

DISEÑO DE PROCESOS DE DESTILACION REACTIVA

**UNA NUEVA METODOLOGIA BASADA
EN EL CONCEPTO DE ELEMENTO**

Oscar Sánchez Daza

Para Obtener el Grado de Doctor en Ciencias

Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Iztapalapa

Doctorado en Ciencias

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

México D. F., 2004

Asesor: Dr. Eduardo S. Pérez Cisneros

INDICE

Nomenclatura	Página
1. Introducción	1
2. Conceptos Fundamentales en Destilación Reactiva	4
2.1. Características Generales	
2.2. Condiciones Favorables	
2.3. Beneficios Posibles	
2.4. Acerca de la Transferencia de Masa	
2.4.1 Modelo de Película en Sistemas Homogéneos	
2.4.2 Modelo de Película en Sistemas Heterogéneos	
2.5. Modelos de Columna de Destilación Reactiva	
2.5.1 Sistemas Homogéneos	
2.5.1.1 Modelo de no-Equilibrio	
2.5.1.2 Modelo Cinéticamente Controlado	
2.5.1.3 Modelo de Equilibrio Físico y Químico	
2.5.2 Sistemas Heterogéneos	
3. Estado de la Investigación en Destilación Reactiva	18
3.1. La Tecnología de Separación Reactiva	
3.2. La Tecnología de Destilación Reactiva	
3.2.1 Modelamiento de Columnas de Destilación Reactiva de Platos	
3.2.2 Modelamiento de Columnas de Destilación Reactiva Empacadas	
3.2.3 Columnas de Destilación con Reactores Laterales	
3.2.4 Nuevos Casos de Estudio	
3.3. Diseño de Procesos de Destilación Reactiva	
3.3.1 Diseño Conceptual	
3.3.2 Diseño Fundamental	
3.3.2.1 Procedimientos Gráficos	
3.3.2.2 Algoritmos de Cálculos Sistemático	
3.3.3 Diseño Cinético	
3.3.3.1 Estudios de Factibilidad	
3.4. Estudios de Operabilidad en Destilación Reactiva	
4. Definición del Problema en Términos de Elementos	29
4.1. Definición de Elemento	
4.1.1 Sistema 1. Metátesis de Penteno	
4.1.2 Sistema 2. Trans-alquilación de Tolueno	
4.1.3 Sistema 4. Producción de Metilen-Glicol	
4.1.4 Sistema 6. Producción de MTBE con 1-Buteno Como Inerte	
4.2. Equilibrio Físico y Químico Basado en Elementos	
4.3. Modelo de Equilibrio Físico y Químico Basado en Elementos	
4.3.1 Especificaciones de Diseño	
4.3.2 Balance de Materia Basado en Elementos	
4.3.3 Restricción de Flujo Interno de Elemento Constante	

4.4 Ventajas del Enfoque de Elemento		
5. Diseño de Columnas de Destilación Reactiva Gobernadas por el Equilibrio Físico y Químico (CDR-EFQ)	44	
5.1. Metodología de Diseño Empleada		
5.2. Objetivos del Diseño		
5.3. Procedimientos de Diseño de CDR-EFQ Basados en Elemento		
5.3.1 McCabe-Thiele (Sistemas Binarios)		
5.3.2 Ponchon-Savarit (Sistemas Binarios)		
5.3.3 Lewis-Matheson (Sistemas Binarios o Mayores)		
5.4. Estrategia de Diseño de CDR-EFQ Híbridas		
5.5. Descripción y Análisis de Resultados		
5.5.1 Sistemas Binarios		
5.5.2 Sistema Ternario		
6. Diseño de Columnas de Destilación Reactiva Cinéticamente Controladas (CDR-CC)	89	
6.1. Aspectos Metodológicos		
6.2. Sistemas Binarios en Elemento		
6.3. Sistema Ternario en Elemento		
6.4. Descripción y Análisis de Resultados		
6.4.1 Sistemas Binarios		
6.4.2 Sistema Ternario		
7. Conclusiones	113	
Referencias	115	
Apéndice A	Sistemas Reactivos y Definición de <i>Elementos</i>	123
Apéndice B	Diagramas de Flujo (Procedimientos de Diseño)	130
Apéndice C	Resultados Numéricos (Algoritmos 1-3, Capítulo 5)	133

NOMENCLATURA

A, B, C	<i>Elementos</i>
$A^b = [A_{ji}]$	Matriz Fórmula
b^F	Flujo de <i>Elemento</i> en Alimentación
b^B	Flujo de <i>Elemento</i> en el Fondo
b^D	Flujo de <i>Elemento</i> en el Destilado
b^l	Corriente Líquida de <i>Elemento</i>
b^v	Corriente Vapor de <i>Elemento</i>
FS	Etapas de Alimentación
HU	Holdup Líquido
L	Corriente Líquida Molar
L^B	Flujo Molar en el Fondo
L^D	Flujo Molar en el Destilado
M	Número Total de <i>Elementos</i> en el Sistema
NC	Número Total de Componentes en el Sistema
NS	Número Total de Etapas
P	Presión
RR	Relación de Reflujo
RS	Número de Etapas Reactivas
T	Temperatura
TP	Producción Total en la Columna
V	Corriente Vapor Molar
W^l	Fracción de <i>Elemento</i> Líquido
W^v	Fracción de <i>Elemento</i> Vapor

W^B	Fracción de <i>Elemento</i> en el Fondo
W^D	Fracción de <i>Elemento</i> en el Destilado
W^F	Fracción de <i>Elemento</i> en la Alimentación
x	Fracción Mol Líquida
x^B	Fracción Mol en Producto de Fondo
x^D	Fracción Mol en el Destilado
X	Conversión (por ciento)
y	Fracción Mol Vapor
z^F	Fracción Mol en la Alimentación

1. INTRODUCCION

La idea de combinar en un mismo equipo destilación con reacción inició en los años 20 del siglo pasado, con los trabajos experimentales de Backhaus (1921), quien desarrolló varias patentes para la producción de esteres, siendo estas reacciones las que capturaron el interés de muchos investigadores durante varias décadas. Ello se debe a que, generalmente, este tipo de reacciones son sencillas y ocurren en fase líquida a presión atmosférica, es decir, la destilación simultánea resulta en principio viable.

La destilación reactiva no es una alternativa general, y su implementación depende más bien de la naturaleza del sistema. Cuando las transformaciones químicas son complejas y suceden en fase gas o en condiciones de presión extremas, la combinación de destilación-reacción puede no ser conveniente. La velocidad y la selectividad de los cambios químicos también pueden ser incompatibles con la naturaleza continua de la separación por destilación.

El desarrollo industrial de los procesos de producción de metil-acetato y MTBE vía destilación reactiva en los años 80 incentivaron notablemente la investigación en el campo, abriéndose un amplio abanico de temas de estudio en proporción directa a su complejidad, la cual resulta de la competencia entre las tendencias al equilibrio termodinámico y la transferencia de masa entre la fases líquida y vapor, la velocidad con que se desenvuelve el cambio químico y la difusión en el catalizador, cuando la reacción es heterogénea. Como resultado, en las últimas dos décadas han aparecido cientos de publicaciones acerca de múltiples aspectos de modelamiento y diversos estudios experimentales.

La investigación experimental posee un carácter ambivalente; por una parte, permite validar o descartar un modelo y por otra, puede ser guiada por un buen trabajo de modelamiento. En destilación reactiva la labor experimental se desempeña en dos niveles, el estudio del fenómeno físico-químico así como el de la reacción química específica (cinética y catálisis), y el estudio a nivel laboratorio o planta piloto de columnas de destilación reactiva. A la fecha, el desafío mayor en este aspecto consiste, en la confección de catalizadores que funcionen eficientemente en las condiciones en que la destilación ocurre.

En el terreno del modelamiento, se trabaja por ejemplo en termodinámica de la separación con reacción simultánea, modelos de destilación reactiva de equilibrio y no-equilibrio en estado estacionario y dinámico, modelos de destilación reactiva heterogénea y diseño.

De los temas mencionados, en los Capítulos 2 y 3 de esta tesis, se describen brevemente, algunas de las investigaciones más representativas.

El diseño de procesos de destilación reactiva es la materia específica de este trabajo y a ella han dedicado sus esfuerzos un grupo de investigadores pero, en forma sobresaliente, M. F. Doherty con diversos colaboradores a lo largo de década y media. Sus aportaciones son en gran medida fundacionales en este campo.

El presente trabajo se apoya en muchas ideas por ellos propuestas; sin embargo, la metodología y las estrategias que aquí se proponen son desarrollos propios, que posibilitan el análisis y diseño de procesos de separación reactiva de manera ordenada y sencilla, dentro de un marco conceptual distinto al de los estudios existentes hasta ahora. La metodología aquí desarrollada se sustenta en el concepto de *elemento*, aplicado por primera vez a destilación con reacción por Pérez Cisneros (1997), quien ha demostrado su pertinencia para el estudio de tales procesos.

Otro rasgo distintivo de este trabajo se refiere a la adaptación y aplicación sistematizada al diseño de procesos de destilación reactiva, de las técnicas clásicas de McCabe-Thiele (1925), Ponchon-Savarit (1921 y 1922) y Lewis-Matheson (1932), las cuales fueron concebidas para el diseño de equipos en los que solamente ocurre la destilación. Al respecto debe hacerse notar que Lee *et al.* (2000) han aplicado McCabe-Thiele y Ponchon-Savarit al estudio de sistemas reactivos con dos componentes (isomerización y dimerización), empleando los usuales conceptos molares. Por su parte, Espinoza *et al.* (1993) investigaron el proceso de producción de MTBE (Metil-Ter-Butil-Eter) en ausencia de inerte mediante un diagrama Ponchon-Savarit basado en el concepto de *variable transformada* (Barbosa y Doherty, 1988-b). Por otro lado, Pérez Cisneros (1997) estudió la producción de metilen-Glicol basado en el concepto de *elemento*, demostrando la utilidad del procedimiento McCabe-Thiele para sistemas multicomponente y con más de una reacción química.

En el trabajo que se presenta, con base en el concepto de *elemento*, se han desarrollado nuevas aplicaciones (multicomponente) de los procedimientos McCabe-Thiele y Ponchon-Savarit y se ha adaptado la técnica de Lewis-Matheson a destilación reactiva de sistemas complejos (multicomponente, multireacción y con presencia de inertes).

Con base en los conceptos y procedimientos citados, se han creado estrategias y técnicas sencillas que conducen de manera consistente a diseños de equipo confiables y realistas, en el marco de las restricciones impuestas, a saber, columnas de destilación reactiva gobernadas por el equilibrio físico-químico o controladas por la cinética química.

Buscando que la actividad desarrollada sea comprensible, el Capítulo 2 ha sido elaborado a manera de una introducción al tema, a través de la descripción de conceptos y modelos generales, comúnmente empleados en destilación reactiva. Del mismo modo, se señalan las peculiaridades de esta tecnología.

En el Capítulo 3 se pretende ofrecer un panorama general del estado actual de la investigación en el campo abarcando, principalmente, los aspectos de modelamiento antes citados. Para quien se acerca por primera vez al tema, se recomienda leer este Capítulo después de haber revisado los conceptos fundamentales en el Capítulo 2

Una diferencia esencial entre nuestro estudio y los de otros investigadores radica en que los imprescindibles balances de materia presentes en todo trabajo de modelamiento, se realizan en forma de balances de *elemento*, no en términos molares como generalmente se hace. Con la finalidad de establecer con claridad este enfoque, el Capítulo 4 está dedicado a

desarrollar los conceptos básicos (en términos del concepto de *elemento*) que se emplean en los Capítulos posteriores.

En los Capítulos 5 y 6 se exponen la metodología, las técnicas y las estrategias que hemos implementado para el diseño de procesos de destilación reactiva. Los resultados se analizan al final de cada uno de esos Capítulos.

Con el propósito de facilitar la lectura, en el Capítulo 5 se describe el proceso de diseño del modelo de columna más simple (de equilibrio), dejando para el siguiente Capítulo el estudio del denominado modelo cinéticamente controlado.

La presentación del trabajo desarrollado exige un manejo de información considerable, la cual se ha organizado y acoplado con el texto en forma de tablas y figuras, de forma tal que es recomendable que el lector atienda, de manera simultánea, al texto y a las tablas o figuras citadas para una mejor comprensión de ideas y conceptos expuestos.

2. CONCEPTOS FUNDAMENTALES EN DESTILACION REACTIVA

2.1 Características Generales

La destilación continua de una mezcla que a la vez se encuentra reaccionando químicamente dentro de un mismo equipo recibe el nombre de destilación reactiva (DR) e incluye sistemas en los que un catalizador (homogéneo o heterogéneo) acelera la reacción, así como sistemas de reacción no catalizados. Como resultado, en una columna de DR se encuentran interactuando de manera compleja el equilibrio físico y la transferencia de masa entre líquido y vapor, la difusión dentro del catalizador (cuando el proceso es catalizado de forma heterogénea) y la cinética química.

Este trabajo, se refiere a columnas de destilación reactiva sujetas a equilibrio físico y químico (CDR-EFQ) cuando su estudio omite la importancia de la transferencia de masa y de la velocidad con la que sucede la reacción; es decir, se supone idealmente que el sistema, independientemente del tiempo, alcanza plenamente el equilibrio físico y químico (EFQ).

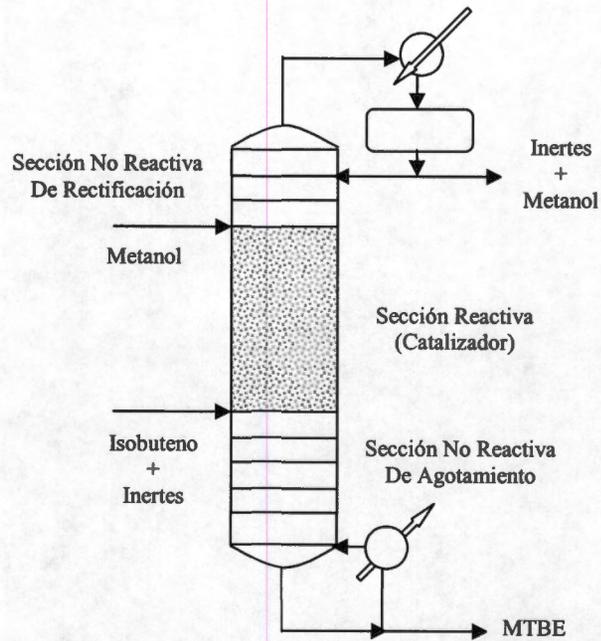
Cuando se habla de columnas de destilación reactiva cinéticamente controladas (CDR-CC) se descarta la ocurrencia del equilibrio químico incluyendo una expresión cinética apropiada, pero se mantiene vigente el criterio de que el equilibrio físico se logra completamente, o las desviaciones de él se miden por medio de un factor de eficiencia.

La eliminación de las restricciones arriba impuestas exige la implementación de modelos de *no-equilibrio* y estudios de cinética de reacción que tomen en consideración los fenómenos difusivos que ocurren al interior del catalizador, cuando la reacción es heterogénea. Sundmacher *et al.* (1999) han presentado un ilustrativo trabajo a este respecto, en el cual además confrontan sus estudios con resultados experimentales..

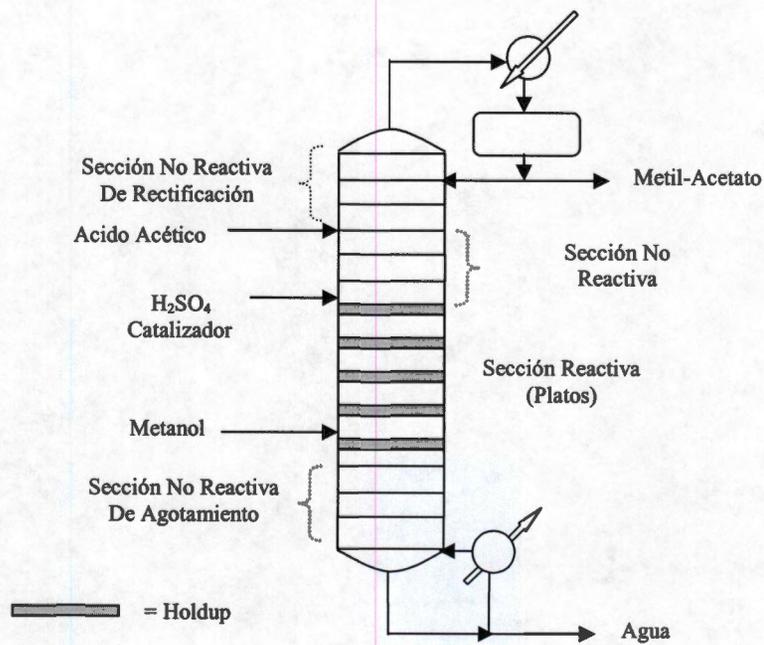
Como en destilación sin reacción, una columna de destilación reactiva (CDR) puede ser empacada y/o de platos (Figuras 2.1 y 2.2). Aun cuando nuestro estudio se restringe al segundo caso, mediante uno de nuestros ejemplos se muestran las correspondencias que son posible establecer con las columnas empacadas.

En la práctica, una CDR generalmente comprende secciones reactivas y no reactivas, por ello la denominamos CDR *hibrida* (Figuras 2.1 y 2.2). En la fase líquida, sobre los platos o el empaque de una sección reactiva ocurren, simultáneamente, la destilación y la o las reacciones. Para efectos de diseño, los platos dentro de esta sección se denominan *etapas reactivas* (Figura 2.3). En la sección no reactiva, solamente sucede la destilación, y los platos dentro de ella, se denominan *etapas no reactivas*.

Por razones metodológicas, en la primera etapa del proceso de diseño que presentamos, se consideran CDR con todas sus *etapas reactivas*, excepto el condensador, a este tipo de columna teórica nos referimos como CDR-EFQ *completa*. (Ver Capítulos siguientes).



**Figura 2.1 Configuración de una CDR Empacada (híbrida)
Producción de MTBE**



**Figura 2.2 Configuración de una CDR de Platos (híbrida)
Producción de Metil-Acetato**

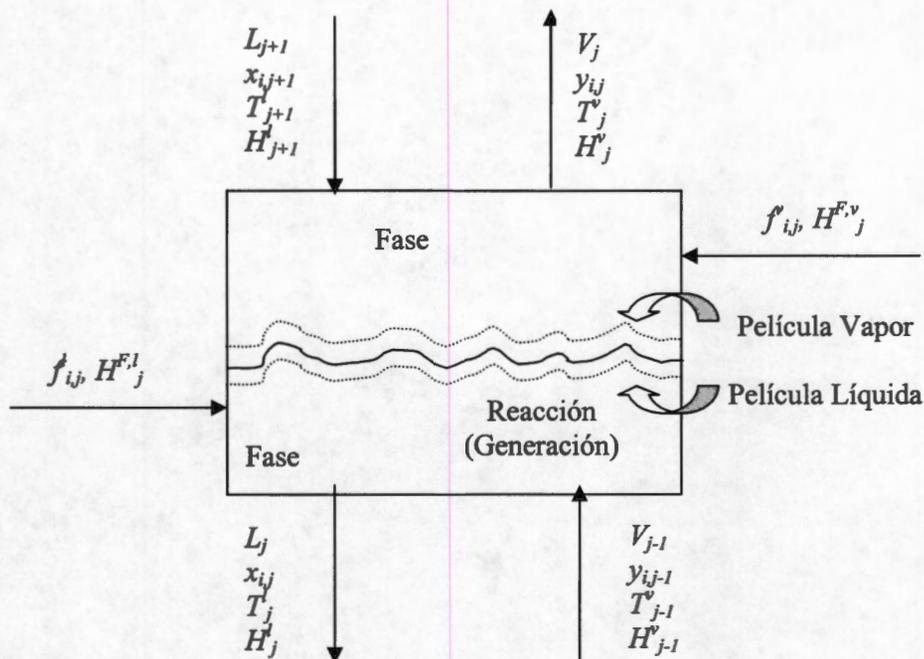
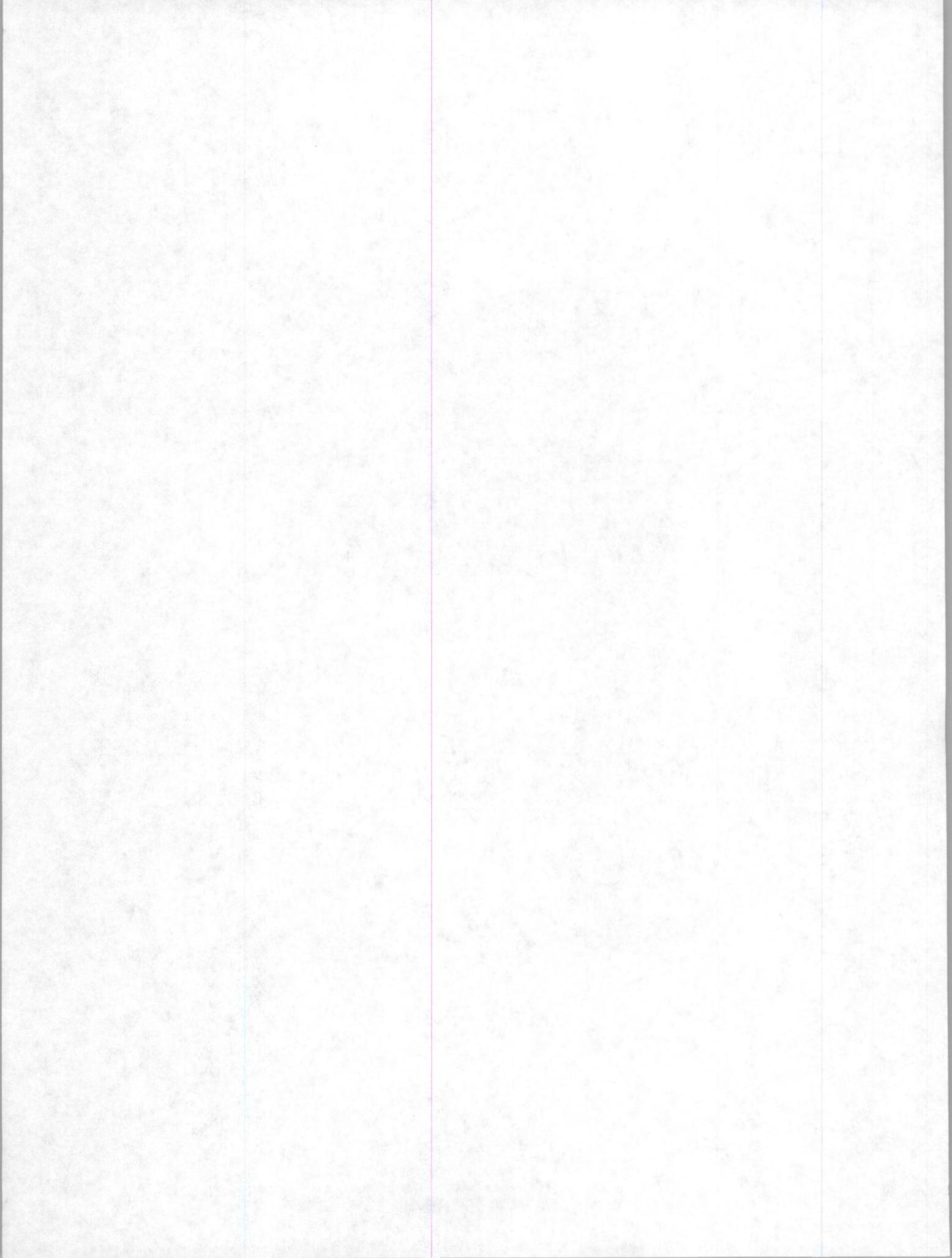


Figura 2.3 Etapa Reactiva en No Equilibrio (Adiabática). Sistema Homogéneo

A la DR heterogénea, es decir, al proceso de separación continua ocurriendo simultáneamente con una o varias reacciones aceleradas mediante un catalizador heterogéneo, algunos autores prefieren llamarla destilación catalítica (Figura 2.1).

Debido a que en una CDR-EFQ se supone que el equilibrio físico-químico se logra instantáneamente, la cantidad retenida de la fase líquida en cada *etapa reactiva* es irrelevante.

A diferencia de ello, en CDR-CC la generación de productos en cada *etapa reactiva* depende no solo de las condiciones de temperatura, presión y composición, como en el caso anterior, sino además, de la configuración del medio en el que la reacción se desarrolla. Si la reacción es homogénea, la cantidad de líquido presente en cada *etapa reactiva* será determinante, si es heterogénea, la generación dependerá de la cantidad de catalizador sólido (además de sus características) presente en la columna. Como consecuencia, el diseño de CDR-CC involucra un parámetro adicional con respecto al diseño de CDR-EFQ el cual se denomina "Holdup" o *Retención* (ver Figura 2.2). En reacciones homogéneas en fase líquida, el "Holdup" (HU) lo establecemos en moles de líquido, para heterogéneas se fija en kg de catalizador. Como se propone posteriormente, en el modelo matemático representando el proceso de DR, HU simplemente aparece multiplicando a la expresión cinética correspondiente (ver parágrafo 2.5.1.1), es decir, la generación del producto deseado es directamente proporcional al valor de HU de forma tal que, si HU tiende a cero la reacción desaparece y la etapa realizaría un trabajo de destilación normal; en cambio, si HU tiende a infinito, en la etapa podría ocurrir el equilibrio químico.



En algunos sistemas reactivos, la separación con reacción tiene el efecto de eliminar azeótropos normalmente presentes en las correspondientes mezclas no reactivas, también pueden aparecer azeótropos reactivos; es decir, azeótropos debidos a la combinación de los fenómenos físico y químico (Barbosa y Doherty, 1988-a y 1988-b)

2.2 Condiciones Favorables

Como se ha dicho, una CDR puede considerarse como un conjunto de etapas de contacto líquido-vapor, en algunas de las cuales suceden al mismo tiempo una o varias reacciones químicas (catalizadas o no). Teóricamente, las interacciones químicas podrían darse en cualquiera de las dos fases, sin embargo, la naturaleza continua del proceso limita fuertemente las posibilidades de la fase vapor como fase reaccionante. El contacto entre los componentes de la mezcla puede ser muy superior en la fase condensada; por ello, la tecnología de DR es apropiada para sistemas reactivos que pueden alcanzar conversiones aceptables en su fase líquida.

El tiempo de residencia en la fase líquida de cada etapa en una CDR, no obstante, es restringido por la velocidad de los flujos internos y por la cantidad de líquido presente en cada etapa. Por tanto, el uso de DR es recomendable cuando:

- a. La conversión del sistema reactivo es limitada por el equilibrio químico, es decir, la reacción alcanza rápidamente su equilibrio ó
- b. Las velocidades de reacción son razonablemente altas bajo condiciones de presión y temperatura en que la destilación es posible

Si en un reactor (sin separación de fases) ocurre el primer caso (a), debido a que la composición química en equilibrio corresponde al mínimo de la energía libre de Gibbs para una temperatura dada, la mezcla fluida correspondiente todavía puede contener concentraciones importantes de reactivos no convertidos; es decir, la reacción no puede proceder a consumir completamente al reactivo limitante.

En un proceso de DR la separación continua de los productos de la reacción favorece su generación de acuerdo con el principio de Le Chatelier (una reacción en equilibrio puede ser impulsada desde un lado de la reacción incrementando las concentraciones en ese lado), superando así las limitaciones impuestas por el equilibrio químico (DeGarmo *et al.*, 1992).

En ambos casos (a y b) la conversión del reactivo limitante puede ser sustancialmente incrementada, removiendo continuamente (por destilación) los productos de la mezcla reactiva, al grado de poder alimentar cantidades cercanas a las marcadas por la estequiometría, lográndose simultáneamente su conversión casi total.

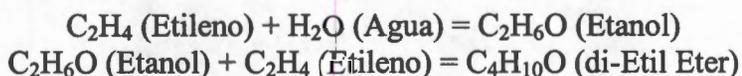
Determinado el sistema termodinámico y la presión de trabajo, una columna de destilación se desempeña dentro de un cierto intervalo de composiciones y de temperaturas que se corresponden. La DR es útil si, dentro de tal intervalo, existe una región favorable para la reacción química en turno.

De acuerdo con lo dicho, resulta conveniente que en la zona de reacción se tengan composiciones de reactivos altas y de productos bajas; para ello, lo más favorable sería que la volatilidad de los reactivos estuviera entre las de los productos, tal sucede por ejemplo en la reacción: 2 Tolueno = Benceno + Xileno. Cuando esa condición no se da, aunque con algunas complicaciones la DR aún puede ser útil. La producción de MTBE en presencia de un inerte (Figura 2.1) es un ejemplo de ello y se discute posteriormente (Capítulo 5)

2.3 Beneficios Posibles

Alimentando proporciones estequiométricas de reactivos y consiguiendo altas conversiones en una CDR (que no tenga azeótropos como productos) es posible evitar la recirculación externa de reactivos, la cual es necesaria en procesos de reacción (sin separación) donde el exceso de algún reactivo se hace necesario para suprimir reacciones colaterales, o incrementar la conversión del reactivo limitante.

La separación permanente de los productos de reacción en una CDR puede evitar o reducir la importancia de reacciones laterales no deseadas. En la síntesis directa del etanol, se presentarían por ejemplo las siguientes reacciones:



Mediante DR (Sánchez-Daza y Pérez-Cisneros, 2001), la separación continua del Etanol y el Etileno obstruiría la segunda reacción.

La separación de especies de naturaleza química semejante (isómeros) con puntos de ebullición muy parecidos puede efectuarse convenientemente vía DR. Saito *et al.* (1971) demostraron teórica y experimentalmente que la mezcla m-Xileno / p-Xileno puede ser separada mediante el uso de un *entrainer* reactivo (tert-butil-Benceno), el cual forma con el m-Xileno un compuesto pesado (tert-butil-m-Xileno) que sale por el fondo de la CDR, permitiendo al p-Xileno abandonar dicha columna como destilado. En una segunda CDR con la reacción inversa ocurriendo (descomposición del producto de la primera CDR) se obtiene m-Xileno puro como destilado. En este caso, el *entrainer* posee un punto de ebullición mayor al de los isómeros porque reacciona con el más pesado de ellos. En caso contrario, resulta conveniente que el *entrainer* sea más ligero que ambos isómeros. Terrill *et al.* (1985) confirmaron lo anterior empleando un *entrainer* organo-metálico.

En un reactor adiabático (sin separación), la temperatura de la mezcla de reacción cambia de manera importante conforme la reacción progresa. Este cambio de temperatura desplaza el equilibrio de reacción, puede disminuir la conversión y la selectividad o afectar la estabilidad del catalizador. En tal situación se podría necesitar dividir el reactor en varias etapas con enfriamiento o calentamiento entre ellas, si la reacción es exotérmica o endotérmica, respectivamente. Una alternativa sería suministrar área para la transferencia de calor dentro del reactor.

Como se afirmó antes, el sistema termodinámico y la presión de trabajo determinan el rango de composiciones y de temperaturas de la destilación, por ello, en una CDR el calor

de reacción no modifica la temperatura y por tanto no afecta al equilibrio de la reacción. El calor de reacción promueve vaporización o condensación (reacciones exotérmicas o endotérmicas, respectivamente), es decir, transferencia de masa adicional (entre las fases líquida y vapor) en relación a la que se produce en destilación sin reacción. La temperatura de la fase donde la reacción ocurre siempre será la del punto de burbuja (o punto de rocío) correspondiente a la composición de la mezcla (teóricamente uniforme y constante a través de la sección transversal de la columna) y a su presión. En una CDR, el calor de reacción se integra directamente al proceso de evaporación-condensación, lo cual representa un potencial ahorro de energía, particularmente, en el caso de una reacción exotérmica pues el calor liberado se utiliza directamente para la destilación

Como consecuencia de todo lo hasta aquí dicho, DR puede ofrecer una importante reducción en costos de instalación, equipo y operación. En algunos casos, una CDR, es decir, un solo equipo, puede reemplazar el trabajo de un conjunto de equipos (reactores, dispositivos de separación de distinto tipo, bombas, etc.) que son indispensables en un proceso químico de producción tradicional.

El desarrollo a nivel industrial de procesos de DR para la producción de MTBE (Smith y Huddleston, 1982) y Metil-Acetato (Agreda *et al.*, 1990) han sido auténticos prototipos. En el primer caso (Isobuteno + Metanol = MTBE, con 1-Buteno como inerte), para lograr conversiones de 99 % de Isobuteno, se empleaban dos reactores, dos pasos de purificación de MTBE y una sección de recuperación de metanol. El nuevo proceso consta de una CDR y una columna para recuperar Metanol. En el segundo caso (Ácido Acético + Metanol = Metil-Acetato + Agua), una CDR reemplazó a varios reactores y una serie de columnas de destilación atmosférica y de vacío en uno de los procesos tradicionales, o la serie de reactores y varias columnas de destilación atmosférica y una columna de destilación azeotrópica, en otro proceso tradicional alternativo.

2.4 Acerca de la Transferencia de Masa

Hemos señalado que en DR coexisten la tendencia termodinámica al equilibrio físico, la velocidad de transferencia de masa entre las fases líquido y vapor, la velocidad con que ocurre la reacción química y si la reacción es heterogénea, la difusión dentro del catalizador. A continuación presentamos, una breve descripción de la manera en que este conjunto de interacciones suele ser considerado cuando se requiere modelar DR de forma rigurosa.

2.4.1 Modelo de Película en Sistemas Homogéneos

Tomando como referencia la Figura 2.4 (Taylor y Krishna, 2000), cuando el sistema es homogéneo (catalizado o auto-catalizado), en DR las interacciones químicas se dan solo en la fase líquida. Si la reacción es lenta o moderadamente rápida la reacción puede ocurrir tanto en el seno de la fase líquida como en la película, pero, en el primer caso (reacción lenta), sus efectos sobre el proceso de transferencia de masa pueden ser no importantes e ignorados.

En la Figura 2.4 se representan los perfiles característicos para una reacción tan rápida que puede suponerse que solamente sucede en la película líquida; por ejemplo, cuando la

reacción es limitada por equilibrio. Los perfiles no lineales en la película líquida indican la presencia combinada de transporte de masa y reacción. En la película vapor solamente sucede transferencia de masa.

En cualquier caso, se supone que en la interfase (I) líquido-vapor se cumple la ecuación de continuidad (igualdad de velocidades de transferencia de masa) y el equilibrio de fases (igualdad de potenciales químicos):

$$N_{i,I}^v = N_{i,I}^l \quad (2.1) \quad \mu_{i,I}^v = \mu_{i,I}^l \quad (2.2)$$

Para la determinación del flux molar (N_i), los procedimientos más utilizados (Taylor y Krishna, 1993) son:

- a) Ecuaciones de Stefan-Maxwell
- b) Ley de Fick generalizada
- c) Difusividades efectivas

El cambio que la transferencia de masa sufre en la película líquida debido a la reacción química se representa como:

$$\frac{\partial N_i^l}{\partial \eta} = a \delta^L \sum_{m=1}^r \nu_{i,m} R_m \quad (2.3)$$

En sistemas homogéneos, la afectación de la transferencia de masa en virtud de la reacción puede valorarse a través del número de Hatta:

$$\beta = \sqrt{\frac{k_R \delta^L{}^2}{D_i}} \quad (2.4)$$

Siendo β una medida relativa entre la rapidez del proceso de reacción química y la de difusión. Si β^2 es grande quiere decir que la reacción consumirá rápidamente al reactivo, el cual es suministrado por la difusión. En este caso los perfiles de concentración serán muy pronunciados, puesto que el reactivo desaparece rápidamente.

En las ecuaciones (2.3)-(2.4), la nomenclatura es como sigue:

η = Coordenada adimensional en dirección de la cual se da la difusión (y la reacción) en la película

$\nu_{i,m}$ = Coeficiente Estequiométrico de la especie i en la reacción m

R_m = Reacción m

k_R = Constante Cinética de Reacción

δ = Longitud de la Película

D_i = Coeficiente de Difusión de la especie i

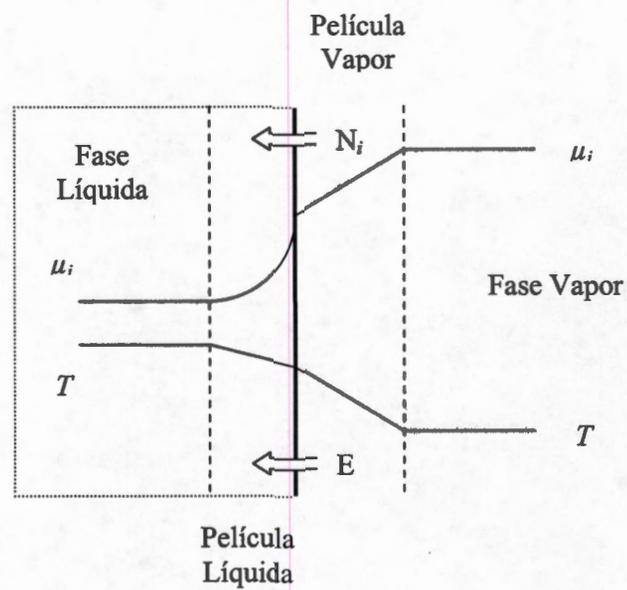


Figura 2.4 Reacción Homogénea (Rápida)

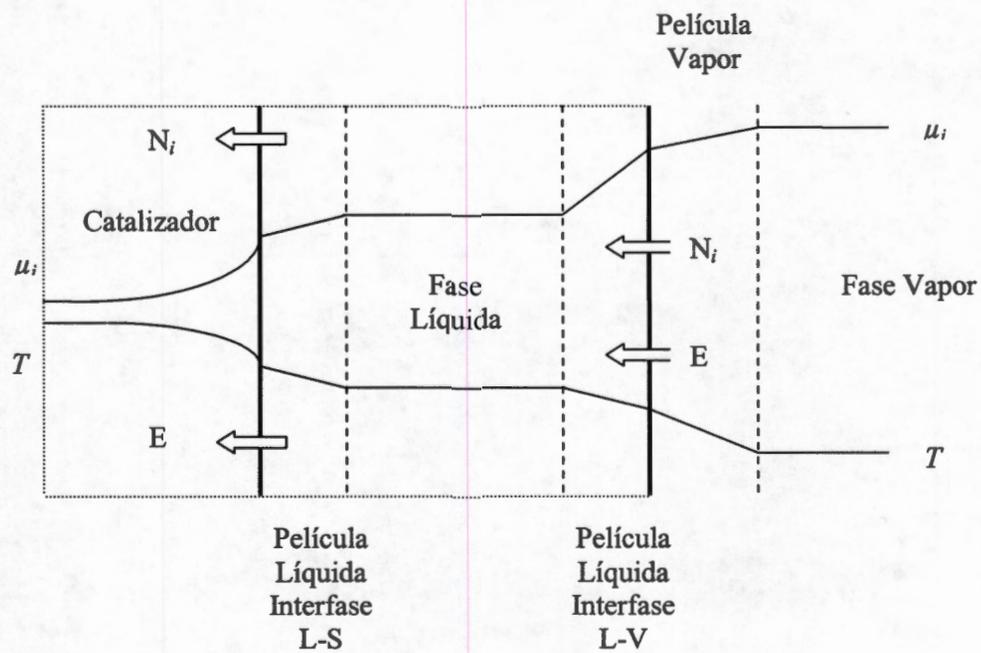


Figura 2.5 Reacción Heterogénea

Si β^2 es pequeño, la reacción es lenta comparada con la difusión. Los perfiles de composición tenderán a ser planos.

Para la mayoría de los procesos de DR, el cambio en los fluxes a través de la película líquida no es significativo, porque los números de Hatta son más pequeños que la unidad (Sundmacher *et al.*, 1994).

Sintetizando: la consideración del proceso de transferencia de masa con reacción en la película líquida exige la solución de las ecuaciones (2.3) con las ecuaciones de evaluación de los fluxes molares a), b) o c), según el procedimiento que se use. En la película vapor no se toman en cuenta las ecuaciones (2.3), dado que la reacción no ocurre en esa fase. Higler *et al.* (1999-b) exponen de forma clara el modelo descrito y desarrollan una forma de solución de los problemas de mezclado que se presentan en DR homogénea.

2.4.2 Modelo de Película en Sistemas Heterogéneos

Un enfoque riguroso para modelar sistemas heterogéneos (ver Figura 2.5) debería involucrar:

- Descripción completa del transporte de masa hacia el catalizador
- Difusión y reacción dentro de las partículas de catalizador, si este es poroso
- Reacción sobre la superficie si el catalizador no es poroso

En uno u otro caso, en virtud de que la reacción sucede solo en la superficie del catalizador sólido, no hay que considerar la reacción en las películas de líquido y vapor.

Para todos los casos que incluyen una reacción heterogénea, es posible modelar transporte a través de la interfase líquido-vapor usando las ecuaciones de evaluación de los fluxes molares a), b) o c) citadas en el párrafo anterior, considerando que ninguna reacción ocurre en la película líquida adyacente a la interfase líquido-vapor.

También se necesita modelar la difusión de los reactivos hacia, y de los productos desde, la superficie del catalizador sólido (película líquida junto al catalizador sólido, Figura 2.5) empleando un conjunto separado de ecuaciones de difusión.

Para aquellos casos en que la reacción sucede sobre la superficie exterior del catalizador, las condiciones frontera en la interfase sólido-líquido son determinadas por la cinética de reacción.

Si la reacción ocurre en el interior de un catalizador poroso, se necesita modelar difusión y reacción dentro del catalizador, además del transporte desde la fase líquida hacia la superficie del catalizador y desde esta superficie hacia la fase líquida (película líquida sobre el sólido)

De los comentarios anteriores, puede apreciarse la importancia que la transferencia de masa tiene en DR puesto que, si esta no es efectiva, podrían producirse gradientes de

concentración excesivos que provocarían disminución en la velocidad de reacción y una pobre selectividad hacia los productos deseados

Sundmacher y Hoffmann (1994) elaboraron un modelo para analizar la interacción del transporte de masa y de energía internos con la micro-cinética de una reacción heterogénea. De la solución de su modelo derivan un factor de efectividad, el cual toma en cuenta las resistencias a la transferencia de masa dentro del catalizador.

Higler *et al.* (2000) describen la transferencia de masa dentro del catalizador, implementando una adaptación del modelo de gas "dusty", de manera que sea capaz de describir la difusión de una fase líquida en un medio poroso y lo denominan modelo de fluido "dusty". Los autores señalan la carencia de métodos para la estimación de coeficientes de difusión dentro del catalizador, así como para evaluar comportamiento termodinámico no-ideal, también en el interior del catalizador.

Es importante hacer notar que un modelo de no-equilibrio busca describir una columna real; por lo tanto, su solución exige información acerca de la configuración de la columna y de sus internos para determinar coeficientes de transferencia de masa, áreas entre fases, etc.. Cuando la columna es de platos, el tipo de estos, su geometría y dimensiones, son determinantes de la calidad del mezclado y del buen contacto entre las fases líquido-vapor. En destilación catalítica, las características del catalizador empleado y la forma en que se coloca dentro del equipo imponen las condiciones para la transferencia de masa, así como para la eficiencia y selectividad con la que funciona la columna.

