



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**COMPARATIVO NUMÉRICO EN EL CÁLCULO DE CURVAS
RESIDUALES REACTIVAS PARA PRODUCCIÓN DE ETER METIL
TERBUTÍLICO (MTBE): TEORÍA DE SOLUCIONES REGULARES Y
ECUACIONES DE ESTADO**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A :

CLAUDIA FRANCISCA CARRANZA ORTEGA



MEXICO, D.F.

2009



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: XÓCHITL AREVALO MORA

VOCAL: Profesor: EUGENIO LEON FAUTSCH TAPIA

SECRETARIO: Profesor: AMADO SALVADOR GRANADOS AGUILAR

1er. SUPLENTE: Profesor: MANUEL VAZQUEZ ISLAS

2° SUPLENTE: Profesor: RICARDO MARTINEZ GALICIA

Sitio donde se realizó el Tema: Facultad de Química

Asesor de Tema: AMADO SALVADOR GRANADOS AGUILAR

A ti Andrés, que con tu luz haz iluminado mi vida...

Con agradecimiento y gratitud a mi Asesor de Tesis el Dr. Salvador Granados, cuya paciencia y disposición hicieron posible este trabajo.

Índice	Página
I. Antecedentes.....	3
1.1 Estado del Arte.....	3
1.2 Tecnología para obtención de MTBE.....	4
1.3 Procesos alternativos de destilación.....	8
1.4 Proceso de destilación reactiva por lotes.....	10
1.5 Ventajas y desventajas en el uso del proceso de destilación reactiva.....	12
1.6 Cálculo de Curvas Residuales Reactivas.....	14
1.7 Uso de diagramas triangulares.....	14
1.8 Motivación y objetivos.....	19
II. Modelado del proceso de destilación reactiva para producción de MTBE.....	20
2.1 Sistema Reactivo.....	20
2.2 Modelo Cinético.....	21
2.3 Equilibrio de fases.....	23
2.4 Modelos termodinámicos.....	26
2.5 Formulación del modelo: Proceso de destilación reactiva por lotes.....	32
2.6 Constantes de Modelos termodinámicos.....	42
III. Cálculo de mapas de curvas residuales.....	44
1. Método de Euler para solución de ecuaciones diferenciales.....	44
2. Ecuación de Wilson.....	49
3. Ecuación de estado Peng-Robinson.....	50
4. Métodos de Resolución.....	52
3.4.1 Algoritmo de cálculo con coeficientes de actividad.....	53
3.4.2 Algoritmo de cálculo con coeficientes de fugacidad.....	57
IV. Resultados	y
Discusión.....	61
1. Gráficos de Resultados para Coeficientes de Actividad.....	61
2. Gráficos de Resultados para Coeficientes de Fugacidad.....	66

3.	Discusión.....	69
V.	Conclusiones.....	73
VI.	Notación.....	72
VII.	Bibliografía.....	73

**“COMPARATIVO NUMÉRICO EN EL CÁLCULO DE CURVAS RESIDUALES REACTIVAS
PARA PRODUCCIÓN DE ÉTER METIL TERBUTÍLICO (MTBE): TEORÍA DE SOLUCIONES
REGULARES Y ECUACIONES DE ESTADO”**

Resumen

La tecnología que integra reactores con separadores, ha logrado avances significativos en los últimos años. En el proceso de destilación reactiva los productos son creados por reacción y destilación simultánea en el mismo equipo. Actualmente existen varios procesos que contienen columnas de destilación reactivas con aplicaciones comerciales de acetato de metilo y combustibles de MTBE, por nombrar algunos ejemplos. A pesar de que la comprensión y el modelado de los procesos de destilación reactiva se ha desarrollado lentamente, se ha demostrado recientemente la importancia de su estudio para propósitos de diseño y optimización de algunos procesos. Se ha desarrollado un modelo que incorpora el efecto cinético en las curvas residuales reactivas para destilación reactiva. Este modelo concuerda con resultados conocidos para casos especiales en el equilibrio químico de la reacción y con una estimación finita de la reacción siguiendo una política de calentamiento particular. Se ha demostrado que este calentamiento tiene un efecto en la estructura del modelo y en sus curvas residuales reactivas.

Las curvas residuales reactivas generadas, pueden ser descritas con un solo parámetro, el número de Damköhler, pues es un indicador de la relación entre la cantidad de reacción y la remoción de producto.

Las curvas residuales obtenidas a partir del estudio de procesos de destilación reactiva por lotes a evaporación abierta, son una herramienta muy poderosa para representar el comportamiento de fases en un sistema reactivo.

En este trabajo se realiza un comparativo numérico en el cálculo de curvas residuales reactivas para la producción de metil terbutil éter (MTBE), obtenidas a través de coeficientes de actividad con respecto a las que se obtienen mediante coeficientes de fugacidad.

I. Antecedentes

1.1 Estado del Arte

En las últimas dos décadas ha habido un interés permanente en el desarrollo de procesos híbridos que combinen mecanismos de reacción y separación en un solo proceso simultáneo.

La combinación de la reacción química y la separación en un solo equipo da importantes ventajas, entre los que se encuentran el ahorro de energía, reducción en costo de capital, incremento de rendimiento en las reacciones químicas, así como reducción de limitaciones termodinámicas que presentan ciertos fenómenos, entre ellos los azeótropos. (Kenia et al, 2004; Doherty y Malone, 2000).

