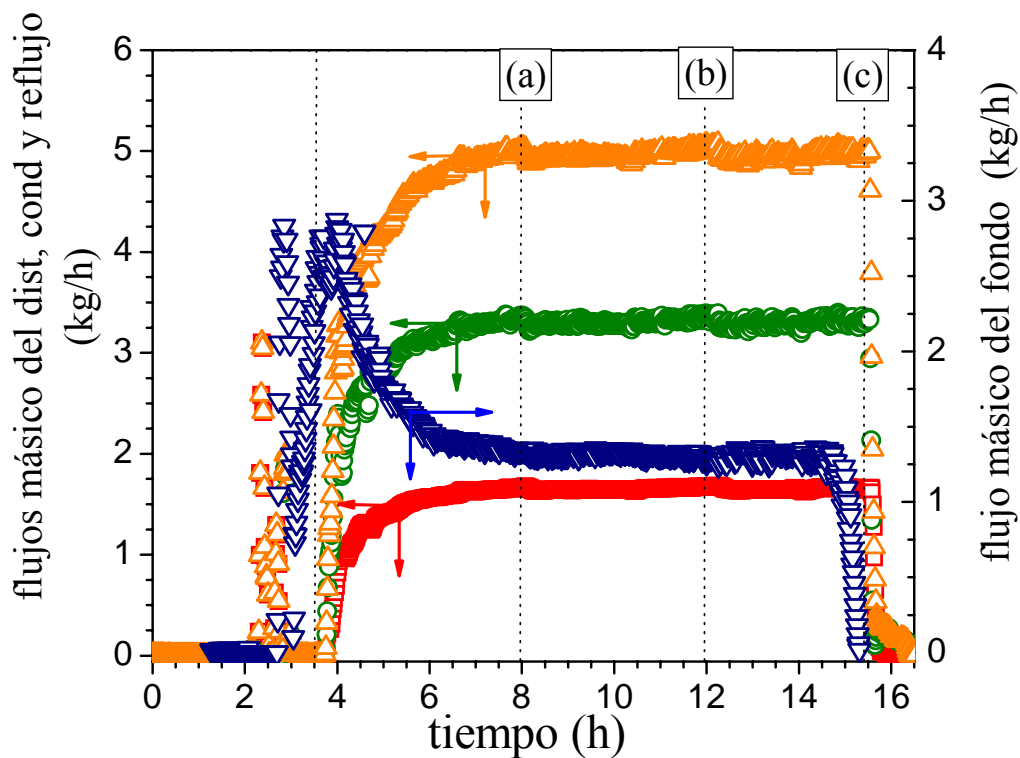


Figure 5.1.6 Comportamiento experimental de las corrientes de flujo másico del experimento E3 (TF=3 kg/h, RR=2.0, and FR=2.0 kg/h).

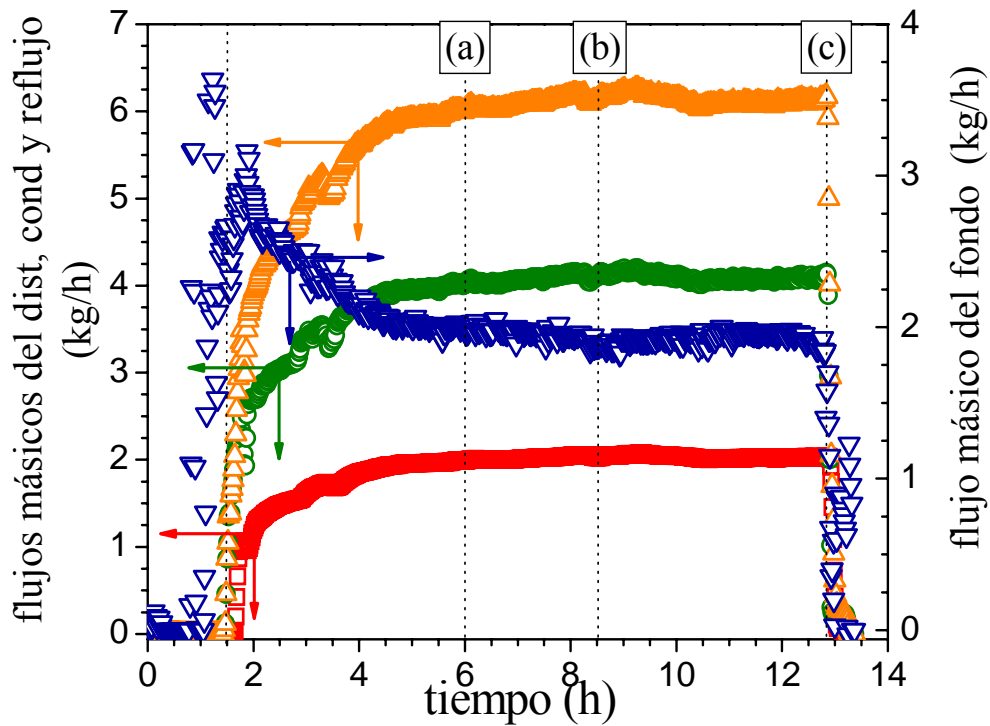


Figure 5.1.7 Comportamiento experimental de las corrientes de flujo másico del experimento E5 (TF=4 kg/h, RR=2.0, and FR=2.0 kg/h).

5.1.5 Perfiles de temperatura

En esta sección se muestran los perfiles de temperatura de la fase vapor a lo largo de la CDR en estado estable para las diferentes corridas.

En la figura 5.1.8 se muestra el comportamiento de los perfiles de la fase vapor de los experimentos E2, E5 y E6. Los símbolos representan los datos experimentales, círculos para (E5), cuadros para (E2), y triángulos hacia abajo (E6), mientras que las líneas sólidas representan la simulación de los experimentos realizados con el modelo NEQ. En la gráfica se señala la temperatura máxima permitida en la zona de reacción 120 °C; después de este valor el catalizador podría dañarse.

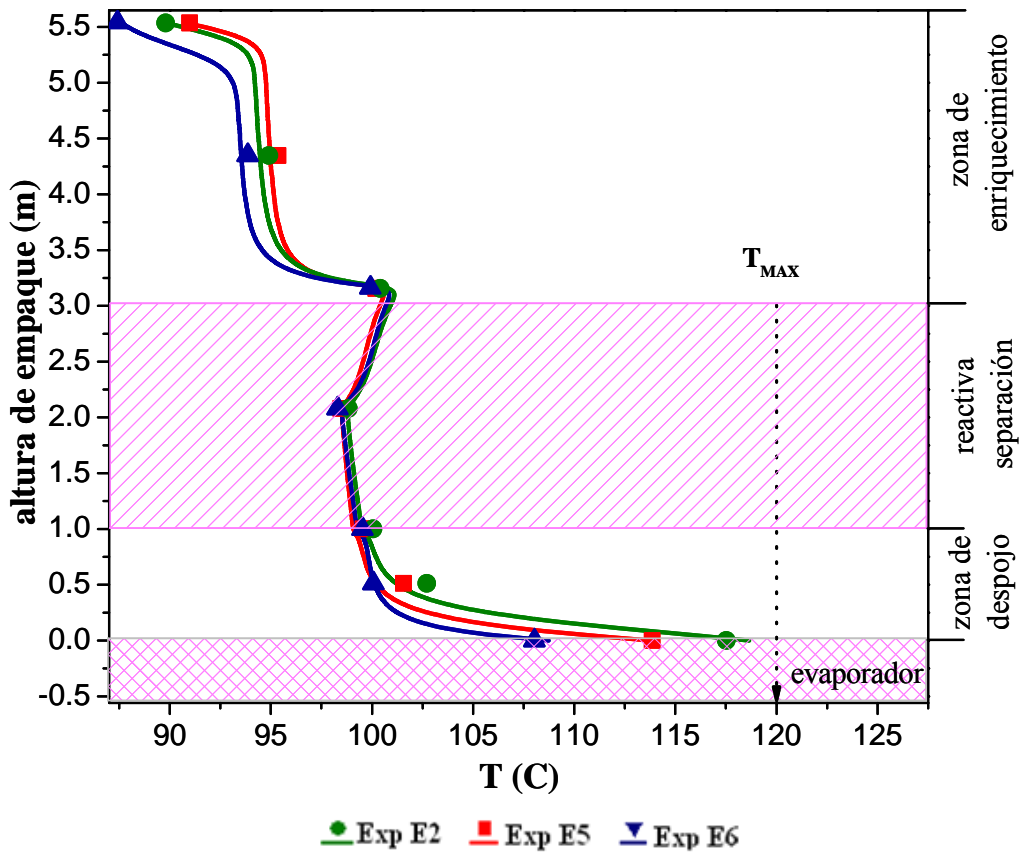


Figura 5.1.8 Perfil de temperatura para fase vapor, TF=4.0 kg/h: experimento: E5 (RR=2.0, FR=2.5); E2 (RR=2.0, FR=2.0); E6 (RR=2.5, FR=2.0).

El comportamiento de las temperaturas en las corrientes de destilado y fondos de cada experimento está muy relacionadas con los vector de composición y los flujos másicos. Se puede observar en la figura 5.1.8 que el valor máximo en la corriente de destilado es para el experimento E5, seguido del experimento E2 y E6. Para esta situación, en la Tabla 5.1.2 se muestra que en el destilado la mayor fracción molar corresponde al POH, mientras que la menor fracción molar corresponde al agua; la conversión POH siguió la misma tendencia. Además, la Tabla 5.1.1 muestra que los valores de flujo de masa de destilado y relación $(D/F)_{\text{masa}}$ se obtuvieron como sigue: E5 (2,03 kg/h; 0,51), E2 (1,90 kg/h; 0,47) y E6 (1,34 kg/h; 0,34), respectivamente. Esto significa que a medida que el suministro de calor se incrementó, la tasa másica de destilado fue mayor y se hizo más rica de los componentes más ligeros, como era de esperarse.

El orden de mayor a menor temperatura del vapor en la parte del domo corresponde al experimento E2, seguido por E5 y E6. La Tabla 5.1.2 también muestra que el orden de los valores de fracción molar corresponde a ProPro seguido de ProAc y H₂O, análoga a la orden de los valores de temperatura. Esto significa que las temperaturas del vapor del fondo se incrementan en el orden de mayor composición (ProPro y ProAc) a menor fracción molar de POH. Esto es consistente con los puntos de ebullición de las diferentes especies.

En la figura 5.1.9 se muestran los comportamientos de los perfiles de temperatura de la fase vapor de los experimentos E3 y E4, y el experimento simulación EA, correspondientes a una TF=3.0 kg/h. Para el vapor destilado el orden de incremento de temperatura es E3>E4>EA, tal como el orden de incremento de la concentración de POH y disminución de la concentración del agua. Esta tendencia es similar a la mostrada en la figura 5.1.8. Conforme la corriente del fondo se enriquece de los componentes más pesados (ProPro y AcPro) la temperatura del vapor será más alta.

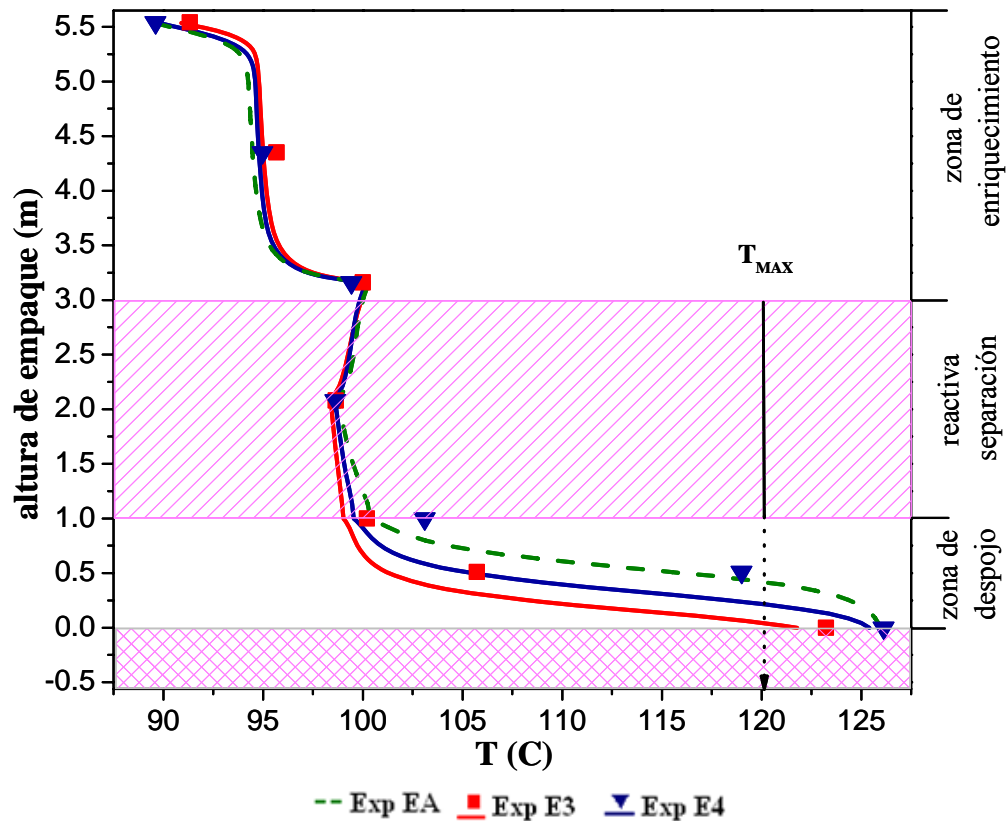


Figure 5.1.9 Perfil de temperatura para fase vapor, TF=3.0 kg/h: experiment EA (simulación) (RR=2.0, FR=2.0); experimento E3 (RR=2.0, FR=2.5); experimento E4 (RR=2.5, FR=2.0).

Parte 2

Destilación Reactiva con Membrana

Proceso Híbrido

5.2.1 Flujos másicos y composiciones de las corrientes de la columna de destilación reactiva con membrana

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de los experimentos del proceso híbrido (destilación reactiva con módulo de membrana), así como aquellos resultados de las simulaciones con el modelo combinando. Un resumen de las velocidades de flujo másico se reporta en la Tabla 5.2.1. Los resultados experimentales y de simulación, con el modelo columna de destilación reactiva con un módulo de membrana (CDR-MM), de las composiciones de los productos de destilado, fondo y conversiones de reactivos para todos los experimentos se reportan en la Tabla 5.2.2. En esta misma, en la última columna se reporta el estado de la columna al final de cada experimento.

Tabla 5.2.1 Resumen de las velocidades de flujo masa y relaciones de flujo de los experimentos DRC-Membrana.

No. Exp.	AcPro (Kg/h)	POH (kg/h)	TF (kg/h)	FR (mole)	RR (masa)	Destil (kg/h)	Fondos (kg/h)	Reflujo (kg/h)	D/F (masa)	ProPro (kg/h)	Q (watts)
E6	1.53	2.47	4.00	1.94	2.45	1.34	2.64	3.29	0.34	1.61	1275
EH1	1.32	2.68	4.00	2.47	2.51	1.72	2.28	4.31	0.43	1.36	1655
EH2	1.32	2.68	4.00	2.50	2.50	1.68	2.32	4.30	0.43	1.52	1603
EH3 ^{sr}	1.32	2.68	4.00	2.50	2.58	1.71	2.30	4.42	0.43	1.39	1567
EH3 ^{cr}	1.32	2.68	4.00	2.50	2.39	1.73	2.28	4.12	0.43	1.51	1560

* sn=sin recircular la corriente no-permeada

** cr=con recirculación de la corriente no-permeada

Los datos de los dos últimos renglones (Exp. EH3^{sr} y EH3^{cr}) de la Tabla 5.2.1 corresponden al mismo experimento (Exp. EH3), los datos del cuarto renglón corresponden a la etapa del experimento híbrido sin recirculación (EH3^{sr}), la corriente no-permeada del módulo de membrana se retira del proceso, mientras que los datos del quinto renglón corresponden a la etapa experimental con recirculación (EH3^{cr}); la corriente no-permeada se recircula con la corriente de alimentación de *n*-POH (alimentación F_B). En la etapa con recirculación (EH3^{cr}) el flujo másico de la corriente de alimentación F_B es la suma de la corriente no-permeada del módulo de membrana (1.476 kg/h) más el flujo másico de *n*-POH re-ajustado a un valor de 1.23 kg/h, los cuales suman el valor del flujo másico de alimentación F_B (2.70 kg/h) a la CDR antes de que se conecte la recirculación de la corriente no-permeada a la línea de alimentación F_B . En la Tabla 5.2.1 se observa que cuando el proceso híbrido pasa de un proceso sin recirculación a un proceso con recirculación de la corriente no-permeada, existe un incremento en la tasa de producción de ProPro, indicando que la operación del proceso híbrido con recirculación favorece la producción y pureza del producto deseado (ver Tabla 5.2.2).

En la Tabla 5.2.2 se observa que el modelo de la CDR con módulo de membrana (CDR-MM) es capaz de aproximar correctamente el proceso híbrido con recirculación. Por otro lado, también se observa que el valor de la concentración molar de ProPro en la corriente del producto del fondo y la conversión de POH se incrementa cuando el proceso se realiza con recirculación de la corriente no-permeada.

Tabla 5.2.2 Composición de las corrientes de destilado y fondo, y conversión de reactivos de los experimentos DRC-Membrana.

No. Exp.	Destilado $x(\text{mol/mol})$				Fondo $x(\text{mol/mol})$				Conversión $X(\text{exp})$		Conversión $X(\text{sim})$		Condición
	POH	H ₂ O	ProPro	Sim ProPro	POH	AcPro	ProPro	Sim ProPro	POH	AcPro	POH	AcPro	
E6	0.389	0.558	0.052	0.040	0.383	0.156	0.461	0.480	38.76	76.89	38.34	76.84	no-recon
EH1	0.571	0.394	0.033	0.041	0.367	0.184	0.449	0.451	29.36	72.66	29.40	72.70	Reconcil.
EH2	0.553	0.414	0.033	0.038	0.287	0.196	0.518	0.510	31.36	72.20	31.40	72.10	Reconcil.
EH3 ^{sn}	0.604	0.364	0.032	0.038	0.360	0.179	0.461	0.455	29.45	73.83	29.70	74.00	Reconcil.
EH3 ^{cr}	0.548	0.417	0.034	0.039	0.278	0.193	0.529	0.521	31.67	73.38	31.30	73.20	Reconcil.

* sn=sin recircular la corriente no-permeada

** cr=con recirculación de la corriente no-permeada

5.2 Experimentos híbridos sin recircular la corriente no-permeada

5.2.1 Experimento E6

El primer experimento híbrido corresponde a una repetición del experimento E6 de la sección de DRC convencional (RR=2.45; FR=2.0; TF=4.0 kg/h). Las razones por las cuales se seleccionaron las condiciones del Exp. E6 como el primer experimento híbrido, son las siguientes: (a) el experimento E6 mostró una mayor fracción molar de agua en la corriente del destilado (0.558), lo cual favorece el funcionamiento de la unidad de membrana debido al gradiente de concentración (fuerza motriz de alta presión hacia el lado de baja presión de permeación al vacío); (b) la fracción molar de AcPro en la corriente del fondo en E6 es la más baja y podría disminuir aún más al reaccionar con el exceso de POH de la corriente no-permeada que se recircula; (c) durante los experimentos en la CDR, se observó que la columna alcanzaba el estado estable más rápido cuando la carga de la columna era de 4 kg/h (3.5 horas más rápido en comparación a una TF=3 kg/h).

Los perfiles de composición y temperatura del experimento E6 se mostraron y analizaron en la sección 5.1.2 (figura 5.1.1). Por lo tanto, en la figura 5.2.1 se muestra el comportamiento de las diferentes líneas de flujo másico de la columna (destilado, reflujo, vapor condensado y fondo); las corrientes de alimentación no se muestran aquí porque prácticamente son dos líneas constantes. El eje x representa el tiempo transcurrido del proceso en horas, mientras que

los ejes y (derecha e izquierda) muestran el flujo másico en kg/h. En la gráfica se han marcado (líneas verticales punteadas etiquetadas con letras en la parte superior) las diferentes etapas del experimento.