Como prevención a ello, se han desarrollado dispositivos comerciales como los llamados empaques estructurados (DeGarmo *et al.*, 1992) que garantizan buenas propiedades de contacto con el catalizador y transferencia de masa superior, capaces de reducir las dimensiones del equipo y la cantidad de catalizador necesario.

En el Capítulo 3 hacemos mención de algunos de estos aspectos en relación al modelado y diseño de ambos tipos de CDR.

2.5 Modelos de Columna de Destilación Reactiva

Como ha sido establecido antes, el objeto específico de este trabajo es el diseño de CDR en dos modalidades:

- Sujetas al equilibrio físico y químico simultáneamente (CDR-EFQ) y
- Bajo control cinético (CDR-CC)

También se ha delimitado su estudio al caso de columnas constituidas por etapas (reactivas y no reactivas) sin considerar los efectos de la transferencia de masa, sino solo implícitamente en uno de nuestros ejemplos a través de factores de eficiencia (transalquilación de tolueno). En el estudio de la síntesis de MTBE, por otro lado, se considera que la expresión cinética empleada, incluye los efectos de difusión al interior del catalizador sólido. Tales son las limitaciones más importantes de nuestros modelos.

A continuación precisamos sus diferencias con modelos más rigurosos de CDR de etapas (régimen estacionario).

2.5.1 Sistemas homogéneos

2.5.1.1 Modelo de No-Equilibrio

Para una *etapa reactiva en no-equilibrio*, como en la Figura 2.3, con una o varias reacciones homogéneas controladas cinéticamente y con perfiles de transferencia de masa como en la Figura 2.4, las ecuaciones siguientes representan los balances molares por componente para las fases líquido-vapor, así como, el balance de energía correspondiente (Higler *et al.*, 1999-a):

$$L_j x_{i,j} - L_{j+1} x_{i,j+1} - f_{i,j}^l - N_{i,j}^l - g_{i,j} = 0 \quad (2.5)$$

$$V_j y_{i,j} - V_{j-1} y_{i,j-1} - f_{i,j}^v + N_{i,j}^v = 0 \quad (2.6)$$

$$L_j H_j^l - L_{j+1} H_{j+1}^l - F_j^l H_j^{F,l} - E_j^l = 0 \quad (2.7)$$

$$V_j H_j^v - V_{j-1} H_{j-1}^v - F_j^v H_j^{F,v} + E_j^v = 0 \quad (2.8)$$

Dado que en este caso se supone que las m reacciones no alcanzan su equilibrio, sino que se encuentran condicionadas por su cinética, $g_{i,j}$ (generación del componente i en la etapa j) se expresa como:

$$g_{i,j} = \sum_{m=1}^r \nu_{i,m} R_{m,j} (HU)_j \quad (2.9)$$

Donde $(HU)_j$ representa el "holdup" en la etapa j , y $R_{m,j}$ es la velocidad de la reacción m en la etapa j , correspondiente a una reacción catalizada de forma homogénea.

En las ecuaciones (2.5) y (2.6) $N_{i,j}$ es la velocidad de transferencia de masa interfacial e igual a el flux molar ($N_{i,j}$) multiplicado por el área interfacial neta. En el parágrafo 2.4.1 se ha hecho una descripción de las diversas situaciones que se suelen presentar y de las formas usuales para evaluar $N_{i,j}$.

Las velocidades de transferencia de energía en la interfase E_j en las ecuaciones (2.7) y (2.8), (al igual que $N_{i,j}$), deben tener el mismo valor en ambas fases, e incluyen términos por conducción y por convección:

$$E_j^l = -h_j^l a \frac{\partial T^l}{\partial \eta} + \sum_{i=1}^{NC} N_{i,j}^l H_{i,j}^l \quad E_j^v = -h_j^v a \frac{\partial T^v}{\partial \eta} + \sum_{i=1}^{NC} N_{i,j}^v H_{i,j}^v \quad (2.10)$$

En estas ecuaciones, h_j es el coeficiente de transferencia de calor en la etapa j para la fase respectiva, η representa la coordenada adimensional sobre la cual ocurre la transferencia de calor, y a es el área interfacial.

Si en las ecuaciones (2.7) y (2.8), las entalpías de cada fase tienen como estado de referencia la entalpía de los elementos químicos, como generalmente sucede, el calor de reacción estará considerado automáticamente, por ello no aparece en dichas ecuaciones.

Debe observarse que, dado que el modelo presente es de *no-equilibrio*, las composiciones en las ecuaciones (2.5) y (2.6) no son de equilibrio, sino el resultado de las múltiples interacciones ya descritas. No obstante, como se mencionó previamente, los modelos de transferencia de masa usados suponen que en la interfase (I) líquido-vapor si ocurre el equilibrio físico; por tanto, es ahí donde tienen su lugar las relaciones de equilibrio conocidas, a la temperatura de la interfase:

$$y_{i,j,I} = K_{i,j} x_{i,j,I} \quad (2.11)$$

El balance molar total para la etapa j se obtiene sumando las ecuaciones (2.5) y (2.6) sobre el número total de componentes en la mezcla.

2.5.1.2 Modelo Cinéticamente Controlado

Si suponemos que en el sistema representado en la Figura 2.3, las resistencias a la transferencia de masa no son importantes, entonces los efectos de transferencia correspondientes son suficientemente reducidos, y la distribución de los componentes de la mezcla entre las fases quedaría determinada por el equilibrio termodinámico del sistema.

En tales circunstancias, las composiciones en las ecuaciones (2.5) y (2.6) serían las del equilibrio físico, pues no habría gradientes de importancia entre las fases. Cabe recordar que la velocidad de transferencia de masa es controlada también por factores mecánicos relativos al diseño de etapa que propician grados distintos de turbulencia e intimidad del contacto entre las fases.

De esta manera, el proceso de DR quedaría subordinado esencialmente a la velocidad con que discurren los cambios químicos. Bajo las consideraciones hechas, el modelo cinéticamente controlado quedaría como sigue:

$$L_j x_{i,j} + V_j y_{i,j} - L_{j+1} x_{i,j+1} - V_{j-1} y_{i,j-1} - f_{i,j}^l - f_{i,j}^v - g_{i,j} = 0 \quad (2.12)$$

$$L_j H_j^l + V_j H_j^v - L_{j+1} H_{j+1}^l - V_{j-1} H_{j-1}^v - F_j^l H_j^{F,l} - F_j^v H_j^{F,v} = 0 \quad (2.13)$$

Donde el término de generación ($g_{i,j}$) tendría la forma y connotación dadas para la ecuación (2.9), y la ecuación (2.11) se aplicaría directamente a las composiciones que aparecen en el modelo anterior.

Una manera de aproximar el presente modelo al de *no-equilibrio* consiste en hacer uso de eficiencias de separación del tipo Murphree para cada componente de la mezcla en la fase vapor. Sin embargo, Higler *et al.* (1998) han encontrado que en operaciones de DR las eficiencias de componente muestran gran variación entre componentes diferentes, y que las reacciones químicas afectan esas eficiencias de manera compleja e impredecible. Lee y Dudukovic (1998) concluyen que en DR es preferible el modelo de no-equilibrio a menos que se disponga de valores razonables de las eficiencias de Murphree. Como muestra de la forma en que puede afectar al diseño la consideración de eficiencias de este tipo, en uno de los ejemplos de diseño de CDR-CC (Capítulo 6) adoptamos esta opción.

2.5.1.3 Modelo de Equilibrio Físico y Químico

Si a las consideraciones del modelo anterior, añadimos la suposición de que la o las reacciones sucediendo en la etapa reactiva de la Figura 2.3 son suficientemente rápidas y limitadas por el equilibrio químico, el modelo es análogo al representado en las ecuaciones (2.12) y (2.13) con el término de generación expresado como sigue:

$$g_{i,j} = \sum_{m=1}^r \nu_{i,m} \epsilon_{m,j} \quad (2.14)$$

En esta relación, $\epsilon_{m,j}$ es la extensión de la reacción m en la etapa j , en el estado de equilibrio. Es decir, cuando en la *etapa reactiva* concurren el equilibrio físico y químico, no importa la cantidad de líquido presente en dicha etapa (HU), debido a la rapidez con que teóricamente se darían los dos eventos.

Evidentemente, el modelo de equilibrio físico y químico es la manera más simplificada de representar un proceso de DR; no obstante, como se muestra en los siguientes Capítulos, con base en dicho modelo se han construido ideas fundamentales y se han dado pasos importantes para la comprensión de estos procesos y para el desarrollo y aplicación de esta tecnología.

Por nuestra parte, hemos encontrado que es posible desarrollar el diseño de CDR relativamente complejas a partir de diseños basados en el presente modelo.

Como ha quedado establecido, uno de los aspectos importantes al emplear este modelo, es la determinación del equilibrio simultáneo. Se trata de un problema fundamental y no trivial, cuya solución fue abordada de manera eficiente por Pérez-Cisneros (1997) acudiendo al concepto de *elemento* (Pérez-Cisneros *et al.*, 1997-a). Ambas aportaciones son sustento imprescindible del presente trabajo. El desarrollo de estas ideas se encuentra en los Capítulos 4-6.

2.5.2 Sistemas Heterogéneos

Como fue dicho en el párrafo 2.4.2 (con referencia a la Figura 2.5), cuando la reacción es acelerada por medio de un catalizador sólido, además de los efectos de transferencia de masa entre las fases líquido y vapor, es necesario tomar en cuenta los fenómenos de

difusión y de reacción que ocurren dentro del catalizador. La inclusión de esta circunstancia en un modelo se realiza de dos maneras.

El enfoque más simple es tratar la reacción heterogénea, como *pseudo homogénea*. Para ello, la difusión y la reacción dentro del catalizador son agrupadas en un término de reacción *global*. Cuando así se hace, el balance de materia de las fases líquida y vapor es posible establecerlo como en las ecuaciones (2.5) y (2.6), con la velocidad de reacción *global* inserta en el término de generación, y el valor de HU dado como la cantidad total de catalizador sólido presente en la etapa j , la cual representaría, en este caso, una sección empacada de la columna de DR. Mediante el enfoque propuesto, el modelo de columna de etapas, característico de la DR de sistemas homogéneos, puede también ser útil para el estudio de CDR empacadas con catalizador sólido.

Con base en este enfoque pero suponiendo equilibrio físico completo, en el Capítulo 6 tratamos el diseño para la síntesis de MTBE en presencia de un inerte como un proceso de DR controlado cinéticamente.

Una manera más rigurosa para modelar sistemas heterogéneos exige determinar experimentalmente la velocidad de reacción implícita y los efectos de la difusión al interior del catalizador, si el catalizador es poroso, o la reacción sobre la superficie, si el catalizador no es poroso. En este caso, también se necesita información sobre la geometría del catalizador (área superficial, diámetro de poro promedio, etc.).

Sundmacher y Hoffmann (1996) estudian la destilación catalítica en no-equilibrio para distintos éteres incorporando el modelo cinético de Sundmacher y Hoffmann (1994) en los balances de materia, quedando el término de reacción en forma *pseudo-homogénea*.

Por su parte, Higler *et al.* (2000) incorporan el modelo de fluido “dusty” en las ecuaciones de balance de materia en no-equilibrio como un término de velocidad de transferencia de masa adicional, en el cual se encuentra incluida la interacción entre la reacción y la transferencia de masa. Ellos encontraron que, para el caso del proceso de producción de TAME, no existen diferencias entre el modelo de no-equilibrio *pseudo-homogéneo* y el suyo. En cambio, para el proceso de MTBE, las diferencias halladas las atribuyen a la mayor sensibilidad de éste ante las resistencias a la transferencia de masa con respecto al caso del proceso TAME.

3. ESTADO DE LA INVESTIGACION EN DESTILACION REACTIVA

3.1 La Tecnología de Separación Reactiva

En los años recientes se ha empleado el término de *Reactor Multi-funcional* para referirse a la tecnología de separación reactiva, la cual incluye las funciones de separación dentro de un reactor químico (Krishna, 2002). La nueva tecnología potencialmente ofrece maximizar la conversión de los reactivos, mejorar la selectividad hacia los productos deseados y reducir los costos del proceso.

La investigación (académica e industrial) en esta área comprende la inserción en el reactor de una diversidad de principios y formas de separación, por ejemplo: destilación, cromatografía, absorción, extracción, per-vaporización, cristalización, precipitación in-situ, uso de membranas de zeolita, etc.

Aiouache y Goto (2003-a) han demostrado experimentalmente la viabilidad de combinar en un mismo equipo destilación reactiva (DR) para la reacción de ter-amil-alcohol y etanol, con la per-vaporización del subproducto agua por medio de una membrana tubular de zeolita (insertada a lo largo de la columna). Con ello se ha eliminado con éxito la formación de varios azeótropos e incrementado la producción de ter-amil-etil-eter (TAEE) con respecto a la que se obtendría en la sola columna de DR. Adicionalmente, los autores simulan el proceso mediante un modelo de etapa de equilibrio con reacciones controladas por cinética e incluyendo un término de velocidad de per-vaporización. Las expresiones cinéticas empleadas (basadas en el modelo de Langmuir-Hinshelwood) fueron propuestas por Aiouache y Goto (2003-b).

Por su parte, Steiniqeweq y Gmehling (2002) estudiaron teórica y experimentalmente la termodinámica, cinética y distintas configuraciones de equipo para la producción de n-butyl-acetato a partir de metil-acetato y n-butanol. Entre las dificultades específicas del proceso se cuentan la lentitud de la reacción y la formación del azeótropo metil-acetato-metanol, en el domo de la columna. Su propuesta consiste de una columna de destilación reactiva con una alimentación proveniente de un reactor de equilibrio, y la per-vaporización del metanol que permitiría obtenerlo como destilado (subproducto) y recircular el metil-acetato (reactivo). Si bien estos investigadores no lograron implementar la membrana apropiada para cumplir su objetivo, mediante simulación sugieren que con la combinación propuesta se lograrían conversiones cercanas al 100 %. Para la simulación del proceso emplean un modelo de etapa de equilibrio con reacción cinéticamente controlada (modelo pseudo-homogéneo).

Otro interesante caso de *Reactor Multi-funcional* es el reactor experimental con separación in-situ por cristalización construido por Seidlitz *et al.* (2001). Ellos estudiaron la formación de p-acetamida-fenol a partir de p-amino-fenol con ácido acético, teniendo como subproducto al agua. El aparato consiste de una sección superior, donde la reacción ocurre a 100 °C, y una sección inferior a la cual llega la mezcla de reacción para la separación por cristalización del producto deseado trabajando a 30 °C. Ambas secciones se encuentran unidas por una sección adiabática en la cual intercambian calor los productos de reacción.

que bajan con la solución fría que recircula hacia la parte superior del aparato, buscando a través de esto evitar incrustaciones en la zona de cristalización.

Por su parte, Krishna (2002) uno de los más importantes investigadores en el área de la destilación reactiva afirma, apoyado por el trabajo de varios autores, que: “Casi todos los principios de separación para remover productos in-situ pueden ser aplicados a nivel del catalizador mediante un diseño inteligente del mismo y modificando la morfología (tamaño de poro, conectividad), la accesibilidad hacia y desde los sitios activos y las características de adsorción de los sitios”.

Tales son algunos de los rasgos actuales de la investigación en tecnología de separación reactiva.

3.2 La Tecnología de Destilación Reactiva

De acuerdo con Pisarenko y Efremov (2000), al iniciar el milenio se habían desarrollado a nivel mundial alrededor de 80 procesos basados en el concepto de destilación reactiva.

Entre 1996 y 1999, diversas compañías y universidades de cinco países europeos se unieron para trabajar en una programa para el desarrollo de procesos de DR a través del proyecto Brite-Euram (Althaus y Schoenmakers, 2002). En ese lapso elaboraron una estrategia de síntesis del proceso para sistemas de reacción reversibles basada en el análisis de las líneas de DR (mapas de curvas de residuo reactivas), y en el uso de *métodos de transformación* (conversión de fracciones mol en *parámetros de concentración*). Con base en esas *transformaciones*, se establecen analogías entre conceptos de diseño de la destilación sin reacción con DR, por ejemplo: línea de operación, relación de reflujo mínima o infinita, curvas residuales, regla de la palanca etc.. El “diagrama de líneas de DR” permite determinar las regiones de producto de una destilación reactiva a reflujo infinito. Los cálculos que realizaron empleando el modelo de etapa de equilibrio coincidieron con sus mediciones experimentales.

Un segundo proyecto de 3 años llamado “Intelligent Column Internals for Reactive Separations” inició en 2000 y trata específicamente con el diseño de internos de columna adecuados, acoplados a los requerimientos de reacción y destilación. Como en el primer proyecto, los materiales clave fueron los resultados experimentales y las herramientas de simulación.

Ambos proyectos definen con claridad las líneas generales que la investigación mundial en el área de DR ha seguido. Es decir, en la etapa presente existen ya herramientas teóricas, computacionales y experiencias relevantes, a nivel de laboratorio y planta piloto, para el análisis y la síntesis de una variedad de procesos de DR. Diversos aspectos del diseño del equipo adecuado para aplicaciones industriales ocupan los esfuerzos de la investigación actual. La comercialización de la tecnología de DR requiere atención especial en el diseño de los accesorios internos, los cuales difieren de los empleados en destilación sin reacción.

3.2.1 Modelamiento de Columnas de Destilación Reactiva (CDR) de Platos

Para sistemas homogéneos, en un plato reactivo los requerimientos de la reacción química (alto "holdup" o retención de líquido para maximizar la conversión) no coinciden con las necesidades para una buena separación (área interfacial grande). Para destilación sin reacción el régimen de operación recomendado en el plato es de tipo "spray". Para DR dada la necesidad de "holdup" líquido alto, el régimen conveniente de operación en un plato donde ocurre destilación con reacción es el flujo con burbujas o el régimen de espuma. Lo anterior impone peculiaridades en el diseño mecánico de la columna y de los platos (Krishna, 2002).

Las dificultades se deben a que, dentro de la zona reactiva de una CDR distintos factores determinan la producción y la selectividad totales (equilibrio de fases, transferencia de masa a través de la interfase, cinética química, "holdup", distribución del tiempo de residencia de las fases). Por otra parte, se presenta una compleja interacción entre estos fenómenos; por ejemplo, la reacción química puede influenciar a la transferencia de masa, la distribución de los tiempos de residencia afecta las selectividades y las velocidades de reacción locales y, por otra parte, la transferencia de masa en la interfase, el "holdup" y las distribuciones del tiempo de residencia de las fases son afectadas por el diseño de la columna, sus internos y el régimen de operación (Higler *et al.*, 1999-b).

Higler *et al.* (1999-a y 1999-b) han desarrollado un modelo de celdas de no-equilibrio a través del cual describen el flujo cruzado de las fases líquido y vapor incorporando las relaciones de transferencia de masa y la hidráulica de plato. Cada celda describe un mezclado perfecto, pero mediante diferentes arreglos de varias de ellas es posible representar características de mezclado diversas, cercanas al comportamiento real en platos con trayectoria de flujo más grande que a escala laboratorio.

3.2.2 Modelamiento de Columnas de Destilación Reactiva (CDR) Empacadas

De acuerdo con Krishna (2002), para columnas de DR catalizadas heterogéneamente, el diseño del hardware posee mayores desafíos. El tamaño de las partículas de catalizador empleado está entre 1 y 3 mm; tamaños de partícula más grande producen limitaciones por difusión intra-partícula. En virtud de lo anterior, para evitar problemas de inundación en la columna, las partículas de catalizador deben ser envueltas y colocadas de forma especial en estructuras que ocupan una proporción importante del volumen de la columna (entre 75 y 80 %). Este hecho pone de manifiesto, como en el caso de la CDR de platos, la incompatibilidad entre los requerimientos de la reacción y la separación. Por una parte, para la reacción química son convenientes partículas de catalizador pequeñas y cargas de catalizador grandes, por otra, para una buena destilación se necesita un área de contacto grande entre las fases líquido-vapor y protección en contra de caídas de presión grandes.

Según Tuchlenski *et al.* (2001) para DR los empaques catalíticos estructurados existentes se reducían a Katapak-S (patente de Sulzer) y Katamax (patente de Koch Glitsch); sin embargo, en los años recientes han aparecido estudios sobre el llamado Multipak (Gorak y Hoffmann, 2001, Noeres *et al.*, 2002, Hoffmann *et al.*, 2002) y acerca de una novedosa configuración resorte-baffles (Han *et al.*, 2002).

3.2.3 Columnas de Destilación con Reactores Laterales

Una forma de superar las dificultades en el diseño del soporte-empaque para DR catalizada heterogéneamente consiste en emplear reactores laterales o externos. Masamoto y Matsuzaki (1994) reportaron la primera versión industrial de un acoplamiento de esta naturaleza para la obtención de metil-al (por reacción entre metanol y formaldehído en solución diluida) y su inserción en un nuevo proceso para la producción de formaldehído en soluciones de alta concentración. De las etapas de la parte media de una torre de destilación extraen la mezcla líquida, enviándola a reactores conteniendo catalizador sólido ácido. La mezcla líquida reactiva que abandona el reactor se reingresa a la columna de destilación donde, al contacto con el vapor que asciende, la concentración del producto deseado en el destilado se incrementa progresivamente (por el fondo se obtiene agua). Mediante esta combinación lograron conversiones de 100 %.

Recientemente, Jakobsson *et al.* (2002) y Baur y Krishna (2002) efectuaron estudios de simulación para producción de MTBE e iso-octano en el primer caso y para el proceso de metil-acetato en el segundo, que ponen de relieve ventajas y desventajas de esta alternativa de destilación reactiva.

3.2.4 Nuevos Casos de Estudio

La mayor parte de la investigación sobre DR se han concentrado en el estudio de la producción de esteres y eteres, debido a la clara limitación de estas reacciones por el equilibrio, al impulso derivado de la implementación comercial exitosa de los procesos de DR para producir metil-acetato y MTBE, y por la demanda que muchos de estos productos tuvieron en décadas pasadas. No obstante, en los últimos años la aplicación de esta tecnología se ha extendido notablemente. Pisarenko y Efremov (2000) reportan, por ejemplo, el desarrollo de procesos de DR para producción de: aldehídos y cetonas, alcoholes, y una diversidad de productos químicos, así como para la separación de mezclas altamente no-ideales o de isómeros.

La urgente necesidad mundial de mitigar (al menos) los diversos desequilibrios ecológicos, debidos al uso de tecnologías contaminantes o con excesivo consumo de energía, o por la irracional emisión hacia el medio ambiente de sustancias nocivas para la vida en el planeta, esa necesidad, está gradualmente orientando la investigación en el campo de la DR (que por su propia naturaleza reduce y maximiza el uso de energía) al estudio de procesos que, en alguna medida, pueden contribuir a frenar el grave deterioro ambiental de nuestros días.

Krishna (2002) por ejemplo advierte sobre la potencialidad que la DR posee para la hidrodesulfuración de algunos productos derivados del petróleo. Por su parte, Pérez Cisneros *et al.* (2002) desarrollaron un diseño conceptual para la desulfuración profunda del diésel.

Aiouache y Goto (2003-a y 2003-b), en sus interesantes estudios para la eterificación del ter-amil-alcohol con etanol, llaman la atención acerca de la importancia que tiene la implementación de procesos industriales cuyos insumos sean de origen biotecnológico como en su caso puede suceder con ambos reactivos.

Omota *et al.* (2003-a y 2003-b) demostraron la posibilidad de aplicar DR a la producción de esteres a partir de ácidos grasos de distinto tamaño molecular. En particular consideran que el metil-ester podría jugar un papel importante como el principal componente del bio-diesel, combustible de menor impacto ambiental que ya usa el transporte público de algunos países europeos.

3.3 Diseño de Procesos de Destilación Reactiva (DR)

La Figura 3.1 muestra un esquema basado en Omota *et al.* (2003-a) que describe una metodología para el desarrollo de un proceso de DR, en el cual se resalta la interacción que necesariamente debe darse entre: análisis, síntesis evaluación y experimentación. En este esquema pueden apreciarse también las distintas etapas que el trabajo de diseño involucra.

La etapa 1 (Diseño de Equilibrio) se basa en el análisis del equilibrio físico-químico simultáneo y comprende dos niveles:

- A. Síntesis o diseño conceptual (definición de la factibilidad del proceso desde el punto de vista termodinámico)
- B. Diseño fundamental de una unidad de DR (determinación de: zonas reactiva y no reactivas, número de etapas, perfiles de temperatura y composición)

La etapa 2 (Diseño Cinético) mantiene el criterio del equilibrio de fases, pero descarta la suposición del equilibrio químico incorporando la cinética de reacción en el diseño fundamental. Omota *et al.* (2003-b) encontraron que el diseño basado en la cinética de reacción no cambia significativamente en relación al diseño fundamental si las especificaciones se satisfacen en ambos casos.

En la etapa 3 se incluyen los estudios del tipo citado en los párrafos 3.2.1 y 3.2.2 los cuales desechan el supuesto de equilibrio de fases considerando los efectos de transferencia de masa y con ellos, las características físicas del equipo y de los dispositivos internos necesarios (platos o catalizador empacado). Generalmente estos estudios se proponen validar el escalamiento del nivel laboratorio al de planta piloto.

Como diseño detallado (etapa 4) nos referimos a los aspectos de diseño que deben resolverse para la implementación a escala industrial de un nuevo proceso de DR, predominantemente el problema del escalamiento.

En los párrafos siguientes nos referimos solo a las etapas 1 y 2, en virtud de que ellas constituyen el tema de interés en el presente trabajo.

3.3.1 Diseño Conceptual

El diseño conceptual de procesos de DR (nivel 1.A) tiene su origen en el estudio sistemático que Barbosa y Doherty (1988-a, 1988-b) hicieron del equilibrio físico y químico (EFQ) combinado, introduciendo el uso de *variables transformadas* en sustitución

de las fracciones mol. Con base en mapas de curvas de residuo que comprenden el EFQ, Ung y Doherty (1995-c) propusieron los primeros diseños conceptuales, para la producción de MTBE en presencia de un inerte y para la separación de m-xileno y p-xileno.

Giessler *et al.* (1998 y 1999) han desarrollado una metodología diferente para el diseño conceptual de procesos de DR basada en *análisis estático*, y Gorissen (2003) ha propuesto otro método que se sustenta en el concepto de *concentración extensiva y concentración intensiva*.

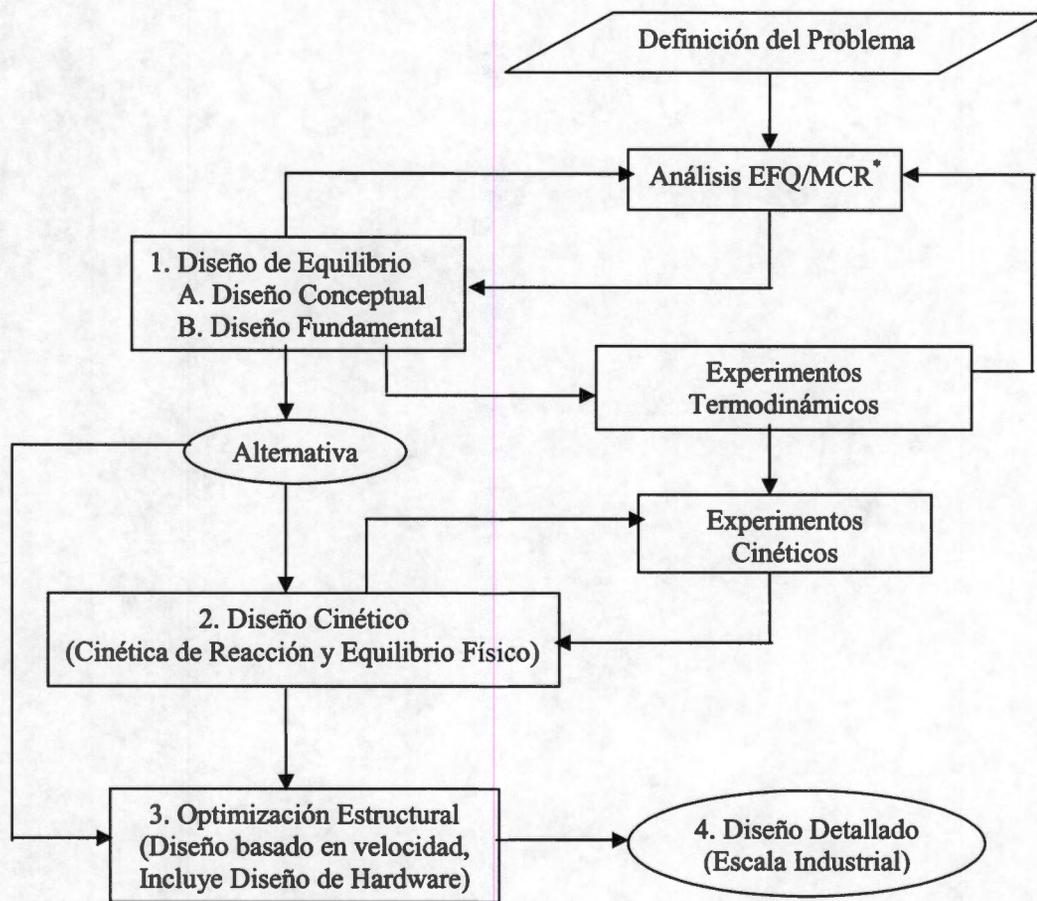


Figura 3.1 Metodología para el Desarrollo de un Proceso de DR
* Equilibrio Físico-Químico/Mapas de Curvas Residuales

3.3.2 Diseño Fundamental

En el diseño fundamental de unidades de DR (nivel 1.B) existen los siguientes sub-niveles:

- a. Procedimientos gráficos y
- b. Algoritmos de cálculo sistemáticos.

3.3.2.1 Procedimientos Gráficos

En relación a estos procedimientos, Espinosa *et al.* (1993) aplicaron por vez primera a DR (producción de MTBE sin inerte) la técnica de Ponchon-Savarit, mediante el uso de *variables transformadas*

Lee y Westerberg (2000) desarrollaron un procedimiento de diseño gráfico para sistemas reactivos ternarios con estequiometría equimolar, basado en el concepto de *puntos de diferencia de una cascada reactiva*. Su técnica supone flujos molares internos constantes y la composición es expresada en fracciones mol. Empleando el concepto de *punto de diferencia*, el cual caracteriza a la porción de flujo generada por reacción en cada etapa reactiva, Lee *et al.* (2000) estudian la manera en que la reacción se distribuye en una columna de DR para sistemas con solo dos componentes (dos isomerizaciones y una dimerización), representando el EFQ combinado en diagramas McCabe-Thiele y Ponchon-Savarit. Naturalmente, la estequiometría de estas reacciones también es isométrica. Apoyados en las técnicas geométricas de sus trabajos anteriores, Lee y Westerberg (2001) analizan la forma en que la reacción se distribuye para dos sistemas con cuatro componentes (MTBE con inerte y producción de metil-acetato). Para visualización de su técnica los autores reducen el espacio multidimensional fijando una o más de las composiciones líquidas de los componentes no-clave.

Con base en el concepto de *elemento*, Sánchez-Daza *et al.* (2003) han desarrollado una metodología que posibilita la aplicación a DR de los procedimientos de McCabe-Thiele y Ponchon-Savarit tal como fue concebida para destilación sin reacción. La definición de los sistemas reactivos en términos de *elementos* permite el estudio de mezclas con más de dos componentes en forma binaria (en términos de *elementos*), sin menoscabar la interpretación física del problema. Con base en esa metodología, es posible también estudiar sistemas con más de una reacción y estequiometrías no isomolares. Los autores obtienen *diseños fundamentales* que incluyen: identificación de la zona reactiva, número de etapas reactivas y no reactivas, perfiles de temperatura, composición y producción (en el Capítulo 5 de este trabajo se encuentra la descripción pormenorizada de todo ello).

3.3.2.2 Algoritmos de Cálculo Sistemático

Haciendo uso de *variables transformadas* para simplificar las ecuaciones de diseño de DR en régimen de idealidad (EFQ), y suponiendo flujos molares internos constantes, Barbosa y Doherty (1988-c, 1988-d) implementaron un procedimiento de cálculo sistemático para sistemas multicomponente (sin inertes), mediante el cual determinan el reflujo mínimo que toman como base para obtener un diseño óptimo de columna. Para tal efecto, los autores transforman las ecuaciones de balance de materia de cada sección de la columna, en un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias autónomas, cuya solución converge hacia un punto pinch (punto fijo) que, en términos de diseño, equivale a la intersección de los perfiles de composición cuya existencia, en su caso, confirma la factibilidad de las especificaciones dadas.

Un algoritmo alternativo presentado por Sánchez-Daza *et al.* (2003) basado en el concepto de *elemento*, consiste en la adaptación a DR del método etapa-etapa de Lewis-Matheson (1932). Además de las ventajas mencionadas en el párrafo 3.2.2.1, la metodología basada en el concepto de *elemento* permite tratar sin complejidades adicionales sistemas reactivos que contienen inertes y prescindir de la suposición de flujos molares internos constantes, aspectos ambos que han dificultado enormemente el trabajo de diseño de procesos de DR hasta ahora, como lo reportan por ejemplo Espinosa *et al.* (1995-a, 1995-b, 1996). En el Capítulo 5 de esta tesis se desarrolla con detalles tal metodología así como el Algoritmo citado.

3.3.3 Diseño Cinético

Doherty y Buzad (1992) trataron por primera vez, aunque de forma somera, el diseño de columnas de destilación reactiva controladas cinéticamente (CDR-CC). Doherty y Buzad (1994) y Buzad y Doherty (1995) presentaron un procedimiento de diseño para CDR-CC con etapas en equilibrio físico considerando las siguientes restricciones:

- Reacción homogénea con estequiometría simétrica
- Una sola alimentación en estado líquido
- Columna adiabática con flujos molares internos constantes.
- “holdup” igual en cada etapa
- Termodinámica ideal

Usando balances molares, su modelo incluye la cinética de la reacción, junto con el “holdup” (HU) dentro del llamado número de Damkohler (Da) que representa la relación entre un tiempo de residencia característico de líquido y un tiempo de reacción característico ($Da = \frac{(HU)/F}{1/k_f}$).

Dadas las especificaciones de diseño, los autores suponen valores de Da y de la relación de reflujo (RR), y mediante la solución repetida de los balances molares por sección (rectificación y agotamiento) determinan los perfiles de composición correspondientes (etapa por etapa, desde los extremos hacia la parte media de la columna), hasta que ambos se intersecan. La producción así calculada debe ser igual a la generación obtenida por medio del balance molar total. Tal algoritmo es esencialmente de prueba y error. Más de una intersección puede aparecer en los perfiles de composición al buscar la solución al modelo, lo cual es atribuido a la existencia de ramificaciones múltiples con singularidades tales como puntos de retorno. Los autores encuentran un valor óptimo para Da graficando HU total de columna versus Da .

Buzad y Doherty (1994), considerando las suposiciones mencionadas arriba, estudian un sistema reactivo ternario, isomolar e hipotético, mediante un procedimiento basado en el concepto de puntos fijos (nodos estables o inestables y “saddles”). Para diferentes valores de RR, examinan el comportamiento de los perfiles de composición con respecto a Da donde concluyen la existencia de un valor crítico Da^c en cada sección de columna, para el cual, los perfiles de composición correspondientes converjan en un punto fijo que se

localiza sobre la curva de equilibrio físico-químico (EFQ). La relación de reflujo correspondiente a Da^c resulta ser el reflujo mínimo. Los valores críticos Da^c así obtenidos constituyen el criterio básico para el diseño de la columna. La técnica que proponen posibilita la incorporación de etapas reactivas y no reactivas (columnas híbridas).

En virtud de las restricciones impuestas, los procedimientos descritos solo son aplicables a sistemas reactivos ternarios, equimolares y en ausencia de inertes.

Okasinsky y Doherty (1998) emplearon un modelo de columna que además de los balances molares de materia, incluye los balances de energía. Los cálculos los realizan en forma de una envolvente que asciende desde el fondo de la columna (iniciando con el re-hervidor) hasta llegar al condensador. Su algoritmo define previamente, una región apropiada para colocar el plato de alimentación. De esta manera, el requisito (en los procedimientos descritos antes) de que los perfiles (agotamiento-rectificación) deben intersectarse, lo remplazan por el requerimiento de que se cumplan las especificaciones del destilado.

Los autores afirman que: “El método es útil para desarrollar un espectro de diseños factibles sobre un rango de condiciones de diseño, el cual proporciona indicios acerca del efecto de variables tales como relación de vaporización del re-hervidor, calor de reacción y número de Damkohler sobre el número total de etapas”.

Okasinsky y Doherty (1998) resuelven sistemas reactivos con estequiometría asimétrica, consideran termodinámica no ideal y al introducir los efectos caloríficos descartan la suposición de flujos molares internos constantes.

Mahajani y Kola (1996), aplicaron el método de puntos fijos de Buzad y Doherty (1994) al diseño de CDR-EFQ y CDR-CC empacadas, formulando un modelo de columna de no-equilibrio bajo las siguientes consideraciones:

- La transferencia de masa en las fases líquida y vapor se basa en la teoría de la película
- En la fase líquida no hay gradientes de concentración en dirección radial
- Cuando el equilibrio químico es considerado, la reacción se lleva a cabo en la película.
- Para CDR-CC se supone que la reacción ocurre en el seno del líquido pero no en la película difusional del lado del líquido
- Los coeficientes de transferencia de masa del lado del vapor y del líquido son constantes a lo largo de la columna. Lo mismo ocurre con el área superficial y el HU líquido
- Los coeficientes de transferencia de masa así como las difusividades se consideran iguales e independientes entre ellos
- Los flujos molares internos se consideran constantes

Los autores resolvieron el mismo sistema que Buzad y Doherty (1994) obteniendo resultados similares.

Mahajani (1999) resolvió una columna empacada con un sistema hipotético, isomolar, de cuatro componentes, sin inerte, estableciendo las mismas consideraciones citadas arriba.

Ciric y Gu (1994) diseñaron una CDR-CC de platos para la producción de etilen-glicol resolviendo un modelo de programación no lineal mixta entera (MINLP) que minimiza el costo anual total de la columna (costo anual de operación e inversión anualizada). El modelo de columna que emplean incluye balances de energía simplificados, diversos puntos de alimentación, HU por etapa distintos, etapas reactivas y no reactivas y termodinámica no ideal de tipo exponencial para la fase líquida. El sistema reactivo comprende dos reacciones (homogéneas) de síntesis (estequiometría asimétrica) y cuatro componentes pero ningún inerte.

Los supuestos que establecen son;

- Equilibrio de fases en todos los platos
- La fase vapor es un gas ideal
- La reacción sucede en la fase líquida
- La fase líquida es homogénea
- La entalpía de las corrientes líquidas es despreciable
- El calor de vaporización es constante

Si bien el procedimiento de diseño desarrollado por Ciric y Gu adolece de notables complicaciones en su solución, el modelo de columna establecido y el sistema reactivo tratado constituyen uno de los ejemplos más completos de diseño de CDR-CC aparecido en la literatura hasta la fecha, y los resultados que reportan responden concretamente a las especificaciones propuestas.

En el Capítulo 6 del presente trabajo exponemos, como parte de la metodología basada en el concepto de *elemento* (cuyas características y ventajas generales se han mencionado arriba y se describen en detalle en el Capítulo 4), una estrategia diferente a las existentes para el diseño de CDR-CC.

3.3.3.1 Estudios de Factibilidad

En el último lustro han aparecido un conjunto de investigaciones en torno al modelo de columnas cinéticamente controladas, en los cuales la finalidad es determinar la factibilidad de los productos obtenibles (Nisoli *et al.*, 1997, Chadda *et al.*, 2000, Chadda y Malone 2002), y los efectos que la cinética de reacción puede presentar en el comportamiento global del equipo (Venimadhavan *et al.*, 1999, Chen *et al.*, 2000, Chadda *et al.*, 2001)

Por ejemplo, Chadda *et al.* (2000) retomaron el modelo de Buzad y Doherty (1995) aplicado a un sistema reactivo de estequiometría simétrica con tres componentes sin inerte, para hacer un estudio de productos factibles en CDR-CC basado en el concepto de punto fijo y empleando, simultáneamente, composiciones molares así como composiciones transformadas. Mediante la determinación de dos límites de destilación (a RR mínima y a número mínimo de etapas), los autores demuestran que la región buscada se encuentra entre

los límites del EFQ y la destilación sin reacción, apareciendo por consecuencia, una marcada dependencia respecto de los valores del HU (Da).

Por su parte, Chadda *et al.* (2001) desarrollaron un modelo de flashes reactivos en cascada que incluyen la cinética de reacción, cuya solución permite determinar de manera aproximada los productos factibles en una CDR-CC con una sola alimentación especificada. Los autores aclaran que el algoritmo que proponen deberá usarse solo en la etapa de diseño conceptual con la finalidad de obtener buenos estimados del tipo de separaciones que son posibles. También aclaran que el algoritmo no cubre todas las divisiones posibles.

3.4 Estudios de Operabilidad en Destilación Reactiva

Para un sistema reactivo general y desde un plano matemático formal, Pisarenko *et al.* (1988) demostraron que en destilación reactiva podrían presentarse diversos estados estacionarios. Jacobs y Krishna (1993) y Nijhuis *et al.* (1993), mediante simulación en régimen estacionario demostraron la existencia de múltiples estados estacionarios para el caso de una columna productora de MTBE. Desde entonces, han aparecido varios artículos bajo el mismo enfoque tratando de explicar las causas del fenómeno, la mayor parte de ellos, con relación al MTBE.

Motivados por la complejidad que la ocurrencia de la reacción introduce en el proceso de destilación, de 1995 a la fecha diversos investigadores han estudiado, desde un enfoque dinámico, las implicaciones que para el arranque de un equipo de DR tendría la presencia de la multiplicidad de estados estacionarios, entre otros aspectos. A continuación citamos algunos estudios recientes con el enfoque dinámico. Baur *et al.* (2000) trabajan un modelo de celdas en no-equilibrio para CDR de platos, aplicado a la metátesis del penteno y a la producción de MTBE, Baur *et al.* (2001-a) solucionan el mismo modelo y tipo de columna para la producción de etilen-glicol, comparando sus resultados con los de un modelo de etapa de equilibrio. Baur *et al.* (2001-b) mediante un modelo de no-equilibrio tratan la destilación catalítica de TAME, comparando sus resultados con datos experimentales, empleando una ecuación de velocidad de reacción pseudo-homogénea. Peng *et al.* (2003) compararon las respuestas de un modelo basado en velocidad con el de equilibrio para la producción de TAME, encontrando que las predicciones dinámicas de ambos modelos son similares; con base en ello, proponen simplificar el modelo basado en velocidad suponiendo que los coeficientes de transferencia de masa no dependen del tiempo. Scenna y Benz (2003) estudiaron la operabilidad de una CDR para producir etilen-glicol con relación a los estados estacionarios posibles, durante su arranque.