El proceso de destilación batch o por lotes es una operación unitaria frecuentemente usada en la industria química, un ejemplo del uso de este proceso se encuentra en la producción a pequeña escala de farmacéuticos y químicos especiales. El proceso de destilación por lotes, independientemente de brindar viabilidad económica, aporta flexibilidad al proceso y mayor operabilidad en el manejo en el equipo. Una sola unidad de columna de destilación reactiva puede separar múltiples componentes y puede ser operada simultáneamente a través de varias alimentaciones con diferentes composiciones.

Actualmente existen diversos procesos que incluyen columnas de destilación reactiva en su operación con aplicaciones comerciales, tales como los casos de producción de acetato de metilo (Agreda et al, 1990) y éter metil-terbutílico (MTBE).

El proceso para obtención de acetato de metilo fue optimizado al haberse incorporado en él el proceso de destilación reactiva. La reacción de metanol y ácido acético para la obtención del acetato de metilo se considera difícil debido a las limitaciones en el equilibrio de la reacción y la formación de azeótropos de bajos puntos de ebullición entre el acetato de metilo con metanol y el acetato de metilo con agua. En el estudio de Agreda y sus colaboradores (1990), se llegó a la

conclusión de que el acetato de metilo no puede ser obtenido en una primera columna de destilación reactiva y una segunda columna es necesaria para separar el acetato de metilo del azeótropo acetato de metilo-metanol. Para perfeccionar el proceso se debieron ajustar y recalcular varios parámetros, como lo fueron, las dimensiones del reactor y corrientes de recirculación, el retiro de impurezas y el uso de vacío en las columnas de destilación para manipular los puntos de ebullición y composición de los azéotropos, entre otras consideraciones. Otro de los beneficios de este estudio fue el ahorro de hasta un 50% en la cantidad de catalizador usado en la reacción química.

Se ha demostrado en los últimos años la importancia del estudio de la destilación reactiva para propósitos de diseño y optimización de procesos químicos, como en los ejemplos ya mencionados.

En este trabajo se reproducen los mapas de curvas residuales reactivas para el sistema ternario isobuteno-metanol-MTBE a través de un proceso de destilación reactiva por lotes y las variaciones que produce el uso de dos modelos termodinámicos distintos en el cálculo y determinación del equilibrio de fases del sistema.

Este trabajo está basado en el modelo matemático que proponen Venimadhavan y sus colaboradores en el artículo *“Effect of Kinetics on Residue Curve Maps for Reactive Distillation”* (1994), para generar las curvas residuales que describen el proceso de destilación reactiva para la obtención del compuesto MTBE.

1.2 Tecnología para obtención de MTBE

El éter metil terbutílico, MTBE ($C_5H_{12}O$), es un producto químico que se ha utilizado en la gasolina para aumentar su octanaje, mejorar la combustión, y reducir las emisiones de monóxido de carbono a la atmósfera.

El MTBE también contribuye a reducir las emisiones de compuestos orgánicos reactivos, y la proporción de contaminantes aromáticos, sulfuro, olefina y bencina, en la fabricación de gasolina. El MTBE normalmente representa entre

un 10 y 15 por ciento del volumen final de la gasolina.

La introducción de este producto químico surgió como alternativa a la eliminación del tetraetilo de plomo (TEP) en la gasolina. Sin embargo, en la actualidad se han hecho estudios que exponen al MTBE como un compuesto nocivo para la salud y un agente contaminante de mantos acuíferos. El MTBE se acumula y libera como vapor a la atmósfera y al diluirse fácilmente en agua, llega a depósitos pluviales. También se han hecho estudios que determinaron que la sobre exposición a este compuesto causa irritación, daño al hígado, riñones y efectos negativos sobre el sistema nervioso. (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2007)

No hay ninguna evidencia de que el MTBE genere cáncer en humanos, sin embargo en diversos estudios practicados en ratas y ratones se ha encontrado que hacerlos inhalar altos niveles de MTBE durante largos periodos de tiempo, les ha provocado la aparición de cáncer de riñón e hígado. (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2007)

El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS), La Agencia Internacional para la Investigación de Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) y la EPA (US Environmental Protection Agency) no han clasificado a este compuesto como cancerígeno. Sin embargo la EPA elevó al congreso de Los Estados Unidos una propuesta para reducir significativamente el uso del MTBE. Actualmente se plantean nuevos compuestos como alternativas del MTBE, como lo serían el etanol y el etil terbutílico (ETBE). (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2007)

El MTBE se obtiene por medio de una reacción de esterificación donde se combina al metanol con una olefina reactiva. La reacción más conocida para su producción es aquella en donde el isobuteno y el metanol se combinan en presencia de un catalizador, una resina ácida de intercambio iónico, por ejemplo.



Fig. 1. Reacción Metanol-Isobuteno-MTBE

El MTBE se produce cuando la resina ácida retira selectiva y cuantitativamente el isobuteno de la corriente de olefina C₄, reaccionando con el metanol en el intercambio iónico catalítico. (Beckman et al, 1991)

Este proceso se lleva a cabo en una unidad de craqueo catalítico fluido (FCC, Fluid Catalytic Cracking Unit).

La figura 2 muestra un esquema de dos reactores con un sistema de enfriamiento intermedio que maximiza la conversión, siendo este proceso básico y común para la fabricación de MTBE.

