



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

## FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE SUCCINATO DE DIETILO EN UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN REACTIVA.

### TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

SAN MARTÍN SANTIAGO JOSÉ MAURO

DIRECTOR DE TESIS:

DR. CABALLERO DOMINGUEZ FRANCISCO VIDAL



FES  
ZARAGOZA

CIUDAD DE MÉXICO

ENERO 2023



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza por brindarme los conocimientos y herramientas necesarios para concluir las investigaciones necesarias durante el proceso de este proyecto.

A la dirección general de asuntos del personal académico (DGAPA) dirección de apoyo a la docencia mediante el programa de apoyo a proyectos para innovar y mejorar la educación (PAPIME) con clave **PE 111820** denominado: **Reestructuración y rehabilitación del laboratorio de Investigación de Ingeniería química.**

Familia, amigos, y personas especiales en mi vida, no son nada más y nada menos que un solo conjunto: seres queridos que suponen benefactores de importancia inimaginable en mis circunstancias de humano. No podría sentirme más ameno con la confianza puesta sobre mi persona, especialmente cuando he contado con su mejor apoyo desde que siquiera tengo memoria.

Este nuevo logro es en gran parte gracias a ustedes; he logrado concluir con éxito una etapa más de mi vida que en un principio podría parecer complicada e interminable.

Quisiera dedicar mi tesis a ustedes, personas de bien, seres que ofrecen amor, bienestar, y los fines deleites de la vida.

A mis maestros, por el tiempo y esfuerzo que dedicaron a compartir sus conocimientos, sin su instrucción profesional no habría llegado a este nivel. Quienes brindaron dedicación al impartir su cátedra de tal forma que lo aprendido sea utilizado en la vida real, por el apoyo brindado, Gracias.

# ÍNDICE

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	2
<b>RESUMEN</b> .....	6
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	7
<b>CAPÍTULO I</b> .....	9
<b>ANTECEDENTES</b> .....	9
<b>I.1 Productos químicos utilizados en la destilación reactiva.</b> .....	10
<b>I.1.1 Succinato de dietilo.</b> .....	10
<b>I.1.2 Ácido succínico: Producción y usos</b> .....	10
<b>I.1.3 Etanol</b> .....	11
<b>I.1.4 Ésteres</b> .....	12
<b>I.1.4.1 Síntesis de los ésteres</b> .....	13
<b>I.1.4.1.1 Esterificación de Fischer.</b> .....	13
<b>I.1.4.1.2 Esterificación de ácidos con impedimento estéreo. (Griffin,1981).</b> .....	14
<b>I.1.4.1.3 Esterificación de fenoles.</b> .....	15
<b>I.1.4.1.4 Esteres a partir de sales de ácido y halogenuros de alquilo.</b> .....	16
<b>I.1.4.1.5 Esteres metílicos vía diazometano.</b> .....	16
<b>MARCO TEÓRICO</b> .....	17
<b>II.1 Destilación reactiva.</b> .....	17
<b>II.1.1 Definición.</b> .....	17
<b>II.1.2. Consideraciones que permiten el adecuado empleo de la DR.</b> .....	19
<b>II.1.3. Tecnología de destilación reactiva.</b> .....	20
<b>II.1.4 Simulación de procesos.</b> .....	21
<b>II.1.4.1 Simulador Aspen Plus</b> .....	23
<b>II.1.5. Características de la destilación reactiva</b> .....	23
<b>II.1.6. Aplicaciones</b> .....	27
<b>II.1.7. Aspectos de construcción del equipo</b> .....	28
<b>II.1.7.1 Reacciones homogéneas</b> .....	31
<b>II.1.7.2. Reacciones heterogéneas</b> .....	33
<b>II.1.7.2.1 Columnas empacadas.</b> .....	33
<b>II.1.7.2.2 Columnas de platos.</b> .....	38
<b>II.1.8. La complejidad de la destilación reactiva</b> .....	40
<b>II.2.1 Empaques aleatorios.</b> .....	43
<b>II.2.2 Empaques estructurados (EE).</b> .....	45

II.2.3 Empaques estructurados catalíticos (EEC).....	48
II.3 Variables hidráulicas de una columna de destilación.....	48
II.3.1 Fracción vacía.....	49
II.3.2 Caída de presión.....	49
II.3.3 Volumen de retención de líquido.....	51
II.3.4 Distribución de tiempos de residencia.....	52
II.3.5 Factor de carga de gas (factor- $f_G$ ).....	55
II.4 Transferencia de masa en una columna de destilación reactiva.....	55
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	57
III.1 Objetivo General .....	58
III.2 Objetivos particulares .....	58
METODOLOGÍA Y ASPECTOS PREPARATORIOS PARA LA SIMULACIÓN.....	59
IV.1 Descripción del proceso.....	59
IV.2 Configuraciones posibles en la planta piloto descrita por Orjuela et al. (2012). .....	62
IV.2.1 Simulación de una columna de destilación reactiva con una sola alimentación. ....	62
IV.2.2 Simulación de un pre reactor acoplado a una columna de destilación reactiva.....	64
IV.3. Simulación de una columna de destilación reactiva a nivel industrial.....	65
ANÁLISIS DE RESULTADOS. ....	68
V.1 Resumen.....	68
V.2 Configuraciones posibles en la planta piloto descrita por Orjuela et al. (2012).....	68
V.2.1 Simulación de una columna de destilación reactiva con una sola alimentación.....	68
V.2.2 Simulación de un pre reactor acoplado a una columna de destilación reactiva. ....	71
V.3 Simulación de una columna de destilación reactiva a nivel industrial. ....	73
V.3.1 Influencia de la relación molar de ETOH entre las dos alimentaciones. ....	74
V.3.2 Influencia de la relación de reflujo. ....	77
V.3.3 Influencia de la presión en la producción de succinato de dietilo. ....	82
V.3.4 Efecto del número de etapas reactivas en la producción de succinato de dietilo.....	84
V.3.5 Efecto del número de etapas rectificadoras en la producción de DES.....	85
V.3.6 Efecto del número de etapas agotadoras en la producción de succinato de dietilo. ....	87
V.3.7 Efecto de la ubicación de alimentación de ETOH en la producción de DES.....	88
V.3.8 Efecto de la ubicación de alimentación de SA-ETOH en la producción de DES.....	89
V.4 Columna de destilación reactiva con condiciones de operación adecuadas. ....	90
CONCLUSIONES .....	94
BIBLIOGRAFÍA .....	97

**APÉNDICE A** .....102  
**APÉNDICE B** .....109

## RESUMEN

Uno de los productos básicos más prometedores de la industria química es el succinato de dietilo (SDE), la síntesis tradicional de este producto básico se produce a través de la esterificación de ácido succínico con etanol deshidratado. El producto en cuestión es un solvente verde y puede sustituir en muchos usos al cloruro de metileno, un compuesto muy tóxico. Aunque la reacción que lo caracteriza es de equilibrio, su procesamiento en una columna de destilación reactiva (CDR) es una alternativa prometedora. El presente trabajo realizará simulaciones en el software Aspen Plus considerando una CDR donde el rendimiento y las condiciones de operación serán establecidas. Se inicio con la validación de los resultados obtenidos de las simulaciones del artículo de Orjuela et.al (2012) en el cual se realizaron estudios de producción de succinato de dietilo a nivel planta piloto, una vez realizado esto se procedió a escalar la producción a nivel industrial utilizando solo una columna de destilación reactiva con dos alimentaciones. En esta columna se analizaron las variables que afectan la producción de DES, las cuales son la relación entre alimentaciones de ETOH, la relación de reflujo, presión de la CDR, número de etapas rectificadoras, reactivas y agotadoras, así como la ubicación de las corrientes de alimentación. Una vez identificadas las condiciones adecuadas de operación se procedió a simular la columna de destilación reactiva con las condiciones finales obteniendo una producción de 18.402 kmol/h de succinato de dietilo con una pureza del 0.98 en fracción mol.

# INTRODUCCIÓN

La producción química de base biológica es una industria multimillonaria en crecimiento que convierte recursos renovables en productos valiosos. Un mercado de \$15 mil millones podría basarse en succinato para producir químicos a granel como 1,4 butanodiol (un precursor de los plásticos "más fuertes que el acero"), disuccinato de etilendiamina (un quelante biodegradable), ácido adípico (precursor de nailon) y succinato de dietilo (un solvente verde para reemplazar el cloruro de metileno, solvente para limpiar metales o para quitar pintura). Algunos usos que tiene el succinato como reemplazo del cloruro de metileno se enumeran a continuación:

- El succinato de dietilo se usaría predominantemente como solvente en decapantes y removedores de pintura; como disolvente de proceso en la fabricación de productos farmacéuticos y recubrimientos de películas; como disolvente de limpieza y acabado de metales en la fabricación de productos electrónicos; y como agente en el soplado de espuma de uretano.
- El succinato también se usaría como propulsor en aerosoles para productos como pinturas, productos para automóviles y aerosoles para insectos. Se utilizaría como disolvente de extracción para oleorresinas de especias, lúpulo y para la eliminación de cafeína del café. Sin embargo, debido a la preocupación por el solvente residual, la mayoría de los descafeinadores ya no usan cloruro de metileno.
- El succinato de dietilo también estaría aprobado para su uso como fumigante poscosecha para granos y fresas y como agente desverdizante para frutas cítricas.

Por lo tanto, el succinato de dietilo (DES) tiene el enorme potencial de ser utilizado como un reemplazo adecuado para aplicaciones de cloruro de metileno.

El succinato de dietilo se puede usar como aditivo sintético para perfumes y productos alimenticios, el solvente de la preparación de esencia de bayas y especias de tipo de fruta, también se puede usar como síntesis orgánica y productos intermedios medicinales y líquido estacionario cromatográfico en fase gaseosa, uso generalizado en industrias como alimentos, especias, industria química de uso diario, medicina, revestimiento, caucho, plásticos. Así mismo, el succinato de dietilo también tiene el efecto de antibiótico, agente antiulceroso, desintoxicación, centro principal de inhibición.

Además de las aplicaciones potenciales del succinato de dietilo mencionadas anteriormente, los ésteres de succinato son excelentes compuestos oxigenados para combustibles. Por ejemplo, la incorporación de succinato de dietilo en diesel da como resultado una reducción en las emisiones de partículas dependiendo

del grado del combustible. El succinato de dietilo es completamente miscible con diesel y no requiere codisolventes ni aditivos adicionales.

En la actualidad los diésteres succinatos tienen potencial para la producción de base biológica debido al auge de la tecnología sustentable y la gran cantidad de usos que se le da, por lo tanto, es necesario mejorar las condiciones de operación de los procesos de producción de estos compuestos. En la última década, se intensificó un gran interés académico e industrial en el estudio de procesos que involucran sistemas híbridos tales como la destilación reactiva. El proceso puede ahorrar materia prima y cambiar el equilibrio químico hacia el producto deseado; además, la integración de un reactor químico y el proceso de separación en una unidad integrada también ahorra costos de capital y operativos. Hoy en día, los ésteres de ácidos carboxílicos se producen con mucha frecuencia en sistemas reactivos híbridos, especialmente en destilación reactiva (catalítica) o destilación catalítica junto con separación por membrana.

Por tal motivo debido a la gran cantidad de aplicaciones del succinato de dietilo en distintas industrias y debido a las bondades que tiene la destilación reactiva es que en este trabajo se estudian los distintos parámetros que afectan la producción de este producto químico dentro de una columna de destilación reactiva con la finalidad de encontrar los parámetros adecuados de operación.

La estructura de la tesis se divide de la siguiente manera: En el Capítulo 1 se presentan los antecedentes de los estudios de producción de succinato de dietilo, en el Capítulo 2 se detallan los avances del conocimiento sobre el proceso de intensificación de la DR, resaltando las ventajas de ésta con respecto a la destilación convencional; además se definen los conceptos básicos de las variables hidráulicas y de transferencia de masa. En el Capítulo 3 se da a conocer el planteamiento del problema y se desglosan los objetivos que se siguieron en el transcurso de la realización de este trabajo. En el Capítulo 4 se describen las metodologías y las estrategias usadas para alcanzar los objetivos planteados anteriormente. En el Capítulo 5 se reportan y discuten los resultados obtenidos al realizar las simulaciones de producción de succinato de dietilo. En el Capítulo 6 se presentan las conclusiones obtenidas de la presente investigación. Posteriormente se presenta la bibliografía consultada. Finalmente se reporta un apartado de Anexos, en el Anexo A se plasma la memoria de simulación de la columna de destilación reactiva a nivel industrial y en el Anexo B se presenta el artículo presentado en el CIM Orizaba 2021.

# CAPÍTULO I

## ANTECEDENTES

Los diésteres succinatos aunados a la tecnología sustentable han mostrado un gran potencial debido a los altos costo de los hidrocarburos y a sus grandes efectos contaminantes, por lo que es necesario mejorar las condiciones de operación de los procesos de producción de estos compuestos. Una de las alternativas más prometedoras es la conversión directa del ácido succínico en ésteres mediante destilación reactiva. Este proceso ha mostrado ventajas notables en aplicaciones similares (es decir, producción de acetatos, lactato de etilo, ácidos grasos, etc.) al reducir los costos de procesamiento y proporcionar ésteres como productos intermedios para la síntesis de otras sustancias químicas a partir del ácido succínico. El concepto de la destilación reactiva no es un concepto nuevo. La técnica fue aplicada primero en el año de 1920 a los procesos de esterificación usando catalizador homogéneo y fue redescubierta por Keyes en 1932.

Kolah et al. (2008) analizaron la velocidad de formación de cada especie en la esterificación del ácido succínico en presencia del catalizador Amberlyst 15. Kolah et al. (2010) analizaron la velocidad de formación de cada especie en la esterificación del ácido succínico en presencia del catalizador Amberlyst 70. De estas dos investigaciones se obtuvieron los datos cinéticos que se ocupan en este trabajo.

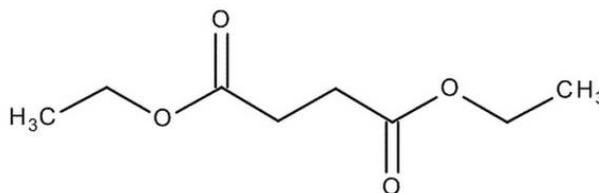
Por otra parte, Alvarado Morales M. (2010) realiza un proceso de producción de succinato de dietilo aplicando la metodología de Contribución del Grupo de Proceso (PGC).

Álvaro Orjuela et al. (2012) describe la producción continua de succinato de dietilo a presión elevada a partir de ácido succínico y etanol en una columna de destilación reactiva de 6 m de altura. Así también hace una comparación entre los resultados obtenidos en planta piloto y simulaciones en Aspen Plus de la destilación reactiva. Este trabajo se ocupó como referencia para realizar esta investigación y analizar diferentes condiciones de operación de la destilación reactiva.

## I.1 Productos químicos utilizados en la destilación reactiva.

### I.1.1 Succinato de dietilo.

El succinato de dietilo es el éster dietílico del succinato. Es un líquido incoloro con la fórmula  $C_8H_{14}O_4$ , ver Figura 1.



**Figura 1.** Fórmula química del succinato de dietilo.

La molécula orgánica contiene dos grupos éster. Este éster es un intermediario químico versátil. Un líquido incoloro, el succinato de dietilo se forma mediante la esterificación Fisher de ácido succínico y etanol. Esta sustancia se utiliza en los siguientes productos: productos de lavado y limpieza, cosméticos y productos de cuidado personal, reguladores de pH y productos para el tratamiento del agua y productos químicos de laboratorio. Esta sustancia se utiliza en las siguientes áreas: servicios de salud e investigación y desarrollo científico, además de ser de importancia para la fabricación de: productos químicos y plásticos.

### I.1.2 Ácido succínico: Producción y usos

El ácido succínico o ácido butanodioico es un cristal incoloro soluble en agua, etanol y acetona. También es conocido como ácido ámbar ya que se obtuvo por primera vez en el destilado de ámbar en 1550. El ácido succínico tiene una amplia gama de aplicaciones industriales ya sean químicas y en el campo alimenticio. Sirve como intermediario químico para la producción de lacas y ésteres de perfumes, es empleado en la producción de cosméticos, detergentes, tintas, estimulantes de crecimiento, en la industria alimenticia se ha empleado como aditivos, regulador de pH, saborizante y agente microbiano. También tienen mercado en la producción de recubrimientos, surfactantes, solventes verdes y plásticos biodegradables (Axelsson et al., 2012; Salvachúa et al., 2016).

Debido a preocupaciones ambientales en particular los desechos de plásticos, se espera que la demanda del ácido succínico aumente significativamente ya que es un compuesto que sirve como intermediarios para la generación de nuevos polímeros biodegradables como: el poli succinato de 1,3-propileno, compuesto que se produce de la policondensación térmica del ácido succínico como 1,3- propanodiol y/o 1,4-butanodiol.

Estos químicos pueden usarse adicionalmente para la producción de poli succinato de butileno (PBS) el cual es un compuesto biodegradable con excelentes propiedades térmicas y mecánicas, así como procesabilidad termoplástica (Axelsson et al., 2012).

A partir del 2016 el ácido succínico tiene una producción mundial de 30,000 a 50,000 toneladas por año, con un precio de mercado de 2,400 a 3,000 dólares por tonelada, por lo que se espera que su mercado alcance las 100,000 toneladas anuales en años próximos (Axelsson et al., 2012; Budzianowski, 2017). Su producción es a través de tres rutas químicas principalmente, la oxidación de parafinas, hidrogenación catalítica y electro reducción del ácido o anhídrido maleico (Axelsson et al., 2012; Corona-González et al., 2016). En el proceso de oxidación de parafinas se emplean catalizadores de calcio o magnesio y se obtienen varios tipos de ácidos tricarboxílicos al mismo tiempo. Posteriormente, el ácido succínico se recupera y se purifica por destilación, cristalización y secado. Sin embargo, el rendimiento y la pureza del ácido succínico obtenido por este método es relativamente bajo. Por otro lado, la hidrogenación se lleva a cabo de forma catalítica, sin importar que sea homogénea o heterogénea, aunque con una cuidadosa selección de catalizadores. Sin embargo, este proceso es complicado, costoso y podría tener implicaciones ambientales. Recientemente desarrollos en la producción de ácido succínico se han centrado en alternativas biotecnológicas a través de biorrefinerías. En particular la transformación microbiana basada en el uso de biomasa renovable como materia prima. Teniendo en cuenta el hecho de que el CO<sub>2</sub> es asimilado durante la fermentación del ácido succínico puede concederse como una ventaja (Axelsson et al., 2012). Su producción biotecnológica se encuentra todavía en una escala de demostración, pero se espera un avance significativo a medida que las principales empresas progresan en esta proyección en conjuntos comerciales y departamentos de investigación, así como de desarrollo. Un ejemplo de ello es BioAmber, una empresa estadounidense dedicada a la producción de ácido succínico de base biológica que ha construido una planta de demostración en Pomacle Francia con una capacidad de 2000 toneladas por año bajo un precio de mercado de 4,550 dólares por tonelada (Axelsson et al., 2012; Budzianowski, 2017). Siendo el ácido succínico un químico indizado por la US-DOE como uno de los 10 bioquímicos con mayor potencial de mercado, junto con el furano, glicerol y sus derivados, sorbitol, xilitol, entre otros (Budzianowski, 2017).

### **I.1.3 Etanol**

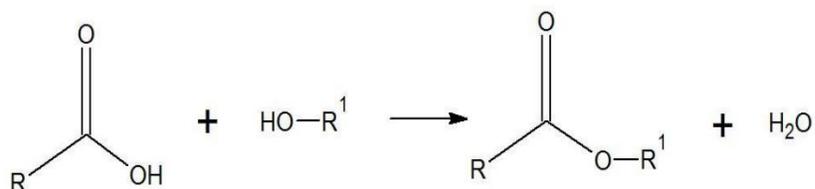
El etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O), también conocido como “alcohol etílico” o “alcohol de caña”, es un alcohol de cadena lineal de dos carbonos saturada de hidrógeno, con un grupo hidroxilo (OH). Es un líquido incoloro en condiciones normales, producido en la industria principalmente por la fermentación de azúcares. Es un alcohol primario utilizado como solvente, antiséptico, combustible, y es el principal alcohol encontrado en

bebidas alcohólicas (National Center for Biotechnology Information, 2011). El etanol es una importante materia prima en la industria química y el más utilizado en la producción de biocombustibles para el transporte. Puede ser producido a partir de cultivos de biomasa, como los cultivos de azúcar, por ejemplo, caña de azúcar y remolacha azucarera; cultivos de almidón, por ejemplo, maíz y yuca, o materias primas celulósicas (madera, hierbas y residuos agrícolas). La producción mundial de etanol está creciendo cada año de acuerdo con el Informe de Merchant Investigación y Consultoría (Merchant Research & Consulting, 2013). E.U. es el líder en el mercado mundial de etanol, con un 59% de participación en la producción, seguido por Brasil con un 24% (Sheldon, 2005). México produce cantidades incipientes de etanol, por ejemplo, en el 2019 el país produjo apenas 144 millones de litros.

### I.1.4 Ésteres

Estrechamente relacionadas con los ácidos carboxílicos, y entre sí, existe una serie de familias químicas conocidas como derivados funcionales de los ácidos carboxílicos. Los miembros de este particular grupo de compuestos son los cloruros de ácidos, anhídridos, amidas y ésteres. (Morrison y Boyd, 1990).

Los ésteres son compuestos formados al reaccionar un ácido carboxílico con un alcohol o fenol. En la Figura 2 se puede apreciar como el hidrógeno ácido se reemplaza por un radical orgánico, obteniéndose un compuesto cuya fórmula general es  $\text{RCOOR}^1$ , donde  $\text{R}^1$  puede ser H o un grupo alquilo o arilo y R es un grupo alquilo o arilo. Su constitución es similar a la de las sales y se diferencian de estas en que no se ionizan. (Aznáres, 1963).



**Figura 2:** Síntesis general de un éster.

En general, los ésteres de los ácidos orgánicos son líquidos neutros, incoloros, con olor agradable, e insoluble en agua, aunque se disuelven con facilidad en disolventes orgánicos. Son muy utilizados en perfumería y como saborizante en la industria de confitería y de bebidas. Muchas frutas deben su sabor y olor característicos a la presencia de pequeñas cantidades de ésteres. (Raymond, 2010). Además, los ésteres tienen aplicaciones muy versátiles, los de bajo peso molecular se emplean como solventes de pinturas de automóviles (e.g. acetato de metilo, etilo y butilo) o aromas artificiales (e.g. butirato de etilo: olor de piña; salicilato de metilo: cerveza de raíz; isoamil fenilacetato: chocolate). Por otra parte, los ésteres derivados de

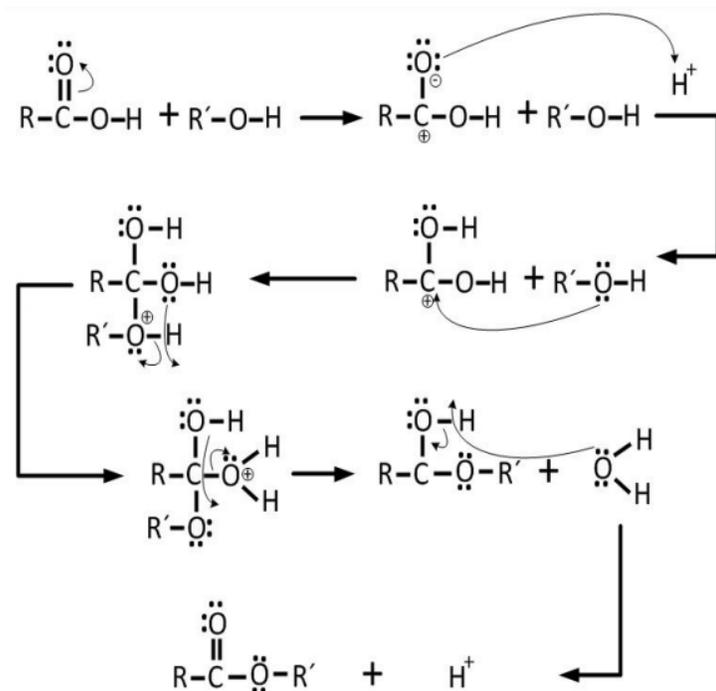
ácidos grasos de cadena larga, representan un grupo de gran importancia en biotecnología, principalmente por su capacidad emulsificante y emoliente (Villa, 2003).

### I.1.4.1 Síntesis de los ésteres.

#### I.1.4.1.1 Esterificación de Fischer.

La esterificación de Fischer-Speier o esterificación de Fischer es un tipo especial de esterificación que consiste en la formación de un éster por reflujo de un ácido carboxílico y un alcohol, en presencia de un catalizador ácido. La reacción fue descrita por primera vez por Emil Fischer y Arthur Speier en 1895. La mayoría de los ácidos carboxílicos son aptos para la reacción, pero el alcohol debe ser generalmente un alcohol primario o secundario. Los alcoholes terciarios son susceptibles a la eliminación, y los fenoles suelen ser muy pocos reactivos para dar rendimientos útiles. Los catalizadores más comúnmente usados para una esterificación de Fischer incluyen el ácido sulfúrico, un ácido de Lewis como el triflato de escandio (III) o catalizadores comerciales como el Amberlyst 15. La reacción suele llevarse a cabo sin un solvente, particularmente cuando hay un gran exceso de reactante, o en un solvente no polar. Los tiempos de reacción comunes varían de 1 a 10 horas a temperaturas de 60-110°C.

El mecanismo de reacción tiene varios pasos, los cuales se muestran de forma gráfica en la Figura 3 y que se describen a continuación:



**Figura 3:** Mecanismo de reacción para la síntesis de ésteres.

Paso 1: Al inicio se transfiere un protón del catalizador ácido al oxígeno del grupo carbonilo carboxílico, incrementando el carácter electrófilo del carbón carbonílico.

Paso 2: El carbón carbonílico es atacado por el átomo de oxígeno nucleofílico del alcohol.

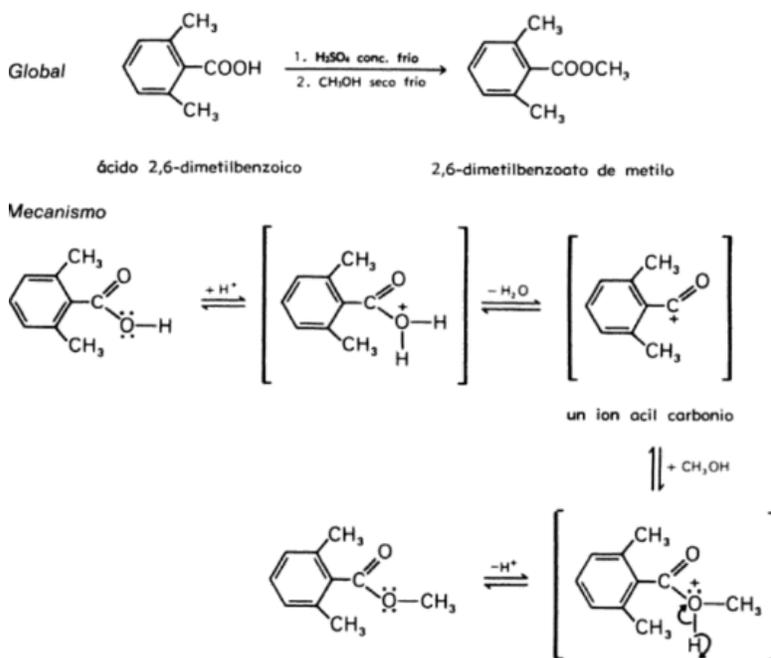
Paso 3: Se transfiere un protón del catión oxonio a una segunda molécula de alcohol, dando lugar a un complejo activado.

Paso 4: La protonación de uno de los grupos hidroxilo del complejo activado conduce a un nuevo ion oxonio.

Paso 5: La pérdida de agua del último ion oxonio, y la posterior desprotonación dan lugar al éster.

#### I.1.4.1.2 Esterificación de ácidos con impedimento estéreo. (Griffin,1981).

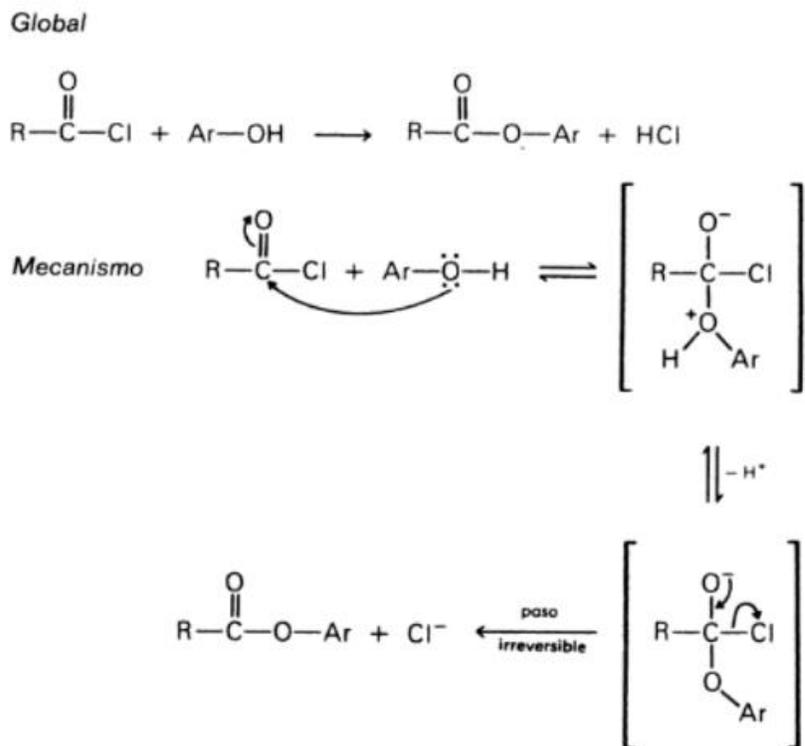
Existe un método de esterificación muy adecuado para los ácidos carboxílicos estéreamente impedidos como los ácidos benzoicos orto disustituídos. El ácido orgánico se disuelve en ácido sulfúrico concentrado, y la disolución resultante se vierte lentamente sobre el alcohol anhidro frío. Los ácidos voluminosos no dan la esterificación de Fisher porque no se puede formar el intermedio adecuado con geometría tetraédrica. En las condiciones que estudiamos ahora, la formación del ion acil carbonio, estabilizado por resonancia, alivia la tensión estérea del ácido de partida.



Todos los pasos de este mecanismo son reversibles y por lo tanto la hidrólisis de los ésteres impedidos puede efectuarse disolviendo el éster en ácido sulfúrico concentrado frío y vertiendo la mezcla sobre agua de hielo.

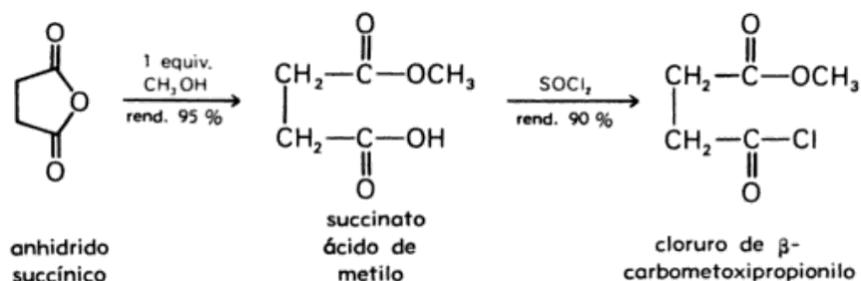
### I.1.4.1.3 Esterificación de fenoles.

La reacción directa de un fenol con un ácido carboxílico en presencia de ácido mineral conduce al éster muy lentamente, y además el equilibrio este desplazado del lado de los productos iniciales. Se suele emplear derivados de ácido más reactivos como los cloruros de ácido o los anhídridos.



El equilibrio en este caso está desplazado hacia el éster y no es reversible por adición de cloruro de hidrógeno al éster. El ion cloruro, un nucleófilo débil, no ataca con eficacia al grupo carbonilo del éster.

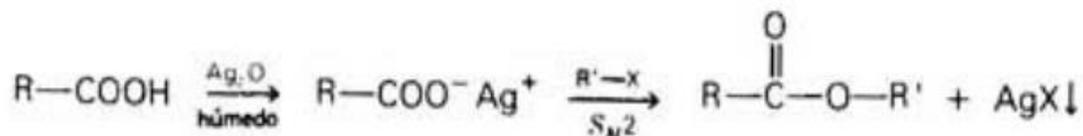
Con los anhídridos cíclicos, los alcoholes dan primero al monoéster, que se convierte en diéster por posterior reacción con más alcohol. La utilidad de esta reacción se ve en el siguiente ejemplo, en el que el anhídrido pasa a cloruro de ácido hemiester, que puede utilizarse en reacciones de acilación de Friedel y Crafts.



Los fenoles reaccionan con los anhídridos dando sólo el monoéster; el diéster no se obtiene tratando el anhídrido con exceso de fenol.

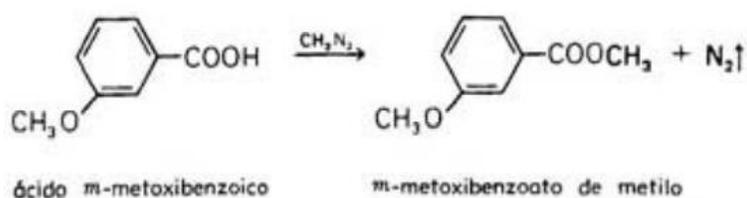
#### I.1.4.1.4 Esteres a partir de sales de ácido y halogenuros de alquilo.

El anión carboxilato puede originar reacciones  $S_N2$  con halogenuros de alquilo primarios o secundarios. En los halogenuros terciarios se produce una competición entre las reacciones de eliminación y sustitución. Cuando se utiliza carboxilato de plata existe una tendencia adicional a la esterificación por formación de un halogenuro de plata insoluble.



#### I.1.4.1.5 Esteres metílicos vía diazometano.

Contrariamente a la esterificación de Fischer en la que se dan condiciones de equilibrio reversible, la reacción con diazometano,  $CH_2N_2$ , es una reacción irreversible de formación de ester metílicos puesto que se desprende nitrógeno gaseoso.



El éster se obtiene directamente, muy puro y con buen rendimiento. Otros compuestos dioxalquílicos más elevados no tienen aplicación extensiva en la formación de ester alquílicos porque dan numerosas reacciones competitivas. La eficacia del diazometano en la formación de ester metílicos radica en la acidez del átomo de hidrógeno del carboxilo. Otros compuestos que tengan un protón ácido también darán la reacción. Los fenoles por ejemplo dan el éter metílico correspondiente. Los alcoholes originan éter metílicos, aunque generalmente se requiere un catalizador ácido, como  $BF_3$ , que haga resaltar la acidez del protón del  $-OH$ .

# CAPÍTULO II

## MARCO TEÓRICO

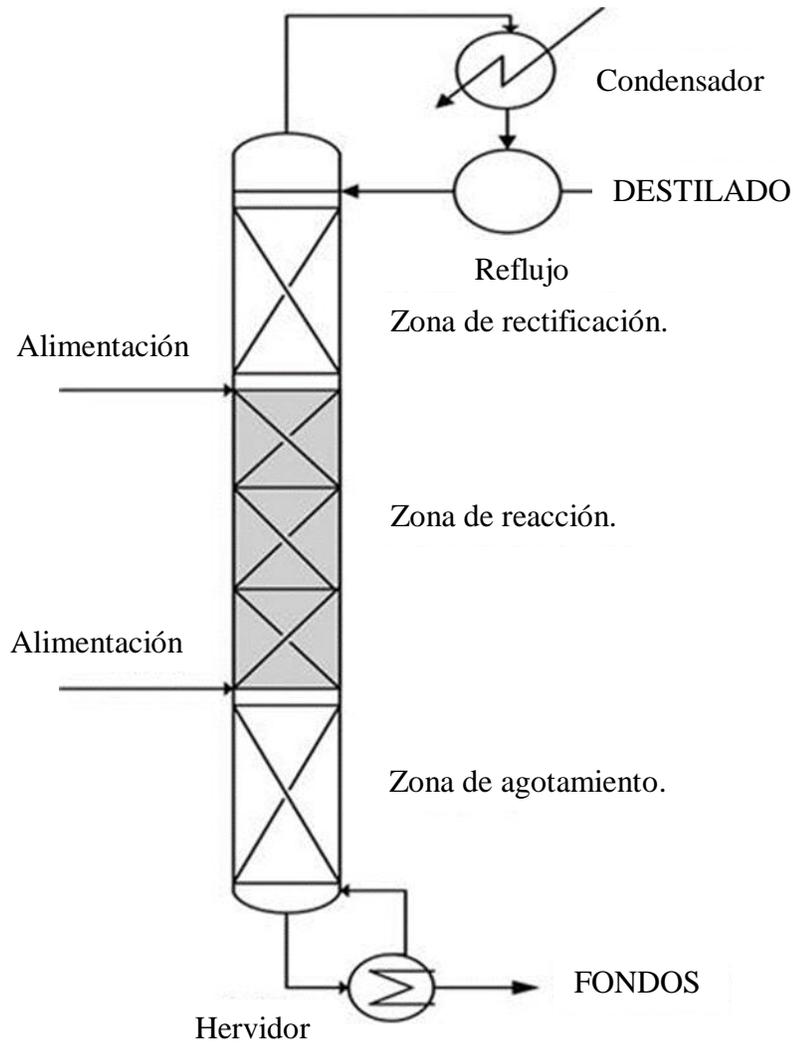
### II.1 Destilación reactiva.

#### II.1.1 Definición.

En la industria de procesos químicos, las reacciones químicas y la purificación de los productos deseados por destilación son dos operaciones que aparecen de manera frecuente. En muchos casos, el funcionamiento de esta estructura clásica de proceso químico puede ser significativamente mejorada por la integración de la reacción y la destilación en una unidad multifuncional simple de proceso. Esta integración de concepto es llamada "destilación reactiva" (DR) (Sundmacher et al., 2003; Stein et al., 2000; Baur, 2000; Seider et al., 1999; Fair, 1998).