Aunque en menor proporción, también se han realizado estudios de control de CDR, citamos a continuación algunos de los más recientes: Kumar y Daoutidis (1999), Al-Arfaj y Luyben (2002-a), Al-Arfaj y Luyben (2002-b), Bisowarno *et al.* (2003)

4. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA EN TERMINOS DE *ELEMENTOS*

Los métodos de diseño de CDR desarrollados hasta la fecha, descritos en el Capítulo anterior, se basan en la implementación y solución de balances de materia en forma de balances molares, como tradicionalmente se hace al modelar procesos de destilación sin reacción. La mayoría de aquellos investigadores emplean variables de *composición transformada* (Barbosa y Doherty, 1988-b) para la representación y análisis de sus resultados; ello debido a las ventajas que trae consigo la reducción del espacio de composición. Si bien estas *composiciones transformadas* suman la unidad, como las fracciones molares usuales, su definición involucra valores negativos en algunos casos, lo cual dificulta la interpretación física de los resultados.

En contraste con lo anterior, los procedimientos y estrategias para diseño de CDR que se presentan se basan en el concepto de *elemento*, así como en la aplicación sistemática de balances de *elemento* (en lugar de balances molares). Consecuentemente, como variables de composición usamos fracciones de *elemento* que siempre suman la unidad y nunca presentan valores negativos. Tales conceptos fueron expuestos y aplicados por primera vez de manera sistemática al estudio de procesos de DR, por Pérez-Cisneros *et al.* (1997-a), Pérez-Cisneros (1997) y Gani *et al.* (1998). Es esta la primera y fundamental diferencia metodológica con todo el trabajo que sobre DR se ha realizado hasta ahora. En este Capítulo introducimos tales conceptos para una mejor comprensión de las propuestas de diseño en los Capítulos siguientes.

4.1 Definición de *Elemento*

La regla de las fases de Gibbs para sistemas reactivos (Denbigh, 1966) indica que los grados de libertad en el sistema (F) dependen del número de fases (NP) y del número mínimo de sustancias que debe estar presente (M) para obtener un sistema con NC especies:

$$F = 2 - NP + M \quad (4.1)$$

$$M = NC - NR - S \quad (4.2)$$

M es el número de *elementos* independientes que constituyen al sistema, y estos pueden ser átomos, moléculas o grupos de átomos, y no necesariamente los elementos de la tabla periódica (Pérez-Cisneros, 1997). Es importante notar que estos *elementos* permanecen invariantes durante el proceso de transformación química, o sea que la cantidad de ellos es la misma al inicio y al final de la reacción, independientemente de que sea equimolar o no.

Dado que en los procesos de DR que estudiamos aquí solo coexisten líquido y vapor ($NP = 2$), resulta que los grados de libertad (F) los determina el número de *elementos* que conforman un sistema reactivo dado (ecuación 4.2).

Definir los *elementos* que constituyen un sistema reactivo con una o más reacciones químicas independientes (NR), sujeto a S restricciones estequiométricas, es el primer paso de nuestra tarea. Dependiendo del número de *elementos* que integren al sistema reactivo,

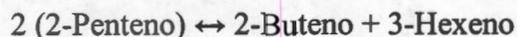
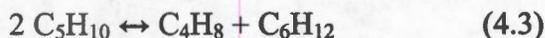
hablamos de sistemas binarios, ternarios, cuaternarios, etc.. En el presente trabajo abordamos el diseño de procesos de DR para los siguientes ejemplos:

- Sistema 1. Metátesis de Penteno
- Sistema 2. Trans-alkilación de Tolueno
- Sistema 3. Producción de metil-tert-butil-eter (MTBE) sin Inerte
- Sistema 4. Producción de Metilen-Glicol
- Sistema 5. Producción de MTBE en presencia de 1-Buteno como inerte

Con la finalidad de establecer con claridad la manera en que definimos los *elementos* en un sistema reactivo, a continuación se describe el procedimiento para los Sistemas 1, 2, 4 y 5. En el Apéndice A se presenta la definición de todos ellos en forma sintética. Adicionalmente, el lector encontrará en el mismo lugar y en los Capítulos que siguen, mayor información y comentarios relativos a cada uno de los sistemas objeto de nuestro estudio.

4.1.1 Sistema 1. Metátesis de Penteno

La reacción considerada es la siguiente ($NR = 1$):



De acuerdo con la ecuación (4.2), este sistema es binario en términos de *elementos* puesto que $NC = 3$ y no se tiene ninguna restricción adicional ($S = 0$). Observando la estructura de las moléculas presentes, encontramos que todas ellas comparten los siguientes grupos o segmentos de molécula, los cuales pueden ser definidos como los *elementos* constituyentes de este sistema reactivo:



Cabe hacer notar que, en este caso, el número de *elementos* coincide con el número de átomos distintos presentes. Como resultado tenemos que la ecuación química (4.3) puede representarse en términos de *elementos* como:



Las columnas de la Tabla 4.1 expresan la conformación de cada molécula de este sistema reactivo en términos de los *elementos* A y B, y sus filas indican la aportación de cada molécula al total de cada *elemento* existente en una mezcla equimolar. Consecuentemente, para una mol de mezcla líquida, la relación entre fracciones molares (x_i) y las correspondientes fracciones de *elemento* (W_j) puede escribirse como en las ecuaciones (4.6).

Tabla 4.1. Matriz Fórmula. Sistema 1

Elemento	Componentes		
	2-Butene (1)	2-Pentene (2)	3-Hexene (3)
A	1	1	1
B	1	2	3

$$W_A^l = \frac{x_1 + x_2 + x_3}{2 + x_2 + 2x_3} \quad W_B^l = \frac{x_1 + 2x_2 + 3x_3}{2 + x_2 + 2x_3} \quad (4.6)$$

En forma general las ecuaciones (4.6) pueden formularse, para las fases líquido y vapor como:

$$W_j^l = \frac{\sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} x_i}{\sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} x_i} \quad W_j^v = \frac{\sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} y_i}{\sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} y_i} \quad (4.7)$$

En estas ecuaciones, $A_{j,i}$ son los coeficientes de la matriz fórmula ($A^b = [A_{j,i}]$), con j representando a los elementos A, B, C, etc. (ó 1, 2, 3, etc) y las especies químicas son representadas por el subíndice i .

En las ecuaciones (4.7), el numerador representa la cantidad del *elemento* j presente en una mol de mezcla tomando como referencia la fase líquida, tal cantidad puede escribirse como:

$$b_j^l = \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} x_i = \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} \frac{n_i^l}{n^l} \quad \text{donde } n^l = L = \sum_{i=1}^{NC} n_i^l = 1 \quad (4.8)$$

Para cualquier cantidad de moles de mezcla entonces, es posible expresar b_j^l en alguna de las dos formas siguientes:

$$b_j^l = \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} n_i^l \quad b_j^l = L \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} x_i \quad (4.9)$$

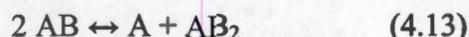
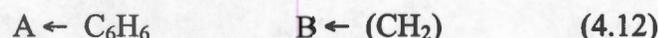
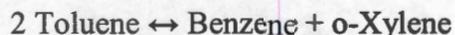
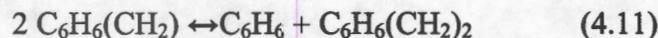
Del mismo modo, el denominador en las ecuaciones (4.7) representa la cantidad total de *elemento* presente en una mol de mezcla. De acuerdo con lo anterior, para cualquier cantidad de moles de una mezcla líquida, podemos escribir:

$$b^l = \sum_{j=1}^M b_j^l \quad b^l = \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} n_i^l \quad b^l = L \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} x_i \quad (4.10)$$

Relaciones análogas pueden escribirse para la fase vapor.

4.1.2 Sistema 2. Trans-Alquilación de Tolueno

Estableciendo $NC = 3$, $NR = 1$ y $S = 0$, se determina que el sistema reactivo Benceno-Tolueno-o-Xileno (BTX) es binario en términos de *elementos*, coincidiendo también con el número de átomos diferentes presente. Las fórmulas condensadas de las especies químicas que constituyen al Sistema 2, las presentamos en la ecuación química (4.11) de forma tal que resulta evidente la definición de los *elementos* (4.12) y la representación del cambio químico correspondiente en forma de *elementos* (4.13).



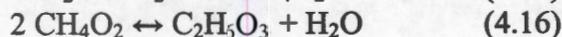
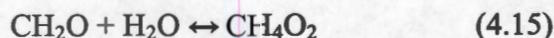
De la Tabla 4.2 queda claro que en tres moles de una mezcla equimolar de BTX habría un total de 6 *elementos*, 3 de A y 3 de B, o sea que las fracciones de *elemento* también serían simétricas e iguales a 0.5. Las fracciones de *elemento* para cualquier mezcla BTX líquida, en función de sus fracciones molares se calculan con las expresiones (4.14).

Tabla 4.2. Matriz Fórmula. Sistema 2			
Elemento	Componentes		
	Benzene (1)	Toluene (2)	o-Xylene (3)
A	1	1	1
B	0	1	2

$$W_A^I = \frac{x_1 + x_2 + x_3}{1 + x_2 + 2x_3} \quad W_B^I = \frac{x_2 + 2x_3}{1 + x_2 + 2x_3} \quad (4.14)$$

4.1.3 Sistema 4. Producción de Metilen-Glicol

De acuerdo con los estudios experimentales que sobre este sistema reactivo se han hecho (ver Apéndice A) son dos las reacciones independientes ($NR = 2$, $NC = 4$, $S = 0$) que podrían considerarse:



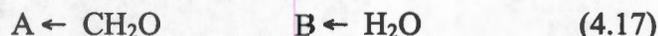
CH_2O = Formaldehído

H_2O = Agua

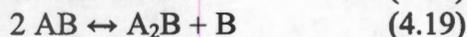
CH_4O_2 = Metilen-Glicol

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3$ = di-oxi-Metileno

Por tanto, en consonancia con la ecuación (4.2) $M = 2$; esto es, el sistema es binario en términos de *elementos* a pesar de estar formado por 4 especies químicas, 3 diferentes átomos y efectuarse dos reacciones a la vez. Por otra parte, las fórmulas condensadas de reactivos y productos permiten ver sin dificultad los segmentos de molécula que comparten y que pueden ser definidos como los *elementos* constituyentes de este sistema reactivo.



De modo que las ecuaciones químicas (4.15) y (4.16) pueden representarse como sigue, en términos de *elementos*:



De acuerdo con la Tabla 4.3, la fracciones de *elemento* para cualquier mezcla vapor del presente sistema reactivo, en función de las correspondientes fracciones molares, se presentan en las ecuaciones (4.20).

Tabla 4.3. Matriz Fórmula. Sistema 4				
	Componentes			
<i>Elemento</i>	Formaldehído (1)	Agua (2)	Metilen-Glicol (3)	di-oxi-Metileno (4)
A	1	0	1	2
B	0	1	1	1

$$W_A^v = \frac{y_1 + y_3 + 2y_4}{1 + y_3 + 2y_4} \quad W_B^v = \frac{y_2 + y_3 + y_4}{1 + y_3 + 2y_4} \quad (4.20)$$

4.1.4 Sistema 5. Producción de MTBE con 1-Buteno Como Inerte

Experimentalmente se ha determinado (DeGarmo et al., 1992) que, empleando proporciones de los reactivos cercanas a las estequiométricas, en la DR para este sistema ocurre solo la reacción de formación del MTBE (4.21). En este caso, además de los reactivos y el producto, se encuentra presente una especie química que no participa en el cambio químico pero que si interviene de manera importante en el proceso de destilación, dada la magnitud de su presencia (aproximadamente $\frac{1}{3}$ de la alimentación). La participación de un inerte en un proceso de DR, definido en términos de *elementos*, es considerada incluyendo al inerte como un *elemento* adicional. El presente sistema reactivo, es un sistema ternario en *elementos*, puesto que $NC = 4$, $NR = 1$ y $S = 0$. De la ecuación (4.21) puede deducirse que los otros *elementos* que integran este sistema ternario son las moléculas de Isobuteno (A) y Metanol (B), puesto que unidas forman una molécula de MTBE, lo cual se representa en la ecuación (4.23).





Las columnas de la matriz fórmula en la Tabla 4.4 permiten visualizar que *elementos* constituyen a cada molécula del sistema reactivo. Las filas informan la manera en cada componente del sistema contribuye a la suma total de cada *elemento*. Finalmente, las ecuaciones (4.24) relacionan las fracciones molares de cualquier mezcla líquida de este sistema con las correspondientes fracciones de *elemento*.

Tabla 4.4. Matriz Fórmula. Sistema 6

<i>Elemento</i>	Componentes			
	Isobuteno (1)	Metanol (2)	1-buteno(3)	MTBE (4)
A	1	0	0	1
B	0	1	0	1
C	0	0	1	0

$$W_A^I = \frac{x_1 + x_4}{1 + x_4} \quad W_B^I = \frac{x_2 + x_4}{1 + x_4} \quad W_C^I = \frac{x_3}{1 + x_4} \quad (4.24)$$

Como corolario del apartado 4.1, en la Tabla 4.5 se presentan los rasgos generales de cada uno de los sistemas que son motivo de estudio en los Capítulos siguientes. En ella pueden apreciarse algunas de las simplificaciones posibles cuando se trabaja con *elementos* (los grados de libertad se reducen incluso para sistemas con más de una reacción). El procedimiento sistemático para identificar los *elementos* en un sistema reactivo se encuentra en Pérez-Cisneros, 1997.

Tabla 4.5 Características Generales. Sistemas Estudiados

Sistema	NR	NC	F = M	Estequiometría	Inerte
1	1	3	2	Simétrica	No
2	1	3	2	Simétrica	No
3	1	3	2	No Simétrica	No
4	2	4	2	No Simétrica	No
5	1	4	3	No Simétrica	Si

4.2 Equilibrio Físico y Químico Basado en *Elementos*

En el diseño de columnas de destilación reactiva sujetas a equilibrio físico y químico (CDR-EFQ) el cálculo del EFQ es un paso esencial. Con base en el concepto de *elemento*, Pérez-Cisneros (1997) resuelve de manera eficiente el EFQ minimizando la energía libre de Gibbs:

$$\min G(\mathbf{n}) = \sum_{\beta=1}^{NP} \sum_{i=1}^{NC} n_i^\beta \mu_i^\beta \quad (4.25)$$

Sujeta a las M restricciones:

$$\sum_{\beta=1}^{NP} \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} n_i^\beta - b_j = 0 \quad j=1, 2, \dots, M \quad (4.26)$$

Estas M restricciones son los balances de materia en términos de *elemento*, para el *elemento j* presente en NP fases, de acuerdo con las definiciones establecidas en las ecuaciones (4.9). Como en el párrafo 4.1.1 se aclaró, $A_{j,i}$ son los coeficientes de la matriz fórmula y b_j la cantidad del *elemento j* presente e invariante en el sistema reactivo pero distribuido en las NP fases.

Pérez-Cisneros formula la solución de este sistema de ecuaciones a través de la técnica de multiplicadores de Lagrange, obteniendo una descripción termodinámica completamente consistente para un sistema en EFQ, en donde la relación entre el vector de composición de *elementos b* y el vector de multiplicadores de Lagrange λ , es completamente equivalente a la relación entre el vector de composición molar n , y el vector de potenciales químicos μ .

El conjunto final de ecuaciones es formalmente idéntico al conjunto de ecuaciones que se soluciona para el cómputo del equilibrio de fases sin reacción; es decir, el problema de EFQ multi-componente es transformado en un problema de equilibrio de fases para una mezcla de *elementos* que representan al sistema reactivo.

El cálculo descrito se resuelve a manera de un punto de burbuja, es decir, dada la presión y la composición de los *elementos* en la fase líquida, uno obtiene la composición de los *elementos* en la fase vapor, las fracciones molares de ambas fases y la temperatura de burbuja. Debe enfatizarse que los resultados de tal punto de burbuja se refieren a la ocurrencia simultánea del equilibrio entre las fases y el equilibrio químico del sistema reaccionando, por ello, en adelante nos referimos a él, como un *punto de burbuja reactivo*.

Mediante la aplicación repetida de este procedimiento se pueden construir curvas de EFQ para sistemas binarios y ternarios en *elementos*, los cuales, como se mostró en el apartado anterior, pueden representar mezclas con tres, cuatro o más componentes.

Las curvas de EFQ relativas a sistemas ternarios en *elementos* se denominan *curvas residuales reactivas*, y cada una de ellas representa la trayectoria de las composiciones del líquido residual durante un proceso "batch" de destilación simple con reacción. Al conjunto de *curvas residuales reactivas* se acostumbra llamarle *mapa de curvas residuales*, y es un importante auxiliar para conocer la conducta termodinámica específica de un sistema reactivo y para determinar las regiones propicias, así como las fronteras de un proceso continuo de DR (Barbosa y Doherty, 1988-b). En el Capítulo 5 (Figura 5.18) se presenta un *mapa de curvas residuales reactivas* para el Sistema 5 y se describen sus cualidades.

Las curvas de EFQ de sistemas reactivos binarios en *elementos* (ver Figura 4.1) permiten diseñar procesos de DR simples (en EFQ) mediante el procedimiento McCabe-Thiele, tal como se hace en destilación sin reacción, con la particularidad de que las etapas resultantes son etapas donde destilación y reacción suceden a la vez. Si al cálculo de *puntos de burbuja reactivos* se incorporan los balances de energía necesarios, también es posible implementar el método de Ponchon y Savarit para diseñar columnas simples de destilación reactiva en EFQ (en el Capítulo 5 se presentan varias diagramas de este tipo).

Cuando el sistema reactivo consta de tres *elementos*, el diseño de CDR-EFQ apoyado en el cálculo de *puntos de burbuja reactivos*, puede llevarse a cabo aplicando el método de etapa-etapa desarrollado por Lewis y Matheson (1932).

En el Capítulo 5 se explica la manera en que estos procedimientos de diseño, propios de la destilación sin reacción, son acondicionados a DR sobre la base del concepto de *elemento*.

En relación a la Figura 4.1, debe observarse que las coordenadas representan fracciones del *elemento A*, en dirección hacia la unidad, y fracciones del *elemento B*, en la dirección inversa. Las mezclas ahí representadas pertenecen al sistema reactivo Benceno-Tolueno-Xileno (BTX), pero las especies químicas puras deben ubicarse debajo de los valores que les corresponde de acuerdo con la cantidad que contienen de cada elemento. En el apartado 2, el Benceno ha sido definido como el *elemento A*, por tanto en $W_A = 1$ solo existe este componente. El Tolueno se ha establecido igual a la combinación de elementos AB, por consecuencia $W_A = 0.5$ es la fracción de elemento que lo representa. El o-Xileno se definió como AB_2 , por consiguiente, esta molécula está formada de $\frac{1}{3}$ del *elemento A* y $\frac{2}{3}$ del *elemento B*.

4.3 Modelo de Equilibrio Físico y Químico Basado en *Elementos*

Los procedimientos y estrategias de diseño que exponemos en los Capítulos 5 y 6 tienen como puntos de partida un modelo de columna con etapas, en las cuales se supone que suceden al mismo tiempo el equilibrio físico y químico (*etapas reactivas*). A esta columna la hemos llamado en el Capítulo 2 y 3, *Diseño Fundamental*, pero a lo largo de nuestro estudio también recibe el nombre de columna de destilación reactiva en equilibrio fisico-químico completa (CDR-EFQ *completa*); esto es para distinguirla de una EFQ-CDR *híbrida* la cual se constituye de *etapas reactivas* y no reactivas.

Como siguiente paso de nuestra metodológica, una vez que el sistema reactivo y el EFQ han sido puestos en forma de *elementos*, es necesario definir nuestro modelo de columna en los mismos términos. En la descripción siguiente haremos explícitas sus diferencias con la caracterización usual basada en relaciones molares. Como referencia para lo que sigue, remitimos al lector a la Figura 4.2.

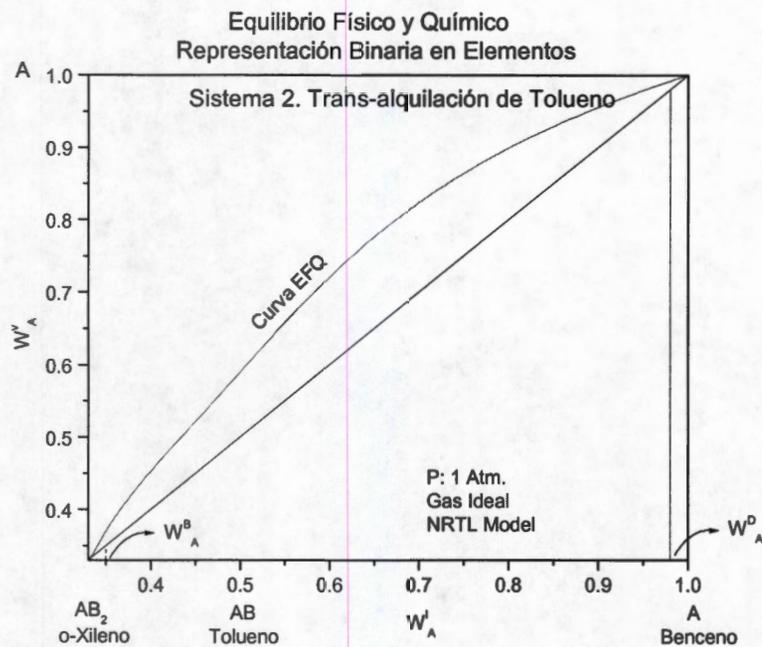


Figura 4.1 Curva de EFQ. Sistema Binario en *Elementos*

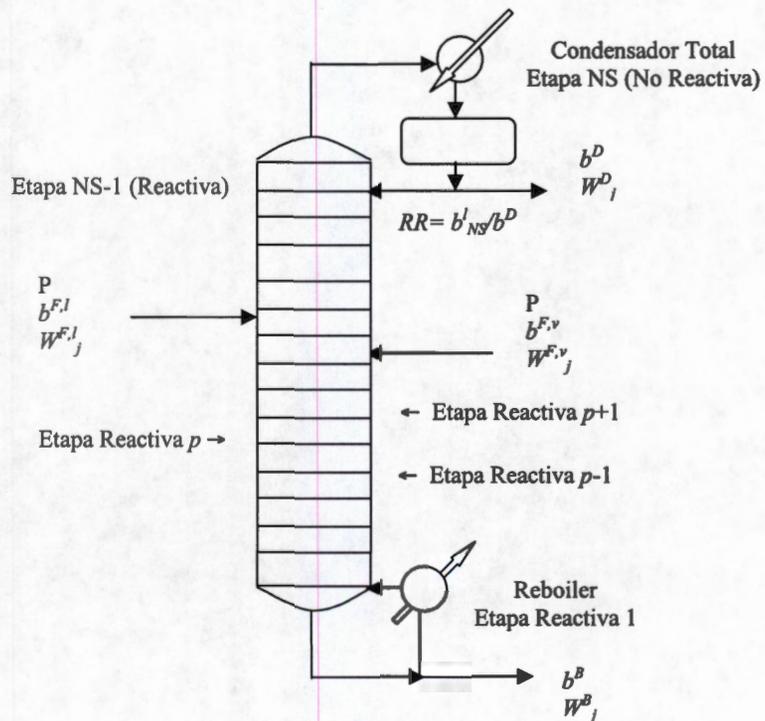


Figura 4.2 Configuración de una CDR-EFQ Completa
(Definición del Problema en Términos de Elementos)

4.3.1 Especificaciones de Diseño

En general, para el desarrollo de un diseño es necesario especificar la presión de trabajo, la o las alimentaciones (incluyendo su estado físico) y las composiciones de los productos que se desean obtener. Partiendo de esta información, deben determinarse: la configuración necesaria del equipo, los parámetros de operación apropiados y una descripción aproximada del desenvolvimiento interno de variables como, temperatura, composiciones, flujos de materia y, en el caso de procesos de DR, de la generación de productos resultado de las transformaciones químicas que ocurren dentro del equipo.

Como se mencionó en el Capítulo 2, en DR la especificación de la presión de operación depende esencialmente, del apropiado acoplamiento que debe darse entre el rango de temperatura propio de la destilación para un sistema específico, y el rango de temperatura más favorable para la producción de las nuevas especies. En algunos casos, la existencia de azeótropos podría influir también en la definición de una presión conveniente. Tal sucede por ejemplo en la producción industrial de MTBE, como se comenta en el Apéndice A.

La alimentación generalmente se define en función de la disponibilidad de la materia prima que, cuando resulta necesario, debe ser sometida a diversos procesos de preparación previos. Especificada la alimentación en términos molares, su conversión a *elementos* puede hacerse directamente con la ayuda de las ecuaciones (4.7), (4.9) y (4.10). Si la alimentación ingresara al equipo de DR como líquido tendríamos:

$$W_j^{F,l} = \frac{\sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} z_i^l}{\sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} z_i^l} \quad (4.27)$$

$$b_j^{F,l} = F^l \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} z_i^l \quad (4.28)$$

$$b^{F,l} = F^l \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} z_i^l \quad (4.29)$$

Expresiones semejantes se tendrían para una alimentación en estado vapor.

En cuanto a la especificación de la composición de los productos que se desea obtener, en el caso de DR no es una tarea simple debido al desconocimiento de la conversión o generación que puede ser lograda en cada caso. Este problema ha dado lugar a un conjunto de estudios (ver Capítulo 3) sobre los productos factibles en procesos de DR.

En nuestro trabajo, la especificación de los productos deseables, se realiza a través de un análisis del EFQ; esto es, las composiciones molares del fondo y del destilado se eligen, con base en un criterio de pureza mínima de entre el conjunto de composiciones de EFQ obtenidas como resultado del cálculo sucesivo de *puntos de burbuja reactivos* para el

sistema en cuestión. En la Figura 4.1 se indica gráficamente la idea anterior. Es decir, el problema de diseño lo restringimos a un objetivo particular sin abordar la diversidad de productos y diseños factibles, tema que han tratado bastante bien la mayoría de los investigadores mencionados antes.

Es necesario reiterar aquí que, dada la presión y la composición de los *elementos* en la fase líquida, el cálculo de *puntos de burbuja reactivos* desarrollado por Pérez-Cisneros (1997), proporciona no solo la composición de los *elementos* en la fase vapor, sino también las fracciones molares por componente de ambas fases y la temperatura de burbuja correspondiente.

Como en el caso de la alimentación, las relaciones entre los productos especificados en forma molar y su representación en *elementos* quedan como sigue:

$$W_j^B = \frac{\sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} x_i^B}{\sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} x_i^B} \quad W_j^D = \frac{\sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} x_i^D}{\sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} x_i^D} \quad (4.30)$$

4.3.2 Balance de Materia Basado en *Elementos*

El modelo de CDR-EFQ *completa* definida en términos de *elementos* se presenta en la Figura 4.2. A este modelo (régimen estacionario) se acondicionan, en el Capítulo 5, los procedimientos clásicos de diseño mencionados antes. Asimismo, a partir del diseño de este tipo de columnas, se desarrollan en el mismo Capítulo 5 las estrategias pertinentes para lograr diseños confiables de CDR-EFQ *híbridas* y, en el Capítulo 6, de columnas de DR controladas por la cinética de reacción (CDR-CC). El eje de esas estrategias se refiere a la realización sistemática de balances de *elemento*, concepto que aquí explicaremos. Debemos hacer notar que el modelo implementado acepta solamente dos alimentaciones (independientemente del estado físico de ellas) debido a limitaciones propias de los métodos de diseño empleados, los cuales proceden unidireccionalmente por secciones de columna (McCabe-Thiele y Ponchon-Savarit) o por etapas (Lewis-Matheson) y no mediante la solución simultánea de las ecuaciones del modelo.

Una vez calculada la cantidad de *elemento* presente en cada alimentación, por medio de ecuaciones del tipo (4.29), determinamos la cantidad total de *elemento* que ingresa a la columna de la Figura 4.2

$$b^F = b^{F,l} + b^{F,v} \quad (4.31)$$

En virtud de que los *elementos* son invariantes, independientemente del número de reacciones y de que estas sean equimolares o no, para una columna como la de la Figura 4.2 trabajando en régimen estacionario se deben cumplir las siguientes relaciones:

$$b^F = b^B + b^D \quad (4.32)$$

$$b^{F,l}W_j^{F,l} + b^{F,v}W_j^{F,v} = b^B W_j^B + b^D W_j^D \quad j=1, 2, \dots, M \quad (4.33)$$

En la última de ellas, las fracciones de *elemento* que ahí aparecen son evaluadas mediante las ecuaciones (4.27) y (4.30)

La solución entre la ecuación (4.32) y una de las ecuaciones (4.33) determina la cantidad de *elemento* que debe salir por el fondo de la columna (b^B) y como destilado (b^D), correspondientes a las especificaciones impuestas.

En sentido inverso, con relaciones del tipo (4.10) ahora se pueden conocer las corrientes molares que abandonan la columna por el fondo (L^B) y por el domo (L^D):

$$b^B = L^B \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} x_i^B \quad b^D = L^D \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} x_i^D \quad (4.34)$$

Finalmente, por medio de las ecuaciones (4.35) y (4.36) se determina, la producción total (TP) del componente k , que podría lograrse, en una EFQ-CDR *completa* que satisfaga las especificaciones fijadas.

$$L_i^B = L^B x_i^B \quad L_i^D = L^D x_i^D \quad (4.35)$$

$$TP = L_k^B + L_k^D \quad k = \text{producto de referencia} \quad (4.36)$$

Resumiendo, el balance de materia basado en *elementos* realizado alrededor de la columna de la Figura 4.2 nos proporciona los resultados siguientes:

- La cantidad de elemento abandonando el fondo (b^B) y el domo de la columna (b^D)
- El número de moles saliendo por el fondo (L^B) y por el domo (L^D)
- Los moles generados en toda la columna (TP)

Es importante tener presente que estos resultados corresponden exclusiva y precisamente al conjunto de especificaciones dadas, y que las composiciones molares de los productos especificados (X^B y X^D), corresponden a mezclas en equilibrio físico y químico, como se explicó en el parágrafo 4.3.1. Con base en la Figura 4.2, puede visualizarse que X^B sería la composición de la fase líquida que abandona el reboiler (etapa 1) y X^D sería la composición del vapor (condensado) que sale de la etapa NS-1. Ambas etapas en el modelo son reactivas, por lo tanto, ambas corrientes son resultado del proceso de destilación-reacción combinado.

En un proceso real X^B y X^D no tendrían exactamente los mismos valores que los especificados debido a los efectos de la transferencia de masa y, en su caso, a la inexistencia del equilibrio químico.

No obstante lo anterior, en virtud de que en X^B y X^D domina la composición del componente más pesado y del más ligero, respectivamente, las diferencias entre los valores

teóricamente dados y los que realmente podrían obtenerse son irrelevantes si en el proceso real es posible alcanzar, para esos componentes, los grados de pureza especificados de la manera propuesta.

Tomando en cuenta lo anterior, en un modelo de columna distinto al de la Figura 4.2 (en régimen estacionario), b^B , b^D , L^B y L^D en las ecuaciones (4.34) tampoco varían de forma significativa.

Estas consideraciones son las razones por las cuales abordamos el diseño de CDR-EFQ *híbridas* y de CDR-CC, a partir del diseño de columnas como la de la Figura 4.2; es decir, del modelo más sencillo o *Diseño Fundamental* según se vio en los Capítulos anteriores

Debido a lo anterior y a que la cantidad de *elemento* no varía aún cuando ocurren transformaciones químicas y estas pudieran no ser isomolares, para hallar la mejor correspondencia entre los productos especificados X^B y X^D del modelo de la Figura 4.2 y los productos de columnas *híbridas* o cinéticamente controladas (CC), definimos como parámetros comunes a todas ellas las cantidades de elemento que deben salir por fondo y destilado b^B y b^D .

Dicho de otra manera, para el diseño de columnas de DR *híbridas* (etapas reactivas y no reactivas) y de columnas CC, suponemos que la cantidad de elemento que sale por fondo y destilado en ellas es exactamente igual a lo que saldría de una columna de DR en EFQ *completa* (todas sus etapas son reactivas). Esto a su vez supone que todas ellas tendrían la misma producción (TP)

Es este el criterio central que guía las estrategias que hemos desarrollado, y en los Capítulos 5 y 6 se demuestra que, efectivamente, es un criterio válido y que las diferencias entre las composiciones molares de los productos en los distintos modelos de columna verdaderamente pueden ser insignificantes (lo mismo pasa con TP). Es decir, en todos los casos es posible satisfacer las especificaciones originales con buena aproximación.

En la Tabla 4.6 sintetizamos las tareas que comprende la realización del balance de materia basado en *elementos* que hemos descrito en este parágrafo.

Tabla 4.6. Balance de Materia Basado en *Elementos*

Paso	Tarea	Variables	Ecuaciones Involucradas
1	Especificar	$P, F^l, Z^{F,l}, F^v, Z^{F,v}, X^B, X^D$	
2	Evaluar	$W^{F,l}, W^{F,v}, W^B, W^D$	(4.27), (4.30)
3	Obtener	$b^{F,l}, b^{F,v}, b^F$	(4.29), (4.31)
4	Determinar	b^B, b^D	(4.32), (4.33)
5	Calcular	L^B, L^D, L^B_i, L^D_i	(4.34), (4.35)
6	Obtener	TP	(4.36)

4.3.3 Restricción de Flujo Interno de *Elemento* Constante

En destilación sin reacción es común y aceptable, para fines de diseño, suponer que los flujos molares internos son constantes. En DR esta suposición no es conveniente, particularmente si los cambios químicos son de estequiometría asimétrica, puesto que habría producción neta de moles en cada etapa reactiva.

Suponer flujos molares internos constantes, en DR significa además desconocer que:

- La entalpía de las corrientes líquidas depende de la temperatura y de las composiciones
- El calor de vaporización es dependiente de temperatura y composiciones
- Los calores de mezclado no siempre son despreciables
- El calor de reacción puede ser significativo

En el modelo basado en *elemento*, suponer flujos internos de *elemento* constantes (FIEC) significa también omitir los efectos caloríficos citados en cada etapa de la columna. No obstante, los flujos molares correspondientes no permanecen constantes, puesto que, de acuerdo con la ecuaciones (4.37), las composiciones molares de las corrientes líquida y vapor que salen de la etapa p (ver la Figura 4.2) son naturalmente distintas a las de cualquier otra etapa de la columna, y si las cantidades de elemento que constituyen esas corrientes (b_p^l y b_p^v) son constantes, sus flujos molares no pueden serlo.

$$b_p^l = L_p \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} x_{i,p} \quad b_p^v = V_p \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} y_{i,p} \quad (4.37)$$

La suposición de FIEC altera los perfiles de flujo y composición molares, así como los perfiles de generación de producto y de temperatura, pero no nos subordina a las limitaciones y dificultades que se presentan al modelar procesos de DR, cuando se suponen flujos internos molares constantes, especialmente en el caso de reacciones con estequiometría no simétrica.

Como se ha dicho antes, para el diseño de CDR-EFQ *completas*, hemos implementado los métodos de Ponchon-Savarit, McCabe-Thiele y Lewis-Matheson. A diferencia del primero de ellos, en los dos últimos no se consideran los efectos caloríficos mencionados. Esta circunstancia nos da oportunidad en el Capítulo siguiente de visualizar mejor los aspectos aquí descritos.

4.4 Ventajas del Enfoque de *Elemento*

A manera de síntesis de este Capítulo, a continuación se enlistan las ventajas que ofrece el enfoque de *elemento* para el estudio de procesos de DR.

- a. Los grados de libertad del sistema reactivo se reducen. Mezclas multicomponente pueden representarse con un número de *elementos* (M) menor al número de especies

- químicas presentes (NC), aun cuando se presente más de una reacción. La representación geométrica se vuelve más accesible
- b. Las fracciones de *elemento* (W_j) siempre suman la unidad y nunca adquieren valores negativos
 - c. Los *elementos* que representan a un sistema reactivo son invariantes. No importa si las reacciones implicadas tienen estequiometría simétrica o no.
 - d. El cálculo del equilibrio físico y químico se transforma en un cálculo análogo al del equilibrio de fases sin reacción
 - e. El balance de materia alrededor de una columna de DR basado en *elemento* proporciona criterios fundamentales para orientar el trabajo de diseño
 - f. El manejo de las corrientes internas de la columna en términos de *elemento* permite superar las limitaciones que implica la suposición de flujos molares constantes

5. DISEÑO DE COLUMNAS DE DR GOBERNADAS POR EL EQUILIBRIO FÍSICO Y QUÍMICO

5.1 Metodología de Diseño Empleada

En el Capítulo 2 se han expuesto los conceptos generales y la terminología comúnmente empleados en el estudio de procesos de destilación reactiva. En el Capítulo 4 hemos establecido las bases conceptuales de nuestro trabajo, cuya finalidad última es obtener diseños confiables y útiles de columnas de destilación reactiva. A partir del contenido del Capítulo 4 podemos señalar como rasgos esenciales de la metodología que proponemos los siguientes:

- Representación y visualización de los sistemas reactivos en forma de *elementos*
- Solución del equilibrio físico y químico en términos de *elementos*
- Construcción de un *Diseño Fundamental* de columna de DR basado en *elementos*
- Implementación sistemática de balances de materia en términos de *elementos*
- Adaptación de técnicas o procedimientos de diseño de destilación normal a la solución del modelo sencillo
- Desarrollo de estrategias (partiendo del *Diseño Fundamental*) para el diseño de columnas *híbridas* y controladas por cinética química

Como parte de este enfoque metodológico, el presente Capítulo trata, específicamente, acerca del diseño de columnas de destilación reactiva gobernadas por el equilibrio físico y químico (CDR-EFQ).

En primer lugar, abordamos el diseño de CDR-EFQ *completas* (*Diseño Fundamental*) es decir, columnas en las cuales todas las etapas son reactivas, excepto el condensador total. Para ello, algunas técnicas clásicas de diseño aplicadas a destilación normal (McCabe-Thiele, Ponchon-Savarit y Lewis-Matheson) son adaptadas a destilación con reacción empleando el concepto de *elemento*. Espinosa *et al.* (1993) y Lee *et al.* (2000, a, b, y c) han utilizado McCabe-Thiele y Ponchon-Savarit en destilación reactiva basados en el concepto molar tradicional, el cual limita su aplicación a sistemas de dos componentes. La adaptación de McCabe-Thiele a DR usando el concepto de *elemento* es una propuesta original de Pérez-Cisneros y Gani (1997) y Pérez-Cisneros *et al.* (1997-b) que aquí se desarrolla.

En segundo lugar y con base en el punto anterior, en este Capítulo se describe una estrategia simple y natural para la transformación de CDR-EFQ *completas* en CDR-EFQ *híbridas*.

Como culminación de esta metodología, en el Capítulo 6 describimos las técnicas y la estrategia que nos permite alcanzar diseños de columnas de DR controladas cinéticamente (CDR-CC) a partir del *Diseño Fundamental*.

Como se comentó en el apartado 4.1, nuestro estudio incluye sistemas binarios y ternarios en *elementos*. Para una mejor comprensión, su presentación la hacemos por separado. Los ejemplos que usamos han sido definidos en el Capítulo 4 y sus características generales se pueden apreciar en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Características Generales. Sistemas Estudiados

Sistema	NR	NC	F = M	Estequiometría	Inerte
1	1	3	2	Simétrica	No
2	1	3	2	Simétrica	No
3	1	3	2	No Simétrica	No
4	2	4	2	No Simétrica	No
5	1	4	3	No Simétrica	Si

5.2 Objetivos del Diseño

Para el diseño de cualquier CDR es necesario especificar en primer término la presión de trabajo, la o las alimentaciones (incluyendo su estado físico) y las composiciones de los productos que se desean obtener.

En el Capítulo 4 se ha discutido como establecer esas especificaciones en forma de *elemento*, y de que manera el balance alrededor de la columna en términos de *elemento* (Figura 4.2) nos proporciona información esencial para orientar el diseño de columnas menos simples que la CDR-EFQ *completa*, a saber:

- La cantidad de *elemento* saliendo por el fondo (b^B) y el domo de la columna (b^D)
- El número de moles saliendo por el fondo (L^B) y por el domo (L^D)
- Los moles generados en toda la columna (TP)

Con base en las especificaciones dadas, el trabajo de diseño de CDR debe servir para determinar:

- Número de etapas total (NS)
- Número de etapas reactivas (RS) (para el caso del *Diseño Fundamental*)
- Número de etapas reactivas y no reactivas (para el caso de CDR-EFQ *híbridas*)
- Holdup de cada etapa reactiva (en el caso de CDR-CC)
- La posición de la o las alimentaciones (FS)
- El reflujo necesario (RR)
- Los perfiles internos de temperatura, generación, flujos y composición

Los procedimientos que para diseño de CDR en equilibrio físico y químico hemos adaptado, han sido reportados por Sánchez-Daza *et al.* (2003).

Las especificaciones de diseño así como los modelos termodinámicos empleados para los ejemplos considerados se presentan en las Tablas 5.1-5.5

Tabla 5.1. Especificaciones de Diseño. Sistema 1

Modelos Ideales

P= 101.325 kPa

Componente	Alimentación	ZF	XB	XD
	Mol	Líquido		
2-Buteno	0	0	0.00018583	0.98003761
2-Penteno	100	1	0.01873662	0.01972277
3-Hexeno	0	0	0.98107755	0.00023963
Total	100	1	1	1

Elemento	Alimentación	WF	WB	WD
	Elemento	Líquido		
A	100	0.333333	0.2512	0.495
B	200	0.666667	0.7488	0.505
Total	300	1	1	1

Tabla 5.2. Especificaciones de Diseño. Sistema 2

Modelos NRTL-GI

P= 101.325 kPa

Componente	Alimentación	ZF	XB	XD
	Mol	Líquido		
Benceno	0	0	0.00002632	0.98066075
Tolueno	100	1	0.01932144	0.01931050
o-Xileno	0	0	0.98065225	0.00002875
Total	100	1	1	1

Elemento	Alimentación	WF	WB	WD
	Elemento	Líquido		
A	100	0.5	0.3355	0.981
B	100	0.5	0.6645	0.019
Total	200	1	1	1

Tabla 5.3. Especificaciones de Diseño. Sistema 3

Modelos NRTL-RK

P= 101.325 kPa

Componente	Alimentación	ZF1	XB	XD
	Mol	$\theta^v = 0.7590$		
Isobuteno	70.00	0.7	0.04270793	0.99396378
Metanol	30.00	0.3	0.04270793	0.00000010
MTBE		0	0.91458414	0.00603612
Total	100	1	1	1
Elemento	Alimentación	WF1	WB	WD
	Elemento			
A	24.09979	0.7	0.5	0.994
B	75.90021	0.3	0.5	0.006
Total	100	1	1	1

Tabla 5.4. Especificaciones de Diseño. Sistema 4

Modelos UNIFAC-GI

P= 101.325 kPa

Componente	Alimentación	ZF1	XB	XD
	Mol	$\theta^v = 0.14742$		
Formaldehído	60.0	0.6	0.00755693	0.98983631
Agua	40.0	0.4	0.80516234	0.00000232
Metilen-Glicol	0	0	0.13400763	0.00395383
di-oxi-Metilen-Glicol	0	0	0.05327310	0.00620755
Total	100	1	1	1
Elemento	Alimentación	WF1	WB	WD
	Elemento	Líquido-Vapor		
A	60.0	0.6	0.2	0.99
B	40.0	0.4	0.8	0.01
Total	100	1	1	1

Tabla 5.5. Especificaciones de Diseño. Sistema 5

Modelos NRTL-GI					
P= 1100 kPa					
Componente	Alimentación Mol	ZF1	ZF2	XB	XD
		Vapor	Líquido		
Isobuteno	35.0000	0.524552	0	0.11409788	0.13557087
Metanol	33.2764	0	1	0.19366245	0.00020769
1-buteno	31.7236	0.475448	0	0.04251505	0.84724838
MTBE		0	0	0.64972461	0.01697305
Total	100	1	1	1	1

Elemento	Alimentación Elemento	WF1	WF2	WB	WD
		Vapor			
A	35.0000	0.524552	0	0.46300000	0.14999800
B	33.2764	0	1	0.51122900	0.01689400
C	31.7236	0.475448	0	0.02577100	0.83310800
Total	100	1	1	1	1

5.3 Procedimientos de Diseño de CDR-EFQ Basados en *Elemento*

Dos técnicas clásicas de tipo gráfico para destilación binaria normal, han sido implementadas para el diseño de CDR-EFQ *completas* que contienen un sistema reactivo con solo dos *elementos*: McCabe-Thiele y Ponchon-Savarit (Henley, E. J. y Kenneth Staffin, H., 1963, Henley, E. J. y Seader, J. D., 1981). Como en destilación sin reacción, la visualización que ofrecen estos procedimientos facilita la interpretación de un proceso de destilación reactiva simple y la comprensión de la relación entre las variables que le caracterizan.