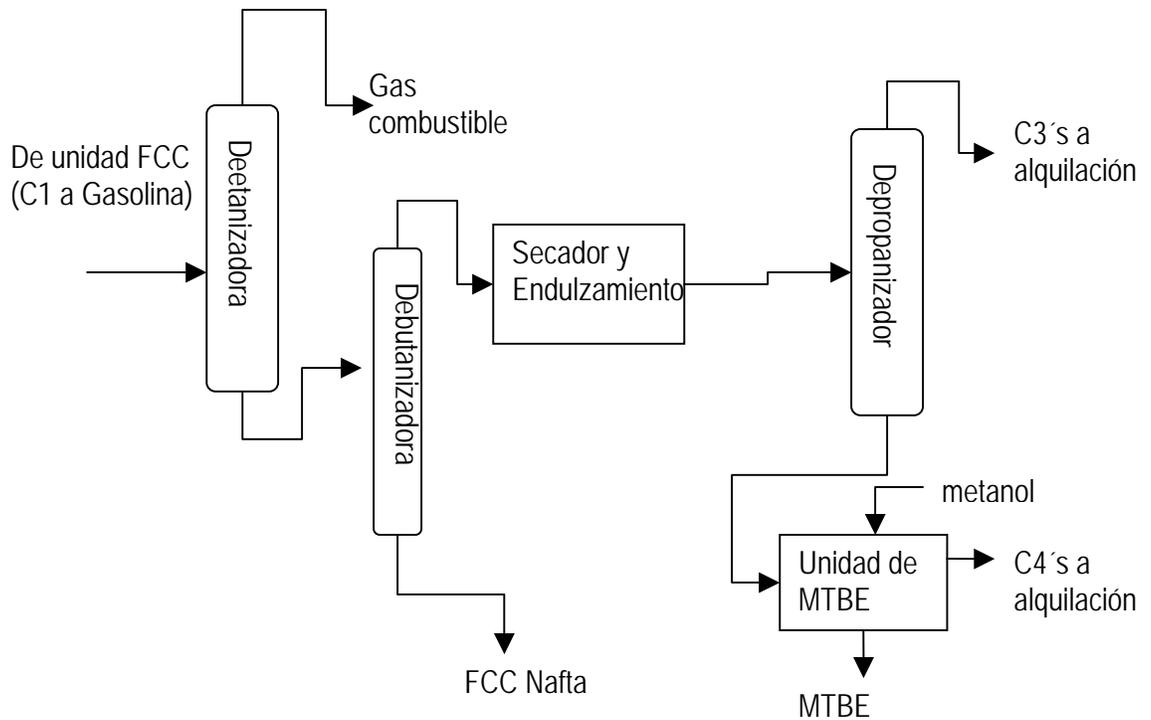


Fig. 2 Adaptación típica de MTBE en una planta FCC de gas insaturado. (Beckman et al, 1991)

El tiempo para recuperar la inversión de una unidad adaptada, como el de la figura 2, suele ser inferior a un año. En 1991 se podían observar precios entre 75-90 centavos de dólar/gal de MTBE. (Beckman y colaboradores, 1991) Como este proceso existen otros alternativos para la producción de MTBE.

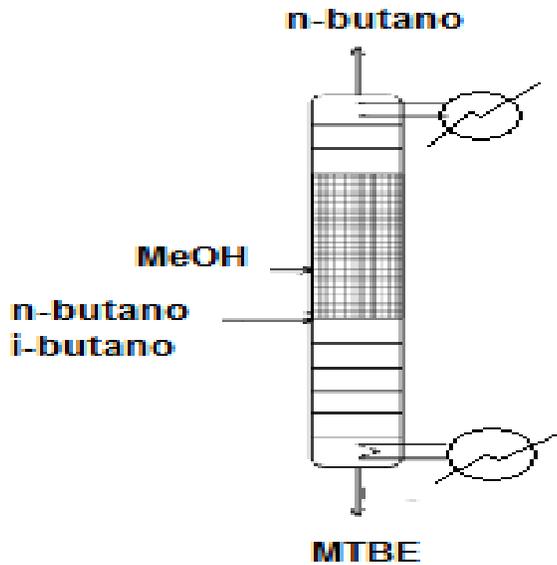


Fig. 3 Destilación reactiva para síntesis de MTBE de la reacción catalítica entre el metanol y el isobuteno. (Taylor et al, 2000)

En la figura 3 se muestra el proceso de destilación reactiva en una columna para el sistema reactivo que se estudia en este trabajo.

Los reactivos para la producción del MTBE son obtenidos del gas natural por lo que el alza en el precio de este, afecta de manera directa el del MTBE. A continuación una gráfica que ilustra el comportamiento del precio del MTBE en años recientes:

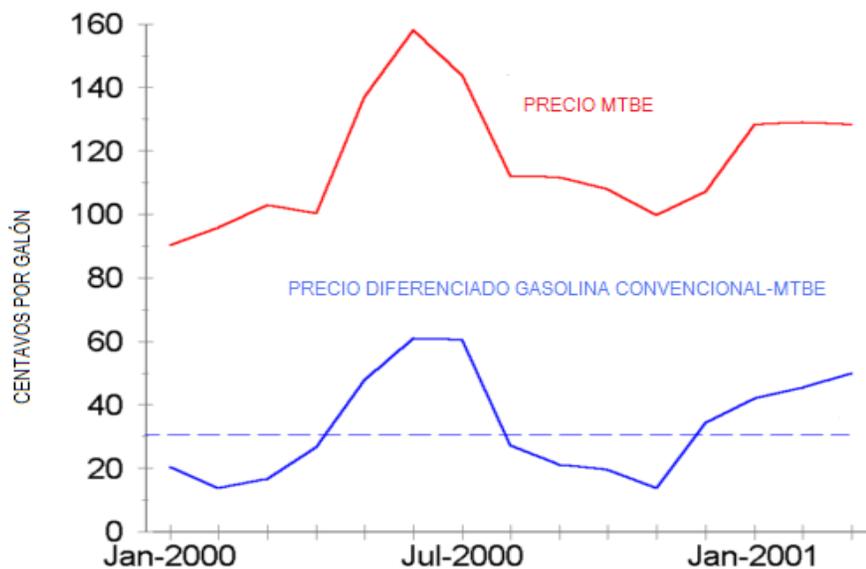


Fig. 4 Comportamiento del precio en USD del MTBE. (Liderlale, S/F)

En la Figura 4 se observan constantes cambios en el precio del MTBE y por lo tanto también en los de la gasolina. El aumento en el costo del MTBE es consecuencia del incremento en el precio de sus materias primas, el butano y metanol, encontrados en el gas natural. Un ejemplo de la repercusión se observa en el cuarto trimestre del año 2000, donde el precio del gas natural casi se duplicó.