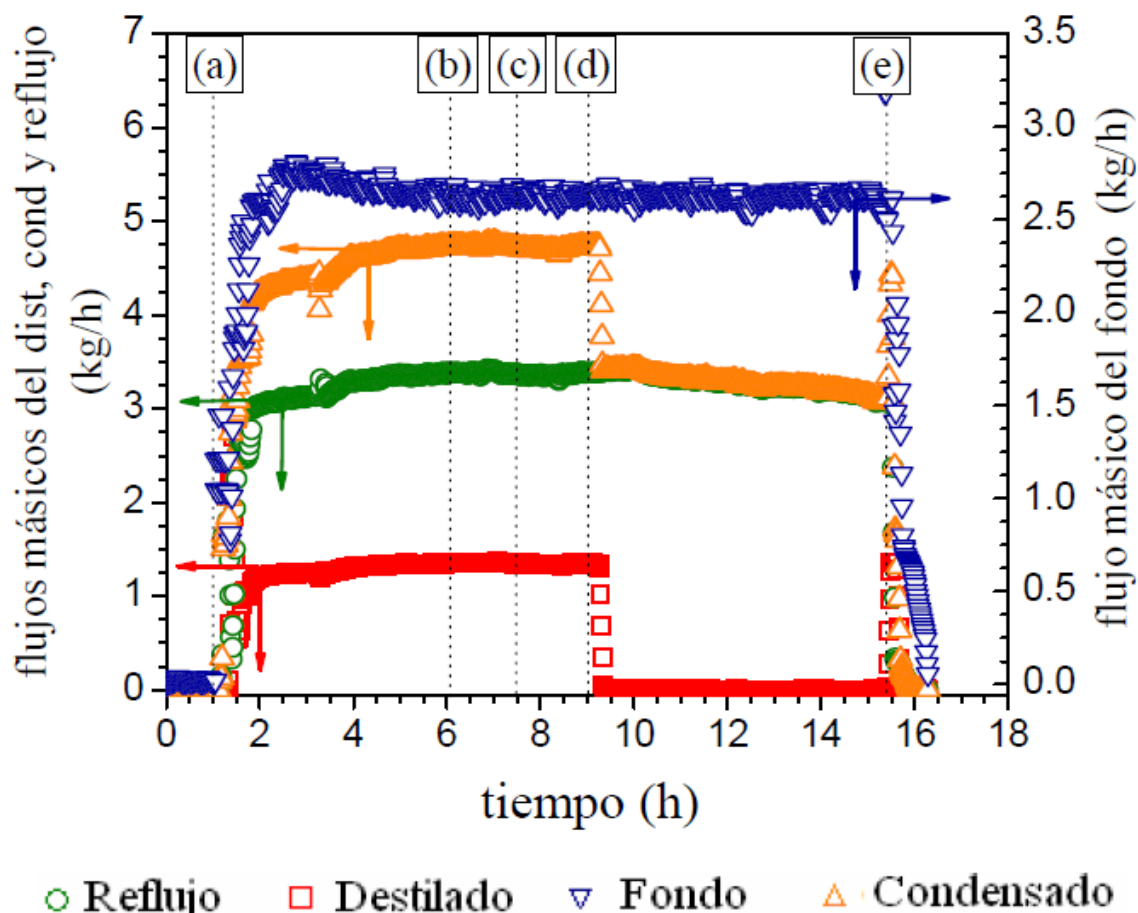


Figura 5.2.1 Comportamiento de los flujos másicos de las diferentes corrientes de la CDR (Exp. E6).

Se observa en la figura 5.2.1 que el proceso de arranque de la columna transcurrió en un periodo de una hora (línea a); posterior a esta hora, transcurre la operación transitoria y a las seis horas de operación (línea b) se inició el primer análisis de reconciliación de datos, a las 7.5 horas de operación (línea c) se realizó el segundo análisis de reconciliación y a las 9 horas de operación (línea d) se llevo a cabo un tercer análisis de reconciliación de datos. De este tercer análisis de datos se estableció que la CDR estaba alcanzando el estado estable del proceso; en este punto fue cuando la corriente del destilado se desvió hacia el módulo de membrana. Se puede observar que cuando la corriente de destilado se desvía hacia la membrana, el valor de dicha variable tiende a cero; esto se debe a que se deja de bombear materia hacia el recipiente que está sobre la balanza WISA-241, el cual registra el flujo

másico de destilado. Por otro lado, también se observa que el flujo másico del reflujo es igual al flujo másico del condensado; ello es porque este último en el sistema de adquisición de datos se estima a partir de la suma del flujo del destilado más el flujo del reflujo.

$$F_{condensado} = F_{reflujo} + F_{destilado}$$

Antes de desviar la corriente de destilado hacia la membrana, en el sistema de control se establecieron como valores de consigna de la corriente de destilado, relación de reflujo (RR) y suministro de calor (Q) en el evaporador los valores que tenían ambas variables cuando alcanzaron el estado estable; con ello se pretendió asegurar que las bombas de reflujo y destilado mantuvieran la misma tasa de bombeo en la operación híbrida, de modo que la hidráulica de la columna no se alejara del estado estable, puesto que los volúmenes de retención de vapor y líquido de la columna no se modificarían, lo cual no se logró, porque como se observa en la gráfica 5.2.1, después de que se hizo el cambio de operación hacia modo híbrido (CDR-MM), la corriente del reflujo fue decreciendo y la columna se alejó del estado estable debido a que la carga de líquido dentro de la columna estuvo cambiando. Por esta razón se reemplazó la bomba de diafragma por una *bomba de engrane* para que el bombeo fuera continuo; también se instaló un medidor de flujo tipo “*coriolis*” en la línea de flujo que alimenta al módulo de membrana para obtener lecturas más precisas. Por último, a las 15.5 horas de operación se inició el paro del proceso (línea e).

En la figura 5.2.2 se reporta el comportamiento de las temperaturas a diferentes alturas de la columna en °C en función del tiempo de operación en horas. Todas las líneas y símbolos representan datos experimentales; el eje x representa el tiempo de proceso, mientras que el eje y representa la temperatura en °C de la fase vapor. Del lado izquierdo de la figura 7.3.3 se adicionó una CDR, en donde se indica la posición de cada uno de los indicadores de temperatura para una mejor ubicación de ellas. El orden de los valores de temperatura es el siguiente: TI-101 corresponde al valor del domo y TI-107 corresponde a la sección de evaporador, las lecturas intermedias corresponden a las secciones de enriquecimiento, reactiva y despojo de la columna. En la figura 5.2.2 se observa que las temperaturas de la sección de enriquecimiento (TI-101, TI-102 y TI-103) no permanecieron estables después de que se realizó el cambio de operación a modo híbrido (aproximadamente a las 9 horas). Por otro lado, la temperatura TI-107 del fondo de la columna (evaporador) también se aparta del estado estable de operación. La razón de estas variaciones en los valores de temperatura está íntimamente vinculada con los cambios de flujo másico del reflujo y por consiguiente a las

variaciones en la composición. Por estas causas el experimento E6 no fue completamente reconciliado y exitoso, pero arrojó luz para hacer las modificaciones pertinentes.

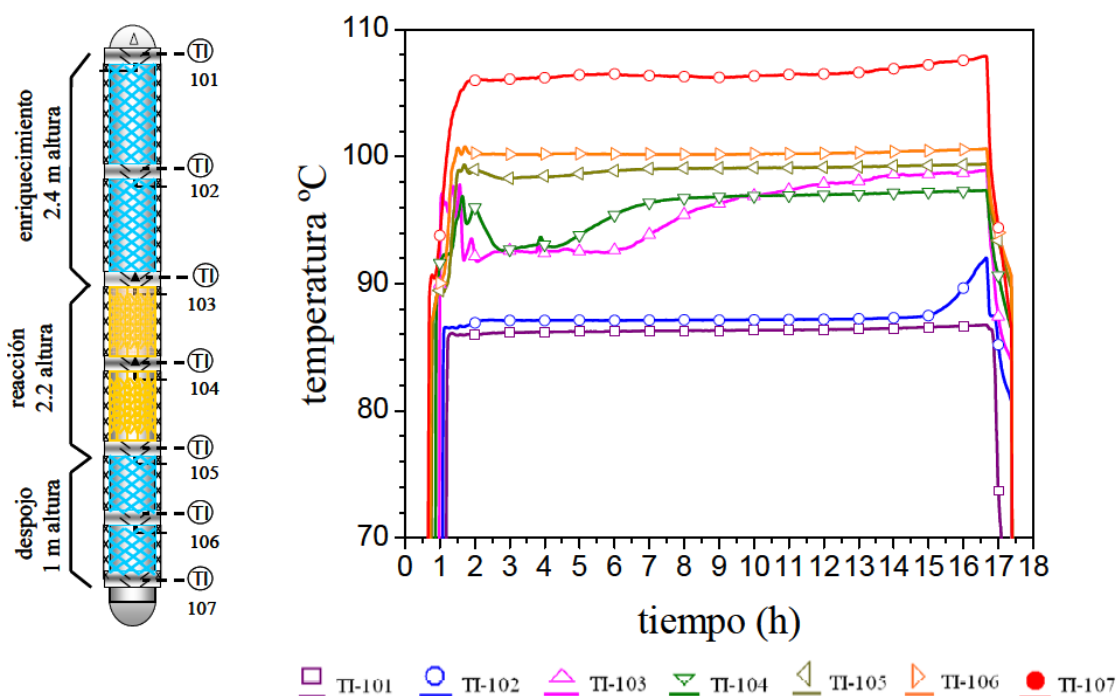


Figura 5.2.2 Comportamiento de las temperaturas a lo largo de la columna en la fase vapor (Exp. E6).

5.2.2 Experimentos híbridos sin recirculación EH1 y EH2

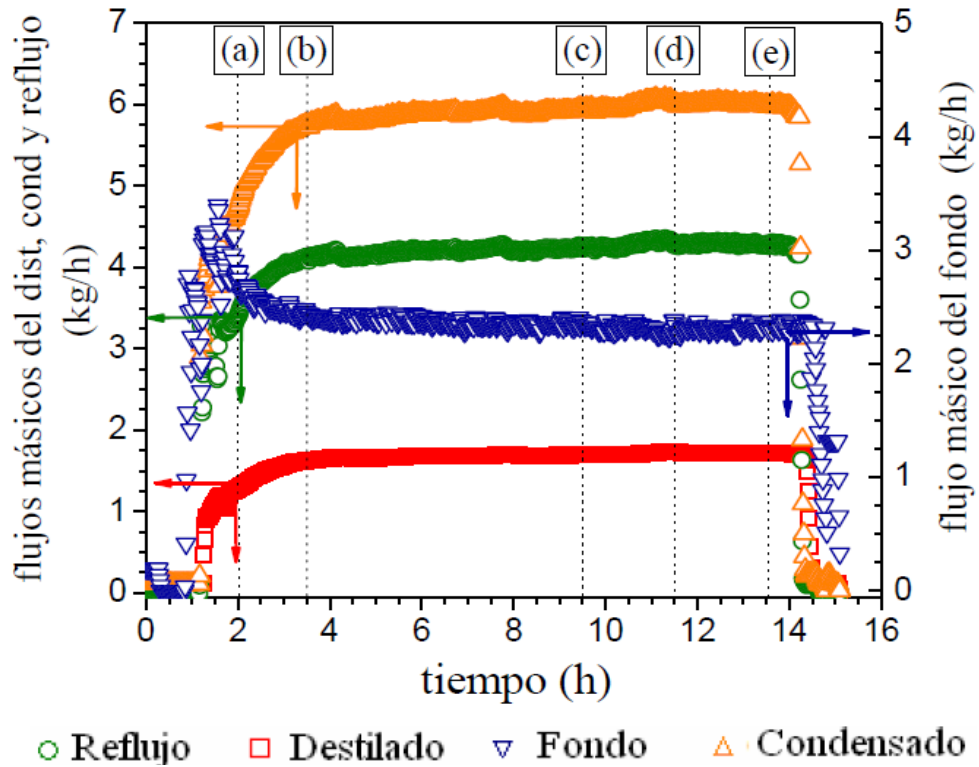
Para lograr que el proceso híbrido sin recirculación alcanzara el estado estable fue necesario realizar varias modificaciones: (a) cambiar la bomba de diafragma por una de engrane, (b) colocar un medidor de flujo tipo *coriolis* en la corriente de destilado que se desvía hacia la membrana, (c) cambiar la FR de 2.0 a 2.5 porque de acuerdo con la información obtenida en los experimentos de CDR convencional la columna alcanzó en menor tiempo el estado estable, además que a una FR=2.5 el flujo de destilado y composición de POH son mayores, (d) se desvió la corriente de destilado hacia el módulo de membrana cuando el proceso se encontraba iniciando la fase transitoria, con ello la columna alcanzó el estado estable casi al mismo tiempo como en los experimentos de DR convencionales; y (e) una vez que la columna se encontraba operando en proceso híbrido, los valores de consigna de las variables de relación de reflujo (RR) y destilado (D) en el controlador en cascada, así como la tasa de suministro de calor (Q) en el evaporador, se fijaron a valores constante.

El experimento EH1 reporta la operación en estado estable del acoplamiento de la corriente de destilado con el módulo de membrana sin recirculación, esto es, la corriente no-permeada no se recircula en la corriente de alimentación de *n*-propanol. El experimento EH2 se diseñó con base en los resultados obtenidos del experimento EH1; una vez que se conoció la composición molar experimental y el flujo másico de la corriente no-permeada del módulo de membrana del Exp. EH1, se realizaron simulaciones del procesos híbrido en ACM; primero sin recirculación, y posteriormente con recirculación para conocer la composición de la corriente que entra al distribuidor ubicado en la alimentación F_B , la cual se forma de mezclar el flujo de *n*-propanol fresco con la corriente de recirculación, no-permeada, del módulo de membrana. La mezcla emulada de la corriente de alimentación F_B estuvo constituida de *n*-propanol, con pequeñas cantidades *n*-propionato de propilo y agua. En la Tabla 5.2.3 se muestran las composiciones de la alimentación F_A y F_B para los cuatro experimentos de esta sección. En la Tabla 5.2.3 se observa que las composiciones de ProPro en la alimentación F_B para los experimentos E6 y EH1, son cero porque el AcPro fresco no contiene este compuesto. En el experimento EH3^{ope} el AcPro alimentado no contenía agua.

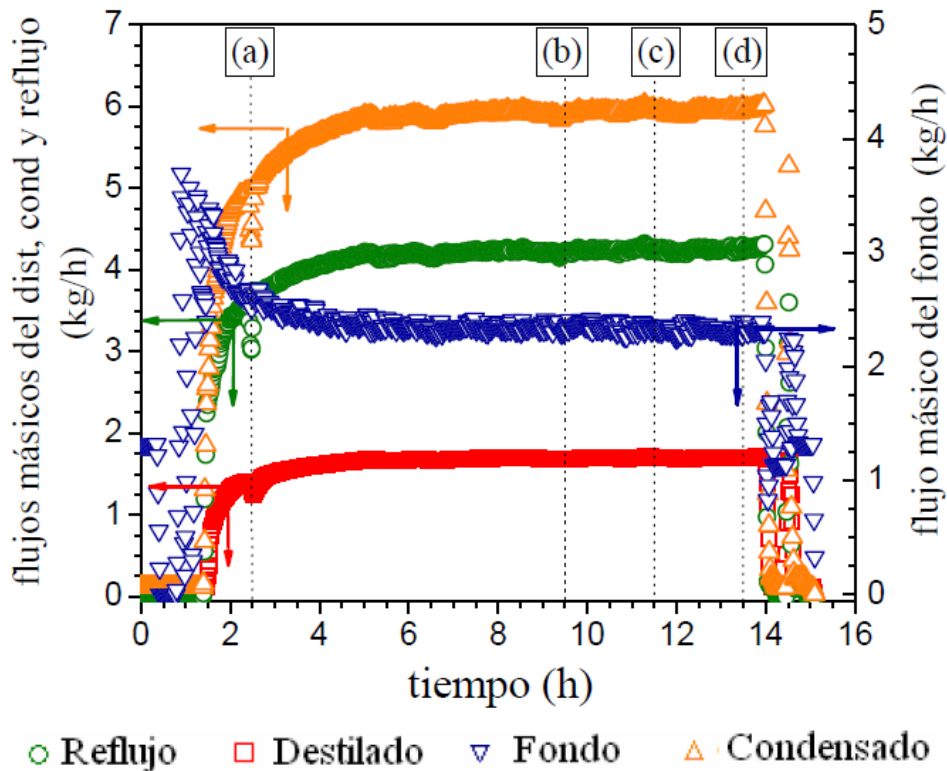
Tabla 5.2.3 Composiciones molares de las alimentaciones F_A y F_B del proceso híbrido

No. Exp.	Alimentación F_A		Alimentación F_B		
	AcPro x (mol/mol)	Agua x (mol/mol)	POH x (mol/mol)	ProPro x (mol/mol)	Agua x (mol/mol)
E6	0.991	0.009	0.909	-----	0.091
EH1	0.997	0.003	0.958	-----	0.042
EH2	0.993	0.007	0.907	0.032	0.060
EH3 ^{sf}	0.993	0.007	0.998	0.001	-----
EH3 ^{cf}	0.998	0.002	0.903	0.028	0.069

En las Figuras 5.2.3 y 5.2.4 se muestra el comportamiento de los diferentes flujos másicos de la columna (destilado, reflujo, vapor condensado y fondo) de los experimentos EH1 y EH2, respectivamente. Se observa que en ambos experimentos se obtuvo prácticamente el mismo comportamiento. El periodo de arranque de la columna transcurrió en un tiempo de una hora, aproximadamente en ambos experimentos a las dos horas de operación aparecieron los primeros destilados; en este tiempo la corriente del destilado se envió hacia el módulo de membrana (línea a), entre el periodo de tiempo de 2.0 a las 9.5 horas (tiempo transcurrido entre las líneas a y b) se realizaron los análisis del balance de materia global (reconciliación de datos), a partir de las 9.5 horas de operación el proceso híbrido sin recirculación (CDR-MM) alcanzó la operación en estado estable. En los tiempos de las líneas b, c y d se realizaron determinaciones de los perfiles de concentración y temperatura, y en los tres casos los perfiles cumplieron con la condición de la función objetivo de la reconciliación de datos.



5.2.3 Comportamiento de los flujos másicos de las diferentes corrientes de la CDR (Experimentos EH1).



5.2.4 Comportamiento de los flujos másicos de las diferentes corrientes de la CDR (Experimentos EH2).

Por lo tanto, con base en estos resultados se puede inferir que cuando se esté realizando el experimento híbrido con recirculación, se espera que el comportamiento de la CDR alcance el estado estable. Por otro lado, estos resultados pre-liminares nos permitieron establecer que la estrategia experimental de operación de ambas unidades era correcta.

En la figura 5.2.5 se muestran los perfiles de concentración de los experimentos EH1 y EH2 en lazo abierto.