La adaptación de esas técnicas de diseño a DR toma como referencia el modelo basado en *elemento* de la Figura 4.2, así como las consideraciones descritas en el apartado 4.3.2. Adicionalmente, para la implementación del método de Ponchon-Savarit se incorporan los balances de energía en términos de *elemento*.

5.3.1 McCabe-Thiele (Sistemas Binarios)

El modelo de columna que aquí tratamos se sujeta a las siguientes consideraciones:

- i. La destilación reactiva ocurre en régimen estacionario
- ii. La columna cuenta con un reboiler y un condensador total
- iii. Todas las etapas son reactivas excepto el condensador total
- iv. El equilibrio físico como el equilibrio químico ocurren completamente
- v. Pueden existir una o dos alimentaciones (vapor y/o líquida)
- vi. No se incluyen efectos caloríficos
- vii. Flujos internos de *elemento* constantes
- viii. Las no idealidades de las fases líquida y vapor pueden ser incluidas

Los sistemas reactivos que pueden tratarse comprenden:

- Tres componentes o más
- Estequiometrías simétricas y asimétricas
- Varias reacciones a la vez

La técnica de diseño de McCabe-Thiele inicia con un balance de materia, en nuestro caso basado en *elementos*, como se explicó detalladamente en el apartado 4.3.2, y procede mediante balances de materia molares separados, para la secciones de rectificación (R) y agotamiento (S), fijando la etapa de alimentación (FS) en la intersección de las líneas que representan a ambas secciones. En términos de *elementos*, esos conceptos se expresan en las ecuaciones siguientes (como referencia ver Figura 4.2):

Sección de Agotamiento (S)

$$b_{p+1}^{l,S} = b_p^{v,S} + b^B \quad p = 1, 2, \dots, \text{FS} \quad (5.1)$$

$$b_{p+1}^{l,S} W_{j,p+1}^l = b_p^{v,S} W_{j,p}^v + b^B W_j^B \quad j = A, B \quad (5.2)$$

Sección de Rectificación (R)

$$b_p^{v,R} = b_{p+1}^{l,R} + b^D \quad p = \text{FS}+1, \dots, \text{NS} \quad (5.3)$$

$$b_p^{v,R} W_{j,p}^v = b_{p+1}^{l,R} W_{j,p+1}^l + b^D W_j^D \quad j = A, B \quad (5.4)$$

Aplicando la restricción de flujos internos de *elemento* constantes (FIEC) en cada sección, se obtiene:

$$W_{A,p+1}^l = \frac{b^{v,S}}{b^{l,S}} W_{A,p}^v + \frac{b^B}{b^{l,S}} W_A^B \quad (5.5)$$

$$W_{A,p+1}^l = \frac{b^{v,R}}{b^{l,R}} W_{A,p}^v - \frac{b^D}{b^{l,R}} W_A^D \quad (5.6)$$

Las ecuaciones (5.5) y (5.6) representan las líneas de operación de las secciones de agotamiento y rectificación, respectivamente, en un diagrama McCabe-Thiele (W_A^l vs W_A^v), pero ahora referido a una columna de DR modelada a través del concepto de *elemento*. La intersección de ambas líneas y la relación de reflujo (RR) se expresan como:

$$W_A^{l,I} = \frac{b^D W_A^D / b^{v,R} + b^B W_A^B / b^{v,S}}{b^{l,S} / b^{v,S} - b^{l,R} / b^{v,R}} \quad (5.7)$$

$$W_A^{v,I} = b^{l,R} W_A^{l,I} / b^{v,R} + b^D W_A^D / b^{v,R} \quad (5.8)$$

$$RR = \frac{b_{NS}^I}{b^D} \quad (5.9)$$

Con base en la última definición, los flujos internos de *elemento* constantes se determinan como sigue:

$$b^{I,R} = b_{NS}^I \quad b^{I,S} = b^{I,R} + b^{F,I} \quad (5.10)$$

$$b^{v,S} = b^{I,S} - b^B \quad b^{v,R} = b^{v,S} + b^{F,v} \quad (5.11)$$

En el Capítulo 4, han sido dadas las relaciones entre variables de *elemento* y variables molares así como la argumentación acerca de la invariabilidad de la cantidad de *elementos*.

Es necesario subrayar que para este caso, la alimentación es una mezcla de dos *elementos* (A y B), aunque las especies químicas por ellos representadas pueden ser 3 o más. Por otra parte, como práctica general, los componentes más volátiles son asociados al *elemento* A como el más volátil. De esta forma podemos considerar que la sección reactiva de agotamiento concentra el *elemento* menos volátil (B) en la corriente líquida, mientras que, la sección reactiva de rectificación, concentra al *elemento* más volátil (A) en la corriente vapor.

A continuación se presenta un algoritmo general para la aplicación del procedimiento McCabe-Thiele al diseño de CDR-EFQ *completas*, empleando el enfoque de *elemento* y en el Apéndice B se encuentra el diagrama de flujo correspondiente:

Algoritmo 5.1

- I. Establecer presión de trabajo (P) y modelos termodinámicos para líquido y vapor
- II. Construir curva de equilibrio físico y químico (Curva EFQ)
- III. Especificar $F^I, Z^{F,I}, F^v, Z^{F,v}, X^B, X^D$
- IV. Realizar balance de *elemento* alrededor de la columna (pasos 2-6 de la Tabla 4.6)
- V. Suponer un valor de RR
- VI. Evaluar flujos internos de *elemento* [ecuaciones (5.10) y (5.11)]
- VII. Determinar intersección entre líneas de operación [ecuaciones (5.7) y (5.8)]
- VIII. Trazar líneas de operación [ecuaciones (5.5) y (5.6)]
- IX. Inicializar el cálculo de etapas (Definiendo las siguientes variables: $p=1, W_p^I = W^B$, Línea = S)
- X. Obtener W_p^v y T_p mediante el cálculo del punto de burbuja reactivo
- XI. Si $W_{A,p}^v$ es menor que $W_A^{v,I}$ (intersección), evaluar $W_{A,p+1}^I$ para la sección de agotamiento [ecuación (5.5)] e ir a XIV
- XII. Si es $W_{A,p}^v$ es mayor o igual que $W_A^{v,I}$:
 - a) Si Línea = S, fijar la etapa de alimentación (FS = p), hacer Línea = R e ir a XIII
 - b) Si Línea = R, continuar

- XIII. Determinar $W_{A,p+1}^I$ para la sección de rectificación [ecuación (5.6)]
 XIV. Construir la etapa p
 XV. ¿Cómo es $W_{A,p}^V$ con respecto a W_A^D ?
 A. Si $W_{A,p}^V < W_A^D$, hacer $p=p+1$ y regresar a X
 B. Si $W_{A,p}^V > W_A^D$, regresar a V
 C. Si $W_{A,p}^V = W_A^D$ continuar
 XVI. Hacer $NS = p+1$ y calcular la temperatura del condensador total (T_{NS})
 XVII. Resultados: b^B , b^D , L^B , L^D , TP, NS, RR, FS, y perfiles internos de temperatura, generación, flujos y composición

Las Figuras 5.1, 5.5, 5.9 y 5.13 muestran los diagramas McCabe-Thiele en términos de *elemento*, que resultan de la aplicación del algoritmo arriba presentado, para los Sistemas 1-4 (binarios en *elemento*). En las Tablas 5.6, 5.8, 5.10 y 5.12 se pueden ver los resultados numéricos más importantes de cada caso y en las Tablas C-1 y C-2 del Apéndice C, el lector encontrará los resultados detallados correspondientes a la aplicación del presente Algoritmo al Sistema 1.

5.3.2 Procedimiento Ponchon-Savarit (Sistemas Binarios)

El modelo base para la implementación del Ponchon-Savarit es análogo al descrito en el párrafo anterior excepto en los incisos VI y VII, puesto que en este caso se incluyen los efectos caloríficos (suponiendo columna adiabática) y los flujos internos de *elemento* no son constantes.

Los balances de energía en términos de *elemento* pueden escribirse como sigue:

Alrededor de la columna

$$H^{b,F}b^F + q^{b,B}b^B + q^{b,D}b^D = H^{b,B}b^B + H^{b,D}b^D \quad (5.12)$$

Sección de Agotamiento (S)

$$H_{p+1}^{b,l}b_{p+1}^{l,S} = H_p^{b,v}b_p^{v,S} + (H^{b,B} - q^{b,B})b^B \quad (5.13)$$

Sección de Rectificación (R)

$$H_p^{b,v}b_p^{v,R} = H_{p+1}^{b,l}b_{p+1}^{l,R} + (H^{b,D} - q^{b,D})b^D \quad (5.14)$$

En estas expresiones $q^{b,B}$ y $q^{b,D}$ representan las cargas de energía que se manejan en reboiler y condensador, por unidad de *elemento* abandonando la columna desde cada uno de esos equipos, respectivamente. Por otra parte, las relaciones entre las entalpías basadas en *elemento* ($H^{b,l}$, $H^{b,v}$), y las entalpías molares (H^l , H^v) son dadas por:

$$H^{b,l} = \frac{H^l}{\sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^M A_{j,i} x_i} \quad (5.15)$$

$$H^{b,v} = \frac{H^v}{\sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^M A_{j,i} y_i} \quad (5.16)$$

Debe hacerse notar que el calor de reacción está implícitamente tomado en cuenta, a través del estado de referencia considerado al evaluar las entalpías molares.

A partir de un balance de energía alrededor de cualquier etapa, puede proponerse el cambio en el flujo de *elemento* para la fase vapor:

$$b_p^v - b_{p+1}^v = \frac{b_{p+1}^v (H_{p+1}^{b,v} - H_p^{b,v}) - b_p^l (H_p^{b,l} - H_{p-1}^{b,l})}{(H_p^{b,v} - H_{p-1}^{b,l})} \quad (5.17)$$

Esta relación nos permite visualizar las condiciones implicadas en la suposición de flujos internos de *elemento* constantes ($b_p^v - b_{p+1}^v = 0$).

Condición 1: $H^{b,v} = \text{constante}$ $H^{b,l} = \text{constante}$

Condición 2: $\frac{(H_{p+1}^{b,v} - H_p^{b,v})}{(H_p^{b,l} - H_{p-1}^{b,l})} = \frac{b_p^l}{b_{p+1}^v} = \text{constante}$

De la condición 2 se desprende que si b_{p+1}^v es constante, b_p^l también debe serlo. La condición 1 indica que:

- Los calores de vaporización de los *elementos* presentes deben ser idénticos
- Las contribuciones de calor sensible debidas a los cambios de temperatura de etapa a etapa son insignificantes
- Los efectos caloríficos por mezclado no son de importancia
- El calor de reacción es despreciable

Tales son las implicaciones cuando se trabaja con flujos internos de *elemento* constantes, como fue propuesto para el procedimiento McCabe-Thiele.

Para la implementación del Ponchon-Savarit a sistemas reactivos es necesario construir un diagrama de composición-entalpía basado en *elemento*, mediante el cálculo sucesivo de puntos de burbuja reactivos y de la entalpía de *elemento* correspondiente. Las curvas resultantes son:

$$H_{EFQ}^{b,v} = f(W_{A,EFQ}^v) \quad (5.18)$$

$$H_{EFQ}^{b,l} = f(W_{A,EFQ}^l) \quad (5.19)$$

Dado que la técnica de Ponchon-Savarit procede por secciones, como el McCabe-Thiele, combinando las ecuaciones de balance de materia total alrededor de la columna [ecuaciones (4.32), y (4.33)], las relaciones (5.1)-(5-4) y las ecuaciones (5.12)-(5.14), podemos obtener las líneas de operación y otras relaciones necesarias todas basadas en el concepto de *elemento*, para implementar el diagrama correspondiente:

Sección de Agotamiento (S)

$$H_{p+1}^{b,l} = \Delta B + (\Delta B - H_p^{b,v}) \frac{W_{A,p+1}^l - W_A^B}{W_A^B - W_{A,p}^v} \quad (5.20)$$

$$b_p^{v,S} = \frac{W_{A,p+1}^l - W_A^B}{W_{A,p}^v - W_{A,p+1}^l} b^B \quad (5.21)$$

Sección de Rectificación (R)

$$H_{p+1}^{b,l} = \Delta D + (\Delta D - H_p^{b,v}) \frac{W_{A,p+1}^l - W_A^D}{W_A^D - W_p^v} \quad (5.22)$$

$$b_p^{v,R} = \frac{W_A^D - W_{A,p+1}^l}{W_{A,p}^v - W_{A,p+1}^l} b^D \quad (5-23)$$

Balance de Energía Total (T)

$$H^{b,T} = \Delta D + (\Delta B - \Delta D) \frac{W_A^D - W_A^B}{W_A^D - W_A^B} \quad (5.24)$$

Condensador $\Delta D = H_N^{b,v} + (H_N^{b,v} - H^{b,D})RR \quad (5.25)$

Reboiler $\Delta B = H^{b,F} - \frac{b^D}{b^B} (\Delta D - H^{b,F}) \quad (5.26)$

En donde $\Delta D = H^{b,D} - q^{b,D} \quad \Delta B = H^{b,B} - q^{b,B} \quad (5.27)$

Con base en las ecuaciones (5.18)-(5.27) se desarrolla el diseño de CDR-EFQ para sistemas reactivos binarios en *elementos* considerando los efectos caloríficos, de acuerdo con el diagrama de flujo en el Apéndice B y el algoritmo general siguiente:

Algoritmo 5.2

- I. Establecer presión de trabajo (P) y modelos termodinámicos para líquido y vapor
- II. Construir curvas entalpía-composición en EFQ [Relaciones (5.18) y (5.19)]
- III. Especificar $F^l, Z^{F,l}, F^v, Z^{F,v}, X^B, X^D$
- IV. Realizar balance de *elemento* alrededor de la columna (pasos 2-6 de la Tabla 4.6)
- V. Suponer un valor de RR
- VI. Calcular ΔD y ΔB [ecuaciones (5.25) y (5.26)]
- VII. Trazar línea de balance total (5.24)
- VIII. Localizar intersección entre línea de balance total y línea de equilibrio del vapor:
 $W^{v,l}_A = H^{b,v}_{EFQ} \cap H^{b,T}$ [relaciones (5.18) y (5.24)]
- IX. Inicializar el cálculo de etapas ($p=1, W^l_p = W^B, \text{Línea} = S$)
- X. Obtener W^v_p y T_p mediante el cálculo del punto de burbuja reactivo
- XI. Evaluar $H^{b,v}_p$ y $H^{b,l}_p$
- XII. Si $W^{v,l}_{A,p}$ es menor que $W^{v,l}_A$ (intersección), evaluar W^{l}_{p+1} para la sección de agotamiento [intersección entre (5.20) y (5.19)], calcular $b^{v,S}_p$ y $b^{l,S}_{p+1}$ [ecuaciones (5.21) y (5.2)] e ir a XV
- XIII. Si es $W^{v,l}_{A,p}$ es mayor o igual que $W^{v,l}_A$:
 - a) Si Línea = S, fijar la etapa de alimentación (FS = p), hacer Línea = R e ir a XIV
 - b) Si Línea = R, continuar
- XIV. Determinar $W^{l}_{A,p+1}$ para la sección de rectificación [intersección entre (5.22) y (5.19)], calcular $b^{v,R}_p$ y $b^{l,R}_{p+1}$ [ecuaciones (5.23) y (5.4)]
- XV. Construir etapa p
- XVI. ¿Cómo es $W^{v,l}_{A,p}$ con respecto a W^D_A ?
 - A) Si $W^{v,l}_{A,p} < W^D_A$, hacer $p=p+1$ y regresar a X
 - B) Si $W^{v,l}_{A,p} > W^D_A$, regresar a V
 - C) Si $W^{v,l}_{A,p} = W^D_A$ continuar
- XVII. Hacer $NS = p+1$ y calcular la temperatura del condensador total (T_{NS})
- XVIII. Resultados: $b^B, b^D, L^B, L^D, TP, NS, RR, FS$, y perfiles internos de temperatura, generación, flujos material y composición

Las Figuras 5.2, 5.6, 5.10 y 5.15 muestran los diagramas Ponchon-Savarit basados en *elemento* que resultan de la aplicación del Algoritmo 2 a los Sistemas 1-4, y en las Tablas 5.6, 5.8, 5.10 y 5.12 se encuentran los resultados numéricos más importantes. En el Apéndice C se presentan los resultados numéricos detallados para el Sistema 1 (Tablas C-3 a C-5).

5.3.3 Procedimiento Lewis-Matheson (Sistemas Binarios o Mayores)

Es importante enfatizar que los procedimientos anteriores solo pueden ser empleados para sistemas binarios en *elemento*, si bien, como se muestra en la Tabla 4.5 estos pueden incluir mezclas con 3 o más componentes. Sin embargo, muchos sistemas multicomponente

necesitan ser representados por 3 o más *elementos* y, para estos casos, las técnicas descritas hasta aquí ya no pueden ser utilizadas.

En el presente trabajo el procedimiento de Lewis-Matheson (1932) originalmente aplicado a destilación sin reacción de sistemas multicomponente, ha sido adaptado para el estudio de sistemas reactivos que pueden ser representados con 2 o más *elementos*.

A diferencia de McCabe-Thiele, originalmente tanto Lewis-Matheson como Ponchon-Savarit fueron implementados bi-direccionalmente; es decir, dadas las especificaciones de diseño, los cálculos procedían alternativamente desde los extremos de la columna hacia el centro, variando la relación de reflujo hasta determinar la posición apropiada de la alimentación. Para ello debieron usar cálculos de puntos de rocío y de puntos de burbuja.

Como en el Algoritmo 2 quedó establecido, la adaptación que aquí se hace de ambos procedimientos (Lewis-Matheson y Ponchon-Savarit) procede solo en una dirección, desde el fondo (etapa 1) hacia el domo de la columna, cambiando la relación de reflujo hasta que el balance de materia se cumple, empleando solamente cálculos de punto de burbuja reactivos (al igual que con McCabe-Thiele).

En las técnicas McCabe-Thiele y Ponchon-Savarit, por su naturaleza gráfica, la colocación de la alimentación es sencilla y directa (intersección de las líneas de operación en el primer caso, e intersección entre línea de balance total y curva del vapor, en el segundo). En el caso de Lewis-Matheson, la ubicación de la alimentación requiere de algunas pruebas previas.

El modelo de columna que se diseña con Lewis-Matheson es el mismo que se describe en el apartado 5.3.1 para McCabe-Thiele pero los cálculos ahora proceden mediante balances de materia (en forma de *elemento*) etapa por etapa, es decir, no se requiere determinar líneas de operación. Para iniciar la técnica, realizado el balance de *elemento* alrededor de la columna descrito en el apartado 4.3.2, se tienen las ecuaciones siguientes.

$$\text{De la ecuación (5.9)} \quad b_{NS}^{l,R} = b^D(RR) \quad (5.28)$$

$$b^{l,S} = b^{l,R} + b^{F,l} \quad b^{v,S} = b_1^v = b^{l,S} - b^B \quad b_1^l = b^B \quad (5.29)$$

Los balances etapa-etapa se efectúan mediante las ecuaciones:

$$b_{p+1}^l = b_p^v + b_p^l - b_{p-1}^v - b_p^{F,l} - b_p^{F,v} \quad p = 1, 2, \dots, NS \quad (5.30)$$

$$b_{p+1}^l W_{j,p+1}^l = b_p^v W_{j,p}^v + b_p^l W_{j,p}^l - b_{p-1}^v W_{j,p-1}^v - b_p^{F,l} W_{j,p}^{F,l} - b_p^{F,v} W_{j,p}^{F,v} \quad (5.31)$$

$$b_{p+1}^v = b_p^v + b_{p+1}^{F,v} \quad (5.32)$$

Como en los casos anteriores, aquí presentamos el algoritmo y en el Apéndice B se encuentra el diagrama de flujo correspondientes al procedimiento Lewis-Matheson basado en *elemento*.

Algoritmo 5.3

- I. Establecer presión de trabajo (P) y modelos termodinámicos para líquido y vapor
- II. Especificar $F^l, Z^{F,l}, F^v, Z^{F,v}, X^B, X^D$
- III. Realizar balance de *elemento* alrededor de la columna (pasos 2-6 de la Tabla 4.6)
- IV. Fijar Etapas de Alimentación (FS1 Y FS2) y un valor de RR
- V. Determinar b^v_1 y b^l_1 [ecuaciones (5.28) y (5.29)]
- VI. Inicializar el cálculo de etapas ($p=1, W^l_p = W^B$)
- VII. Obtener W^v_p y T_p mediante el cálculo del punto de burbuja reactivo
- VIII. Evaluar $b^l_{p+1}, W^l_{p+1}, b^v_{p+1}$ [ecuaciones (5.30)-(5.32)]
- IX. ¿Cómo es $W^v_{A,p}$ con respecto a W^D_A ?
 - A. Si $W^v_{A,p} < W^D_A$, hacer $p=p+1$ y regresar a VII
 - B. Si $W^v_{A,p} > W^D_A$, regresar a IV
 - C. Si $W^v_{A,p} = W^D_A$ continuar (se satisface el balance de materia)
- X. Hacer $NS = p+1$ y calcular la temperatura del condensador total (T_{NS})
- XI. Resultados: $b^B, b^D, L^B, L^D, TP, NS, RR, FS$, y perfiles internos de temperatura, generación, flujos de material y composición

Si bien los sistemas binarios en *elemento* estudiados por medio de técnicas gráficas, pueden ser solucionados por este procedimiento, para demostrar su utilidad se ha desarrollado como ejemplo el tratamiento del Sistema 5, el cual es ternario en *elemento* pero además comprende una reacción no equimolar y la presencia de un componente inerte. Las dificultades que un sistema con estas características presenta para el diseño, a través de balances molares, fueron puestas de relieve por Espinosa *et al.* (1995-a, 1995-b y 1996).

La Figura 5.19 contiene los resultados de la aplicación del Algoritmo 3 al Sistema 5, en forma de un diagrama ternario de *elemento*, y la Tabla 5.13 exhibe los resultados numéricos más importantes para este caso. Además, las Tablas C-6 a C-10 en el Apéndice C contienen los resultados numéricos detallados correspondientes.

5.4 Estrategia de Diseño de CDR-EFQ Híbridas

Como se afirmó en el Capítulo 2 (Figuras 2.1 y 2.2) una CDR-EFQ *híbrida* consta de una sección o zona de etapas reactivas (equilibrio físico y químico) y al menos otra de etapas no reactivas (equilibrio físico exclusivamente). Las secciones no reactivas tienen la función de purificar los productos y retornar los reactivos a la zona reactiva para su consumo. Desde un punto de vista práctico tal configuración es necesaria por razones económicas, puesto que las etapas reactivas (a diferencia de las no reactivas) normalmente alojan al catalizador, y requieren de un arreglo físico especial. Si la columna de DR es empacada, las diferencias se establecen entre los costos de un empaque con catalizador y un empaque o etapas normalmente empleados en destilación sin reacción.

Desde el punto de vista termodinámico, resulta impropio colocar etapas reactivas en regiones de la columna donde las condiciones no son favorables para el cambio químico; es decir, donde la generación del producto deseado es insignificante o negativa (ver Figuras 5.14-5.17). Cuando un sistema reactivo presenta azeótropos o puntos de pliegue ("pinch") reactivos, son necesarias secciones de destilación no reactiva para destruir los azeótropos, como en la producción de metil-acetato via DR (sección de extracción en Figura 2.2 que libera al producto de sus azeótropos con agua y metanol respectivamente), o para incrementar la pureza del producto (sección de agotamiento en Figura 2.1 o sección de rectificación en Figura 2.2).

En términos de diseño las necesidades mencionadas en el párrafo anterior pueden detectarse y ser resueltas, si se cuenta con un *Diseño Fundamental* que las ponga en evidencia. El diseño de CDR-EFQ *completas* tratado en los párrafos anteriores cumple tal función; es decir, una vez desarrollado el diseño de una CDR-EFQ *completa*, la observación y análisis de sus resultados propician la adopción de una estrategia que conduce a la ubicación apropiada de zonas reactivas y no reactivas. Lo anterior significa localizar la región de columna con las mejores condiciones termodinámicas para la realización de las transformaciones químicas y definir las secciones no reactivas necesarias que cubran los requerimientos de pureza de producto deseada.

La estrategia o *el como* pasar de un *Diseño Fundamental* (CDR-EFQ *completa*) a una CDR-EFQ *híbrida*, depende de la naturaleza termodinámica específica de cada sistema, pero los criterios básicos son los siguientes:

- a) Sustituir una etapa reactiva por una no reactiva cuando la generación del producto deseado en esa etapa sea insignificante o negativa
- b) Si un punto de pliegue ("pinch") impide la obtención de un producto puro (ver Figura 5.18), diseñar una sección no reactiva que separe al producto de los reactivos
- c) Si el producto deseado forma azeótropos con reactivos o productos, pueden intentarse distintas soluciones: una sección con funciones de extracción podría destruir los azeótropos; cambiar la presión de la columna o solo en una región no reactiva para modificar favorablemente la composición de los azeótropos; o simplemente adicionar al proceso de DR un paso de purificación independiente
- d) La aplicación de cualquiera de estos criterios implica un ajuste en algunos parámetros de diseño de la CDR-EFQ *completa*; no obstante, los objetivos específicos del diseño no pueden ser alterados, por ello es indispensable imponer como inamovibles algunos de esos parámetros
- e) En consonancia con el enfoque de diseño basado en *elemento*, y con el planteamiento metodológico expresado en el apartado 5.1, a través de los ejemplos que se presentan en el apartado siguiente demostramos que la transformación de un *Diseño Fundamental* (CDR-EFQ *completa*) en una CDR-EFQ *híbrida* equivalente, se puede lograr respetando el balance de *elemento* original (pasos 2-6 de la Tabla 4.6) y ajustando la relación de reflujo (RR)

5.5 Descripción y Análisis de Resultados

En el Capítulo 4 (apartado 4.1) se han presentado y definido en términos de *elemento*, los sistemas reactivos que elegimos como ejemplos para la aplicación de nuestras propuestas, y en el Apéndice A se encuentra la información acerca de las características generales de dichos sistemas. En las Tablas 5.1-5.5 se presentan las especificaciones de diseño seleccionadas para cada sistema, y en el apartado 4.3 (Capítulo 4) se explican los criterios para la definición de tales especificaciones.

Excepto para el Sistema 4 (producción de Metilen-Glicol), la información termodinámica empleada en las técnicas de diseño descritas en este Capítulo (propiedades físicas y parámetros de modelos) ha sido tomada de los bancos de datos de ASPEN-PLUS 10.1. Para el cálculo de presión vapor, capacidades caloríficas y entalpía de vaporización se ocuparon las ecuaciones DIPPR (Design Institute for Physical Properties) presentes en el mismo simulador.

Para el Sistema 4, como se explica en el Apéndice A, debieron de emplearse la información y los modelos de Albert *et al.* (1996).

Para una clara comprensión de los párrafos que siguen, es necesario enfatizar que:

- Un *Diseños Fundamental* es una CDR-EFQ *completa* obtenida con alguno de los procedimientos de diseño descritos en los párrafos anteriores
- La verificación del *Diseño Fundamental* se efectúa mediante simulación rigurosa, la cual debe satisfacer el balance de *elemento* (pasos 2-6 de la Tabla 4.6), empleando la relación de reflujo (RR) como variable de ajuste
- Los pasos subsiguientes de diseño que conducen a una CDR-EFQ *híbrida* equivalente, se llevan a cabo a partir de la columna simulada
- En todos los casos, la ubicación de la etapa de alimentación en las simulaciones corresponde a la posición óptima
- Debe recordarse también, que en todos los diagramas basados en *elemento*, la ubicación de los componentes se da con base en su composición de *elemento*, tal como se explica al final del apartado 4.2 (Capítulo 4).

5.5.1 Sistemas Binarios

Sistema 1. Metátesis de Penteno. Los componentes de esta mezcla presentan un comportamiento termodinámico sencillo debido a la semejanza entre sus moléculas, por ejemplo, no forman azeótropos y su curva de EFQ (Figura 5.1) exhibe una regularidad análoga a la de los sistemas ideales en destilación normal. Por otra parte, la reacción es solo ligeramente exotérmica (ver Apéndice A). De acuerdo con las especificaciones de la Tabla

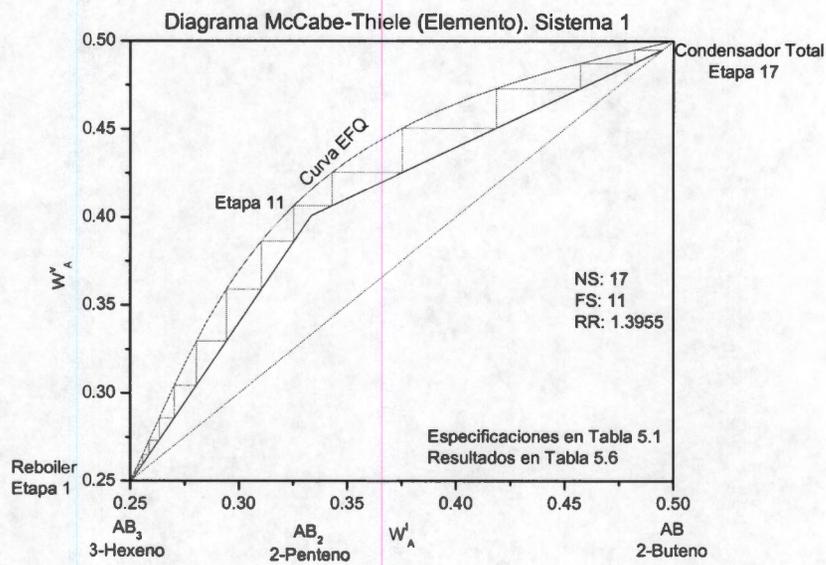


Figura 5.1. Diagrama McCabe-Thiele Basado en Elemento. Sistema 1

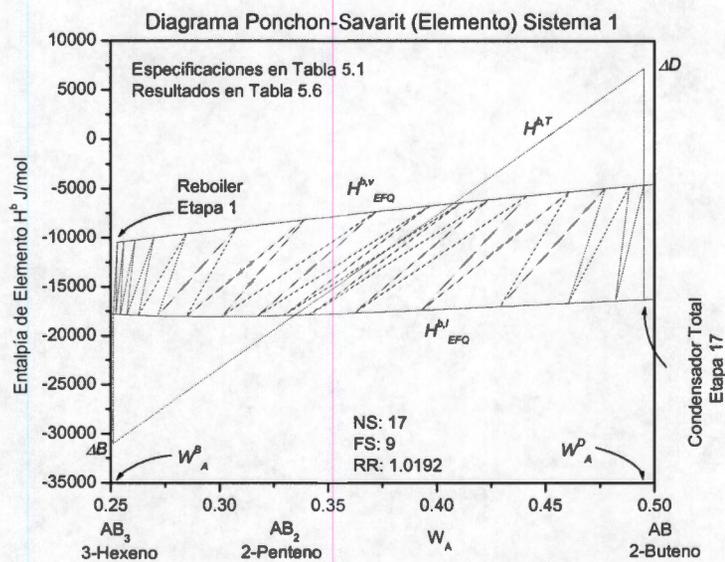


Figura 5.2. Diagrama Ponchon-Savarit Basado en Elemento. Sistema 1

Tabla 5.6. Diseño y Verificación. CDR-EFQ. Sistema 1
Columna Completa (17 Etapas)

Variable	Mccabe-Thiele Diseño	Ponchon-Savarit Diseño	ASPEN Simulación
NS	17	17	17
RS	16 (1-16)	16 (1-16)	16 (1-16)
FS	11	9	10
RR	1.3955	1.0192	1.124885
b ^B	198.93359	198.93359	198.93359
b ^D	101.0664	101.0664	101.0664
L ^B	49.97212	49.97212	49.97212
L ^D	50.02788	50.02788	50.02788
TP	49.04	49.04	49.04
X %	98.08	98.08	98.08
XB(1)	0.00018583	0.00018583	0.00018579
XB(2)	0.01873662	0.01873662	0.01873672
XB(3)	0.98107755	0.98107755	0.98107748
XD(1)	0.98003761	0.98003761	0.98006597
XD(2)	0.01972277	0.01972277	0.01966642
XD(3)	0.00023963	0.00023963	0.00026760

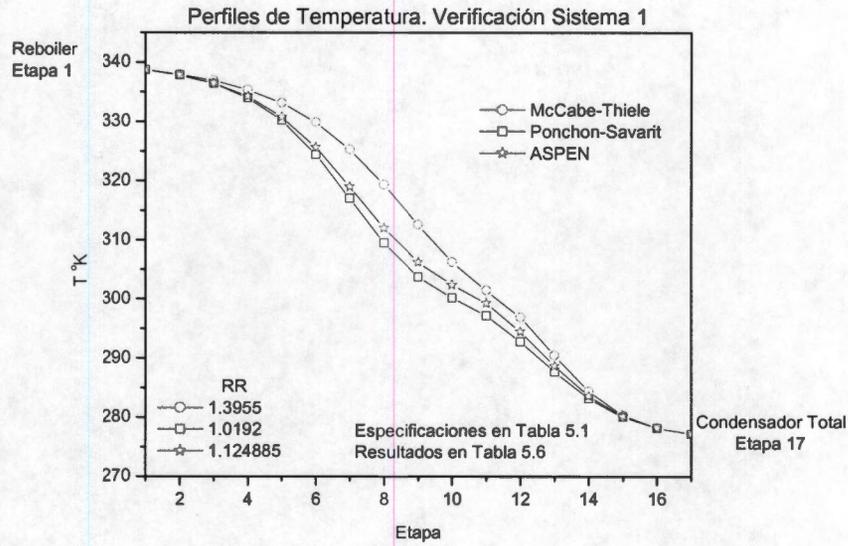


Figura 5.3. Perfiles de Temperatura. Verificación Sistema 1

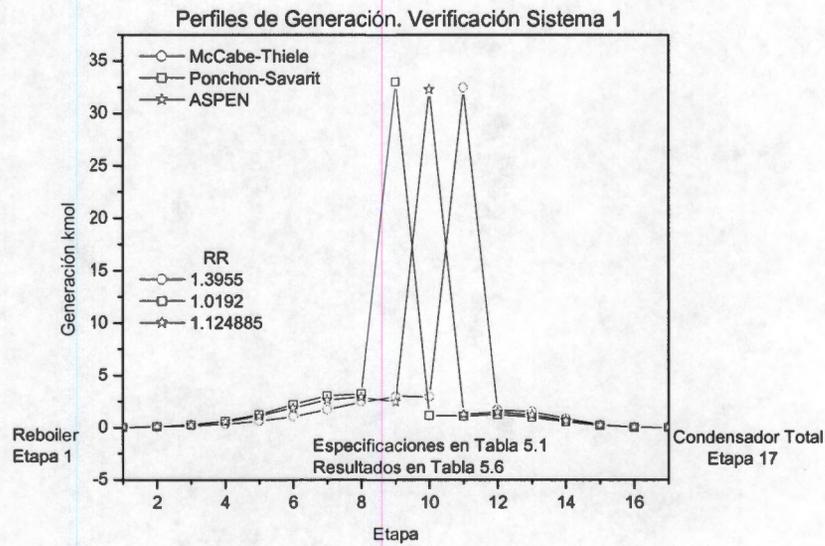


Figura 5.4. Perfiles de Generación. Verificación Sistema 1

Tabla 5.7. Perfiles de Generación.
Diseño de CDR-EFQ Híbrida: Sistema 1
 Columna con 17 Etapas
 $b^B = 198.93359$ $L^B = 49.97212$ $FS = 10$

Etapa	CDR-EFQ Completa	CDR-EFQ Híbrida-1	CDR-EFQ Híbrida-2
	Generación kmol	Generación kmol	Generación kmol
17	0	0	0
16	0.03075044	0	0
15	0.21293968	0.23828857	0
14	0.64191159	0.64014459	0
13	1.21254517	1.21586043	1.86159905
12	1.49018103	1.49990777	1.57216156
11	1.26903489	1.27981927	1.43438944
10	32.2952516	32.328335	32.5221087
9	2.47669189	2.51137948	2.71804809
8	2.91315488	2.92580387	3.010375
7	2.63812165	2.6227539	2.55436347
6	1.88189115	1.8538036	1.71547658
5	1.10090558	1.07574311	1.63484626
4	0.54501291	0.52859141	0
3	0.23107458	0.3132383	0
2	0.08085967	0	0
1	0.01958152	0	0
TP	49.04	49.033	49.023
RS	16 (1-16)	13 (3-15)	9 (5-13)
RR	1.124885	1.129406	1.17046

5.1, el objetivo del diseño para este sistema es obtener productos con una pureza mínima de 98 %.

Las Figuras 5.1 y 5.2 muestran gráficamente los resultados de la aplicación de los procedimientos McCabe-Thiele y Ponchon-Savarit para una CDR-EFQ *completa* constituida de 17 etapas. En la Figura 5.2 se aprecia una constancia aproximada en la entalpía de la fase líquida y una variación ligera para la fase vapor debida a la dependencia del calor de vaporización con respecto de temperatura y composición.

En la Tabla 5.6 se presenta la información relevante de ambos diseños confrontada con la simulación de dicha columna. Las diferencias se refieren a la razón de reflujo (RR) y a la ubicación de la etapa de alimentación (FS) y ambas se originan en:

- A) La consideración o no de los efectos caloríficos (entre los procedimientos de diseño), y
- B) La forma en que se solucionan las ecuaciones de cada modelo (simultáneamente en el caso de la simulación y por secciones en las técnicas de diseño en cuestión)

Estas observaciones se aplican a todos los ejemplos tratados.

Aún con las diferencias señaladas, el balance de *elemento* (pasos 2-6 de la Tabla 4.6) como se ha propuesto se cumple en todos los casos y los productos son idénticos, no obstante que, en los perfiles de temperatura y de generación correspondientes (Figuras 5.3 y 5.4), pueden apreciarse ligeras diferencias. La Figura 5.4 permite observar que la generación de productos se concentra alrededor de la etapa de alimentación, y que es insignificante en los extremos de la columna.

En virtud de la sencillez del sistema, la transformación de esta CDR-EFQ *completa* en CDR-EFQ *híbrida* se realiza implementando el criterio estratégico "a" (apartado 5.4), mediante un ajuste de la relación de reflujo (RR) para hacer cumplir el balance de *elemento* (criterio "e" del apartado 5.4)

En la Tabla 5.7 se muestran los perfiles de generación para la CDR-EFQ *completa* y dos opciones de CDR-EFQ *híbrida*; en los tres casos se satisface el balance de *elemento* original y difieren en el número de etapas reactivas (RS) y ligeramente en RR. Aun cuando otras configuraciones con menor número de etapas reactivas son posibles, la configuración *híbrida* 2 parece más conveniente (9 etapas reactivas y 4 etapas no reactivas en cada una de las secciones de agotamiento y rectificación) debido a que, a partir de 12 etapas reactivas, el valor de RR (y el consumo de energía por consiguiente) inicia un crecimiento exponencial. La mejor decisión sin embargo, es materia de optimización, cuestión que no ha sido abordada en este trabajo.