La DR hace referencia al proceso en el cual simultáneamente se realiza la reacción química y la separación selectiva de los productos de la zona de reacción. El papel del reactor en este caso lo cumple un sistema empacado que hace las veces de reactor de lecho fijo compuesto de catalizador. La selectividad se logra gracias a una constante operación de transferencia de masa y a la separación selectiva de los productos. La zona de reacción se localiza físicamente al nivel donde la concentración del o de los reactantes maximiza la velocidad de reacción, de acuerdo con la expresión cinética específica para la reacción considerada (Carballo L.M, 1997).

Una columna de DR típica se conforma de tres zonas principales (ver Figura 4) la zona de destilación reactiva contiene el catalizador a menudo en forma de empaque estructurado. La separación de los inertes toma lugar en la sección de rectificación de la columna, y la purificación de los productos toma lugar en la sección de agotamiento.



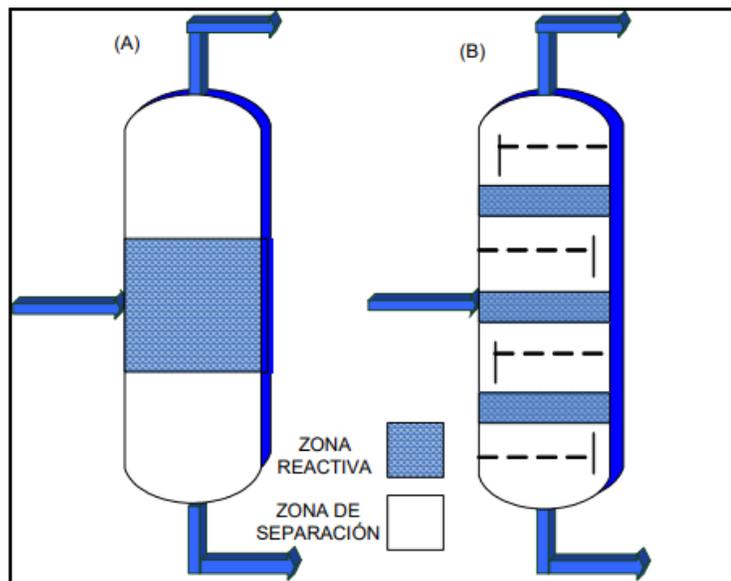
**Figura 4:** Configuración de una columna de destilación reactiva.

Los elementos esenciales del diseño para procesos de DR son más complejos que los involucrados en la destilación ordinaria. Debe escogerse en primer lugar, un catalizador que puede ser heterogéneo como ejemplo, el del proceso del MTBE u homogéneo como el del proceso para obtener Acetato de Metilo. Esta decisión determina los componentes internos de la columna, (platos, empaques y soportes del catalizador) pero también la retención y la distribución del líquido a través de la columna. Además, la zona de reacción deberá estar estratégicamente ubicada dentro de la columna para lograr el mejor desempeño. En algunas ocasiones toda la columna es reactiva mientras que, en otras, sólo lo es una parte. (Meza, 2009).

Otros factores de diseño incluyen: la administración del calor (en el caso de reacciones fuertemente endo o exotérmicas), los requerimientos de reflujo y el rehervidor, el número de etapas, la posición de los puntos de alimentación, la localización de la zona reactiva, la retención de líquido y la estrategia de control. En este

sentido, De Garmo, Parulekar y Pinjala (1992) puntualizan que, en presencia de un catalizador sólido, la DR puede ser llevada a cabo en diferentes configuraciones en una columna:

- La reacción catalizada por un sólido y destilación multietapa ocurren en continuo (Figura 5-A), lo que significa que hay continuidad espacial a lo largo de la columna. Tanto la reacción como la destilación se llevan a cabo en cada sección horizontal diferencial de la sección de DR en la columna.
- En otra configuración, la reacción y la destilación proceden en pasos alternativos (Figura 5-B). Aquí, la sección de destilación y reacción de la columna contiene tanto el dispositivo de contacto del catalizador como el dispositivo de destilación. La reacción ocurre en el dispositivo de contacto del catalizador y entonces la fase reactante pasa a través del dispositivo de destilación.



**Figura 5:** Configuraciones para llevar a cabo la destilación y la reacción simultánea.

### II.1.2. Consideraciones que permiten el adecuado empleo de la DR.

De acuerdo con Fair (1998), el diseño de una columna de DR requiere del conocimiento de la cinética de la reacción, del equilibrio, el comportamiento de las fases y las características del mecanismo. Al mismo tiempo es necesario saber si la DR es la alternativa correcta para el proceso estudiado. Desde el punto de vista económico la razón más importante viene asociada a la pregunta de si la DR reducirá o no los costos de síntesis de producto. Algunos de los criterios que permiten dar respuesta a esta pregunta son:

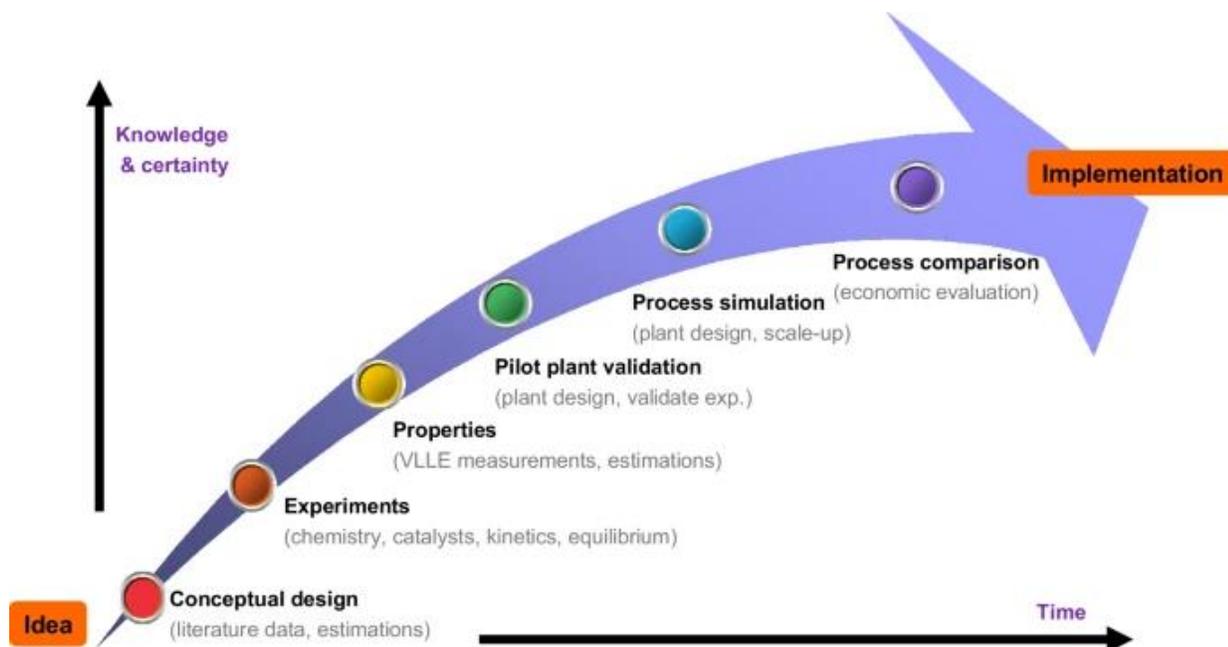
- Debe haber una mejora en el desplazamiento del equilibrio químico de la reacción. Si la conversión ya es alta (sobre el 90%) debe haber un incentivo para llevar esta conversión a un nivel aún mayor.

- Los productos de la reacción deben ebullicir en un rango apropiado y ser separados por destilación. Si el punto de ebullición del producto deseado cae fuera del rango de los otros productos obtenidos, serán necesarias más columnas de destilación aumentando entonces los costos de procesamiento.
- Las condiciones de presión y temperatura para la separación deben ser compatibles con las condiciones de la reacción ya que ambas operaciones son llevadas a cabo en conjunto.
- Sólo debe estar presente una sola fase líquida. Una segunda fase, introduciría problemas de desempeño y diseño desde el punto de vista hidráulico de la columna.
- Si el catalizador es un sólido, es necesario acomodarlo de manera económicamente atractiva. La localización del catalizador no debe crear una excesiva caída de presión ni requerir un gran diámetro de columna.

Después de analizar estos criterios, un ingeniero debe estar en capacidad de decidir si la DR es una alternativa apropiada, o si lo es la aproximación convencional de reacción y separación llevadas a cabo en recipientes separados de manera secuencial.

### **II.1.3. Tecnología de destilación reactiva.**

En el camino de llevar cualquier mejora en la implementación práctica de un proceso, hay varios pasos esenciales para validar las simulaciones de procesos con el trabajo experimental a escala de laboratorio y piloto, como se ilustra convenientemente en la Figura 6. Estos pasos tienen la función de proporcionar (preferiblemente en el menor tiempo posible) elementos valiosos que aumentan el conocimiento sobre el proceso y reducen la incertidumbre a niveles bajos que permiten un diseño y construcción confiables de la planta. Este es también el caso de los procesos de destilación reactiva, donde las simulaciones se utilizan para guiar el diseño del proceso conceptual y el trabajo experimental, mientras que los experimentos deciden sobre la validez del modelo simulado. El modelo validado se puede utilizar para la ampliación de procesos, estudios de análisis de sensibilidad, control y optimización de procesos.



**Figura 6:** Principales pasos de investigación y desarrollo para pasar de una idea a la implementación del proceso. (Kiss,2019)

Al decidir si la DR es la opción correcta o no, se deben tener en cuenta tanto los beneficios como las limitaciones de la destilación reactiva, como se resume en la Tabla 1. Dado que ambas operaciones tienen lugar simultáneamente en la misma unidad, debe haber una buena correspondencia entre las temperaturas y presiones requeridas para la reacción y la separación. La ventana operativa está típicamente limitada por las propiedades termodinámicas (por ejemplo, puntos de ebullición) de los componentes involucrados. Pero también las ventanas en las que la reacción (catalítica) proporciona rendimientos aceptables y la selectividad suelen tener una superposición limitada con la ventana de separación. Esta superposición puede reducirse aún más mediante la ventana de viabilidad relativa al diseño del equipo. Esto conduce generalmente a un área muy restringida en la que la separación reactiva es factible. La combinación de investigación y desarrollo (I&D) no será posible si no hay una superposición importante de las condiciones de funcionamiento de reacción y separación (por ejemplo, una reacción a alta presión no se puede combinar con una destilación al vacío).

#### **II.1.4 Simulación de procesos.**

La simulación es una técnica, donde un modelo, es iterado con diferentes valores de entrada, con la intención de conseguir una completa representación de todos los escenarios que podrían ocurrir en una situación incierta. (Cohen, 2003)

La simulación de procesos a través de simuladores comerciales (Aspen Plus, Aspen Hysys, Chemcad, Pro/II, etc.) son una herramienta que proporcionan innumerables facilidades a la industria química, petrolera, energética, además contribuye a convertir los objetivos de una compañía en realidad, ya que una “planta virtual” construida con simuladores es la mejor forma de ahorrar dinero, tiempo, protección al medio ambiente y las vidas humanas de quienes trabajan en las plantas, esto se consigue puesto que es posible plantear diferentes escenarios y de este modo evitar problemas. (Cohen, 2003)

A continuación, se mencionan las ventajas y desventajas.

Ventajas de la simulación de procesos.

- Mejor comprensión de los procesos: Con la simulación de procesos es posible responder preguntas del tipo “Por qué” reconstruyendo la escena y examinando el sistema para determinar el por qué ocurren los fenómenos. (Cohen, 2003)
- La simulación de procesos proporciona a los estudiantes una prueba de ingeniería real y los prepara para la práctica en el mundo laboral. (Espinoza y Ricci, 2002)
- Es posible contrarrestar métodos y cálculos vistos en clase y comparar con el simulador problemas cuya solución fue previamente encontrada en forma manual. Si los resultados son similares, se puede variar con el simulador las condiciones del sistema y con esto responder preguntas del tipo “What if” (que pasaría si se varía la presión. Etc.), y de este modo ayudar a tener una mayor comprensión de los conceptos. Este tipo de análisis “What if” son muy usados en la industria para el diseño y el rediseño de sistemas, por tanto, se convierte en una herramienta muy importante para el ingeniero de proceso.
- Dentro de la industria, los simuladores son útiles en la investigación y desarrollo al agilizar los ensayos en laboratorios y en plantas piloto porque permite predecir resultados o rangos de trabajo óptimo lo cual ahorra mucho tiempo en la experimentación; y en la etapa de diseño, al ofrecer una manera rápida de diseñar un proceso para establecer comparaciones entre diferentes alternativas. (Macuil, 2007)
- Los simuladores son muy útiles en el entrenamiento de personal. Los operadores de las plantas pueden aprender de sus errores y de este modo aprender a operar mejor. (Cohen, 2003)

Desventajas de la simulación.

- En la solución de problemas, no hay siempre una interacción detallada con el problema tal como se hace en la solución manual en donde el que resuelve el problema es forzado a analizar

profundamente en éste, a encontrar aproximaciones para resolverlo, evaluarlo y reevaluar las suposiciones hechas. Muchas veces la simulación esconde la complejidad del problema y, por tanto, esconde también, aspectos importantes para su entendimiento. (Fogler, 2008)

- Los resultados que arrojan los simuladores pueden ser en ocasiones difíciles de interpretar y se puede caer en optar por la simulación en casos donde una solución analítica es posible o incluso preferible.

#### **II.1.4.1 Simulador Aspen Plus**

En la década de 1970, los investigadores del Laboratorio de Energía del MIT desarrollaron un prototipo para la simulación de procesos. Lo llamaron Sistema Avanzado de Ingeniería de Procesos (ASPEN). Este software se comercializó en la década de 1980 por la fundación de una empresa llamada AspenTech. ASPEN PLUS ofrece una solución integral completa para las industrias de procesos químicos. Este sofisticado paquete de software se puede utilizar en casi todos los aspectos de la ingeniería de procesos, desde la etapa de diseño hasta el análisis de costos y rentabilidad. Tiene una biblioteca de modelos incorporada para columnas de destilación, separadores, intercambiadores de calor, reactores, etc. Los modelos personalizados o propios pueden ampliar su biblioteca de modelos. Estos modelos de usuario se crean con subrutinas FORTRAN u hojas de cálculo de Excel y se agregan a su biblioteca de modelos. El uso de Visual Basic para agregar formularios de entrada para los modelos de usuario los hace indistinguibles de los integrados. Tiene un banco de datos de propiedad incorporado para parámetros termodinámicos y físicos. Durante el cálculo del diagrama de flujo, cualquier parámetro faltante se puede estimar automáticamente mediante varios métodos de contribución de grupo. Aspen Plus puede cambiar de forma interactiva especificaciones como la configuración del diagrama de flujo, las condiciones de operación y la composición de la alimentación, para ejecutar nuevos casos y analizar alternativas de proceso. Aspen Plus nos permite realizar una amplia gama de tareas, como estimar y retroceder propiedades físicas, generar gráficos personalizados. y resultados de salida tabulares, ajustando los datos de la planta a los modelos de simulación, optimizando el proceso e interconectando los resultados con las hojas de cálculo.

#### **II.1.5. Características de la destilación reactiva**

Las industrias que han sustituido sus procesos convencionales por procesos de DR han logrado mejoras dentro de las cuales se destacan: (Carballo, 1997)

- Reducción en costos de inversión de entre un 30-40%. Al llevar a cabo la reacción química y la destilación en el mismo equipo, un paso del proceso es eliminado, así como sus correspondientes bombas, tubería e instrumentación.
- Los requerimientos en columnas de destilación (cantidad de columnas, energía, entre otros) han logrado reducirse en algunos casos de 8 a 1.
- Se puede lograr el control de temperatura con el fin de aumentar la conversión, usando un reactor lateral a la columna de destilación, resolviendo así las dificultades presentadas en algunos procesos de este tipo.

Combinar la reacción con la destilación no siempre representa una ventaja. Tres requisitos son necesarios según Carballo (1997) para la aplicación de la DR:

- La reacción debe proceder lo suficientemente rápido como para que el equilibrio pueda alcanzarse o por lo menos aproximarse en la zona de reacción, para de esta forma obtener tiempos de residencia bajos. De lo contrario se requerirían equipos demasiado costosos. Todo esto debe ser logrado a presiones normales y temperaturas relativamente bajas; en general, aquellas reacciones en fase gaseosa que requieren altas presiones y temperaturas, tales como la hidrogenación y la hidroalquilación, no son reacciones candidatas a la DR.
- Las reacciones deben poseer energías de activación bajas, para que la reacción se lleve a cabo en la zona acondicionada para tal fin y no se pierdan las ventajas energéticas de la columna reactiva. Lo más importante es el uso de un sistema de control adecuado para lograrlo.
- La reacción no debe ser excesivamente endo o exotérmica. Entre más exotérmica sea la reacción, mayor es el riesgo de generar vaporizaciones incontroladas en el aparato y mayor la dificultad para su control. Si la reacción es muy endotérmica, más lejos se estará del equilibrio de la reacción en los puntos extremos de la columna, originando además un gradiente térmico muy pronunciado en la columna.

La DR es potencialmente atractiva cuando la reacción es en fase líquida, además, debe emplear en exceso uno de los reactantes. Bajo tales circunstancias, los procesos convencionales tienen altos costos debido al reciclo del reactante en exceso. Sin embargo, es posible desarrollar procesos de DR casi estequiométricos eliminando así los costos del reciclaje; justamente hacia donde se dirigen las investigaciones actuales para

lograr innovaciones tecnológicas relevantes. El exceso de reactante, comúnmente aplicado en los procesos convencionales, se usa normalmente para (Carballo, 1997):

- Reducir las reacciones laterales como las que se presentan en el caso de la alquilación del butano, esto se logra mediante la separación inmediata de los productos por medio de la destilación.
- Para disminuir el impacto de las limitaciones impuestas por el equilibrio químico como en el caso de la producción del acetato de metilo.

Un método para operar reactores en los que existan limitaciones establecidas por el equilibrio químico consiste en usar exceso de uno de los reactantes con el fin de incrementar la conversión del reactivo limitante. En cambio, en la DR la separación continua de los productos de reacción hace que ésta se desplace hacia los productos por el principio de Le Chatelier. En algunas aplicaciones de DR se logra el efecto benéfico de "saltarse" algunos de los azeótropos (los formados entre productos y reactivos) simplificando enormemente el comportamiento de las fases. Esto sucede normalmente en mezclas que se alejan del comportamiento ideal, por ejemplo, en el proceso de obtención del MTBE. Este efecto es con frecuencia la característica más importante de la DR y la menos apreciada.

En la DR se aprecia de manera clara como aprovechando el desplazamiento del equilibrio causado por la transferencia de masa en presencia de la reacción química, se logra que el proceso y las características propias del catalizador (niveles de conversión, selectividad, rendimientos y vida útil) se combinen de una manera muy estrecha para obtener en conjunto una eficiencia global superior a la que puede esperarse de los procesos convencionales (Carballo, 1997). Otro factor que ha propiciado la aceptación de la DR es la existencia de empaques mejorados y otro tipo de equipo auxiliar. En el futuro cercano, la gran mayoría de estos equipos usarán catalizadores heterogéneos lo que permitirá eliminar la necesidad de regeneración de ácidos y/o su neutralización y disposición.

El modelado y los programas de simulación han ayudado al incremento en el uso de la destilación catalítica (heterogénea). Sin embargo, la simulación en el caso específico de esta operación unitaria se mantiene aún muy incipiente, dado que no solamente se requiere modelar la cinética de la reacción, sino también el comportamiento termodinámico, así como la evaluación del desempeño de los platos y/o empaque de la unidad. Además, los empaques comerciales no se fabrican específicamente para aplicaciones en procesos de DR. Existe por tanto gran interés por el desarrollo de más y mejores modelos computacionales para el diseño y operación de nuevos esquemas en columnas de DR (Carballo, 1997).

En la Tabla 1, se muestra un resumen de las ventajas de la utilización de la DR.

**Tabla 1:** Ventajas de la utilización del proceso de DR (Taylor y Krishna, 2000).

VENTAJAS
Disminuir el costo de inversión y de operación del proceso debido a la simplificación de equipos.
Reducir la cantidad de espacio y consumo de energía.
Las mejoras en la conversión del reactante se aproximan al 100%. Este aumento es un beneficio en la reducción de costos de reciclaje.
En algunos casos se logran romper los azeótropos presentes.
Se reducen los requerimientos de catalizador para alcanzar el mismo grado de conversión, debido a que se requiere en muchos casos, un menor volumen de reacción.
Mejora la selectividad. La remoción de los productos o el mantenimiento de bajas concentraciones de uno de los reactivos puede reducir la velocidad de las reacciones no deseadas y aumentar la selectividad hacia los productos deseados.
Hay beneficios por integración térmica. Si la reacción es exotérmica, el calor generado puede ser utilizado para proveer el calor de vaporización y reducir los requerimientos en el rehervidor.
En algunos casos se reduce la producción de productos no deseados.
Se evita la formación de puntos calientes y fugas usando la vaporización del líquido como captador térmico.

En la Tabla 2, se muestra un resumen de las restricciones y dificultades que presenta la utilización de la DR.

**Tabla 2:** Restricciones y dificultades de la utilización de la DR (Taylor y Krishna, 2000).

RESTRICCIONES Y DIFICULTADES
Restricciones de volatilidad. Los reactivos y productos deben tener volatilidad apropiada para mantener altas concentraciones de reactantes y bajas concentraciones de productos en la zona de reacción.
Requerimiento de tiempo de residencia. Si el tiempo de residencia es muy elevado, se necesitará un tamaño de columna y de platos grande, y puede ser más económico usar un arreglo separador-reactor.
Escalamiento a grandes flujos. Es difícil diseñar procesos de DR para velocidades de flujo muy grandes debido a los problemas de distribución de líquido en las columnas empacadas.
Condiciones de procesos desajustadas. En algunos procesos las condiciones óptimas de temperatura y presión para la destilación pueden estar lejos del óptimo para la reacción y viceversa.
Los detalles de diseño y operación para los sistemas de DR son considerablemente más complejos que los que envuelven las columnas de destilación y los reactores convencionales. Existe una interacción compleja entre el equilibrio líquido-vapor, la transferencia de masa líquido-vapor, la difusión dentro del catalizador (caso heterogéneo) y la cinética química.
Debe haber una atención especial a los aspectos de modelaje. Las ventajas potenciales de la DR pueden perderse por una selección inapropiada de la etapa de alimentación, el reflujo, la cantidad de catalizador, la velocidad de evaporación, etc.

### II.1.6. Aplicaciones

En las últimas décadas ha existido un incremento considerable de experimentaciones dedicadas al estudio de aplicaciones de DR, ejemplo de ello es su aplicación en la síntesis de metil terbutil éter (MTBE) y etil terbutil éter (ETBE), los cuales se usan como aditivo en gasolina sin plomo para mejorar sus propiedades. Utilizando el mencionado proceso de intensificación se obtiene una mayor conversión del reactante, mejora en la eficiencia energética y disminución en el costo capital (Sneesby, Tade', Datta y Smith, 1997). Se ha propuesto una lista de sustancias candidatas potenciales para los cuales es atractivo aplicar la DR desde una perspectiva industrial de acuerdo a la visión de Stankiewicz (2003) destacando: descomposición de éteres para obtener olefinas de alta pureza; dimerización (por ejemplo, la dimerización de isobutano a isooctano para producir MTBE (Kamath, Qi, Sundmacher, Aghalayam, & Mahajani, 2006); alquilación de compuestos aromáticos y alifáticos (por ejemplo, obtención de etilbenceno a partir de etileno y benceno y obtención de cumeno a partir de propileno y benceno); hidro isomerizaciones; hidrólisis; deshidratación de éteres y alcoholes; deshidrogenaciones oxidativas; carbonilaciones (por ejemplo,

obtención de n-butanol a partir de propileno y gas de síntesis) y reacciones químicas C1 (por ejemplo, obtención de metilal a partir de formaldehído y metanol). Actualmente se encuentra una gran variedad de estudios referentes a reacciones de esterificación aplicando DR, ya que en éstas generalmente se forman mezclas orgánico-acuosas no ideales que tienden a formar azeótropos. Ejemplos de éstos estudios son: la obtención de ácido acético con cinco diferentes alcoholes desde C1 hasta C5 (Tang, y otros, 2005); la producción de acetato de n-butilo a partir de n-butanol y ácido acético (Steinigeweg & Gmehling, 2002); el proceso de obtención de citrato de trietilo a partir de ácido cítrico y etanol (Kolah, Asthana, Vu, Lira, & Miller, 2008); el proceso continuo de obtención de lactato de etilo a partir de ácido láctico y etanol (Asthana, Kolah, Vu, Lira, & Miller, 2005); la obtención de propionato de n - propilo usando ácido propiónico y alcohol n – propílico (Cruz Díaz, y otros, 2012); entre otros más. Un estudio aún más reciente involucra la reacción de transesterificación de acetato de metilo con isobutanol combinando columnas de DR y extractiva (Jie, y otros, 2016).

### **II.1.7. Aspectos de construcción del equipo**

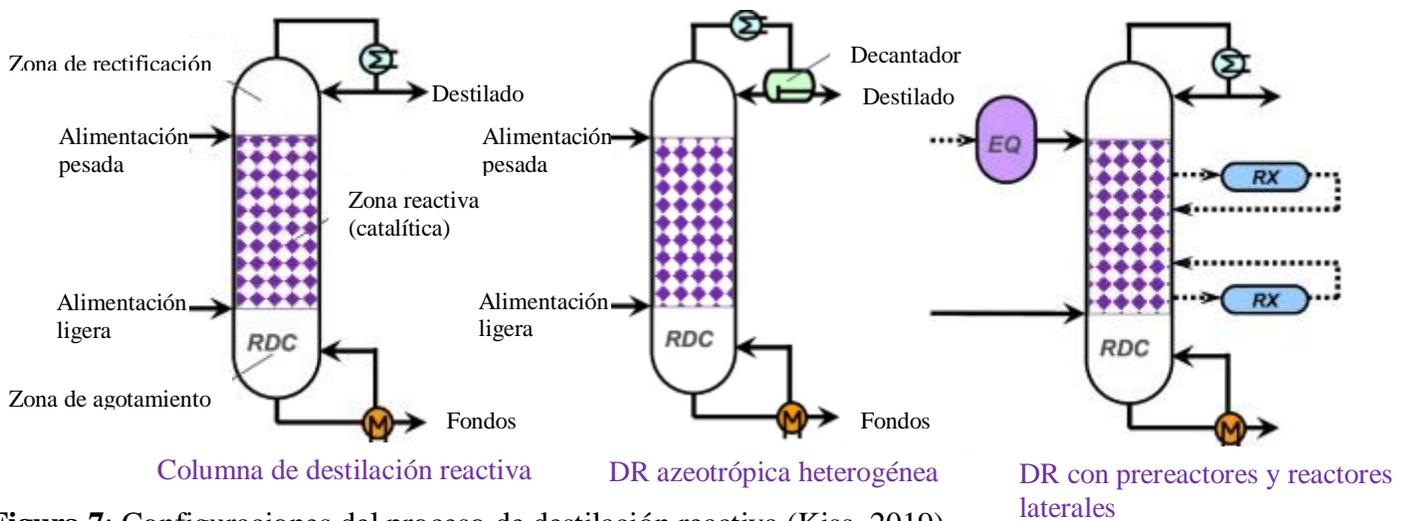
La Figura 7 muestra las alternativas de configuración de DR más comunes: columna DR convencional, columna RD azeotrópica heterogénea y columna DR combinada con pre-reactor y / o reactores secundarios (Kiss, 2013). Se reitera, que las columnas de destilación son una solución adecuada solo para reacciones que son lo suficientemente rápidas para alcanzar altas conversiones dentro del rango de tiempo de residencia de tales columnas. Investigaciones anteriores distinguieron dos condiciones operativas principales: (1) rango controlado por destilación (la conversión está influenciada por la concentración de los componentes a separar), y (2) rango controlado por cinética (la conversión está influenciada principalmente por el tiempo de residencia y la constante de reacción). El diseño industrial de DR debe apuntar a condiciones de operación dentro de estos dos rangos, solo el tiempo de residencia suficiente y solo el gasto necesario para la destilación.

La Figura 8 presenta los principios resultantes para la elección de equipos para catálisis homogénea y heterogénea (Kiss, 2013). En caso de catálisis heterogénea adicional, son necesarios volúmenes de reacción separados para retener el catalizador dentro de la columna. Estos volúmenes pueden disponerse dentro del equipo o en una unidad de reactor lateral acoplada por corrientes de reciclo. Dado que la catálisis juega un papel importante en los procesos de DR, en la práctica son posibles varias situaciones:

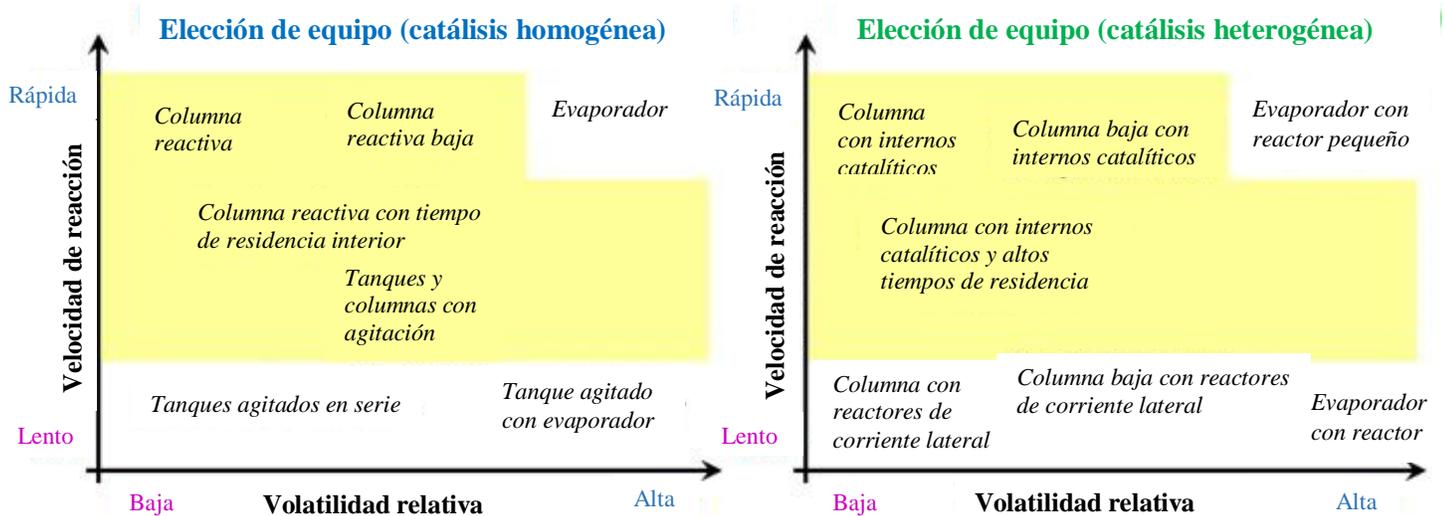
- Reacción no catalizada: la reacción tiene lugar casi en cualquier lugar de la columna DR (donde están presentes los reactivos) y no se requiere separación o recuperación del catalizador.

- Catalizador homogéneo: la reacción tiene lugar casi en cualquier lugar de la columna DR. El catalizador puede dejarse en una de las corrientes de producto (si es aceptable de acuerdo con las especificaciones), o puede neutralizarse y separarse como corriente residual de sal (catalizadores ácidos / básicos baratos), o debe recuperarse y reciclarse (catalizadores caros).
- Catalizador heterogéneo: la zona de reacción está bien definida (es decir, donde está presente el catalizador sólido), el catalizador no abandona la columna RD, por lo que no se necesita recuperación. Este caso particular también se llama destilación catalítica.

En particular, la elección de los componentes internos es mucho más limitada para las columnas RD en comparación con la destilación clásica.



**Figura 7:** Configuraciones del proceso de destilación reactiva (Kiss, 2019).



**Figura 8:** Elección de equipos para procesos de destilación reactiva en caso de catálisis homogénea (izquierda) y catálisis heterogénea (derecha). (Kiss, 2019)

Para el diseño del proceso de DR y su posterior escalamiento a nivel industrial, deben considerarse ciertos aspectos prácticos, como son (Taylor y Krishna, 2000; Sundmacher y Kienle, 2002):

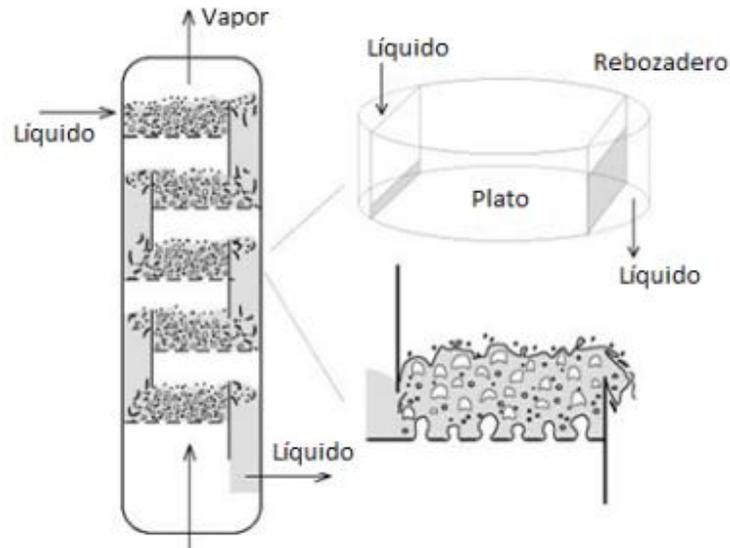
- Instalación, contenedor y remoción del catalizador: Es importante permitir que la instalación y remoción del catalizador sea fácil. Si el catalizador se desactiva, es más conveniente realizar la regeneración fuera del equipo por lo que esta instalación y remoción de las partículas de catalizador debe ser sencilla. La DR es frecuentemente olvidada como una opción de procesamiento debido a que la vida del catalizador requiere frecuentes paros. Un dispositivo de DR que permita la remoción del catalizador podría resolver este problema.
- Contacto eficiente del líquido con las partículas de catalizador: El diseño del equipo debe asegurar que la siguiente lista de detalles deseables se cumpla:
  - Buena distribución del líquido para evitar la formación de surcos en el trayecto del líquido. La mala distribución del líquido puede tener efectos más serios sobre la DR que sobre la destilación convencional.
  - Buena dispersión radial del líquido a través del lecho de catalizador. Esto se requiere para evitar puntos calientes dentro del reactor y fugas de calor, y permitir además el envejecimiento parejo del catalizador. El requerimiento de un buen mezclado radial tiene impacto sobre la escogencia de la configuración del empaque y su geometría.

- Buen contacto líquido-vapor en la zona reactiva: Si la velocidad de reacción es rápida y la reacción está limitada por el equilibrio, entonces el tamaño requerido de la zona de reacción está fuertemente influenciado por la efectividad del contacto entre el líquido y el vapor. Este contacto se vuelve menos importante para reacciones lentas. Los dispositivos comúnmente utilizados para establecer el buen contacto entre el vapor y el líquido son los mismos que se emplean en la destilación convencional que incluyen empaque estructurado, empaque al azar o platos.
- Baja caída de presión a través de la sección empacada con el catalizador: Este problema aparece debido a que es necesario utilizar catalizadores de partículas pequeñas en el rango de 1-3mm para solventar las limitaciones difusionales dentro de la partícula. Las operaciones en contracorriente en los lechos de catalizador empacado con estas partículas de tamaño tan pequeño tienen que ser especialmente configurados para evitar problemas de excesiva caída de presión e inundación.
- Diseño para la desactivación del catalizador. La desactivación del catalizador debe ser considerada para el diseño usando exceso de catalizador. Además de adicionar exceso de catalizador, la severidad de la reacción puede incrementarse por a) el incremento del reflujo, permitiendo que aumente el tiempo de residencia, o b) aumentado la temperatura de reacción (con un incremento de la presión de la columna).

Antes de que se consideren los aspectos de modelado, es necesario poner cuidadosa atención sobre los aspectos de construcción del equipo. Para lograr una selección apropiada de los constituyentes del equipo es necesario conocer información detallada sobre la hidrodinámica y sobre la transferencia de masa del proceso. Los internos de la columna dependen inicialmente del tipo de reacción que se estará llevando a cabo dentro del equipo (homogénea o heterogénea).

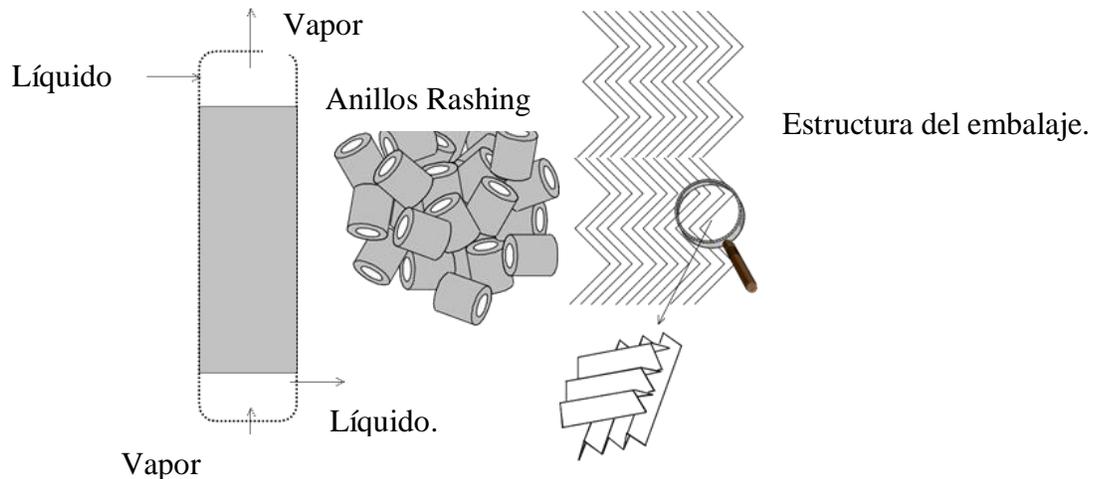
### **II.1.7.1 Reacciones homogéneas**

Para los procesos de DR homogéneos, el contacto líquido-vapor en contracorriente, con el suficiente grado de interacción entre las fases, puede ser alcanzado en una columna de múltiples platos (Ver Figura 9) o en una columna con empaque al azar o estructurado (Ver Figura 10).