1.3 Procesos alternativos de destilación

Cuando dos o más componentes poseen puntos de ebullición que difieren en menos de 50°C aproximadamente y forman una solución líquida no ideal, la volatilidad relativa puede ser menor a 1.10. Cuanto mayor sea el valor de volatilidad relativa más fácilmente se llevará a cabo la separación. Entre más cercano sea el valor de la volatilidad relativa a la unidad, la separación se dificulta. Por ello, con el valor anterior, una destilación ordinaria no sería económicamente viable y sería prácticamente imposible en presencia de un azeótropo. En estos casos, es necesario proponer otras alternativas para realizar la destilación, a continuación exploraremos algunas:

1. Destilación Extractiva- En este método se utiliza una gran cantidad de un solvente de un punto de ebullición elevado, para alterar los coeficientes de actividad en la fase líquida de la mezcla. Con lo anterior, se logra que la volatilidad relativa de los componentes clave sea más favorable. El solvente se introduce a unos platos por debajo de la parte superior de la columna de destilación por arriba de la entrada de la alimentación, su salida es por la parte inferior de la columna, sin causar la formación de azeótropos. Si en la alimentación de la columna hubiera un azeótropo, el solvente lo rompería. El solvente puede invertir volatilidades.
2. Destilación con sales (*Salt Distillation*)- Es una variación de la Destilación Extractiva, en donde la volatilidad relativa de los componentes clave es alterada al disolverse una sal iónica en el reflujo superior. Al no ser volátil, la sal se queda en la fase líquida hasta llegar a la parte baja de la columna.

3. Destilación por Oscilación de Presión (*Pressure-Swing Distillation*)- Es un método de separación de azéotropos sensibles a la presión que utiliza dos columnas operadas en secuencia a dos diferentes presiones.
4. Destilación Azeotrópica Homogénea- Es un método de separación de mezclas en el que se añade un acarreador que forma un azeótropo homogéneo de mínimo o máximo punto de ebullición con uno o más de los componentes alimentados.
5. Destilación Azeotrópica Heterogénea- Es una destilación en donde un azeótropo heterogéneo de mínimo punto de ebullición es formado como acarreador. El azeótropo se divide en dos fases líquidas en el condensador superior del sistema. Una de las fases es enviada de regreso a la columna como reflujo, mientras la otra fase líquida es enviada a otro separador o puede ser un producto.
6. Destilación Reactiva- Es un método donde se añade un agente separador para reaccionar selectiva y reversiblemente con uno o más componentes de la alimentación. El producto de la reacción es destilado subsecuentemente de los componentes no reactivos. La reacción es entonces invertida para recuperar el agente separador y los otros componentes reactivos. Esta destilación también puede ser referida para el caso donde una reacción química y una destilación de múltiples etapas son efectuadas en el mismo equipo para producir otros compuestos. Esta operación a veces está referida a una destilación catalítica, si un catalizador es usado. Es especialmente adecuada para las reacciones químicas en donde el equilibrio químico es una limitante, ya que uno o más de los productos de la reacción son continuamente separados de los reactivos.

1.4 Proceso de destilación reactiva por lotes

En un proceso de destilación reactiva por lotes se carga a un recipiente (destilador, que en este caso es también un reactor) una mezcla de líquido con una determinada composición, como el que se presenta en la figura 5.

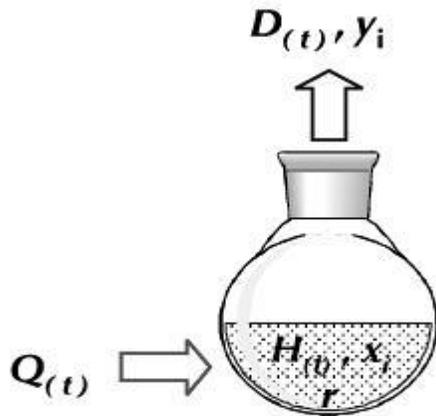


Fig. 5 Esquema de un proceso de destilación reactiva

Durante el proceso las fases se separarán continuamente; el vapor será retirado y condensado para su recuperación y en el seno del líquido se verificará una reacción química.

A cada instante se registrarán diferentes composiciones en las dos fases y conforme el tiempo transcurra la fase líquida estará menos enriquecida de los componentes con más bajo punto de ebullición.

El caso más simple para una operación reactiva por lotes, corresponde con la operación de un destilador simple que considera las siguientes suposiciones:

- ✓ No existe reflujo
- ✓ En cualquier instante, el vapor que abandona el recipiente de destilación se asume en equilibrio químico y físico con el líquido que permanece en el destilador; por lo que existe una sola etapa reactiva. (Granados, 2008)

Los procesos de destilación reactiva son deseables en reacciones químicas donde existe un desfavorable equilibrio químico (conversiones bajas debido al equilibrio químico), calor de reacción muy alto y una significativa velocidad de reacción. (Granados, 2008)

En una destilación reactiva, se lleva a cabo una destilación y una reacción química simultáneamente. Comúnmente, la reacción química se lleva a cabo en la fase líquida o en la superficie de un catalizador sólido en contacto con la fase líquida.