Sistema 2. Trans-Alquilación de Tolueno. A diferencia de la metátesis del penteno (Sistema 1), la trans-alquilación del tolueno, sin considerar reacciones colaterales posibles, es una reacción ligeramente endotérmica (ver Apéndice A). Como el Sistema 1, su comportamiento termodinámico no muestra la existencia de azeótropos o puntos "pinch";

Tabla 5.8. Diseño y Verificación. CDR-EFQ. Sistema 2
Columna Completa (20 Etapas)

Variable	Mccabe-Thiele Diseño	Ponchon-Savarit Diseño	ASPEN Simulación
NS	20	20	20
RS	19 (1-19)	19 (1-19)	19 (1-19)
FS	12	11	11
RR	6.915	3.74469	3.62449
b ^B	149.03175	149.03175	149.03175
b ^D	50.968242	50.968242	50.968242
L ^B	50	50	50
L ^D	50	50	50
TP	49.034	49.034	49.034
X %	98.068	98.068	98.068
XB(1)	0.00002632	0.00002632	2.8507e-05
XB(2)	0.01932144	0.01932144	0.01931713
XB(3)	0.98065225	0.98065225	0.98065436
XD(1)	0.98066075	0.98066075	0.98065527
XD(2)	0.01931050	0.01931050	0.01932141
XD(3)	0.00002875	0.00002875	2.3307e-05

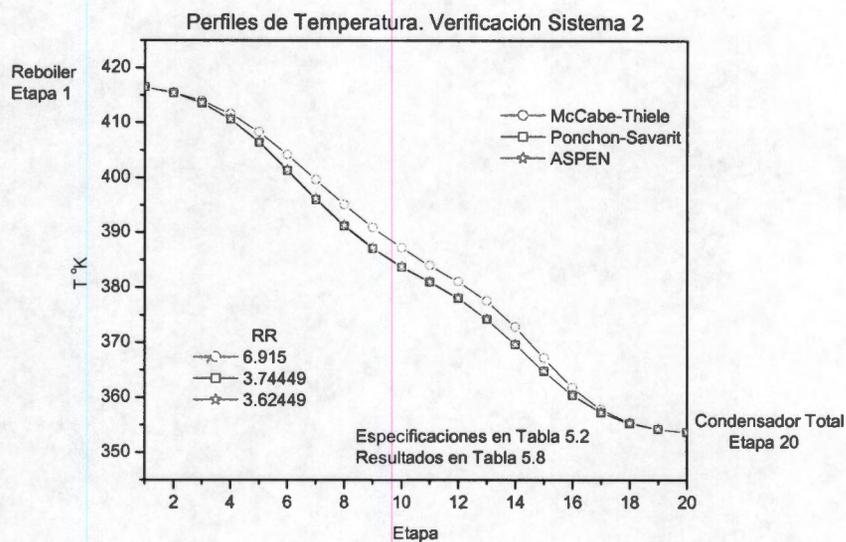


Figura 5.7. Perfiles de Temperatura. Verificación Sistema 2

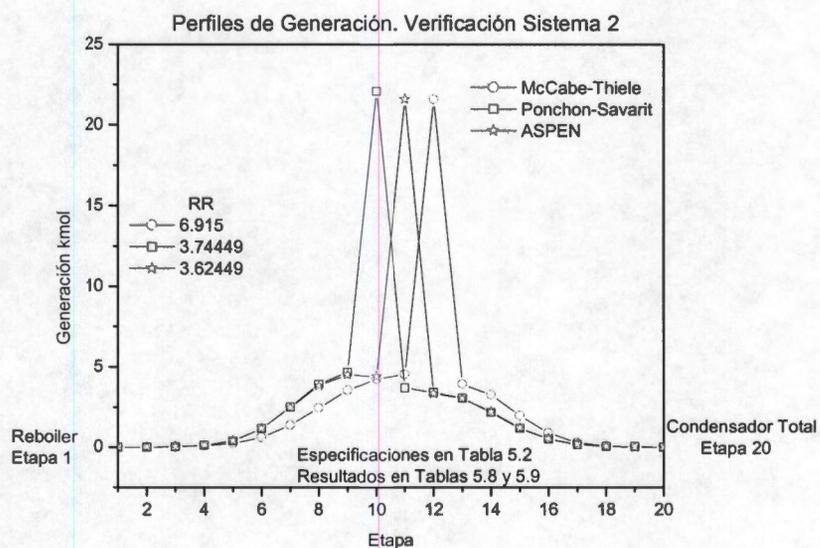


Figura 5.8. Perfiles de Generación. Verificación Sistema 2

Tabla 5.9. Perfiles de Generación.
Diseño de CDR-EFQ Híbrida: Sistema 2
 Columna con 20 Etapas
 $b^B = 149.03175$ $L^B = 50$ $FS = 11$

Etapa	CDR-EFQ	CDR-EFQ	CDR-EFQ
	Completa	Híbrida-1	Híbrida-2
	Generación kmol	Generación kmol	Generación kmol
20	0	0	0
19	0.01088839	0	0
18	0.04624874	0	0
17	0.17256827	0	0
16	0.51555936	0.72301721	0
15	1.20819089	1.18689603	1.85314016
14	2.184983	2.16442183	2.1422339
13	3.04152802	3.03678502	3.04245646
12	3.34420579	3.36006479	3.39874728
11	21.5968231	21.602274	21.645099
10	4.41485327	4.42991703	4.47880807
9	4.50377887	4.51925501	4.54943111
8	3.81468716	3.82632426	3.82201393
7	2.46649854	2.47163721	2.44075569
6	1.15725374	1.15782617	1.65990699
5	0.40604442	0.40544998	0
4	0.11697714	0.14920138	0
3	0.02883859	0	0
2	0.00504529	0	0
1	-0.0009364	0	0
TP	49.034	49.033	49.033
RS	19 (1-19)	13 (4-16)	10 (6-15)
RR	3.62449	3.634278	3.65878

sin embargo, comparando sus curvas de EFQ (Figuras 5.1 y 5.5) se observa que la del Sistema 2 se ciñe notablemente a la diagonal, situación que impone la necesidad de un número de etapas mayor para la separación reactiva. La Figura 5.5, no obstante, también sugiere la posibilidad de obtener productos de alta pureza. Las especificaciones para este caso (Tabla 5.2) proponen alcanzar una conversión mínima de 98 %.

Las Figuras 5.5 y 5.6 muestran los diseños McCabe-Thiele y Ponchon-Savarit de una CDR-EFQ *completa* de 20 etapas y la Tabla 5.8 contiene sus resultados numéricos, junto con los de la simulación correspondiente. La Figura 5.6 evidencia efectos caloríficos mayores a los del Sistema 1, aunque con una variación uniforme y de la misma magnitud en ambas fases, ambos hechos expresan la dependencia de la entalpía de la fase líquida respecto de temperatura y composición y la aproximada independencia del calor de vaporización en relación a las mismas variables.

En la Tabla 5.8 pueden verse nuevamente diferencias en los valores de RR y en la ubicación de la alimentación, pero idénticos balances de *elemento* y productos. Las diferencias se fundan en las consideraciones "A" y "B" establecidas para el Sistema 1.

La comparación de perfiles de temperatura (Figura 5.7) muestra diferencias insignificantes para este caso, en virtud del casi nulo efecto calorífico de la reacción y por las menores diferencias de temperatura de etapa a etapa con respecto al Sistema 1. La Figura 5.8 indica que la generación de producto, ocurre en proporción mayor en la etapa de alimentación, pero ahora se distribuye a lo largo de uno y otro lado de ella; lo anterior define la región termodinámicamente propicia para la reacción con mayor claridad, que en el caso del Sistema 1.

Aplicando los criterios "a" y "e" dados en el apartado 5.4, es posible transformar el *Diseño Fundamental* (CDR-EFQ *completa*) en una CDR-EFQ híbrida. La Tabla 5.9 exhibe los perfiles de generación para la CDR-EFQ *completa*, y dos opciones de CDR-EFQ *híbrida*. La opción 2 (10 etapas reactivas y 5 no reactivas en cada una de las otras secciones) representa el diseño más conveniente bajo las mismas consideraciones establecidas para el Sistema 1.

Sistema 3. Producción de MTBE sin Inerte. En el Apéndice A se ha señalado la inconveniencia práctica de aplicar DR a la producción de MTBE en ausencia de inertes sin embargo, su estudio permite la comprensión de algunas peculiaridades de este sistema.

En contraste con los casos anteriores, el Sistema 3 posee un comportamiento termodinámico bastante no ideal y la reacción es altamente exotérmica. Su curva de EFQ (Figura 5.9) muestra dos regiones claramente delimitadas por un punto "pinch", precisamente al centro, en las proximidades del producto (MTBE). Su parte superior indica una rápida evolución de la fase vapor hacia el componente más volátil (isobuteno), y su parte inferior la gradual transformación del sistema en metanol puro (esquina inferior izquierda).

Alrededor del punto "pinch" se localiza la mezcla con el mayor contenido posible en MTBE, de manera que, del diagrama en cuestión, es fácil reconocer que es posible diseñar

dos columnas de DR con el mismo fin. En la parte superior de la Figura 5.9 el MTBE sería el producto del fondo y el isobuteno saldría por el domo. En la parte inferior del diagrama, el MTBE se obtendría por el domo y por el fondo saldría metanol. En el primer caso, la alimentación tiene que ser rica en isobuteno, en el segundo el metanol debe estar en exceso.

Las especificaciones para nuestro *Diseño Fundamental* (Tabla 5.3) proponen la obtención, por el fondo de MTBE en la composición más alta posible, y la recuperación por el domo del reactivo en exceso (isobuteno).

Los resultados obtenidos con las técnicas McCabe-Thiele y Ponchon-Savarit correspondientes están en las Figuras 5.9 y 5.10 y en la Tabla 5.10. Una columna de DR con 5 etapas reactivas (y el condensador total sin reacción) satisface los requerimientos establecidos. La pronunciada pendiente de la curva de entalpía de la fase líquida (Figura 5.10) denota su marcada no idealidad, si bien el calor de vaporización muestra independencia de temperatura y composición.

En la Tabla 5.10 puede observarse en los resultados de la simulación que, aun cuando el balance de elemento es idéntico al de diseño, existen pequeñas diferencias en los resultados molares correspondientes (L^B y XB) y en la producción alcanzada (TP); tales diferencias son consecuencia de la rigidez de los procedimientos de diseño empleados en contraposición a la resolución simultánea de las ecuaciones del modelo en la simulación, y se hacen evidentes en este caso en virtud de la sensible propensión de la primera etapa (reboiler) a una considerable generación negativa (ver Figura 5.12 y segunda y tercera columnas de la Tabla 5.11).

A diferencia de los ejemplos anteriores, este sistema también muestra discrepancias apreciables entre los perfiles de temperatura de diseño versus simulación (Figuras 5.11), especialmente, alrededor de la etapa de alimentación. Esto coincide claramente con la también apreciable diferente generación (Figura 5.12) en la misma región. Nuevamente, las causas tienen que ver con las diferentes formas de cálculo y con la sensibilidad del sistema reactivo, que se manifiesta en la pronunciada pendiente de la región superior de la curva de EFQ, particularmente, en su zona baja, esto es, precisamente entre la etapa 1 y 3 de la Figura 5.9.

Dicha sensibilidad se hace presente de nueva cuenta, al transformar la CDR-EFQ *completa* en CDR-EFQ *híbrida*. Al convertir en no reactivas las etapas 1, 2 y 5, de acuerdo con el criterio "a" del apartado 5.4, en la Tabla 5.11 puede verse que con el reflujo (RR) de la CDR-EFQ *completa* simulada, la generación en la CDR-EFQ *híbrida* aumenta en un 3.85 % y la pureza del MTBE crece a 97.5, muy por arriba de lo especificado, debido a que se cancela la generación negativa en la primera etapa. Este mismo hecho no permite satisfacer exactamente el balance de *elemento* (criterio "e" del apartado 5.4). Por otra parte, en el domo de la columna las composiciones se mantienen con valores aproximados.

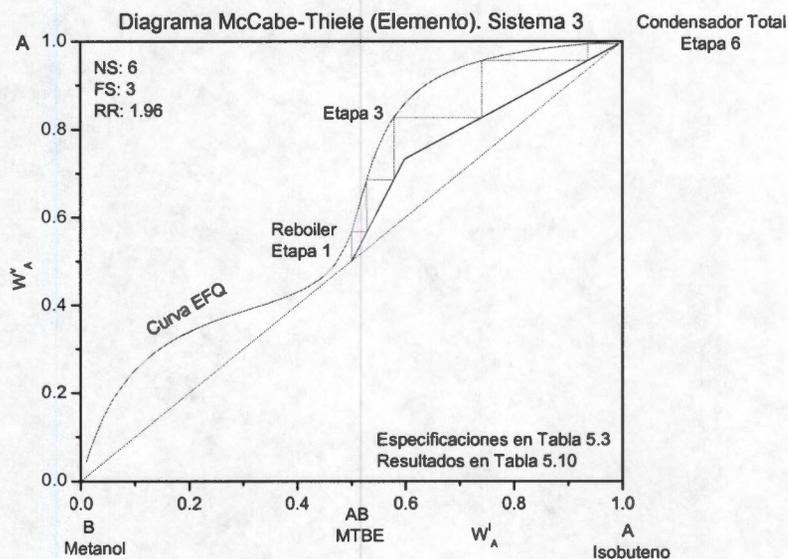


Figura 5.9. Diagrama McCabe-Thiele Basado en Elemento. Sistema 3

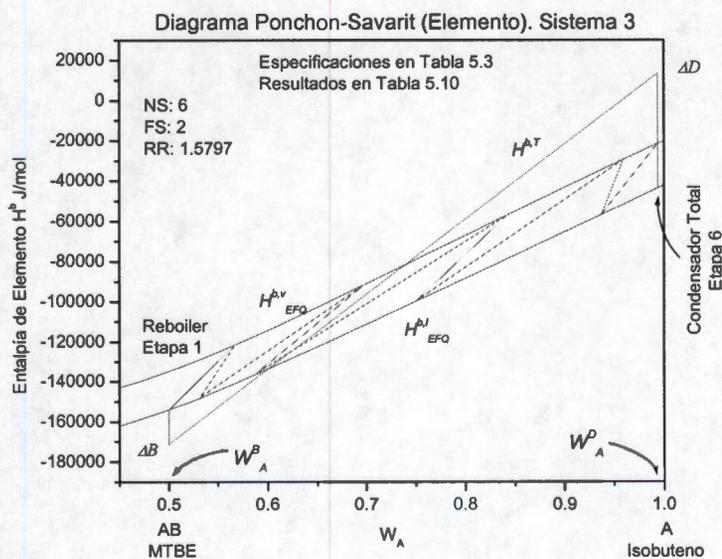


Figura 5.10. Diagrama Ponchon-Savarit Basado en Elemento. Sistema 3

**Tabla 5.10. Diseño y Verificación. CDR-EFQ. Sistema 3
Columna Completa (6 Etapas)**

Variable	Mccabe-Thiele Diseño	Ponchon-Savarit Diseño	ASPEN Simulación
NS	6	6	6
RS	5(1-5)	5(1-5)	5(1-5)
FS	3	2	3
RR	1.96	1.5797	2.57184
b ^B	59.51417	59.51417	59.51417
b ^D	40.48583	40.48583	40.48583
L ^B	31.084646	31.084646	31.19037747
L ^D	40.2429189	40.2429189	40.2429189
TP	28.674	28.674	28.567
X %	95.58	95.58	95.22
XB(1)	0.04270793	0.04270793	0.04595475
XB(2)	0.04270793	0.04270793	0.04595130
XB(3)	0.91458414	0.91458414	0.90809394
XD(1)	0.99396378	0.99396378	0.99396245
XD(2)	0.00000010	0.00000010	1.4395e-06
XD(3)	0.00603612	0.00603612	0.00603611

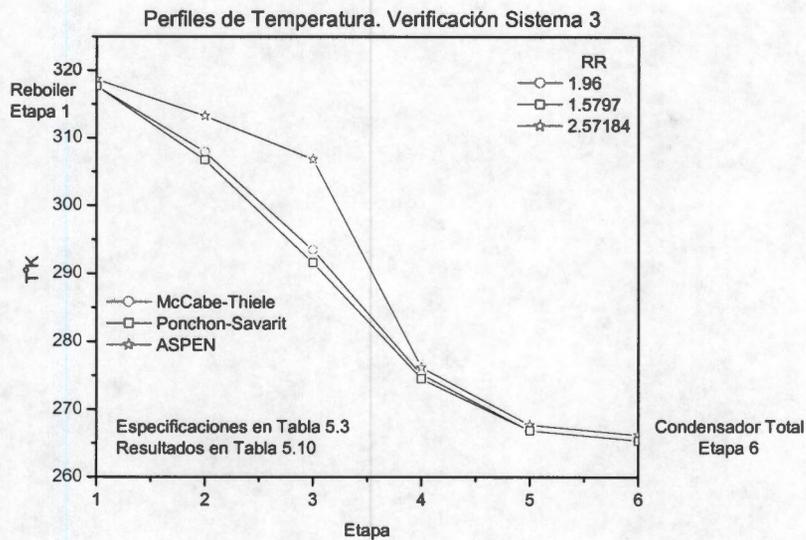


Figura 5.11. Perfiles de Temperatura. Verificación Sistema 3

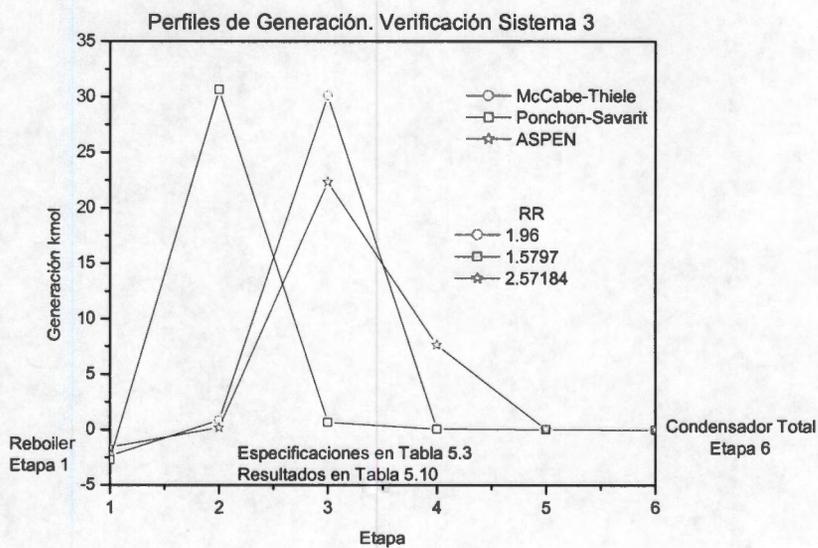


Figura 5.12. Perfiles de Generación. Verificación Sistema 3

Tabla 5.11. Perfiles de Generación.
Diseño de CDR-EFQ Híbrida: Sistema 3
 Columna con 6 Etapas
 $L^D = 40.2429189$ FS= 3

	CDR-EFQ Completa McCabe-Thiele Diseño	CDR-EFQ Completa ASPEN Simulación	CDR-EFQ Híbrida
Etapa	Generación kmol	Generación kmol	Generación kmol
6	0	0	0
5	0.066750	0.00377735	0
4	0.125221	7.64465799	7.99320509
3	30.117583	22.3410014	21.6751828
2	0.776628	0.16482972	0
1	-2.392156	-1.5875628	0
TP	28.674	28.567	29.668
RS	5(1-5)	5 (1-5)	2 (3-4)
RR	1.96	2.57184	2.57184
b ^B	59.51417	59.51417	59.425599
XB(1)	0.04270793	0.04595475	0.01401659
XB(2)	0.04270793	0.04595130	0.01096912
XB(3)	0.91458414	0.90809394	0.97501428
XD(1)	0.99396378	0.99396245	0.99172406
XD(2)	0.00000010	1.4395e-06	3.8901e-05
XD(3)	0.00603612	0.00603611	0.00823703

Sistema 4. Producción de Metilen-Glicol. Formaldehído y agua es un sistema altamente reactivo cuyo producto de síntesis tiende a formar oligómeros. Tomando como base el estudio y el modelo desarrollados por Albert *et al.* (1996), aquí presentamos un esquema de diseño basado en *elemento* para este sistema. Para ello, se han implementando los procedimientos McCabe-Thiele y Ponchon-Savarit (Figuras 5.13 y 5.15, y Tabla 5.12) considerando dos reacciones (síntesis del metilen-Glicol y formación del di-oxi-Metilen-Glicol), ambas exotérmicas. En el Apéndice A se encuentra la definición de este sistema en términos de *elemento*, así como mayor información sobre el mismo.

En la Figura 5.14 se exhibe la evolución de los perfiles de composición molar de cada componente (en la fase líquida), con respecto a la fracción del *elemento* A, correspondientes a la curva de EFQ en la Figura 5.13. Puede observarse que alrededor de $W_A^l = 0.6$, las conversiones a monómero y oligómero son máximas, con predominio del segundo. Cuando $W_A^l < 0.4$ se tiene la zona con mayores proporciones de metilen-Glicol. Las especificaciones de la Tabla 5.4 proponen obtener una solución con 2.5 veces de monómero con relación al di-oxi-Metilen-Glicol.

Los diseños obtenidos son idénticos, excepto por el valor de RR y la posición de la alimentación (Tabla 5.12 y Figuras 5.13 y 5.15) para una columna con 6 etapas reactivas y un condensador total sin reacción. La uniformidad de la curva EFQ en la Figura 5.13 y de la curva de entalpía vapor en la Figura 5.15 reflejan la presencia de solo la reacción de síntesis en la fase vapor. Los finales de ambas curvas muestran el súbito predominio del componente más volátil (formaldehído) en la misma fase. En cambio, el mínimo en la curva de entalpía del líquido (Figura 5.15) manifiesta la presencia del oligómero, poniendo de relieve la competencia entre las dos reacciones, rasgo distintivo del Sistema 4 con respecto a los tres anteriores.

Dados los propósitos del diseño y las características del EFQ del sistema (Figura 5.14), para este caso, no tiene sentido el diseño de una CDR-EFQ *hibrida*, puesto que tal configuración acrecentaría los contenidos del producto deseado, pero a expensas de una mayor proporción del di-oxi-Metilen-Glicol.

Debido al desconocimiento de las propiedades de dos componentes de este sistema (Metilen-Glicol y di-oxi-Metilen-Glicol) la verificación por simulación no fue implementada.

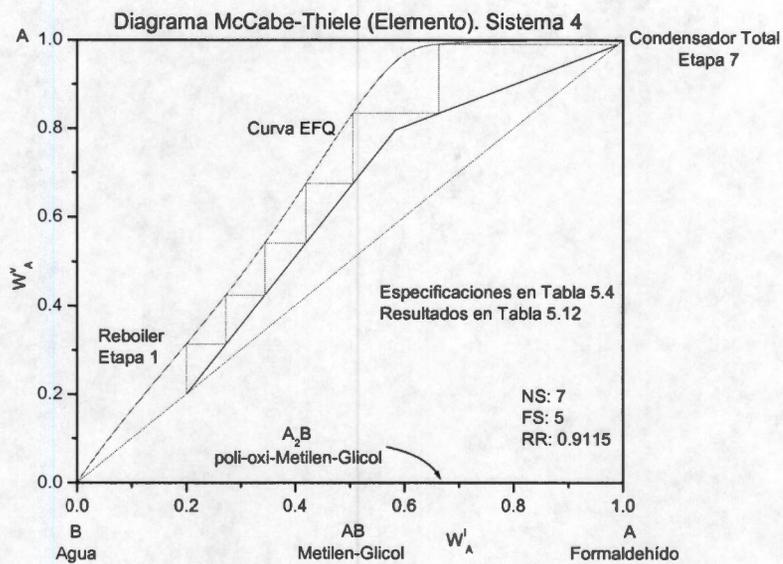


Figura 5.13. Diagrama McCabe-Thiele Basado en Elemento. Sistema 4

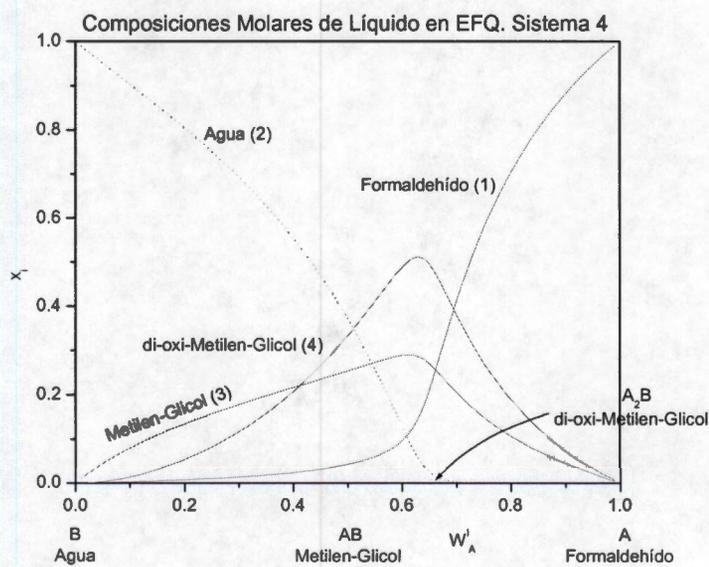


Figura 5.14. Composiciones Molares (Líquido) en EFQ. Sistema 4

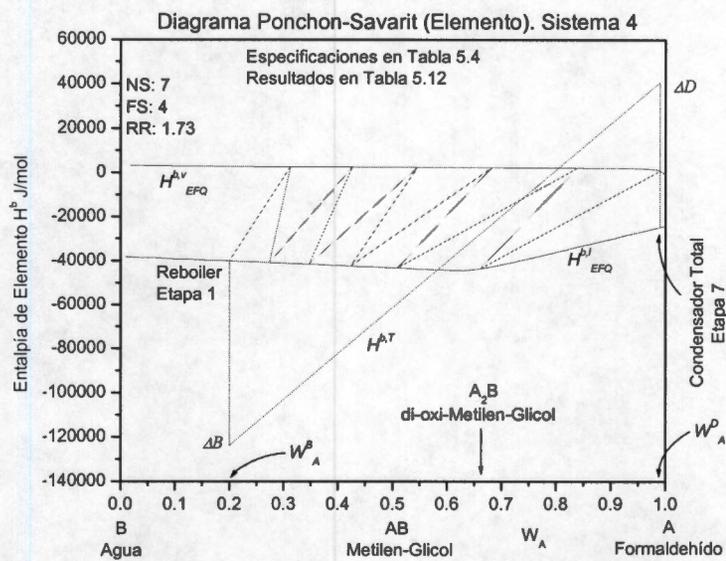


Figura 5.15. Diagrama Ponchon-Savarit Basado en Elemento. Sistema 4

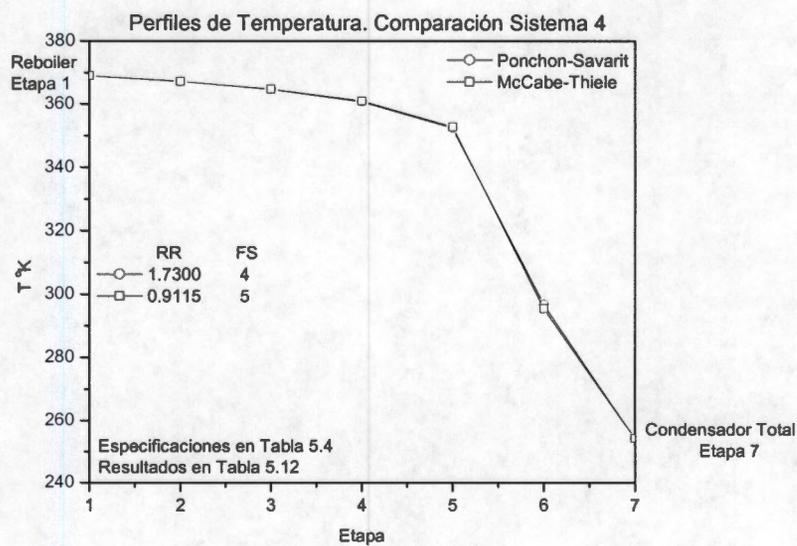


Figura 5.16. Perfiles de Temperatura. Comparación Sistema 4

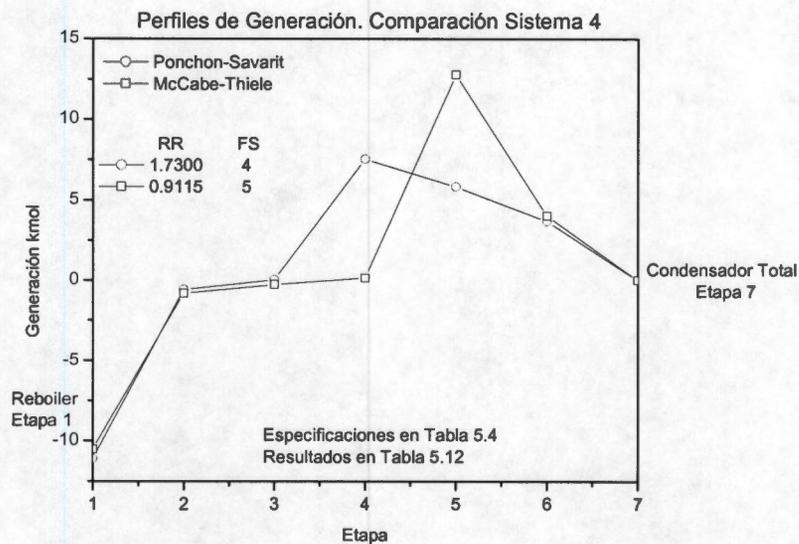


Figura 5.17. Perfiles de Generación. Comparación Sistema 4

Tabla 5.12. Diseño y Comparación. CDR-EFQ. Sistema 4
Columna Completa (7 Etapas)

Variable	Mccabe-Thiele	Ponchon-Savarit
	Diseño	Diseño
NS	7	7
RS	6(1-6)	6(1-6)
FS	5	4
RR	0.9115	1.73
b^B	49.367089	49.367089
b^D	50.632911	50.632911
L^B	39.794398	39.794398
L^D	49.817453	49.817453
TP	5.375	5.375
X %	13.44	13.44
XB(1)	0.00755693	0.00755693
XB(2)	0.80516234	0.80516234
XB(3)	0.13400763	0.13400763
XB(4)	0.05327310	0.05327310
XD(1)	0.98983631	0.98983631
XD(2)	0.00000232	0.00000232
XD(3)	0.00395383	0.00395383
XD(4)	0.00620755	0.00620755

5.5.2 Sistema Ternario

Sistema 5. Producción de MTBE en Presencia de un Inerte. La producción de MTBE en presencia de un inerte es el sistema más complejo de los ejemplos tratados en este trabajo. Ha sido objeto de numerosos estudios experimentales y teóricos, como se menciona en el Apéndice A y en el Capítulo 3. Su comportamiento termodinámico se describe bien a través de un mapa de curvas residuales reactivo (Figura 5.18), en el cual cada curva representa las composiciones en EFQ (en nuestro diagrama fracciones de *elemento*) del residuo líquido a través del tiempo, durante una DR batch simple. La Figura 5.18 nos permite visualizar, como en el Sistema 3, dos regiones posibles para la DR separadas por una frontera definida por la presencia de un azeótropo reactivo (parte inferior izquierda del diagrama). En la región superior, refiriéndonos a los reactivos, predomina el metanol (*elemento B*) sobre el isobuteno (*elemento A*), y las curvas de residuo van del azeótropo no reactivo (1-buteno con metanol) al metanol puro (B). En la región inferior, existen proporciones mayores de isobuteno respecto del metanol, y las curvas van del isobuteno puro (*elemento A*) al punto “pinch” reactivo (AB) en las proximidades del MTBE, lo cual significa que, en ningún caso este producto puede ser obtenido puro en condiciones de equilibrio físico y químico, sucediendo simultáneamente. Puede observarse que las curvas de residuo se alejan del punto “pinch” conforme se separan del vértice correspondiente al isobuteno.

Si consideramos dos puntos extremos dentro de una misma curva de residuo, tal como los puntos S y N en la Figura 5.18, ambos pueden representar los productos del fondo y del domo, respectivamente, de una columna de DR continua (CDR-EFQ *completa*); el primero (S) con la fracción de *elemento* más cercana al MTBE, y el segundo (N) con la composición del azeótropo no reactivo. De acuerdo con la regla de la palanca (la cual significa el balance de materia total) un punto intermedio sobre la recta que une S con N, tal como el punto F, sería una alimentación factible (en términos de *elemento*) para esa columna.

Con base en tales criterios, puede comprenderse que las alimentaciones de las columnas de DR en EFQ *completas* que pueden ser diseñadas en la región superior de la Figura 5.18, son alimentaciones con exceso de metanol; es decir, el reactivo limitante sería el isobuteno. Lo contrario ocurre para la región inferior de la Figura 5.18.

En el Apéndice A señalamos las ventajas y desventajas de ambos casos, así como, las razones prácticas que determinan una u otra elección.

Dado que los estudios de simulación relacionados a este sistema (por ejemplo, Jacobs y Krishna, 1993), han trabajado en la zona superior, nosotros hemos elegido desarrollar un diseño en la zona contraria. En esta región, solo Ung y Doherty (1995-c) han propuesto un diseño pero de manera conceptual.

La alimentación y los productos especificados en la Tabla 5.5, corresponden a los puntos F-S-N de la Figura 5.19. La relación de alimentación (*elemento A / elemento B* = Isobuteno / Metanol) es 1.0518; es decir, contiene un ligero exceso de isobuteno.

En la Figura 5.19 se presenta el diseño que resulta de la aplicación del Algoritmo 5.3 (Lewis-Matheson) en forma de un diagrama ternario basado en *elemento*. Se trata de una CDR-EFQ *completa* con 9 etapas reactivas y el condensador total.

Los resultados de la Tabla 5.13 muestran que (ajustando RR) el balance de *elemento* (pasos 2-6 de la Tabla 4.6) del diseño Lewis-Matheson coincide muy bien con la simulación, salvo diferencias no significantes en L^D , TP y composiciones de los productos debidas, como se explicó para el Sistema 3, a la distinta naturaleza de los cálculos (Lewis-Matheson versus simulación) y a la sensibilidad termodinámica del sistema. La comparación de los perfiles de temperatura y generación (Figuras 5.20 y 5.21) ponen de manifiesto diferencias que se originan en la consideración de los efectos caloríficos en la simulación, a diferencia del diseño Lewis-Matheson.

Los resultados en la Tabla 5.14 indican que, para el diseño obtenido, la máxima pureza del MTBE posible es de 64.97 %; no obstante, de acuerdo con el criterio "b" del apartado 5.4, mediante la adición de etapas no reactivas en la parte inferior de la CDR-EFQ *completa* es posible mejorar la pureza del producto. Esto equivale a diseñar una sección de agotamiento con etapas no reactivas para la CDR-EFQ *completa*.

La estrategia apropiada para ello se apoya en el balance de *elemento* y la describimos a continuación con la ayuda de la Figura 5.22.

- I. De la CDR-EFQ *completa*, tomamos la corriente líquida saliendo de su etapa número 2 cuyas composiciones pueden verse en la Tabla 5.14. Su flujo molar es 65.1670489 mol y el correspondiente flujo de *elemento* es igual a 106.361442, de acuerdo con las ecuaciones 4.10 del apartado 4.1.1

$$b^I = L \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} x_i$$

- II. La corriente del paso anterior se convierte en alimentación de una columna de agotamiento no reactiva y, mediante simulación, se prueba distinto número de etapas no reactivas hasta determinar la configuración mínima que ofrezca una pureza máxima de MTBE (ver Figura 5.22)
- III. En cada simulación se procede ajustando la cantidad de líquido que sale por el fondo de la columna de agotamiento (L^B), hasta que se cumple el balance de *elemento* del diseño original (Lewis-Matheson), haciendo uso de las ecuaciones 4.34 en el apartado 4.3.2. En este caso, b^B debe ser igual a 63.897964 (ver Tabla 5.13)

$$b^B = L^B \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} x_i^B$$

En la Tabla 5.15 se encuentran los resultados de la aplicación de los tres criterios estratégicos anteriores; en ella puede verse que con seis etapas no reactivas y un nuevo valor de $L^B = 32.92613$ mol, es posible obtener un producto (MTBE) con poco más de 94 % de pureza.

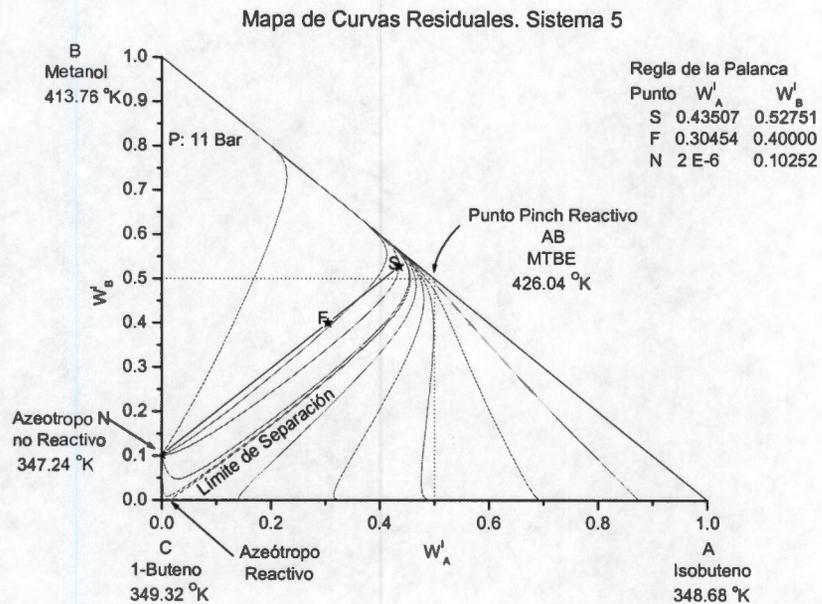


Figura 5.18. Mapa de Curvas Residuales Basado en Elemento. Sistema 5

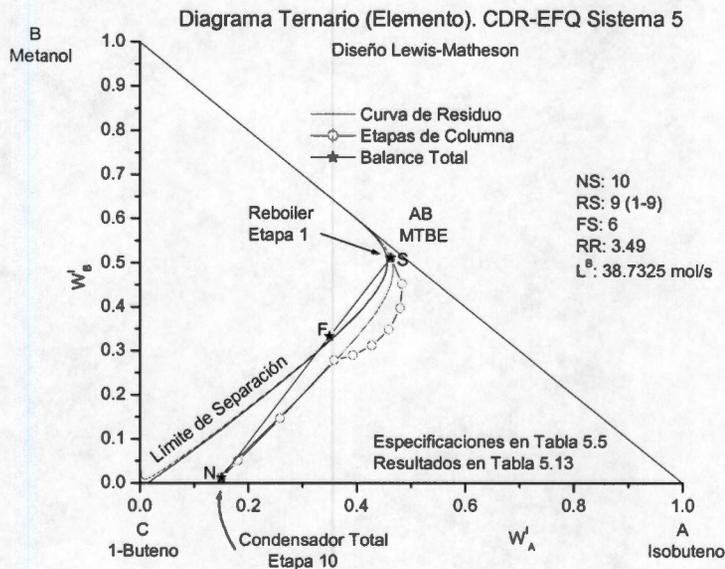


Figura 5.19. Diagrama Ternario Basado en Elemento. CDR-EFQ Completa. Sistema 5

**Tabla 5.13. Diseño y Verificación.
CDR-EFQ. Sistema 5
Columna Completa (10 Etapas)**

Variable	Lewis-Matheson Diseño	ASPEN Simulación
NS	10	10
RS	9 (1-9)	9 (1-9)
FS	7	7
RR	3.49	4.09192
b ^B	63.897964	63.897964
b ^D	36.102036	36.102035
L ^B	38.7325	38.7325
L ^D	35.499501	34.886557
TP	25.767995	26.380943
X %	77.436	79.2782
XB(1)	0.11409788	0.12131997
XB(2)	0.19366245	0.1695179
XB(3)	0.04251505	0.05943734
XB(4)	0.64972461	0.64972478
XD(1)	0.13557087	0.11236502
XD(2)	0.00020769	0.00944789
XD(3)	0.84724838	0.8433462
XD(4)	0.01697305	0.03484088

**Tabla 5.14. Composición Molar de Fase Líquida. CDR-EFQ. Sistema 5
Correspondiente a ASPEN Simulación en Tabla 5.13**

Etapa	Isobuteno	Metanol	1-Buteno	MTBE
10 Condensador	0.11236502	0.00944789	0.8433462	0.03484088
9	0.10802086	0.00502122	0.72887431	0.1580836
8	0.11177988	0.02527835	0.50817684	0.35476492
7	0.10788361	0.07599021	0.30128284	0.51484334
6	0.12069364	0.0721924	0.27727618	0.52983778
5	0.13451246	0.07026532	0.24724365	0.54797856
4	0.14653868	0.07237829	0.21034247	0.57074055
3	0.15226526	0.08228627	0.16581733	0.59963113
2	0.14586019	0.10785422	0.11415029	0.63213531
1 Reboiler	0.12131997	0.1695179	0.05943734	0.64972478