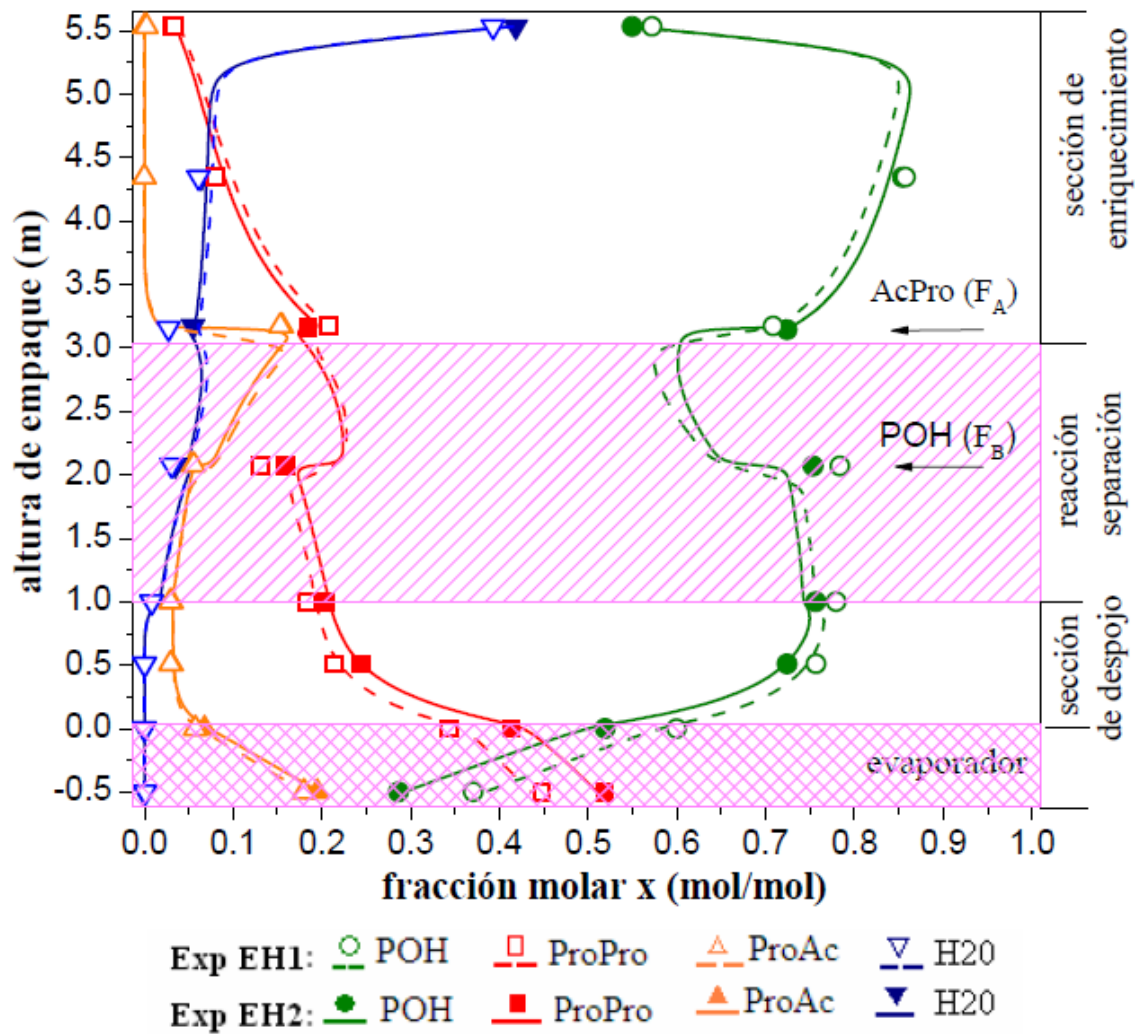


Figura 5.2.5 Perfiles de composición en fase líquida de los experimentos EH1 y EH2 sin recirculación ($RR=2.51$; $FR=2.50$; $TF=4.0$ kg/h). Símbolos: datos experimentales; líneas: datos simulados con el modelo NEQ.

Se observa que ambos perfiles de composición son muy similares, con pequeñas diferencias. El experimento EH1 (símbolos vacíos y líneas discontinuas) muestra que la

pureza del ProPro en el fondo de la columna es menor respecto al experimento EH2 (símbolos llenos y líneas sólidas); la fracción molar de ProPro pasa de 0.449 a 0.518, esto significa que si se recircula la corriente no-permeada, compuesta principalmente de POH y menores cantidades de ProPro y agua, en la alimentación F_B causará un aumento de ProPro en la corriente del fondo, mientras que el agua se despojará hacia el domo de la columna. Por otro lado, el comportamiento de la fracción molar de POH en el fondo disminuye pasa de 0.367 a 0.287, significa que se incrementará ligeramente la conversión de este reactivo (ver Tabla 5.2.2), mientras que la conversión de AcPro prácticamente es la misma

En la parte del domo de la CDR la fracción molar de agua es ligeramente mayor en EH2 (de 0.394 se incrementa a 0.414), mientras que la fracción molar de POH decrece (de 0.571 pasa 0.553). Por último, la tasa de producción de ProPro se incrementa en EH2 de 1.36 a 1.52 kg/h. Por lo tanto, se puede inferir que la operación en lazo cerrado tendrá un impacto significativo en la pureza y producción de ProPro. Debido a que la recirculación de la corriente no-permeada del módulo de membrana, es rica principalmente de *n*-propanol y ProPro, este último se concentra en el fondo de la CDR (componente más pesado), incrementando el flujo másico y la pureza del componente deseado en la corriente del fondo.

En la figura 5.2.6 se muestran los perfiles de temperatura de los experimentos EH1 y EH2. Se observa que ambos perfiles son prácticamente los mismos, con la excepción en el fondo, donde la temperatura del EH2 alcanza un valor mayor, lo cual se debe a que la corriente del fondo es más rica en composición de los componentes más pesados (ProPro y AcPro), provocando que la temperatura de la mezcla sea mayor. Esto también es una medida indirecta de que la operación con recirculación tendrá mejores beneficios en la pureza y producción del ProPro.

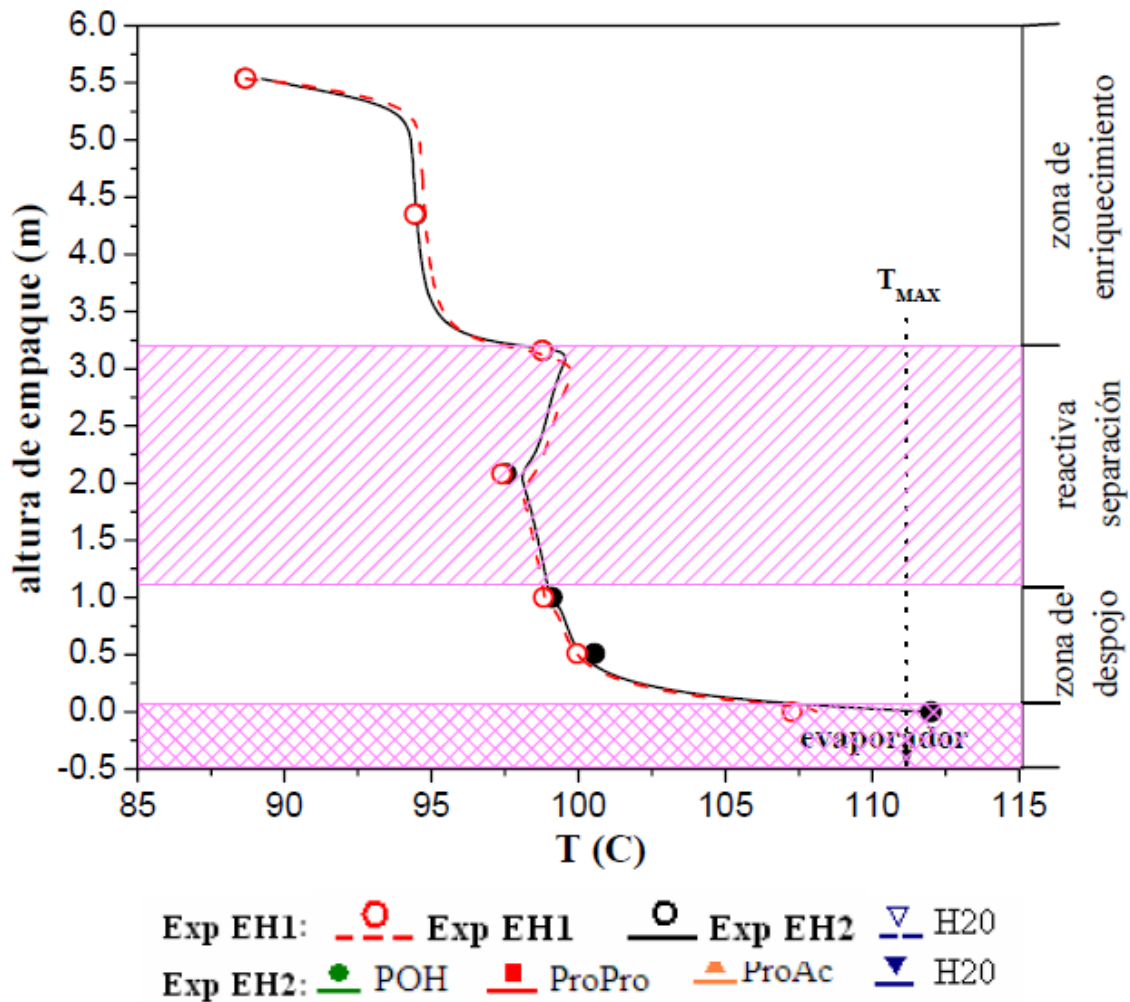


Figura 5.2.6 Perfiles de temperatura en fase vapor de los experimentos EH1 y EH2 sin recirculación (RR=2.51; FR=2.50; TF=4.0 kg/h). Símbolos: datos experimentales; líneas: datos simulados con el modelo NEQ.

5.2.3 Experimento híbrido con y sin recirculación (EH3^{sr} - EH3^{cr})

En la figura 5.2.7 se presenta el comportamiento de las corrientes del flujo másicos del experimento EH3. Se observa que la etapa de arranque de la columna transcurrió en un periodo de una hora (línea *a*); a las dos horas de operación aparecen los primeros destilados, en este punto fue cuando la corriente del destilado se desvió hacia el módulo de membrana (línea *b*). Entre el periodo de tiempo de 3.5 a las 7.5 horas se realizaron los análisis de reconciliación de datos (tiempo transcurrido entre línea *c* y *d*). A partir de las 7.75 horas se tomó el primer perfil de composición y temperatura sin recirculación; a las 8.0 horas se realizó el cambio de operación de sin recirculación a recirculación de la corriente no-permeada, primero se disminuyó la tasa de flujo de *n*-propanol de 2.68 a 1.23 kg/h,

inmediatamente después se conectó la línea de la corriente no-permeada (1.476 kg/h) en la línea de alimentación F_B para cerrar el circuito de recirculación.

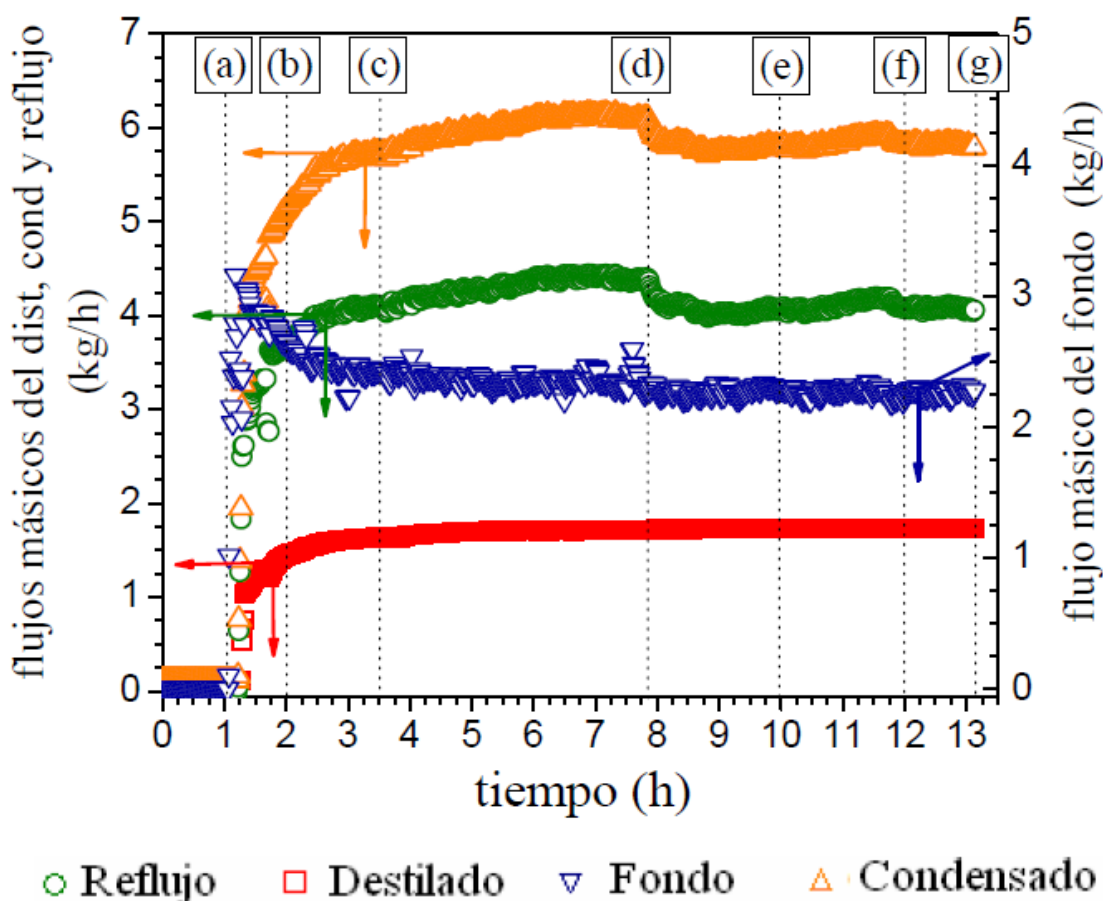


Figura 5.2.7 Comportamiento de los flujos másicos de las diferentes corrientes de la CDR en modo híbrido (Exp. EH3).

En la figura 5.2.7 se observa claramente que cuando la columna empezó a operar con recirculación (después de la 8.0 horas), las corrientes de flujo másicos de la columna se modifican ligeramente respecto a los valores alcanzados en estado estable operando la columna sin recirculación; la corriente de flujo másico que se modificó en mayor proporción fue la corriente de reflujo (de 4.42 kg/h desciende a 4.12 kg/h), y por consiguiente la corriente de condensado se modifica en la misma proporción, mientras que el flujo de destilado y fondos permanecen prácticamente sin cambios (ver Tabla 5.2.1). En los tiempos de operación de 10.0, 12.0 y 13.0 horas la columna con recirculación estaba operando en estado estable y se realizaron la toma de muestras para los perfiles en lazo cerrado. Posteriormente, se inició el paro del proceso.

En la figura 5.2.8 se muestran los perfiles de composición del experimento EH3. Se observa que el perfil de composiciones sin recirculación (EH3st) es muy similar al obtenido en el experimento EH1, mientras que el comportamiento del perfil de composiciones con recirculación (EH3^{cf}) es muy similar al obtenido en el experimento EH2 (ver Tabla 5.2.2); lo mismo sucede con los perfiles de temperatura (figuras 5.2.6 y 5.2.9). Por lo tanto, la operación en lazo cerrado tiene un impacto significativo en la pureza y producción de ProPro. Como ya se ha mencionado, esto se debe a que la recirculación de la corriente no-permeada del módulo de membrana es rica principalmente de *n*-propanol y ProPro; éste último se concentra en el fondo de la CDR (componente más pesado), incrementando el flujo másico y la pureza del componente deseado en la corriente del fondo, mientras que la cantidad de *n*-propanol recirculado reduce significativamente la alimentación de *n*-propanol puro a la columna.

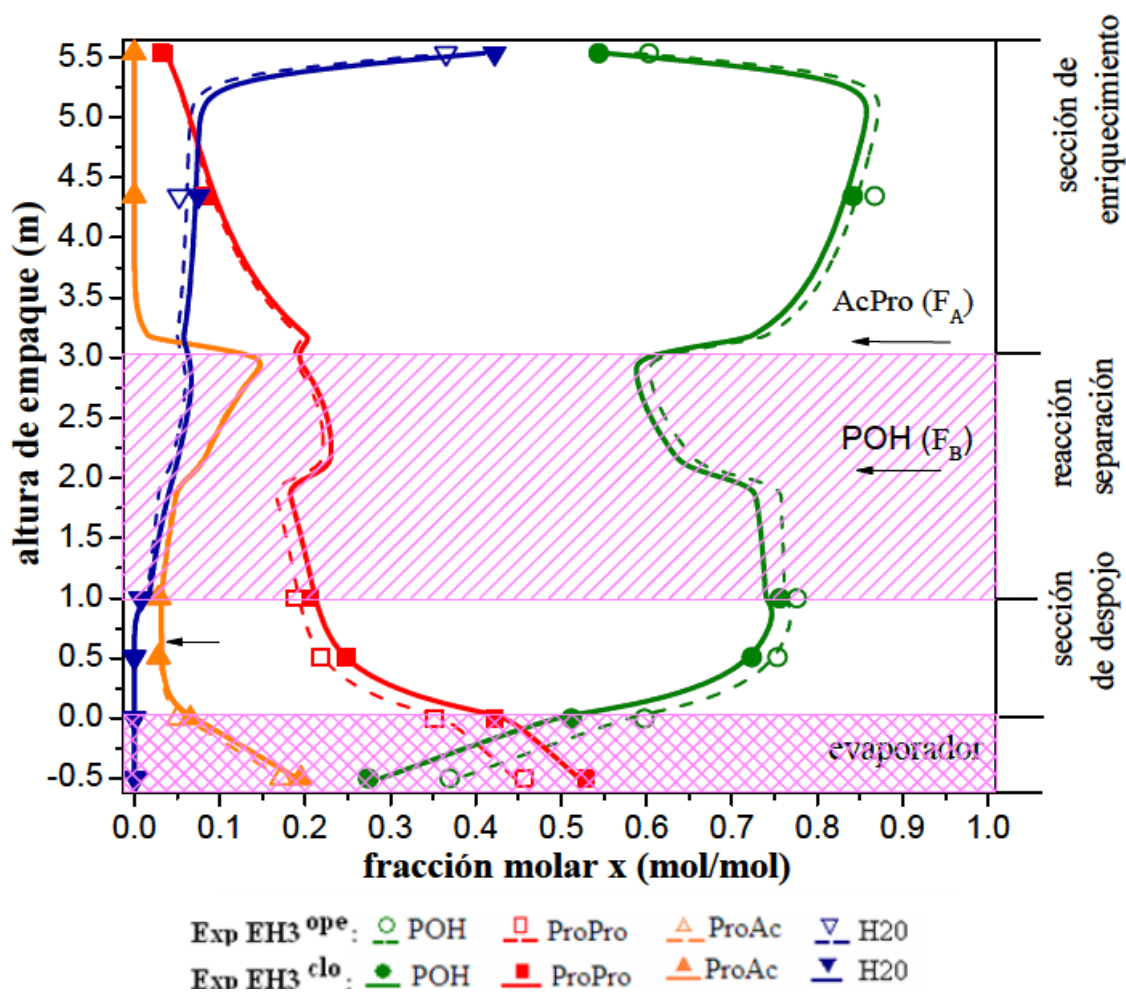


Figura 5.2.8 Perfiles de composición en fase líquida del Exp. EH3: sin recirculación EH3st (RR=2.58; FR=2.50; TF=4.0 kg/h), símbolos vacíos y líneas discontinuas. Con recirculación EH3^{cf}. (RR=2.39; FR=2.34; TF=4.0 kg/h), símbolos llenos y líneas sólidas

En la figura 5.2.9 se presentan los perfiles de temperatura para ambos modos de operación. En el fondo de la CDR se observa que el experimento con recirculación tiene una temperatura mayor que la operación sin recirculación, mientras que en el domo disminuye ligeramente la temperatura. Esto significa que las especies menos volátiles (POH y agua) se evaporan hacia el domo de la columna y las especies más pesadas se concentran en la corriente del fondo (ProPro y AcPro).