En este tipo de destilación no existe un estado constante, en todo momento habrá un cambio en las composiciones de las fases líquido y vapor. Los procesos de separación son a menudo procesos intensivos.

Destilaciones ordinarias resultan imprácticas en algunas condiciones, por ejemplo, para obtener una pureza de 99%mol en ciertos productos obtenidos a partir de una alimentación equimolar, se necesitarían más de 500 etapas teóricas. (Seader et al, 1998)

Una aplicación de la destilación reactiva es el endulzamiento de gas natural mediante el retiro de gases ácidos, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono, por medio de la absorción en soluciones acuosas salinas.

Otro tipo de aplicación de la destilación reactiva es para deshacerse de reacciones químicas no deseables que podrían ocurrir durante la destilación.

Algunos ejemplos de la aplicación de la destilación reactiva en la industria son:

1. La esterificación de ácido acético con etanol para producir acetato de etilo y agua
2. La reacción de formaldehído y metanol para producción de methylal y agua, usando ácido sulfúrico como catalizador.
3. Producción de MTBE por medio de isobuteno y metanol.

Las operaciones por lotes son utilizadas para obtener ventajas en las siguientes circunstancias:

1. Cuando las instalaciones sean muy pequeñas para permitir la continua operación a una velocidad práctica.
2. Es necesario debido a demandas estacionales; para destilar con una sola unidad diferentes materias primas para producción de compuestos diferentes.

3. Cuando se requiere manufacturar nuevos productos en una unidad de destilación para evaluación de los potenciales compradores.
4. Cuando la alimentación contenga sólidos o materiales que formen sólidos, breas o resinas que obstruyen la columna de destilación reactiva.

El proceso más espectacular como ejemplo de los beneficios de la destilación reactiva es el de la producción de acetato de metilo. (Taylor et al, 2000)

1.5 Ventajas y desventajas en el uso del proceso de destilación reactiva

Algunos de los beneficios de la destilación reactiva se enuncian a continuación:

- a) La simplificación o eliminación de sistemas de separación que brindan ahorros de capital significativos.
- b) Mejora la conversión de los reactivos, cercano al 100%. Este incremento en la conversión brinda una reducción en costos de reciclaje.
- c) Incrementa la selectividad. Retirando uno o más productos de la mezcla de reacción o manteniendo una baja concentración de uno de los agentes, puede reducir la velocidad de reacción de reacciones secundarias o incrementa la selectividad a los productos deseados.
- d) Reduce significativamente las cantidades de catalizador requeridos para los mismos grados de conversión.
- e) Desplaza azéotropos. La destilación reactiva es particularmente ventajosa cuando el producto es una mezcla de especies que puede formar uno o varios azéotropos. Una ventaja se observa por la formación de productos que pueden abandonar el lecho del líquido, también modifica la concentración de reactivos y/o productos en el líquido y, consecuentemente, modifica el comportamiento de los azéotropos.
- f) Reduce la producción de compuestos secundarios.
- g) Beneficios para la integración del calor. Cuando la reacción es exotérmica,

el calor de reacción puede ser utilizado para proveer el calor de vaporización y reduce el trabajo del re-hervidor.

- h) Elimina puntos en donde se concentra el calor, utilizando la vaporización de líquido como capacitor térmico.

Por otro lado podemos encontrar limitaciones y dificultades en la implementación de la destilación reactiva. A continuación algunos ejemplos:

- a) Restricciones de volatilidad. Los productos y los reactivos tienen que tener una volatilidad adecuada para mantener altas concentraciones de reactivos y bajas concentraciones de productos en la zona de la reacción química.
- b) Tiempo de residencia de los reactivos. Si el tiempo de residencia de la reacción es largo, se necesitará una columna de destilación grande por lo que podría ser más económico usar un arreglo de reactor separador.
- c) Flujos grandes. Es difícil diseñar procesos de destilación reactiva para grandes flujos, por los problemas que la distribución del líquido puede acarrear en columnas empacadas de destilación reactiva.
- d) Condiciones no adecuadas en el proceso. En algunos procesos, las condiciones óptimas de temperatura y presión para la destilación, pueden estar lejos de las condiciones óptimas para realizar la reacción química y viceversa.

Lo anterior debe ser motivo de estudio y genera un análisis exhaustivo para hacer de la destilación reactiva un proceso exitoso y redituable. Adaptar o modificar equipos para llevar a cabo un proceso de destilación reactiva es una tarea ardua, sin embargo si se toman en cuenta los puntos anteriores, se pueden lograr beneficios importantes para el proceso.