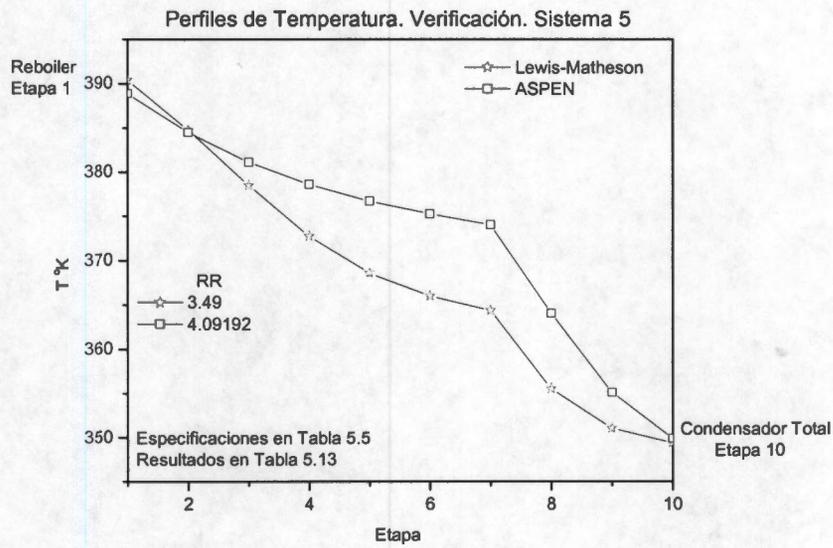


Figura 5.20. Perfiles de Temperatura. Verificación Sistema 5

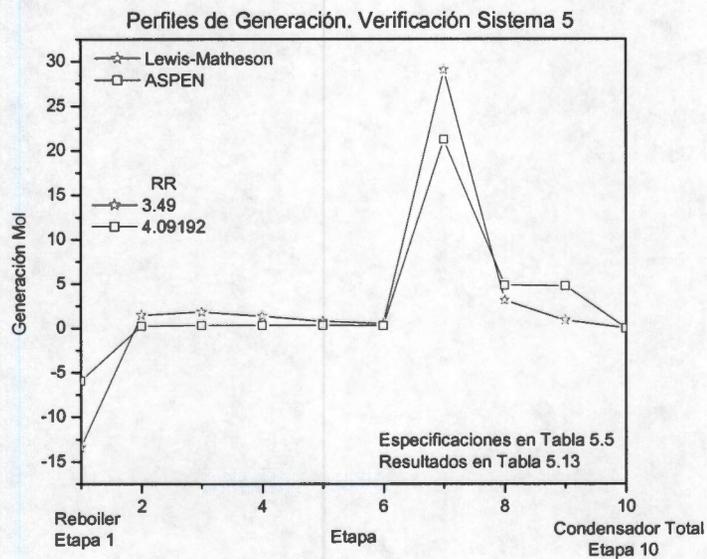


Figura 5.21. Perfiles de Generación. Verificación Sistema 5

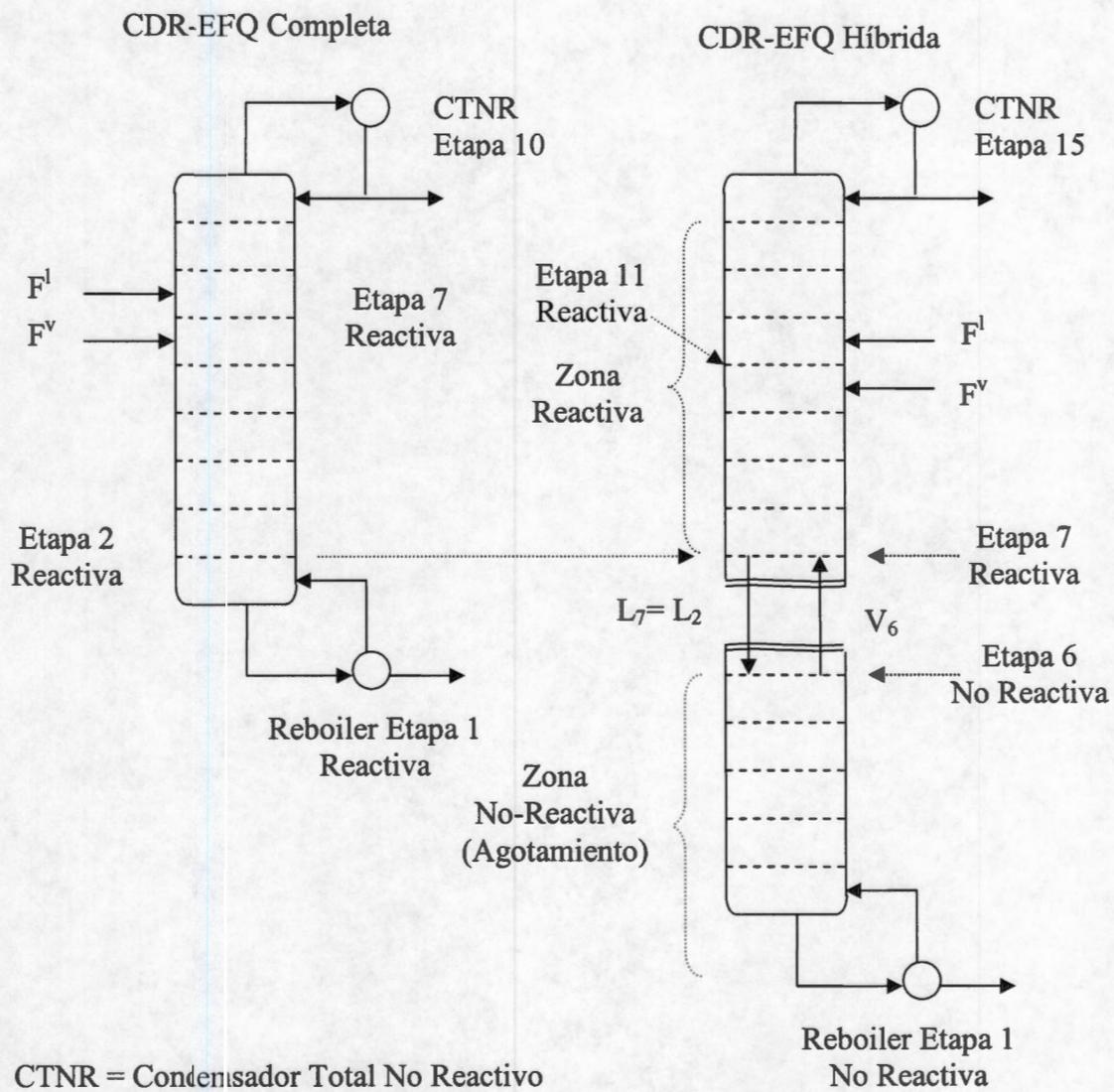


Figura 522 . Diseño de Sección no Reactiva de Agotamiento. Sistema 5

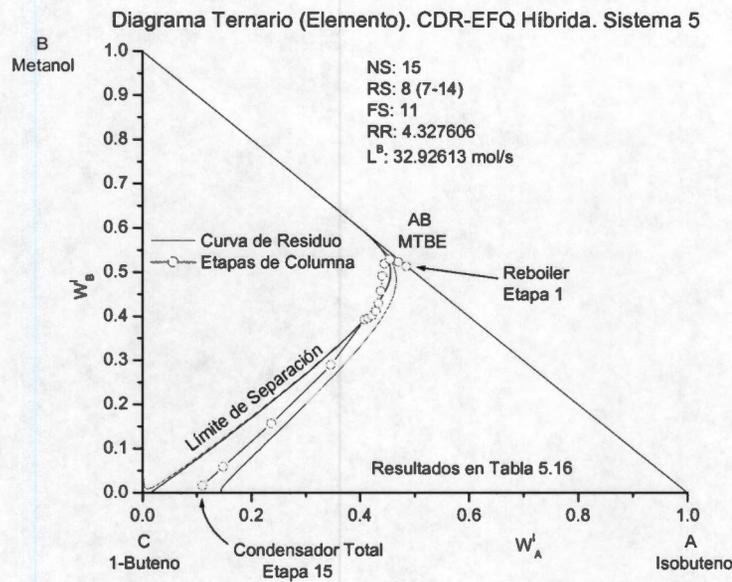


Figura 5.23. Diagrama Ternario Basado en Elemento. CDR-EFQ Híbrida. Sistema 5

**Tabla 5.15. Diseño de Sección de Agotamiento.
Etapas no Reactivas para la CDR-EFQ. Sistema 5
En Tabla 5.10**

NS	6	
P kPa	1100	
	Alimentación *	Producto de Fondo (Saliendo de Etapa 1)
Componente	ZF (Líquido)	XB
Isobuteno	0.14586019	0.00283320
Metanol	0.10785422	0.05408882
1-Buteno	0.11415029	0.00243189
MTBE	0.63213531	0.94064609
Flujo molar	65.1670489	32.92613
Flujo de Elemento	106.361442	63.897964 **

* Corriente Saliendo de la Etapa 2 Tabla 5.14

** b^B de Diseño para CDR-EFQ en Tabla 5.13

Tabla 5.16. CDR-EFQ Híbridas. Sistema 5
Columna con 15 Etapas

Variable	Diseño Inicial RS: 8	Diseño Final RS: 5
NS	15	15
RS	8 (7-14)	5 (10-14)
FS	11	11
RR	4.327606	4.327461
b ^B	63.897965	63.897965
b ^D	36.102035	36.102035
L ^B	32.92613	32.92613
L ^D	35.66077	35.66076
TP	31.413099	31.41311
X %	94.40053	94.40057
XB(1)	0.00215817	0.00212523
XB(2)	0.05333128	0.05333176
XB(3)	0.00386447	0.00389692
XB(4)	0.94064606	0.94064608
XD(1)	0.09859119	0.09862127
XD(2)	0.00300912	0.00300831
XD(3)	0.88602572	0.88599609
XD(4)	0.01237397	0.01237432

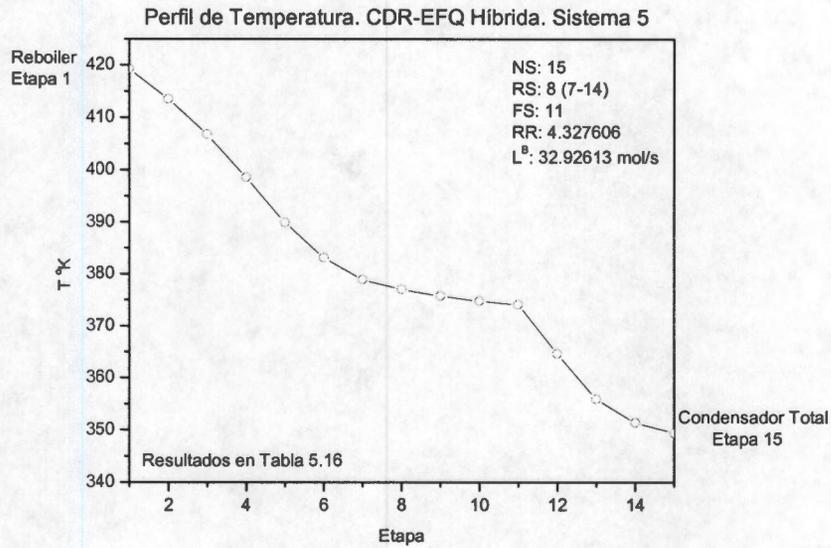


Figura 5.24. Perfil de Temperatura. CDR-EFQ Híbrida. Sistema 5

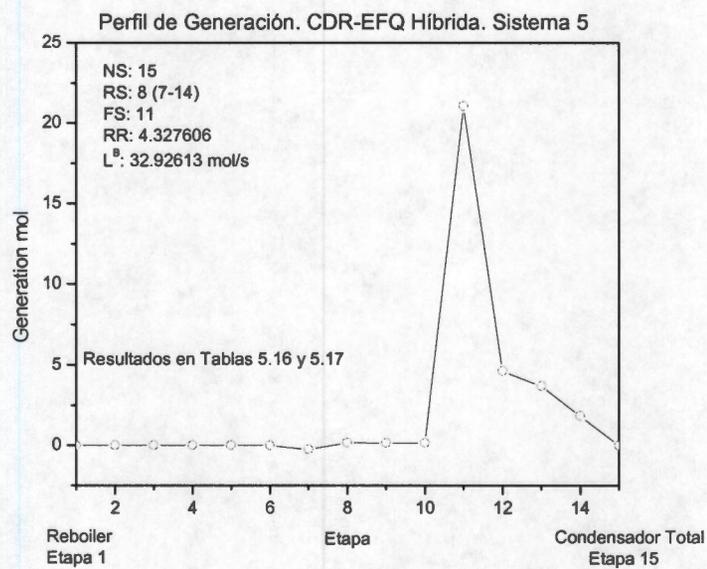


Figura 5.25. Perfil de Generación. CDR-EFQ Híbrida. Sistema 5

Tabla 5.17. Perfiles de Generación.
Diseño de CDR-EFQ Híbrida. Sistema 5
 Columna con 15 Etapas
 $b^B = 63.897965$ $L^B = 32.92613$ $FS = 11$

Etapa	Diseño Inicial Generación mol	Diseño Final Generación mol
15	0	0
14	1.83196176	1.83155938
13	3.68332763	3.68305599
12	4.62301109	4.62303113
11	21.0662357	21.0663708
10	0.14237928	0.20909544
9	0.1534479	0
8	0.15702939	0
7	-0.2442934	0
6	0	0
5	0	0
4	0	0
3	0	0
2	0	0
1	0	0
TP	31.413099	31.41311
RS	8 (7-14)	5 (10-14)
RR	4.327606	4.327461

Al unir la nueva sección diseñada con la zona reactiva (ver Figura 5.22), nos queda una CDR-EFQ *híbrida* con 15 etapas en total, con la zona no reactiva desde la etapa 1 (reboiler) hasta la etapa 6, una zona reactiva de 8 etapas que va de la etapa 7 a la 14 y un condensador total no reactivo (etapa 15).

En virtud de haber aplicado el criterio estratégico III, la cantidad de *elemento* saliendo por fondo y domo (b^B y b^D) de la nueva CDR-EFQ *híbrida* debe ser igual a lo que sale por fondo y domo de la CDR-EFQ *completa* diseñada con la técnica Lewis-Matheson. Esto se logra ajustando la relación de reflujo (RR). Los resultados se presentan en la Figura 5.23 y en la segunda columna de la Tabla 5.16 la cual se encabeza como “Diseño Inicial”, en virtud de que su perfil de generación (Tabla 5.17, segunda columna) incluye algunas etapas reactivas que de acuerdo con el criterio “a” del apartado 5.4 deben ser transformadas en etapas no reactivas.

La CDR-EFQ *híbrida* final comprende solo 5 etapas reactivas (etapas 10 a 14), 9 etapas no reactivas en la sección de agotamiento y un condensador total no reactivo. Los resultados en las Tablas 5.16 y 5.17, muestran que la transformación de las etapas reactivas 7, 8 y 9, del “Diseño Inicial” en la Tabla 5.17 en etapas no reactivas (criterio “a” del apartado 5.4), implica un muy pequeño cambio en RR pero los productos son esencialmente los mismos.

En virtud de lo anterior, los perfiles de temperatura y generación en las Figuras 5.24 y 5.25, respectivamente, son prácticamente los mismos para el “Diseño Inicial” que para el “Diseño Final”.

Evidentemente, en este caso las especificaciones iniciales en la Tabla 5.5 solo se satisfacen en el diseño de la CDR-EFQ *completa* (Tabla 5.13), y los pasos posteriores de diseño, en virtud de la naturaleza termodinámica de este sistema, fueron implementados para obtener un producto de mayor pureza.

Aunque no es objetivo del presente trabajo, vale señalar que la CDR-EFQ *híbrida* obtenida puede ser base para el estudio de distintas configuraciones opcionales. Por ejemplo, variando RR hasta 5.29428, pero manteniendo su configuración y el valor de L^B , es posible obtener MTBE con 99 % de pureza por el fondo de la columna, si bien, el balance de *elemento* ya no será el mismo que sirvió de base durante el proceso de diseño. Otro ejemplo sería anexar a la configuración obtenida (Tablas 5.16 y 5.17) dos etapas no reactivas sobre la zona reactiva, reducir a 4 las etapas reactivas, e imponer RR igual a 5.2295, manteniendo el mismo L^B . Con esta configuración de columna, la pureza del MTBE también alcanzaría el 99 %, aunque el balance de *elemento* original tampoco sería satisfecho.

6. DISEÑO DE COLUMNAS DE DESTILACIÓN REACTIVA CINÉTICAMENTE CONTROLADAS

6.1 Aspectos Metodológicos

En el Capítulo 2 (párrafo 2.5.1.2) se ha explicado que en el modelo de columna de destilación reactiva cinéticamente controladas (CDR-CC) la ocurrencia del equilibrio químico se descarta, y se emplea en su lugar una expresión cinética *global* (en el caso de reacciones heterogéneas incluye los efectos difusivos internos al catalizador) pero se mantiene vigente el criterio de que el equilibrio físico se logra completamente o las desviaciones de él se miden por medio de un factor de eficiencia (los inconvenientes de esta opción son tratados al final del apartado 2.5.1.2).

Suponer que el equilibrio entre las fases se alcanza implica que la distribución de los componentes de la mezcla entre las fases líquido y vapor es gobernada por la termodinámica del sistema, omitiendo la influencia de las velocidades de transferencia de masa.

En el apartado 2.1 (Capítulo 2) también se ha argumentado que, para CDR-CC, es fundamental considerar una variable de diseño que para columnas de DR en equilibrio físico-químico (CDR-EFQ) es innecesaria, el “Holdup” (HU).

Dadas las especificaciones de diseño, el objetivo del diseño de CDR-CC es encontrar la dimensión y la configuración del equipo necesario para alcanzar tales especificaciones, así como las variables de operación económicamente más satisfactorias (ver Capítulo 5, párrafo 5.2)

En virtud de la complejidad que HU introduce, los procedimientos existentes para el diseño de CDR-CC (ver Capítulo 3, párrafo 3.3.3), amén de sustentarse en balances molares, dependen en gran medida de la técnica de prueba y error. En la estrategia que aquí se desarrolla (apoyada en el uso de un simulador), el empleo de tal recurso decrece a un mínimo, gracias a la aplicación sistemática del balance de *elemento*, como en el Capítulo 5 se ha hecho.

Las CDR-EFQ *completas* diseñadas con las herramientas descritas en el Capítulo anterior, también sirven como base para obtener una CDR-CC *equivalente*. Las razones son:

- Las cantidades de elemento son invariantes (a régimen estacionario), independientemente del tipo de columna, sin importar la estequiometría de las reacciones
- De acuerdo con lo anterior, los balances de materia en términos de elemento que dan lugar a un diseño de CDR-EFQ y satisfacen las especificaciones originales, deben cumplirse también para una CDR-CC que busque satisfacer las mismas especificaciones.
- Por otra parte, dado que en los valores límite del parámetro HU, cero e infinito, se encuentran el equilibrio físico puro y el EFQ respectivamente (Capítulo 2, apartado

2.1), la configuración de una CDR-EFQ diseñada por medio de balances de *elementos* puede siempre servir como referencia válida para el diseño de una CDR-CC *equivalente*

- Para sistemas binarios en *elemento*, la localización de la relación de reflujo (RR) mínima (columna con un máximo de etapas) en CDR-EFQ proporciona una ruta segura para lograr un diseño óptimo de CDR-CC

Los ejemplos aquí tratados son: metátesis del penteno (Sistema 1), trans-alquilación de tolueno (Sistema 2) y producción de MTBE en presencia de un inerte (Sistema 5). La descripción de ellos se encuentra en el Apéndice A y sus especificaciones son la mismas que en el Capítulo 5.

Debido a las peculiaridades termodinámicas del Sistema 5 estudiadas en el Capítulo anterior, el diseño de las correspondientes CDR-CC difieren un poco, aunque no en los criterios esenciales hasta ahora establecidos. Por ello, la exposición de la estrategia de diseño se hará por separado.

6.2 Sistemas Binarios en Elemento

Algoritmo 6.1

- 1) Dar especificaciones. Tablas 5.1 y 5.2
- 2) Encontrar la CDR-EFQ *completa* con RR mínima o máximo número de etapas (denominada: configuración máxima). Ver Figuras 6.1 y 6.10
- 3) Tomar la configuración máxima del paso anterior (NS), como el tamaño inicial de una CDR-CC *equivalente*. En nuestros ejemplos, 25 etapas para el Sistema 1 y 26 etapas para el Sistema 2
- 4) Hallar el intervalo HU versus RR para la CDR-CC *equivalente* del paso anterior (Figuras 6.2 y 6.11)
 - a. Todas las etapas de la columna se consideran reactivas, excepto el condensador total
 - b. HU es igual para todas las etapas reactivas
 - c. Fijado un valor de HU debe determinarse el valor de RR que satisface el balance total de elemento derivado del paso 2
- 5) Analizar los perfiles de la CDR-CC *equivalente* (Figuras 6.3 a 6.5 para el Sistema 1, y Figuras 6.12 a 6.14 para el Sistema 2)
 - A. Si los perfiles de etapa muestran anidamiento o discontinuidades notables, los perfiles de temperatura y generación correspondientes, contienen puntos de retorno. En este caso, la CDR-CC *equivalente* excede el número de etapas necesario, es decir, el número óptimo de etapas debe ser menor al establecido en el paso 3. Tal situación se puede ver en las Figuras 6.3 a 6.5 para el Sistema 1
 - B. Si los perfiles no muestran irregularidades del tipo arriba señalado, el número de etapas de la CDR-CC *equivalente*, podría ser muy cercano al óptimo. Las Figuras 6.12 a 6.14 para el Sistema 2 ejemplifican esta posibilidad

- 6) Determinar el número de etapas (NS) y el holdup (HU) óptimos
 - i. Para el intervalo de HU (“holdup”) definido en el paso 4, evaluar el consumo de energía para columnas CC con diferente número de etapas (NS). El intervalo de NS se define considerando las conclusiones del paso 5 (Ver Figuras 6.6 y 6.15)
 - ii. La CDR-CC óptima la buscamos en la región de más bajo consumo de energía
 - iii. El valor óptimo de HU se encuentra en las proximidades del HU límite (curva inferior en las Figuras 6.6 y 6.15)
 - iv. El número de etapas (NS) óptimo corresponde a la columna más pequeña que no presente las irregularidades referidas en el inciso A del paso 5
 - v. Las CDR-CC óptimas para nuestros ejemplos se muestran en las Figuras 6.7 a 6.9, para el Sistema 1, y Figuras 6.12 a 6.14 para el Sistema 2
- 7) Convertir la CDR-CC óptima en CDR-CC *híbrida*, aplicando los criterios a, d y e del apartado 5.4 (Capítulo 5). Ver Tablas 6.3 y 6.5

Aún cuando no es nuestro propósito, cabe señalar que sobre la base de los resultados obtenidos pueden estudiarse los efectos de emplear HU distintos en cada etapa.

6.3 Sistema Ternario en Elemento

Algoritmo 6.2

Los pasos 1-4 del presente algoritmo, son una síntesis del proceso de diseño descrito en el Capítulo 5, que conduce a la CDR-EFQ *híbrida* inicial reportada en las Tablas 5.16 y 5.17

- 1) Dar especificaciones. Tabla 5.5
- 2) Diseñar una CDR-EFQ *completa* que cumpla con las especificaciones del paso 1. Figura 5.19 y Tabla 5.13
- 3) Diseñar sección de agotamiento no reactiva, por las razones y con los lineamientos expuestos en el apartado 5.4. Ver Tabla 5.15 y Figura 5.22
- 4) Adaptar la sección de agotamiento no reactiva diseñada en el paso 3, a la CDR-EFQ *completa* obtenida en el paso 2. Como en todos los casos, esta nueva columna *híbrida* debe satisfacer el balance total de *elemento* determinado en el paso 2. Ver Figuras 5.23 a 5.25 y Tablas 5.16 y 5.17
- 5) Tomando la configuración de la CDR-EFQ *híbrida* obtenida en el paso 4, determinar los valores de HU y RR que satisfacen el balance total de *elemento* original (paso 2)
- 6) Transformar en etapas no reactivas aquellas que presenten generación negativa o insignificante (criterio “a” del apartado 5.4)
- 7) El diseño final es una CDR-CC *híbrida* (Figuras 6.16 a 6.18 y Tablas 6.6 y 6.7)

6.4 Descripción y Análisis de Resultados

6.4.1 Sistemas Binarios

Sistema 1. Metátesis de Penteno. Para la metátesis del penteno Okasinski y Doherty (1998) propusieron un diseño de CDR-CC con 13 etapas reactivas, el cual obedece a especificaciones análogas a las de la Tabla 5.1. De su trabajo tomamos la expresión cinética por ellos empleada.

Aplicando el Algoritmo 5.3 (procedimiento Lewis-Matheson basado en *elemento*), se obtuvo la Figura 6.1 en la cual se puede ver que el reflujo mínimo es, aproximadamente 1, y 25 las etapas de la CDR-EFQ *completa* correspondiente. En la segunda columna de la Tabla 6.1 se muestran los resultados para esta columna.

Con la configuración máxima de 25 etapas, iniciamos la búsqueda de una columna CC óptima que satisfaga las especificaciones dadas en la Tabla 5.1

Tomando como base el balance de *elemento* (segunda columna de la Tabla 6.1) y los criterios a, b y c del paso 4 (Algoritmo 6.1), mediante simulación se determina la relación HU versus RR de la Figura 6.2 En ella puede observarse que cuando $HU > 0.04$, la relación se vuelve asintótica, la magnitud de HU se hace irrelevante en el comportamiento de la columna. El estudio continúa entonces para $HU \leq 0.04$.

Considerando un Holdup de 0.01, la CDR-CC *equivalente* (tercera columna de la Tabla 6.1) muestra irregularidades notables en sus perfiles de etapas, temperatura y generación (Figuras 6.3 a 6.5); en virtud de ello, de acuerdo con el inciso A del paso 5 (Algoritmo 6.1), la columna CC que se pretende diseñar debe tener menor número de etapas. Hay que estudiar entonces configuraciones con $NS < 25$.

En la Figura 6.6 aparece el consumo de energía de columnas CC de distintos tamaños en función del "Holdup". Dado que las columnas con $HU = 0.04$ presentan los menores requerimientos de energía, un valor inferior de HU pero próximo a él, resulta económicamente conveniente para un diseño óptimo, $HU = 0.03$ por ejemplo.

La revisión de los perfiles de las columnas CC con $HU = 0.03$ permite determinar, que las irregularidades antes observadas desaparecen en la CDR-CC con 17 etapas (Figuras 6.7 a 6.9). Es esta una configuración apropiada que satisface las especificaciones dadas, sin un número de etapas excesivo y con requerimientos de energía dentro de la región de consumo mínimo.

El perfil de generación de esta CDR-CC *equivalente* (Tabla 6.3) muestra, de acuerdo con los criterios a, d y e del apartado 5.4 (Capítulo 5) que es posible reducir el número de etapas reactivas con un incremento irrelevante de la relación de reflujo (RR) obteniendo una CDR-CC *híbrida* como diseño final. Ver Tablas 6.2 y 6.3

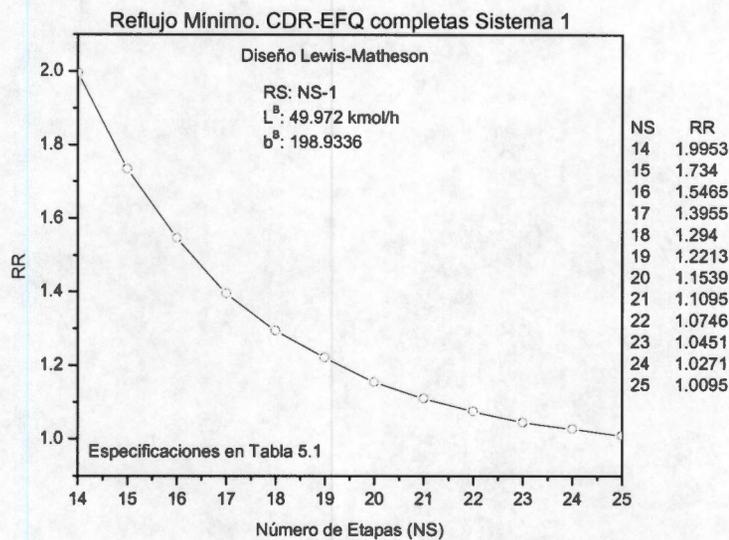


Figura 6.1. Reflujo Mínimo. CDR-EFQ completas Sistema 1

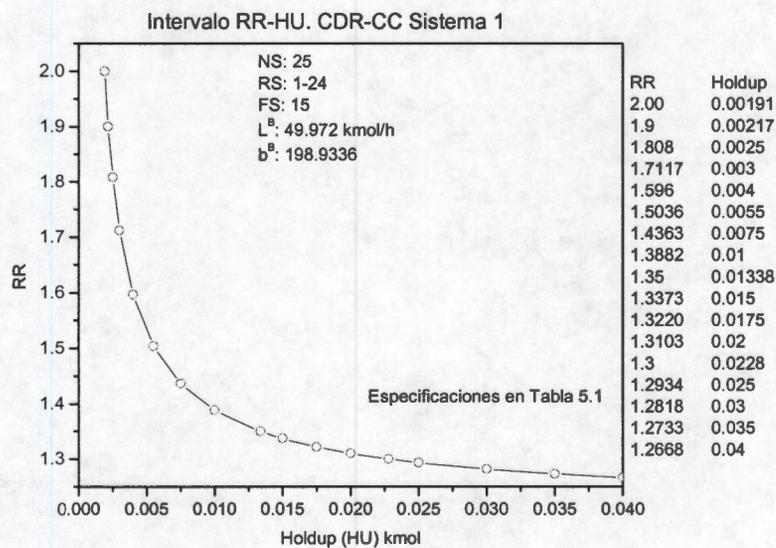


Figura 6.2. Intervalo RR-HU. CDR-CC Sistema 1

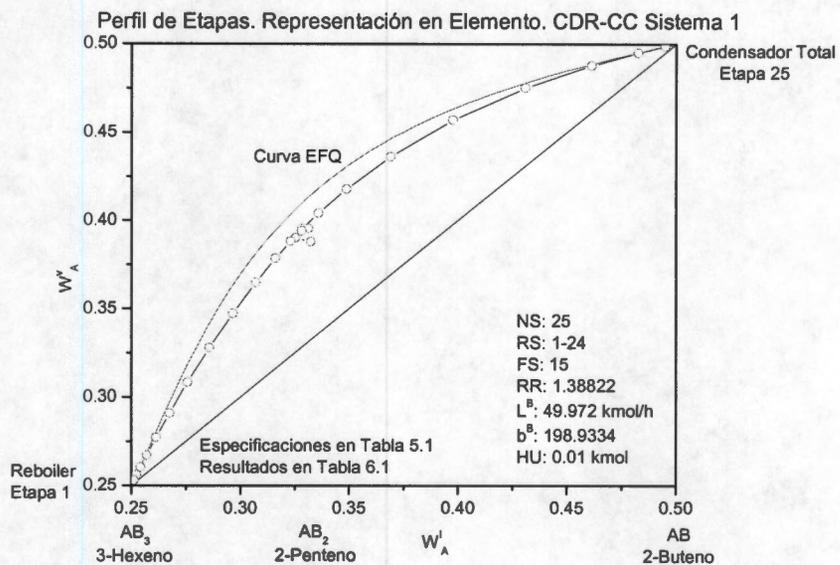


Figura 6.3. Perfil de Etapas. Representación en Elementos. CDR-CC Sistema 1

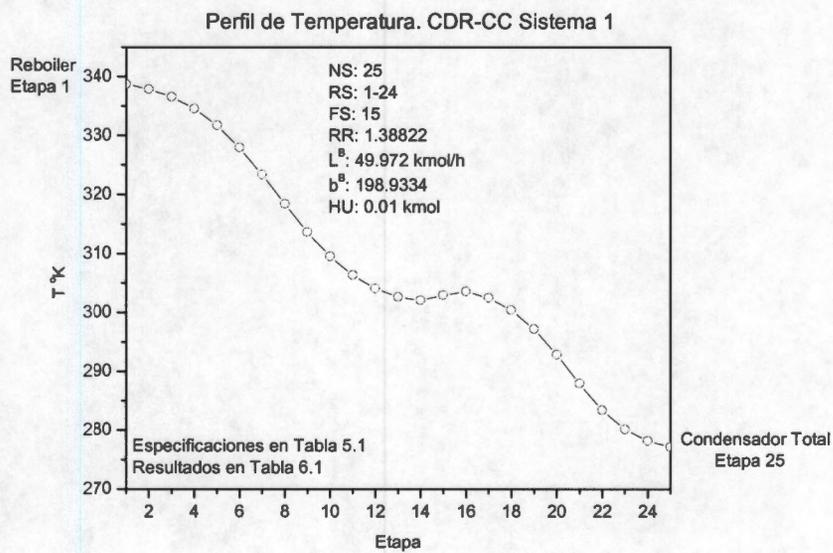


Figura 6.4. Perfil de Temperatura. CDR-CC Sistema 1

Tabla 6.1. Configuración Máxima. Sistema 1
Columna con 25 Etapas

Variable	CDR-EFQ Diseño ^a	CDR-CC Equivalente ^{b,c}
NS	25	25
RS	24 (1-24)	24 (1-24)
FS	16	15
RR	1.009470	1.38822
b ^B	198.9336	198.9334
b ^D	101.0664	101.0666
L ^B	49.972	49.972
L ^D	50.028	50.028
TP	49.0385	49.0262
X %	98.077	98.0525
XB(1)	0.00018583	0.00008657
XB(2)	0.01873662	0.01892809
XB(3)	0.98107755	0.98098533
XD(1)	0.98003761	0.97990672
XD(2)	0.01972277	0.01998733
XD(3)	0.00023963	0.00010594
Holdup kmol	0	0.01

a. Procedimiento Lewis-Matheson
b. Mismo Balance de Elemento que el Diseño,
c. Resultados de Simulación

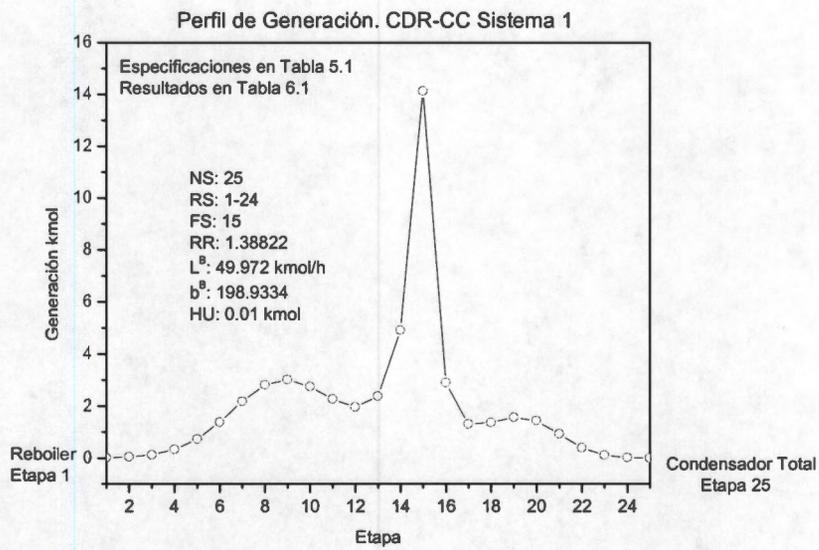


Figura 6.5. Perfil de Generación. CDR-CC Sistema 1

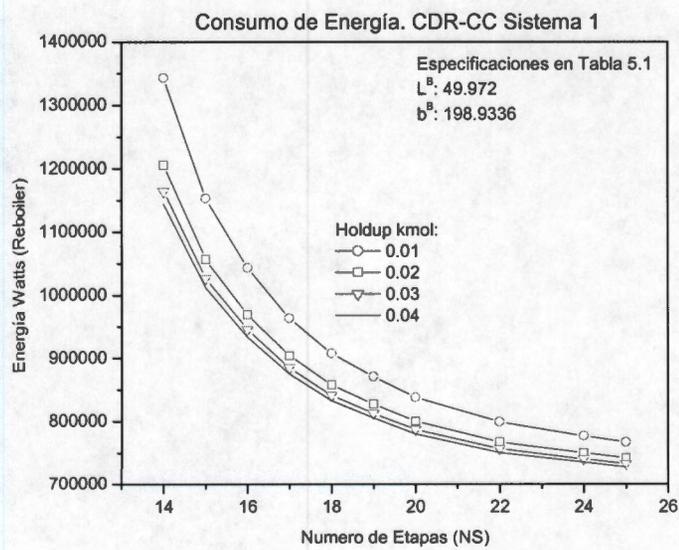


Figura 6.6. Consumo de Energía. CDR-CC Sistema 1

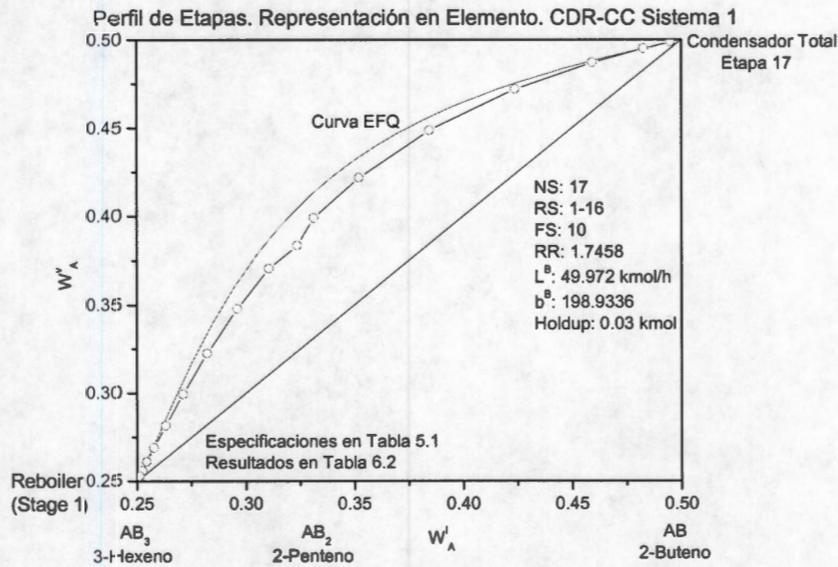


Figura 6.7. Perfil de Etapas. Representación en Elemento. CDR-CC. Sistema 1

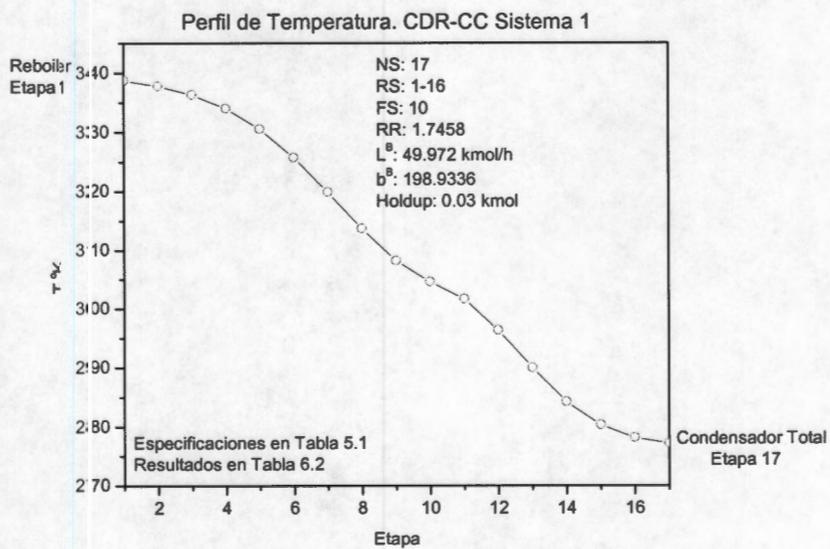


Figura 6.8. Perfil de Temperatura. CDR-CC Sistema 1

Tabla 6.2. CDR-CC Optima y Final. Sistema 1

Variable	Columna con 17 Etapas		
	CDR-EFQ Diseño ^a	CDR-CC Equivalente ^{b,c} Optima	CDR-CC Híbrida ^{b,c} Diseño Final
NS	17	17	17
RS	16 (1-16)	16 (1-16)	11(4-14)
FS	11	10	10
RR	1.3955	1.7458	1.7618
b ^B	198.9336	198.9335	198.9334
b ^D	101.0664	101.0665	101.0666
L ^B	49.972	49.972	49.972
L ^D	50.028	50.028	50.028
TP	49.0385	49.0271	49.0224
X %	98.077	98.0542	98.0448
XB(1)	0.00018583	0.00008657	0.00003388
XB(2)	0.01873662	0.01892809	0.01903429
XB(3)	0.98107755	0.98098533	0.98093182
XD(1)	0.98003761	0.97990672	0.97986514
XD(2)	0.01972277	0.01998733	0.02006967
XD(3)	0.00023963	0.00010594	0.00006519
Holdup kmol	0	0.03	0.03

a. Procedimiento Lewis-Matheson
b. Mismo Balance de Elemento que el Diseño,
c. Resultados de Simulación

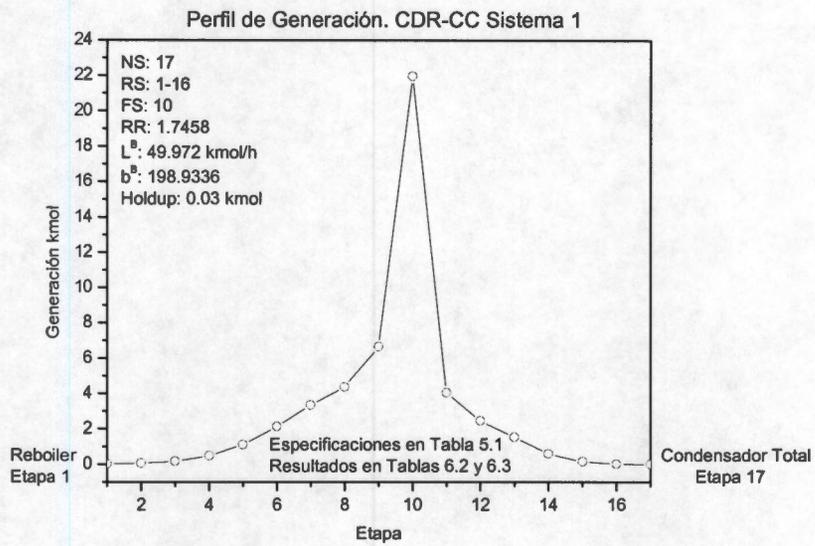


Figura 6.9. Perfil de Generación. CDR-CC Sistema 1

**Tabla 6.3. Perfiles de Generación
CDR-CC. Diseño Final. Sistema 1**

Columna con 17 Stages

Holdup: 0.03 kmol

Etapa	CDR-CC	CDR-CC
	Equivalente Optima Generación kmol	Híbrida Diseño Final Generación kmol
17	0	0
16	0.01549	0
15	0.13954	0
14	0.59685	0.70414
13	1.52369	1.53577
12	2.45796	2.48265
11	4.04964	4.10584
10	21.95806	22.01373
9	6.65945	6.72165
8	4.36573	4.38227
7	3.32869	3.29377
6	2.12532	2.07431
5	1.0988	1.08597
4	0.47213	0.6223
3	0.172	0
2	0.05198	0
1	0.01172	0
Total	49.0271	49.0224

El diseño que proponemos consta de 11 etapas reactivas, 3 etapas no reactivas de agotamiento y 3 etapas no reactivas de rectificación. La etapa de alimentación es la 10, el RR de 4.7618 y un $HU = 0.03$.

Como observación final, en la Figura 6.6 puede apreciarse que la CDR-CC diseñada por Okasinski y Doherty (1998) se localiza en la región de alto consumo de energía.

Sistema 2. Trans-Alquilación de Tolueno. Se ha tomado la expresión cinética hipotética utilizada por Mori *et al.* (1987) para simular una CDR-CC con el sistema benceno-tolueno-xileno, considerando equilibrio físico incompleto por medio de una eficiencia de plato de Murphree de 0.5 (igual en todos los platos) excepto en el reboiler y el condensador.

Tal suposición ha sido retomada en nuestro trabajo de diseño, con lo cual introducimos en el modelo de control cinético la consideración de los efectos de la transferencia de masa entre las fases, aunque de forma hipotética. En los párrafos siguientes puede verse como esta modificación al modelo conduce a columnas CC con mayor número de etapas que las requeridas cuando el equilibrio físico rige el proceso de destilación.

En la Figura 6.10 se presenta la relación entre RR y CDR-EFQ *completas* con distinto número de etapas, cada una diseñada por la técnica Lewis-Matheson basada en *elemento*. La RR mínima (aproximadamente 5.25) corresponde a una columna con 26 etapas (resultados en Tabla 6.4, segunda columna), configuración máxima que tomamos como base para desarrollar el paso 4 del Algoritmo 6.1.

En la Figura 6.11 puede verse que para el Sistema 2 el límite superior de HU es 0.2 y entonces, para continuar nuestro estudio consideramos $HU \leq 0.2$. Los criterios para esta definición son los establecidos para el Sistema 1 en el apartado anterior.

Una columna CC *equivalente* a la CDR-EFQ *completa* de configuración máxima, para $HU = 0.15$, presenta los perfiles de las Figuras 6.12 a 6.14. Como puede verse, esta columna CC no contiene irregularidades de ningún tipo, en claro contraste con la columna CC de máxima configuración correspondiente al Sistema 1 (Figuras 6.3 a 6.5). Este resultado sugiere que, para el Sistema 2, una CDR-CC óptima debe ser de 26 etapas o más, por arriba del rango para columnas de EFQ, como consecuencia de la consideración implícita del no equilibrio, es decir, con la introducción de las eficiencias de plato de Murphree. Así pues, en el estudio lo continuamos para $NS > 26$.

Para los rangos de HU y NS definidos arriba, la Figura 6.15 muestra los correspondientes consumos de energía. Puesto que la reacción es ligeramente endotérmica, los rangos de consumo de energía ahora son más amplios y sensibles. Por consecuencia, la decisión final puede ser de mayor trascendencia que para el Sistema 1. Asumiendo los criterios establecidos en el Algoritmo 6.1, un HU alrededor de 0.15 sería económicamente pertinente.