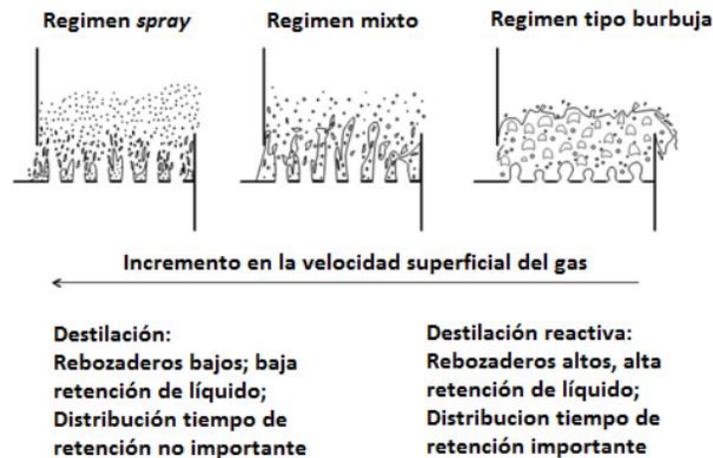
**Figura 9:** Contacto entre el líquido y el vapor en una columna de destilación de platos en un proceso homogéneo (Sundmacher y Kienle, 2002).

El empaque en este caso es inerte (es decir que no reacciona ni tiene propiedades catalíticas), y sirve sólo para proveer la distribución adecuada del líquido en la columna y reducir el retomezclado de la fase. Para lograr un aumento de productividad en las columnas de DR, es importante maximizar la retención de líquido dentro de éstas. Las columnas empacadas usualmente presentan una retención menor que las columnas de platos, por lo que para la DR homogénea se prefiere utilizar éstas últimas, aunque en algunos casos, el empaque puede ser benéfico, por ejemplo, ofrecer una columna de menor tamaño (reacciones suficientemente rápidas), por supuesto se preferirá esta última.



**Figura 10:** Columna de destilación de empaques al azar o estructurados para un proceso homogéneo (Sundmacher y Kienle, 2002).

Una columna de platos puede operar en los siguientes regímenes de flujo: spray, espuma mezclada, o burbuja (Figura 11). Las columnas convencionales de destilación (no reactiva) usualmente operan a altas velocidades superficiales de vapor en régimen de spray o espuma. Esto se debe a que se desea aumentar el rendimiento del proceso en la columna y además aumenta el área interfacial líquido-vapor. No existe además la necesidad de tratar de lograr la máxima retención de líquido dentro de la columna.



**Figura 11:** Regímenes de flujo encontrados durante la operación de un plato (Sundmacher y Kienle, 2002).

En el caso de la DR en que la reacción se lleva a cabo en la fase líquida, se busca permitir más sitios para la reacción química, esto se logra permitiendo altas retenciones y altos tiempos de residencia de la fase líquida. Además, el régimen de flujo preferido para operar las columnas de DR es el régimen de burbuja, que se alcanza a velocidades superficiales de vapor mucho más bajas. La selección de altos rebozaderos asegura una alta retención dentro de los platos. Platos de cápsula de burbujeo son la selección apropiada para columnas de DR, ya que ellos tienen una mayor retención de líquido en comparación con los platos de orificios.

## II.1.7.2. Reacciones heterogéneas

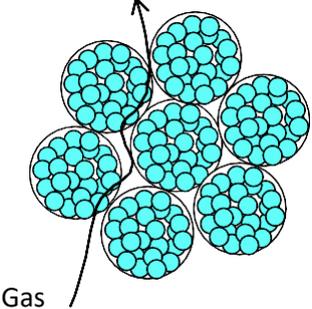
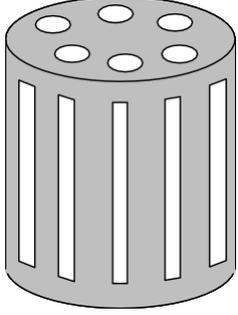
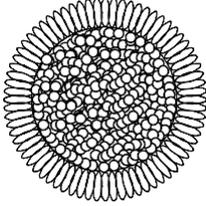
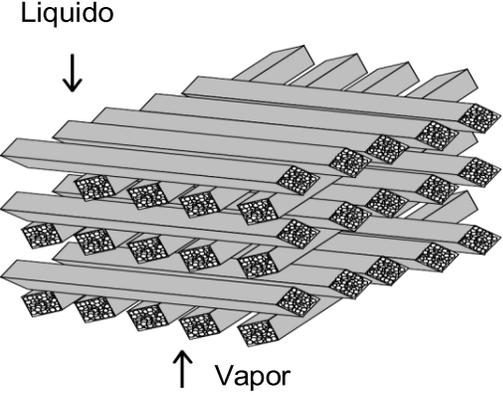
### II.1.7.2.1 Columnas empacadas.

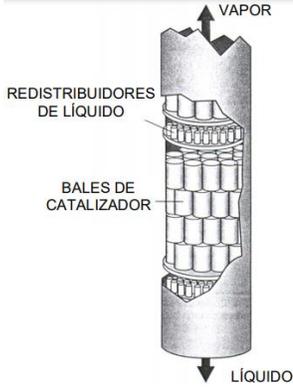
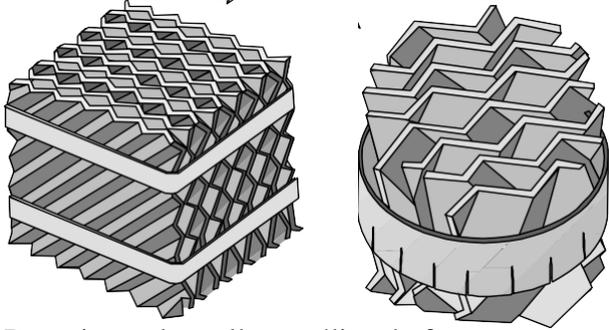
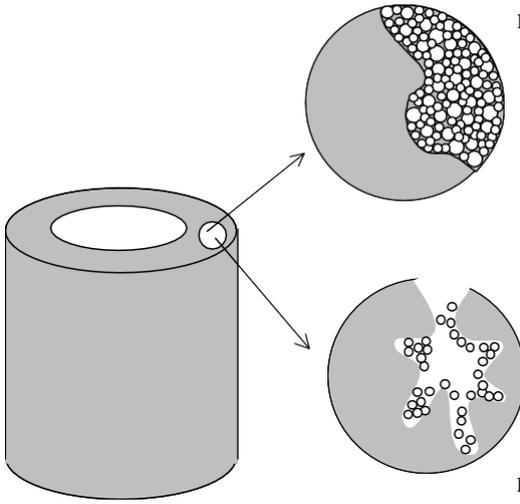
Para procesos que usan catalizadores sólidos (heterogéneos), el diseño del dispositivo de contacto involucra grandes retos. El reto consiste en definir como se colocará el catalizador dentro de la torre. Para ello se han desarrollado diversos artefactos en la búsqueda de lograr un contacto efectivo entre el catalizador y la fase que reacciona. El tamaño de la partícula de catalizador que se utiliza en estas operaciones está usualmente en el rango de 1-3mm. Un tamaño de partícula más grande podría involucrar limitaciones excesivas de

difusión dentro de la partícula, mientras que si fueran demasiado pequeñas generarían caídas de presión muy grandes.

Un resumen del tipo de desarrollos que se ha realizado en las últimas décadas se muestra en la Tabla 3.

**Tabla 3:** Estructuras contenedoras para catalizadores usadas en la DR heterogénea.

Estructura	Esquema-Comentarios
Esferas porosas llenas con catalizador.	
Envolturas cilíndricas.	
Envolturas de tela metálica con varias formas: esferas, tabletas, donas	
Tubos de malla metálica dispuestos horizontalmente conteniendo el catalizador.	

<p>Partículas de catalizador encerradas en envolturas de tela en forma de bales.</p>	 <p>Bolsillos cosidos en pliegues y llenados con el catalizador. Luego se enrollan en una “colcha de catalizador” con capas alternativas de malla de acero formando un cilindro de bales de catalizador</p>
<p>Partículas de catalizador empaquetadas entre hojas corrugadas de malla metálica.</p>	 <p>Dos piezas de malla metálica de forma rectangular selladas formando bolsillos, se colocan en cubos para rellenar la estructura de la torre, el líquido sigue un patrón entrecruzado mejorando el patrón de dispersión (Sulzer, Katapak-S y Koch-Glitsch, Katamax).</p>
<p>Empaque catalíticamente activo.</p>	 <p>Bloque de polímero.</p> <p>Polímero precipitado soportado en vidrio.</p>

	<p>Empaque estructurado cubierto con una zeolita. Las limitaciones son: Cantidad de catalizador menor que la que corresponde a píldoras o catalizador homogéneo; cubrimiento sobre soportes metálicos es más caro; producción de materiales catalíticos en la forma de empaque de destilación es muy costoso y no hay un método actual genérico de manufactura que pueda producir diferentes materiales catalíticos como recubrimientos o empaque estructurado de manera económica.</p>
<p>Tubos estriados.</p>	<div data-bbox="786 583 976 772" data-label="Image"> </div> <p>Catalizador moldeado en forma compacta, y usado en un contacto líquido-vapor en contracorriente. Lebens (1999) han desarrollado una construcción compacta que consiste en tubos estriados, los cuales tienen excelentes características de transferencia de masa líquido-vapor.</p>
<p>Envolturas de catalizador.</p>	<div data-bbox="467 1075 1286 1495" data-label="Diagram"> <p>CATALIZADOR DENTRO DE UNA ENVOLTURA DE TELA METÁLICA</p> </div> <p>Envolturas Verticales a lo largo de la dirección de flujo del líquido en el plato, o en los bajantes de la torre o a la salida de estos.</p>
<p>Lecho fluidizado.</p>	<p>Se han propuesto también otros diseños en los cuales el catalizador es fluidizado por el líquido que fluye en la columna.</p>

En la Tabla 4 se muestran los catalizadores que se usan en las columnas de proceso de las aplicaciones de la destilación reactiva.

**Tabla 4:** Principales aplicaciones de la destilación reactiva con sus respectivos catalizadores que usan.

Tipo de reacción	Catalizador/internos.
<b>Alquilación.</b> Alquilbenceno de etileno/propileno y benceno.	Zeolita B, tamices moleculares.
<b>Aminación</b> Aminas de amoniaco y alcoholes.	H <sub>2</sub> y catalizador de hidrogenación.
<b>Carbonilación</b> Ácido acético de CO y metanol/dimetil éter.	Homogéneo.
<b>Condensación</b> Alcohol diacetona de acetona. Bisfenol A de fenol y acetona. Trioxano de formaldehido.	Heterogéneo. N/A Catalizador ácido fuerte, zeolita ZSM-5
<b>Esterificación</b> Acetato de metilo de metanol y ácido acético. Acetato de etilo de etanol y ácido acético. Acetato de 2-metilpropilo de 2-metilpropanol y ácido. Acetato de butilo de butanol y ácido acético. Esteres metílicos de ácidos grasos de ácidos grasos y metanol. Esteres de alquilo de ácidos grasos de ácidos grasos y alcoholes alquílicos. Carboxilato de ciclohexilo de ciclohexano y ácidos.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Dowex 50, Amberlyst- 15. N/A Katapak-S Resina de intercambio catiónico H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , óxidos metálicos, Amberlyst- 15. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , óxidos metálicos, Amberlyst- 15. Bolsas de resinas de intercambio iónico.
<b>Eterificación.</b> MTBE de isobutano y metanol. ETBE de isobutano y etanol. TAME de isoamileno y metanol. DIPE de isopropanol y propileno.	Amberlyst- 15. Amberlyst- 15/pellets, estructurados. Resinas de intercambio iónico. ZSM 12, Amberlyst-36, zeolita.

<b>Hidratación/deshidratación</b> Monoetilenglicol de óxido de etileno y agua.	Homogéneo.
<b>Hidrogenación/deshidrogenación</b> Ciclohexano de benceno. MIBK de benceno.	Catalizador de Ni con soporte de alúmina. Resinas de intercambio catiónico con Pd/Ni.
<b>Hidrólisis</b> Ácido acético y metanol de acetato de metilo y agua. Acrilamida de acrilonitrilo.	Bolsas de resinas de intercambio iónico. Intercambiador de cationes
<b>Isomerización</b> Isoparafinas de n-parafinas.	Alúmina clorada y H <sub>2</sub>
<b>Nitración</b> 4-nitroclorobenceno de clorobenceno y ácido nítrico.	Eliminación azeotrópica de agua.
<b>Transesterificación</b> Acetato de etilo de etanol y butilacetato. Carbonato de dietilo de etanol y carbonato de dimetilo. Acetato de vinilo de estearato de vinilo y ácido acético.	Homogéneo. Heterogéneo. N/A
<b>Reacciones no clasificadas.</b> Monosilano de triclorosilano. Metanol de syngas. DEA de monoetanolamina y óxido de etileno.	Heterogéneo. Cu/Zn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y solventes inertes. N/A

### II.1.7.2.2 Columnas de platos.

Las envolturas de catalizador se pueden colocar en una columna DR con bandeja y se han propuesto muchas configuraciones.

1. Los sobres que contienen catalizador dispuestos verticalmente se pueden colocar a lo largo de la dirección de la trayectoria del flujo de líquido a través de una bandeja (Jones, 1985); ver Fig. 12.

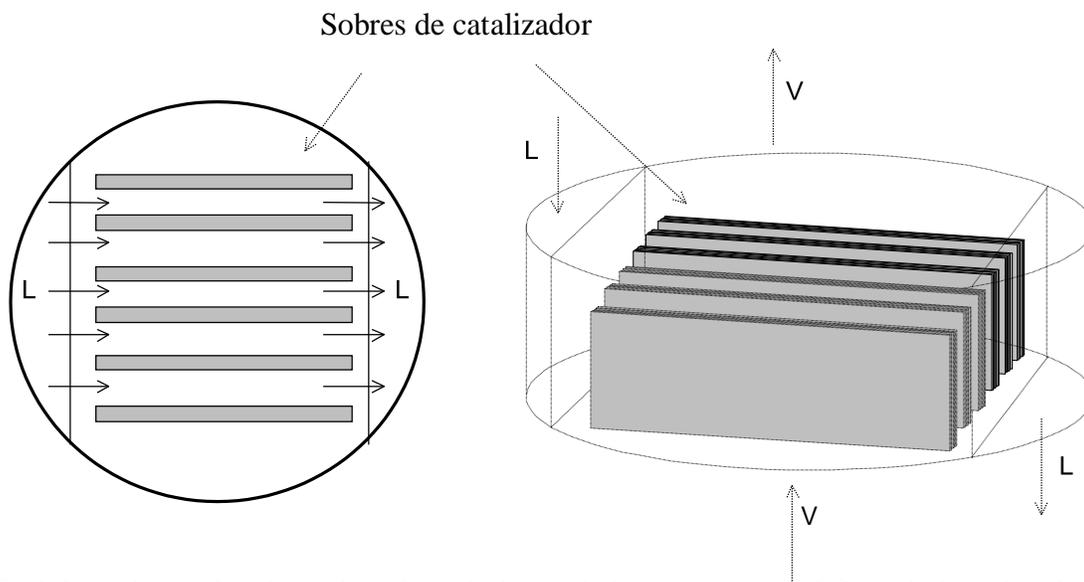
Estos sobres están casi completamente sumergidos en la espuma de la bandeja, asegurando un buen contacto entre el líquido y el catalizador. Además, dado que la fase líquida y de vapor pasa a lo largo del catalizador empaquetado en las envolturas, y no a través de ellas, la caída de presión no es excesiva.

2. Se pueden colocar sobres de catalizador dentro de los conductos descendentes (Carland, 1994; consultar la figura 13 a); El principal inconveniente de instalar el catalizador dentro de los tubos descendentes, es el volumen limitado disponible para el inventario de catalizadores. Cada "etapa" puede considerarse como un dispositivo de reacción seguido de una sección de separación (espuma en la bandeja).
3. Las envolturas de catalizador se pueden colocar cerca de la salida del tubo descendente (Asselineau et al., 1994; ver la figura 13 b). El inventario de catalizadores es necesariamente limitado. El vapor no atraviesa las envolturas del catalizador.
4. También se pueden usar bandejas y secciones de catalizador empaquetadas en etapas alternas (Quang et al., 1989; Nocca et al., 1989; revisar la Fig. 13 c). El vapor fluye a través de la sección empaquetada a través de una chimenea central sin entrar en contacto con el catalizador. El líquido de las bandejas de separación se distribuye uniformemente en la sección reactiva empaquetada que se encuentra debajo mediante un dispositivo de distribución.
5. Se han propuesto otros diseños para columnas de plato con catalizador que contiene bolsas o regiones que son fluidizadas por el líquido que fluye hacia arriba (Nocca et al., 1991; Marion et al., 1998; Jones, 1992). La atrición del catalizador es una preocupación en un ambiente fluidizado, pero esto se puede solucionar mediante la filtración del líquido y la preparación del catalizador.

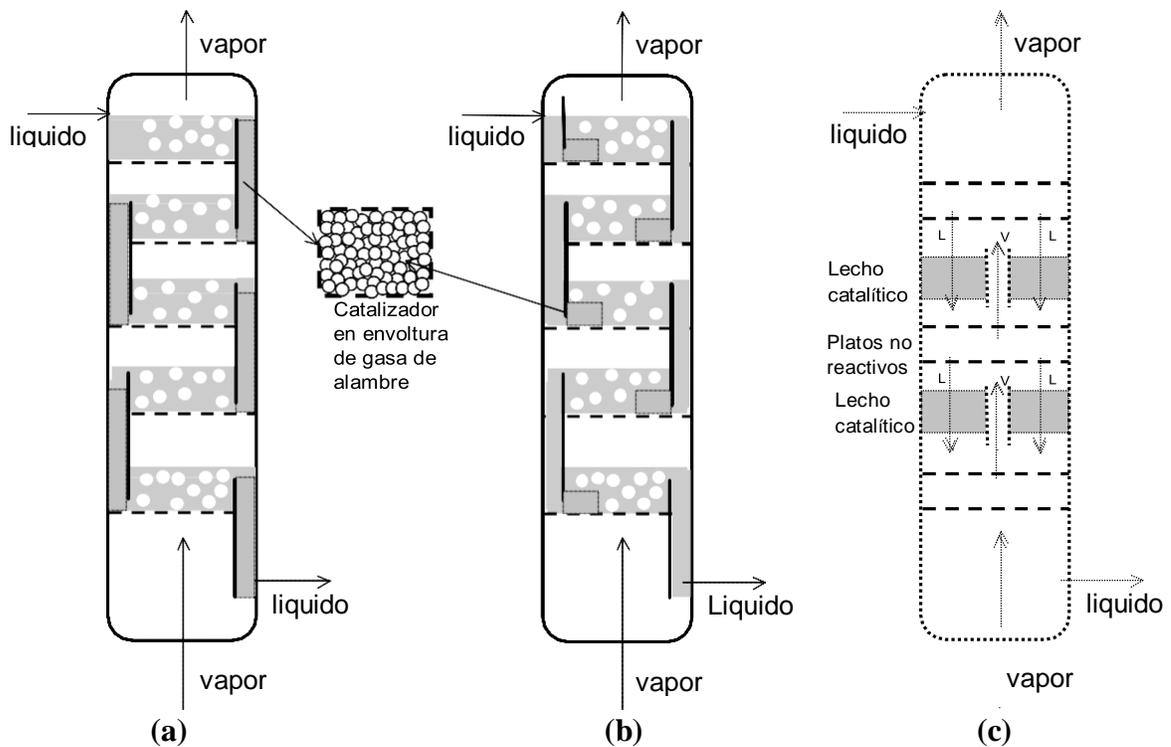
En las configuraciones de bandeja discutidas anteriormente, las envolturas que contienen catalizador empaquetado (o fluidizado) están esencialmente libres de vapor. Además, se puede considerar que la eficacia de contacto vapor-líquido prácticamente no se ve afectada por la presencia de las envolturas de catalizador. Por lo tanto, los procedimientos estándar de diseño de bandejas (Fair et al., 1997; Lockett, 1986; Stichlmair y Fair, 1998) pueden aplicarse sin modificaciones importantes. Sin embargo, se debe tener cuidado al hacer una estimación adecuada del tiempo de contacto líquido-catalizador, que determina el grado de reacción en las etapas.

## II.1.8. La complejidad de la destilación reactiva.

Los problemas de diseño y operación de los sistemas de DR son considerablemente más complejos que los involucrados en los reactores convencionales o en las columnas de destilación convencionales. La introducción de una función de separación in situ dentro de la zona de reacción conduce a interacciones complejas entre el equilibrio vapor-líquido, la transferencia de masa vapor-líquido, la difusión intra catalizador (para procesos catalizados heterogéneamente) y la cinética química. La figura 14 muestra los distintos procesos de transferencia en DR homogéneos y heterogéneos. En la DR heterogénea el problema se ve agravado por el hecho de que estos procesos de transferencia ocurren a escalas de longitud que varían desde 1 nm (diámetro de poro en geles) hasta unos pocos metros. (dimensiones de columna; ver Fig. 15.)

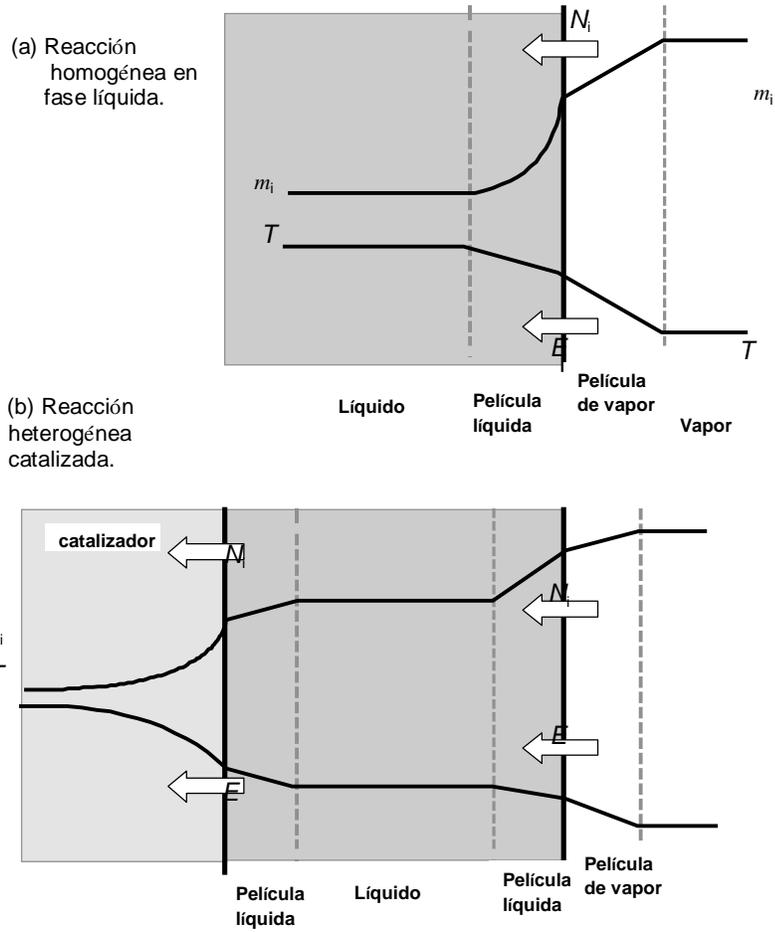


**Figura 12:** Sobres de catalizador colocados a lo largo de la trayectoria del flujo de líquido. Baur (2000).

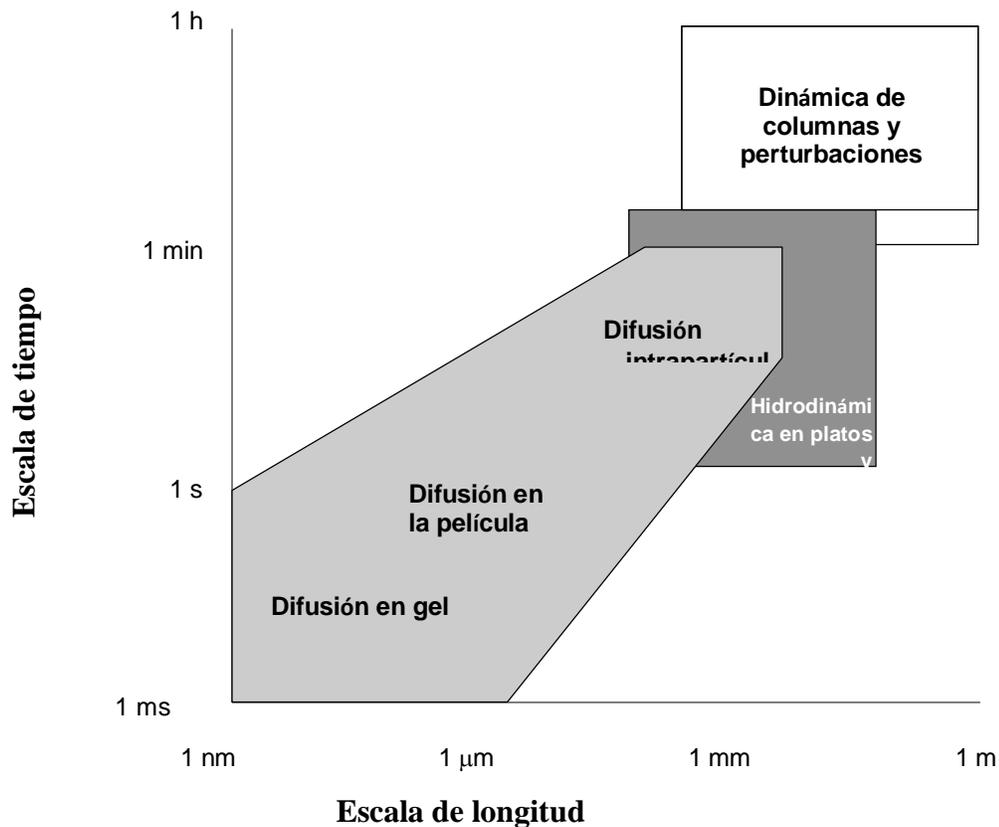


**Figura 13:** Contracorriente vapor-líquido-catalizador en contacto en columnas de bandejas. (a) catalizador en sobres dentro de tubos de bajada (b) bandeja en contacto con el catalizador colocado en sobres de malla metálica cerca de la salida de líquido de los tubos de bajada. (C) Capas empacadas alternas de catalizador y bandejas. Baur (2000).

Las escalas de tiempo varían desde 1 ms (difusión dentro de los geles) hasta unas pocas horas (dinámica de columna). Los fenómenos a diferentes escalas interactúan entre sí. Se ha demostrado que tales interacciones y la naturaleza no lineal introducidas por el acoplamiento entre la difusión y la cinética química en el contacto a contracorriente; producen fenómenos de múltiples estados estacionarios y dinámicas complejas, que se han verificado en laboratorio experimental y unidades de plantas piloto (Bravo et al, 1993; Mohl et al., 1999; Rapmund et al., 1998). La comercialización exitosa de la tecnología de DR requiere una cuidadosa atención a los aspectos del modelado, incluida la dinámica de las columnas, incluso en la etapa de diseño conceptual (Doherty y Buzad, 1992; Roat et al., 1986). Las ventajas potenciales de la DR podrían anularse por una elección incorrecta de la etapa de alimentación, reflujo, cantidad de catalizador, velocidad de ebullición, etc. Por lo tanto, es posible disminuir la conversión aumentando la cantidad de catalizador bajo ciertas circunstancias (Higler et al., 1999b). Una mayor capacidad de separación podría disminuir el rendimiento del proceso (Sneesby et al., 1998a).



**Figura 14:** Procesos de transporte en RD. (a) reacción en fase líquida homogénea, y (b) reacciones catalizadas heterogéneas. Adaptado de Sundmacher (1995).



**Figura 15.** Escalas de duración y tiempo en la DR. Adapted from Sundmacher (1995).

### II.2.1 Empaques aleatorios.

Entre los empaques más antiguos se encuentran los empaques de cerámica esféricos, anillos Rashing y sillas Berl, años más tarde éstos fueron sustituidos por los anillos de metal y de plástico Pall®, los anillos de metal Bialecki® y las monturas de cerámica Intalox®, los cuales proporcionan una mayor superficie de transferencia de masa, mayor capacidad de flujo y menor caída de presión. Con el fin de permitir un mayor paso de flujo a través del empaque se desarrollaron diseños tipo rejilla, entre los que se encuentran sillas de metal Intalox IMTP®; anillos de metal, plástico y cerámica Cascade Mini-Rings®; empaques metálicos Levapak®; anillos de metal, plástico y cerámica Hiflow®; empaques de metal Tri-packs®; y anillos de plástico Nor-PAC®, que exhiben menor caída de presión y una tasa mayor de transferencia de masa. La mayoría de los empaques o rellenos al azar están disponibles en diámetros nominales que van desde 1 a 3.5 pulgadas. Dentro de la “cuarta generación” de empaques aleatorios se encuentran los anillos VSP®, Fleximax® y súper anillos Raschig®,

los cuales cuentan con una geometría ondulada que promueve un mojado más uniforme en la superficie. El resultado es una baja caída de presión y la eficiencia de transferencia de masa no decrece al incrementar el diámetro de la columna, lo cual permite una mayor longitud empacada antes de que sea necesario colocar un redistribuidor de líquido (Seader, Henley, & Roper, 2011).



**Figura 16:** Empaques de relleno para columnas empacadas (Seader, Henley, & Roper, 2011).

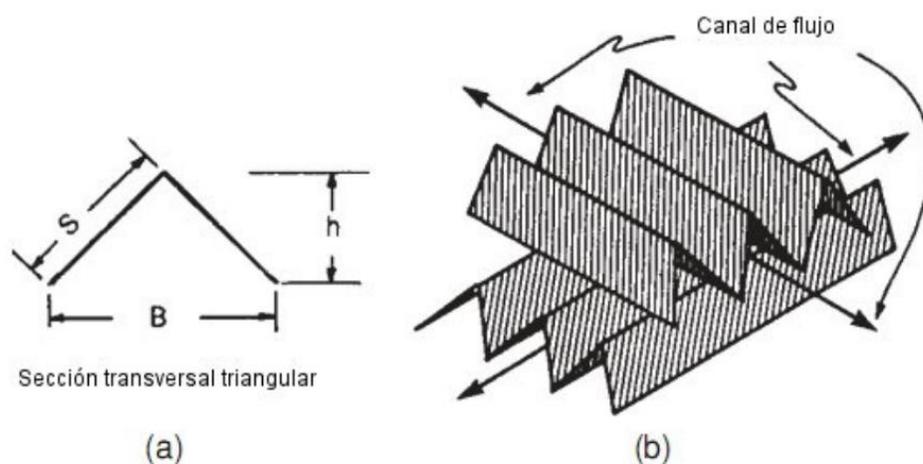
**Tabla 5:** Características y usos generales de los empaques aleatorios de acuerdo con el material. (Barrón, 2017)

<b>Material de empaque de relleno.</b>	<b>Características</b>	<b>Uso</b>
<i>Metal</i>	Resistentes, ligeros, buena humectabilidad, alto costo.	Fluidos no corrosivos. El acero inoxidable es recomendable para fluidos corrosivos.
<i>Cerámica</i>	Humectabilidad superior, mediana resistencia.	Ambientes corrosivos y elevadas temperaturas.
<i>Plástico (comúnmente polipropileno)</i>	Baratos, resistencia suficiente, humectabilidad baja para flujos de líquido bajos.	Fluidos corrosivos y no corrosivos a temperaturas no mayores a 125°C.

## **II.2.2 Empaques estructurados (EE).**

La idea de beneficiar el flujo del líquido y del gas a través del lecho empacado con base en su geometría conllevó a crear la nueva generación de Empaques Estructurados (EE) con el fin de obtener caídas de presión bajas sin sacrificar la eficiencia o capacidad de la columna. Los hermanos Sulzer fueron los primeros en fabricar este tipo de empaques en Suiza, cuyo desarrollo resultó exitoso, por lo que fueron comercializados por una gran cantidad de compañías (Fair & Bravo, 1990). La alta eficiencia que ofrecen los EEC corresponde a una baja relación de reflujo a utilizar, lo cual conduce a una reducción de la cantidad de energía empleada para una separación deseada. La gran desventaja fue el alto costo por unidad de volumen, razón por la que su uso en industrias químicas y de petróleo fue adoptado lentamente. Un bosquejo general de la geometría típica de los EE se muestra en la Figura 17. Las láminas corrugadas metálicas o mallas metálicas (dependiendo del tipo de empaque) son acomodadas de forma adyacente de manera que el líquido pueda escurrir sobre su superficie en toda la sección transversal y el flujo de gas pueda ascender a través de los canales formados. La geometría característica de los EE disminuye la caída de presión con respecto

a los empaques anteriores a ellos, además de que su área específica permite que se lleve a cabo un contacto mucho más eficiente entre las fases líquido-gas, y, por ende, favorece la separación de los componentes volátiles del sistema. En la Tabla 6 se muestran las características principales de distintos EE.



**Figura 17:** Geometría de un empaque estructurado. (a) Sección transversal triangular de flujo de canal. (b) Arreglo de canal de flujo. (Geankoplis, 2006)

**Tabla 6:** Características de diferentes EE (Rocha, Bravo, & Fair, 1996).

	Flexipack <sup>®</sup> - 2	Gempack <sup>®</sup> 2A	Gempack <sup>®</sup> 2AT	Intalox <sup>®</sup> 2T	Mellapak <sup>®</sup>	Mellapak <sup>®</sup> 250Y	Mellapak <sup>®</sup> 350Y	Mellapak <sup>®</sup> 500Y	Sulzer <sup>®</sup> BX
$\alpha_{se}$ ( $m^2/m^3$ )	233	233	233	213	229	250	350	500	492
$\varepsilon$	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.93	0.91	0.90

Nota: Todos los EE tienen un ángulo de 45° con respecto a la horizontal excepto Sulzer BX, el cual tiene un ángulo de 60°. Donde: fracción de espacios vacíos,  $\varepsilon$ ; área superficial específica,  $\alpha_{se}$ .

En la Tabla 7 se resume información acerca de las ventajas, material de fabricación y procesos de aplicación de los EE mencionados en la Tabla 6.

**Tabla 7:** Material y especificaciones para diferentes EE.

EE	Ventajas	Material	Aplicaciones
Flexipac <sup>®</sup>	Proporcionan menor caída de presión por etapa teórica y mayor capacidad comparada con bandejas/platos y empaques aleatorios convencionales.	Desde acero inoxidable tradicional hasta aleaciones, acero dúplex moderno y materiales exóticos como el titanio y el zirconio.	Destilación de hidrocarburos que funcionan bajo condiciones moderadas de vacío y a presión atmosférica.
Gempack <sup>®</sup>			
Intalox <sup>®</sup>	Debido a sus grandes tamaños de prensado de corrugación, proporciona una eficiencia superior en comparación con otros EE de superficie similar, manteniendo al mismo tiempo una excelente capacidad y características de caída de presión.	Acero al carbón (no recomendable), aleaciones de acero inoxidable, aluminio, titanio, aleaciones de níquel, aleaciones de cobre, zirconio.	Sistemas con altas cargas de líquido, sistemas de alta presión, procesos atmosféricos, aplicaciones en vacío y aplicaciones en sistemas acuosos.
Mellapak <sup>®</sup>	Su estructura hecha a partir de malla metálica en lugar de láminas proporciona menor caída de presión y mayor eficiencia en comparación con EE anteriores.	Disponible en una amplia gama de tipos de acero inoxidable, aleaciones y termoplásticos.	Adecuado para una amplia gama de aplicaciones desde cargas líquidas bajas a muy altas, desde vacío hasta presión moderada para destilación y a alta presión para sistemas de absorción y desorción.
Sulzer BX <sup>®</sup>	Permite separaciones difíciles de componentes en químicos finos.	Amplia gama de tipos de acero inoxidable y aleaciones.	En vacío de 1 mbar a presión atmosférica. Para obtención de: monómeros de plásticos, ácidos grasos, alcoholes grasos, ésteres de ácidos grasos, mono, di, tri y tetra-etilenglicoles, productos farmacéuticos, fragancias y separaciones de isómeros mixtos.

Nota: Información obtenida de los sitios web de Koch-Glitsch y Sulzer para los EE mencionados en esta tabla.

### **II.2.3 Empaques estructurados catalíticos (EEC).**

Con el fin de obtener un proceso de DR, MULTIPAK® comenzó a desarrollar una nueva tecnología de empaques para éste tipo de columnas (Hoffmann, Noeres, & Górak, 2004), los cuales se componen de dos elementos principales: elemento de separación (láminas corrugadas de malla/lámina metálica) y elemento de reacción (bolsas catalíticas de malla metálica llenas de partículas de catalizador de 1-3mm de diámetro para evitar las limitaciones de transporte intra-partícula) ensamblados en secuencia. Dichos empaques se conocen como Empaques Estructurados Catalíticos (EEC). La geometría de los EEC permite operar altas cargas de gas y líquido en la columna debido a los espacios abiertos en forma de canales (donde accede el flujo de gas) y las bolsas catalíticas (que permiten el flujo descendente del líquido) sin obtener caídas de presión elevadas. El diseño modular de los EEC permite variar el tamaño relativo de las zonas de separación y reacción al colocar una mayor cantidad de hojas corrugadas entre ellas. La transferencia de masa entre las fases gas-líquido y su mezcla se garantiza por la geometría de las bolsas del catalizador y los numerosos puntos de contacto que proporcionan las hojas de malla/lámina metálica. El elemento reactivo del empaque puede contener diferentes tipos de catalizador de acuerdo con la reacción que desea llevarse a cabo.