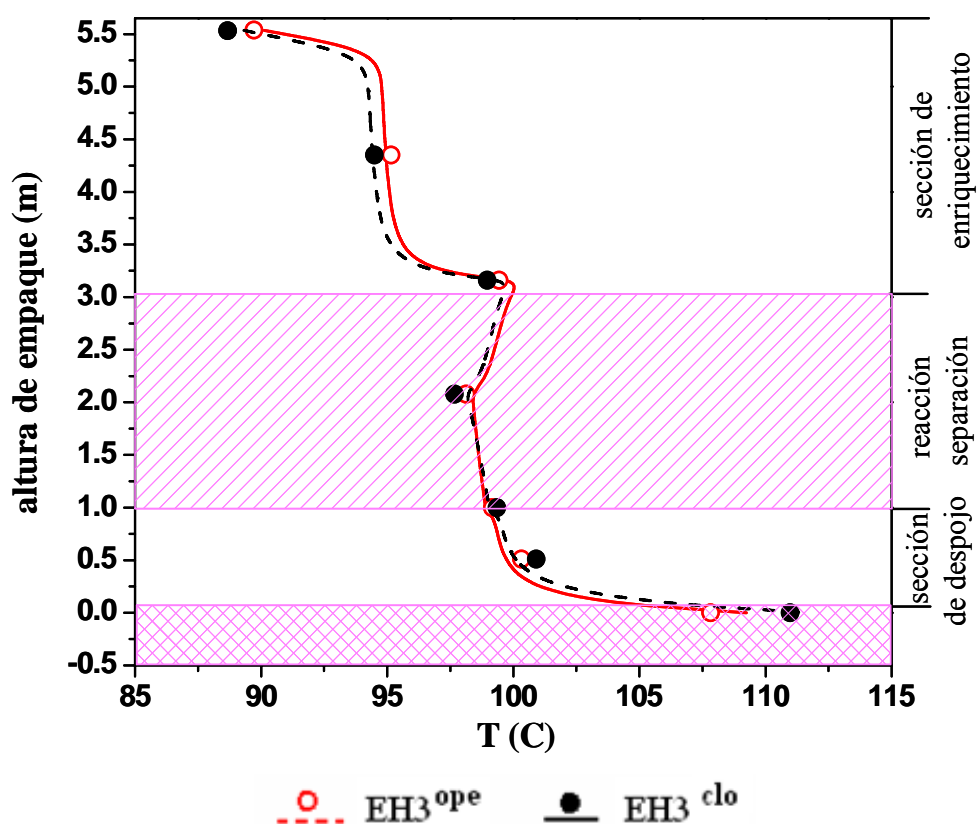


Figura 5.2.9 Perfiles de temperatura en fase vapor del experimento EH3 (RR=2.58; FR=2.50; TF=4.0 kg/h). Símbolos: datos experimentales; líneas: datos simulados con el modelo NEQ. Exp. EH3st sin recirculación: símbolos vacíos y líneas discontinuas. Exp. EH3^{ct} con recirculación: símbolos llenos y líneas sólidas.

En la figura 5.2.10 se presenta el comportamiento de temperaturas a lo largo de la CDR en función del tiempo de experimentación. Se observa un aumento de la temperatura en la parte inferior de la columna (TI-107). Ello se debe a que en la operación con recirculación cierta cantidad del éster se regresa a la CDR, que provoca un ligero aumento de la concentración del esté en la parte inferior de la columna. En la parte superior de la columna se

obtuvo un ligero cambio de la composición de la corriente de destilado, sin embargo, se observó un pequeño descenso de la temperatura.

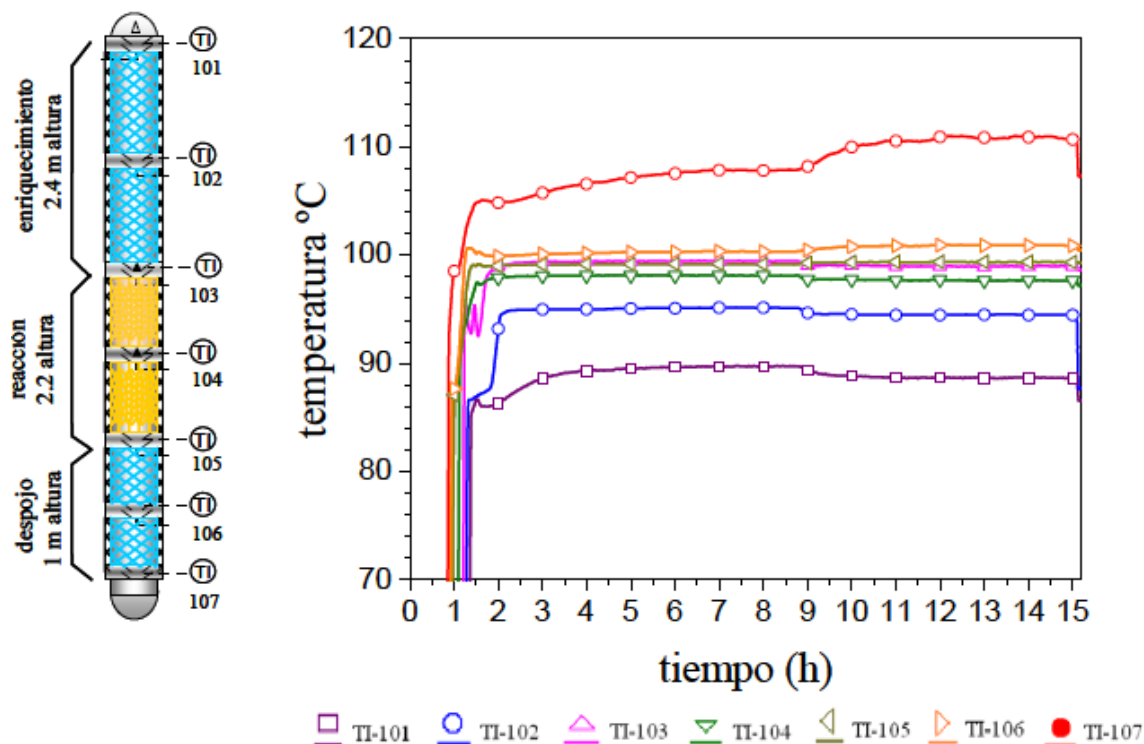


Figura 5.2.10 Comportamiento de las temperaturas en la fase vapor a lo largo de la columna (Exp. EH3).

Por último, debe mencionarse que las composiciones de la corriente de alimentación (destilado) no-permeada y permeada del modulo de membrana estuvieron operando en estado estable en ambos lazos (Buchaly, 2009). En la Tabla 5.2.4 se reportan los valores de los flujos másicos de alimentación (destilado) a la membrana, la corriente no-permeada y permeada, así como sus correspondientes composiciones en fracción masa y molares.

Tabla 5.2.4 Flujos másicos de entrada y salida de la membrana y composiciones.

Corriente (kg/h)	Con recirculación w(g/g)			Con recirculación x(mol/mol)			
	ProPro	POH	H ₂ O	ProPro	POH	H ₂ O	
Destilado	1.73	0.089	0.739	0.172	0.034	0.548	0.417
Permeado	0.254	0.005	0.124	0.871	0.001	0.041	0.958
no-permeado	1.476	0.100	0.864	0.034	0.050	0.840	0.110

En la Tabla 5.2.4 se observa que la composiciones de ProPro es minima, prácticamente la permeación es nula, mientras que la composición de POH es considerable, esto se debió a problemas de un sellado no perfecto del ensamblaje de la membrana, que fue considerado en el modelo, tal como lo menciona Buchaly (2009). Con respecto a la corriente no-permeada la

composición de agua se elimino prácticamente. Concluyendo que la columna operó de forma eficiente.

Parte 3

Destilación Reactiva con Decantador

Proceso Heterogéneo

En esta sección se presentan los resultados y discusión de los experimentos de destilación reactiva con decantador-LL (proceso heterogéneo), la cual está conformada del estudio y discusión del EVLL del subsistema POH/H₂O/ProPro, así como de los resultados experimentales de destilación reactiva heterogénea (CDR-decantado-LL) y sus respectivas simulaciones con el modelo CDR-decantado-LL.

5.3.1 Determinación del modelo termodinámico del equilibrio líquido-líquido

Una vez que se generaron los datos experimentales del ELL, se buscó un modelo en ASPEN Properties PlusTM que aproximara el comportamiento de los datos obtenidos. El modelo termodinámico que mejor ajustó los datos experimentales fue UNIQUAC-Dortmund; los parámetros binarios del ELL a_{ij} y b_{ij} se tomaron del banco de datos de Dortmund en combinación con los datos disponibles de ASPEN Properties PlusTM. Los parámetros binarios a_{ij} y b_{ij} se resumen en la Tabla 5.3.1 y difieren de los parámetros del EVL (Buchaly et al. 2007).

En la figura 5.3.1 se muestra el diagrama de fases ternario para el subsistema 1-POH/H₂O/ProPro en base molar. Cada vértice del triángulo representa un componente puro, y la envolvente de dos fase es relativamente grande; dentro de ella se muestran las líneas de unión y los puntos representan los datos experimentales. Como puede observarse el modelo termodinámico utilizado aproxima correctamente el comportamiento del ELL. En el diagrama de ELL se observa que cuando la concentración de 1-POH en la mezcla ternaria se encuentre arriba de 0.40 (en general), no se producirá un sistema de dos fases. Por lo tanto, a través de la simulación se deben buscar las condiciones de las variables operacionales de la columna para que durante el experimento se formen dos fases en la corriente del condensado.

Tabla 5.3.1 Parámetros de interacción binarios a_{ij} y b_{ij} del modelo UNIQUAC-Dortmund para el ELL del sub-sistema ternario POH/H₂O/ProPro en el decantador-LL (Altman et al. 2009, 2010).

Componente 1	Componente 2	i	j	a_{ij}	b_{ij} (K)
<i>n</i> - Propianato de Propilo	Agua	1	2	1.3415	-928.1571
		2	1	1.4741	-587.7962
1-Propanol	Agua	1	2	0.0	124.3800
		2	1	0.0	-310.4400
<i>n</i> - Propianato de Propilo	1-Propanol	1	2	0.0	-212.4800
		2	1	0.0	131.2700

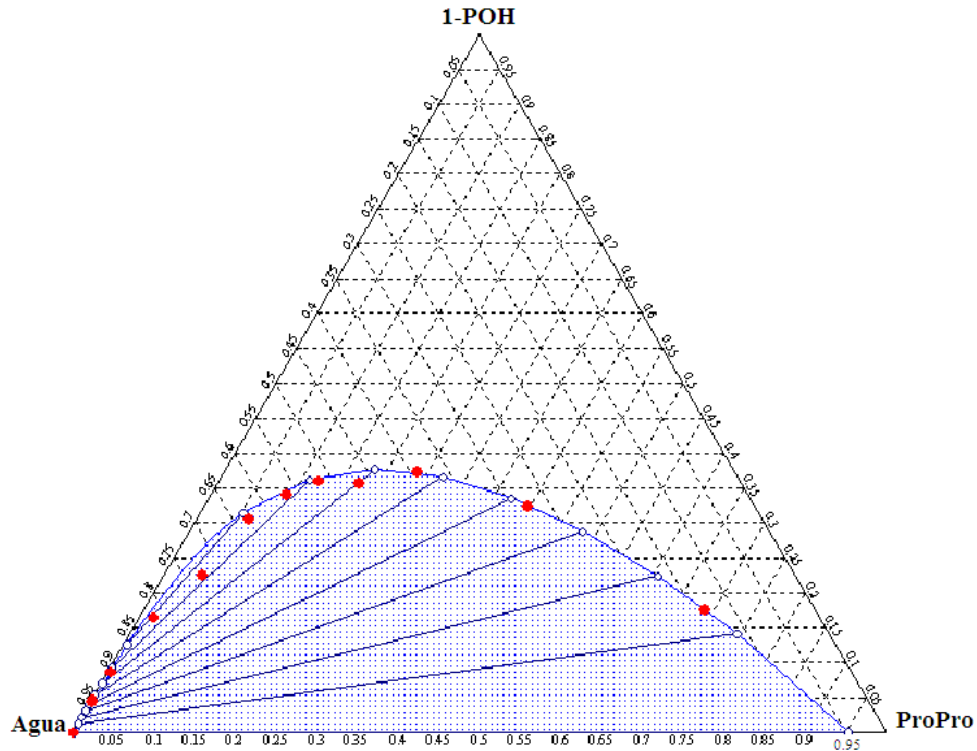


Figura 5.3.1 Mapa ternario para el ELL del sub-sistema POH/H₂O/ProPro utilizado para la predicción del ELL en el decantador. Concentración en base molar. Modelo y datos experimentales.

5.3.2 Flujos máxicos y composiciones de las corrientes de la columna de destilación reactiva con decantador (Proceso heterogéneo).

En la Tabla 5.3.2 se reporta un resumen de las velocidades de flujo máxico de los diferentes corrientes de los tres experimentos. En la Tabla 5.3.3 se comparan los resultados experimentales y de simulación de la conversión de POH y AcPro, la pureza del producto del fondo (fracción molar de ProPro), así como los flujos máxicos del destilado orgánico y acuoso. En esta misma, en la última columna se reporta el estado de la columna al final de cada experimento.

Tabla 5.3.2 Resumen de las velocidades de flujo masa y relaciones de flujo de los experimentos CDR-Decantador-LL.

No. Exp.	AcPro (Kg/h)	POH (kg/h)	AT (kg/h)	RA (molar)	RR (masa)	D_{Tot}^* (kg/h)	Fondos (kg/h)	Reflujo (kg/h)	D/F (masa)	ProPro (kg/h)	Q (watts)
ED1	1.5	2.0	3.5	1.65	2.16	0.88	2.62	1.85	0.25	1.75	860
ED2	1.8	2.2	4.0	1.50	2.58	0.87	3.08	2.23	0.22	1.97	872
ED3	1.6	1.9	3.5	1.50	2.44	0.87	2.63	2.12	0.25	1.73	836

D_{Tot}^* representa el flujo máxico del destilado orgánico (D_{org}) + el flujo máxico del destilado acuoso (D_{acuoso}).

Tabla 5.3.3 Resultados experimentales y simulados de conversión de reactivos, pureza de producto y flujos máxicos del decantador de los experimentos CDR-Decantador-LL.

No. Exp	Conversión X_{POH}		Conversión X_{AcPro}		Composición $x_{ProPro, fondo}$		Dest. Org. (kg/h)		Dest. Acuo. (kg/h)		Condición
	Exp.	Sim.	Exp.	Sim.	Exp.	Sim.	Exp.	Sim.	Exp.	Sim.	
ED1	0.513	0.504	0.837	0.829	0.522	0.537	0.652	0.650	0.199	0.210	no-reconcil.
ED2	0.513	0.526	0.770	0.793	0.508	0.587	0.618	0.690	0.248	0.240	reconciliado.
ED3	0.526	0.558	0.789	0.835	0.519	0.575	0.680	0.610	0.191	0.201	reconciliado.

En los experimentos ED1 y ED2 se estableció que la tasa de destilado orgánico se mantuviera en un valor constante, porque de acuerdo con la experiencia adquirida en el proceso híbrido, bajo este esquema de operación la columna alcanzó el estado estable (estrategia no favorable para el proceso heterogéneo, como se vera más adelante), mientras que en el experimento ED3 se estableció que la tasa de reflujo orgánico se mantuviera a un valor constante (estrategia que permitió alcanzar el estado estable del proceso heterogéneo como se vera más adelante). En la Tabla 5.3.3 se observa que los valores teóricos del modelo son muy parecidos a los valores experimentales. Sin embargo, el experimento ED1 no fue completamente exitoso. En las siguientes secciones se presentaran los resultados y análisis de cada uno de los experimentos.

5.3.3 Experimento heterogéneo ED1

El primer experimento heterogéneo que se realizó fue el ED1 (RR=2.16; FR=1.65; TF=3.5 kg/h), bajo estas condiciones de operación de acuerdo con los estudios de simulación, se produce mayor cantidad de destilado acuoso. Las condiciones de operación, así como la de los otros experimentos heterogéneos (ED2 y ED3), se establecieron con base en estudios previos de simulación con el modelo CDR-decantador-LL; como ya se ha mencionado, el intervalo de parámetros operacionales se determinó bajo las condiciones de tres fronteras, (a) obtener una sola fase líquida dentro de la columna, (b) alcanzar la completa separación de las fases en el decantador vertical L-L instalado en el domo de la columna y (c) no exceder 120 °C en la zona reactiva.

En la figura 5.3.2 se muestra el comportamiento de las diferentes líneas de flujo másico de la columna (destilado orgánico, destilado acuoso, reflujo, vapor condensado y fondo). El eje x representa el tiempo transcurrido del proceso en horas, mientras que los ejes y (derecha e izquierda) muestran el flujo másico en kg/h. En la gráfica se etiquetaron (líneas verticales) las diferentes etapas del experimento. La línea (a) representa la etapa de arranque del proceso; en

el tiempo de 6 y 11.5 horas (líneas b y c) se realizaron análisis de reconciliación del balance de materia. En el tiempo de 6 horas de operación se mantuvo constante la corriente de destilado orgánico a 0.652 kg/h. En el tiempo de 12 y 14 horas (línea d y e) se tomó el primero y segundo perfil de composiciones y temperaturas a lo largo de la columna, respectivamente.

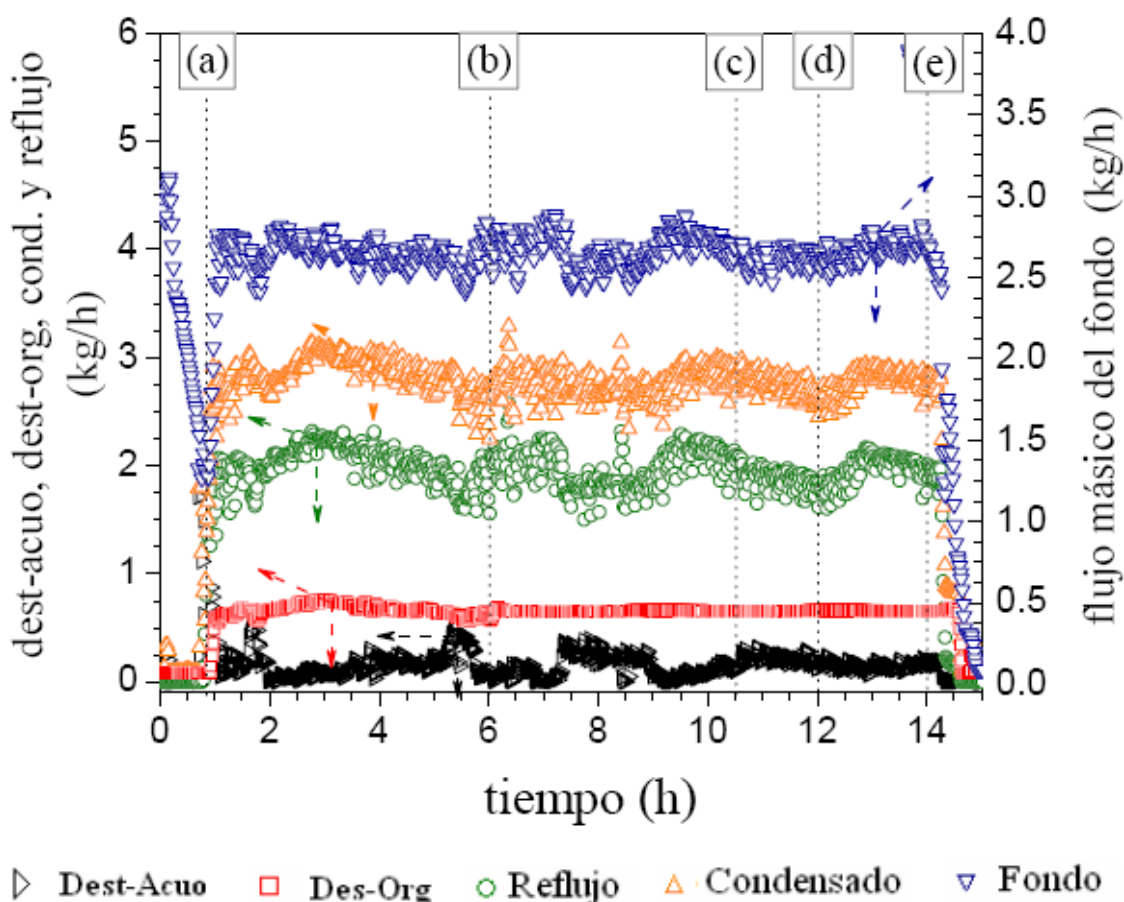


Figura 5.3.2 Comportamiento de los flujos másicos de las diferentes corrientes de la CDR-decantador-LL del experimento ED1.

En la figura 5.3.2 se observa que a las 6 horas de operación se realizó el primer análisis de reconciliación de materia. A partir de este análisis se estableció que la CDR estaba alcanzando la operación estable, y en este punto se fijó la corriente de destilado orgánico a un valor constante de 0.652 kg/h (valor estimado a través de la simulación). Se mantuvo constante la tasa de flujo de destilado orgánico para que la columna alcanzara el estado estable, tal como sucedió con los experimentos híbridos del capítulo anterior; desafortunadamente, todas las corrientes de flujo estuvieron oscilando. Se considera que las oscilaciones de las diferentes corrientes fueron causadas por los siguientes aspectos.