El análisis de los perfiles de las Figuras 6.12-6.14 con $HU = 0.15$, nos permite concluir que la CDR-CC *equivalente* con 26 etapas (resultados en la tercera columna de la Tabla 6.4),

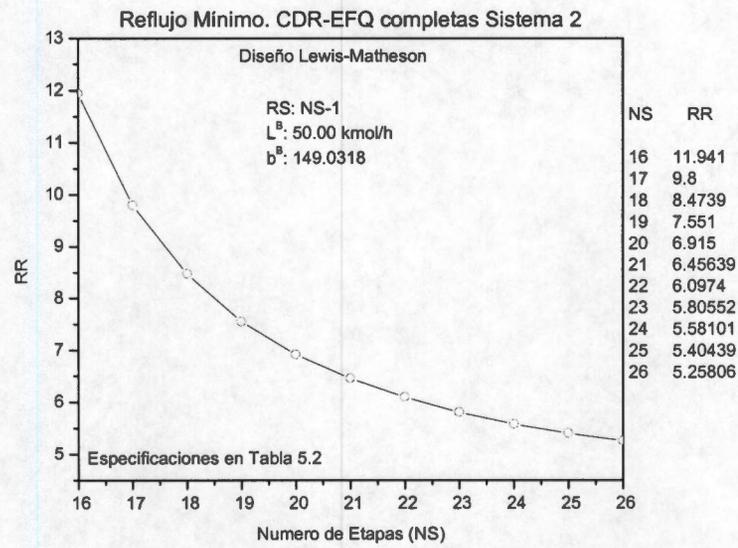


Figura 6.10. Reflujo Mínimo. CDR-EFQ completas Sistema 2

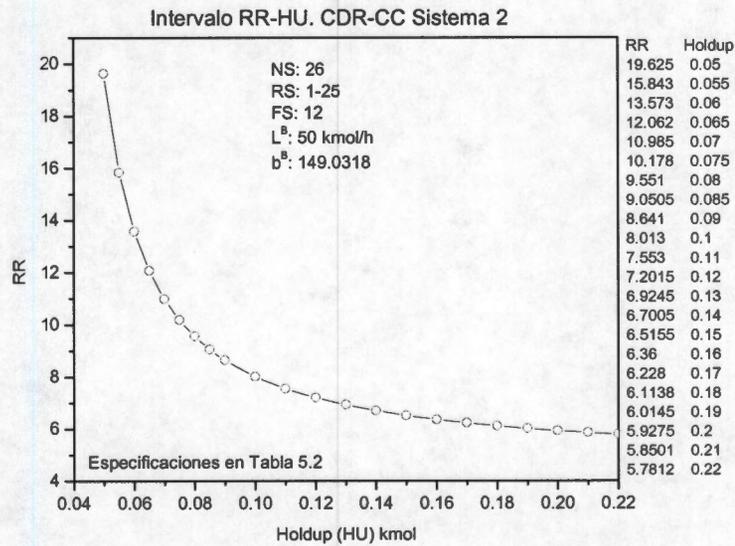


Figura 6.11. Intervalo RR-HU. CDR-CC Sistema 2

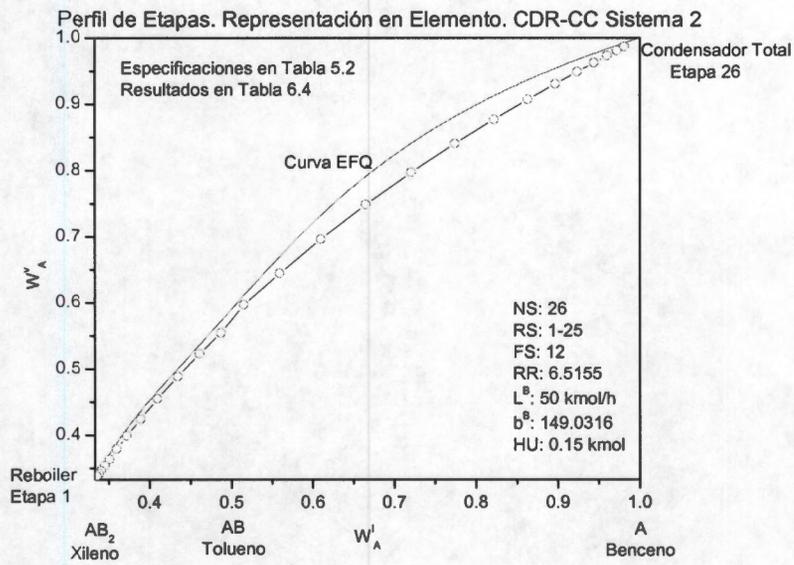


Figura 6.12. Perfil de Etapas. Representación en Elemento. CDR-CC Sistema 2

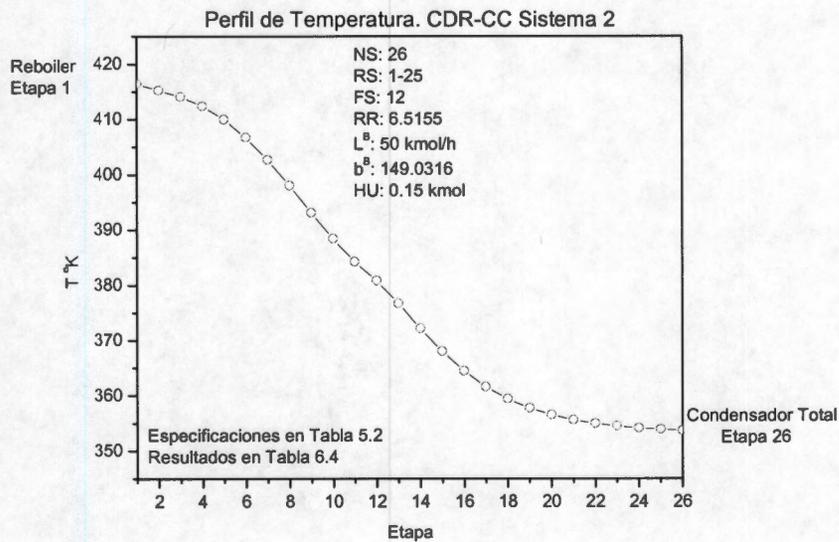


Figura 6.13. Perfil de Temperatura. CDR-CC Sistema 2

Tabla 6.4. Configuración Máxima. Sistema 2

Columna con 26 Etapas

Variable	CDR-EFQ Diseño ^a	CDR-CC Equivalente ^{b,c} Optima	CDR-CC Híbrida ^{b,c} Diseño Final
NS	26	26	26
RS	25 (1-25)	25 (1-25)	16 (4-19)
FS	16	12	12
RR	5.25806	6.5155	6.5841
b ^B	149.0318	149.0316	149.0313
b ^D	50.9682	50.9684	50.9687
L ^B	50	50	50
L ^D	50	50	50
TP	49.0342	49.0489	49.0467
X %	98.0684	98.0978	98.0933
XB(1)	0.00002632	0.00016433	0.00011588
XB(2)	0.01932144	0.01903941	0.01914215
XB(3)	0.98065225	0.98079626	0.98074196
XD(1)	0.98066075	0.98081326	0.98081741
XD(2)	0.01931050	0.01900539	0.01899126
XD(3)	0.00002875	0.00018134	0.00019132
Holdup kmol	0	0.15	0.15
a. Procedimiento Lewis-Matheson			
b. Mismo Balance de Elemento que el Diseño,			
c. Resultados de Simulación			

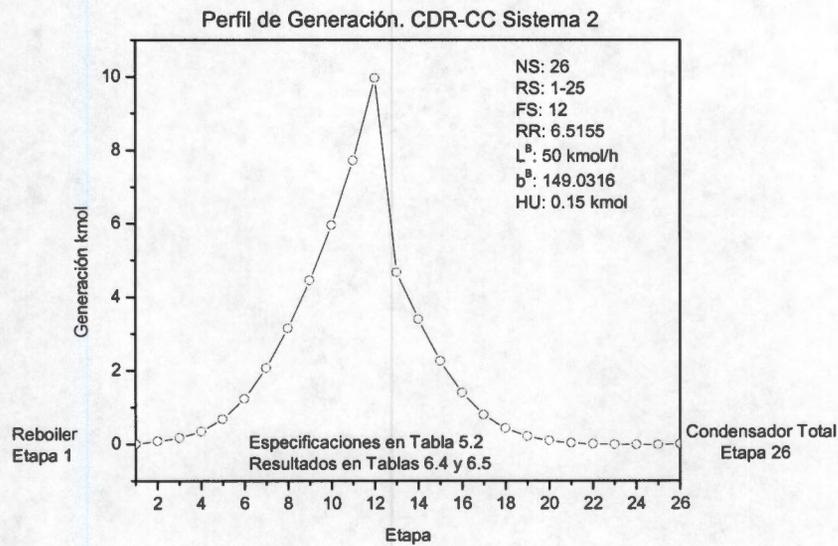


Figura 6.14. Perfil de Generación. CDR-CC Sistema 2

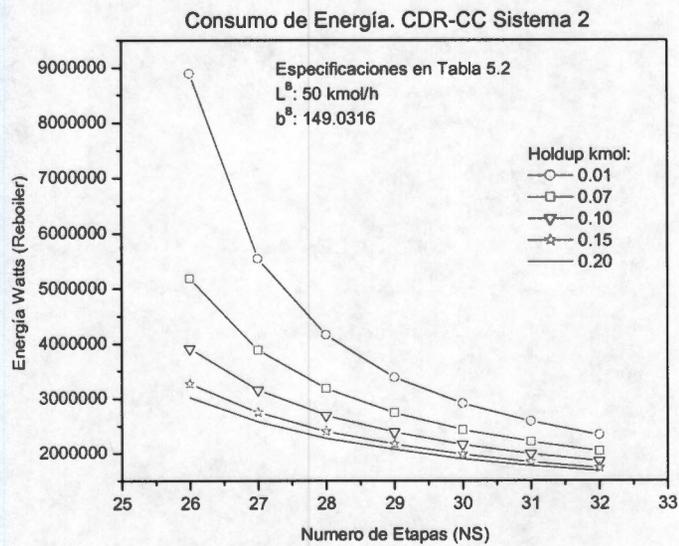


Figura 6.15. Consumo de Energía. CDR-CC Sistema 2

**Tabla 6.5. Perfiles de Generación
CDR-CC. Diseño Final. Sistema 2**

Columna con 26 Etapas

Holdup: 0.15 kmol

Etapa	CDR-CC	CDR-CC
	Equivalente Optima Generación kmol	Híbrida Diseño Final Generación kmol
26	0	0
25	-0.01903	0
24	-0.01371	0
23	-0.00838	0
22	0.0039	0
21	0.03251	0
20	0.09298	0
19	0.21103	0.23924
18	0.42698	0.4466
17	0.79812	0.81443
16	1.39218	1.40912
15	2.26107	2.28176
14	3.39234	3.41826
13	4.67538	4.70504
12	9.96499	9.9699
11	7.7152	7.73084
10	5.95093	5.9654
9	4.45273	4.46124
8	3.1475	3.15194
7	2.05954	2.0667
6	1.235	1.25348
5	0.67906	0.71763
4	0.34566	0.41509
3	0.16656	0
2	0.08112	0
1	0.00524	0
Total	49.0489	49.0467

es la columna más apropiada, dado que es la más pequeña posible sin irregularidades en sus perfiles como las citadas en el inciso A del paso 5 (Algoritmo 6.1).

La implementación del paso 7 del Algoritmo 2.1, expresado en la Tabla 6.5, da como resultado el diseño final siguiente: 16 etapas reactivas, 3 etapas no reactivas en la sección de agotamiento, 7 etapas no reactivas en la sección de rectificación, alimentación en la etapa 12, $RR = 6.5841$ y $HU = 0.15$. En la Tabla 6.4 puede observarse como las distintas columnas estudiadas cumplen con el balance de *elemento*.

Con los resultados vistos para los Sistema 1 y 2 se demuestran la validez de los criterios empleados. El *Diseño Fundamental* (CDR-EFQ completas) es un referente válido y útil para lograr un diseño realista de columnas de DR cinéticamente controladas.

6.4.2 Sistema Ternario

Sistema 5. Producción de MTBE en Presencia de un Inerte. La compleja naturaleza termodinámica de este Sistema reflejada en el mapa de curvas residuales (Figura 5.18) ha sido analizada en el apartado 5.5.2. Una vez elegidas las especificaciones (Tabla 5.5) el diseño de una columna CC para este sistema depende, directamente, del proceso de diseño descrito en el Capítulo 5.

La expresión cinética para este caso se tomó de Seader y Henley (1998), quienes simularon una columna CC para este sistema. Su configuración y productos son confrontados con los resultados de nuestro diseño al final del presente apartado.

De acuerdo con el Algoritmo 6.2, como resultado de los pasos 1-4 se obtiene un “Diseño Inicial”: la columna de EFQ *híbrida* reportada en el parágrafo 5.5.2. Para fines de comparación, en el presente Capítulo presentamos esos resultados en las Tablas 6.6 y 6.7.

La configuración de esta CDR-EFQ *híbrida* ahora es tomada como base para el diseño de una CDR-CC *híbrida equivalente*. Mediante pruebas sucesivas determinamos los valores de HU y RR que satisfacen el balance de *elemento* del “Diseño Inicial”. Los resultados se presentan también en las Tablas 6.6 y 6.7.

En la Tabla 6.7 puede apreciarse que la CDR-CC *híbrida equivalente* no tiene etapas con generación negativa o despreciable (tercera columna de la Tabla), como si ocurre con la CDR-EFQ *híbrida* que le dio origen (segunda columna de la Tabla). Por consecuencia, el diseño final de nuestra columna CC consta de 15 etapas en total, 8 de ellas reactivas (7-14), 6 etapas no reactivas en la sección de agotamiento y un condensador total sin reacción. La relación de reflujo (RR) es de 6.467351; el flujo molar por el fondo de la columna es de 32.92613 mol; el Holdup es igual a 100 kg/etapa, y la pureza del MTBE es del 94.065 %, idéntica a la obtenida en la columna de EFQ que sirvió como base.

La Figura 6.16 contiene el perfil de etapas de la columna CC recién diseñada, las Figuras 6.17 y 6.18 exhiben los perfiles temperatura y generación, respectivamente, de las columnas de EFQ y CC. Una diferencia notable se observa entre los perfiles de temperatura

como consecuencia del control cinético de la columna; no obstante, los productos son casi idénticos, en virtud de que ambas columnas satisfacen el mismo balance de *elemento*.

Para finalizar, en la Tabla 6.8 comparamos la CDR-CC *híbrida* obtenida con la columna simulada por Seader y Henley (1998). Ambas columnas poseen el mismo número de etapas reactivas (8), pero nuestro diseño, posee 2 etapas no reactivas menos y un reflujo (RR) menor con un grado de pureza semejante al de Seader-Henley. Por otra parte, como puede verse en la tercera columna de la Tabla 6.8, aumentando a 7.6575 el reflujo de nuestro diseño, se obtiene un producto con 97 % de pureza, objetivo que no es posible alcanzar en la columna Seader-Henley.

Tabla 6.6. CDR-CC Diseño Final. Sistema 5
Basado en Resultados del Capítulo 5, Tablas 5.16 y 5.17
Columna con 15 Etapas

Variable	CDR-EFQ Híbrida Diseño Inicial	CDR-CC Híbrida Diseño Final
NS	15	15
RS	8 (7-14)	8 (7-14)
FS	11	9
RR	4.327606	6.467351
b ^B	63.897965	63.897965
b ^D	36.102035	36.102035
L ^B	32.92613	32.92613
L ^D	35.66077	35.95903
TP	31.413099	31.115
X %	94.40053	93.504
XB(1)	0.00215817	0.00403996
XB(2)	0.05333128	0.04730949
XB(3)	0.00386447	0.00800446
XB(4)	0.94064606	0.94064608
XD(1)	0.09859119	0.10434491
XD(2)	0.00300912	0.01679261
XD(3)	0.88602572	0.87488573
XD(4)	0.01237397	0.00397675
Holdup kg/Etapa	0	100

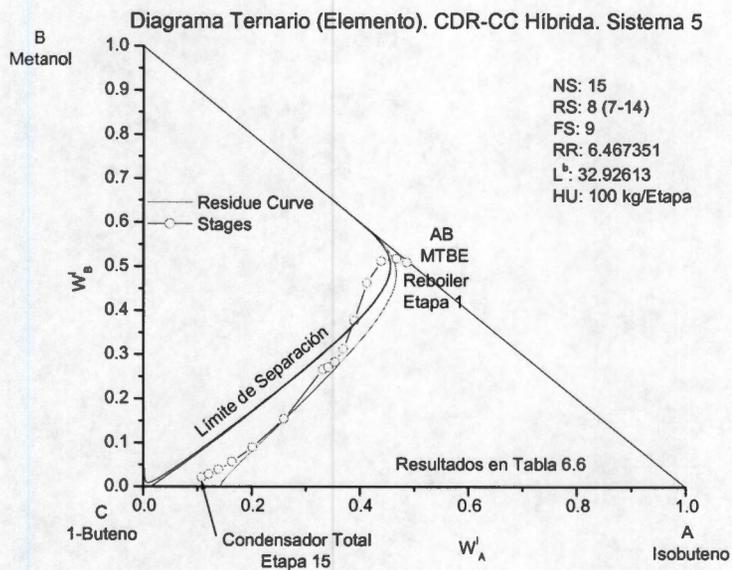


Figure 6.16. Diagrama Ternario en Elementos. CDR-CC Diseño Final: Sistema 3

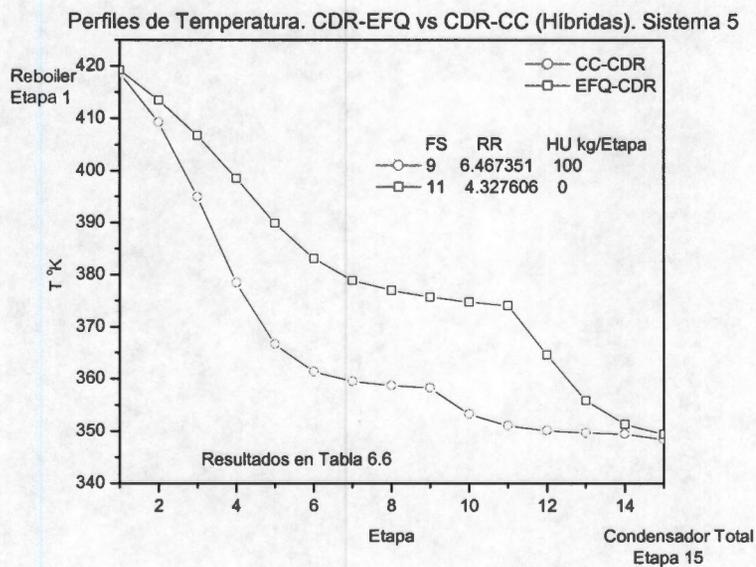


Figure 6.17. Perfil de Temperatura. Diseño Final: Sistema 3

Tabla 6.6. CDR-CC Diseño Final. Sistema 5
 Basado en Resultados del Capítulo 5, Tablas 5.16 y 5.17
 Columna con 15 Etapas

Variable	CDR-EFQ Híbrida Diseño Inicial	CDR-CC Híbrida Diseño Final
NS	15	15
RS	8 (7-14)	8 (7-14)
FS	11	9
RR	4.327606	6.467351
b ^B	63.897965	63.897965
b ^D	36.102035	36.102035
L ^B	32.92613	32.92613
L ^D	35.66077	35.95903
TP	31.413099	31.115
X %	94.40053	93.504
XB(1)	0.00215817	0.00403996
XB(2)	0.05333128	0.04730949
XB(3)	0.00386447	0.00800446
XB(4)	0.94064606	0.94064608
XD(1)	0.09859119	0.10434491
XD(2)	0.00300912	0.01679261
XD(3)	0.88602572	0.87488573
XD(4)	0.01237397	0.00397675
Holdup kg/Etapa	0	100

Perfiles de Generación. CDR-EFQ vs CDR-CC (Híbridas). Sistema 5

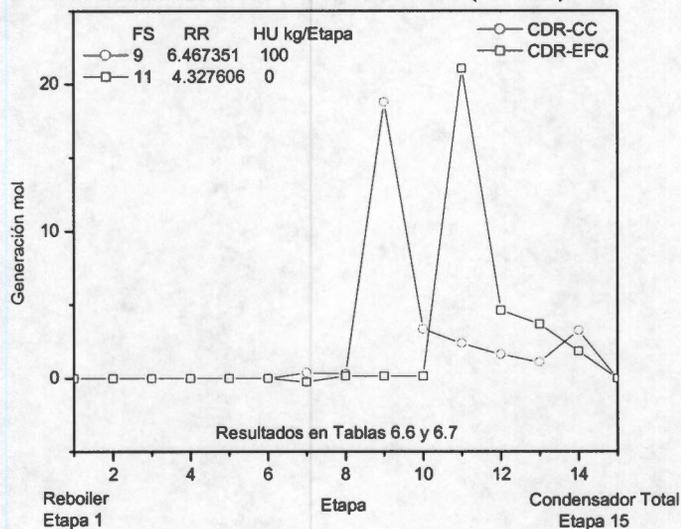


Figure 6.18. Perfil de Generación. Diseño Final: Sistema 3

Tabla 6.7. Perfiles de Generación CDR-CC.

Diseño Final. Sistema 5

Columna con 15 Etapas

CDR-EFQ Híbrida CDR-CC Híbrida

Diseño Inicial

Diseño Final

Etapa

Generación mol

Generación mol

15	0	0
14	1.83196176	3.24680645
13	3.68332763	1.09830423
12	4.62301109	1.62145048
11	21.0662357	2.37971884
10	0.14237928	3.32720428
9	0.1534479	18.7627223
8	0.15702939	0.30422802
7	-0.2442934	0.37440078
6	0	0
5	0	0
4	0	0
3	0	0
2	0	0
1	0	0
Total	31.413099	31.115
HU kg/Etapa	0	100

Tabla 6.8. Comparación con Seader-Henley. Sistema 5

Variable	CDR-CC Híbrida Diseño Final	CDR-CC Híbrida Alta Pureza	CDR-CC Híbrida Seader-Henley
NS	15	15	17
RS	8 (7-14)	8 (7-14)	8 (7-14)
FS	9	9	7 y 8
RR	6.467351	7.6575	7
b ^B	63.897965	64.864598	383.8936
b ^D	36.102035	35.135402	380.6062
L ^B	32.92613	32.92613	197
L ^D	35.95903	34.993328	380.487
TP	31.115	32.080542	187
X %	93.504	96.41	95.69
XB(1)	0.00403996	0.00518447	0.00667506
XB(2)	0.04730949	0.01336286	0.00159713
XB(3)	0.00800446	0.01144895	0.04302926
XB(4)	0.94064608	0.97000371	0.94869854
XD(1)	0.10434491	0.07855072	0.01869237
XD(2)	0.01679261	0.02160042	0.07404338
XD(3)	0.87488573	0.89578883	0.90695098
XD(4)	0.00397675	0.00406002	0.00031325
Holdup kg/Etapa	100	100	204.1

7. CONCLUSIONES

Desde un punto de vista práctico, la destilación reactiva es importante por las ventajas potenciales que ofrece para el ahorro de energía y la preservación del medio ambiente y por la reducción de los gastos en inversión y operación que trae consigo. Su estudio e implementación constituyen un desafío por la interdependencia de fenómenos físicos y químicos ocurriendo simultáneamente. Ambos hechos han producido un creciente interés en el campo y multiplicado los temas de investigación.

En el modelamiento de estos procesos, el diseño es un aspecto que hasta ahora se ha estudiado sobre la base de los tradicionales conceptos molares, cuestión que ha limitado su desarrollo debido a que, a diferencia de la destilación normal, en destilación reactiva intervienen la formación y desaparición de especies químicas, y la aplicación del principio de conservación de la materia, en términos molares, no resulta lo más conveniente, especialmente, cuando la estequiometría de las reacciones no es isométrica y/o en caso de que el sistema comprenda algún inerte. Lo anterior explica, por un lado, por que la mayoría de las publicaciones sobre diseño en destilación reactiva tratan con reacciones isomolares, y por otro, el determinante papel y las complejidades que los autores atribuyen a la presencia de un inerte en un proceso de destilación con reacción. La producción neta de moles (estequiometría no isométrica) y la existencia de inertes hacen inoperante para el diseño de estos procesos la suposición de que los flujos molares internos son constantes.

El trabajo presentado desarrolla y sistematiza una nueva metodología basada en el concepto de *elemento* que permite resolver las dificultades señaladas, y da oportunidad para el estudio sistemas de mayor complejidad. Con el enfoque propuesto es posible simplificar la tarea de diseño suponiendo flujos internos de *elemento* constantes, sin consecuencias adversas debidas a la estequiometría específica de la reacción o a la participación de algún inerte descartando, sin embargo, la suposición de que los flujos molares internos sean constantes. De las ecuaciones (4-37) puede comprenderse lo dicho puesto que al obtenerse de cada etapa un líquido o vapor de composición diferente, el flujo molar de esa etapa (L o V) debe variar también de tal forma que el flujo correspondiente de *elemento* permanezca constante.

$$b^l = L \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} x_i \quad b^v = V \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} y_i \quad (4.37)$$

El balance total de materia en forma de balance de *elemento* también orienta el trabajo de diseño puesto que, dadas las especificaciones del caso, su realización define los valores de parámetros de operación fundamentales como: flujos de *elemento* (b^B , b^D) y molares (L^B , L^D) de cada producto, producción (TP) y conversión (X) totales. Estos parámetros son la guía de las etapas ulteriores del diseño y base de las estrategias creadas para obtener de forma sistemática, diseños confiables y realistas acordes con las restricciones impuestas en cada caso. La invariabilidad de la cantidad de *elemento* es la clave que define una lógica *equivalencia* entre distintos modelos de columna (bajo Equilibrio Físico-Químico, Híbridos y controladas cinéticamente) y posibilita la implementación de estrategias adaptables a sistemas con diferente grado de complejidad.

Como ventaja colateral, la metodología propuesta ofrece la posibilidad de aprovechar, de manera sistemática y eficiente, las modernas herramientas de simulación y la vasta información en ellos contenida para el trabajo de diseño.

La definición del problema de diseño de procesos de destilación reactiva en forma de *elemento*, permite plantear modelos en los cuales el término de reacción no aparece explícitamente, estableciendo así un claro paralelo con los modelos de destilación normal. Ello ha hecho posible la adaptación exitosa de procedimientos de diseño clásicos empleados en destilación sin reacción, ahora a destilación reactiva. De manera particular, en este trabajo se han extendido los alcances de las técnicas de McCabe-Thiele y Ponchon-Savarit a nuevos casos multicomponente, resaltando las virtudes visuales de estas herramientas, por ejemplo, al mostrar con nítida claridad los efectos caloríficos en los diagramas Ponchon-Savarit exhibidos en el Capítulo 5.

Con la adaptación llevada a cabo del procedimiento Lewis-Matheson a destilación reactiva, se ha generado una poderosa herramienta de diseño para sistemas reactivos simples y complejos que aplicada a la producción de MTBE en presencia de un inerte, muestra en toda su extensión las ventajas del enfoque desarrollado, en contraste con las dificultades que otros investigadores han encontrado al abordar el diseño para este caso empleando metodologías distintas.

Si bien el enfoque propuesto ha demostrado ser aplicable a sistemas multicomponente, múltiples reacciones, estequiometrías no simétricas y ante la presencia de inertes, su idoneidad para el diseño de procesos que involucran sistemas con electrolitos aún no está comprobada y, por otra parte, su implementación a reacciones de isomerización o dimerización resulta infructuosa dada la imposibilidad de reducir los grados de libertad de estos sistemas (binarios en componentes por naturaleza), al representarlos en términos de *elementos*.

En resumen puede decirse que, se han desarrollado una metodología eficiente y las herramientas básicas necesarias para el análisis y el diseño de una variedad de potenciales procesos de destilación reactiva. Mediante su utilización es posible determinar la viabilidad de esta tecnología para casos aún no estudiados, pero aún más, junto a un programa simultáneo de experimentación a escala de laboratorio y/o planta piloto, no resulta desproporcionado afirmar que sería posible contribuir al desarrollo un diseño de escala industrial. Para este fin, será necesario además realizar esfuerzos en el modelamiento de estos procesos considerando los efectos de la transferencia de masa y energía.

REFERENCIAS

- Agreda V. H., Partin L. R. Heise W. H., High-Purity Methyl Acetate Via Reactive Distillation, *Chem. Eng. Prog.*, 86, 2, 40 (1990)
- Aiouache, F., Goto, S., Reactive Distillation-Pervaporation Hybrid Column for tert-amyl Alcohol Etherification with Ethanol, *Chem. Eng. Sci.*, 58, 2465 (2003-a)
- Aiouache, F., Goto, S., Sorption Effect on Kinetics of Etherification of tert-amyl Alcohol and Ethanol, *Chem. Eng. Sci.*, 58, 2065 (2003-b)
- Al-Arfaj, M. A., Luyben, W. L., Comparative Control Study of Ideal and Methyl Acetate Reactive Distillation, *Chem. Eng. Sci.*, 42, 3584 (2002-a)
- Al-Arfaj, M. A., Luyben, W. L., Design and Control of an Olefin Metathesis Reactive Distillation Column, *Chem. Eng. Sci.*, 57, 715 (2002-b)
- Albert, M., Hahnenstein, I., Hasse, H., Maurer, G., Vapor-Liquid Equilibrium of Formaldehyde Mixtures: New Data and Model Revision, *AIChE Journal*, 42, 6, 1741 (1996)
- Althaus, K., Schoenmakers, H. G., BASF AG, Germany, Experience in Reactive Distillation, *International Conference on Distillation & Absorption*, Germany, Plenary Lecture 4 (2002)
- Backhaus, A. A., Continuous Process for the Manufacture of Esters, U. S. Patent 1, 400,849 (1921)
- Barbosa, D., Doherty, M. F., The Influence of Equilibrium Chemical Reactions on Vapor-Liquid Phase Diagram, *Chem. Eng. Sci.*, 43, 3, 529 (1988-a)
- Barbosa, D., Doherty, M. F., The Simple Distillation of Homogeneous Reactive Mixtures *Chem. Eng. Sci.*, 43, 3, 541 (1988-b)
- Barbosa, D., Doherty, M. F., Design and Minimum Reflux Calculations for Single Feed Multicomponent Reactive Distillation Columns, *Chem. Eng. Sci.*, 43, 7, 1523 (1988-c)
- Barbosa, D., Doherty, M. F., Design and Minimum Reflux Calculations for Double Feed Multicomponent Reactive Distillation Columns, *Chem. Eng. Sci.*, 43, 9, 2377 (1988-d)
- Baur, R., Krishna R., Distillation Column with Reactive Pump Arounds: an Alternative to Reactive Distillation, *International Conference on Distillation & Absorption*, Germany Paper 4.7 (2002)

- Baur, B., Taylor, R. Krishna, R., Development of a Dynamic Non-Equilibrium Cell Model for Reactive Distillation Tray Columns, *Chem. Eng. Sci.*, 55, 6139 (2000)
- Baur, B., Taylor, R. Krishna, R., Dynamic Behaviour of Reactive Distillation Columns Described by a Non-Equilibrium Cell Model, *Chem. Eng. Sci.*, 56, 1721 (2001-a)
- Baur, B., Taylor, R. Krishna, R., Dynamic Behaviour of Reactive Distillation Columns Described by a Non-Equilibrium Stage Model, *Chem. Eng. Sci.*, 56, 2085 (2001-b)
- Bisowarno, B. H., Tian, Y. C., Tade, M. O., Model Gain Scheduling Control of an Ethyl tert-Butyl-Ether Reactive Distillation Column, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 15, 3584 (2003)
- Brandani, V., Di Giacomo, G., Thermodynamic Consistency of Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Water-Formaldehyde System, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 23, 126 (1984)
- Buzad, G., Doherty, M. F., Design of Three Component Kinetically Controlled Reactive Distillation Columns Using Fixed Point Methods, *Chem. Eng. Sci.*, 49, 12, 1947 (1994)
- Buzad, G., Doherty, M. F., New Tools for the Design of Kinetically Controlled Reactive Distillation Columns for Ternary Mixtures, *Comp. Chem. Eng.*, 19, 4, 395 (1995)
- Chadda, N., Malone, M. F., Doherty, M. F., Feasible Products for Kinetically Controlled Reactive Distillation of Ternary Mixtures, *AIChE Journal*, 46, 5, 923 (2000)
- Chadda N., Malone M. F and M. F. Doherty, Effect of Chemical Kinetics on Feasible Splits in Reactive Distillation, *AIChE Journal*, 47, 3, 590-601 (2001)
- Chadda, N., Malone, M. F., Feasibility and Synthesis of Hybrid Reactive Distillation Systems, *AIChE Journal*, 48, 12, 2754 (2002)
- Chen, F., Huss, R. S., Malone, M. F., Doherty, M. F., Simulation of Kinetic Effects in Reactive Distillation, *Comp. Chem. Eng.*, 24, 2457 (2000)
- Ciric, A. R., Gu, D., Synthesis of Non-equilibrium Reactive Distillation Processes by MINLP Optimization, *AIChE Journal*, 40, 9, 1479 (1994)
- DeGarmo, J. L., Parulekar, V. N., Pinjala V., Consider Reactive Distillation, *Chem. Eng. Prog.*, March, 43 (1992)
- Denbigh, K., *The Principles of Chemical Equilibrium*, Cambridge University Press. London, UK (1966)
- Doherty, M. F. and Buzad, G., Reactive Distillation by Design, *Trans. Instn. Chem. Engrs. Part A*, 70, 448 (1992)
- Doherty, M. F., Buzad, G., New Tools for the Design of Kinetically Controlled Reactive Distillation Columns, *Comp. Chem. Eng.*, 18, S1-S13 (1994)

- Espinosa, J., Aguirre P. A., Perez, G. A., Some Aspects in the Design of Multicomponent Reactive Distillation Columns Including Nonreactive Species, *Chem. Eng. Sci.*, 50, 3, 469 (1995-a)
- Espinosa, J., Aguirre P. A., Perez, G. A., Product Composition Regions of Single-Feed Reactive Distillation Columns: Mixtures Containing Inerts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 3, 853 (1995-b)
- Espinosa, J., Aguirre P. A., Perez, G. A., Some Aspects in the Design of Multicomponent Reactive Distillation Columns-Columns with a Reactive Core- Mixtures Containing Inerts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 4437 (1996)
- Espinosa, J., Aguirre, P. A., Frey, T., Stichlmair, J., Analysis of Finishing Reactive Distillation Columns, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1, 187 (1999)
- Espinosa, J., Scenna, N., Pérez, G., Graphical Procedure for Reactive Distillation Systems, *Chem. Eng. Comm.*, 119, 109 (1993)
- Gani, R., Thomas, S. J., Pérez-Cisneros, E. S., A Generalized Reactive Separation Unit Model. Modeling and Simulation Aspects, *ESCAPE 8, Brugge, Belgium* (1998)
- Giessler, S., Danilov, T. Y., Pisarenko, R. Y., Serafimov, L. A., Hasebe, S., Hashimoto, I., Feasibility Study of Reactive Distillation Using the Analysis of the Statics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 11, 4375 (1998)
- Giessler, S., Danilov, T. Y., Pisarenko, R. Y., Serafimov, L. A., Hasebe, S., Hashimoto, I., Feasible Separation Modes for Various Reactive Distillation Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 10, 4060 (1999)
- Gorissen, H. J., A General Approach for the Conceptual Design of Counter-Current Reactive Separations, *Chem. Eng. Sci.*, 58, 809 (2003)
- Górak, A., Hoffmann, A., Catalytic Distillation in Structured Packings: Methyl Acetate Synthesis, *AIChE Journal*, 47, 5, 1067 (2001)
- Gumus Z. H., and A. R. Ciric, Reactive Distillation Column Design with Vapor/Liquid/Liquid Equilibria, *Comp. Chem. Eng.*, 21, S983 (1997)
- Han, M., Lin, H., Wang, L., Jin, Y., Characteristics of the Reactive Distillation Column with a Novel Internal, *Chem. Eng. Sci.*, 57, 1551 (2002)
- Hasse, H., Hahnstein, I., Maurer, G., Revised Vapor-Liquid Equilibrium Model for Multicomponent Formaldehyde Mixtures, *AIChE Journal*. 36, 12, 1807 (1990)
- Henley, E. J., Kenneth Staffin, H., *Stagewise Process Design*, John Wiley & Sons, Inc (1963)

Henley, E. J., Seader, J. D., *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*, John Wiley & Sons, Inc. (1981)

Higler, A. P., Taylor, R., Krishna, R., Modeling of a Reactive Separation Process Using a Non-Equilibrium Stage Model, *Comp. Chem. Eng.*, 22, S111-S118 (1998)

Higler, A. P., Taylor, R., Krishna, R., Non-equilibrium Modeling of Reactive Distillation: Multiple Steady States in MTBE Synthesis, *Chem. Eng. Sci.*, 54, 1389 (1999-a)

Higler, A. P., Taylor, R., Krishna, R., The Influence of Mass Transfer and Mixing on the Performance of a Tray Column for Reactive Distillation, *Chem. Eng. Sci.*, 54, 2873 (1999-b)

Higler, A., Krishna, R., Taylor, R., Non-equilibrium Modeling of Reactive Distillation: A Dusty Fluid Model for Heterogeneously Catalysed Processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 6, 1596 (2000)

Hoffmann, A., Nöeres, C., Górak, A., Scale-up of Reactive Distillation Columns with Catalytic Packings, *International Conference on Distillation & Absorption*, Germany, Paper 6.29 (2002)

Hughes, W. B., Kinetics and Mechanism of the Homogeneous Olefin Disproportionation Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 532 (1970)

Jacobs, R., Krishna, R., Multiple Solutions in Reactive Distillation for Methyl tert-Butyl Ether Synthesis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 1706 (1993)

Jakobsson, K., Pynhalhti, A., Pakkanen, S., Keskinen, K., Aittamaa, J., Modeling of a Side Reactor Configuration Combining Reaction and Distillation, *Chem. Eng. Sci.*, 57, 1521 (2002)

Krishna, R., Reactive Separations: More Ways to Skin a Cat, *Chem. Eng. Sci.*, 57, 1491 (2002)

Kumar, A., Daouidis, P., Modeling, Analysis and Control of Ethylene Glycol Reactive Distillation Column, *AIChE Journal*, 45, 1, 51 (1999)

Lee, J. H., Dudukovic, M. P., A Comparison of the Equilibrium and Non-Equilibrium Models for a Multi-Component Reactive Distillation Column, *Comp. Chem. Eng.*, 23, 159 (1998)

Lee, J. W., Huan S., Westerberg, A. W., Graphical Methods for Reaction Distribution in a Reactive Distillation Column, *AIChE Journal*, 46, 6, 1218 (2000)

Lee, J. W., Westerberg, A. W., Graphical Design Applied to MTBE and Methyl Acetate Reactive Distillation Processes, *AIChE Journal*, 47, 6, 1333 (2001)

Lee, J. W., Westerberg, A. W., Visualization of Stage Calculations in Ternary Reacting Mixtures, *Comp. Chem. Eng.*, 24, 639 (2000)

Lewis W.K. and Matheson, G. L., Design of Rectifying Columns for Natural and Refinery Gasoline, *Ind. Eng. Chem.*, 24, 5, 494 (1932)

Mahajani, S. M., Kola, A. K., Some Design Aspects of Reactive Distillation Columns (RDC), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 4587 (1996)

Mahajani, S. M., Design of Reactive Distillation Columns for Multicomponent Kinetically Controlled Reactive Systems, *Chem. Eng. Sci.*, 54, 1425 (1999)

Masamoto, J., Matsuzaki, K., Development of Methylal Synthesis by Reactive Distillation, *J. Chem. Eng. Japan*, 27, 1, 1 (1994)

Maurer, G., Vapor-Liquid Equilibrium of Formaldehyde and Water-Containing Multicomponent Mixtures, *AIChE Journal*, 32, 6, 932 (1986)

McCabe, W. L., Thiele, E. W., *Ind. Eng. Chem.*, 17, 605-611 (1925)

Mori, H., Yamada, I., Tsuiki, T., Hiraoka, S., Multicomponent Distillation Calculation by a Successive Relaxation Method Using a Finite Difference Approximation, *J. Chem. Eng. Japan*, 20, 5, 460-467 (1987)

Nisoli, A., Malone M. F., Doherty, M. F., Attainable Regions for Reaction with Separation, *AIChE Journal*, 43, 2, 374 (1997)

Noeres, C., Hoffmann, A., Górak, A., Reactive Distillation: Non-ideal Flow Behaviour of the Liquid Phase in Structured Catalytic Packings, *Chem. Eng. Sci.*, 57, 1545 (2002)

Okasinsky, M. J., Doherty, M. F., Design Method for Kinetically Controlled, Staged Reactive Distillation Columns, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 2821 (1998)

Omota, F., Dimian, A. C., Bliet, A., Fatty Acid Esterification by Reactive Distillation. Part 1: Equilibrium-Based Design, *Chem. Eng. Sci.*, 58, 3159 (2003-a)

Omota, F., Dimian, A. C., Bliet, A., Fatty Acid Esterification by Reactive Distillation. Part 2: Kinetics-Based Design for Sulphated Zirconia Catalysts, *Chem. Eng. Sci.*, 58, 3175 (2003-b)

Peng, J., Edgar, T. F., Eldridge, R. B., Dynamic Rate-Based and Equilibrium Models for a Packed Reactive Distillation Column, *Chem. Eng. Sci.*, 58, 2671 (2003)

Pérez-Cisneros E.S., Gani R. and M. L. Michelsen, Reactive Separation Systems I. Computation of Physical and Chemical Equilibrium, *Chem. Eng. Sci.*, 52, 527 (1997-a)

- Pérez-Cisneros E. S., Schenk, M., Gani, R., A New Approach to Reactive Distillation Simulation and Design, *Distillation and Absorption '9, Symposium Series*, No. 142, 715-724 (1997-b)
- Pérez-Cisneros E. S., *Modeling, Design and Analysis of Reactive Separation Process*, Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark (1997)
- Pérez-Cisneros E. S., Gani R., An Integrated System for Modeling, Design and Analysis of Reactive Distillation Operations, *AIChE Annual Meeting, Los Angeles, California*, 248-253, November (1997)
- Pérez Cisneros, E. S., Granados Aguilar, S. A., Huitzil Meléndez, P., Viveros García, T., Design of a Reactive Distillation Process for Ultra-Low Sulfur Diesel Production, *Computer Aided Chemical Engineering-10*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 517 (2002)
- Pisarenko, Y., Efremov, D., <http://reactive-distillation.org/> (2000)
- Ponchon, M., *Tech. Moderne*, 13, 20, 53 (1921)
- Rehfinger, A., Hoffmann, U., Kinetics of Methyl-tert-butyl ether Liquid-Phase Synthesis Catalysed by Ion Exchange Resin. I-Intrinsic Rate Expression in Liquid Phase Activities, *Chem. Eng. Sci.*, 45, 1605 (1990-I)
- Rehfinger, A., Hoffmann, U., Kinetics of Methyl-tert-butyl ether Liquid-Phase Synthesis Catalysed by Ion Exchange Resin. II-Macropore Diffusion of MeOH as Rate Controlled Step, *Chem. Eng. Sci.*, 45, 1619 (1990-II)
- Saito, S., Micheshita, T., Maeda, S., Separation of m- and p-Xylene Mixture by Distillation Accompanied by Chemical Reaction, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 4, 37 (1971)
- Sánchez-Daza, O., Bek-Pedersen, E., Pérez-Cisneros, E. S. and Gani R., Graphical and Stage-to-Stage Methods for Reactive Distillation Column Design, *AIChE Journal*, 49, 11, 2822-2841 (2003)
- Sánchez-Daza, O., Pérez-Cisneros, E. S., Síntesis Directa de Etanol Vía Destilación Reactiva, *Memorias del XXII Encuentro Nacional AMIDIQ*, 433 (2001)
- Savarit, R., *Arts et Metiers*, pp. 65, 142, 178, 241, 266, 307 (1922)
- Scenna, N. J., Benz, S. J., Start-up Operation of Reactive Columns with Multiple Steady States: The Ethylene Glycol Case, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 873 (2003)
- Seader, J. D and E. J., Henley, *Separation Process Principles*, John Wiley and Sons, New York (1998)
- Seidlitz, F., Mathieu, C., Breysse, J., Houzelot, J. L., Simultaneous Synthesis and Separation of a Product by Cooling Crystallization into a Multi-functional Reactor,

Proceedings of The 2nd. International Conference on Multi-functional Reactors, Nuremberg (2001)

Smith, L. A., Huddleston, M. N., New MTBE Design Now Commercial, *Hydrocarbon Processing*, March, 121 (1982)

Steiniqeweq, S., Gmehling, J., Transesterification Processes by Combination of Reactive Distillation and Pervaporation, *International Conference on Distillation & Absorption*, Germany, Paper 4.3 (2002)

Stitt, E. H., Reactive Distillation for Toluene Disproportionation: a Technical and Economic Evaluation, *Chem. Eng. Sci.*, 57, 1537 (2002)

Sundmacher, K., Hoffmann, U., Development of a New Catalytic Distillation Process for Fuel Ethers Via a Detailed Non-Equilibrium Model, *Chem. Eng. Sci.*, 51, 2359 (1996)

Sundmacher, K., Hoffmann, U., Macro-Kinetic Analysis of MTBE Synthesis in Chemical Potentials, *Chem. Eng. Sci.*, 49, 18, 3077 (1994)

Sundmacher, K., Rihko, L. K., Hoffmann, U., Classification of Reactive Distillation Processes by Dimensionless Numbers, *Chem. Eng. Comm.*, 127, 151 (1994)

Sundmacher, K., Uhde, G., Hoffmann, U., Multiple Reactions in Catalytic Distillation Processes for the Production of the Fuel Oxygenates MTBE and TAME: Analysis by Rigorous Model and Experimental Validation, *Chem. Eng. Sci.*, 54, 2839 (1999)

Taylor, R., Krishna, R., Modeling Reactive Distillation, *Chem. Eng. Sci.*, 55, 5183 (2000)

Taylor, R., Krishna, R., *Multicomponent Mass Transfer*, New York, Wiley (1993)

Terrill, D. L., Sylvestre, F. L., Doherty, M. F., Separation of Closely Boiling Mixtures by Reactive Distillation. 1. Theory, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 24, 4, 1072 (1985)

Tuchlenski, A., Beckmann, A., Reusch, D., Dussel, R., Weidlich, U., Janowsky, R., Reactive Distillation – Industrial Applications, Process Design & Scale-up, *Chem. Eng. Sci.* 56, 387 (2001)

Ung, S., Doherty, M. F., Necessary and Sufficient Conditions for Reactive Azeotropes in Multireaction Mixtures, *AIChE Journal*, 41, 11, 2383 (1995-a)

Ung, S., Doherty, M. F., Calculation of Residue Curve Maps for Mixtures with Multiple Equilibrium Chemical Reactions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 10, 3195 (1995-b)

Ung, S., Doherty, M. F., Synthesis of Reactive Distillation Systems with Multiple Equilibrium Chemical Reactions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 8, 2555 (1995-c)

Ung, S., Doherty, M. F., Vapor-Liquid Phase Equilibrium in Systems with Multiple Chemical Reactions, *Chem. Eng. Sci.*, 50, 1, 23 (1995-d)

Venimadhavan, G., Buzad, G., Doherty, M. F., Malone, M. F., Effect of Kinetics on Residue Curve Maps for Reactive Distillation, *AIChE Journal*, 40, 11, 1814 (1994)

Venimadhavan, G., Malone, M. F., Doherty, M. F., Bifurcation Study of Kinetic Effects in Reactive Distillation, *AIChE Journal*, 45, 3, 546 (1999)

APENDICE A. Sistemas Reactivos y Definición de *Elementos*

Sistema 1. Metátesis de Penteno

El término metátesis se refiere a un tipo de reacción, generalmente en fase líquida, en la cual un alqueno se transforma en otros alquenos, quedando el peso molecular del reactivo entre los pesos moleculares de los productos. El mismo ordenamiento sucede con sus puntos de ebullición; debido a ello (ver apartado 2.2), los productos pueden ser fácilmente removidos por destilación reactiva, disminuyendo la posibilidad de reacciones laterales o de metátesis adicional de los productos y permitiendo ir más allá del equilibrio de reacción.