De forma general, el diseño de EEC debe cumplir los siguientes requisitos i) amplio rango de carga de gas y líquido en la columna; ii) flujo uniforme de líquido a través de la zona catalítica; iii) evitar la aparición de zonas estancadas; iv) abrasión limitada del catalizador; v) carga variable del catalizador; vi) fácil intercambio/reemplazo del catalizador.

### **II.3 Variables hidráulicas de una columna de destilación.**

Con el fin de conocer la ventana de operación de una columna de DR, es necesario obtener los parámetros hidráulicos que se utilizan en la determinación la eficiencia de separación y en el diseño de la columna. Las variables hidráulicas de interés son: la caída de presión, el volumen de retención de líquido (hold up), el coeficiente de dispersión axial del líquido, la fracción vacía de la columna y el factor de carga  $fG$ .

### **II.3.1 Fracción vacía.**

La fracción de espacios vacíos es una variable muy importante para la evaluación de las caídas de presión, los volúmenes de retención de líquido y la eficiencia de separación del tipo de empaque que se pretende utilizar como elemento de separación dentro de una columna de destilación. Los empaques que poseen una alta fracción de espacios vacíos proporcionan mayor área superficial específica, lo cual favorece el contacto entre las fases líquido y gas y promueve una eficiente transferencia de masa. Además, el hecho de que los empaques tengan grandes fracciones vacías significa que las caídas de presión son pequeñas y dan oportunidad de manejar altas capacidades de líquido en la columna de destilación. Una baja caída de presión reduce el volumen de líquido retenido a lo largo de la columna, de manera que el punto de inundación (el cual limita la capacidad de la columna) se ve desplazado hacia un valor más alto de factor- $f_G$  del gas.

### **II.3.2 Caída de presión.**

La caída de presión se puede definir como la fuerza motriz requerida para hacer pasar un fluido a través de una sección empacada. En el área de empaque se manejan dos términos: caída de presión seca y caída de presión irrigada. La caída de presión seca se obtiene al hacer pasar solamente la fase gaseosa a través del lecho empacado. Ésta es función del gasto del gas y de los factores geométricos del empaque y muestra una tendencia lineal con respecto al gasto del gas. La caída de presión irrigada depende de la interacción tanto de la fase gaseosa como de la fase líquida con la superficie del empaque, provocando una caída de presión adicional dependiente de la fracción de líquido retenido debido a fenómenos de transferencia de momento, tales como la ondulación de la interface y arrastre de gotas. Debido a ello presenta una tendencia lineal con respecto al gasto del gas hasta un determinado punto, después del cual adopta un comportamiento exponencial gracias al aumento repentino de la caída de presión y de la fracción de líquido retenido, estableciendo así una condición de inundación. El punto de inundación indica el establecimiento de los límites de operación, permite estimar la capacidad del empaque de acuerdo con sus dimensiones y delimitar la región en que se pueden variar los flujos del proceso.

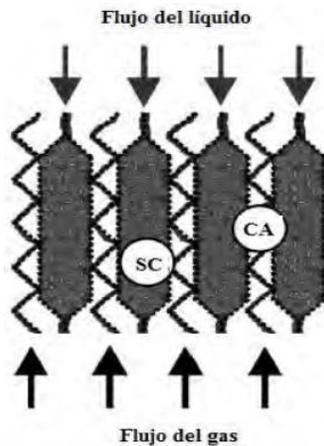
Los dos enfoques más comunes para modelar la hidráulica en columnas empacadas incluyen el modelo de partículas y el modelo de canal. En el modelo de partículas se supone que el gas fluye alrededor de una partícula de relleno, la cual posee una dimensión característica, el

diámetro característico, por ejemplo, que aumenta con la presencia de líquido provocando una disminución en la fracción de espacios vacíos del lecho empacado. Por otro lado, el modelo de canal es más popular, ya que visualiza el empaque como un gran número de pequeños canales paralelos a través de los cuales el gas fluye de forma ascendente; mientras que el flujo de líquido fluye en contracorriente por las paredes de los canales, reduciendo así el área de la sección transversal disponible para el flujo del gas.

Para los EEC se asume que el líquido fluye a la misma velocidad superficial a través de los sacos catalíticos que por los canales abiertos de las láminas corrugadas ( $UL$ ,  $SC=UL$ ,  $CA$ ), tal como se muestra en la Figura 18 (Hoffmann, Noeres, & Górak, 2004). Por lo tanto, sólo se consideran modelos que describen la hidráulica del EEC a través de los canales abiertos. Para la mayoría de estos modelos reportados, la caída de presión del lecho irrigado se determina calculando primeramente la pérdida de presión del gas a través del lecho seco y después corrigiendo este valor al tomar en cuenta la presencia del líquido (Buchanan, 1969). El enfoque anteriormente mencionado también hace posible el cálculo del punto de inundación dadas ciertas cargas específicas de líquido.

El punto de inundación es un parámetro importante de diseño ya que establece la máxima capacidad hidráulica a la cual la columna empacada puede operar. Con base en la evidencia experimental (Fair & Bravo, 1990), cerca o en el punto de inundación se observan tres características de operación: un incremento considerable de la caída de presión al incrementar sutilmente la carga de gas (condición de inundación); una rápida disminución de eficiencia de transferencia de masa con un incremento relativamente pequeño de la carga de gas (limitación de transferencia de masa); y la falta general de estabilidad de la columna.

Para hacer uso del modelo de Buchanan (1969) y calcular las condiciones de inundación, algunos autores sugirieron el uso de un valor “razonable” de la caída de presión en el punto de inundación (1025Pa/m). Sin embargo, Brunazzi (2008) demostró que dicho valor puede no proporcionar la velocidad superficial de gas correcta en el punto de inundación, razón por la cual propuso un procedimiento de corrección para el cálculo en este punto a partir de la ecuación de Buchanan (1969), para obtener las velocidades máximas de gas, y el modelo de canal propuesto por Hoffmann (2004), para calcular la caída de presión en seco.



**Figura 18:** Modelo hidráulico propuesto por Hoffmann, Noeres, & Górak (2004).

### II.3.3 Volumen de retención de líquido.

El líquido alimentado en la columna idealmente se distribuye a lo largo de ésta en forma de películas y gotas ocupando una determinada fracción de volumen. Esta fracción de volumen se conoce como la fracción total de líquido retenido por los empaques internos de la columna y se define como la suma de la fracción de retención estática y la fracción de retención dinámica del líquido. El primero corresponde el líquido atrapado en zonas muertas localizadas en los intersticios y protuberancias del empaque, por lo que éste posee largos periodos de permanencia y representa una fracción minúscula con respecto al total; mientras que el segundo se constituye por el líquido en movimiento que permanece temporalmente en la columna cuando ésta se encuentra en operación.

En la ingeniería de reacción, el volumen de retención de líquido se considera a menudo como la saturación líquida del lecho reactivo, es decir, el volumen de líquido contenido en un volumen unitario vacío de éste. En un lecho de partículas porosas (catalizador), la saturación total es la suma de las contribuciones interna y externa. La primera corresponde al líquido contenido en el interior del volumen de poro de las partículas porosas; mientras que la segunda se refiere al líquido que se mantiene en los espacios vacíos de las cavidades rellenas de catalizador, la cual se compone de una saturación estática y otra dinámica u operativa.

El tamaño de malla de los sacos catalíticos del EEC asegura el acceso del líquido, previene la salida de las partículas del catalizador y prácticamente inhibe el flujo de gas en su interior. De manera que el volumen de retención y velocidad superficial del líquido dentro de los

sacos catalíticos influye directamente en el rendimiento de reacción del empaque. Por ende, el volumen de retención y la velocidad superficial del líquido a través de las láminas corrugadas se vuelven las principales responsables de las interacciones con el gas y llevar a cabo la separación de fases. Por lo tanto, el volumen de retención de líquido es un parámetro importante para determinar la caída de presión, capacidad y eficiencia de la CDR.

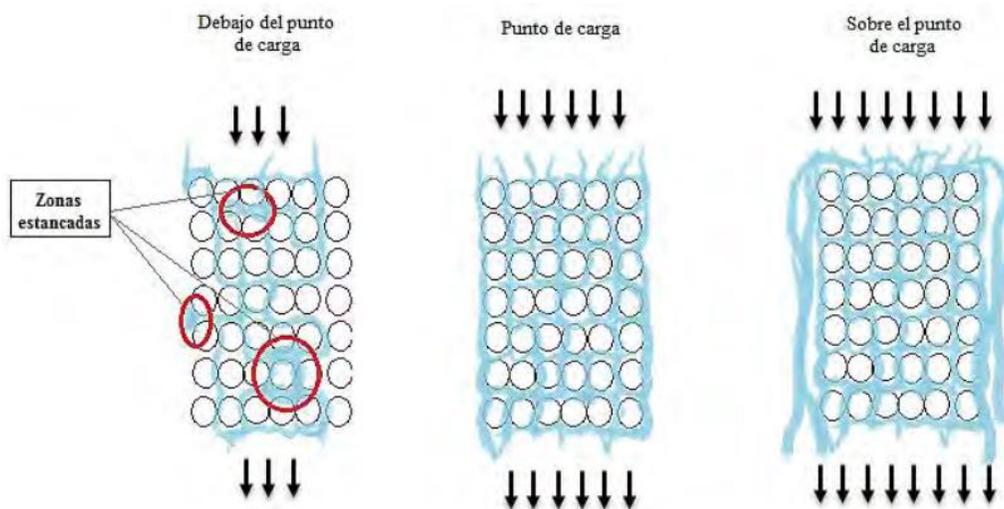
### **II.3.4 Distribución de tiempos de residencia.**

El uso de la Distribución de Tiempos de Residencia (DTR) se centra en la caracterización del mezclado y del flujo dentro del reactor para poder comparar su conducta con los modelos teóricos ideales correspondientes. Las dos principales aplicaciones de la DTR para caracterizar reactores no ideales son:

- Diagnóstico de problemas de reactores en operación, como la detección de cortocircuitos.
- Predicción de conversión de la reacción.

Entre las características que deben estudiarse para modelar una CDR se encuentra la DTR, además de los estudios de caídas de presión, retención de líquido y eficiencia de transferencia de masa, ya que influye tanto en la transferencia de masa como en la reacción química. La curva de DTR proporciona información acerca del tiempo medio de residencia del líquido en la mezcla de reacción dentro del EEC, es decir, del tiempo de reacción. Además, permite determinar la carga de líquido, los diferentes regímenes de flujo y el volumen de retención total de líquido.

El análisis de los datos de las DTR's permite identificar la variación del régimen de flujo a través del lecho reactivo, desde el mojado parcial del EEC hasta la condición deseada del Punto de Carga, caracterizado por la irrigación completa de los empaques. La Figura 19 muestra un bosquejo de la sección vertical de un saco catalítico del EEC tipo Katapak®-SP 11 con tres diferentes regímenes de flujo: A) debajo del punto de carga, B) en el punto de carga, y C) sobre el punto de carga.



**Figura 19.** Bosquejo de la sección vertical de un saco catalítico del EEC tipo Katapak®-SP 11 con tres diferentes regímenes de flujo.

Cuando el flujo de líquido está por debajo del punto de carga, las partículas del catalizador están generalmente mojadas debido a su pequeño tamaño. Sin embargo, el espacio entre las partículas de catalizador no está totalmente saturado con líquido. El efecto capilar extrae el líquido de los sacos catalíticos rellenos de catalizador hacia su superficie. Una vez que el líquido está dentro del empaque, éste continúa su camino descendente hasta salir del fondo del empaque. Debido a las cargas relativamente pequeñas de líquido, las zonas estancadas con altos tiempos de residencia pueden presentarse en la estructura del EEC. Las zonas estancadas pueden desencadenar reacciones secundarias. Con el incremento de la carga de líquido, la velocidad del flujo de líquido y el grosor de la capa líquida alrededor de las partículas del catalizador aumentan, mejorando el fenómeno de transferencia de masa. Además, con el incremento de la velocidad del líquido también incrementa el volumen de retención dinámica de éste, trayendo consigo la disminución de la concentración del catalizador definida como la relación entre la masa del catalizador y la masa de líquido en la zona reactiva. En el punto de carga, se alcanza la condición en la que las partículas del catalizador se encuentran completamente mojadas, de manera que el lecho catalítico está totalmente inundado. La tensión superficial entre el líquido y la malla metálica previene la salida lateral del líquido. Desde el punto de vista de la tecnología de reacción, la condición favorable para la operación de la CDR empleando EEC es cerca del punto de carga. Para cargas de líquido por arriba del punto de carga, el saco catalítico está completamente saturado

de líquido y el exceso fluye fuera de éste como bypass sobre las láminas corrugadas, produciendo una mala distribución. El caudal a través del saco catalítico es el mismo que resulta en el régimen de flujo B. De acuerdo con lo anterior, la forma de la curva de DTR y la distribución del líquido están estrictamente relacionadas a la geometría del empaque.

La forma adimensional de la DTR en función del tiempo adimensional permite comparar el comportamiento para diferentes cargas de líquido empleadas en la CDR. Para cargas de líquido por debajo del punto de carga, la DTR suele ser relativamente estrecha, pero muestra una cola pronunciada en los tiempos de residencia más largos. Este coleo es el resultado de la presencia de zonas estancadas, las cuales se observan al emplear cargas muy pequeñas de líquido en régimen de flujo A, ya que los sacos catalíticos no están completamente llenos de líquido. El tiempo de residencia más corto corresponde al del líquido que fluye sobre las láminas corrugadas y fuera de los sacos catalíticos, lo cual implica la anticipación de la curva de DTR y del tiempo medio de residencia. Para cargas de líquido cerca del punto de carga, la DTR es también estrecha y la cola casi desaparece, ya que los sacos catalíticos ahora están completamente llenos de líquido.

El análisis de las DTR's permite también determinar los coeficientes de dispersión axial del empaque. Este fenómeno se identifica por medio de la dispersión longitudinal ( $D_{ax}$ ) para distinguirlo de la difusión molecular. Existen dos modelos diferentes: i) el modelo de dispersión axial (ADM, por sus siglas en inglés) y ii) el modelo de intercambio y dispersión (PDEM, por sus siglas en inglés). El modelo ADM asume la difusión como un proceso impuesto por un flujo de pistón ideal, de manera que es ampliamente utilizado en el modelamiento y diseño de reactores químicos convencionales, especialmente para aquellos que son heterogéneos. Sin embargo, recientes estudios han aplicado este concepto para simular reactores multifase, tal como las CDR (Górak, Jaroszyński, & Kołodziej, 2006). Con el fin de tomar en cuenta ciertos fenómenos hidráulicos que ocurren en un reactor no ideal, tales como el estancamiento, canalización y bypass, el modelo PDEM considera dos zonas: a) una zona de flujo de fluido dinámico con dispersión axial y b) una zona estancada que intercambia masa del trazador con la zona dinámica. De esta forma, con el modelo PDEM es posible simular mejor el coleo de las curvas de DTR.

### **II.3.5 Factor de carga de gas (factor- $f_G$ ).**

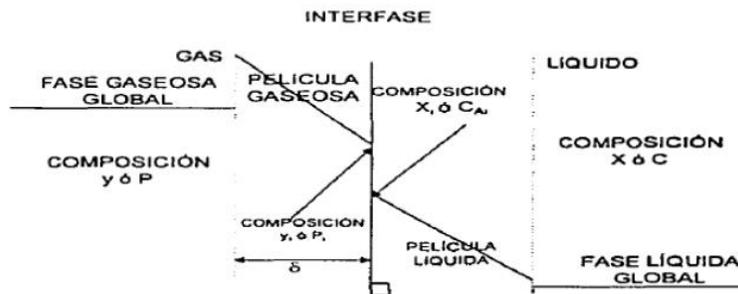
La carga de gas en una CD se puede aumentar hasta un punto en el cual el gas arrastra el líquido en forma de gotas hacia el domo de la columna, es decir, hasta que se presenta el fenómeno de arrastre de líquido e inundación en la columna. De manera que es necesario conocer la carga máxima de gas a la cual puede operarse la CD antes de llegar a las condiciones indeseables antes mencionadas. Para la determinación de la máxima velocidad de gas permisible en la CD empleando cierto tipo de empaque, se introduce el factor de carga de gas o factor- $f_G$ . Este factor debe determinarse experimentalmente y puede encontrarse en las hojas técnicas de los empaques. De esta forma, es posible determinar la eficiencia de separación del empaque al conocer la capacidad máxima de gas a la cual se puede operar la columna y la información que proporciona el fabricante del empaque.

En la literatura es posible encontrar estudios que demuestran que el factor- $f_G$  no influye en el comportamiento del tiempo de residencia, al menos que ésta se encuentre cerca del punto de inundación del empaque (Moritz & Hasse, 1999), por lo tanto, no se considera en estudios de DTR.

### **II.4 Transferencia de masa en una columna de destilación reactiva.**

Las características de transferencia de masa dentro de una Columna de Destilación Reactiva (CDR) tienen una influencia significativa en el comportamiento del proceso. El estudio experimental de la tasa de transferencia de masa del gas al líquido y del líquido al catalizador, los cuales influyen en la tasa de reacción, permiten establecer la eficiencia de separación del empaque (Cruz Díaz M., 2012). La rapidez con la cual un componente se transfiere de una fase a otra depende del coeficiente de transferencia de masa, y del grado de desviación del sistema del equilibrio. Para caracterizar las tasas de transferencia de masa de las diferentes fases, se emplean el estudio de los coeficientes individuales de transferencia de masa, en los cuales intervienen concentraciones interfásicas, generalmente imposibles de determinar. Los coeficientes de transferencia de masa se caracterizan por medio del modelo de la doble película o el modelo de penetración, siendo el primero el que se emplea con mayor frecuencia. El modelo de la doble película (ver Figura 20) utiliza dos suposiciones principales: 1) la transferencia de masa entre la fase líquida y la fase gaseosa está controlada por la rapidez de difusión a través de las fases que se encuentran en ambos lados de la

interfase; 2) no hay resistencia alguna a la transferencia de masa a través de la interfase. Con el fin de implementar el uso del modelo de etapas en condiciones fuera del equilibrio para el diseño de columnas de destilación reactiva con EE, es necesario tener disponible los coeficientes de transferencia de masa (los cuales se determinan a partir de experimentos de destilación a reflujo total) y sus dependencias con las cargas de columna para calcular un coeficiente global de transferencia de masa (Hoffmann, Noeres, & Górak, 2004), el cual se refiere a concentraciones ponderales y no interfaciales.



**Figura 20.** Teoría de la doble película en transferencia de masa. (Barrón, 2017)

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

## CAPÍTULO III

### PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Debido a la escasez de recursos fósiles, los altos precios del petróleo crudo y el beneficio ambiental del uso de materias primas renovables, las tecnologías de fermentación aplicadas a la producción de productos químicos han surgido como una alternativa viable a los procesos tradicionales. Uno de los productos básicos más prometedores de la industria química es el succinato de di etilo, la síntesis tradicional de este producto químico se produce a través de la esterificación con ácido succínico y alcohol deshidratado. Un proceso convencional para la producción de succinato de di etilo implica un reactor continuo o discontinuo agitado con ácido sulfúrico como catalizador homogéneo. Debido a que la extensión de la reacción es termodinámicamente limitada, se requieren la eliminación del producto intermedio y múltiples etapas de reacción para lograr la conversión completa del ácido succínico. Por lo tanto, se deben hacer esfuerzos para disminuir los costos de procesamiento en la producción de succinato de di etilo y aborda las principales barreras limitantes de los grandes requisitos de energía y materiales, así como la generación de desechos.

Una de las alternativas más prometedoras es la conversión directa del ácido succínico en ésteres mediante destilación reactiva. Este proceso ha mostrado ventajas notables en aplicaciones similares (es decir, producción de acetatos, lactato de etilo, ácidos grasos, etc.) al reducir los costos de procesamiento y podría proporcionar ésteres como productos intermedios para la síntesis de otras sustancias químicas a partir del ácido succínico. Aunque se trata de una tecnología bien conocida, se debe realizar una investigación centrada en el rendimiento de la operación para los compuestos de ácido succínico, con el fin de crear las herramientas necesarias para el diseño y la ampliación a la producción a gran escala. En este contexto, la simulación surge como una alternativa preliminar que permitiría una adecuada predicción.

En este trabajo se busca determinar las condiciones de operación más adecuadas de la columna de destilación reactiva (DR) para la producción de succinato de di etilo, finalmente la FES Zaragoza tiene la oportunidad de emplear el simulador Aspen Plus, software que permita su utilización como una herramienta demostrativa del proceso de DR.

De esta manera se proponen los siguientes objetivos:

### **III.1 Objetivo General**

Determinar las condiciones que permitan la adecuada operación de una columna de destilación reactiva para la producción de succinato de dietilo.

### **III.2 Objetivos particulares**

- Identificar las partes que componen el sistema de destilación reactiva.
- Establecer los balances de materia y energía necesarios para simular la operación de destilación reactiva.
- Identificar las herramientas de ASPEN PLUS que permitan la adecuada simulación para producir succinato de dietilo.
- Desarrollar simulaciones del proceso de producción de succinato de dietilo.
- Evaluar y analizar las distintas condiciones de operación que afectan la producción del succinato de dietilo.

## CAPÍTULO IV

### METODOLOGÍA Y ASPECTOS PREPARATORIOS PARA LA SIMULACIÓN.

#### IV.1 Descripción del proceso.

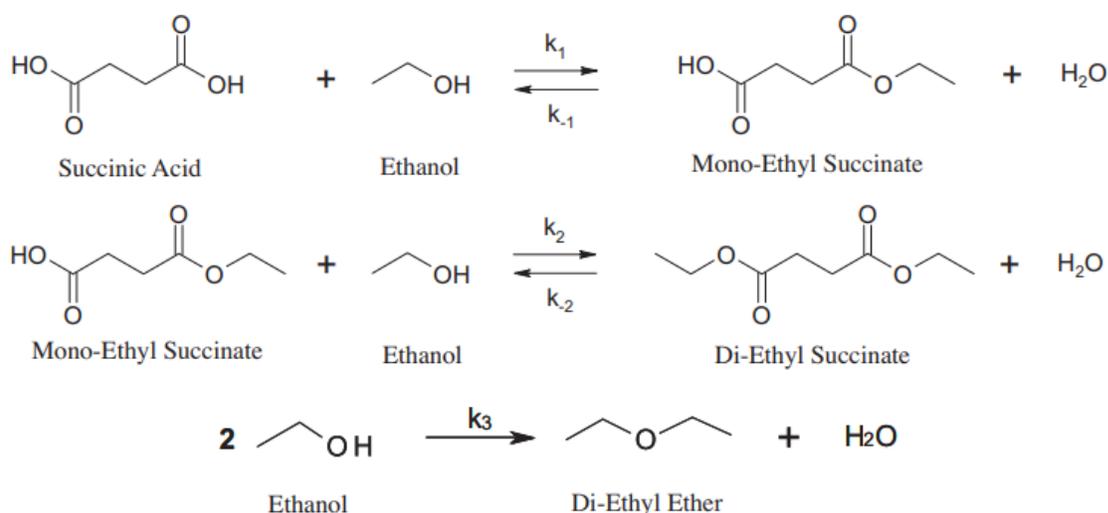
Para cumplir los objetivos de esta tesis se realizaron simulaciones en Aspen Plus el cual contiene módulos que permiten realizar análisis preliminares y proveer información mucho más detallada para llevar a cabo una simulación rigurosa. Tal es el caso del modelo RadFrac (Rigorous Fractionation), que tiene como propósito diseñar columnas empleadas en procesos de absorción y desorción, destilación extractiva y azeotrópica y destilación reactiva.

En la opción RadFrac, pueden simularse equilibrios liquido vapor (LV) y liquido-liquido vapor (LLV) la separación multicomponente que contemple cualquier número de: (1) corrientes de alimentación, (2) extracciones o corrientes de salida, (3) purgas y recirculaciones, (4) intercambiadores de calor y (5) decantadores; mediante la especificación de: (a) número de etapas, (b) configuración de condensador y reboiler, (c) convergencia, (d) fases permitidas (Schefflan,2011).

Además, el usuario debe especificar los parámetros cinéticos y etapas reactivas, junto con la cantidad y tipo de empaque (o catalyst hold-up), algo que difiere de los parámetros solicitados por la operación de destilación convencional.

El modelo de convergencia numérica utilizado por esta función de Aspen está basado en la formulación inside-out propuesta por Boston y Sullivan (Schefflan,2011), en la cual se itera un conjunto de ecuaciones básicas en una secuencia de cálculo predefinida. En este sentido, Seader y Henley, (2006) realizan una descripción detallada del método, existen cinco tipos de variantes existentes que pueden aplicarse en caso de que el algoritmo encuentre dificultades para converger en una solución. Por la robustez del método numérico integrado en este módulo, RADFRAC se distingue como una herramienta confiable para representar columnas de destilación reactiva en numerosas aplicaciones de la industria química (Smejkal, 2002), (Yang y colaboradores, 2006).

Antes de iniciar la simulación se realizó una investigación en diferentes artículos relacionados a columnas de destilación reactiva para la producción de succinato de dietilo. En este sentido, el trabajo de Orjuela et al. (2012) describe un proceso de destilación reactiva en el que la esterificación de ácido succínico (SA) con etanol (EtOH) se realiza mediante un esquema de reacciones en serie (Fig. 21), con succinato de monoetilo (MES) como intermedio y succinato de dietilo (DES) como producto final; todo lo anterior en función de la temperatura, también se produce la deshidratación de EtOH para formar éter dietílico (DEE), todas estas reacciones se llevan a cabo en una sola columna. El producto deseado (succinato de dietilo) es un componente con alto punto de ebullición, éste se purifica en la sección de agotamiento y es retirado en mayor proporción por los fondos de la columna. Finalmente, el etanol que es el componente más volátil se purifica en la sección de rectificación y es retirado como destilado.



**Figura 21:** Esterificación de ácido succínico con etanol.

Las expresiones de tasa de reacción (o velocidad de ...) para el primer y segundo paso de la esterificación y también para la formación de DEE se presentan en Ecs. (1), (2), (3).

$$r_1 = W_{cat}\rho_{liq}k_{01} \exp\left(\frac{-E_{a1}}{RT}\right) \left[ (x_{SA}Y_{SA})(x_{ETOH}Y_{ETOH}) - \frac{(x_{MES}Y_{MES})(x_{H_2O}Y_{H_2O})}{K_{a,1}} \right] \dots\dots\dots(1)$$

$$r_2 = W_{cat}\rho_{liq}k_{02} \exp\left(\frac{-E_{a2}}{RT}\right) \left[ (x_{MES}Y_{MES})(x_{ETOH}Y_{ETOH}) - \frac{(x_{DES}Y_{DES})(x_{H_2O}Y_{H_2O})}{K_{a,2}} \right] \dots\dots(2)$$

$$r_3 = W_{cat}\rho_{liq}k_{03} \exp\left(\frac{-E_{a3}}{RT}\right) [(x_{ETOH}Y_{ETOH})^2] \dots\dots\dots(3)$$

En las Ecs. (1) - (3),  $k_{0i}$ ,  $i=1, 2,3$  y  $E_{ai}$  son el factor pre exponencial y la energía de activación de la reacción  $i$ .  $K_{ai}$  es la constante de equilibrio de la reacción  $i$ ;  $x_i$  y  $\gamma_i$  son la fracción molar y el coeficiente de actividad del componente  $i$  en la fase líquida.  $w_{cat}$  es la carga de masa de catalizador por unidad de masa de líquido y  $\rho_{liq}$  es la densidad de la solución reactiva. El modelo cinético anterior para Amberlyst 70® se usa para modelar la reacción en las etapas reactivas de la columna de destilación. La lista completa de parámetros cinéticos utilizados en las simulaciones se presenta en la Tabla 8. De acuerdo con el artículo de Orjuela et al. (2012) el catalizador Amberlyst 70® se utiliza en la columna de destilación reactiva mientras que el catalizador Amberlyst 15® se incluye en el prereactor.

**Tabla 8.** Parámetros cinéticos basados en actividades utilizados en simulaciones.

Parámetro	Amberlyst 70®	Amberlyst 15®
$K_{01}$ (kmol/kg <sub>cat</sub> ) (1/s)	$1.04 \times 10^4$	$5.17 \times 10^3$
$E_{a1}$ (KJ/kmol/K)	46,200	46,900
$K_{a1}$	48.9	48.9
$K_{02}$ (kmol/kg <sub>cat</sub> ) (1/s)	$2.11 \times 10^3$	$7.0 \times 10^4$
$E_{a2}$ (KJ/kmol/K)	46,600	61,400
$K_{a2}$	10.14	10.14
$K_{03}$ (kmol/kg <sub>cat</sub> ) (1/s)	$4.99 \times 10^4$	$8.06 \times 10^4$
$E_{a3}$ (KJ/kmol/K)	85,400	86,900

La concentración volumétrica del catalizador en Aspen Plus para cada etapa reactiva se calcula a partir de la retención volumétrica ( $h = 0,1 \text{ m}^3\text{Liq}/\text{m}^3\text{col}$ ) y la densidad empacada del catalizador (o densidad de embalaje del catalizador en la columna  $\rho_{cat} = 78$  kilogramos<sub>cat</sub>/m<sup>3</sup><sub>col</sub>) utilizando la Ec. (4).

$$C_{cat} = W_{cat}\rho_{liq} = \frac{\rho_{cat}}{h} \dots (4)$$

La concentración de catalizadores ( $C_{cat}$ ) se multiplica con las Ecs. (1), (2), (3) y los resultados obtenidos con unidades (kmol/m<sup>3</sup>) (1/s) se utilizan como factores pre-exponenciales en formatos de entrada de Aspen de destilación reactiva tipo-cinética.

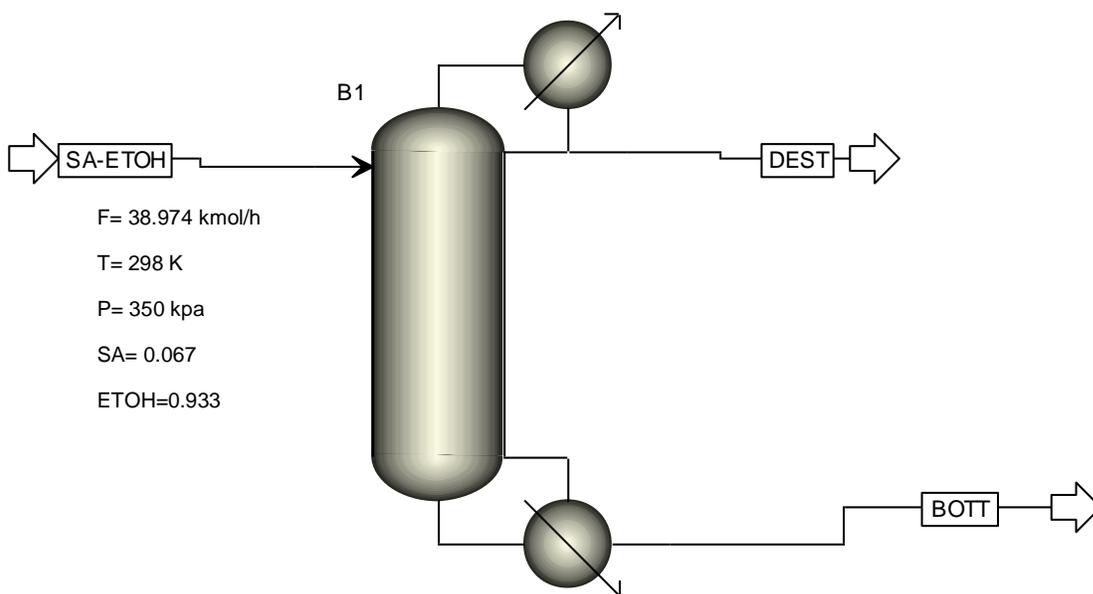
Con la información presentada anteriormente se realizaron 3 estudios de producción de succinato de dietilo; en el apartado IV.2 se presenta la metodología de simulación de 2 configuraciones a nivel planta piloto descritas por Orjuela et al. (2012). La primera

configuración utiliza una columna de destilación reactiva con una sola alimentación; mientras que la segunda configuración consta de un pre reactor acoplado a una columna de destilación reactiva. Ambos estudios tienen como propósito validar las simulaciones de este trabajo y una vez obtenido resultados similares y consistencia, se realizará el adecuado escalamiento (nivel industrial). La metodología de este tercer estudio se presenta en el apartado IV.3, y tiene como propósito analizar y encontrar las mejores condiciones de operación que favorecen la producción de succinato de dietilo.

## **IV.2 Configuraciones posibles en la planta piloto descrita por Orjuela et al. (2012).**

### **IV.2.1 Simulación de una columna de destilación reactiva con una sola alimentación.**

El esquema de la columna DR que se simulará en este estudio se muestra en la Figura 22 donde se especifica el flujo y composición de la alimentación. La columna DR de 12 etapas comprende una sola alimentación que contiene una mezcla de SA y ETOH y la cual se alimenta en la etapa 3. Las etapas están numeradas desde arriba. Para abordar este sistema de características altamente no lineales (debido a que se manejan productos químicos como etanol, agua y ácidos carboxílicos), se adopta el modelo de actividad de NRTL-HOC. Se consideran caídas de presión de 0.07 kpa por etapa incluyendo el condensador total en la parte superior (DEST) y el calderín en la parte inferior (BOTT). La corriente BOTT contiene en mayor cantidad succinato de dietilo (producto deseado). La corriente DEST contiene principalmente etanol. Los parámetros utilizados para validar los experimentos de la planta piloto se resumen en la Tabla 9 y fueron obtenidos de Orjuela et. al (2012). También se utilizaron las dimensiones de la columna de destilación (4.9 de altura y 5.1 cm de DI), así como los flujos de alimentación el propósito es obtener una comparación final.



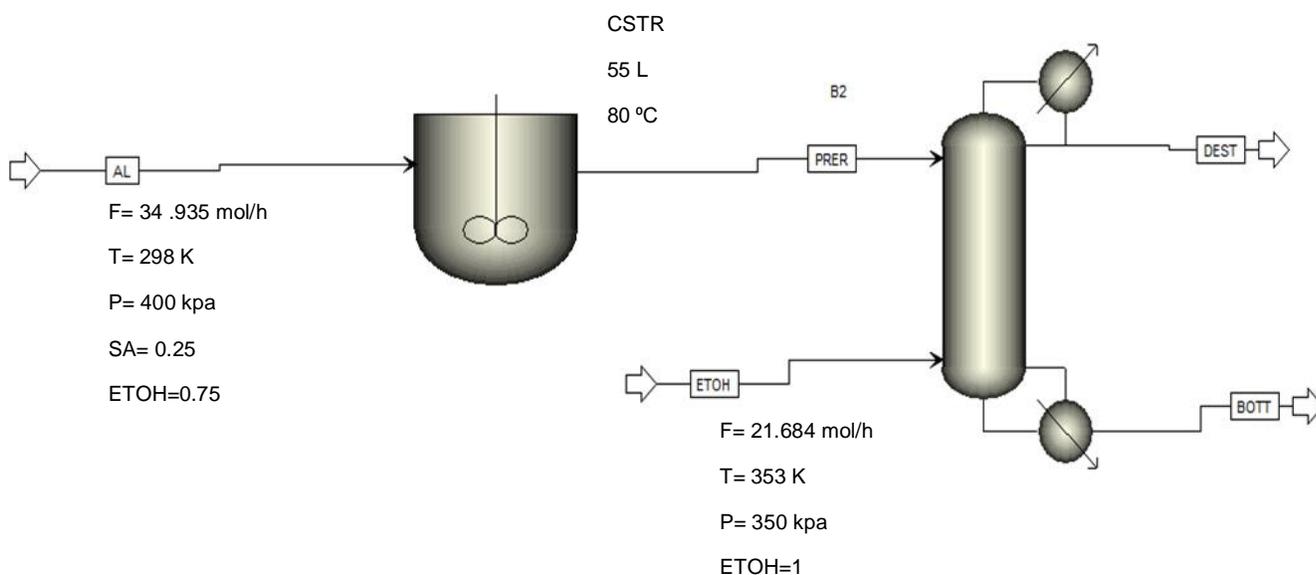
**Figura 22:** Esquema de la columna RD para la producción de succinato de dietilo.

**Tabla 9.** Datos para la simulación de la columna de destilación reactiva.

Parámetro	Valores
Número total de etapas (N).	12
HETP- Altura equivalente a la placa teórica (m)	0.5
<b>Etapas reactivas</b>	
Catalíticas (3-9)	7
No catalíticas (10-12)	3
<b>Etapas de alimentación</b>	
Alimentación de SA-ETOH	Etapas 3.
Caída de presión de columna por etapa (kPa)	0.07
Relación de reflujo	0.001
Eficiencia de la etapa murphree (etapas 2 a 11)	0.5
Retención líquida (cm <sup>3</sup> ) (etapas 2 a N-1) (10% vol)	98.2
<b>Etapas de eliminación del producto</b>	
Arriba	1
Fondo	12
Densidad del catalizador ( $\rho_{cat}$ ) kg <sub>cat</sub> /m <sup>3</sup> <sub>col</sub>	78

## IV.2.2 Simulación de un pre reactor acoplado a una columna de destilación reactiva.

Con propósitos de comparación y análisis adicional, se simulará en este estudio el sistema mostrado en la Figura 23 donde se especifica el flujo y composición de las alimentaciones. La columna de DR con 12 etapas y, a diferencia de la columna anterior contiene dos alimentaciones, en la etapa 3 se alimenta el efluente del reactor CSTR y en el plato 10 se alimenta ETOH (las etapas están numeradas desde arriba). Nuevamente el modelo de actividad de NRTL-HOC es utilizado para este propósito y las caídas de presión de 0.07 kpa por etapa se mantuvieron. La corriente BOTT y (DEST) son consideradas como se enuncia en la sección V.2.1. Los parámetros utilizados para la simulación de los experimentos de la planta piloto se resumen en la Tabla 10 y fueron obtenidos de Orjuela et. al (2012), también se adoptaron las dimensiones de la columna de destilación (4.9 de altura y 5.1 cm de DI) y los flujos de alimentación.