En el decantador-LL vertical no se estableció un equilibrio térmico, la temperatura de la fase orgánica en promedio fue de 33 °C, mientras que la temperatura de la fase acuosa fue de 23 °C (ver fig. 5.3.3, línea negra con cuadros llenos). Por lo tanto, al no establecerse un equilibrio térmico, posiblemente tampoco se alcanzó una completa separación de las fases en el decantador, afectando considerablemente el flujo másico y composición de la corriente de reflujo orgánico.

Por último, en las últimas horas de operación (10-14 horas) se observa que las amplitudes de las oscilaciones de las diferentes corrientes de flujo másico y temperaturas (Fig. 5.3.3) van disminuyendo. También se observa que la producción de destilado acuoso es continua (no deja de producirse una pequeña cantidad), indicando que la columna podría alcanzar el estado estable. Por esta razón se tomaron dos perfiles de composición y temperatura a lo largo de la columna, antes de finalizar el experimento.

En la figura 5.3.3 se reporta el comportamiento de las temperaturas a diferentes alturas de la columna en °C en función del tiempo de operación en horas; todas las líneas y símbolos representan datos experimentales. La línea negra sólida con cuadros llenos corresponde a la temperatura en el decantador. De los periodos de tiempo de 1-5 horas y de 11.5-14 horas, el termopar se instaló en la fase orgánica, mientras que de 5-11.5 horas el termopar se mantuvo en la fase acuosa. Del lado izquierdo de la figura 5.3.3 se adicionó una CDR, en donde se indica la posición de cada uno de los indicadores de temperatura para una mejor ubicación de ellas.

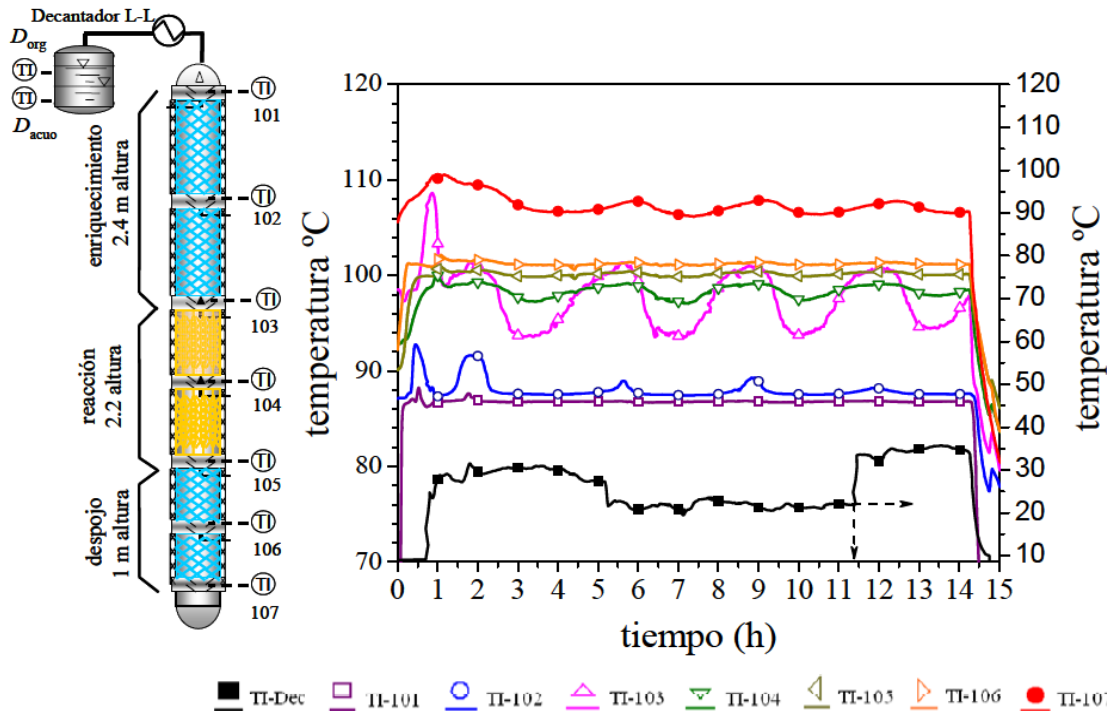


Figura 5.3.3 Comportamiento de las temperaturas a lo largo de la columna en la fase vapor (Exp. ED1).

En la Figura 5.3.4 se presentan los dos perfiles de composición a lo largo de la columna para los tiempos de 12 horas (línea “d” figura 5.3.2) y 14 horas (línea “e” figura 5.3.2). En la figura 5.3.4 se observa que los perfiles de composición de las especies químicas a lo largo de la columna, con una diferencia de tiempo de 2.0 horas, no son iguales y por lo tanto se confirma que la columna no alcanzó completamente el estado estable, debido a las oscilaciones de la corriente de reflujo (perfil(1)=1.841 kg/h, perfil(2)=1.993 kg/h) que causan cambios en la hidráulica interna de la columna, ocasionan cambios en las composiciones y temperaturas locales, así como en el resto de las demás corrientes; sin embargo, se puede inferir que la columna está operando cerca del estado estable. Por otro lado, se observa que donde hay fuertes diferencias de composición de POH y ProPro son en la zona media de enriquecimiento (aprox. 4.3 m), en el fondo de la columna y en la zona de alimentación del AcPro (alimentación F_A); en este último punto, los datos de las muestras líquidas no representan los flujos de líquido internos de la columna, debido al diseño especial del distribuidor; por consiguiente los datos no representan los valores de una buena homogenización dentro del distribuidor y los omitiremos en la discusión. Este comportamiento no se observa en el punto de alimentación del POH (alimentación F_B) porque se utilizó un tipo diferente de distribuidor que homogeniza muy bien los flujos internos de la columna.

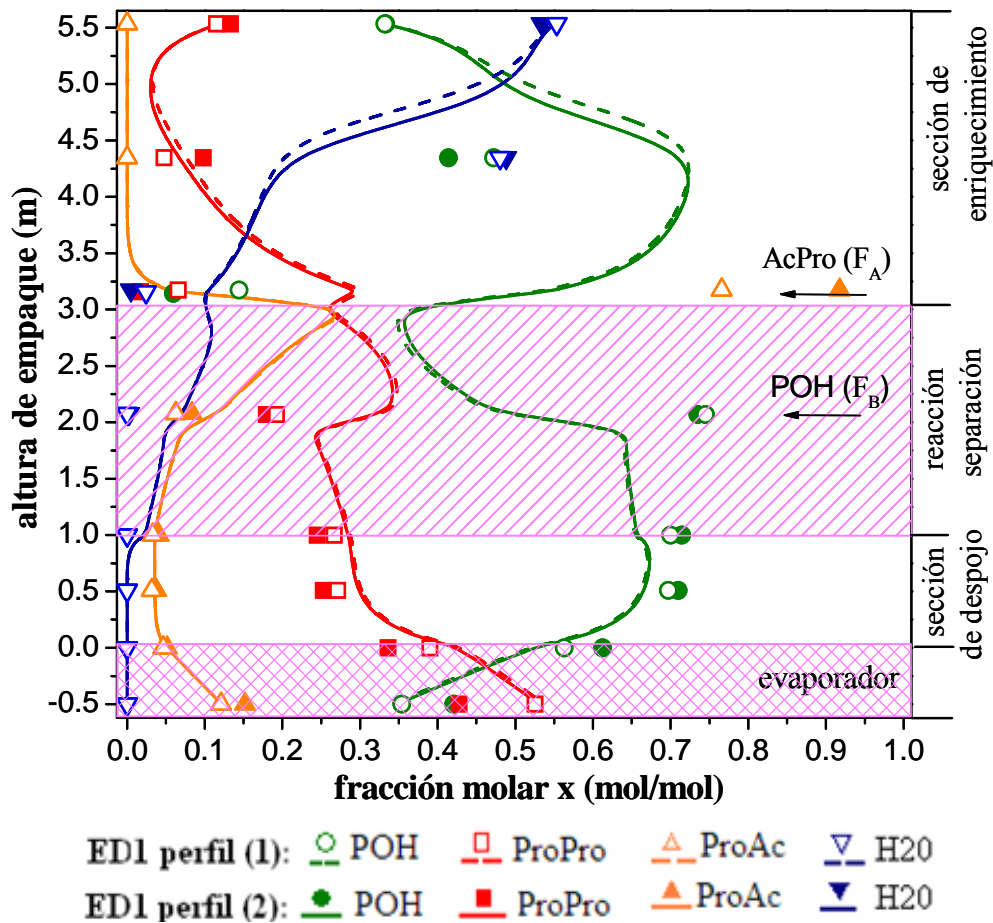


Figure 5.3.4 Perfiles de composición en fase líquida: experimentos ED1 (TF=3.5 kg/h; RR=2.16; FR=1.65). Perfil (1): símbolos vacíos y líneas discontinuas. Perfil (2): símbolos llenos y líneas sólidas.

Para poder interpretar las variaciones de las composiciones de POH y ProPro en la zona media de rectificación y en el domo de la columna, y su efecto sobre el perfil de composición, hay que analizar las composiciones de las corrientes de los destilados orgánico y acuoso. En la Tabla 5.3.4 se reportan las composiciones (fracción masa o molar) de las tres especies presentes en estas corrientes, así como los flujos másicos de los destilados y reflujo. En las columnas de composición molar (últimas de la derecha), se puede observar que la única especie que varió de una forma significativa es el ProPro, esto significa que este producto se acumula de forma periódica en la parte alta de la columna, y cuando llega a un valor de composición lo suficiente para formar dos fases entonces sucede la separación de fases en el decantador-LL, como consecuencia se incrementa el flujo de la corriente de destilado acuoso y baja la tasa de reflujo, pero debido a que no se alcanza una separación total de las fases, se

vuelve a acumular y disminuye el flujo del destilado acuoso y se incrementa el flujo de reflujo (perfil 2); por tal motivo la columna se mantuvo oscilando.

Tabla 5.3.4 Flujos másico y de composición del destilado orgánico y acuoso de los perfiles (1) y (2) del experimento ED1.

	Flujo (kg/h)	fracción masa w(kg/kg)			fracción mol x(mol/mol)		
		ProPro	POH	H ₂ O	ProPro	POH	H ₂ O
Perfil (1) Reflujo 1.841							
Destilado orgánico	0.652	0.309	0.461	0.231	0.115	0.332	0.553
Destilado acuoso	0.199	0.007	0.158	0.835	0.001	0.054	0.945
Perfil (2) Reflujo 1.993							
Destilado orgánico	0.652	0.342	0.444	0.213	0.133	0.333	0.534
Destilado acuoso	0.143	0.007	0.161	0.831	0.001	0.055	0.944

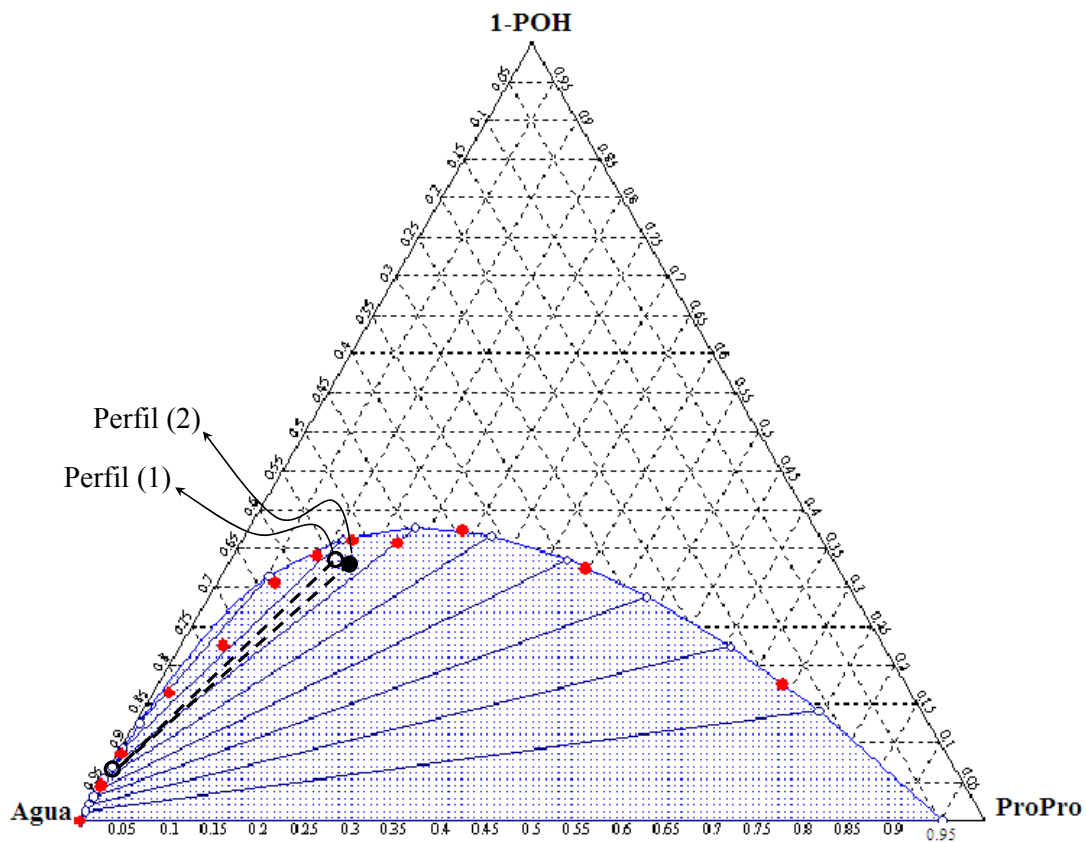


Figura 5.3.1 Mapa ternario para el ELL del sub-sistema POH/H₂O/ProPro utilizado para la predicción del ELL en el decantador. Concentración en base molar. Modelo y datos experimentales.

En el diagrama ternario del ELL de la Figura 5.3.1, aquí nuevamente presentada, se ubicaron las composiciones del destilado acuoso y orgánico de los dos perfiles, y se confirma que realmente la separación de fases no es completa porque los puntos del destilado orgánico no alcanzan la orilla de la envolvente. Además se puede observar que conforme se concentra la fase orgánica de ProPro, esta tiende a dirigirse hacia el vértice inferior derecho del triángulo (ProPro 100% puro), y cuando una mezcla con una composición que se encuentre mas adentro de la envolvente del ELL tendera a formar dos fases mucho más fácil, por tal motivo cuando se realizó el ED1 se observó que por momentos las dos fases en el decantador-LL estaban bien definidas y por momentos las dos fases desaparecían. Por último, mencionaremos que los valores de composición del H₂O y POH del modelo en la zona de enriquecimiento (aprox. 4.3 m) se alejan considerablemente de los valores experimentales, informando que debido a que en el decantador-LL no se alcanzó la separación completa de las fases, el modelo no toma en cuenta este fenómeno.

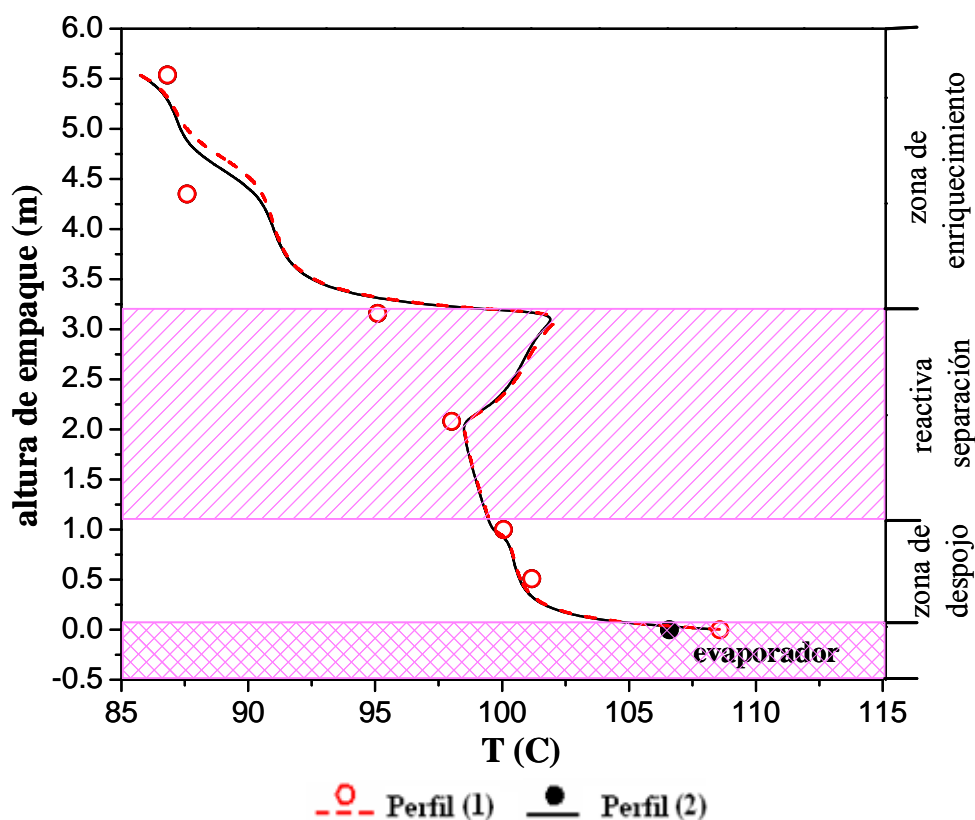


Figura 5.3.5 Perfiles de temperatura en fase vapor del experimento ED1 (TF=3.5 kg/h; RR=2.16; FR=1.65). Símbolos: datos experimentales; líneas: datos simulados con el modelo CDR-decantador-LL.

En la figura 5.3.5 se presentan los perfiles de temperatura, se observa que los valores de temperatura a lo largo de la columna son prácticamente iguales, pero la temperatura de vapor en el fondo de la CDR es mayor en el perfil (1), indicando que existe mayor cantidad del componente más pesado (ProPro), un factor positivo de la formación de dos fases en el decantador-LL cuando se determinó el perfil (1).

5.3.4 Experimento heterogéneo ED2

Con base en los resultados obtenidos del experimento ED1, se estableció una nueva estrategia experimental en el experimento ED2 para que la CDR alcanzara el estado estable, la cual consistió de los siguientes aspectos:

- (a) Se incrementó la carga de alimentación total de reactivos a 4 kg/h para producir mayor cantidad de destilado acuoso en el decantador.
- (b) A las 2.5 horas de operación la corriente de destilado orgánico se fijó a un valor constante de 0.618 kg/h para que la CDR alcanzara el estado estable en menor tiempo.
- (c) Al decantador-LL se le adicionó un serpentín de enfriamiento interno de acero inoxidable para alcanzar el equilibrio térmico en ambas fases.

En la figura 5.3.6 se muestra el comportamiento experimental de las diferentes corrientes de flujo másico de la columna (destilado orgánico, destilado acuoso, reflujo, vapor condensado y fondo). En la figura 5.3.7 se reporta el comportamiento de las temperaturas a diferentes alturas de la columna.