Dada la semejante naturaleza química de estas mezclas reactivas, su comportamiento termodinámico es muy próximo al que describe la ley de Raoult, sobre todo a presiones bajas o moderadas.

La metátesis del penteno es una reacción equimolar, ligeramente exotérmica (-2410 J/mol a 25 °C), y el rango temperatura para su destilación reactiva va de 4 °C a 65.5 °C cuando la presión es de 1 atmósfera.

La expresión cinética para esta reacción fue tomada del trabajo de Okasinsky y Doherty (1998), quienes ajustaron los datos experimentales de Hughes (1970) y desarrollaron el diseño de una columna de DR cinéticamente controlada para este sistema.

$$r = 0.5k_f \left(x_2^2 - \frac{x_1 x_3}{K} \right) \quad k_f = 3553.6 \exp\left(\frac{-6600}{RT}\right)$$

$$k_f = \text{min}^{-1} \quad K = 0.25 \quad R = \text{cal}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{K})$$

Definición de Elemento

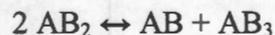
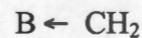
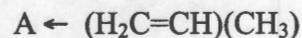
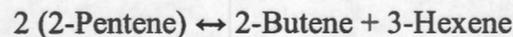
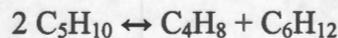


Tabla A-1. Matriz Fórmula. Sistema 1

Elemento	2-Butene (1)	2-Pentene (2)	3-Hexene (3)
A	1	1	1
B	1	2	3

$$W_A^I = \frac{x_1 + x_2 + x_3}{2 + x_2 + 2x_3}$$

$$W_B^I = \frac{x_1 + 2x_2 + 3x_3}{2 + x_2 + 2x_3}$$

Sistema 2. Trans-Alquilación de Tolueno

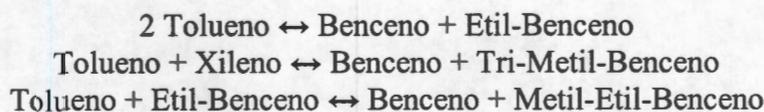
La producción de benceno para 1992 se daba de la forma siguiente:

- Reformación catalítica de un corte de nafta (71-104 °C), seguida por extracción de los aromáticos producidos y su purificación por fraccionamiento (30 % de la producción mundial). El proceso requiere grandes cantidades de H₂ y presiones de entre 8 y 50 atmósferas.
- Hidro-dealquilación del tolueno ($C_6H_5CH_3 + H_2 \rightleftharpoons CH_4 + C_6H_6$) bajo condiciones térmicas o catalíticas con separación y recirculación del H₂ de exceso y el ulterior fraccionamiento de la mezcla benceno-metano (entre 25 y 30 % de la producción mundial). Las condiciones de operación varían entre 500-595 °C y 40-60 atmósferas.
- Obtención de benceno como subproducto en la producción de etileno por cracking de naftas pesadas o hidrocarburos ligeros. El subproducto de este proceso llamado gasolina de pirólisis, contiene hasta 65 % de aromáticos, de los cuales 50 % es benceno cuya recuperación se realiza mediante extracción por solventes y subsecuente destilación (30-35 % de la producción mundial)
- Nuevos procesos de producción de benceno son: síntesis de aromáticos a partir de metano y otros hidrocarburos ligeros, conversión de gas de síntesis en hidrocarburos aromáticos mediante catalizadores de zeolita metálicos, conversión de metano en benceno.

La trans-alquilación del tolueno es una reacción limitada por el equilibrio, e industrialmente suele implementarse solo cuando existe un exceso del reactivo a la vez que una demanda importante de benceno, debido al diferencial en los precios entre estos productos. La alimentación al reactor (de lecho fijo) incluye, además del tolueno, una mezcla de aromáticos (C₉) e hidrógeno a 350-530°C y 10-50 atmósferas. El catalizador es de algún metal noble o tierras raras. A la reacción sigue la separación de los productos ligeros y la purificación de benceno y xilenos.

Desde el punto de vista termodinámico, la trans-alquilación del tolueno es una reacción para la cual la destilación reactiva puede ser conveniente, dado que se trata de una reacción limitada por el equilibrio. Además, la volatilidad del reactivo se encuentra entre las de los productos, los puntos de ebullición de los productos son claramente distintos y la fase líquida no presenta azeótropos.

Stitt (2002) llevó a cabo un estudio económico comparativo (mediante simulación) de la trans-alquilación del tolueno entre el proceso tradicional (reacción en fase gas) y uno basado en destilación reactiva (reacción en fase líquida), suponiendo en ambos equilibrio químico completo. En su trabajo consideró, además de la producción de xilenos, las siguientes reacciones:



De acuerdo con el diseño de columna de destilación reactiva que empleó ($P=30$ bar), como destilado de ella obtuvo benceno puro y por los fondos una mezcla de xilenos y C9s. cuya separación impone la necesidad de incluir dos columnas de fraccionamiento adicionales. Como conclusión establece que el proceso con destilación reactiva es económicamente mejor que el tradicional pero solo por un 4 %; debido principalmente al costo de la columna de destilación reactiva, que a su vez es función de la presión de trabajo. Lo anterior sugiere que el desarrollo de un catalizador efectivo a presiones menores (rangos de temperatura inferiores), mejoraría los beneficios económicos de manera sustancial.

Proponiendo como objetivo la producción de benceno, para nuestro trabajo de diseño omitimos las reacciones colaterales arriba mencionadas.

Imponiendo una atmósfera como presión de la columna, el rango de temperaturas para la destilación reactiva es de 353-417 °K. La reacción considerada es ligeramente endotérmica (1620 J/mol a 25 °C).

La ecuación cinética considerada es hipotética y fue empleada con fines de simulación por Mori *et al* (1987), junto con una eficiencia de Morphree igual a 0.5 para cada uno de los componentes.

$$r = k_1 x_2^{1.3} - k_2 x_1^{0.65} x_3^{0.65}$$

$$\begin{aligned}
 k_1 &= 41364 \exp\left(-\frac{37977}{RT}\right) & k_2 &= 15372 \exp\left(-\frac{32755}{RT}\right) \\
 r &= \text{mol/s} & R &= \text{J}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{K})
 \end{aligned}$$

Definición de Elemento

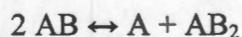
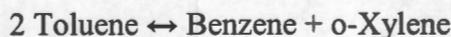
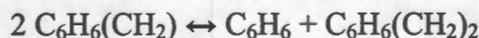


Tabla A-2. Matriz Fórmula. Sistema 2

Elemento	Benzene (1)	Toluene (2)	o-Xylene (3)
A	1	1	1
B	0	1	2

$$W_A^I = \frac{x_1 + x_2 + x_3}{1 + x_2 + 2x_3} \qquad W_B^I = \frac{x_2 + 2x_3}{1 + x_2 + 2x_3}$$

Sistema 3. Producción de MTBE sin Inerte

En década de los 80, se alentó mundialmente la utilización del MTBE y otros éteres para mejorar los índices de octano y la cantidad de oxígeno en las gasolinas, lo cual propicia una combustión más eficiente; es decir, menores volúmenes de monóxido de carbono y de hidrocarburos no consumidos. Simultáneamente, varias empresas de Estados Unidos desarrollaron el primer proceso de destilación reactiva a escala industrial para producir MTBE. La reacción es altamente exotérmica (-65460 J/mol a 25 °C) se efectúa en fase líquida, catalizada por una resina de intercambio iónico ácida y es limitada por el equilibrio químico.

Con una relación de metanol/isobuteno entre 1.05 y 1.2 es teóricamente posible alcanzar conversiones entre 90 y 97 % en el proceso convencional, el cual consta de dos reactores de flujo en serie, separación del MTBE y recuperación del metanol de exceso DeGarmo *et al.* (1992). Vía destilación reactiva la conversión puede ser de hasta 99%.

Tanto en el proceso tradicional como en el basado en destilación reactiva, el isobuteno alimentado es un subproducto de plantas de etileno o refinerías, por ello se encuentra mezclado con diversos compuestos de C₄ en proporciones que van desde 10 a 50 % de isobuteno. La obtención de una alimentación rica en isobuteno requeriría la isomerización de n-butano y su posterior deshidrogenación, proceso que no ha sido desarrollado por los altos costos que representa.

En virtud de lo anterior, la síntesis de MTBE sin inerte resulta un planteamiento teórico, cuyo estudio ha contribuido al conocimiento de la naturaleza y peculiaridades del sistema. Barbosa y Doherty (1988-a) confeccionaron los diagramas de fase líquido-vapor con reacción para este sistema, y Pérez-Cisneros (1997) llevó a cabo el diseño de una columna de destilación reactiva mediante un diagrama McCabe-Thiele basado en elemento para este mismo sistema.

Definición de Elemento

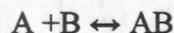
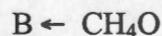
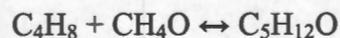


Tabla A-3. Matriz Fórmula. Sistema 3

Elemento	Isobuteno (1)	Metanol (2)	MTBE (3)
A	1	0	1
B	0	1	1

$$W_A^I = \frac{x_1 + x_3}{x_1 + x_2 + 2x_3} \quad W_B^I = \frac{x_2 + x_3}{x_1 + x_2 + 2x_3}$$

Sistema 4. Producción de Metilen-Glicol

La reacción entre formaldehído y agua para producir metilen-Glicol y la ulterior polimerización de este último a poli-oxi-metilen-Glicol ha sido estudiada experimentalmente por diversos investigadores (Brandani y Di Giacomo, 1984; Maurer, 1986; Hasse *et al.*, 1990; Albert *et al.*, 1996). Estos últimos, con base en una colección amplia de datos, elaboraron un modelo que incluye los fenómenos físico y químico simultáneamente. Dicho modelo abarca presiones de vapor, capacidades caloríficas, constantes de equilibrio químico, entalpías de reacción y de vaporización y parámetros UNIFAC para la predicción del equilibrio de fases. Debido a que el metilen-glicol no existe como componente puro, las propiedades físicas y termodinámicas de este compuesto no se conocen, por ello los autores desarrollan formas y suposiciones ad hoc para su evaluación. Situación análoga se presenta en relación al di-oxi-metilen-glicol.

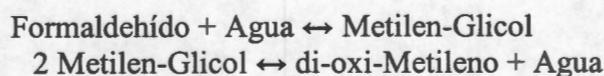
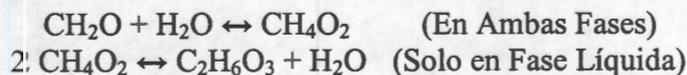
Ung y Doherty (1995-d) adoptaron un modelo previo de Maurer (1986) para realizar un estudio de los diagramas de fases correspondientes, basado en variables de composición transformada.

Pérez-Cisneros y Gani (1997) analizaron los efectos de los parámetros del modelo líquido sobre los diagramas de fase reactivos y presentaron el diseño gráfico tipo McCabe-Thiele de una columna para este sistema, basado en el concepto de elemento.

En virtud de las carencias de información citadas arriba, para desarrollar nuestra metodología de diseño basada en el concepto de elemento, hemos tomado el modelo y los datos de Albert *et al.* (1996) y lo hemos adaptado a nuestros procedimientos de cálculo. Por ejemplo, dado que las energías libres de formación para metilen-Glicol y poli-oxi-metilen-Glicol, no se encuentran en la literatura, se han empleado las constantes de equilibrio químico dadas por Albert *et al.* (1996) para estimar los valores faltantes.

De acuerdo con los datos de Albert *et al.* (1996), las reacciones involucradas son exotérmicas (-43507 y -4663 J/mol, en promedio) y trabajando a 1 atmósfera. El intervalo de temperatura para la destilación reactiva correspondiente a este sistema es 254-369 °K.

Definición de Elemento



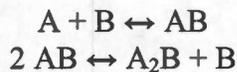


Tabla A.4. Matriz Fórmula. Sistema 4

Elemento	Formaldehído (1)	Agua (2)	Metilen-Glicol (3)	di-oxi-Metileno (4)
A	1	0	1	2
B	0	1	1	1

$$W_A^v = \frac{y_1 + y_3 + 2y_4}{1 + y_3 + 2y_4}$$

$$W_B^v = \frac{y_2 + y_3 + y_4}{1 + y_3 + 2y_4}$$

Sistema 5. Producción de MTBE en Presencia de 1-Buteno Como Inerte

Como se afirmó en el apartado correspondiente al Sistema 3, en la práctica industrial el isobuteno que se alimenta a la columna de DR es acompañado por una proporción importante de C_4 's, los cuales no intervienen en la reacción, pero desempeñan un rol determinante en el comportamiento termodinámico del sistema, pues originan la presencia de azeótropos (reactivo y no reactivo).

Dos reacciones colaterales se pueden presentar: la formación de ter-butil-alcohol (isobuteno+agua) y de di-isobuteno (dimerización del isobuteno). La primera se previene eliminando rastros de agua y la segunda evitando grandes excesos de isobuteno en la alimentación. Este hecho ha orientado a trabajar con un ligero exceso de metanol en la alimentación, el cual es recuperado en una columna independiente. Bajo estas condiciones, por el domo de la columna de DR se obtiene un azeótropo no reactivo de metanol- C_4 (ver Figura 5.18) cuya composición es función de la presión; a mayor presión el contenido de metanol es mayor, por ello la columna se opera con control de presión dividido. En el domo la presión es baja y en la zona de reacción se mantiene alta. Por tanto, el azeótropo de mayor composición tenderá a presentarse en la zona de reacción, favoreciendo la producción de MTBE.

Adicionalmente, una cantidad menor de metanol en el domo permite usar menos energía en la columna donde se recupera.

En caso contrario, si se alimentan concentraciones mayores de isobuteno, se maneja menos material (inertes) y, por consecuencia, se produce más calor por la reacción aprovechándose para la destilación (ahorro de energía)

El comportamiento termodinámico de la producción de MTBE en presencia de un inerte, ha sido bastante bien estudiado por Ung y Doherty (1995-a, 1995-b, 1995-d), y por Pérez-Cisneros (1997) basado en el concepto de elemento. Un diseño conceptual de CPE-RDC completa para el mismo sistema también fue desarrollado por Ung y Doherty (1995-c). Por su parte, Venimadhavan *et al.* (1994) estudiaron los efectos de la cinética sobre la termodinámica de la producción de MTBE, pero sin la presencia de inerte. No obstante, el diseño de RDC para este Sistema en presencia de un inerte ha representado un fuerte

desafío, en la medida en que los esfuerzos realizados se han basado en balances molares. Los trabajos de Espinosa *et al.* (1995), Espinosa *et al.* (1996) y Espinosa *et al.* (1999), son representativos de ello.

Las velocidades de reacción hacia delante e inversa, tienen la forma de la expresión propuesta por Rehfinger y Hoffmann (1990), pero formuladas en términos de fracciones mol en lugar de actividades, como fueron empleadas por Seader y Henley (1998).

$$r_f = 3.67E^{12} \exp\left(\frac{-92400}{RT}\right) \frac{x_{IB}}{x_{MeOH}}$$

$$r_b = 2.67E^{17} \exp\left(\frac{-134454}{RT}\right) \frac{x_{MTBE}}{x_{MeOH}^2}$$

Donde el catalizador es una resina de intercambio iónico ácida con 4.9 equivalentes de grupos ácidos por kilogramo de catalizador.

Definición de Elemento

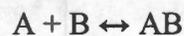
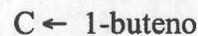
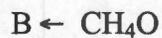
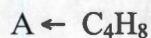
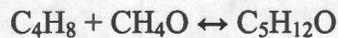


Tabla A-5. Matriz Fórmula. Sistema 5

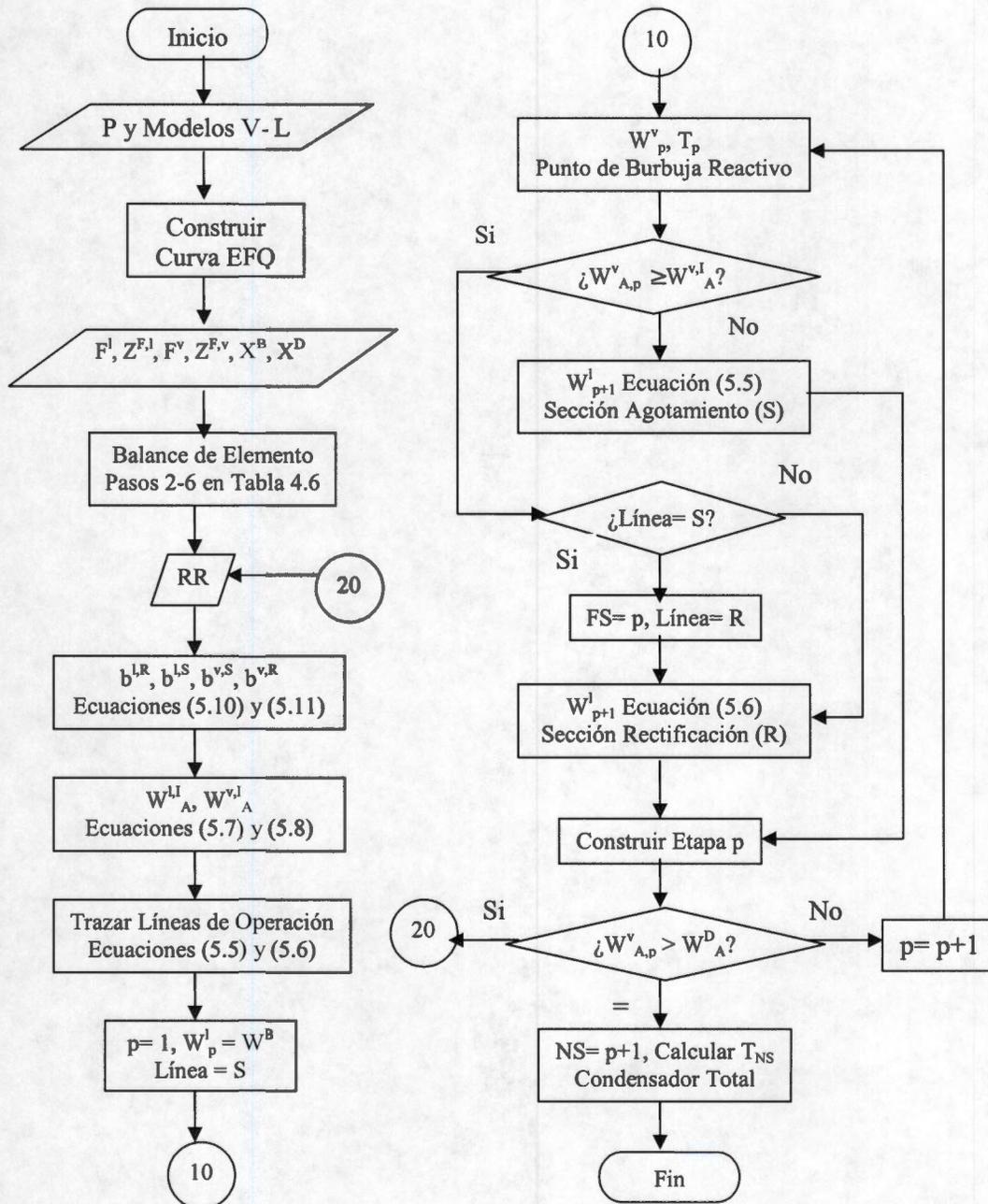
Elemento	Isobuteno (1)	Metanol (2)	1-butene(3)	MTBE (4)
A	1	0	0	1
B	0	1	0	1
C	0	0	1	0

$$W_A^I = \frac{x_1 + x_4}{1 + x_4}$$

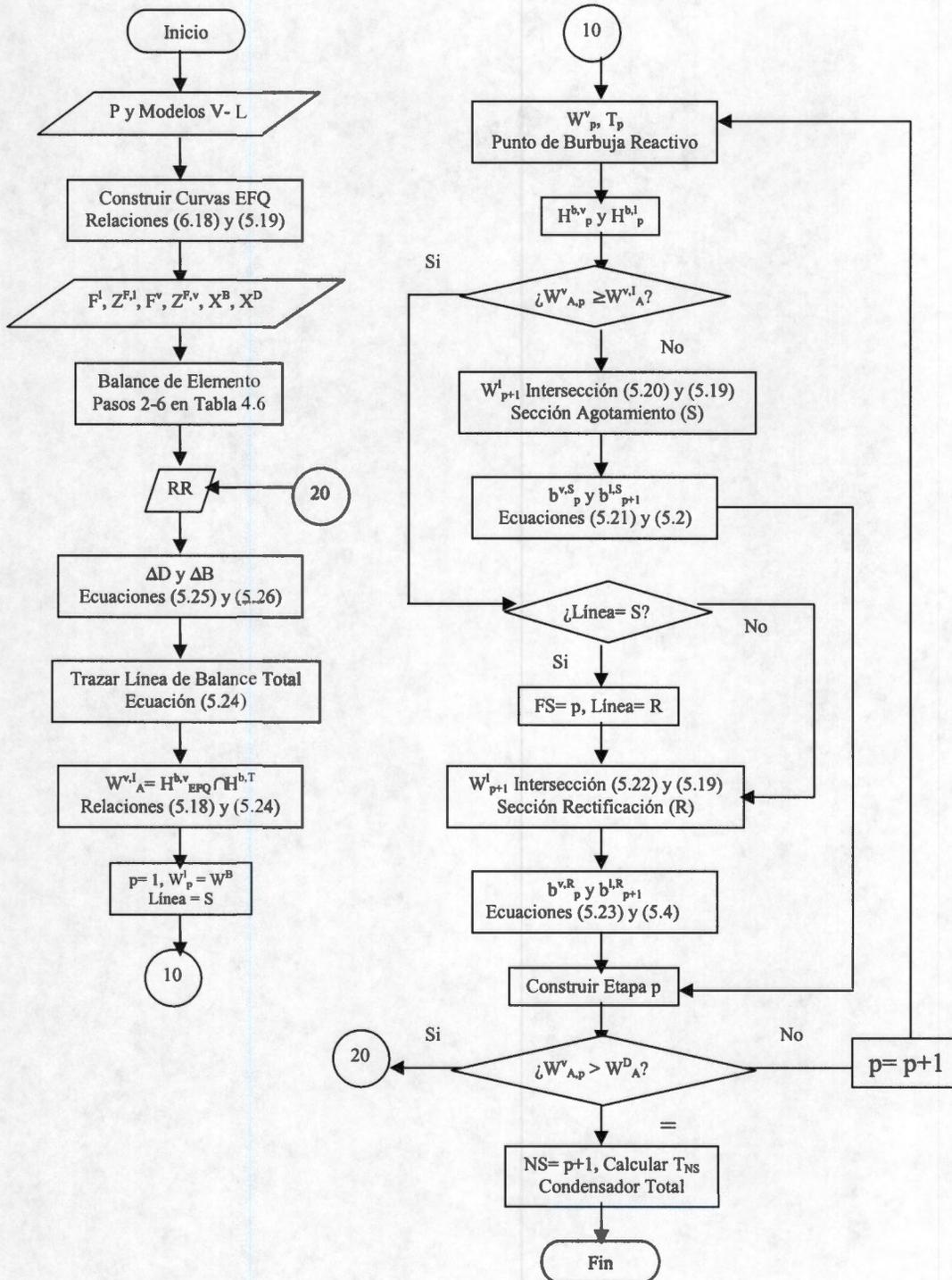
$$W_B^I = \frac{x_2 + x_4}{1 + x_4}$$

$$W_C^I = \frac{x_3}{1 + x_4}$$

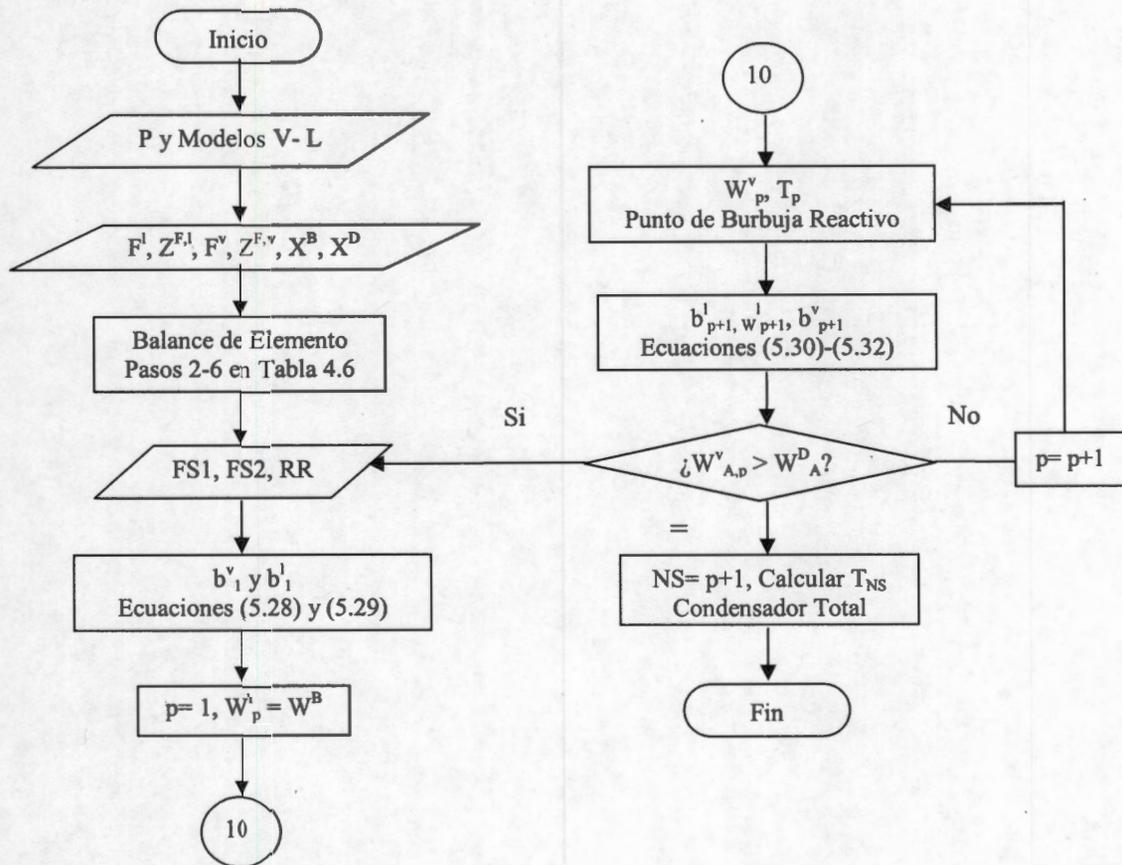
APENDICE B: Diagramas de Flujo (Procedimientos de Diseño)



Procedimiento McCabe-Thiele



Procedimiento Ponchon-Savarit



Procedimiento Lewis-Matheson

APENDICE C. Resultados Numéricos (Algoritmos 1-3, Capítulo 5)

**Tabla C-1. Resultados del Algoritmo 5.1 (McCabe-Thiele) Aplicado al Sistema 1
Perfiles de Composición (RR= 1.3955)**

Etapa	W_A^l	W_A^v	XL(1)	XL(2)	XL(3)
1 Reboiler	0.25120000	0.25302586	1.8583E-4	0.01874	0.98108
2	0.25220229	0.25561411	6.1217E-4	0.0337	0.96568
3	0.25362309	0.25935939	0.00161	0.05393	0.94447
4	0.25567904	0.26489611	0.00378	0.08128	0.91494
5	0.25871837	0.27322791	0.0084	0.11799	0.87361
6	0.26329206	0.28582469	0.01797	0.166	0.81603
7	0.27020696	0.30438578	0.03702	0.2251	0.73788
8	0.28039493	0.32960436	0.07202	0.28956	0.63842
9	0.29423848	0.35891252	0.12753	0.34634	0.52613
10	0.31032697	0.38623538	0.19785	0.38189	0.42026
11	0.32532565	0.40642489	0.26566	0.39484	0.3395
12	0.34294881	0.42525261	0.34575	0.39262	0.26164
13	0.37526826	0.45045752	0.48984	0.35556	0.1546
14	0.41853474	0.47305121	0.67366	0.26339	0.06295
15	0.45731881	0.48744917	0.83061	0.15213	0.01727
16	0.48203420	0.49499698	0.92859	0.06827	0.00313
17	0.49499698	0.49499698	0.98005	0.01968	2.68E-4
Condensador					
Puntos de las Líneas de Operación					
	W_A^l	W_A^v			
Fondo	0.495	0.495			
Intersección	0.33333	0.40082			
Domo	0.2512	0.2512			

**Tabla C-2. Resultados del Algoritmo 5.1 (McCabe-Thiele) Aplicado al Sistema 1
Perfiles de Flujo Internos y de Temperatura (RR= 1.3955)**

Etapa	b^l	b^v	L (mol)	V (mol)	T °K
1 Reboiler	198.93359	242.10458	49.97212	61.25872	338.7118
2	441.03817	242.10458	111.23084	61.88535	337.9567
3	441.03817	242.10458	111.85746	62.7921	336.8878
4	441.03817	242.10458	112.76422	64.13256	335.3508
5	441.03817	242.10458	114.10468	66.14973	333.1156
6	441.03817	242.10458	116.12184	69.19947	329.8699
7	441.03817	242.10458	119.17158	73.69319	325.2927
8	441.03817	242.10458	123.66486	79.79873	319.3177
9	441.03817	242.10458	129.7704	86.89436	312.5393
10	441.03817	242.10458	136.86604	93.50935	306.2198
11	441.03817	242.10458	143.48103	98.39733	301.4623
12	141.03817	242.10458	48.36887	102.9556	296.8981
13	141.03817	242.10458	52.92715	109.05783	290.502
14	141.03817	242.10458	59.02937	114.52786	284.4097
15	141.03817	242.10458	64.49941	118.01368	280.3529
16	141.03817	242.10458	67.98522	119.84104	278.1984
17	141.03817	101.06641	69.81347	50.02757	277.1632
Condensador					

**Tabla C-3. Resultados del Algoritmo 5.2 (Ponchon-Savarit) Aplicado al Sistema 1
Perfiles de Composición (RR= 1.0192)**

Etapa	W_A^I	W_A^V	XL(1)	XL(2)	XL(3)
1 Reboiler	0.2512	0.25303	1.86E-4	0.01874	0.98108
2	0.25238	0.25607	7.11E-4	0.03627	0.96302
3	0.25433	0.26124	0.00226	0.06352	0.93423
4	0.25758	0.27009	0.00649	0.1047	0.88881
5	0.26302	0.28508	0.01732	0.16335	0.81933
6	0.27191	0.30879	0.04236	0.23753	0.72011
7	0.2853	0.34065	0.0909	0.31314	0.59596
8	0.30232	0.37346	0.16236	0.36753	0.47011
9	0.3189	0.39832	0.2365	0.39126	0.37225
10	0.33094	0.41293	0.2912	0.3959	0.3129
11	0.34492	0.4271	0.35469	0.39143	0.25388
12	0.36887	0.4462	0.46175	0.36554	0.17272
13	0.40262	0.46578	0.60727	0.30172	0.09101
14	0.43875	0.48104	0.75616	0.20845	0.03539
15	0.46781	0.49077	0.87226	0.11784	0.0099
16	0.4867	0.49633	0.94708	0.05119	0.00173
17	0.49633	0.49633	0.98535	0.01451	1.45E-4

Condensador

Puntos de las Líneas de Operación

	Fracción de Elemento		Entalpía de Elemento J/mol
W_A^D	0.495	$H^{b,D}$	-14334.22
W_A^D	$W_A^D=0.495$	$H^{b,N}$	-3549.83
W_A^D	$W_A^D=0.495$	ΔD	7441.62
W_A^F	$=0.33333$	$H^{b,F}$	-18126.02
W_A^B	$=0.2512$	ΔB	-31115.42
W_A^B	$W_A^B=0.2512$	$H^{b,B}$	-17777.22

**Tabla C-4. Resultados del Algoritmo 5.2 (Ponchon-Savarit) Aplicado al Sistema 1
Perfiles de Flujo Internos y de Temperatura (RR= 1.0192)**

Etapa	b^l	b^v	L (mol)	V (mol)	T °K
1 Reboiler	198.93359	361.61342	49.97212	91.49755	338.7118
2	560.54701	355.88917	141.46966	91.13342	337.8244
3	554.82276	346.69967	141.10554	90.571	336.3611
4	545.63327	332.55715	140.54311	89.82006	333.9481
5	531.49074	312.72605	139.79218	89.15075	330.0591
6	511.65964	288.84543	139.12287	89.19198	324.2335
7	487.77902	265.28312	139.1641	90.3698	316.7511
8	464.21671	246.84627	140.34192	92.18825	309.1833
9	445.77986	246.08555	142.16037	98.02052	303.3861
10	145.01914	223.04681	47.99265	92.10187	299.903
11	121.9804	218.92836	42.074	93.50382	296.4422
12	117.86195	214.23851	43.47595	95.59305	291.6102
13	113.17211	210.29644	45.56518	97.95203	286.4098
14	109.23003	207.71194	47.92416	99.91724	282.1727
15	106.64553	206.23976	49.88937	101.21572	279.4062
16	105.17335	204.07329	51.18785	101.28716	277.8191
17	103.00688	101.06641	51.12514	50.16202	277.0599
Condensador					

**Tabla C-5. Resultados del Algoritmo 5.2 (Ponchon-Savarit) Aplicado al Sistema 1
Etapas de Equilibrio (RR= 1.0192)**

Etapa	W_A^l	$H^{b,l}$ J/mol	W_A^v	$H^{b,v}$ J/mol
1 Reboiler	0.251200	-17777.22	0.253026	-10459.05
2	0.252378	-17789.77	0.256072	-10373.96
3	0.254325	-17810.87	0.261238	-10230.67
4	0.257578	-17845.95	0.270089	-9987.43
5	0.263019	-17900.79	0.285076	-9580.93
6	0.27191	-17972.47	0.30879	-8949.47
7	0.2853	-18032.31	0.34065	-8122.45
8	0.30232	-18035.3	0.37346	-7299.39
9	0.3189	-17979.9	0.39832	-6698.53
10	0.33094	-17913.77	0.41293	-6356.06
11	0.34492	-17816.85	0.4271	-6032.37
12	0.36887	-17615.36	0.4462	-5611.11
13	0.40262	-17284.49	0.46578	-5199.41
14	0.43875	-16899.7	0.48104	-4893.82
15	0.46781	-16582.62	0.49077	-4705.48
16	0.4867	-16377.85	0.49633	-4599.64
17	0.49633	-14334.22		
Condensador				

**Tabla C-6. Resultados del Algoritmo 5.3 (Lewis-Matheson) Aplicado al Sistema 5
Fracción de Elemento Líquido (RR= 3.49)**

Etapa	W_A^l	W_B^l	W_C^l
1 Reboiler	0.463	0.51123	0.02577
2	0.48372	0.45155	0.06473
3	0.4804	0.39654	0.12306
4	0.45963	0.34758	0.19279
5	0.42832	0.31107	0.26061
6	0.39327	0.28919	0.31754
7	0.35858	0.27864	0.36277
8	0.25869	0.14547	0.59584
9	0.18089	0.05001	0.7691
10	0.15032	0.01183	0.83786
Condensador			

**Tabla C-7. Resultados del Algoritmo 5.3 (Lewis-Matheson) Aplicado al Sistema 5
Fracción de Elemento Vapor (RR= 3.49)**

Etapa	W_A^v	W_B^v	W_C^v
1 Reboiler	0.49759	0.41157	0.09083
2	0.49205	0.31971	0.18824
3	0.45738	0.23793	0.30469
4	0.40509	0.17697	0.41794
5	0.34655	0.14044	0.51301
6	0.28863	0.12282	0.58856
7	0.23449	0.11683	0.64868
8	0.17401	0.04263	0.78336
9	0.15032	0.01183	0.83786
10	0.15032	0.01183	0.83786
Condensador			

**Tabla C-8. Resultados del Algoritmo 5.3 (Lewis-Matheson) Aplicado al Sistema 5
Fracción Molar Líquido (RR= 3.49)**

Etapa	XL(1)	XL(2)	XL(3)	XL(4)
1 Reboiler	0.1141	0.19366	0.04251	0.64973
2	0.1546	0.10194	0.106	0.63747
3	0.18468	0.0531	0.1931	0.56912
4	0.19675	0.03018	0.28658	0.48649
5	0.1878	0.02122	0.37025	0.42073
6	0.16281	0.01921	0.43815	0.37983
7	0.12984	0.02139	0.49215	0.35662
8	0.1361	0.00415	0.69438	0.16538
9	0.13841	7.41E-4	0.80899	0.05186
10	0.14161	0.0017	0.84645	0.01025
Condensador				

**Tabla C-9. Resultados del Algoritmo 5.3 (Lewis-Matheson) Aplicado al Sistema 5
Fracción Molar Vapor (RR= 3.49)**

Etapa	YV(1)	YV(2)	YV(3)	YV(4)
1 Reboiler	0.33431	0.22033	0.12035	0.32501
2	0.35194	0.13206	0.24017	0.27583
3	0.34136	0.075	0.36984	0.21381
4	0.30968	0.04498	0.48497	0.16038
5	0.26448	0.03247	0.57745	0.1256
6	0.21288	0.02941	0.65123	0.10649
7	0.1609	0.03193	0.71104	0.09613
8	0.144	0.00785	0.81181	0.03633
9	0.14161	0.0017	0.84645	0.01025
10	0.14161	0.0017	0.84645	0.01025
Condensador				

**Tabla C-10. Resultados del Algoritmo 5.3 (Lewis-Matheson) Aplicado al Sistema 5
Perfiles de Flujo Internos y de Temperatura (RR= 3.49)**

Etapa	b^l	b^v	L (mol)	V (mol)	T °K
1 Reboiler	63.89796	95.37461	38.7325	71.98052	390.4128
2	159.27258	95.37461	97.26748	74.7547	384.7758
3	159.27258	95.37461	101.50429	78.57447	378.4776
4	159.27258	95.37461	107.14687	82.19282	372.7426
5	159.27258	95.37461	112.10647	84.73217	368.5845
6	159.27258	95.37461	115.42901	86.1958	366.0022
7	159.27258	162.09821	117.40364	147.88204	364.3922
8	125.99618	162.09821	108.11634	156.41622	355.5301
9	125.99618	162.09821	119.78428	160.45351	351.0343
10	125.99618	36.10204	124.71778	35.73573	349.3776
Condensador					