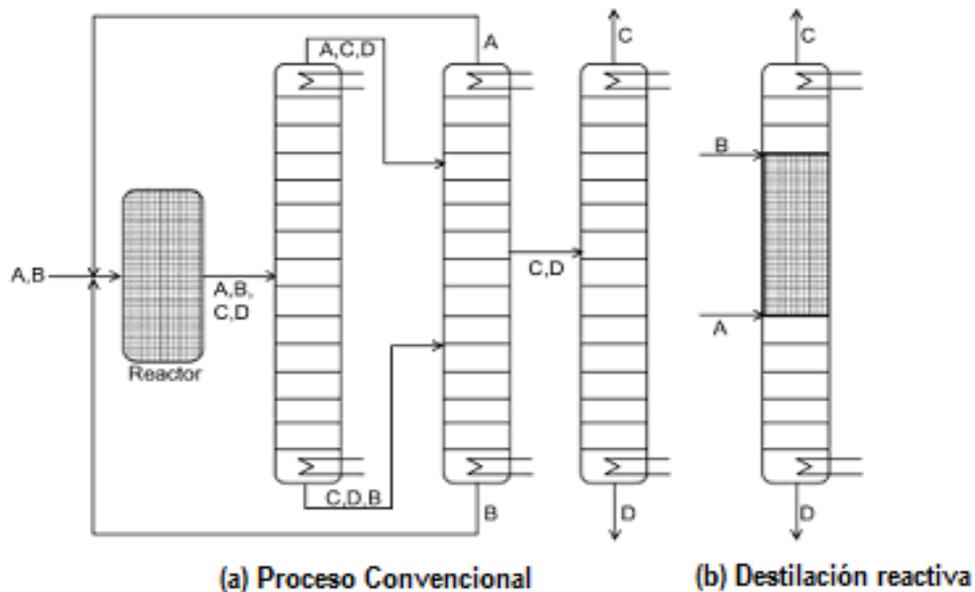


Fig. 6 Esquemas de procesos para la reacción $A+B \leftrightarrow C+D$ donde C y D son productos deseables. (a) Configuración típica de un proceso convencional, que consiste en un reactor seguido de un tren de destilación. (b) Configuración de destilación reactiva. Los componentes A, C, D y B tienen puntos de ebullición en orden creciente. La parte gris indica la sección reactiva de la columna. (Taylor et al, 2000)

En la figura 6 se muestra la ventaja en cuanto a número de equipos necesarios para obtener dos productos, en este ejemplo es notable la diferencia en dimensiones entre ambas opciones de destilación.

1.6 Cálculo de curvas residuales reactivas

Una curva residual es la representación gráfica del cambio en las composiciones en fase líquida con respecto al tiempo, como resultado de una destilación simple.

Ahora bien, ese cambio en las composiciones de un sistema, puede verse modificado no sólo por una separación, sino también por el efecto de una reacción química. Entonces, la curva residual reactiva es la representación gráfica del cambio en las composiciones respecto al tiempo, que ocurre como consecuencia de una separación y una reacción química simultáneas.

Los resultados que se obtienen del cambio en las composiciones en la fase líquida, se conocen como curvas residuales reactivas una vez que se grafican.

Representan la composición del líquido restante o retenido en el reactor-destilador.

Un conjunto de varias curvas residuales reactivas (CRR) forman un mapa de curvas residuales reactivas (MCRR) a una presión constante del sistema. Cada curva posee una composición inicial que varía respecto al tiempo por una separación física de los componentes, por el consumo de los reactivos y generación de los productos en la reacción.

El interés en la reproducción de mapas de curvas residuales reactivas radica en la necesidad de disponer de información del comportamiento de sistemas comunes en la Industria. Además indican la presencia de azeótropos reactivos y no reactivos en el proceso.

El conocimiento de la topología del diagrama de curvas de residuos de un sistema dado permite modificar procesos existentes y alcanzar conversiones altas de los reactivos. (Luetich, 2001).

Cada curva trazada en el mapa de curvas residuales reactivas representa a nuestro sistema a una composición inicial dada. La trayectoria de cada curva está en función de las condiciones iniciales, dadas por su composición inicial, la presión del sistema, política de calentamiento, posible presencia de azeótropos y el número de Damköhler.

1.7 Uso de Diagramas Triangulares

La composición de mezclas ternarias puede ser representada en un diagrama triangular, ya sea en uno equilátero o rectángulo, donde los tres vértices del triángulo representan los componentes puros.

Cada punto en el diagrama representa el equilibrio de la fase líquida en un instante durante la destilación.

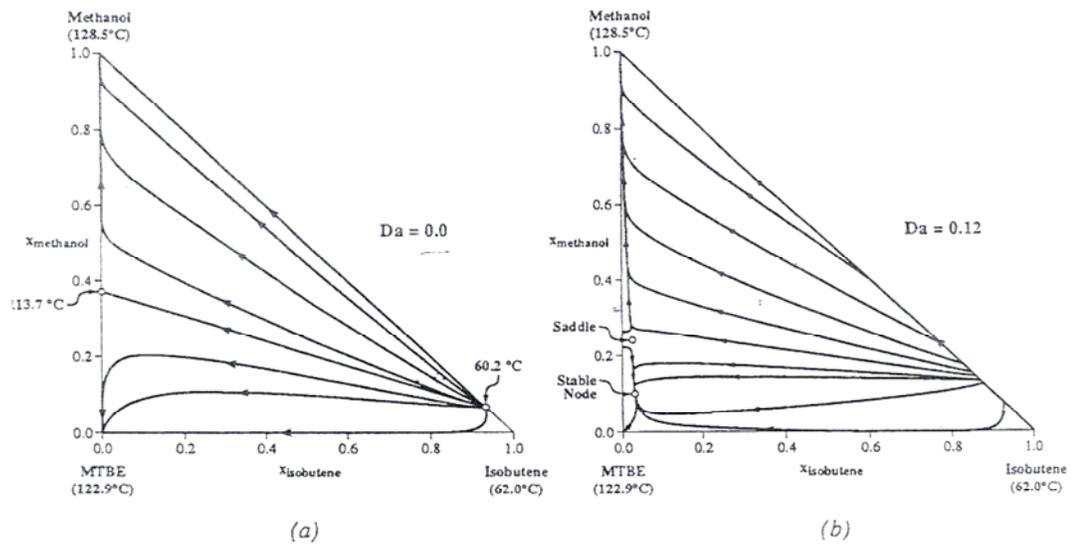


Fig. 7 Diagramas triangulares de destilación reactiva

Comúnmente se pueden observar las temperaturas de ebullición de los componentes junto a los vértices en los diagramas triangulares, como se observa en la figura 7.