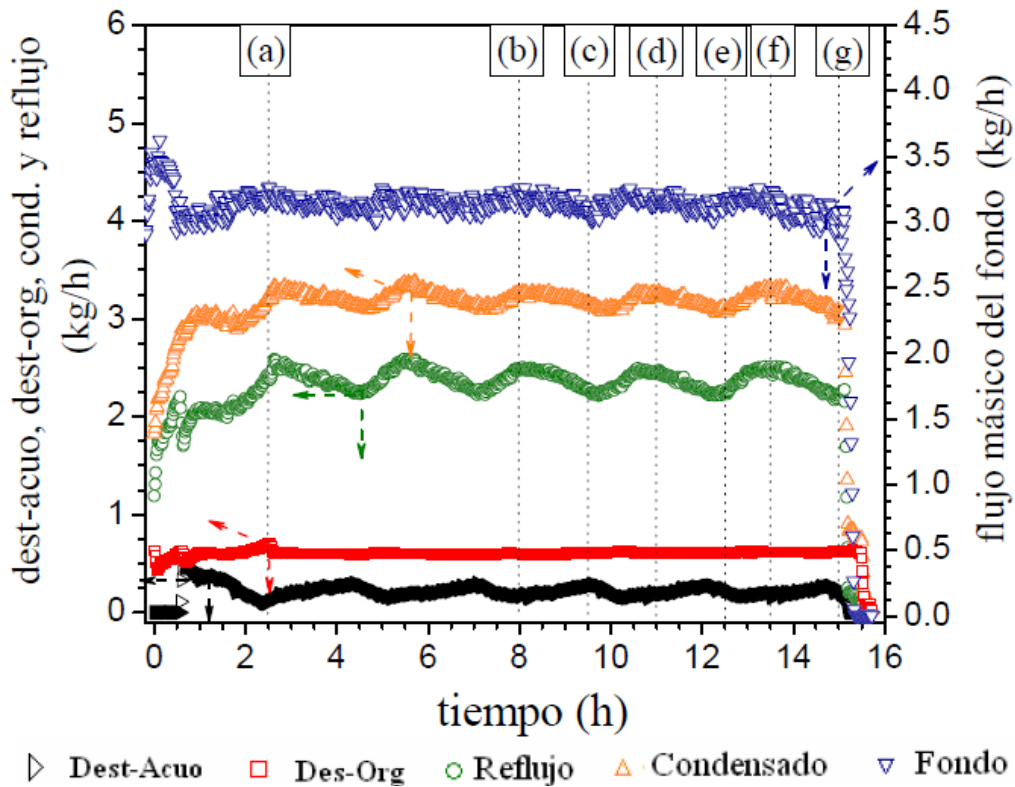


Figura 5.3.6 Comportamiento de los flujos másico de las diferentes corrientes de la CDR-decantador-LL del experimento ED2.

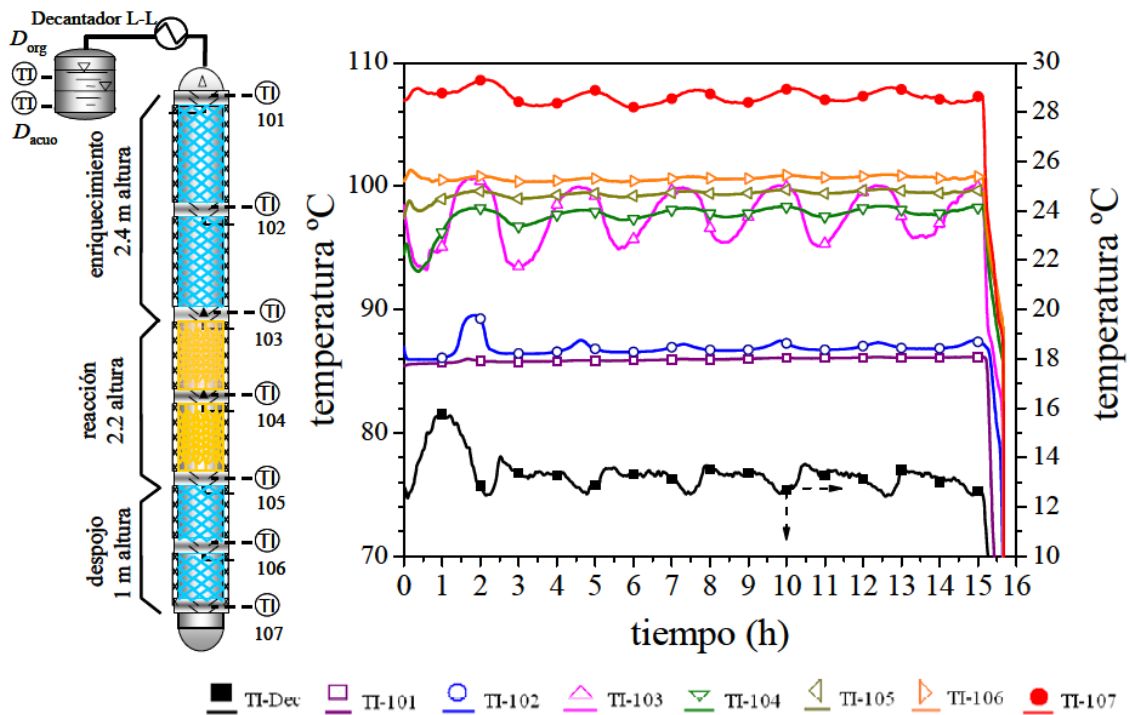


Figura 5.3.7 Comportamiento de las temperaturas a lo largo de la columna en la fase vapor (Exp. ED2).

En la figura 5.3.6 la línea (a) representa la etapa donde se fijó el flujo másico del destilado orgánico (2.5 horas), en las líneas de (b) a (e) se realizaron análisis de reconciliación del balance de materia (tiempos 8, 9.5, 11 y 12.5 horas). En las líneas (f) y (g) se tomaron dos perfiles de composición y temperatura a lo largo de la columna (tiempos 13.5 y 15 horas). En la figura 5.3.7 la línea negra sólida con cuadros llenos corresponde a la temperatura en el decantador; las pequeñas variaciones de temperatura en el decantador se deben a que el indicador de temperatura se instaló por un tiempo en la fase orgánica y otro periodo en la fase acuosa, y así sucesivamente. En la figura 5.3.6 se observa que a las 2.5 horas de operación se fijó la corriente de destilado orgánico a un valor constante de 0.618 kg/h; a partir de este tiempo todas las corrientes oscilan de una forma periódica y la CDR no alcanza a estabilizarse completamente. Por otro lado, las temperaturas de la fase orgánica (13.3 °C) y acuosa (12.7 °C) en el decantador-LL prácticamente alcanzaron el equilibrio térmico (ver fig. 5.3.7). Por consiguiente siempre existe separación de fases en el decantador-LL. Esto se puede verificar en la Fig. 5.3.6, donde se observa que la producción de destilado acuoso es continua, pero existe ligeramente mayor producción cuando el flujo másico de reflujo orgánico es menor y viceversa. Por lo tanto, se puede inferir que al mantener constante la corriente de destilado orgánico y dejar libre el flujo másico del reflujo orgánico, la hidrodinámica de la CDR no es estable, provocando que las temperaturas de la zona de enriquecimiento (TI-102 y TI-103), así como la temperatura del fondo de la columna (TI-107) permanezcan oscilando y, por consiguiente, también cambian ligeramente las composiciones de las especies químicas.

En la Figura 5.3.8 se presentan los dos perfiles de composición a lo largo de la columna para los tiempos de 13.5 horas y 15 horas. Se observa que los perfiles de composición de las especies químicas a lo largo de la columna, con una diferencia de tiempo de 1.5 horas, son muy similares. Por lo tanto, se confirma que la columna estuvo operando muy cerca del estado estable. Cuando se tomó el perfil (1) se observa que existe ligeramente mayor concentración de H₂O en el domo de la columna con respecto al perfil (2), mientras que la concentración molar de POH en el perfil (1) es ligeramente menor respecto al perfil (2), lo que significa que cuando la corriente de reflujo orgánico es máxima (perfil 1), se estuvo regresando mayor cantidad de H₂O hacia la columna porque no hay una completa separación de las fases en el decantador-LL. Por otro lado, cuando el flujo másico de la corriente de reflujo orgánico es menor, se obtiene una mejor separación de las fases en el decantador-LL y se regresa a la columna menor cantidad de agua y mayor cantidad de POH y ProPro (fase orgánica), incrementando ligeramente la concentración ProPro en la corriente del fondo.

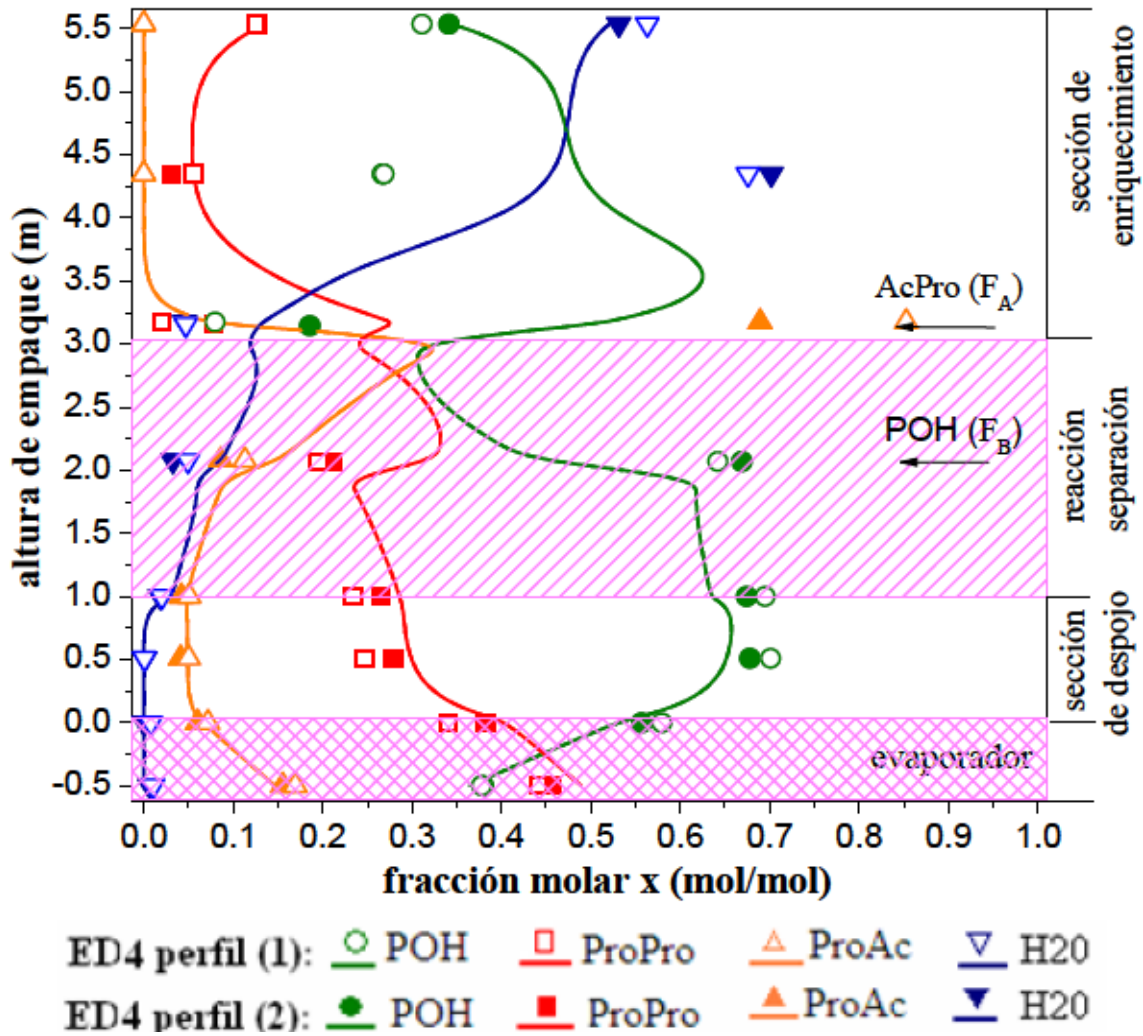


Figure 5.3.8 Perfiles de composición en fase líquida: experimentos ED2 (TF=4.0 kg/h; RR=2.58; FR=1.5). Perfil (1): símbolos vacíos datos experimentales. Perfil (2): símbolos llenos datos experimentales. Línea sólida datos del modelo de NEQ-decantador-LL.

En la figura 5.3.9 se observa que los valores de temperatura a lo largo de la columna son prácticamente iguales, pero las temperatura de vapor en medio de la zona de enriquecimiento (3.5 m), en el fondo de la CDR y en el punto de alimentación del AcPro son mayores en el perfil (2); esto último, como ya se ha mencionado se debe al diseño geométrico del redistribuidor. La temperatura de la zona media de enriquecimiento confirma que hay mayor concentración de H₂O, mientras que el aumento de temperatura en el fondo de la columna indica que existe mayor cantidad del componente más pesado (ProPro).

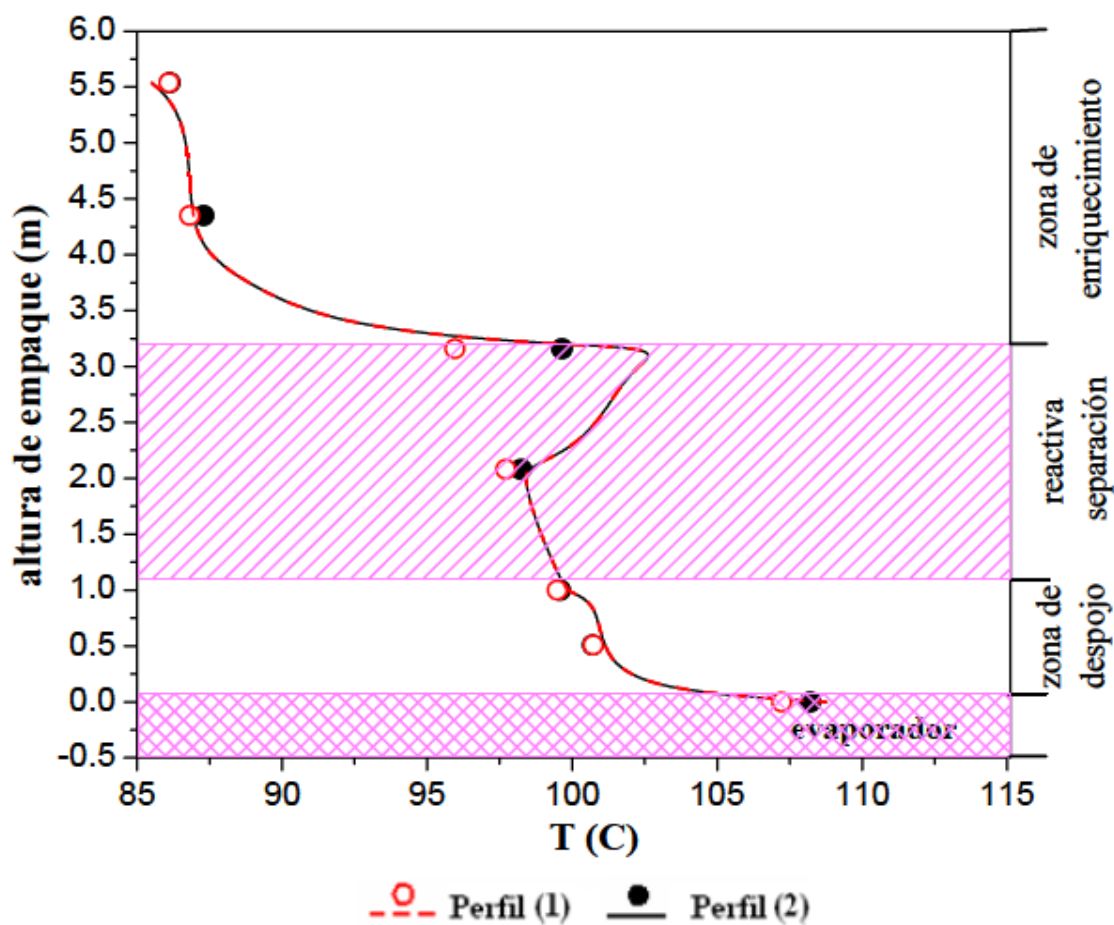


Figura 5.3.9 Perfiles de temperatura en fase vapor del experimento ED2 (TF=4.0 kg/h; RR=2.58; FR=1.5). Símbolos: datos experimentales; líneas: datos simulados con el modelo CDR-decantador-LL.

A partir de los experimentos ED1 y ED2 se observa que cuando se mantiene constante el flujo de destilado orgánico, no siempre se alcanza una completa separación de las fases, lo que provoca cambios en la hidrodinámica de la columna, ocasionando que los flujo másicos de las diferentes corrientes, así como las composiciones y temperaturas a lo largo de la CDR permanezcan oscilando. Por lo tanto, se puede concluir que la estrategia de mantener constante la corriente de destilado orgánico a un valor fijó no es una estrategia adecuada para que la columna alcance el estado estable. Por último, mencionaremos que en ambos experimento ED1 y ED2, las muestras líquidas a lo largo de la CDR no presentaron el fenómeno de dos fases y el aumentar la carga de alimentación de reactivos a la CDR de 3.5 a 4 kg/h la tasa de producción del flujo másico de H₂O se incrementó muy ligeramente, paso de 0.21 en ED1 a 0.24 en ED2.

5.3.5 Experimento heterogéneo ED3

Con base en los resultados obtenidos de los experimentos ED1 y ED2, se establecieron las condiciones para realizar un tercer experimento ED3, el cual consistió de los siguientes puntos.

- (a) El flujo másico de la corriente reflujo orgánico (2.12 kg/h) se fijó desde el inicio a un valor constante muy cercano al obtenido en el experimento ED2, con el objetivo de que la hidrodinámica de la CDR no permaneciera oscilando y se alcanzará una separación completa de las fases en el decantador-LL.
- (b) El decantador-LL se equipó con un serpentín de enfriamiento interno y una camisa de enfriamiento externa para alcanzar el equilibrio térmico en ambas fases.
- (c) La carga de alimentación total de reactivos fue de 3.5 kg/h.

En las figuras 5.3.10 se muestran los comportamientos de los flujos másicos y las temperaturas a lo largo de la CDR con decantador-LL. Se observa que a la primera hora de operación se fijó la corriente de reflujo orgánico a un valor constante de 2.12 kg/h, después de 9 horas de operación la CDR ha alcanzado prácticamente el estado estable. A partir de este tiempo se realizó el primer análisis de reconciliación de balance de materia; el segundo se realizó a las 11 horas de operación y se confirmó que la columna estaba operando en estado estable. Posteriormente, a las 13, 14.5 y 16 horas se tomaron muestras a lo largo de la columna para obtener tres perfiles de concentración y temperatura, con el objetivo de observar la estabilidad de la columna.

Por otro lado, las lecturas de la temperatura del vapor en cada perfil se desvían menos de 0.25 C. La temperatura en el domo de la columna (T_{101}) fue 85.0 C y después de la condensación, inmediatamente se alcanza la separación de las fases en el decantador-LL. Esto se puede verificar en la Fig. 7.3.10, donde se observa que la producción de destilado acuoso es continua y prácticamente constante. Las temperaturas de la fase orgánica (13.1 C) y acuosa (12.8 C) en el decantador-LL prácticamente alcanzaron el equilibrio térmico (ver fig. 5.3.11). Por lo tanto, se puede inferir que al mantener constante la corriente de reflujo orgánico y dejar libre el flujo másico de destilado orgánico, la hidrodinámica de la CDR se mantiene estable, y por consiguiente las corrientes de la CDR, las temperaturas y composiciones a lo largo de la columna son estables.

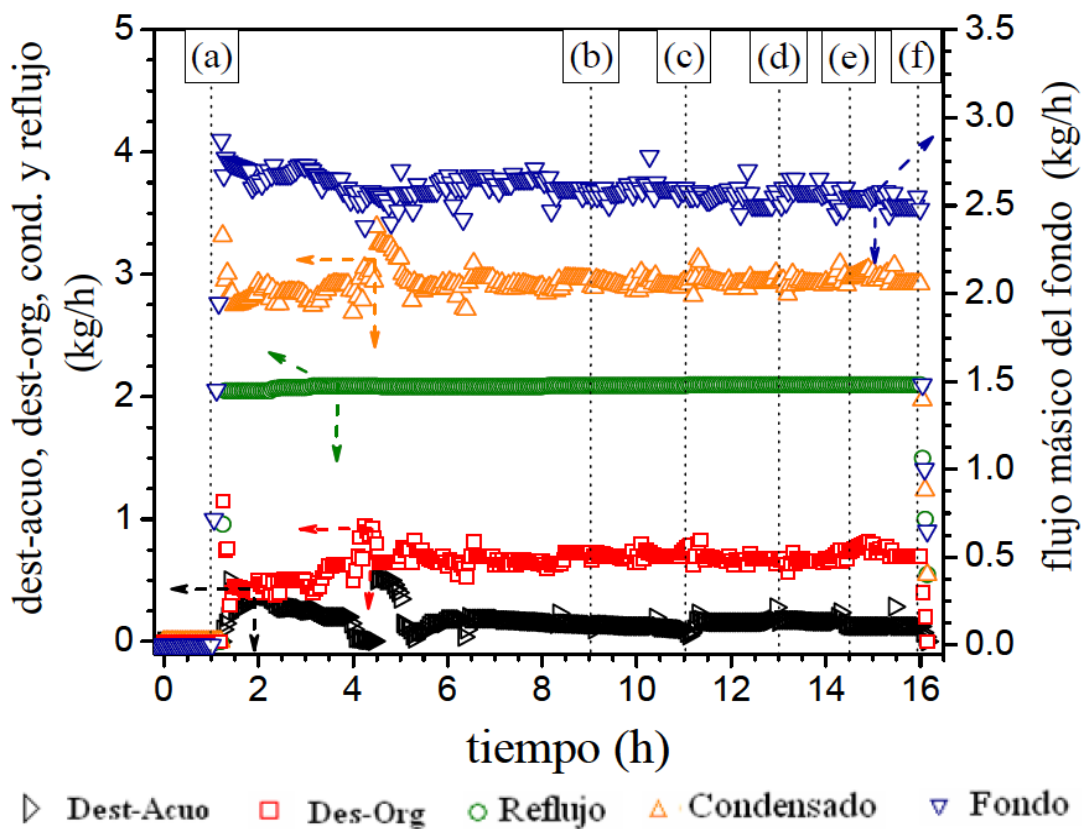


Figura 5.3.10 Comportamiento de los flujos másico de las diferentes corrientes de la CDR-decantador-LL del experimento ED3.