**Figura 23:** Esquema del pre reactor con una columna RD para la producción de succinato de dietilo.

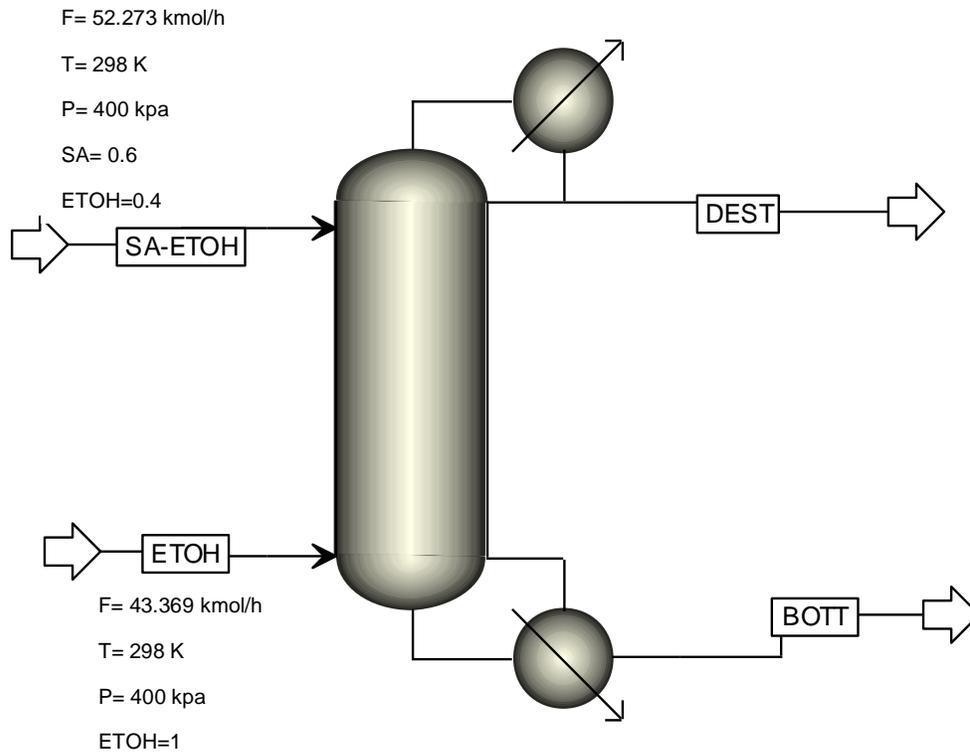
**Tabla 10.** Datos para la simulación de la columna de destilación reactiva.

Parámetro	Valores
Número total de etapas (N).	12
HETP- Altura equivalente a la placa teórica (m)	0.5
<b>Etapas reactivas</b>	
Catalíticas (3-9)	7
No catalíticas (10-12)	3
<b>Etapas de alimentación</b>	
Alimentación de PRER	Etapas 3.
Alimentación de ETOH	Etapas 10
Caída de presión de columna por etapa (kPa)	0.07
Relación de reflujo	0.001
Eficiencia de la etapa murphree (etapas 2 a 11)	0.5
Retención líquida (cm <sup>3</sup> ) (etapas 2 a N-1) (10% vol)	98.2
<b>Etapas de eliminación del producto</b>	
Arriba	1
Fondo	12
Densidad del catalizador ( $\rho_{cat}$ ) kg <sub>cat</sub> /m <sup>3</sup> <sub>col</sub>	78

Con la información anterior, se compararán los resultados de las simulaciones obtenidos en este trabajo con los del artículo de Orjuela et al. (2012) y una vez comparados y ajustados se pasará a una simulación de producción de succinato de dietilo a nivel industrial.

### **IV.3. Simulación de una columna de destilación reactiva a nivel industrial.**

Con base a la evaluación de las anteriores simulaciones, se estudia la producción de succinato de dietilo a nivel industrial empleando una columna de destilación reactiva con dos alimentaciones, para lo cual los flujos molares de la configuración presentada en el apartado IV.2.2 (un pre reactor acoplado a una CDR) se multiplican por un valor de 2000. La columna DR contiene 12 etapas (las cuales 2 son etapas de rectificación, 7 etapas reactivas y 3 etapas de agotamiento). El esquema que se simula en este análisis se muestra en la Figura 24 en donde se especifica el flujo y composición de las alimentaciones. Los parámetros utilizados para la simulación de la producción de succinato de dietilo se resumen en la Tabla 11. El procedimiento de integrar la información de la simulación a escala industrial se encuentra detallado en el Apéndice A.



**Figura 24:** Esquema de la columna RD para la producción de succinato de dietilo.

**Tabla 11.** Datos para la simulación de la columna de destilación reactiva.

Parámetro	Valores
Número total de etapas (N).	12
HETP- Altura equivalente a la placa teórica (m)	0.5
<b>Etapas reactivas</b>	
Catalíticas (3-9)	7
No catalíticas (10-12)	3
<b>Etapas de alimentación</b>	
Alimentación de SA-ETOH	Etapas 3.
Alimentación de ETOH	Etapas 10
Caída de presión de columna por etapa (kPa)	0.07
Relación de reflujo	0.001
Eficiencia de la etapa murphree (etapas 2 a 11)	0.5
Retención líquida (litros) (etapas 2 a N-1) (10% vol)	141.615
<b>Etapas de eliminación del producto</b>	
Arriba	1
Fondo	12
Densidad del catalizador ( $\rho_{cat}$ ) $kg_{cat}/m^3_{col}$	78

En este estudio a nivel industrial se analizan las distintas condiciones de operación que afectan la producción de succinato de dietilo y que se resumen en la Tabla 12. En cada

estudio, el parámetro a analizar es el único que se varía, mientras que las otras condiciones se mantienen constantes de acuerdo a lo que se presenta en la Figura 24 y Tabla 11.

**Tabla 12.** Series de simulaciones realizadas en el análisis de las condiciones adecuadas de operación de la columna de destilación reactiva.

<b>Serie</b>	<b>Estudio realizado.</b>	<b>Variable</b>
S1	Influencia de la relación molar de ETOH entre las dos alimentaciones.	Flujo de etanol alimentado en el fondo de la columna de destilación reactiva.
S2	Influencia de la relación de reflujo.	Relación de reflujo.
S3	Influencia de la presión.	Presión de la CDR.
S4	Efecto del número de etapas reactivas.	Número de etapas reactivas.
S5	Efecto del número de etapas rectificadoras.	Número de etapas rectificadoras.
S6	Efecto del número de etapas agotadoras.	Número de etapas agotadoras.
S7	Efecto de la ubicación de la alimentación de ETOH.	Número de etapa donde se alimenta la corriente de ETOH.
S8	Efecto de la ubicación de la alimentación de SA-ETOH.	Número de etapa donde se alimenta la corriente de SA-ETOH.

Una vez que se analiza el efecto de cada condición de operación en la producción de succinato de dietilo y se encuentran las condiciones adecuadas de operación de la CDR, se realiza una última simulación de la columna de destilación reactiva que recopila los mejores parámetros encontrados anteriormente, esto con la finalidad de obtener mayores cantidades de succinato de dietilo producido.

# CAPÍTULO V

## ANÁLISIS DE RESULTADOS.

### V.1 Resumen

Como se menciona en la metodología se realizan 3 estudios de producción de succinato de dietilo, por lo que en el apartado V.2 se muestran los resultados obtenidos al realizar las simulaciones de las dos configuraciones posibles en la planta piloto descrita por Orjuela et al. (2012) (columna de destilación reactiva con una sola alimentación y pre reactor acoplado a una columna de destilación reactiva), estos dos estudios se desarrollan para validar la adecuada simulación de los procesos de producción de DES y realizar un correcto análisis de la influencia de las variables en la producción de DES a nivel industrial la cual se muestra en el apartado V.3.

Finalmente, en el apartado V.4 se muestra la simulación de la columna de destilación reactiva a nivel industrial que recopila las mejores condiciones de operación de acuerdo con el análisis previamente realizado, esto con la finalidad de obtener una mejor producción de succinato de dietilo.

### V.2 Configuraciones posibles en la planta piloto descrita por Orjuela et al. (2012).

#### V.2.1 Simulación de una columna de destilación reactiva con una sola alimentación.

En la Tabla 13 se observa que se obtiene una producción de 0.994 mol/h de succinato de dietilo utilizando una columna de destilación reactiva con una alimentación, esto equivale a una fracción molar de 0.42 de la corriente de fondos como se visualiza en la Figura 25 (ver línea amarilla que identifica al DES). Evaluando el comportamiento del Etanol (ver línea naranja de la Figura 25), se visualiza que el exceso de etanol se mantiene en todas las etapas.

Al comparar la información de la Tabla 13 la cual contiene los resultados obtenidos en la simulación de este trabajo con los datos de la Tabla 14 las cuales son los resultados presentados en el artículo de Orjuela et. al (2012), se observan resultados similares por lo que se visualiza un éxito en la validación de la simulación. Cabe mencionar que ambos estudios

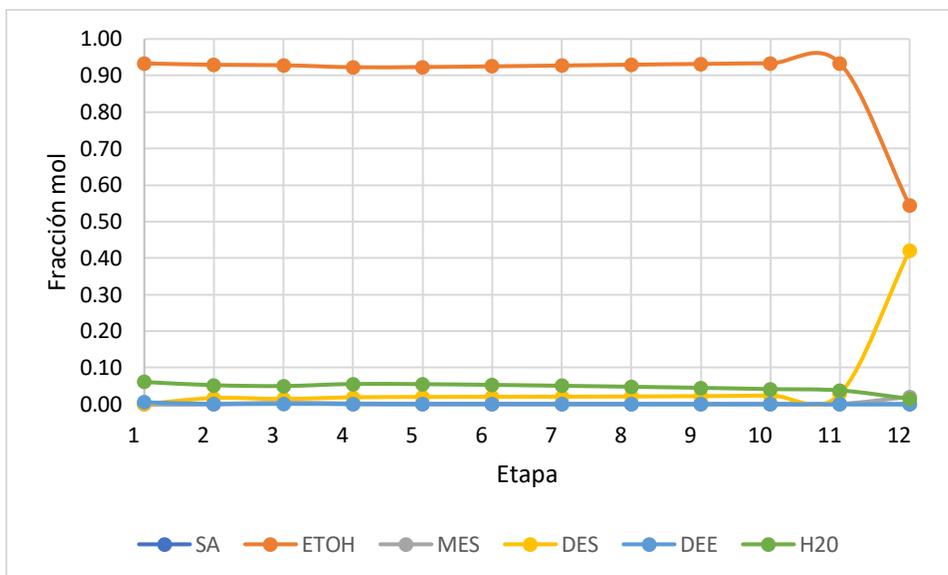
se realizan utilizando los mismos parámetros de operación y el modelo termodinámico NTRL-HOC.

**Tabla 13.** Flujos molares obtenidas en la simulación de CDR con una sola alimentación.

Compuesto (mol/h)	Corriente		
	AL	DEST	BOTT
SA	1.062	1.4045E-07	0.000
ETOH	37.912	34.170	1.286
MES	0	4.998E-05	0.047
DES	0	0.020	0.994
DEE	0	0.189	1.227E-05
H2O	0	2.230	0.035

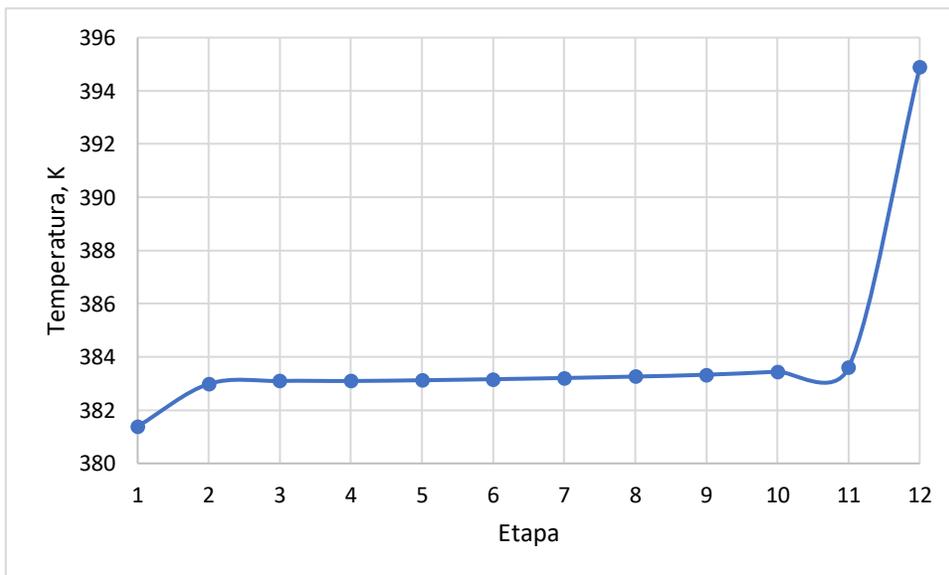
**Tabla 14.** Flujos molares obtenidos en la simulación de la CDR con una sola alimentación presentados en el artículo de Orjuela et. al (2012).

Compuesto (mol/h)	Corriente		
	AL	DEST	BOTT
SA	1.062	0.000	0.000
ETOH	37.912	34.014	1.307
MES	0	0.000	0.031
DES	0	0.028	1.003
DEE	0	0.389	0.000
H2O	0	2.260	0.040



**Figura 25. Perfil de composiciones de la columna de destilación reactiva.**

De acuerdo con las características del catalizador Amberlyst 70®, la temperatura de la zona reactiva no debe sobrepasar la temperatura de 423 K, ya que se dañaría este empaque catalítico, por lo que en la Figura 26 se muestra el perfil de temperaturas de la CDR, donde se observa que en la etapa 9 tiene una temperatura de 383 K. Así mismo se debe recordar que la etapa 12 es el rehervidor en esta etapa no hay catalizador así que este material se mantiene estable.



**Figura 26. Perfil de temperaturas de la columna de destilación reactiva.**

Una vez validada la simulación del proceso de producción de succinato de dietilo utilizando una columna de destilación reactiva con una alimentación, se procedió a validar el otro esquema de proceso que es analizado en el artículo de Orjuela et. al (2012), esta comprende de un pre reactor acoplado a una columna de destilación reactiva.

### **V.2.2 Simulación de un pre reactor acoplado a una columna de destilación reactiva.**

En la Tabla 15 se observa los resultados de la simulación de producción de succinato de dietilo utilizando el pre reactor y enseguida la columna de destilación reactiva, como se visualiza en la Figura 27 la composición del DES obtenido en los fondos es de 0.89 en fracción molar (ver línea amarilla que identifica al DES). Se aprecia que en el pre reactor se produce solo 1.743 mol/h de DES y es ingresado a la columna, en la etapa 3, al revisar la Figura 27 línea amarilla correspondiente al DES. La reacción reversible (ver Figura 21 segunda reacción) toma el dominio hasta observarse un incremento de la etapa 5 a la etapa 9 después nuevamente la reacción reversible toma un pequeño dominio, pero el incremento de la concentración en las etapas 10-12 permite un adecuado rendimiento. Aunque estas etapas finales son de separación.

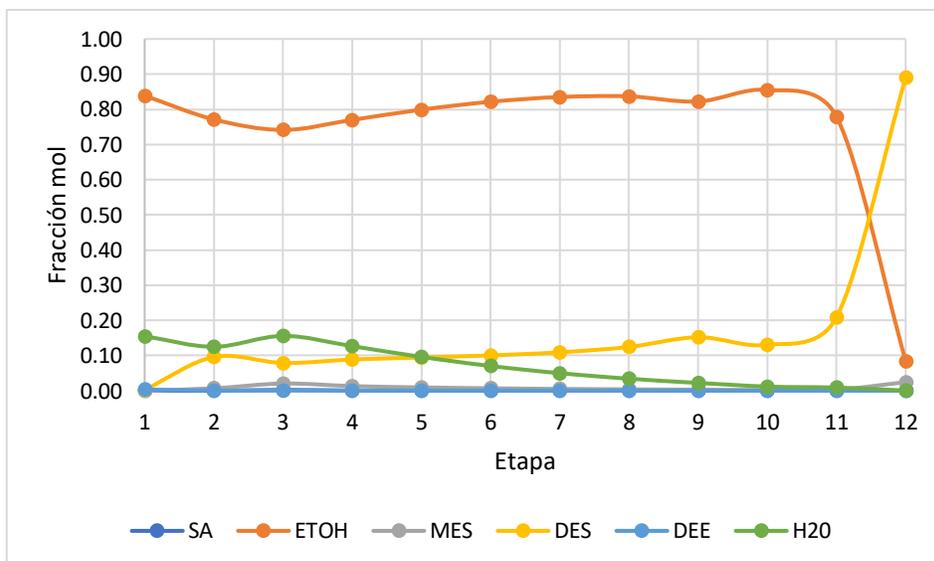
En la Tabla 16 se muestran los resultados presentados en el trabajo de Orjuela et. al (2012) al realizar la simulación de la configuración de estudio que consta de un pre reactor acoplado a una columna de destilación reactiva. Al comparar la información de la Tabla 15 la cual contiene los resultados obtenidos en la simulación de este trabajo con los datos de la Tabla 16 las cuales son los resultados presentados en el artículo de Orjuela et. al (2012), se observan resultados similares por lo que se visualiza un éxito en la validación de la simulación. Cabe mencionar que ambos estudios se realizan utilizando los mismos parámetros de operación y el modelo termodinámico NTRL-HOC.

**Tabla 15.** Flujos molares obtenidas en la simulación del pre reactor y la CDR.

Compuesto (mol/h)	Corriente				
	AL	PRER	ETOH	DEST	BOTT
SA	4.020	0.771	0	3.11E-07	0.000
ETOH	30.915	25.906	21.684	43.933	0.358
MES	0	1.505	0	0.000	0.103
DES	0	1.743	0	0.136	3.778
DEE	0	0.008	0	0.186	1.851E-05
H2O	0	5.000	0	8.119	0.002

**Tabla 16.** Flujos molares obtenidos en la simulación del pre reactor y la CDR del artículo de Orjuela et. al (2012).

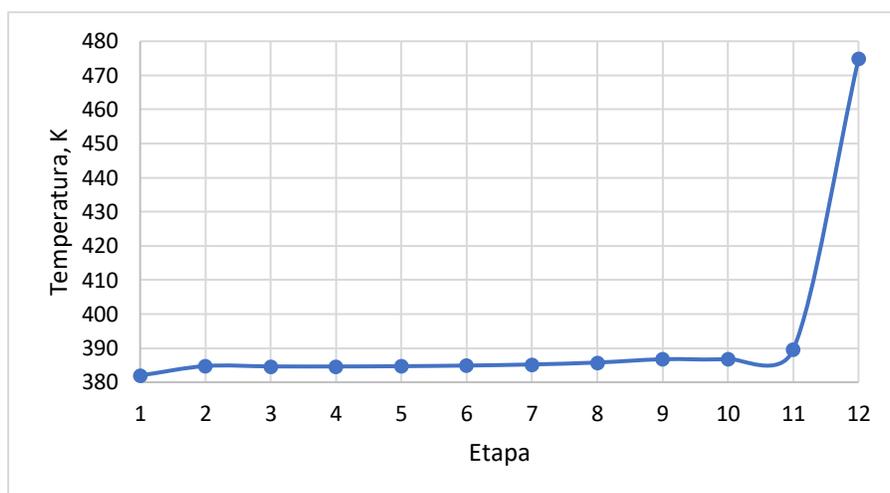
Compuesto (mol/h)	Corriente				
	AL	PRER	ETOH	DEST	BOTT
SA	4.020	0.458	0	0.000	0.000
ETOH	30.915	25.429	21.684	43.786	0.367
MES	0	1.634	0	0.001	0.090
DES	0	1.929	0	0.154	3.787
DEE	0	0.000	0	0.369	0.000
H2O	0	5.486	0	8.181	0.003



**Figura 27.** Perfil de composiciones de la columna de destilación reactiva.

En la Figura 28 se muestra el perfil de temperaturas de la CDR, donde se observa que en la etapa 9 la cual es la última etapa reactiva tiene una temperatura de 387 K por lo que el catalizador no opera a una temperatura mayor a la que es diseñada. Por otra parte, se observa que la columna de destilación reactiva que opera con el pre reactor presenta un perfil de

temperaturas más elevadas en comparación con la columna de destilación reactiva que maneja una sola alimentación (ver Figura 26) esto es debido a que la columna de este estudio recibe alimentaciones a temperaturas más altas, por lo tanto, hay mayor producción de DES y menor cantidad de ETOH en las etapas reactivas y de agotamiento. Cabe mencionar que el perfil de temperaturas se visualiza como una isoterma, esto es debido a que hay un exceso de etanol en estas etapas, la columna es de tamaño a nivel planta piloto y también porque las reacciones son ligeramente exotérmicas ( $\Delta H_1 = -24,068$  kJ/kmol,  $\Delta H_2 = -20,968$  kJ/kmol,  $\Delta H_3 = -24,018$  kJ/kmol).



**Figura 28.** Perfil de composiciones de la columna de destilación reactiva.

La comparación, estudio y validación de las dos configuraciones anteriores (CDR con una sola alimentación y la configuración que incluye un pre reactor acoplado a una CDR) se presentó en el CIM Orizaba 2021, este artículo se muestra en el Apéndice B y es punto de partida para el desarrollo de la presente tesis.

### **V.3 Simulación de una columna de destilación reactiva a nivel industrial.**

Una vez observado el éxito de las simulaciones de los dos estudios anteriores al compararlos con el artículo de Orjuela et. al (2012), se procede a utilizar los flujos másicos que se alimentan al proceso a nivel planta piloto mostrados en la Figura 23 (estudio del pre reactor acoplado a una columna de destilación reactiva) y se multiplica por un factor de 2000 con la

finalidad de realizar un tercer estudio con flujos a nivel industrial. Estos flujos se presentan en la Tabla 17.

**Tabla 17.** Flujos máxicos de alimentación utilizados en la configuración de la Figura 23 (Pre reactor acoplado a una CDR) y en la CDR a nivel industrial analizada en este apartado.

<b>Corrientes de alimentación.</b>	<b>Flujos máxicos(kg/h). Estudio de la Figura 23.</b>	<b>Flujos máxicos (kg/h). CDR a nivel industrial.</b>
SA-ETOH	1.899	3798
ETOH	0.999	1998

En este estudio a nivel industrial se contempla como equipos solo una CDR con dos alimentaciones ya que en el artículo de Orjuela et. al (2012) se observa que al utilizar este tipo de equipos con dos alimentaciones se obtiene una mayor producción de succinato de dietilo, sin embargo, ellos lo tienen acoplado a un pre reactor. En este trabajo se tiene como propósito la intensificación de procesos por lo que se realiza el estudio de producción de succinato de dietilo en una sola CDR con dos alimentaciones.

Para obtener los beneficios de la destilación reactiva es necesario identificar los parámetros adecuados de operación del equipo como son presión, relación de reflujo, número de etapas rectificadoras, reactivas y de agotamiento, así como la ubicación adecuada de las etapas de las alimentaciones, por lo tanto, a continuación, se presentan los resultados al simular el efecto de estos parámetros en la columna de destilación reactiva para la producción de succinato de dietilo. Los datos de simulación que se muestran en la Figura 24 y Tabla 11 se mantienen constantes excepto el parámetro que es analizado en cada apartado es el que varía.

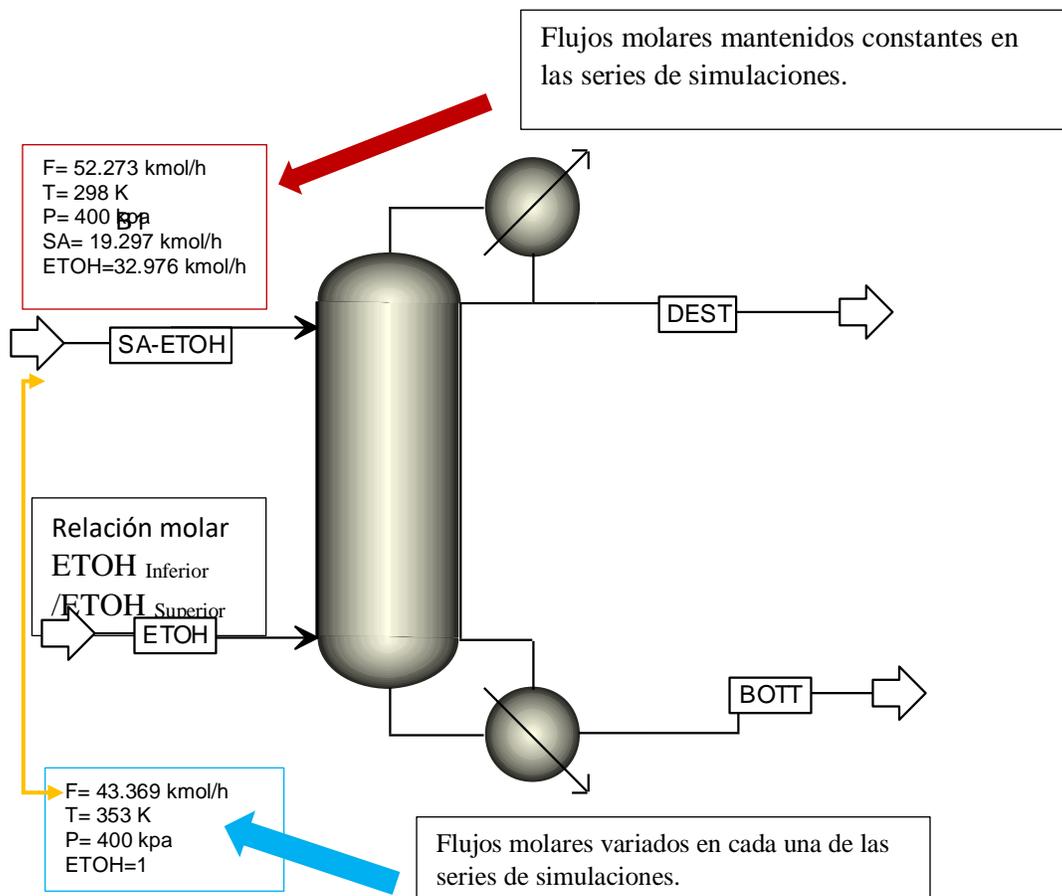
En los resultados que a continuación se muestran se indica en color amarillo el valor más adecuado de cada estudio en términos de producción de succinato de dietilo.

### **V.3.1 Influencia de la relación molar de ETOH entre las dos alimentaciones.**

En el artículo de Orjuela et. al (2012), se menciona que la adición de EtOH cerca de la parte inferior de la columna aumenta la producción de succinato de dietilo.

En este apartado, se llevan a cabo simulaciones para examinar el efecto de distribuir ETOH entre las alimentaciones superior e inferior y con la finalidad de encontrar el flujo adecuado de ETOH a alimentar en la corriente de fondos. Lo anterior se consigue al modificar la relación de división (definida como la cantidad de EtOH alimentada al fondo de la zona reactiva dividida por EtOH alimentado en el domo de la CDR) desde 0.9 (Serie 1-1) a 3.1 (Serie 1-13) que se presenta en la Tabla 18.

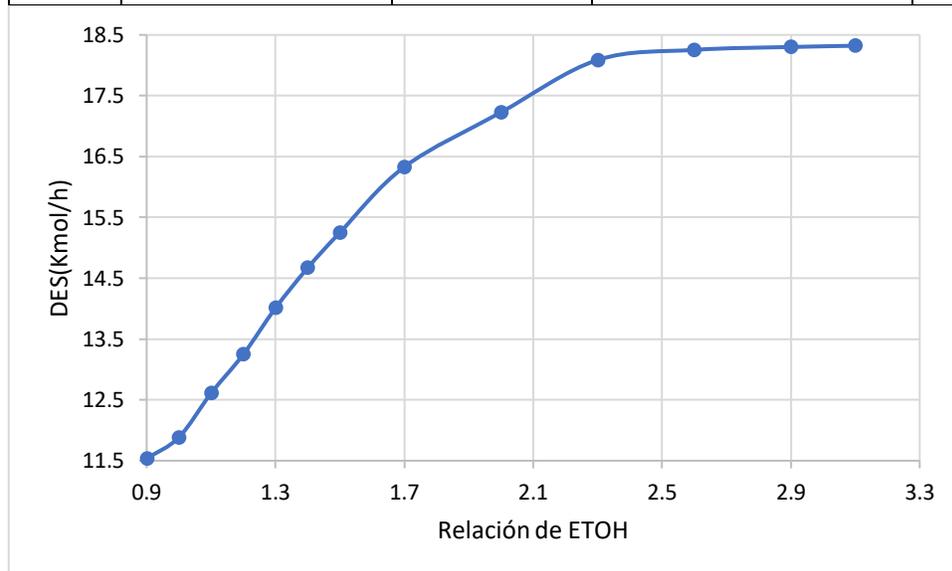
El diseño experimental se basa en la relación de alimentación molar  $\text{ETOH}_{\text{Inferior}}/\text{ETOH}_{\text{Superior}}$  como se observa en la Figura 29.



**Figura 29:** Esquema de una columna RD a nivel industrial para la producción de succinato de dietilo.

**Tabla 18:** Series de simulaciones modificando la relación molar.

Serie	Alimentación de ETOH en la corriente inferior (kmol/h).	Relación de flujos (RF).	Flujo molar de DES obtenido (kmol/h).	Consumo de energía del rehervidor (kw).
S1-1	29.678	0.9	11.533	1177.75
S1-2	32.976	1	11.884	1257.18
S1-3	36.273	1.1	12.610	1296.21
S1-4	39.571	1.2	13.247	1326.72
S1-5	42.868	1.3	14.010	1370.93
S1-6	46.166	1.4	14.670	1406.32
S1-7	49.464	1.5	15.251	1441.18
S1-8	56.059	1.7	16.330	1511.77
S1-9	65.952	2	17.226	1690.6
S1-10	75.844	2.3	18.087	1742.37
S1-11	85.737	2.6	18.253	1852.62
S1-12	95.630	2.9	18.301	1963.42
S1-13	102.225	3.1	18.321	2028.91



**Figura 30:** Variación de la fracción masa de DES al modificar las relaciones de flujo de ETOH.

De acuerdo con las simulaciones y lo representado en la Figura 30 la relación adecuada de flujos de alimentación de ETOH es de 2.6, ya que como se observa, si se aumenta la relación se produce un poco más de DES, pero la cantidad de etanol utilizado en la corriente inferior

es mucho mayor, por lo tanto no es factible utilizar las relaciones molares de 2.9 y 3.1, por otro lado, como se observa en la Tabla 18 se produce más consumo de energía en el rehervidor y como consecuencia esto produce más gastos económicos para obtener el servicio de calefacción.

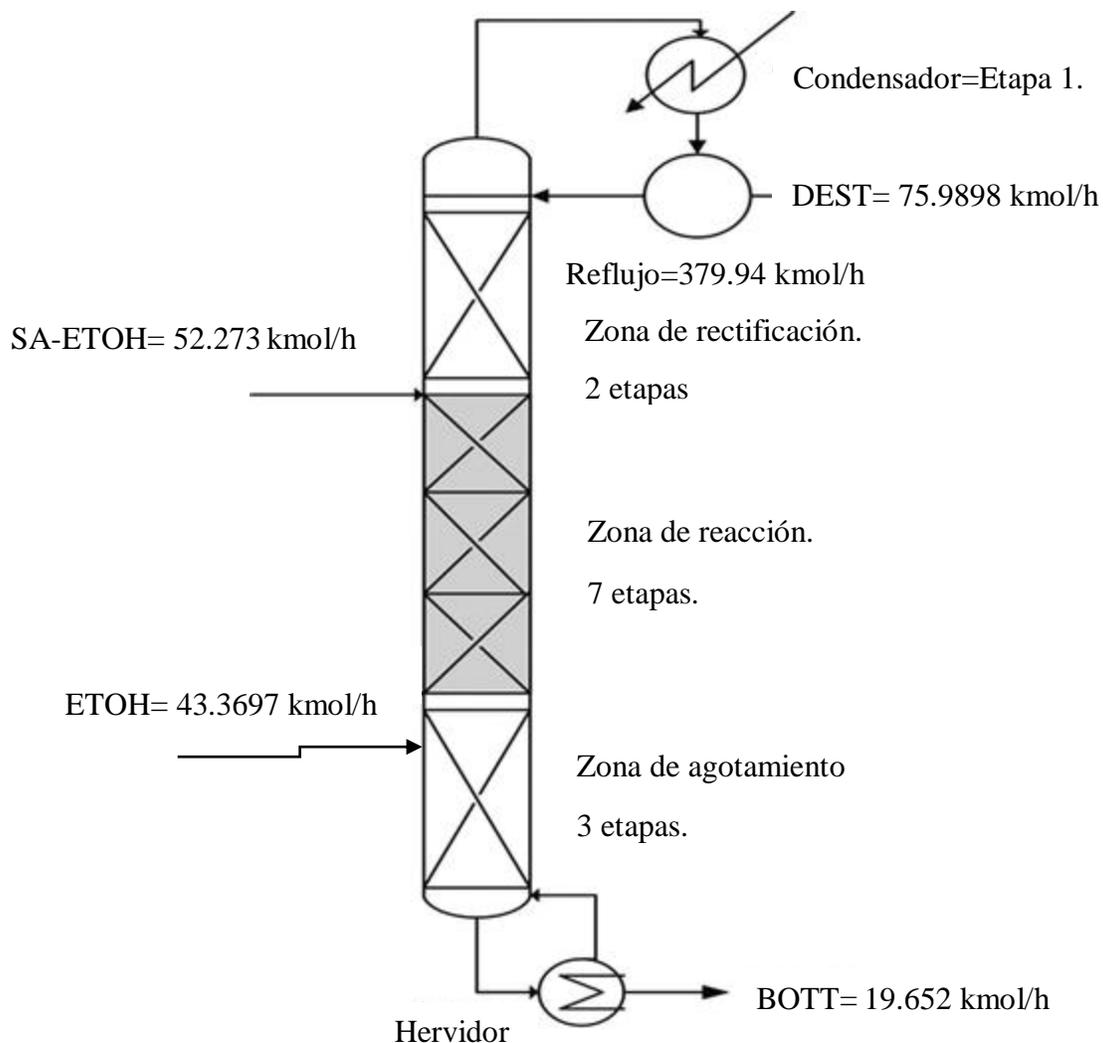
El aumento de la relación de división de EtOH produce una mayor concentración de DES en el hervidor ya que el equilibrio está desplazado hacia la formación del éster, esto produce una temperatura del hervidor ligeramente más alta y una pequeña disminución en la formación de DEE. En el aspecto del consumo energético esta aumenta debido a que es mayor la cantidad de flujos de alimentación que se tiene que procesar, esto es una desventaja ya que se tendrían que realizar gastos elevados para obtener el servicio de calefacción. En el siguiente apartado se estudia la influencia de la relación de reflujo en la producción de DES.

### **V.3.2 Influencia de la relación de reflujo.**

La principal fuente de consumo de energía en una secuencia de separación compuesta por columnas de destilación son los intercambiadores de calor. La energía utilizada para los procesos de intercambio de calor depende del caudal de la corriente que se desea enfriar o calentar y, desde una perspectiva económica, los intercambiadores que utilizan servicios de calentamiento, son más relevantes, porque los costos involucrados son considerablemente más altos.

Las cargas de calor del condensador ( $QC$ ) y el recalentador ( $QR$ ) son variables estrechamente relacionadas. Sin embargo, el uso de estas variables como factores de diseño puede conducir a condiciones de operación irrealizables en un proceso de búsqueda de las mejores condiciones de operación. Por lo tanto, en el diseño de columnas de destilación, el factor de diseño utilizado para minimizar el consumo de energía es la relación de reflujo ( $R$ ). En consecuencia, para reducir  $QC$  y  $QR$ , y, en última instancia, los costos de energía,  $R$  debe minimizarse. Una disminución de  $R$  da como resultado una reducción del diámetro de la columna y los requisitos de servicios, pero, al mismo tiempo, implica un aumento del número de etapas necesarias para lograr las especificaciones del producto. Por lo tanto, cuando se modifica este factor de diseño, se deben tener en cuenta tanto los costos de equipo como de energía.

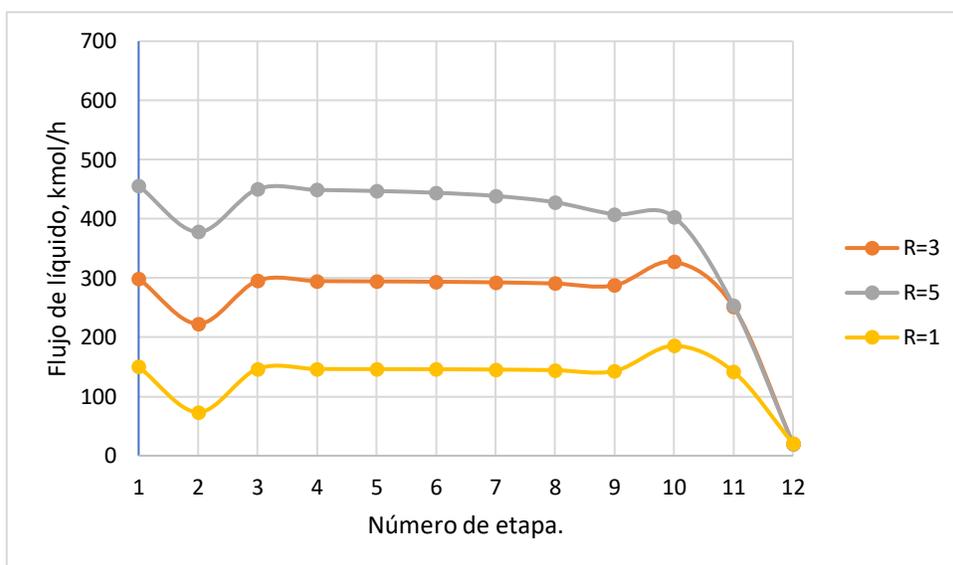
Los perfiles de tasas de flujo de líquido y vapor totales aumentan al incrementar la relación de reflujo como se observa en las Figuras 32 y 33. Esto viene dado porque al aumentar la relación de reflujo, se recircula más productos de los domos hacia el equipo y se retiran menos flujos de destilado, este efecto se esquematiza en la Figura 31 mediante el balance de masa del flujo de líquido al utilizar un reflujo de 5.