Si una mezcla de componentes, por ejemplo la de metanol, propano y etanol, es destilada, en el diagrama se observará una sola región. El número de regiones en un diagrama de destilación puede aumentar, por ejemplo, si hay presencia de azéotropos.

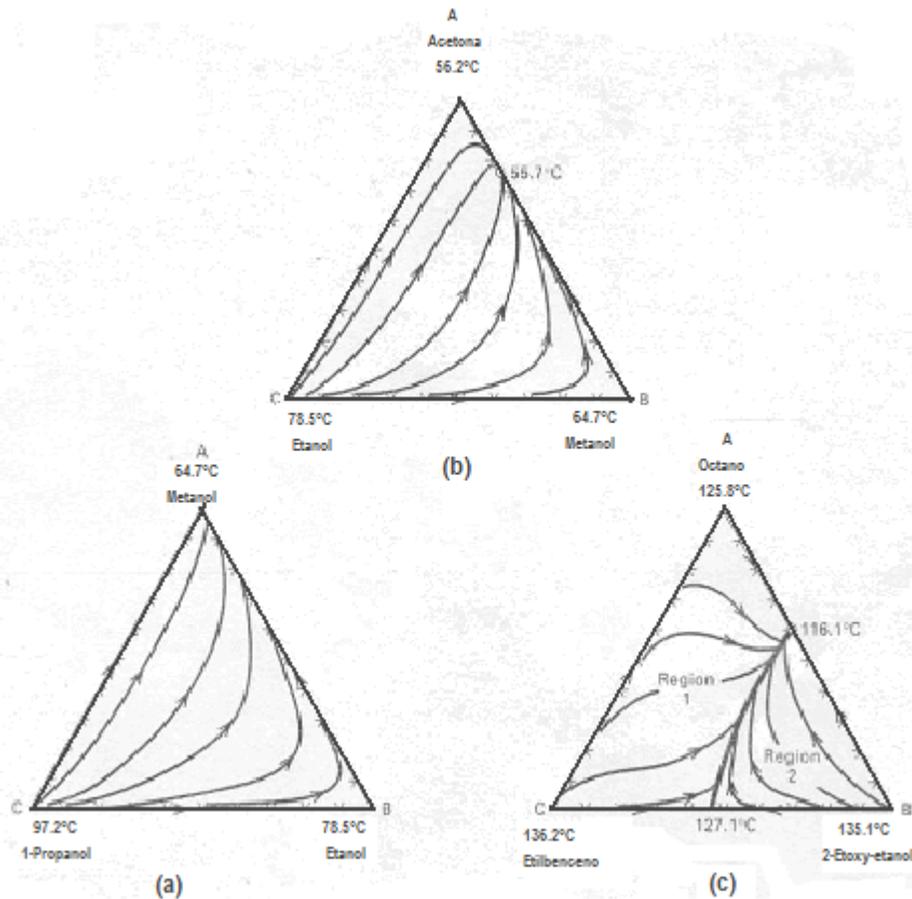


Fig. 8 Curvas de destilación para composiciones de sistemas ternarios a 1 atm. (a) Mezcla que no forma azeótropo. (b) Mezcla que forma un azeótropo de punto de ebullición – mínimo. (c) Mezcla que forma dos azeótropos de punto de ebullición mínimo.

En la Figura 8c podemos observar dos regiones, generadas por la presencia de dos azeótropos. Las regiones dentro de un diagrama representan límites de destilación; en función de las condiciones iniciales de cada curva de destilación, éstas se ubicarán en una determinada región dentro del diagrama.

En la Figura 8b a pesar de que existe la presencia de un azeótropo sólo se genera una región, todas las curvas se dirigen a él. En la figura 8a no tenemos presencia de azeótropos, y también hay una sola región dentro del diagrama triangular.

Las curvas residuales reactivas y no reactivas a parte de formar regiones en un diagrama, dentro del MCRR se pueden dirigir y/o desplazar hacia y desde

puntos en común en el diagrama.

Los casos más comunes de desplazamiento de las curvas residuales reactivas y no reactivas en un diagrama son:

Caso 1: Este punto es alcanzado cuando ϵ tiende a infinito. Es un punto en donde terminan todas las curvas en una región determinada; es el componente o azeótropo con el punto de ebullición más alto en la región. A este punto se le conoce como nodo estable, porque es el punto más bajo del valle, es el punto donde, por ejemplo, una pelota en movimiento encontraría una posición estable.

Caso 2: Este es el punto desde el cual las curvas residuales de una región se originan. Entonces, es el componente o azeótropo con el punto de ebullición más bajo de la región. Este punto es conocido como un nodo no estable porque es como la zona más alta de una colina, desde el cual, por ejemplo, una pelota rodaría para encontrar una posición estable.

Caso 3: Este punto es en donde las curvas dentro del triángulo son atraídas y antes de llegar al punto cambiarán de dirección. Estos puntos son conocidos como puntos silla. Para una determinada región de destilación, todos los componentes puros así como los azéotropos, intermediarios entre un nodo estable y un nodo no estable, son puntos silla.