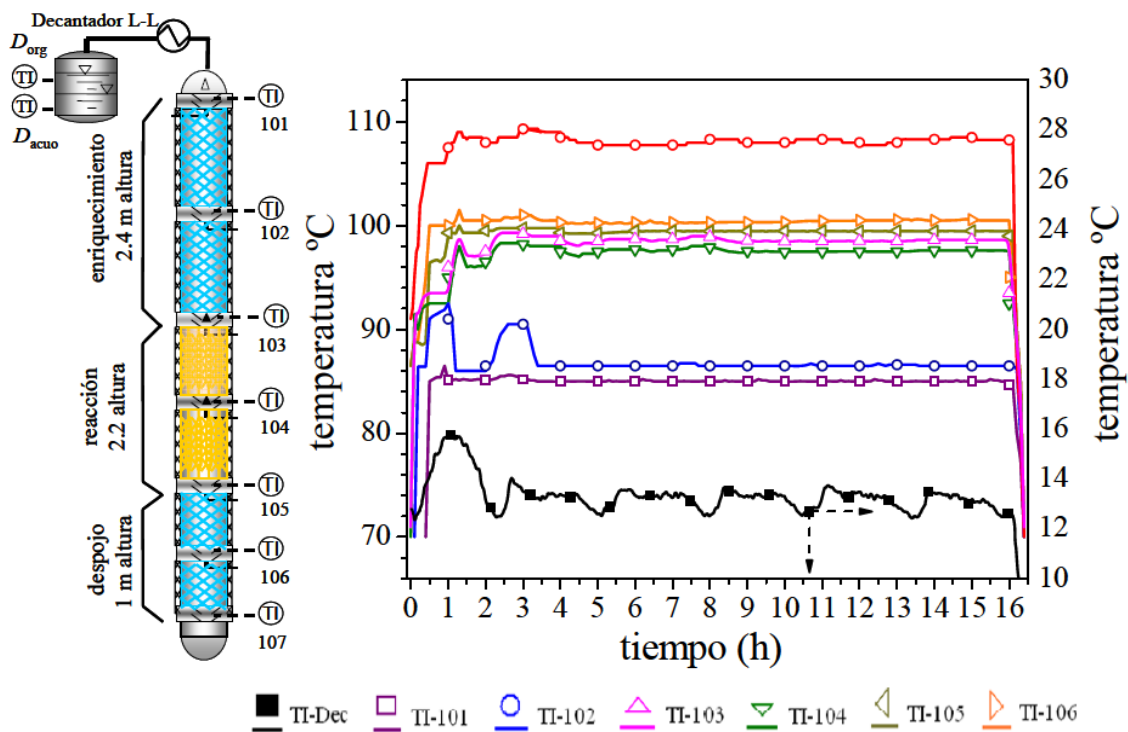


Figura 5.3.11 Comportamiento de las temperaturas a lo largo de la columna en la fase vapor (Exp. ED3).

En la figura 5.3.12 se muestran los resultados experimentales y simulados de los perfiles de concentración de las especies químicas del experimento ED3. En la figura 5.3.13 se muestran los resultados experimentales y simulados de los perfiles de temperatura. Se observa que el modelo implementado aproxima de forma correcta los resultados experimentales. La síntesis de *n*-propionato de propilo se realizó de forma exitosa acoplando la columna de destilación reactiva escala planta piloto con un decantador separador vertical líquido-líquido de 0.5 L de capacidad, el objetivo planteado en esta etapa se cumplió, el cual consistió en recobrar el exceso de reactivo y producto de la corriente de destilado. El modelo NEQ decantador-LL de la columna acoplado con el modelo del decantador fue capaz de aproximar de forma correcta el comportamiento experimental del proceso.

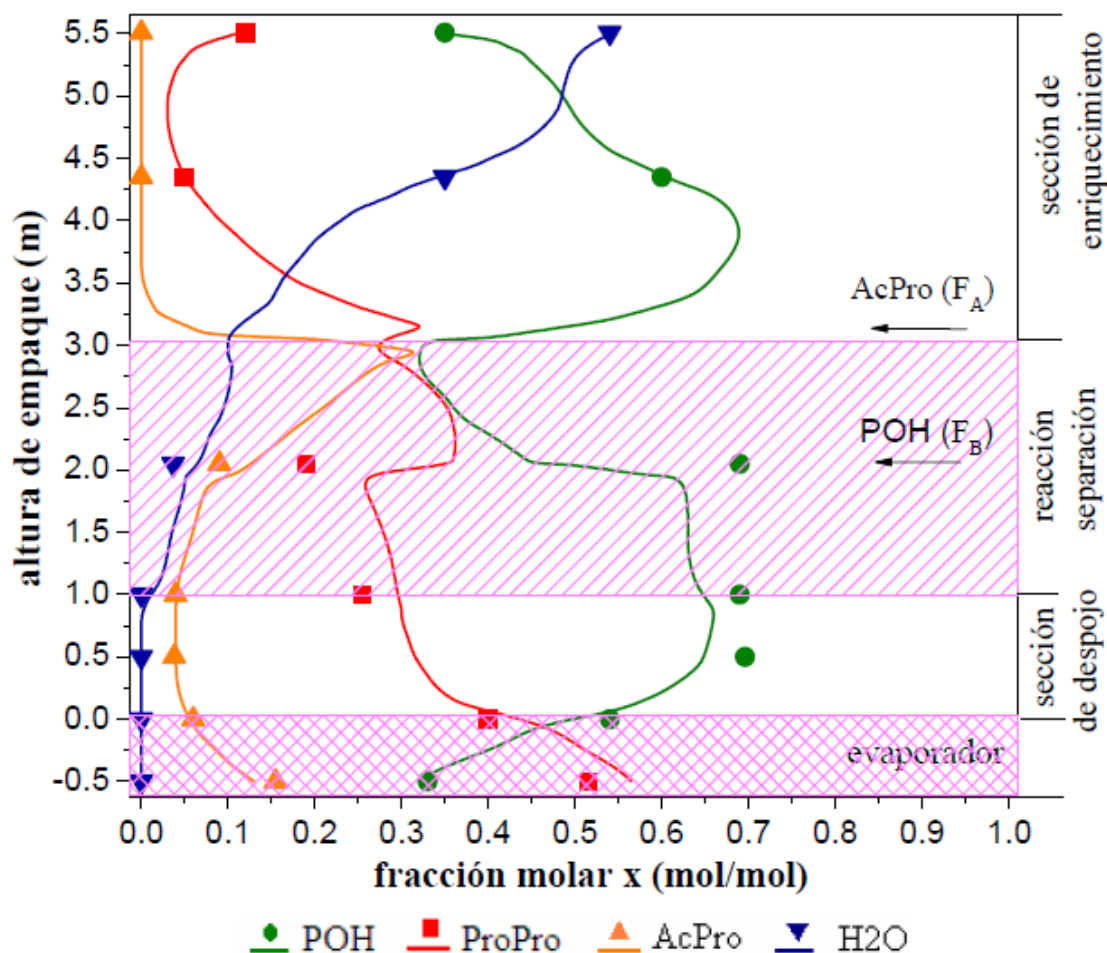


Figure 5.3.12 Perfiles de composición en fase líquida: experimentos ED3 (TF=3.5 kg/h; RR=2.44; FR=1.5). Símbolos llenos datos experimentales. Línea sólida datos del modelo de NEQ-decantador-LL.

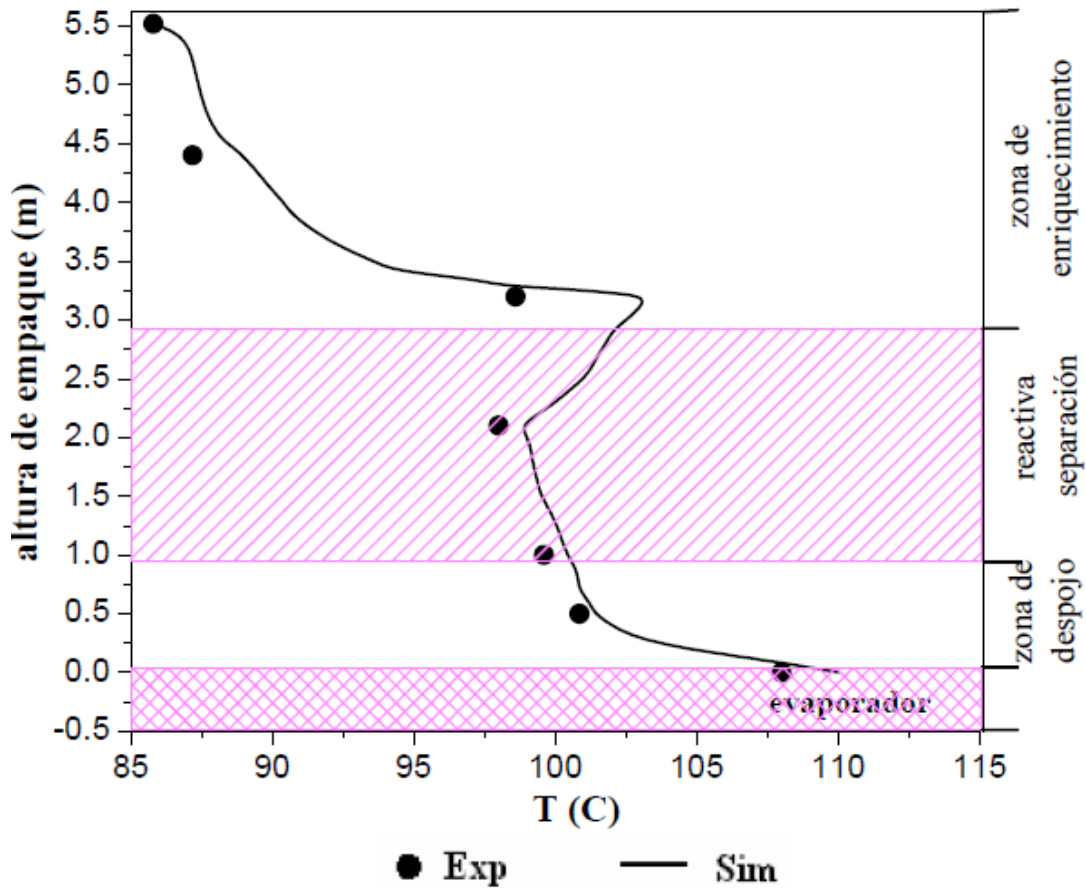


Figura 5.3.13 Perfiles de temperatura en fase vapor del experimento ED3 (TF=3.5 kg/h; RR=2.44; FR=1.5). Símbolos llenos datos experimentales. Línea sólida continua datos del modelo CDR-decantador-LL.

Por lo tanto, se puede concluir que la estrategia de mantener constante la corriente de reflujo orgánico (2.12 kg/h) a un valor fijó desde el inició, es una estrategia adecuada para que la columna alcance el estado estable, debido que la hidrodinámica de la CDR no cambia porque se alcanza una separación completa de las fases en el decantador-LL. En la Tabla 5.3.5 se reportan los flujos másico y composición de las corrientes de destilado orgánico y acuoso.

Tabla 5.3.5 flujos másico y composición del destilado orgánico y acuoso.

Corriente	(kg/h)	fracción masa w(kg/kg)			fracción mol x(mol/mol)		
		ProPro	POH	H ₂ O	ProPro	POH	H ₂ O
Destilado orgánico	0.680	0.309	0.461	0.231	0.115	0.332	0.553
Destilado acuoso	0.191	0.007	0.158	0.835	0.001	0.054	0.945

Al graficar estos datos en la en envolvente EVLL, la separación de las fases es casi completa, indicando que posiblemente con un dacantador-LL más grande u horizontal se alcanzaría una completa separación porque se aumentaría el tiempo de residencia de las fases.

Conclusiones

6. CONCLUSIONES

Se estudió la esterificación del ácido propiónico con 1-propanol para producir *n*-propionato de propilo y agua en una columna de destilación reactiva con tres configuraciones (convencional, híbrida y heterogénea). Los datos experimentales se utilizaron para validar la capacidad de predicción de un modelo de NEQ (implementado en ACMTM) de la columna de destilación reactiva junto con sus periferias (modelos matemáticos de la membrana y decantador-LL).

Para el caso de la *CDR convencional* se analizó la influencia de varios parámetros operativos, tales como: la relación de reflujo (RR), la relación molar de reactivos alimentación de 1-propanol-ácido propiónico $(FR)_{\text{molar}}$, la relación másica de destilado-alimentación $(D/F)_{\text{masa}}$, y la alimentación total de los reactivos (TF) a partir de los resultados de seis experimentos llevados a cabo en la columna y dos experimentos simulados con el modelo de NEQ. Los experimentos cubrieron un intervalo de estos parámetros importantes. Estos resultados pueden ser de ayuda para el análisis y diseño del *n*-propionato de propilo en una CDR con configuraciones más complejas.

Los resultados mostraron que cuando la relación de reflujo se incrementa, aumenta la concentración de *n*-propanol y la pureza del producto *n*-propionato de propilo en el fondo de la columna disminuye, aunque la tasa másica de producción del éster no se ve afectada. Por otro lado, el uso de una relación de alimentación molar inferior (2,0) se obtiene una mayor pureza de *n*-propionato de propilo en la parte inferior y una mayor tasa másica de producción. Con respecto a la relación $(D/F)_{\text{masa}}$ cuando este parámetro de operación disminuye la pureza del componente deseado ProPro se reduce. Además, a mayor alimentación total la conversión de los reactantes disminuye. Finalmente, se demostró que a una FR de reactivos y relación D/F tienen un impacto considerable en la conversión de POH, pero no en la conversión de ProAc. La baja sensibilidad relativamente de la conversión del ácido propiónico es causada por el exceso de 1-propanol.

El análisis de los resultados experimentales y simulados mostraron que a una relación de reflujo de 2,0, alimentación total de 4 kg/h, y una relación de alimentación molar de 2,0, la tasa de producción de *n*-propionato de propilo fue mayor al igual que la recuperación del *n*-propanol. Sin embargo, a las mismas condiciones pero con una alimentación total de 3 kg/h, la pureza del *n*-propilo propionato fue mayor y sólo una mezcla binaria se formó, aunque el

tiempo para alcanzar el estado estable es mayor con respecto a una alimentación total de 4 kg/h. Finalmente, el modelo NEQ de la columna de destilación reactiva utilizada fue validado con los datos experimentales obtenidos a partir de una columna de destilación reactiva a escala piloto. Los resultados muestran que el modelo es capaz de predecir correctamente los datos experimentales bajo una variedad de condiciones con desviaciones menores.

En base al estudio experimental y de simulación de la CDR convencional, se seleccionaron los intervalos de operación para el desarrollo y análisis de los procesos de separación híbridos y proceso heterogéneo.

Las estrategia experimental implementada para la puesta en marcha del proceso híbrido fue exitosa. Un conjunto de cuatro experimentos permitieron alcanzar el objetivo planteado. En comparación con el proceso convencional, el proceso híbrido tarda el mismo tiempo en alcanzar el estado estable de operación. Se observó que cuando el proceso híbrido se cambia de lazo abierto a cerrado, existe un incremento en la producción y pureza del ProPro en la corriente del producto del fondo de la CDR; la fracción molar de ProPro pasa de 0.449 a 0.518. Esto se debe a que la recirculación de la corriente no-permeada del módulo de membrana, es rica principalmente de *n*-propanol y ProPro, éste último se concentra en el fondo de la columna. La alimentación de *n*-propanol puro a la columna disminuye significativamente cuando el proceso híbrido opera con recirculación de la corriente no-permeada, pasa de 2.68 kg/h a 1.23 kg/h, lo cual puede impactar en los costos de operación del proceso. Por otra parte, los resultados de simulación del modelo de la CDR con módulo de membrana (CDR-MM) están en excelente acuerdo con los datos experimentales.

Respecto a la síntesis de *n*-propionato de propilo con el proceso heterogéneo, se realizó un conjunto de tres experimentos que permitieron desarrollar una metodología experimental para la puesta en marcha del proceso de forma exitosa, la cual consistió de mantener constante la corriente de reflujo orgánico a un valor fijó (2.12 kg/h); esto se debió a que la hidrodinámica de la CDR permanece estable. Se encontró un modelo termodinámico (UNIQUAC-Dortmund) que aproxima de forma correcta el ELL; los parámetros binarios a_{ij} y b_{ij} difieren de los parámetros del EVL (Buchaly et al. 2007), los cuales se tomaron del banco de datos de Dortmund en combinación con los datos disponibles de ASPEN Properties PlusTM. En el diagrama de ELL se observó que cuando la concentración de *n*-POH en la mezcla ternaria se encuentre arriba de 0.40 (en general), no se producirá un sistema de dos fases. Por lo tanto, a

través de las simulaciones se encontraron las condiciones de las variables operacionales de la columna para que durante el experimento se generen dos fases en la corriente del condensado. La separación de las fases en el decantador-LL es casi completa, indicando que posiblemente con un decantador-LL más grande u horizontal se alcanzaría una completa separación, porque se aumentaría el tiempo de residencia de las fases. Los experimentos del proceso heterogéneo tardan 3.5 horas más que el proceso convencional o híbrido para alcanzar el estado estable de operación. Por último, el modelo NEQ de la columna acoplado con el modelo del decantador fue capaz de aproximar de forma correcta el comportamiento experimental del proceso.

Por lo tanto, como conclusión general se puede decir que se han desarrollado tres metodologías experimentales que permitieron operar una CDR en estado estable, bajo tres configuraciones: (a) convencional, (b) proceso híbrido y (c) proceso heterogéneo. Obteniéndose una valiosa experiencia “know-how” en la operación de este tipo de sistemas, la cual se describe con detalle en el cuerpo de la tesis. La presente metodología aquí desarrollada se recomienda como una guía para la operación confiable de un proceso de destilación reactiva con diferentes configuraciones, los cuales se pueden utilizar para validar un modelo matemático.

TRABAJOS FUTUROS

En vista de la experiencia adquirida en la construcción y operación de columnas de destilación reactiva en varias configuraciones, en los trabajos futuros se pretende terminar de desarrollar un equipo experimental en México para subsecuentes investigaciones en el campo de la destilación reactiva y la intensificación de procesos. Los trabajos de investigación se pretenden enfocar principalmente en la obtención de ésteres a partir de ácidos orgánicos provenientes de los procesos fermentativos, de hecho se pretende desarrollar el proceso de destilación reactiva para la síntesis del lactato de etilo a partir de ácido láctico, este último obtenido vía fermentativa.

7. BIBLIOGRAFÍA

Agar D W. Multifunctional reactors: Old preconceptions and new dimensions. Chem. Eng. Sci. 1999; 54: 1299–1305.

Agreda V H. High-Purity Methyl Acetate via Reactive Distillation. Chem. Eng. Prog. 1990; 86 (2): 40-46.