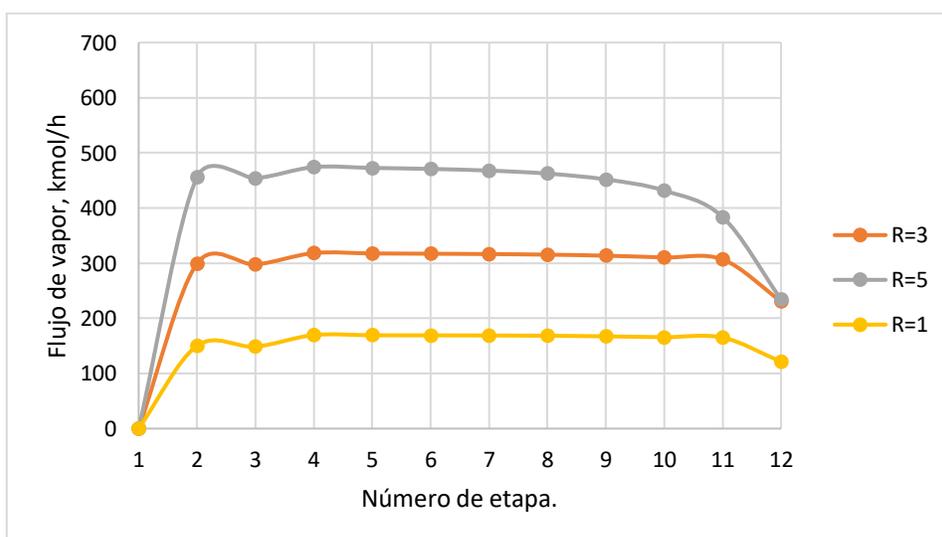
**Figura 31:** Esquema de la CDR con flujos molares de líquido al tener una relación de reflujo de 5.

En la Figura 32 se observa que en la etapa 12 existe casi el mismo flujo de líquido, esto es debido a que es el flujo molar que se retira de la columna de destilación reactiva, lo que no sale del equipo se recircula en forma de vapor. En la Figura 33 se aprecia que los caudales

de vapor a través de la sección de reacción reactiva cambian ligeramente de etapa a etapa debido al calor de reacción, este cambio ligero de los caudales de vapor se debe a que la reacción no es demasiado exotérmica. De esta forma se observa que la etapa 4 es donde hay mayor caudal de vapor y disminuye hasta llegar a la última etapa reactiva la cual es la 9, este comportamiento va relacionado con la producción de DES, produciéndose mayor cantidad de este químico en las etapas superiores de la zona reactiva y por lo tanto mayor liberación de calor de reacción, este calor de reacción a su vez realiza una mayor vaporización de la mezcla.

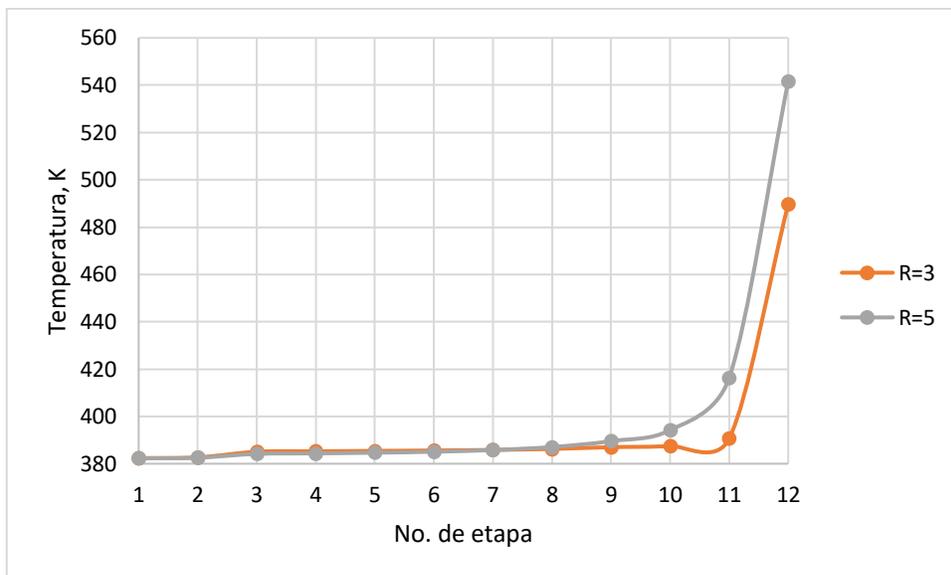


**Figura 32:** Flujos de líquido a relaciones de reflujo (1, 3 y 5).



**Figura 33:** Flujos de vapor a relaciones de reflujo de (1, 3 y 5).

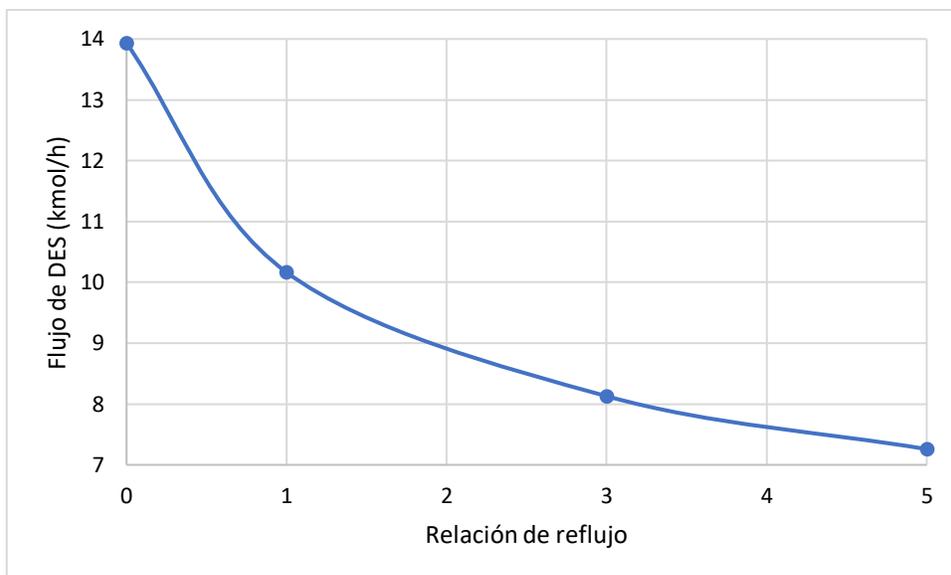
La Figura 34 muestra que al variar las relaciones de reflujo no se observa una gran diferencia entre las temperaturas de sus etapas en comparación de modificar la presión de la columna de destilación reactiva como se observa en la Figura 37.



**Figura 34:** Temperaturas de las etapas a relaciones de reflujo de (3 y 5).

Al observar la Figura 34, y al analizar las etapas reactivas las cuales son de la 3 a la 9, se visualiza que prácticamente las líneas son isotérmicas esto es debido a que hay un exceso de etanol en estas etapas y también porque las reacciones no son tan exotérmicas ( $\Delta H_1 = -24,068$  kJ/kmol,  $\Delta H_2 = -20,968$  kJ/kmol,  $\Delta H_3 = -24,018$  kJ/kmol).

De acuerdo con los resultados de las simulaciones realizadas y que se presentan en la Figura 35, la mayor producción de DES pasa por un máximo alrededor de una mínima relación de reflujo y disminuye a relaciones de reflujo más altas esto es debido a que el reciclaje de  $H_2O$  limita termodinámicamente la conversión de MES en DES, por lo que el equilibrio químico está desplazado hacia los reactivos. Por lo tanto, son deseables relaciones de reflujo bajas para un funcionamiento adecuado de la columna de destilación reactiva y mayores beneficios económicos.



**Figura 35:** Efecto de la relación de reflujo en la obtención de DES.

En la Tabla 19 se observa que al aumentar la relación de reflujo se produce un mayor consumo de energía, esto debido a que se necesita evitar que el ácido succínico y etanol caigan en gran cantidad por los fondos de la columna de destilación reactiva. También se visualiza que existe un ligero aumento en la producción de dietil éter debido a que este compuesto químico se retira por los domos de la columna de destilación reactiva y se recircula de nuevo al equipo, en el caso de las pérdidas de DES éstas disminuyen conforme se aumenta la relación de reflujo debido a que hay menor producción de succinato de dietilo.

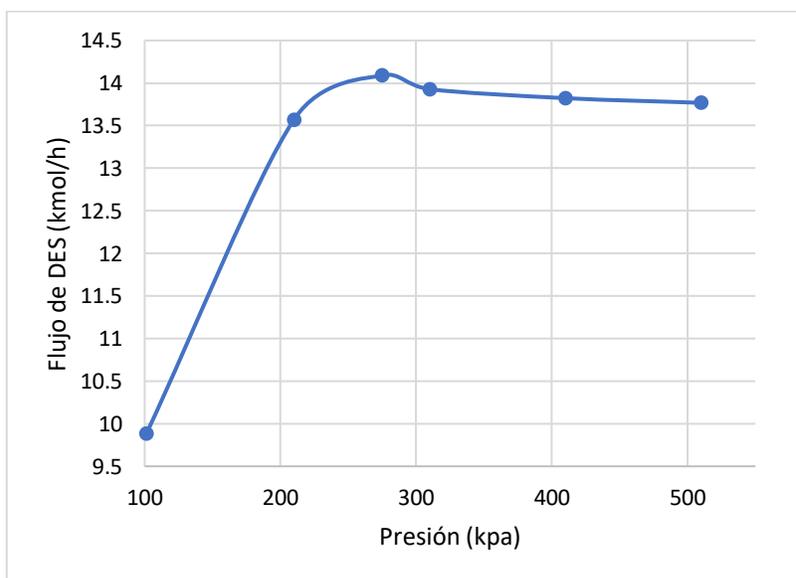
**Tabla 19.** Resultados del efecto de la relación de reflujo en la producción de succinato de dietilo.

Relación de reflujo	Consumo de energía del rehervidor (kw)	Flujo de DES producido (kmol/h)	Dietil éter producido (kmol/h)	Pérdidas de DES en el destilado (kmol/h)
1	2025.64	10.165	0.136	0.101
3	3571.89	8.128	0.152	0.052
5	5297.33	7.258	0.164	0.074

En el siguiente apartado se analiza el efecto de la presión de la Columna de Destilación Reactiva en la producción de Succinato de Dietilo.

### V.3.3 Influencia de la presión en la producción de succinato de dietilo.

Uno de los parámetros de diseño más importantes para destilación reactiva es la presión de la columna; ya que los efectos de la presión son mucho más pronunciados en la destilación reactiva que en la destilación convencional. En la destilación convencional, la presión de la columna es seleccionada de tal forma que la separación se haga más fácil (volatilidades relativas altas), donde, en la mayoría de los sistemas corresponde a presiones bajas. Sin embargo, presiones bajas implican baja temperatura de reflujo y baja temperatura de refrigerante (Luyben, 2008). Por otro lado, la presión también afecta las velocidades de reacción específicas y la constante de equilibrio químico. El aumento de presión aumenta la temperatura. Debido a que la reacción es exotérmica, la constante de equilibrio químico disminuye al aumentar la temperatura. La velocidad de reacción específica hacia atrás aumenta más rápidamente con el aumento de temperatura que la velocidad de reacción específica hacia adelante, por tal motivo se observa en la Figura 36 que altas presiones hay menos producción de DES en comparación de la presión de 275 Kpa, la cual es la adecuada para la operación de la columna de destilación reactiva de este estudio debido a que se obtiene una mayor cantidad de producción de succinato de dietilo con 14.09 kmol/h.



**Figura 36:** Efecto de la presión de la CDR en la obtención de DES.

La Figura 37 muestra los perfiles de temperatura. Cuanto mayor es la presión, las temperaturas a lo largo de la columna se incrementan. Aunque se observa que las líneas del

perfil de temperaturas muestran un carácter isotérmico si hay producción de succinato de dietilo ya que las magnitudes de velocidad de reacción favorecen a los productos.

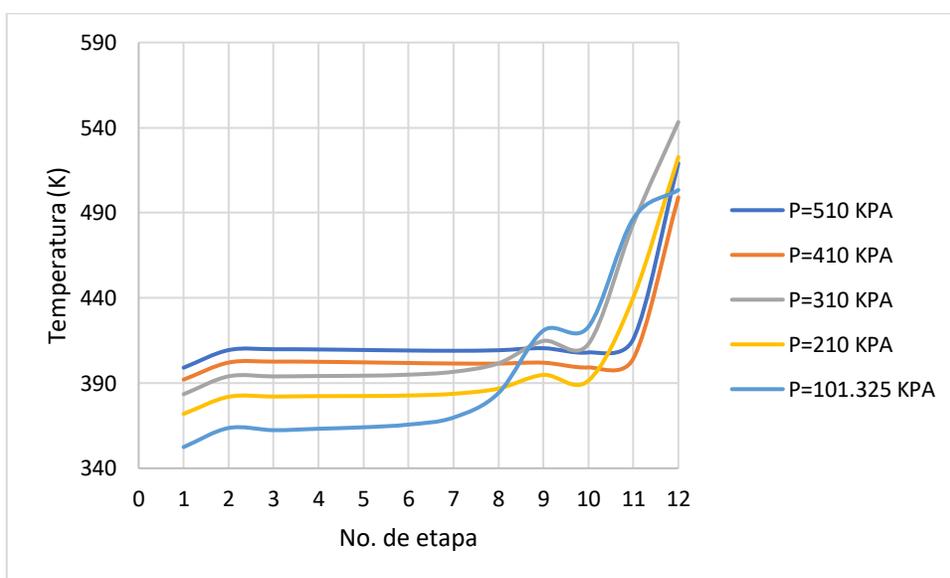
$$r_1 = 8,112,000 \text{ (kmol/m}^3\text{) (1/s)}$$

$$r_{-1} = 165,889.570 \text{ (kmol/m}^3\text{) (1/s)}$$

$$r_2 = 1,645,800 \text{ (kmol/m}^3\text{) (1/s)}$$

$$r_{-2} = 162,308 \text{ (kmol/m}^3\text{) (1/s)}$$

$$r_3 = 38,922,000 \text{ (kmol/m}^3\text{) (1/s)}$$



**Figura 37:** Variación de las temperaturas al modificar la presión de operación

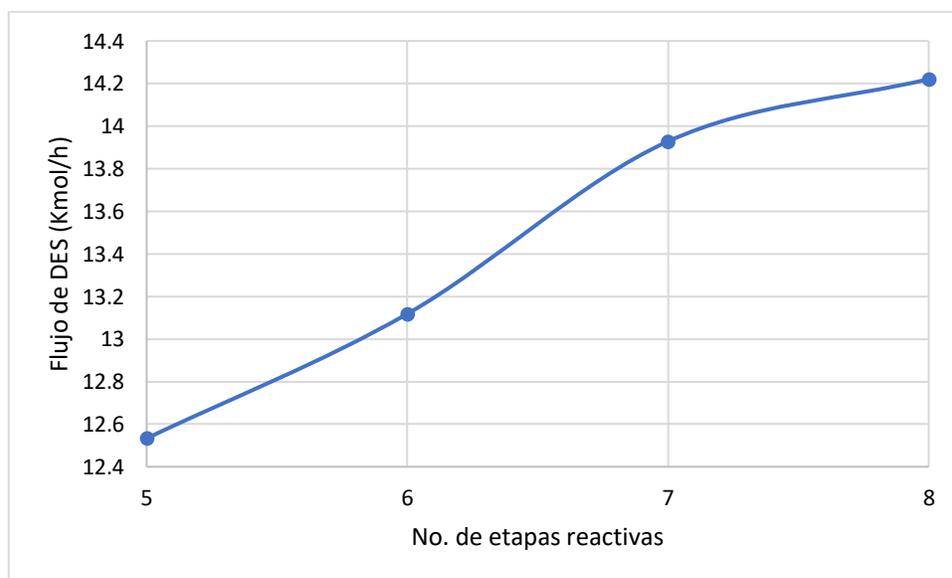
Como se observa en la Tabla 20 a la presión de 275 Kpa hay una mayor producción de Succinato de dietilo, esta condición provoca que las pérdidas de este compuesto químico aumenten ligeramente en la corriente de destilado de la columna. También se visualiza que hay una presión de operación en donde se minimiza el consumo de energía (P= 410 Kpa), sin embargo, se consideró adecuada la presión donde hay mayor producción de DES.

**Tabla 20.** Resultados del efecto de la presión en la producción de succinato de dietilo.

Presión (kpa)	Consumo de energía del rehervidor (kw)	Flujo de DES (kmol/h)	Pérdidas de DES en el destilado (kmol/h)
510	1339.12	13.768	0.456
410	1282.6	13.822	0.405
310	1368.71	13.928	0.481
275	1360.32	14.09	0.518
210	1314.39	13.570	0.408
101.325	1091.19	9.886	0.385

### V.3.4 Efecto del número de etapas reactivas en la producción de succinato de dietilo.

La Figura 38 representa el efecto del número de etapas reactivas en la producción de succinato de dietilo. Por lo tanto, un aumento en el número de etapas mejora la conversión del Ácido Succínico debido a que hay una mayor cantidad de catalizador presente en el equipo. En este caso, se estudió un intervalo de 5 a 8 etapas, donde la producción de DES aumenta de 12.53 a 14.22 kmol/h. Sin embargo, el aumento a 9 etapas reactivas en adelante no es adecuado ya que la temperatura de la última etapa reactiva sobrepasa la temperatura máxima permitida para el correcto funcionamiento del empaque catalítico (423 K). Por lo tanto, el número adecuado de etapas para este caso es de 8.



**Figura 38:** Efecto del número de etapas reactivas en el porcentaje de obtención de DES.

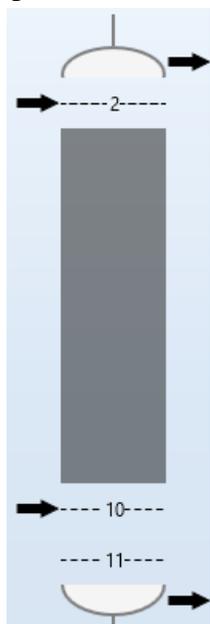
En la Tabla 21 se muestra que a mayor cantidad de etapas reactivas se produce un mayor consumo de energía, esto es diferente en la destilación convencional en la que agregar más bandejas siempre reduce el consumo de energía. Con respecto a las pérdidas de Succinato de dietilo en el destilado estas aumentan a mayor cantidad de etapas reactivas esto debido a que hay mayor producción de DES en el equipo industrial.

**Tabla 21.** Resultados del efecto del No. de etapas reactivas en la producción de DES.

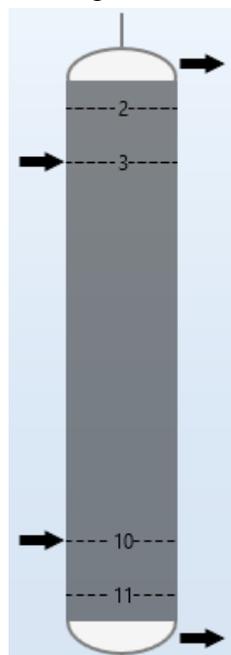
No. de etapas reactivas	Consumo de energía del rehervidor (kw)	Flujo de DES (kmol/h)	Pérdidas de DES en el destilado
8	1368.82	14.220	0.411
7(base)	1368.71	13.928	0.481
6	1242	13.118	0.387
5	1199.69	12.533	0.393

### V.3.5 Efecto del número de etapas rectificadoras en la producción de DES.

En esta sección se investiga el efecto de la sección de rectificación en una CDR de la Figura 39(a), en la Figura 39(b) se muestra una columna con solo etapas reactivas. Por lo tanto, en este apartado se contrastan los resultados de estas dos configuraciones.



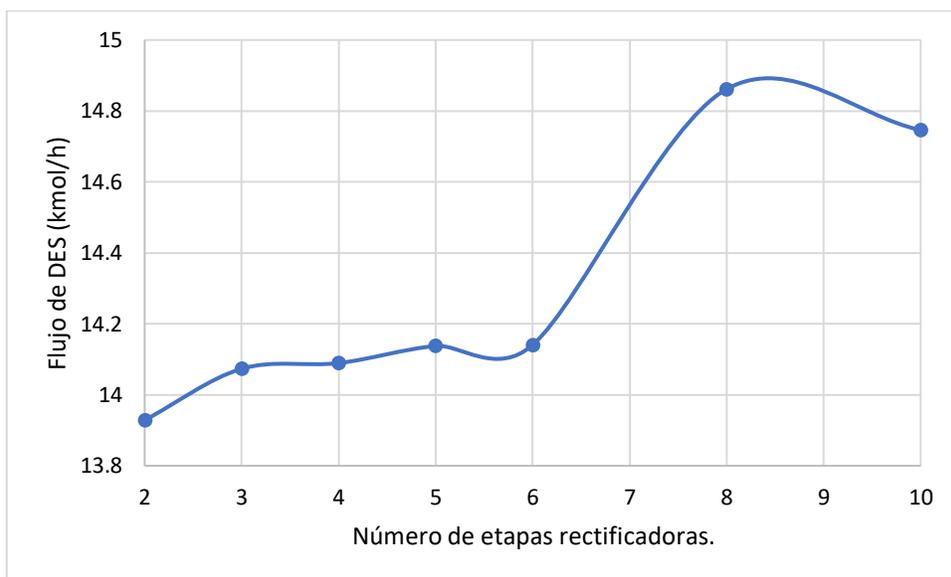
(a) Con secciones de rectificación y agotamiento.



(b) Completamente reactiva.

**Figura 39:** Configuraciones de la columna de destilación reactiva a ser contrastadas.

El efecto de las etapas de rectificación se presenta en el gráfico de la Figura 40, se puede ver que al introducir más de 1 etapa rectificadora manteniendo constante las 7 etapas reactivas y las 3 etapas agotadoras en la columna, la producción de DES aumenta ligeramente. Esto puede explicarse por el hecho de que las secciones de rectificación pueden mejorar la recuperación del reactivo más volátil del producto, aumentando así la pureza del succinato de dietilo y la conversión del reactivo. Por tanto, podemos deducir que la cantidad de etapas óptimas de rectificación para el proceso es de 8 ya que a partir de 10 etapas la producción de succinato de dietilo disminuye, en esta condición, la columna tendría 8 etapas rectificadoras, 7 reactivas y 3 agotadoras. Sin embargo, aunque la simulación muestra un aumento de producción con el número de etapas rectificadoras, esto no es práctico debido a que se aumenta poco y se invierte mucho en las etapas, por lo tanto, este efecto no se consideró.



**Figura 40:** Efecto del número de etapas rectificadoras en el porcentaje de obtención de DES.

En la Tabla 22 se observa que a mayor cantidad de etapas rectificadoras se efectúa un mayor consumo de energía y aunado a la cantidad de etapas esto no es práctico desde el aspecto económico. Al aumentar el número de etapas rectificadoras hay un ligero aumento en las pérdidas de DES en la corriente de destilado esto es debido a que hay una mayor producción del éster dentro del sistema como se observa en la Figura 40. Al analizar el efecto de las etapas rectificadoras, se mantuvo constante las 7 etapas reactivas y las 3 etapas agotadoras en cada simulación.

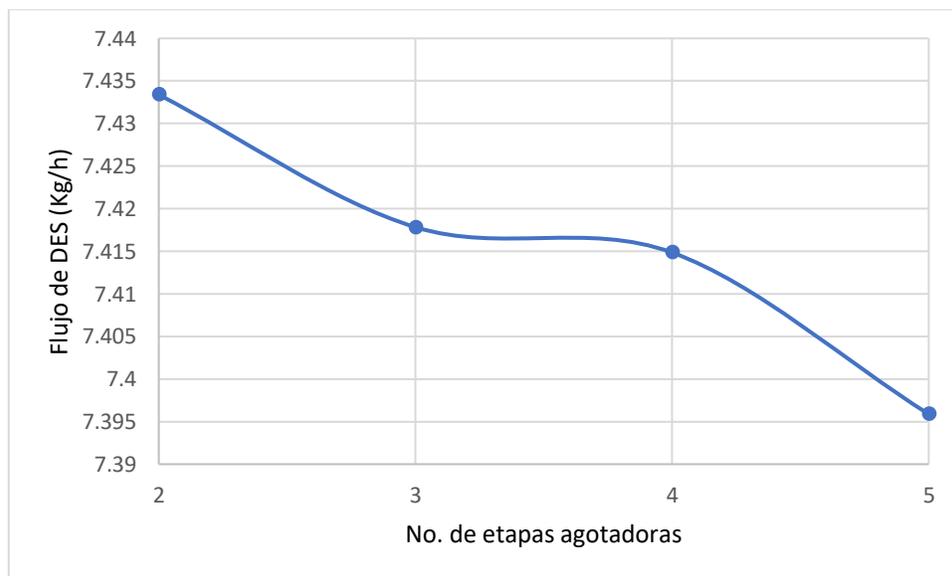
**Tabla 22.** Resultados del efecto del No. de etapas rectificadoras en la producción de DES.

No. de etapas rectificadoras	Consumo de energía del rehervidor (kw)	Flujo de DES (kmol/h)	Pérdidas de DES en el destilado (kmol/h)
2(base)	1368.71	13.928	0.411
6	1377.8	14.140	0.528
8(Adecuado)	1390.89	14.861	0.976
10	1388.18	14.745	0.849

En el siguiente apartado se analizan el efecto del número de etapas agotadoras en la producción de succinato de dietilo.

### V.3.6 Efecto del número de etapas agotadoras en la producción de succinato de dietilo.

Las etapas agotadoras tienen como finalidad separar los componentes más pesados del resto de compuestos químicos, de esta forma se obtiene una producción de DES con mayor pureza. El efecto del número de etapas de agotamiento en la producción de DES se presenta en el gráfico de la Figura 41 en la que se observa que el número adecuado de etapas es de 2.



**Figura 41.** Efecto del número de etapas rectificadoras en el porcentaje de obtención de DES.

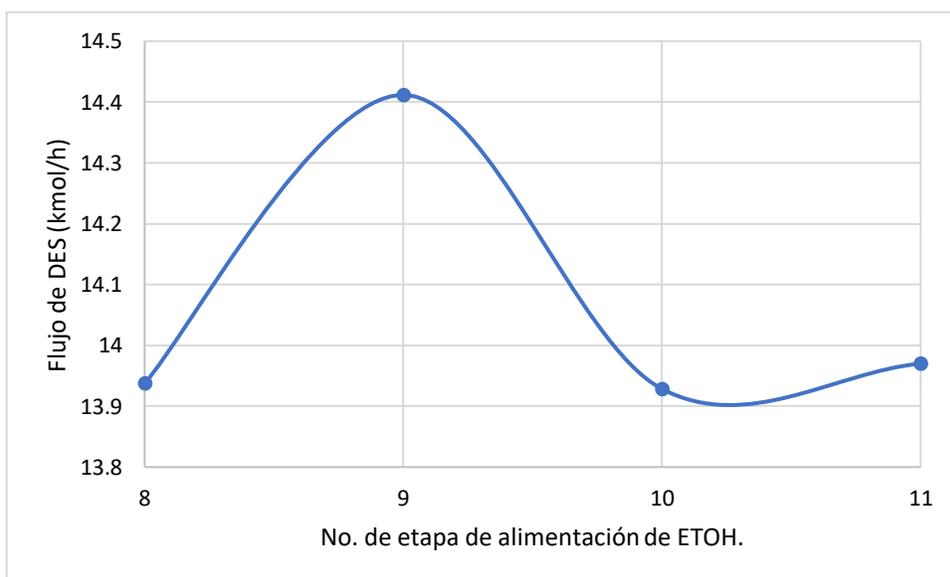
En la Tabla 23 se observa que a mayor cantidad de etapas agotadoras se utiliza un mayor consumo de energía, por lo tanto, al considerar dos etapas agotadoras se obtiene un ahorro energético y mayor producción de DES en vez de usar tres etapas.

**Tabla 23.** Resultados del efecto del No. de etapas agotadoras en la producción de DES.

No. de etapas agotadoras	Consumo de energía del rehervidor (kw)	Flujo de fondos (kmol/h)	Pérdidas de DES en el destilado (kmol/h)
2	1335.46	19.244	0.527
3(Base)	1368.71	18.95	0.411
4	1380.92	18.833	0.475
5	1383.35	18.749	0.534

### V.3.7 Efecto de la ubicación de alimentación de ETOH en la producción de DES.

De acuerdo con la Figura 42 se observa que el plato óptimo de alimentación de la corriente de ETOH es el número 9 ya que al realizar esto se obtiene una mayor producción de DES.



**Figura 42:** Efecto de la variación del plato de alimentación de ETOH en la obtención de DES.

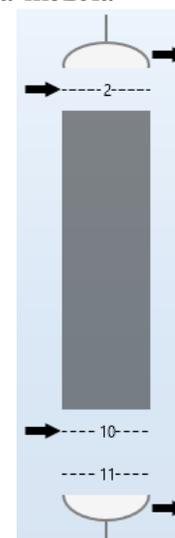
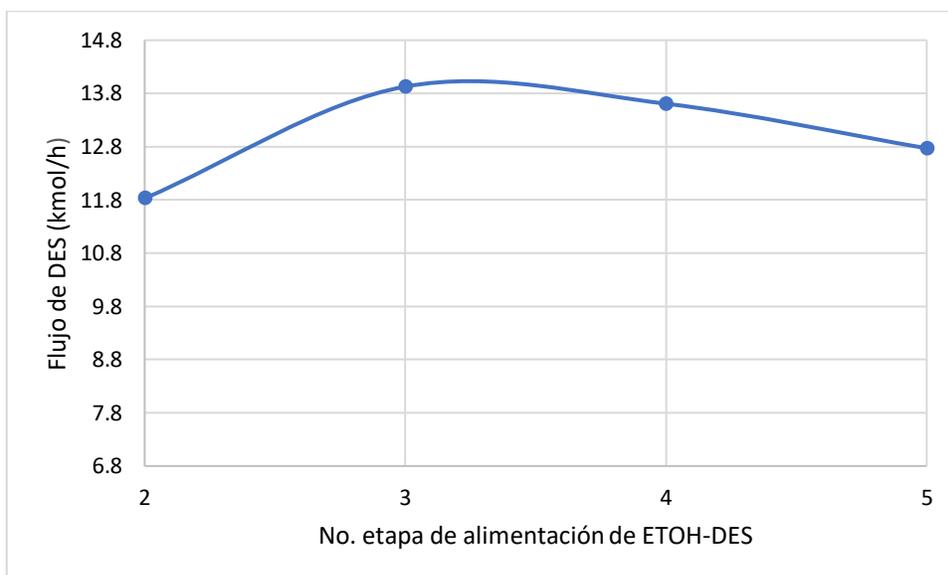
En la Tabla 24 se observa que hay un mayor consumo energético al modificar la alimentación de ETOH a etapas más superiores dentro de la columna de destilación reactiva. En el caso de pérdidas de DES en el destilado también hay un aumento al alimentar el ETOH en etapas más superiores.

**Tabla 24.** Resultados del efecto de la etapa de alimentación de ETOH en la producción de DES.

No. de etapas de alimentación de ETOH	Consumo de energía del rehervidor (kw)	Flujo de DES (kmol/h)	Pérdidas de DES en el destilado (kmol/h)
8	1384.84	13.937	0.709
9	1384.16	14.411	0.720
10(Base)	1368.71	13.928	0.411
11	1356.48	14.970	0.480

### V.3.8 Efecto de la ubicación de alimentación de SA-ETOH en la producción de DES.

De acuerdo con la Figura 43 se observa que el plato óptimo de alimentación de la mezcla SA-ETOH es el número 3 en términos de producción de succinato de dietilo.



**Figura 43:** Efecto de la variación del plato de alimentación de SA-ETOH en la obtención de DES.

En la Tabla 25 se observa que al modificar la alimentación de SA-ETOH de la etapa 2 a la 4 hay un mayor consumo energético, mientras que las pérdidas de DES en la corriente de destilado aumentan al alimentar SA-ETOH en etapas más inferiores dentro de la columna.

**Tabla 25.** Resultados del efecto de la etapa de alimentación de SA-ETOH en la producción de DES.

No. de etapas de alimentación de ETOH	Consumo de energía del rehervidor (kw)	Flujo de DES (kmol/h)	Pérdidas de DES en el destilado
2	1363.26	11.828	0.243
3	1368.71	13.928	0.411
4	1378.01	13.606	0.624
5	1352.02	12.769	0.649

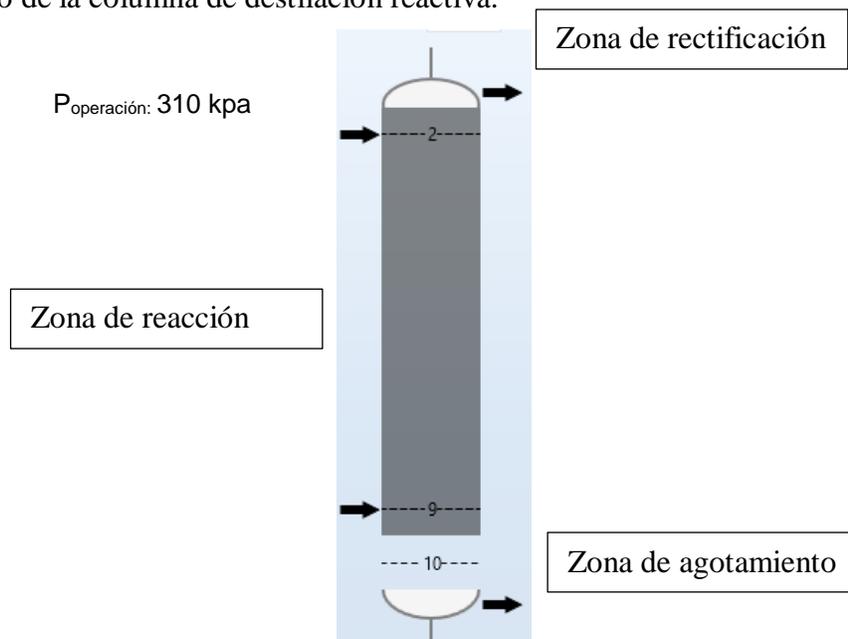
#### **V.4 Columna de destilación reactiva con condiciones de operación adecuadas.**

La simulación en estado estacionario de la esterificación de ácido succínico se lleva a cabo usando el simulador Aspen Plus. Se especifican el módulo RADFRAC, el método termodinámico UNIFAC y se tomaron en cuenta las variables adecuadas que se analizan anteriormente como son relación de reflujo, presión de operación de la CDR, número de etapas reactivas, rectificadoras y de agotamiento, así como las etapas óptimas de alimentación de las dos corrientes. Las especificaciones de la columna de destilación reactiva optimizada se presentan en la Tabla 26.

**Tabla 26.** Parámetros de simulación de la columna de destilación reactiva.

Parámetro	Valor	
Número total de etapas (N).	11, incluyendo reboiler y condensador.	
HETP- Altura equivalente a la placa teórica (m)	0.5	
Etapas reactivas	2-9, 8 etapas (zona reactiva).	
Etapas de rectificación	1	
Etapas de agotamiento	2	
Condición de entrada.	SA-ETOH	ETOH
Temperatura	298 K	353 K
Flujo	52.273 kmol/h	43.369 kmol/h
Caída de presión de columna por etapa (kPa)	0.07	
Relación de reflujo	0.001	
Temperatura del condensador.	384.1 K	
Carga de calor del reboiler	1371.41 kw	
Flujo de destilado	76.929 kmol/h	
Tasa de reflujo	0.076 kmol/h	
Temperatura del hervidor	538.003 K	
Tasa de fondos	18.713 kmol/h	
Tasa de ebullición	79.1871 kmol/h	
Eficiencia de la etapa murphree (etapas 2 a 15)	0.5	
Retención líquida (litros) (etapas 2 a N-1) (10% vol)	141.615	
Etapa de eliminación del producto		
Arriba	1	
Fondo	16	
Densidad del catalizador ( $\rho_{cat}$ ) $kg_{cat}/m^3_{col}$	78	

En la Figura 44 se muestran las etapas que incluyen las zonas de rectificación, reacción y agotamiento de la columna de destilación reactiva.



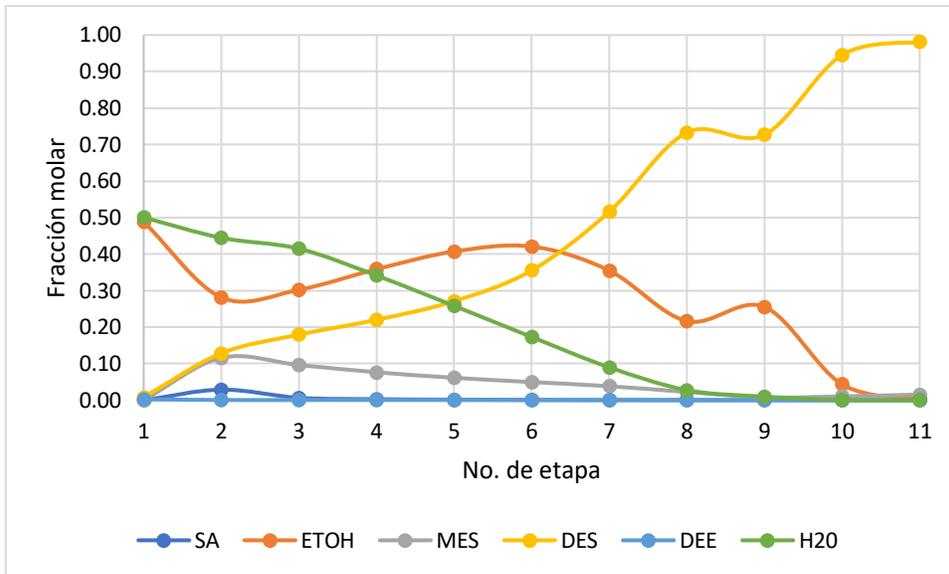
**Figura 44:** Esquema de la columna de destilación reactiva.