Aiouache Farid and Shigeo Goto. Reactive distillation–pervaporation hybrid column for tert-amyl alcohol etherification with ethanol. Chem. Eng. Sci. 2003; 58: 2465–2477.

Almeida-Rivera C P, Swinkels P L J, Grievink J. Designing reactive distillation processes: present and future. Comp. Chem. Eng. 2004; 28: 1997–2020.

Altman E, Cruz-Diaz M, Kreis P, T. van Gerven, Stankiewicz A, Górak A. Pilot plant synthesis of *n*-propyl propionate via reactive distillation with decanter separator for reactant recovery. Experimental model validation and simulation studies. GPE-EPIC 2nd International Congress on Green Process Engineering 2nd European Process Intensification Conference 14-17 June 2009 - Venice (Italy).

Altman E, Kreis P, Van Gerven T, Stefanidis G.D, Stankiewicz A, Górak A. Pilot plant synthesis of *n* propyl propionate via reactive distillation with decanter separator for reactant recovery. Experimental model validation and simulation studies. Chem. Eng. Proc. 2010; 49: 965-972.

Amit M K, Ravindra S K, Kannan M M, Sanjay M M. Non-equilibrium stage modeling and non-linear dynamic effects in the synthesis of TAME by reactive distillation. Comp. Chem. Eng. 2008; 32: 2243–2255.

Arpornwichayop Amornchai, Ukrit Sahapatsombud, Yaneeporn Patcharavorachot and Futtichai Assabumrungrat. Hybrid Process of Reactive Distillation and Pervaporation for the Production of Tert-amyl Ethyl Ether. Chinese J. of Chemical Engineering. 2008a; 16(1): 100-103.

Arpornwichanop Amornchai, Kittipong Koomsup, Suttichai Assabumrungrat. Hybrid reactive distillation systems for n-butyl acetate production. J. Ind. Eng. Chem. 2008b; 4: 796–803.

Backhaus A A. Continuous process for the manufacture of esters-U.S. Patent 1,400,849, (1921).

Beers A E W, Spruijt R A, Nijhuis T A, Kapteijn F, Moulijn J A. Esterification in a structured catalytic reactor with counter-current water removal. Catalysis Today. 2001; 56: 175–181.

Billet R and Schultes M. Prediction of mass transfer columns with dumped and arranged packings, Trans. IChemE. 1999; 77 (Part A): 498–504.

- Blagov S, Parada S, Bailer O, Moritz P, Lam D, Weinand R, Hasse H. Influence of ion-exchange resin catalysts on side reactions of the esterification of *n*-butanol with acetic acid. *Chem. Eng. Sci.* 2006; 61: 753–765.
- Bravo J L, Pyhalahti A, and Järvelin H. Investigations in a catalytic distillation pilot plant. Vapor/liquid equilibrium kinetics and mass-transfer issues. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993; 32: 2220–2225.
- Bravo J L, Rocha J A, Fair J R. Mass transfer in gauze packings, *Hydrocarbon Process.* 1985; 1: 91–95.
- Brehelin M, Forner F, Rouzineau D, Repke J U, Meyer X, Meyer M and Wozny G. Production of *n*-propyl acetate by reactive distillation. Experimental and Theoretical Study. *Trans IChemE, Part A, Chem. Eng. Res. Des.* 2007; 85(A1): 109–117.
- Brunazzi E. Mass Transfer Study of Katapak-SP 11 Packing: Experimental Setup, Measurement Procedures, Correlations, internal report in the frame of the EU Project “INSERT-Integrating Separation and Reaction Technologies”, (2006a).
- Brunazzi E, Viva A. Distillation and Absorption in: E. Sorensen (Ed.), *Proceedings of the IChemE Symposium Series No. 152, 2006b*, pp. 554–562, ISBN 100852955057.
- Buchaly C, Kreis P, Górak A. Hybrid separation processes combination of reactive distillation with membrane separation. *Chem. Eng. Proc.* 2007; 46: 790–799.
- Buchaly Carten. Experimental Investigation, Analysis and Optimisation of Hybrid Separation Processes. PhD Tesis, Univeridad Tecnica de Dortmund, (2009).
- Carrá S, Morbidelli M, Santacesaria E, and Buzzi G. Synthesis of propylene oxide from propylene chlorohydrins– II: Modeling of the distillation with chemical reaction unit. *Chem. Eng. Sci.* 1979; 34: 1133–1140.
- Cruz-Diaz M, Buchaly C, Kreis P, Perez-Cisneros E S, Lobo-Oehmichena R, Górak A. Synthesis of *n*-propyl propionate in a pilot-plant reactive distillation column: Experimental study and simulation. *Comp. Chem. Eng.* 2012; 39: 118– 128.
- Damartzis T and Seferlis P. Optimal Design of Staged Three-Phase Reactive Distillation Columns Using Nonequilibrium and Orthogonal Collocation Models. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010; 49: 3275– 3285.
- Doherty M F and Buzad G. Reactive distillation by design. *Chemical Engineering Research and Design, Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part A.* 1992; 70: 448-458.
- Duarte C, Buchaly C, Kreis P, Loureiro J M. Esterification of propionic acid with *n*-propanol catalytic and noncatalytic kinetic study, *Inz. Chem. Procesowa.* 2006; 27: 273–286.
- Ellenberger J and Krishna R. Counter-current operation of structured catalytically packed distillation columns: Pressure drop, hold-up and mixing. *Chem. Eng. Sci.* 1999; 54: 1339-1345.

Fogler H. Scott. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Editorial Pearson Education, cuarta edición, (2008).

Gangadwala J, Mankar S, Mahajani S. Esterification of acetic acid with butanol in the presence of ion-exchange resins as catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003; 42: 2146–2155.

Gelbein A P, and Buchholz M. Process and structure for effecting catalytic reactions in distillation structure, US patent 5073236, 1991.

Gmehling, J, Li J and Schiller M. A modified UNIFAC model. 2 Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993; 32: 178–193.

Görak A and Hoffmann A. Catalytic distillation in structured packings: Methyl acetate synthesis. *AIChE Journal.* 2001; 47:1067–1076.

Görak A. Reactive Separations: Simulation and Experimental Verification. CAMURE-5 and ISMR-4 Portorose, Slovenien, (2005).

Götze L, Bailer O, Moritz P, von Scala C. Reactive distillation with KATAPAK®, *Cat. Today*, 2001; 69: 201–208.

Hanika J, Kolena J, and Smejkal Q. Butylacetate via reactive distillation—modelling and experiment. *Chem. Eng. Sci.* 1999; 54: 5205–5209.

Harmsen G. J. Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification. A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation. *Chem. Eng. Proc.* 2007; 46:774–780.

Hideki M, Ryota I, Kenji T, Koji F, Olujic Z. Three-component distillation using structured packing: Performance evaluation and model validation. *Chem. Eng. Sci.* 2006; 61: 1760 – 1766.

Higler A P, Krishna R, and Taylor R. Non-equilibrium modeling of reactive distillation: a dusty fluid model for heterogeneously catalyzed processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000; 39: 1596–1607.

Higler A P, Krishna R, Ellenberger J, and Taylor R. Counter-current operation of a structured catalytically packed bed reactor: Liquid-phase mixing and mass transfer. *Chem. Eng. Sci.* 1999a; 54: 5145-5152.

Hiwale R S, Bhate N V, Mahajan Y S, Mahajani S M. Industrial Applications of Reactive Distillation: Recent Trends. *Int. J. Chem. React. Eng.* 2004; 2.

Hoffmann A, Noeres C, Görak A. Scale-up of reactive distillation columns with catalytic packings. *Chem. Eng. Proc.* 2004; 43: 383–395.

Hommerich U. Pervaporation und Dampfpermeation mit Zeolithmembranen—Einsatzpotential und Verfahrensintegration. PhD Thesis, RWTH Aachen, Germany, (1998).

Jitendra K. Satyarthi, Darbha Srinivas, and Paul Ratnasamy. Influence of Surface Hydrophobicity on the Esterification of Fatty Acids over Solid Catalysts. *Energy Fuels* 2010; 24:2154–2161.

Johnson K. H. and Dallas A.B. Catalytic distillation structure, US patent 5348710, (1994).

Jonquieres A, Clement R, Lonchon P, Neel, J, Desch M. and Chretien B. Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries. *J. Memb. Sci.* 2002; 206: 87–117.

Keil F J. Modeling of Process Intensification, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.

Keller T, Muendges J, Jantharasuk A, Gónzalez-Rugerio C. A, Moritz H, Kreis P, Górak A. Experimental model validation for n-propyl propionate synthesis in areactive distillation column coupled with a liquid–liquid phase separator. *Chem. Eng. Sci.* 2011; 66: 4889–4900.

Kenig E. and Górak A. A film model based approach for simulation of multicomponent reactive separation, *Chem. Eng. Process.* 1995; 34: 97.

Kenig E. and Górak A. Chapter of Modeling of Reactive Distillation In: Modeling of Process Intensification. Wiley-VCH, 2007: 323–363.

Keyes D B. Esterification processes and equipment, *Ind. Eng. Chem.* 1932; 24: 1096–1103.

Kiss A A, Dimian A. C, Rothenberg G. Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production. Towards Sustainable Energy. *Adv. Synth. Catal.* 2006b; 348: 75–81.

Kiss A A, Omota F, Dimian A C, Rothenberg G. The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation. *Top Catal.* 2006a; 40: 141-150.

Kiss A A, Dimian A C, Rothenberg G. Biodiesel by Catalytic Reactive Distillation Powered by Metal Oxides. *Energy Fuels.* 2008; 22: 598–604.

Klóker M, Kenig E Y, Schmitt M, Althaus K, Schoenmakers H, Markusse P, Kwant Gerard. Influence of Operating Conditions and Column Configuration on the Performance of Reactive Distillation Columns with Liquid-Liquid Separators. *Can. J. Chem. Eng.* 2003; 81: 725–732.

Klóker M, Kenig E Y, Górak A, Markusse A P, Kwant G, Moritz P. Investigation of different column configurations for the ethyl acetate synthesis via reactive distillation. *Chem. Eng. Proc.* 2004; 43: 791–801.

Klóker M, Kenig E Y, Hoffmann A, Kreis P, Górak A. Rate-based modelling and simulation of reactive separations in gas/vapour–liquid systems. *Chemical Engineering and Processing.* 2005; 44: 617-629.

Kołodziej A, Jaroszynski M, Hoffmann A, Górak A. Determination of catalytic packing characteristics for reactive distillation. *Cat. Today.* 2001; 69: 75–85.

- Kolodziej A, Jaroszynski M, Salacki W, Orlikowski W, Fraczek K, Kloker M, Kenig E Y and Gorak A. Catalytic distillation for terephthalic acid synthesis with structured catalytic packings. *Chem. Eng. Res. Des.* 2004; 82 (A2): 175–184.
- Koros W J, Ma Y H and Shimidzu T. Terminology for membranes and membrane processes. *J. Membr. Sci.* 1996;120(2): 149–159.
- Kreis P. and Görak A. Process analysis of hybrid separation processes combination of distillation and pervaporation. *Chem. Eng. Res. Des.* 2006; 84(A7): 595–600.
- Krishna and Wesselingh. *Mass Transfer in Multicomponent Mixtures*. First edition Published by: VSSD, (1997).
- Lai I-Kuan, Liu Yan-Chun, Yu Cheng-Ching, Lee Ming-Jer, Huang Hsiao-Ping. Production of high-purity ethyl acetate using reactive distillation: Experimental and start-up procedure. *Chem. Eng. Proc.* 2008; 47:1831–1843.
- Lee M J, Chiu J Y, Lin H M. Kinetics of Catalytic Esterification of Propionic Acid and *n*-Butanol over Amberlyst 35. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002; 41: 2882-2887.
- Lipnizki F, Field R W, Ten Po-Kiong. Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics. *J. Memb. Sci.* 1999; 153: 183-210.
- Liu W T and Tan C S. Liquid-Phase Esterification of Propionic Acid with *n*-Butanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001; 40: 3281.
- Lundquist G. Catalyzed Esterification Process, U.S. Patent 5 426 199; to Rohm and Haas Company, (1995).
- Malone M F and Doherty M F. Reactive Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000; 39: 3953–3957
- Melin T. and Rautenbach R. *Membranverfahren-Grundlagen der Modul und Anlagenauslegung*. Springer, (2004).
- Meyer-Blumenroth U. Dampfermeation—Untersuchungen zum Stofftransport und zur Verfahrensführung. PhD Thesis, RWTH Aachen, Germany. 1989.
- Mihal Mário, Zuzana Švandová, Jozef Markoš. Steady state and dynamic simulation of a hybrid reactive separation process. *Chemical Papers.* 2010; 64 (2): 193–202.
- Mohammad M, Akbarnejad A, Safekordi A, Zarrinpashne S. A Study on the Capacity of Reactive Distillation Bale Packings: Experimental Measurements, Evaluation of the Existing Models, and Preparation of a New Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000; 39:3051-3058.
- Moritz P and Hasse H. Fluid dynamics in reactive distillation packing Katapak-S. *Chem. Eng. Sci.* 1999; 54: 1367-1374.
- Moulijn J A, Stankiewicz A, Grievink J, Górak A. Process intensification and process system engineering: A friendly symbiosis. *Comp. Chem. Eng.* 2008; 32: 3–11.

- Nijhuis T A, Beers A E W, Kapteijn F, Moulijn J A. Water removal by reactive stripping for a solid-acid catalyzed esterification in a monolithic reactor. *Chem. Eng. Sci.* 2002; 57:1627 – 1632.
- Noeres C, Hoffmann A, Gorak A. Reactive distillation: Non-ideal flow behavior of the liquid phase in structure catalytic packings. *Chem. Eng. Sci.* 2002; 57:1545–1549.
- Noeres C, Kenig E Y, Gorak A. Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation. In: *Chem. Eng. Proc.* 2003; 42:157–178.
- Nunes S P and Peinemann K V. *Membrane technology in the chemical industry*. Weinheim, Germany: Wiley–VCH, (2001).
- Olujic Ž, Kamerbeek A B, J. de Graauw. A corrugation geometry based model for efficiency of structured distillation packing, *Chem. Eng. Proc.* 1999; 38: 683–695.
- Podrebarac G, Ng F T, and Rempel G L. The production of diacetone alcohol with catalytic distillation: Part I: Catalytic distillation experiments. *Chem. Eng. Sci.* 1998; 53: 1067–1075.
- Rocha J A, Bravo J L, Fair J R. Distillation columns containing structured packings: a comprehensive model for their performance. 1. Hydraulic models. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993; 32: 641–651.
- Rocha J.A, Bravo J.L, Fair J.R. Distillation columns containing structured packings: a comprehensive model for their performance. 2. Mass-transfer model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996; 35:1660–1667.
- Saha B, Chopade S P, and Mahajani S M. Recovery of dilute acetic acid through esterification in a reactive distillation column. *Cat. Today.* 2000; 60:147–157.
- Schildhauer T J, Hoekl I, Kapteijn F, Moulijn J A. Zeolite BEA catalysed esterification of hexanoic acid with 1-octanol: Kinetics, side reactions and the role of water. *Appl. Cat. A: General.* 2009; 358: 141–145.
- Schmitt M, Hasse H, Althaus K, Schoenmakers H, Götze L, Moritz P. Synthesis of *n*-hexyl acetate by reactive distillation. *Chem. Eng. Proc.* 2004; 43: 397–409.
- Schmitt M, Blagov S and Hasse H. Mastering the Reaction Is the Key to Successful Design of Heterogeneously Catalyzed Reactive Distillation: A Comprehensive Case Study of Hexyl Acetate Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008; 47(16): 6014–6024.
- Schoenmakers H G and Bessling B. Reactive and catalytic distillation from an industrial perspective. *Chem. Eng. Proc.* 2003; 42: 145–155.
- Shah D, Kissick K, Ghorpade A, Hannah R, & Bhattacharyya D. Pervaporation of alcohol–water and dimethylformamide–water mixtures using hydrophilic zeolite NaA membranes mechanisms and experimental results. *J. Memb. Sci.* 2002; 179: 185–205.
- Smith Jr. L A. Catalytic distillation process and catalyst. European patent 008860B1, (1985).

- Sommer S. Pervaporation and vapor permeation with microporous inorganic membranes. PhD Thesis, RWTH Aachen, Germany, (2003).
- Stankiewicz A. Reactive separations for process intensification: an industrial perspective. *Chem. Eng. Proc.* 2003; 42: 137–144.
- Steinigeweg S and Gmehling J. n-Butyl acetate synthesis via reactive distillation: thermodynamic aspects, reaction kinetics, pilot-plant experiments, and simulation studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002; 41: 5483-5490.
- Steinigeweg S. and Gmehling J. Esterification of a Fatty Acid by Reactive Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003; 42: 3612–3619.
- Steinigeweg S and Gmehling J. Transesterification processes by combination of reactive distillation and pervaporation. *Chem. Eng. Proc.* 2004; 43: 447–456.
- Stichlmair J. G. and Fair J. R. *Distillation: Principles and Practice*. Wiley-VCH, New York, (1998).
- Stringaro J P. Catalyzing fixed bed reactor, US patent 5470542, (1995).
- Subawalla H, and Fair J R. Design guidelines for solid-catalyzed reactive distillation systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999; 38: 3696-3709.
- Subawalla H, Gonzalez J C, Seibert A F, and Fair J R. Capacity and efficiency of reactive distillation bale packing: Modeling and experimental validation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997; 36: 3821-3832.
- Sundmacher Kai and Kienle Achim. *Reactive Distillation. Status and Future Directions*. Wiley-VCH verlag GMBH & Co. KGaA, (2002).
- Svandová Z, Labovský J, Markos J, Jelemenský L. Impact of mathematical model selection on prediction of steady state and dynamic behaviour of a reactive distillation column. *Comp. Chem. Eng.* 2009; 33: 788–793.
- Švandová Zuzana and Markoš Jozef. Theoretical study on transesterification in a combined process consisting of a reactive distillation column and a pervaporation unit. *Chemical Papers*. 2011; 65(2): 167–176.
- Tang Y T, Chen Y W, Huang H P, Yu C C. Design of Reactive Distillations for Acetic Acid Esterification. *AIChE Journal*. 2005; 51: 683.
- Tao D J, Wu Y T, Zhou Z, Geng J, Hu X B, Zhang Z B. Kinetics for the Esterification Reaction of n- Butanol with Acetic Acid Catalyzed by Noncorrosive Brønsted Acidic Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011; 50: 1989–1996.
- Taylor R and Krishna R. Modelling Reactive Distillation. *Chem. Eng. Sci.* 2000; 55: 5183–5229.

Taylor R. (Di)still modelling after all these years: a view of the state of art. In: Sorensen, E. (Hrsg.): Distillation and Absorption. Proceedings of the IChemE Symposium Series No. 152, 2006.

Van Gulijk, C. Using computational fluid dynamics to calculate transversal dispersion in a structured packed bed. *Comp. Chem. Eng.* 1998; 22: 767-770.

Wijmans J.G. Process PERFORMANCE=membrane Properties+operating conditions—Letter to the editor. *J. Memb. Sci.* 2003; 220(1-2): 1-3.

Xu Z P. and Chuang K T. Effect of Internal Diffusion on Heterogeneous Catalytic Esterification of Acetic Acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997; 52: 3011.



Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I)
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**SINTESIS DE *n*-PROPIONATO DE PROPILO POR DESTILACION REACTIVA:
ESTUDIO EXPERIMENTAL Y DE SIMULACIÓN DE TRES CONFIGURACIONES**

TESIS QUE PRESENTA:
M. en C. MARTIN R. CRUZ DIAZ

PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR
EN
INGENIERÍA QUÍMICA

ASESOR: Dr. RICARDO A. LOBO OEHMICHEN

JURADO CALIFICADOR

PRESIDENTE: ARTURO JIMÉNEZ GUTIÉRREZ

SECRETARIO: RICARDO ALBERTO LOBO OEHMICHEN

VOCAL: MARIA TERESA LÓPEZ ARENAS

VOCAL. EDUARDO SALVADOR PÉREZ CISNEROS

VOCAL: JUAN GABRIEL SEGOVIA HERNÁNDEZ

México, D.F. diciembre 2012