En la Tabla 27 se muestran los flujos molares obtenidos al simular en Aspen plus, donde se observa que se obtiene 18.363 kmol/h (3198.91 kg/h) de DES.

**Tabla 27.** Flujos molares obtenidos al realizar la simulación de la columna de destilación reactiva con las condiciones de operación adecuadas.

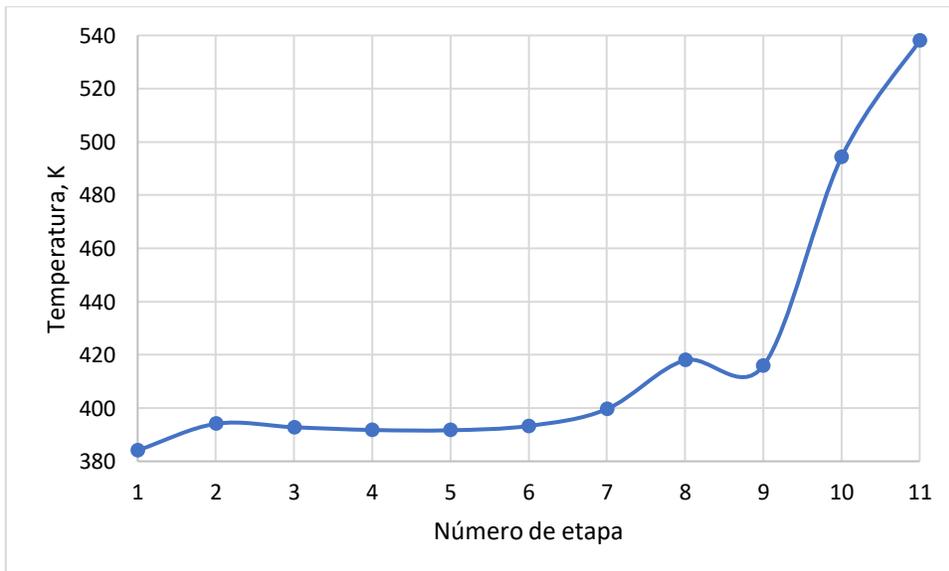
Compuesto (kmol/h)	Corriente			
	AL	ETOH	DEST	BOTT
SA	19.297	0	4.437 E-05	0.000
ETOH	32.976	43.369	37.601	0.058
MES	0	0	0.013	0.289
DES	0	0	0.629	18.363
DEE	0	0	0.197	0.000
H2O	0	0	38.487	0.000

El perfil de composición de la columna se muestra en la Figura 45. Como se visualiza en dicha figura, la composición máxima del producto succinato de dietilo es del 98.13 %. La cantidad de etanol y ácido succínico es mucho menor en la parte inferior de la columna; esto indica un gran consumo de reactivos y una buena separación del succinato de dietilo.



**Figura 45:** Perfil de composiciones de la columna de destilación reactiva.

El perfil de temperaturas de la columna se muestra en la Figura 46 y se observa una temperatura de 415.8 K en la etapa 9 la cual es la última de la zona catalítica, debido a que el empaque catalítico debe operar a una temperatura inferior a 423 K es que se controla este parámetro de operación y por tal motivo no se agregaron más etapas reactivas ya que estas elevan la temperatura de la columna de destilación reactiva.



**Figura 46:** Perfil de temperaturas de la columna de destilación reactiva.

## CAPÍTULO VI

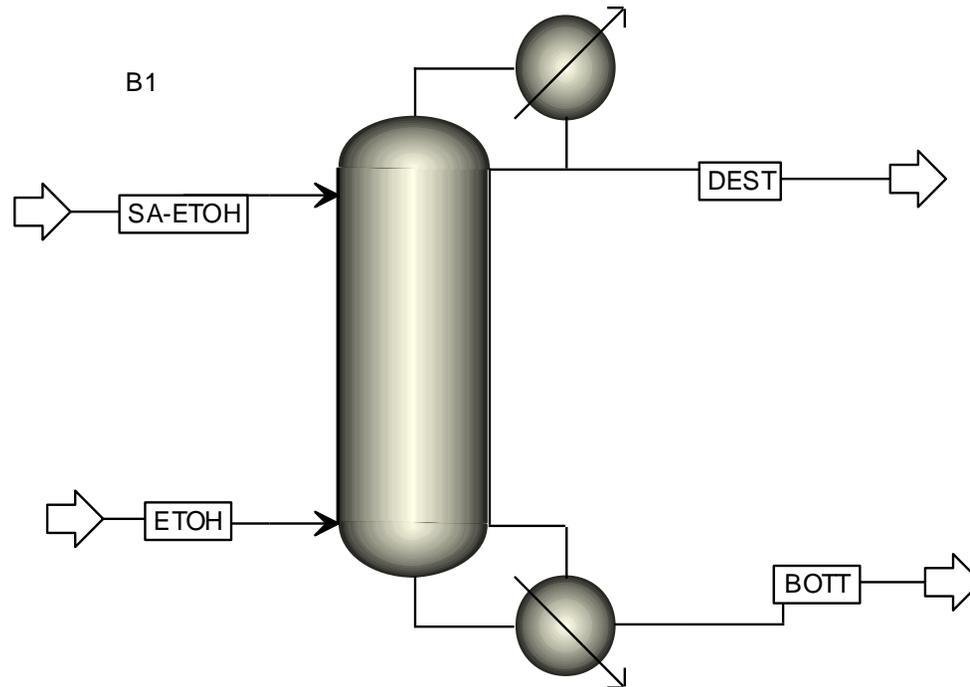
### CONCLUSIONES

- Se simuló mediante el software Aspen Plus el proceso de producción de succinato de dietilo a nivel planta piloto obteniéndose similitudes con el trabajo de Orjuela et.al., (2012), por lo que se prosiguió a escalar el estudio hacia un nivel industrial.
- Se llevó a cabo una serie de simulaciones para investigar la variación de producción de succinato de dietilo al modificar la presión total del sistema, la relación de reflujo, el número de etapas rectificadoras, reactivas y agotadoras, así como la ubicación de las alimentaciones, los flujos de alimentación y la alimentación de etanol por debajo de la zona reactiva.
- La producción de dietil éter en los procesos simulados se mantuvo en cantidades mínimas por lo que su análisis no fue de gran importancia.
- El análisis detallado de los resultados de simulación indicó que una configuración de proceso preferible incluye una columna de destilación reactiva con dos alimentaciones, la alimentación de SA-ETOH debe introducirse en la columna en la etapa número 2 mientras que una corriente de ETOH debe ubicarse en la de última etapa catalítica (etapa 9) para mejorar tanto la conversión de la reacción como el arrastre de agua. Se requieren relaciones de reflujo bajas para evitar el reciclaje de agua y así obtener producciones más altas de succinato de dietilo, y una presión de operación adecuada es de 310 Kpa. El número adecuado de etapas es de 1 rectificadora, 8 etapas reactivas y 2 etapas agotadoras.
- Al realizar el estudio de las etapas rectificadoras se observó un valor óptimo de 8 etapas rectificadoras, sin embargo, se observó que esto no era práctico ya que se realizaría un gasto económico mayor al agregar varias etapas en comparación de la cantidad de DES que se produciría, por lo que se optó por solo 1 etapas rectificadora.
- Al procesar 19.297 kmol/h de ácido succínico con 43.369 kmol/h de etanol en la columna de destilación reactiva con los parámetros óptimos de operación se obtuvo en los fondos un flujo de 18.363 kmol/h de succinato de dietilo con una pureza del 0.98, esta pureza es de grado comercial y puede utilizarse en las diversas industrias.

Para aumentar la pureza del producto pueden utilizarse equipos posteriores con la finalidad de llegar a un grado mayor.

- Se obtuvo un aumento de producción de succinato de dietilo de 13.928 kmol/h (pureza de 0.75 en fracción molar) a 18.363 kmol/h (pureza de 0.98 en fracción molar) al utilizar las variables óptimas de operación analizadas previamente.
- El análisis que se presenta en la variación de parámetros es un proceso muy importante porque permite la optimización de los procesos, por lo que Aspen Plus se convierte en una herramienta bastante útil y eficiente al analizar el comportamiento de los procesos ante diferentes condiciones de operación, sin embargo, es el ingeniero quien decide qué condiciones se aceptan o no de acuerdo con su criterio.
- Los resultados muestran el éxito de la destilación reactiva sin embargo para trabajos futuros se puede estudiar los factores de operación analizados en este trabajo junto con otros modelos termodinámicos con la finalidad de obtener un mayor ahorro energético, así también realizar el análisis económico y considerar la recirculación de la corriente de destilado la cual es rica en etanol.

- A continuación, se muestra el flowsheet y el balance de masa de la configuración final de CDR que contiene los parámetros adecuados de operación.



Compuesto (kmol/h)	Corriente			
	AL	ETOH	DEST	BOTT
SA	19.297	0	4.437 E-05	0.000
ETOH	32.976	43.369	37.601	0.058
MES	0	0	0.013	0.289
DES	0	0	0.629	18.363
DEE	0	0	0.197	0.000
H2O	0	0	38.487	0.000

## BIBLIOGRAFÍA

1. Sundmacher, K. y Kienle, A. (2003), Reactive distillation Status and Future Directions; Wiley-VCH. Magdeburg, Alemania.
2. Stein, E., Kienle, A. y Sundmacher, K. (2000), Chem. Eng.,68-72.
3. Baur, R. (2000), Modeling Reactive Distillation Dynamics, Tesis de Doctorado, Ingeniería Química, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Clarckson, N.Y., USA.
4. Seider, W.D., Seader, J.D. y Lewin, D.R (1999), Process Design Principles, Synthesis, Anaysis and Evaluation; John Wiley Sons, Inc., New York, USA.
5. Fair J.R. (1998). Design aspects for reactive distillation- columns for simultaneous reaction and separation need skilful planning. Chemical engineering (New York), 105(11), 158.
6. Carballo L. M. (1997). Unidades de Transformación Multifuncional: Un reto del futuro próximo en el desarrollo de la Ingeniería Química. Revista Ingeniería e Investigación. 36, 14-16.
7. DeGarmo J., Parulekar V. y Pinjala V. (1992). Considerer reactive distillation. Chemical engineering progress, 3, 43-50.
8. Taylor, R. y Krishna R. (2000). Modelling reactive distillation. Chemical engineering science, 55, 5183-5229.
9. Sneesby, M., Tade´, M., Datta, R., & Smith, T. (1997). ETBE Synthesis via Reactive Distillation. 2. Dynamic Simulation and Control Aspects. Industrial Engineering Chemical Research, 36, 1870-1881.
10. Stankiewicz, A. (2003). Reactive separations for process intensification: an industrial perspective. Chemical Engineering and Processing, 42, 137-144.
11. Steinigeweg, S., & Gmehling, J. (2002). n-Butyl Acetate Synthesis via Reactive Distillation: Thermodynamic Aspects, Reaction Kinetics, Pilot-Plant Experiments, and Simulation Studies. Industrial Engineering Chemical Research, 41(22), 5483–5490.
12. Kolah, A., Asthana, N., Vu, D., Lira, C., & Miller, D. (2008). Triethyl Citrate Synthesis by Reactive Distillation. Industrial Engineering Chemical Research, 47(4), 1017–1025.

13. Cruz Díaz, M., Buchaly, C., Kreis, P., Pérez Cisneros, E., Lobo Oehmichen, R., & Górak, A. (2012). Synthesis of n-propyl propionate in a pilot-plant reactive distillation column: Experimental study and simulation. *Computers and Chemical Engineering*, 39, 118-128.
14. Jie, H., Cui, X., Zhang, Y., Feng, T., Li, X., Lin, R., & Xu, L. (2016). Transesterification of Methyl Acetate with Isobutanol in a Reactive and Extractive Distillation Column with Ionic Liquid as Catalyst and Molecular Liquid as Entrainer. *Industrial Engineering Chemical Research*, 55, 404-419.
15. Sundmacher K. y Kienle A. (2002). *Reactive distillation. Status and Future directions*. Weinheim, Wiley- VCH Verlag GmbH & Co KGaA. 299p.
16. Seader, J., Henley, E., & Roper, D. (2011). *Separation Process Principles: chemical and biochemical operations*. (3 ed.). United States of America: Wiley.
17. Fair, J., & Bravo, J. (1990). Distillation Columns Containing Structured Packing. *Chemical Engineering Progress*, 86(1), 19-29.
18. Rocha, J., Bravo, J., & Fair, J. (1996). Distillation Columns Containig Structured Packings: A Comprehensive Model for Their Performance. 2. Mass-Transfer Model. *Industrial Engineering Chemical Research*, 35, 1660-1667.
19. Hoffmann, A., Noeres, C., & Górak, A. (2004). Scale-up of reactive distillation columns with catalytic packings. *Chemical Engineering and Processing*, 43, 383–395.
20. Buchanan, J. (1969). Pressure gradient and liquid holdup in irrigated packed towers. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 8(3), 502–511.
21. Brunazzi, E., Macías Salinas, R., & Viva, A. (2008). Calculation procedure for flooding in packed columns using a channel model. *Chemical Engineering Communications*, 196(3), 330-341.
22. Górak, A., Jaroszyński, M., & Kołodziej, A. (2006). Residence time distribution study for the catalytic packing MULTIPAK®. *Chemical Papers*, 60(6), 404-409.
23. Moritz, P., & Hasse, H. (1999). Fluid Dynamics in Reactive Distillation Packing Katapak®-S. *Chemical Engineering Science*, 54(10), 1367-1374.
24. Cohen, L., “Diseño y simulación de Procesos Químicos”, Segunda Ed. Algeciras-España, 2003.

25. Espinoza N. Ruth de las N y Ricci Z., Rita, “Estudio y Evaluación del Proceso de Alquilación de la Refinería Palito”, (Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Universidad Central de Venezuela, 2002).
26. Macuil R., Guadalupe, “Análisis del comportamiento de la Planta Combinada No.1 de la Refinería de Tula, Para el Manejo del Crudo (Maya)”, (Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 2007).
27. Fogler, H. “Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas”, Cuarta Edición, Pearson, 2008.
28. Ortega, E. (2019). <https://www.researchgate.net/publication/>. Obtenido de [https://www.researchgate.net/publication/335568355\\_What\\_is\\_Aspen\\_Plus](https://www.researchgate.net/publication/335568355_What_is_Aspen_Plus)
29. Jones, E.M., Jr. (1985) Contact structure for use in catalytic distillation, U.S. Patent 4536373
30. Carland, R.J. (1994) Fractionation tray for catalytic distillation, U.S. Patent 5,308,451
31. Asselineau, L., Mikitenko, P., Viltard, J.C., Zuliani, M. (1994) U.S. Patent 5368691: Reactive distillation process and apparatus for carrying it out
32. Nocca, J.L., J. Leonard, J.F. Gaillard, and P. Amigues (1989) Process for manufacturing a tertiary alkyl ether by reactive distillation, U.S. Patent 4847431
33. Nocca, J.L., Leonard, J., Gaillard, J.F., Amigues, P. (1991) U.S. Patent 5013407: Apparatus for reactive distillation
34. Marion, M.C., Viltard, J.C., Travers, P., Harter, I., Forestiere, A. (1998) U.S. Patent 5776320: Process and apparatus for reactive distillation with a particular distribution of liquid and vapour phases
35. Jones, E.M., Jr. (1992) Distillation column reactor, European Patent 0 402 019 A3
36. Fair, J.R., Steinmeyer, D.E., Penney, W.R. and Croker, B.B. (1997) Gas absorption and gas-liquid system design, Section 14 in Perry’s Chemical Engineers’ Handbook, D.W. Green and J.O. Maloney (editors), 7th Edition, McGraw-Hill, New York
37. Lockett, M.J. (1986) Distillation tray fundamentals, Cambridge University Press, Cambridge, UK.

38. Bravo, J.L., A. Pyhalathi and H. Jaervelin (1993) Investigations in a catalytic distillation pilot plant: Vapour/ liquid equilibrium, kinetics and mass transfer issues, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 2220 - 2225
39. Mohl, K.D., Kienle, A., Gilles, E.D., Rapmund, P., Sundmacher, K. and Hoffmann, U., (1999), Steady-state multiplicities in reactive distillation columns for the production of fuel ethers MTBE and TAME: theoretical analysis and experimental verification, *Chem. Eng. Sci.* 54, 1029-1043
40. Rapmund, P., Sundmacher, K. and Hoffmann, U., (1998), Multiple steady states in a reactive distillation column for the production of the fuel ether TAME part II: Experimental validation, *Chemical Engineering and Technology*, 21, 136 – 139.
41. Doherty, M.F. and G. Buzad (1992) Reactive Distillation by Design, *Chem. Eng. Res. & Design.*, Trans I.Chem.E., Part A, 70, 448-458
42. Roat, S.D., Downs, J.J., Vogel, E.F., and Doss, J.E. (1986) The integration of rigorous dynamic modeling and control system synthesis for distillation columns: an industrial approach, in *Chemical Process Control – CPC III*, Morari, M. and McAvoy, T.J. (Eds.) Elsevier, New York
43. Higler A.P., Taylor, R. and Krishna, R. (1999b) The influence of mass transfer and liquid mixing on the performance of reactive distillation tray column, *Chem. Eng. Sci.*, 54, 2873-2881
44. Meza, A. (2009). Desarrollo de un software de simulación para la integración de conocimientos en ingeniería química basado en el proceso de destilación reactiva. (Tesis de maestría en ingeniería química). Universidad central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
45. Kiss, AA. Nuevos procesos de destilación reactiva catalítica para una industria química sostenible. *Top Catal* 62, 1132-1148 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11244-018-1052-9>.
46. R. Schefflan, *Teach Yourself the Basics of Aspen Plus*, Wiley, Hoboken, NJ, USA, 2011.
47. J.D. Seader, E.J. Henley, *Separation process principles*, Wiley, 2006.

48. Q. Smejkal, M. Šoóš, Comparison of computer simulation of reactive distillation using ASPEN PLUS and HYSYS software, *Chem. Eng. Process.* 41 (2002) 413–418. doi:10.1016/S0255-2701(01)00160-X.
49. B. Yang, J. Wu, G. Zhao, H. Wang, S. Lu, Multiplicity analysis in reactive distillation column using ASPEN PLUS, *Chinese J. Chem. Eng.* 14 (2006) 301–308. doi:10.1016/S1004-9541(06)60075-X
50. Barrón, M. (2017). Construcción y caracterización de un empaque estructurado catalítico tipo KATAPAK-SP-11 para la columna de destilación reactiva escala laboratorio instalada en la nave 1000. (Tesis de licenciatura en ingeniería química). Universidad Nacional Autónoma de México, Cuautitlán Izcalli, México.
51. Villa, C., et al., Solvent-free reactions as green chemistry procedures for the synthesis of cosmetic fatty esters. *Green Chemistry*, 2003. 5(5): p. 623-626.
52. Griffin, Rodger W. 1981. *Química orgánica y moderna*. Editorial Reverté
53. <https://koch-glitsch.com>
54. <https://www.sulzer.com/en>

## APÉNDICE A

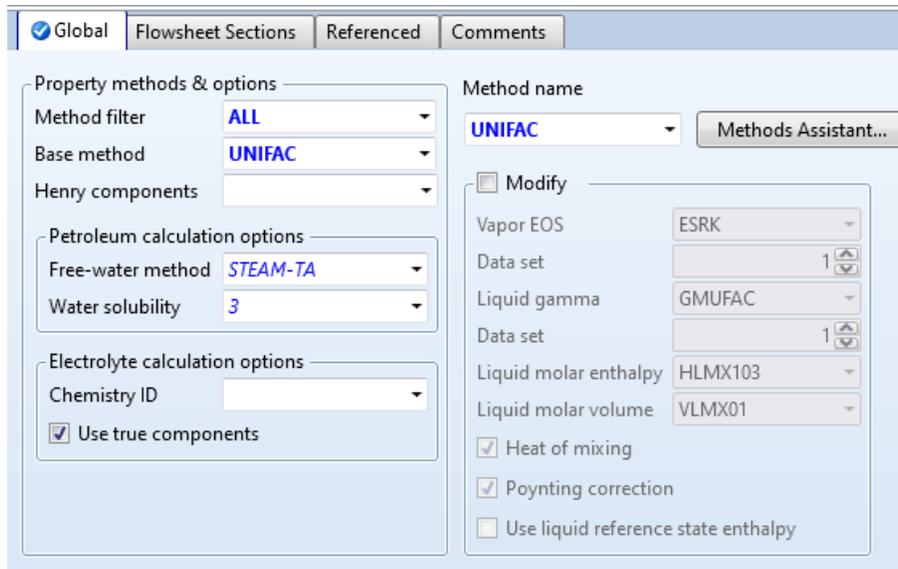
### Metodología de la simulación del proceso de producción de succinato de dietilo a nivel industrial.

Para comenzar con la simulación se requiere declarar los componentes o sustancias que están involucrados el proceso tecnológico. Los mismos pueden identificarse como componentes tradicionales, electrolíticos, hipotéticos u otros. En el presente trabajo se declaran componentes tradicionales. Se seleccionan los componentes mediante la ventana Properties>>Components>>Specifications, se agregan los compuestos de ácido succínico, etanol, succinato de etilo, agua, succinato de dietilo y dietiléter. Los mismos se muestran en la Figura 47.

Component ID	Type	Component name	Alias
SA	Conventional	SUCCINIC-ACID	C4H6O4-2
ETOH	Conventional	ETHANOL	C2H6O-2
MES	Conventional	MONOETHYL-SUCCINATE	C6H10O4-N15
DES	Conventional	DIETHYL-SUCCINATE	C8H14O4
DEE	Conventional	DIETHYL-ETHER	C4H10O-5
H2O	Conventional	WATER	H2O

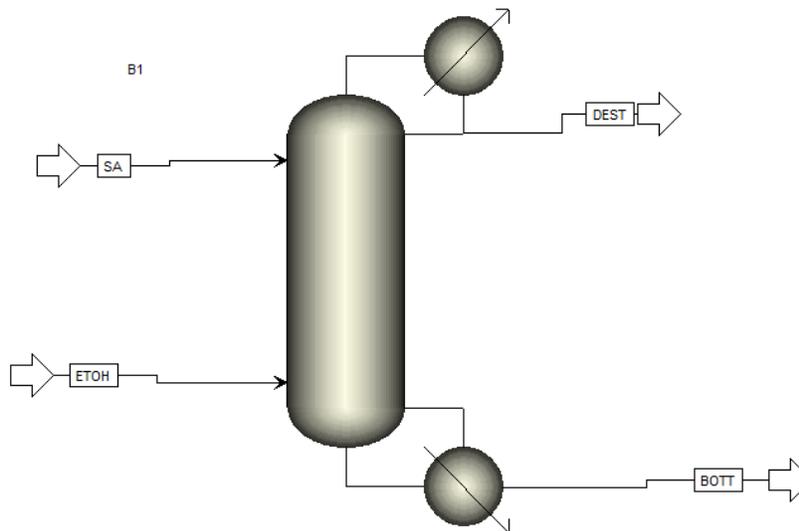
**Figura 47:** Introducción de los reactivos y productos del proceso.

En la pestaña Methods>>Specifications se elige el método termodinámico a usar, se opta por usar un método químico y como método base la ecuación UNIFAC como se muestra en la Figura 48.



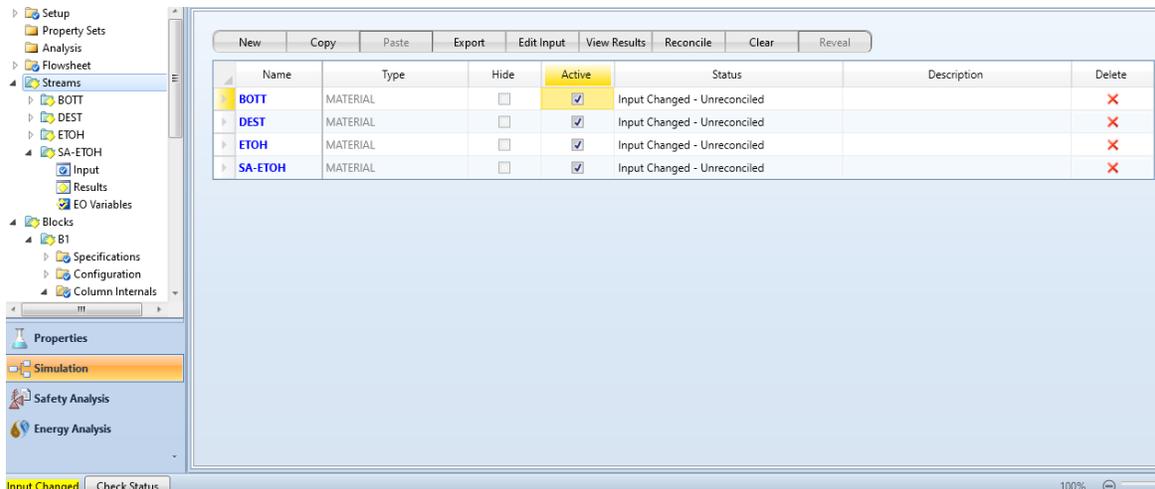
**Figura 48:** Elección del método termodinámico a aplicar en el proceso.

Se construye el diagrama de proceso usando el siguiente equipo: Columna de destilación reactiva, además se nombran sus corrientes de entrada y salida. Ver Figura 49.



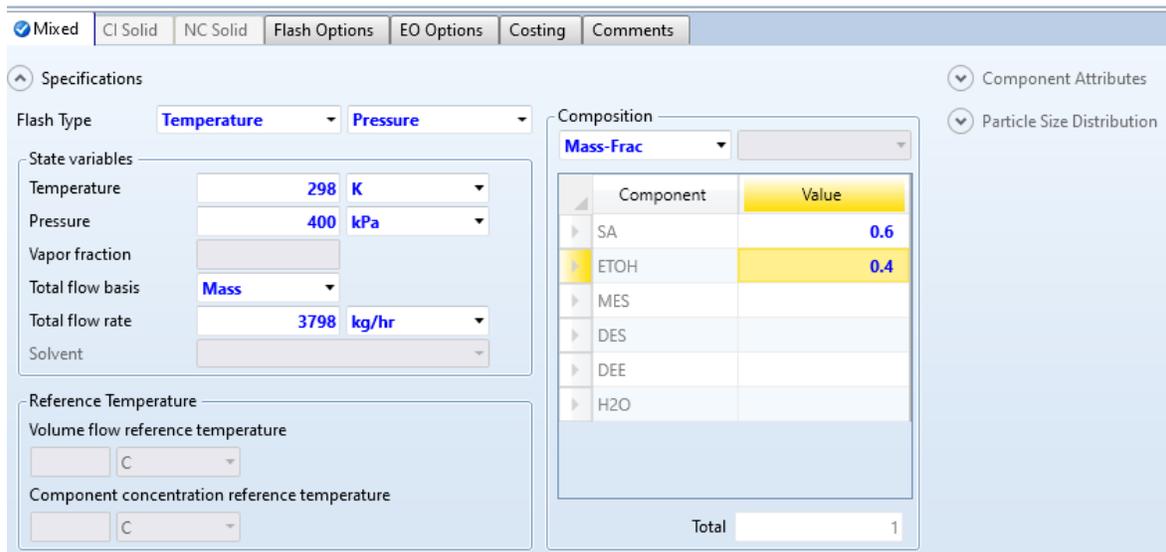
**Figura 49:** Diseño del diagrama del equipo de proceso simulado.

En la pestaña Streams se observan las subcarpetas de las corrientes de la columna de destilación reactiva como se muestra en la Figura 50.



**Figura 50:** Ubicación de la carpeta de las corrientes de la columna de destilación reactiva.

Se ingresan los valores de temperatura (298 K), presión de (400 Kpa) y un flujo de 52.273 kmol/h (3798 kg/h) y una composición de 0.60 de SA en fracción masa de la mezcla SA-ETOH a la columna de destilación reactiva como se observa en la Figura 51.



**Figura 51:** Configuración de la corriente de entrada de SA-ETOH.

Se incorporan los valores de temperatura (353 K), presión de (400 Kpa) y un flujo de 43.369 kmol/h de la alimentación ETOH a la columna de destilación reactiva como se observa en la Figura 52.

Specifications

Flash Type: Temperature Pressure

State variables

Temperature: 353 K

Pressure: 400 kPa

Vapor fraction: [ ]

Total flow basis: Mole

Total flow rate: 43.3697 kmol/hr

Solvent: [ ]

Reference Temperature

Volume flow reference temperature: C

Component concentration reference temperature: C

Composition

Mole-Flow kmol/hr

Component	Value
SA	
ETOH	43.3697
MES	
DES	
DEE	
H2O	
Total	43.3697

**Figura 52:** Configuración de la corriente de entrada de ETOH.

Como siguiente paso, se establecen los parámetros de funcionamiento de la columna de destilación reactiva, para esto, se usaron los siguientes datos: Número de etapas (12), etapas de alimentación (3 y 10), relación de reflujo (0.001), por último, se establece la presión del condensador (310 kpa).

Configuration Streams Pressure Condenser Reboiler 3-Phase Comments

Setup options

Calculation type: Equilibrium

Number of stages: 12 Stage Wizard

Condenser: Total

Reboiler: Kettle

Valid phases: Vapor-Liquid

Convergence: Strongly non-ideal liquid

Operating specifications

Reflux ratio: 0.001 Mass

Bottoms rate: 1335 kg/hr Mass

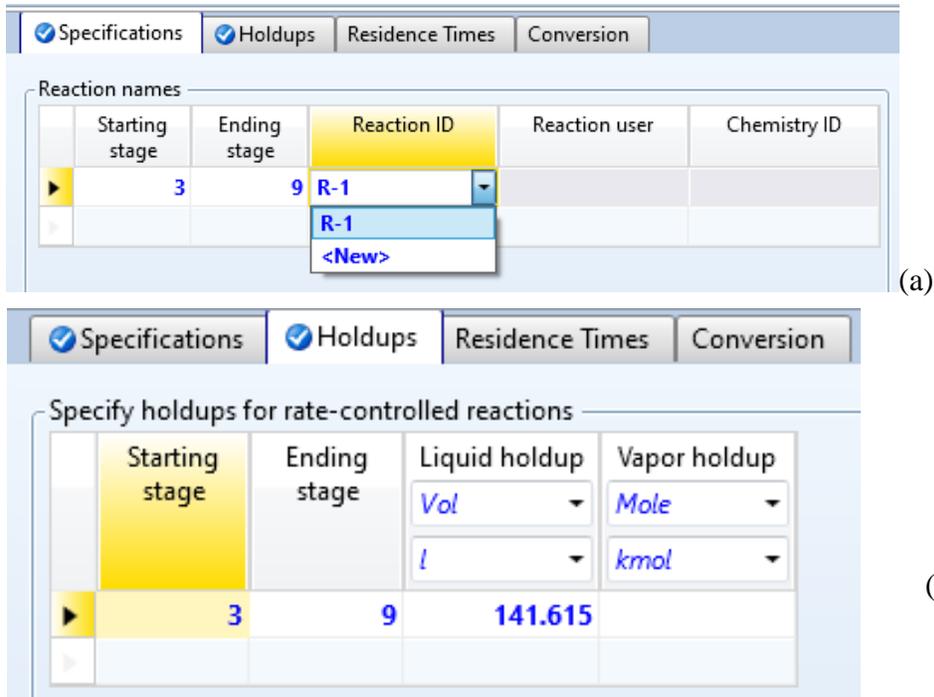
Free water reflux ratio: 0 Feed Basis

Design and specify column internals

**Figura 52:** Configuración de las especificaciones de la columna de destilación reactiva.

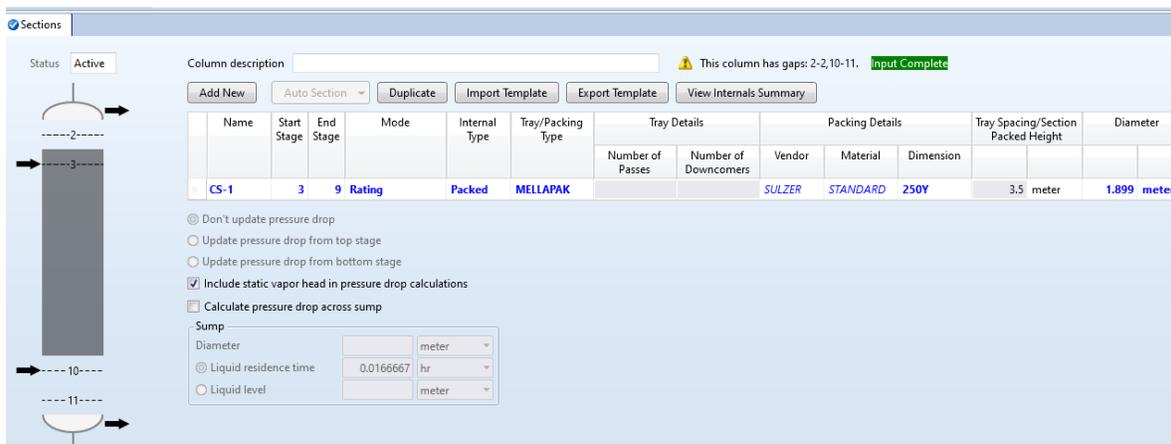
En la pestaña Specifications >>Reactions se ingresan las etapas inicial y final en las que ocurre la reacción y se selecciona la reacción R-1 como se observa en la Figura 53 (a). Al

hacer clic en la pestaña de la página holdups se abre la ventana que se muestra en la Figura 53 (b) en la que se ingresan las cantidades de líquido retenido en cada una de las bandejas reactivas.



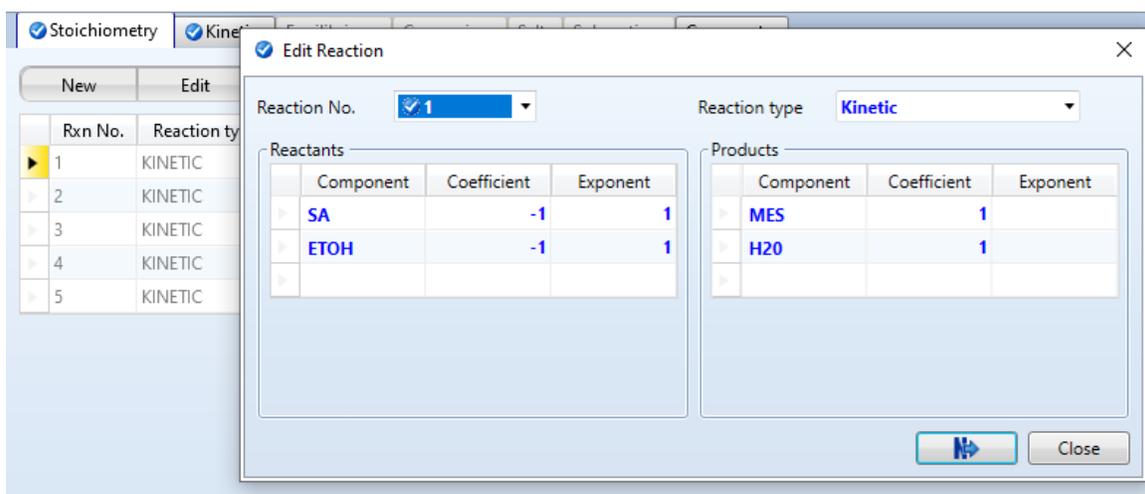
**Figura 53:** (a) Especificación de las bandejas reactivas. (b) Cantidad de líquido retenido por etapa.

También se determinan los datos de las etapas reactivas de la columna, así como el tipo de empaque y diámetro de la columna.



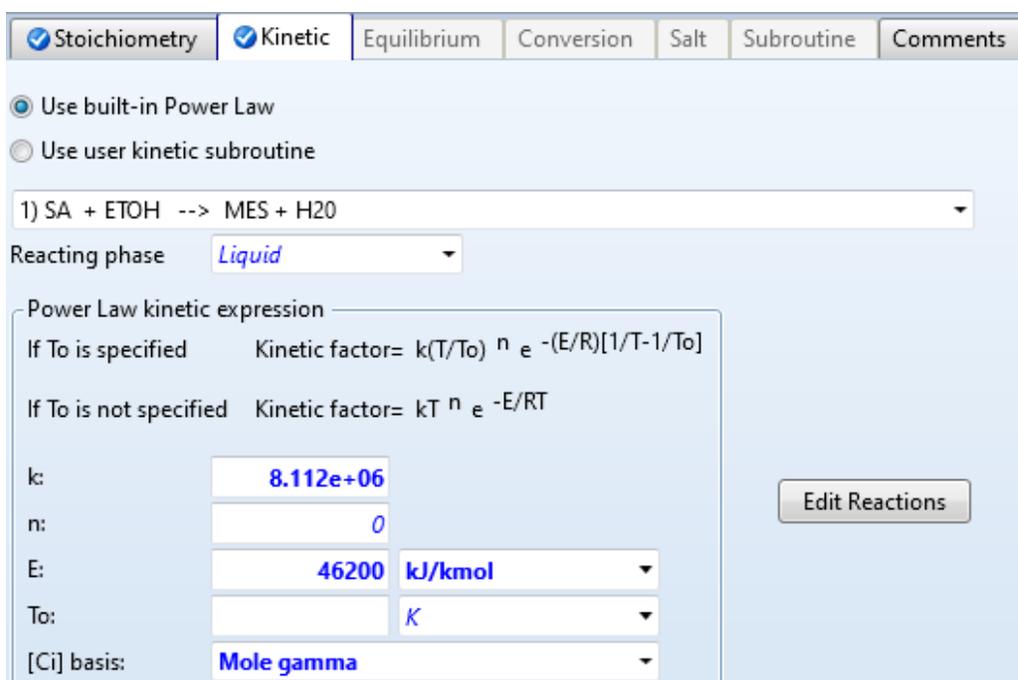
**Figura 54:** Datos de los componentes internos de la columna de destilación reactiva.

Se incorporan las reacciones a emplearse en el proceso, se usa la pestaña Reactions donde se nombra a la reacción como R-2, después de esto se especifican los reactivos y los productos de las reacciones además de la estequiometria y el tipo de reacción (Power Law) para lo cual se determinan los valores de la reacción



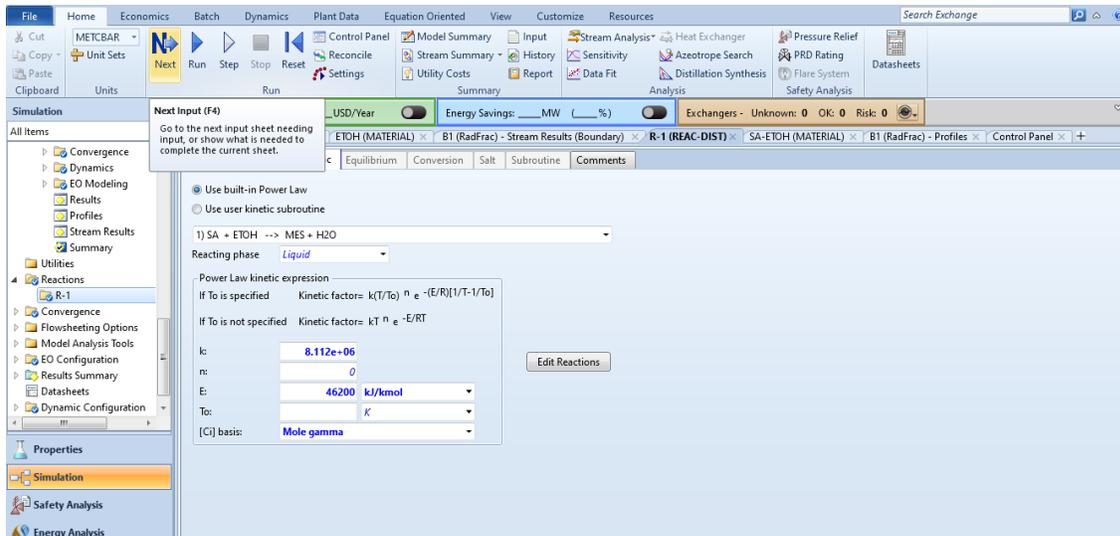
**Figura 55:** Datos de las reacciones presentes en el proceso.

La reacción se establece como cinética, por lo tanto, se especifican los parámetros cinéticos como como constantes pre exponenciales y energías de activación de reacciones hacia adelante y hacia atrás como se observa en la Figura 56.



**Figura 56:** Datos cinéticos de las reacciones químicas.

Como último paso se procede a correr la simulación dando clic en NEXT, como se observa en la Figura 57.



**Figura 57:** Corrida de la simulación.

# APÉNDICE B

## Simulación de una columna de destilación reactiva para la producción de succinato de dietilo

J.M. San Martín Santiago<sup>1</sup>, A. M. A. Romero Pérez<sup>1</sup>, F.V. Caballero Domínguez<sup>1\*</sup>, A. Díaz Medina<sup>2</sup>, J. A. Granados Olvera<sup>3</sup>,

<sup>1</sup>Carrera de Ingeniería Química, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza C. II UNAM, Batalla 5 de mayo s/n, Col. Ejército de Oriente, C.P. 09320, Iztapalapa CDMX, México.

<sup>2</sup>División de Ing. Química y Bioquímica Tecnológico de Estudios Superiores Ecatepec, Av. Tecnológico s/n Col. Valle de Anáhuac C.P. 55210, Ecatepec de Morelos, EDOMEX, México.

<sup>3</sup>División Académica de Ciencias de la Sustentabilidad, Universidad Tecnológica Fidel Velázquez, Avenida Emiliano Zapata S/N, El Trafico, 54400 Villa Nicolás Romero, México.

\*xymox@unam.mx

**Área de participación:** Ingeniería Química

### Resumen

Uno de los productos básicos más prometedores de la industria química es el succinato de dietilo (DES), la síntesis tradicional de este producto básico se lleva a cabo a través de la esterificación de ácido succínico con etanol deshidratado. El producto en cuestión es un solvente verde y puede sustituir en muchos usos al cloruro de metileno, un compuesto muy tóxico. Aunque la reacción que lo caracteriza es de equilibrio, su procesamiento en una columna de destilación reactiva (CDR) es una alternativa prometedora. En el presente trabajo se realizó un análisis a partir de simulaciones de una CDR donde el rendimiento y las condiciones de operación fueron establecidas. Esta propuesta se comparó con una configuración alternativa que considera un pre-reactor antes de la alimentación a la CDR y desde el punto de vista del rendimiento la producción de DES se ve favorecida.

**Palabras clave:** ácido succínico, esterificación, succinato de dietilo, destilación reactiva.

### Abstract

One of the most promising commodities in the chemical industry is diethyl succinate (DES), the traditional synthesis of this commodity is carried out through the esterification of succinic acid with dehydrated ethanol. The product in question is a green solvent and can substitute in many uses for methylene chloride, a very toxic compound. Although the reaction that characterizes it is equilibrium, its processing in a reactive distillation column (CDR) is a promising alternative. In the present work, an analysis was carried out from simulations of a CDR where the performance and operating conditions were established. This proposal was compared with an alternative configuration that considers a pre-reactor before feeding to the CDR and from the point of view of performance the production of DES is favored.

**Key words:** Succinic acid, Esterification, Diethyl succinate, Reactive distillation.

## Introducción

El succinato de dietilo, también conocido como butanodioato de dietilo, pertenece a la clase de compuestos orgánicos conocidos como ésteres de ácidos grasos. El succinato de dietilo se puede usar como aditivo sintético para perfumes y productos alimenticios, como solvente en la preparación de esencia de bayas y especias de tipo de fruta, también se puede usar como síntesis orgánica y productos intermedios medicinales y líquido estacionario cromatográfico en fase gaseosa, uso generalizado en industrias como alimentos, especias, industria química de uso diario, medicina, revestimiento, caucho, plásticos. Así mismo, el succinato de dietilo también tiene el efecto de antibiótico, agente antiulceroso, desintoxicación, centro principal de inhibición.

Además de las aplicaciones potenciales del succinato de dietilo mencionadas anteriormente, los ésteres de succinato son excelentes compuestos oxigenados para combustibles. Por ejemplo, la incorporación de succinato de dietilo en diesel da como resultado una reducción en las emisiones de partículas dependiendo del grado del combustible. El succinato de dietilo es completamente miscible con diésel y no requiere codisolventes ni aditivos adicionales.

En la actualidad los diésteres succinatos tienen potencial para la producción de base biológica debido al auge de la tecnología sustentable, por lo que es necesario mejorar las condiciones de operación de los procesos de producción de estos compuestos.

Una de las alternativas más prometedoras es la conversión directa del ácido succínico en ésteres mediante destilación reactiva. Este proceso ha mostrado ventajas notables en aplicaciones similares (es decir, producción de acetatos, lactato de etilo, ácidos grasos, etc.) al reducir los costos de procesamiento y podría proporcionar ésteres como productos intermedios para la síntesis de otras sustancias químicas a partir del ácido succínico.

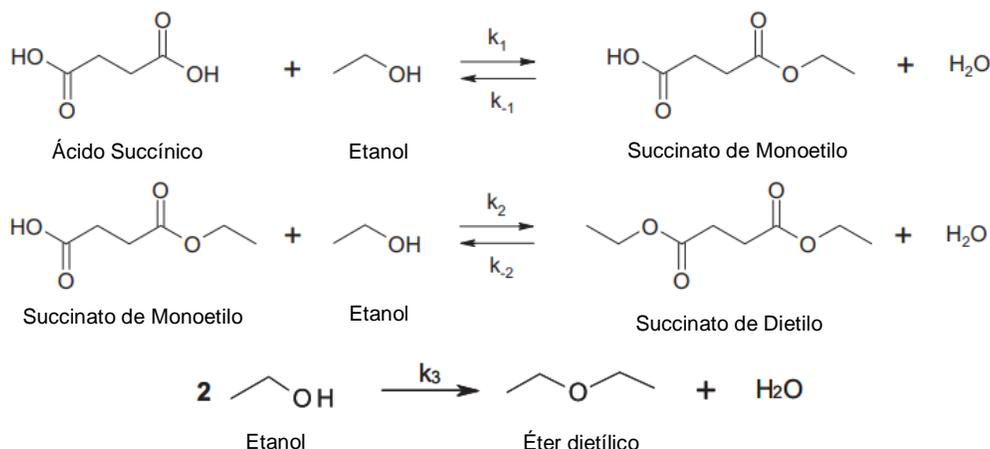
Kolah y otros (2008) analizaron la velocidad de formación de cada especie en la esterificación del ácido succínico en presencia del catalizador Amberlyst 15. Kolah y otros (2010) analizaron la velocidad de formación de cada especie en la esterificación del ácido succínico en presencia del catalizador Amberlyst 70. De estas dos investigaciones se obtuvieron los datos cinéticos que se ocupan en este trabajo.

Álvaro Orjuela y otros (2012) describe la producción continua de succinato de dietilo a partir de ácido succínico y etanol en una columna de destilación reactiva de presión elevada de 6 m de altura. Así también hace una comparación entre los resultados obtenidos en planta piloto y simulaciones en Aspen Plus de la destilación reactiva. Este trabajo se ocupó como referencia para realizar esta investigación y analizar diferentes condiciones de operación de la destilación reactiva.

Debido a un amplio uso del succinato de dietilo en una gran cantidad de industrias se busca aumentar la producción continua de esta sustancia, minimizando el consumo energético y la producción de residuos a través de la intensificación de procesos simultáneos reacción-separación. Puesto que la reacción entre el etanol y ácido succínico es reversible, se pueden integrar los procesos de reacción-separación en una columna de Destilación Reactiva (DR).

## Metodología

La esterificación con etanol (EtOH) procede a través de un esquema de reacción en serie (Fig.1), con succinato de monoetilo (MES) como intermedio y succinato de dietilo (DES) como producto final. Dependiendo de la temperatura de reacción, también se produce la deshidratación de EtOH para formar éter dietílico (DEE).



**Figura 1. Esterificación de ácido succínico con etanol.**

Las expresiones de tasa de reacción para el primer y segundo paso de la esterificación y también para la formación de DEE se presentan en Ecs. (1), (2), (3).

$$r_1 = W_{cat} \rho_{liq} k_{01} \exp\left(\frac{-E_{a1}}{RT}\right) \left[ (x_{SA} \gamma_{SA})(x_{EtOH} \gamma_{EtOH}) - \frac{(x_{MES} \gamma_{MES})(x_{H_2O} \gamma_{H_2O})}{K_{a,1}} \right] \quad (1)$$

$$r_2 = W_{cat} \rho_{liq} k_{02} \exp\left(\frac{-E_{a2}}{RT}\right) \left[ (x_{MES} \gamma_{MES})(x_{EtOH} \gamma_{EtOH}) - \frac{(x_{DES} \gamma_{DES})(x_{H_2O} \gamma_{H_2O})}{K_{a,2}} \right] \quad (2)$$

$$r_3 = W_{cat} \rho_{liq} k_{03} \exp\left(\frac{-E_{a3}}{RT}\right) [(x_{EtOH} \gamma_{EtOH})^2] \quad (3)$$

En las Ecs. (1) - (3),  $k_{0m}$  y  $E_{am}$  son el factor preexponencial y la energía de activación de la reacción directa  $m$  ( $m=1\dots3$ ). La constante de equilibrio de la reacción  $m$  es la relación entre las constantes de velocidad directa e inversa.  $x_i$  y  $\gamma_i$  son la fracción molar y el coeficiente de actividad del componente  $i$  en la fase líquida.  $W_{cat}$  es la carga de masa de catalizador por unidad de masa de líquido y  $\rho_{liq}$  es la densidad de la solución reactiva. El modelo cinético anterior para Amberlyst 70® se utiliza para modelar la reacción en las etapas reactivas de la columna de destilación. La lista completa de parámetros cinéticos que se utilizaron en las simulaciones se presenta en la Tabla 1. El

catalizador Amberlyst 70® se utiliza en la columna de destilación reactiva mientras que el Amberlyst 15® se incluye en el prereactor.

**Tabla 1. Parámetros cinéticos basados en actividades utilizados en simulaciones.**

Parámetro	Amberlyst 70®	Amberlyst 15®
$K_{01}$ (kmol/kg <sub>cat</sub> ) (1/s)	$1.04 \times 10^4$	$5.17 \times 10^3$
$E_{a1}$ (KJ/kmol/K)	46,200	46,900
$K_{a1}$	48.9	48.9
$K_{02}$ (kmol/kg <sub>cat</sub> ) (1/s)	$2.11 \times 10^3$	$7.0 \times 10^4$
$E_{a2}$ (KJ/kmol/K)	46,600	61,400
$K_{a2}$	10.14	10.14
$K_{03}$ (kmol/kg <sub>cat</sub> ) (1/s)	$4.99 \times 10^4$	$8.06 \times 10^4$
$E_{a3}$ (KJ/kmol/K)	85,400	86,900

La concentración volumétrica del catalizador para cada etapa reactiva se calcula a partir de la retención volumétrica ( $h = 0,1 \text{ m}^3\text{Liq}/\text{m}^3\text{col}$ ) y la carga del catalizador (o densidad de embalaje del catalizador en la columna  $\rho_{\text{cat}} = 78 \text{ kilogramoscat}/\text{m}^3\text{col}$ ) como se muestra en la Ec. (4).

$$C_{\text{cat}} = \frac{\rho_{\text{cat}}}{h} \quad (4)$$

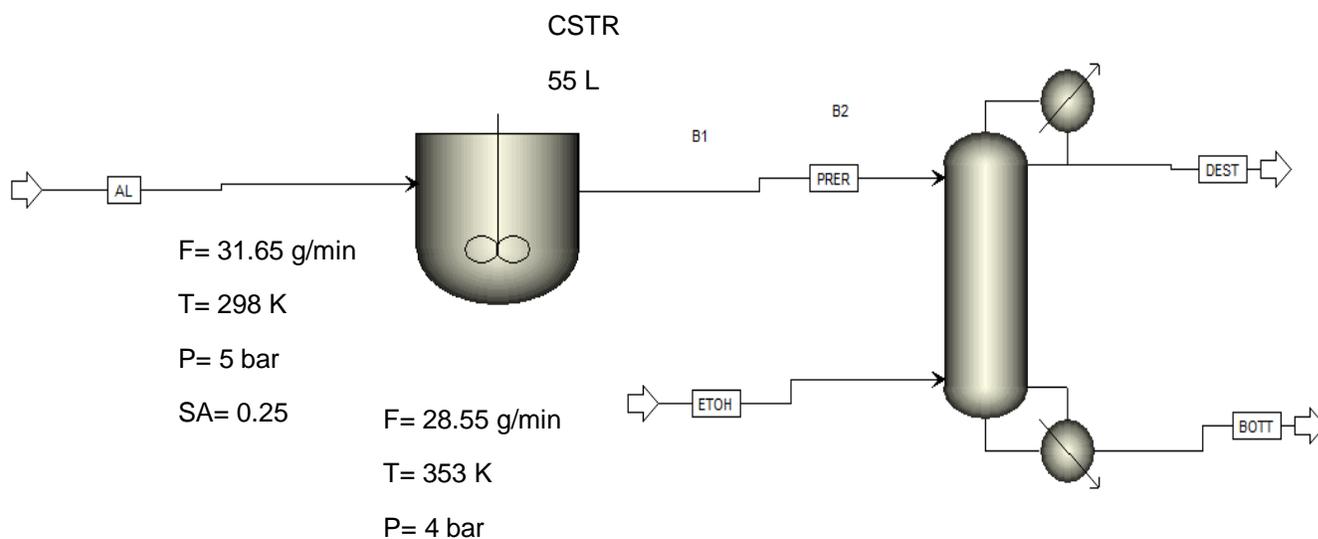
La concentración de catalizadores ( $C_{\text{cat}}$ ) se multiplica con las Ecs. (1), (2), (3) y los resultados se utilizaron como factores pre exponenciales tipo-cinética en formatos de entrada de Aspen Plus®.

#### Datos para la simulación.

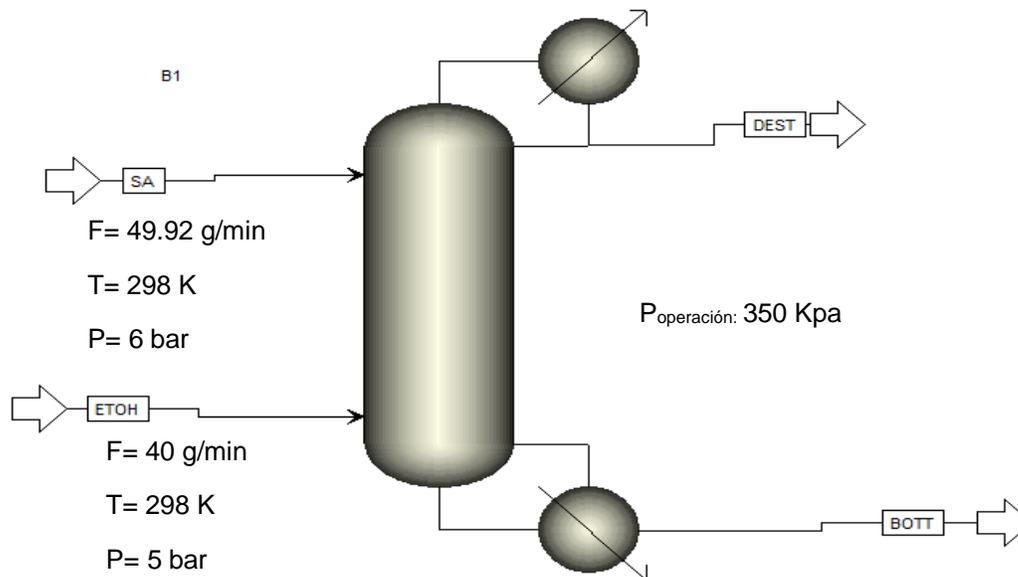
La simulación de las configuraciones (ver figuras 2 y 3 donde se agregaron los respectivos flujos y composiciones de alimentación) se realizaron con el modelo riguroso RADFRAC del simulador comercial Aspen Plus®, considerando modelo de equilibrio (equilibrio de fases y químico en cada etapa) y una caída de presión de 0.07 kPa por etapa. Los parámetros utilizados para la simulación de los experimentos de la planta piloto se resumen en la tabla 2 y fueron obtenidos de Orjuela et. al (2012), así mismo, se usaron las dimensiones de la columna de destilación (4.9 de altura y 5.1 cm de DI) así como los flujos de alimentación que también fueron tomados del trabajo de Orjuela con propósito de una comparación final.

**Tabla 2. Parámetros utilizados en la simulación de la columna de destilación reactiva.**

Parámetro	Valores
Número total de etapas (N).	12
HETP- Altura equivalente a la placa teórica (m)	0.5
<b>Etapas reactivas</b>	
Catalíticas (3-9)	7
No catalíticas (10-12)	3
<b>Etapas de alimentación</b>	
Alimentación de SA-ETOH	Etapa 3.
Alimentación de ETOH	En la etapa 10.
Caída de presión de columna por etapa (kPa)	0.07
Relación de reflujo	0.001
Eficiencia de la etapa murphree (etapas 2 a 11)	0.5
Retención líquida (cm <sup>3</sup> ) (etapas 2 a N-1) (10% vol)	98.2
Reboiler holdup (centímetro <sup>3</sup> )	1500
<b>Etapa de eliminación del producto</b>	
Arriba	1
Fondo	12
Densidad del catalizador ( $\rho_{cat}$ ) kg <sub>cat</sub> /m <sup>3</sup> <sub>col</sub>	78



**Figura 2. Esquema de la producción de succinato de di etilo utilizando un pre reactor y columna de destilación reactiva (Configuración 1).**



**Figura 3. Esquema para la producción de succinato de dietilo utilizando solo una columna de destilación reactiva (Configuración 2).**

### Resultados y discusión

La elección del número de etapa alimentación de la mezcla pre reaccionada de la configuración 1 (Figura 3) se determinó después de analizar el diagrama ternario, pues debido a las densidades del etanol, MES y DES de 789, 1141 y 1040 kg/m<sup>3</sup> respectivamente, se evaluó una posible separación de fases pues, originalmente se consideró la decantación de la fase alcohólica y la fase rica en éster. Sin embargo, al realizar el diagrama ternario MES-ETOH-AGUA mediante el modelo termodinámico UNIFAC se observó que el punto de composición se ubicó en la zona donde existe una sola fase, por lo que se descartó el uso de un decantador.

Es importante mencionar que, de los distintos modelos termodinámicos con que cuenta Aspen Plus®, sólo con el modelo termodinámico UNIFAC se generó el diagrama ternario. Así también es necesario comentar que el porcentaje de DES y MES se consideró como un solo componente utilizando la suma de sus composiciones para obtener la composición en el efluente del pre reactor (ver el punto en la figura 4). Cabe destacar que UNIFAC solo se empleó para el diagrama ternario en contraste con las simulaciones de la configuración de producción de succinato de di etilo donde se utilizó el modelo termodinámico NRTL-HOC.

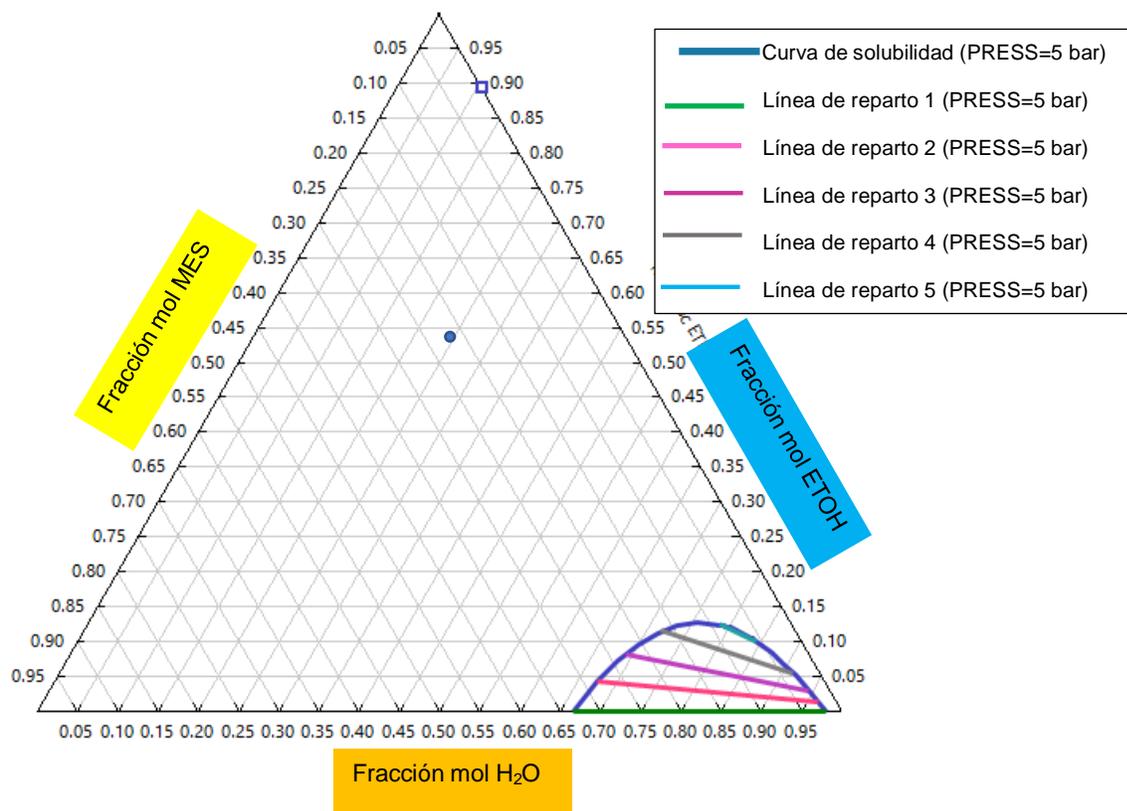


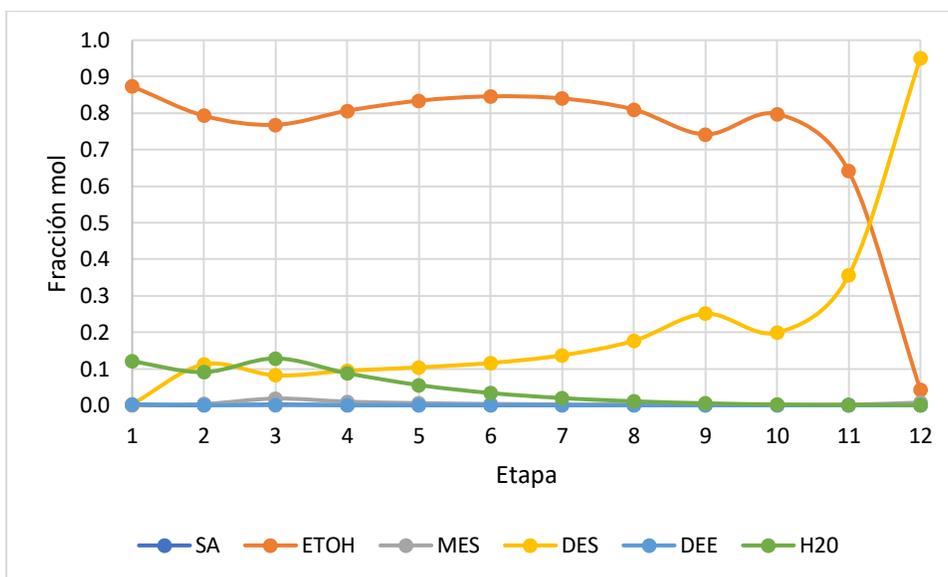
Figura 4. Diagrama ternario de Agua-Etanol-Succinato de Monoetilo.

En la Tabla 3 se observa los resultados de la simulación de producción de succinato de dietilo utilizando el pre reactor y en seguida la columna de destilación reactiva, como se logra visualizar en la figura 5 la composición del DES obtenido en los fondos es de 0.94 en fracción molar (ver línea amarilla que identifica al DES)

Tabla 3. Flujos molares obtenidas en la simulación del pre reactor y la CDR.

Compuesto (mol/min)	Corriente				
	AL	PRER	ETOH	DEST	BOTT
SA	0.067	0.012	0	5.398E-09	6.191E-07
ETOH	0.515	0.431	0.619	0.991	0.002
MES	0	0.025	0	9.068E-06	0.0005
DES	0	0.029	0	0.003	<b>0.063</b>
DEE	0	0.0001	0	0.003	2.199E-07
H2O	0	0.083	0	0.136	3.3730E-06

Puede apreciarse que en el pre reactor se produce solo 0.063 mol/min de DES y es ingresado a la columna, en la etapa 3, al revisar la figura 5 línea amarilla correspondiente al DES. La reacción reversible (ver Figura 1 segunda reacción) toma el dominio hasta observarse un incremento de la etapa 5 a la etapa 9 después nuevamente la reacción reversible toma un pequeño dominio, pero el incremento de la concentración en las etapas 10-12 permite un adecuado rendimiento. Aunque estas etapas finales son de separación.



**Figura 5. Perfil de composiciones de la columna de destilación reactiva (configuración 1).**

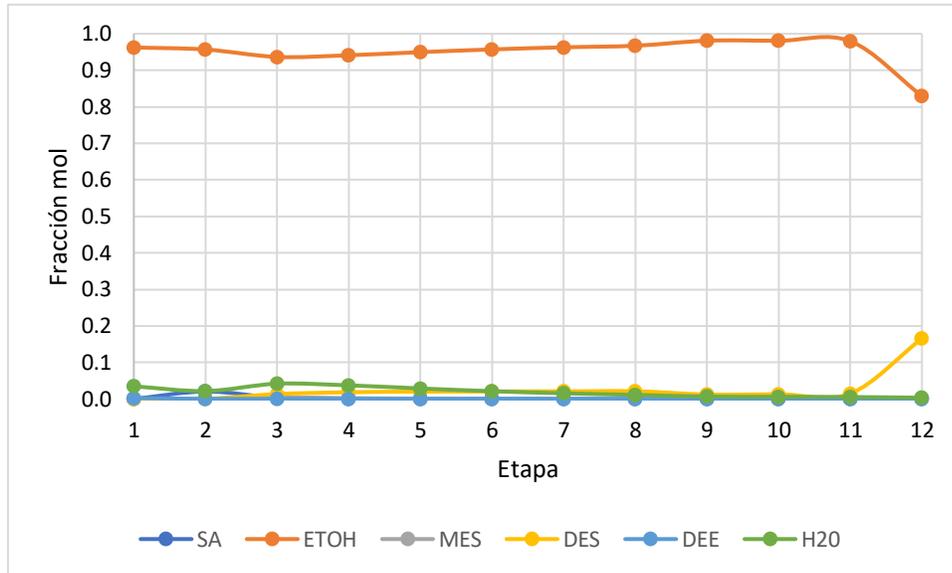
Evaluando el comportamiento del Etanol (ver líneas naranjas figura 5 y 6), se visualiza un enriquecimiento lento del etanol en la configuración 1 y en la configuración 2 el exceso de etanol se mantiene en todas las etapas.

En la Tabla 4 se registran los resultados de la simulación de producción de succinato de di etilo utilizando como equipo de proceso sólo una columna de destilación reactiva, como se logra visualizar en la figura 6 la composición del DES obtenido en los fondos es de 0.1659 en fracción molar.

Al comparar los resultados de ambas configuraciones de producción de succinato de di etilo, se logra observar un mejor porcentaje de pureza del producto al utilizar solo la Configuración 1 que incluye un pre reactor y una columna de destilación reactiva.

**Tabla 4. Flujos molares obtenidos en la simulación de la CDR.**

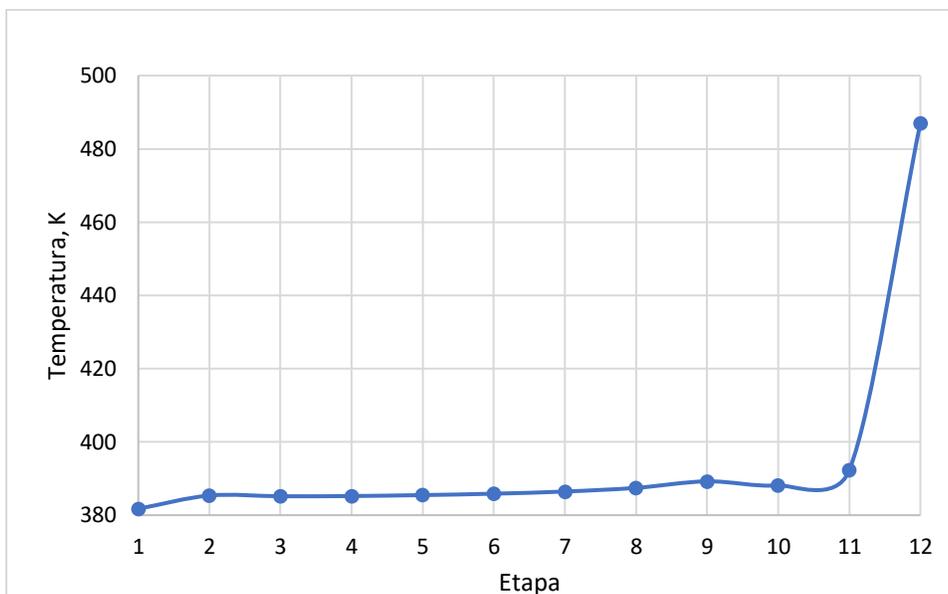
Compuesto (mol/min)	Corriente			
	SA	ETOH	DEST	BOTT
SA	0.028	0	1.325E-07	5.216E-07
ETOH	1.0109	0.868	1.676	0.137
MES	0	0	2.567E-06	0.000
DES	0	0	0.000	<b>0.027</b>
DEE	0	0	0.004	3.612E-07
H2O	0	0	0.060	0.000



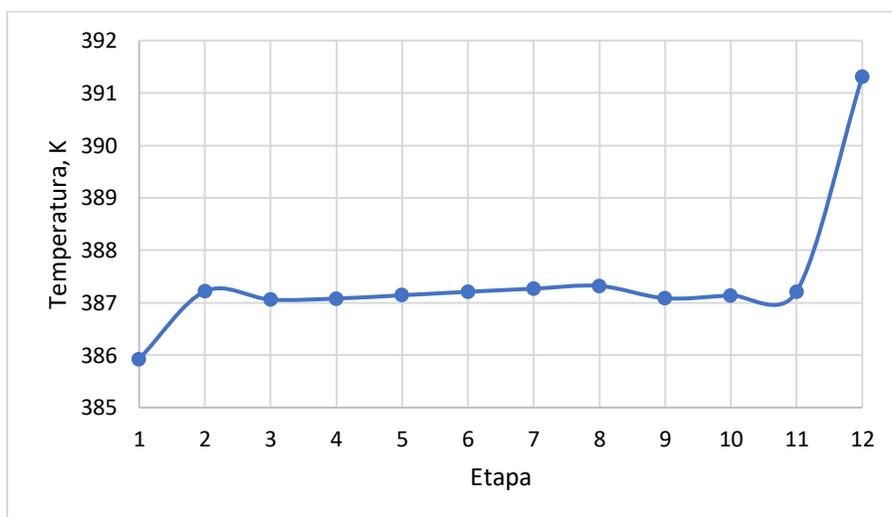
**Figura 6. Perfil de composiciones de la columna de destilación reactiva (configuración 2).**

De acuerdo con las características del catalizador Amberlyst 70®, la temperatura de la zona reactiva no debe sobrepasar la temperatura de 420 K, ya que se dañaría este empaque catalítico, por lo que en la Figura 7 se muestra el perfil de temperaturas de la CDR al usar la configuración 1, donde se observa que en la etapa 9 tiene una temperatura de 390 K. Así mismo debemos recordar que la etapa 12 es el rehervidor en esta etapa no hay catalizador así que este material se mantiene estable.

Así mismo, en la Figura 8 se muestra el perfil de temperaturas de la CDR al usar la configuración 2, donde se observa que en la última etapa reactiva tiene una temperatura de 392 K, por lo que cualquiera de las dos configuraciones es apto para ser utilizarse ya que no sobrepasan la temperatura máxima permitida.



**Figura 7. Perfil de temperaturas de la columna de destilación reactiva (configuración 1).**



**Figura 8. Perfil de temperaturas de la columna de destilación reactiva (configuración 2).**

### Trabajo a futuro

Los resultados muestran el éxito del uso de la destilación reactiva en ambos procesos. Aunque es claro que el pre reactor contribuye a una mayor calidad de producción. Sin embargo, la manipulación de variables como: relación masa ácido succínico/etanol, relación masa entre las dos corrientes de alimentación y presión de operación del equipo, fueron factores considerados. Sin embargo, se requiere realizar un conjunto de simulaciones que considere estos factores y el uso de otros modelos termodinámicos y serán analizados en trabajos futuros que permitan conseguir un ahorro energético mayor. Asimismo, el análisis económico debe realizarse, así como considerar la recirculación del exceso del EtOH.

## Conclusiones

Se realizaron, analizaron y compararon las simulaciones de las dos configuraciones de proceso de producción de succinato de di etilo. En este primer análisis la propuesta favorece la configuración 1. Sin embargo, se deben considerar mejoras en la alimentación del ácido succínico y evaluar la separación del DES, el análisis de las condiciones sugiere que separar el DES y alimentarlo cercano a los fondos le permitiría dirigirse en mayor cantidad al rehedidor y evitar que la reacción de reversibilidad afecte pues en los resultados presentados en este trabajo son notorias.

## Agradecimientos

Francisco Vidal Caballero Dominguez, agradece a la coordinación de tecnologías para la educación h@bitat puma (UNAM) por los cursos otorgados además del espacio para la creación de un aula virtual de Investigación. Finalmente, el trabajo fue realizado con el apoyo del Programa UNAM-DEGAPA-PAPIME PE111820.

## Referencias

- [1] A. Kolah, N. Asthana, D. Vu, C.T. Lira, D.J. Miller, Reaction kinetics for the heterogeneously catalyzed esterification of succinic acid with ethanol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (15) (2008) 5313–5317
- [2] A. Kolah, A. Orjuela, N. Hanna, C.T. Lira, D.J. Miller, Reactive Distillation for the Biorefinery: Pilot Plant Synthesis Of Succinic Acid Esters, 10AIChE – 2010 AIChE Spring Meeting and 6th Global Congress on Process Safety, Mar 21–25, San Antonio, TX, USA, 2010.
- [3] A. Orjuela, A. Yanez, D. Vu, D. Bernard-Brunel, D.J. Miller, C.T. Lira, Phase equilibria for reactive distillation of diethyl succinate: Part I. System diethyl succinate + ethanol + water, *Fluid Phase Equilibr.* 290 (1–2) (2010) 63–67
- [4] A. Orjuela, A. Yanez, J.Evans, D.J.Miller, C.T. Lira, Phase equilibria in binary mixtures with monoethyl succinate, *Fluid Phase Equilibr.* 309 (2011) 121-127.
- [5] A. Kolah, A. Orjuela, N. Hanna, C.T. Lira, D.J. Miller, Diethyl succinate synthesis by reactive distillation. 88 (2012). 151.162.