A continuación algunas figuras, que nos permitan entender las explicaciones anteriores:

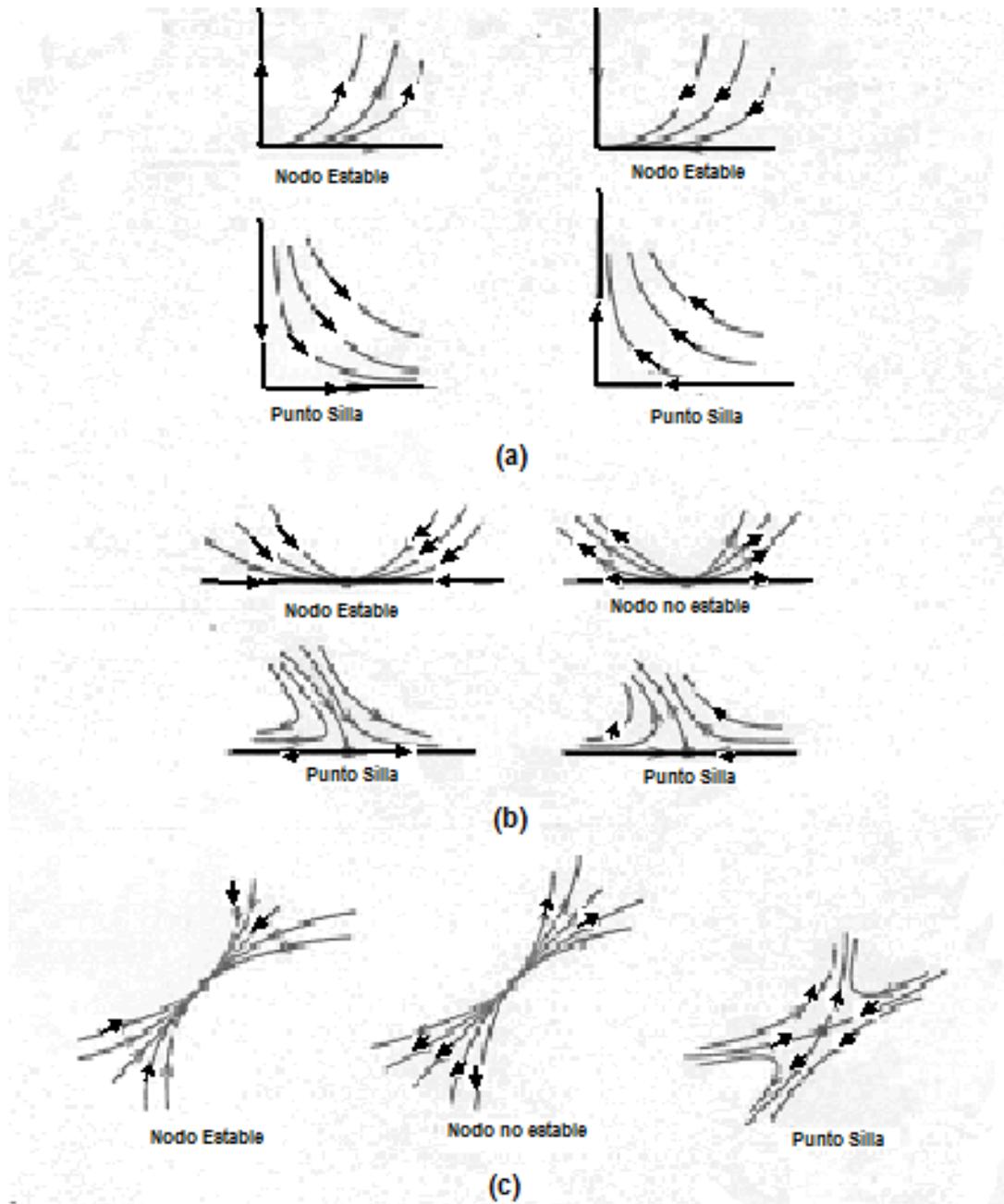


Fig. 9 Patrones de curvas residuales (a) cercanos a los vértices de componentes puros; (b) cercanos a azéotropos binarios; (c) cercanos a azéotropos ternarios. (Seader et al, 1998)

1.8 Motivación y objetivos

Los modelos matemáticos para la reproducción de curvas residuales reactivas como los que se presentan en esta tesis describen procesos actuales y son una alternativa para encontrar mejores condiciones para predecir el comportamiento de reacciones químicas en procesos de destilación reactiva.

En este trabajo realizaremos un comparativo numérico en el cálculo de curvas residuales reactivas para la producción de éter metil terbutílico (MTBE), concretamente, en el cálculo del equilibrio de fases, obtenidas a través de coeficientes de actividad con respecto a las que se obtienen mediante coeficientes de fugacidad.

Compararemos los resultados obtenidos de ambos métodos y analizaremos sus ventajas y desventajas para la obtención de mapas de curvas residuales reactivas del sistema ternario, lo que nos permitirá emitir algunas recomendaciones.

II. Modelado del proceso de destilación reactiva para producción de MTBE

Se desarrollará un modelo matemático que incorpora el efecto cinético en las curvas residuales reactivas para destilación reactiva. Este modelo concuerda con resultados conocidos para casos especiales en el equilibrio químico de la reacción y con una estimación finita de la reacción siguiendo una política de calentamiento particular. Se ha demostrado que este calentamiento tiene un efecto en la estructura del modelo y en sus curvas residuales reactivas.

Las curvas residuales obtenidas a partir del estudio de procesos de destilación reactiva por lotes a evaporación abierta, son una herramienta muy poderosa para representar el comportamiento de fases en un sistema reactivo. Tienen la ventaja de indicar la presencia de azeótropos no reactivos que sobrevivan a las reacciones, de azeótropos reactivos y de fronteras de destilación para procesos de destilación continua a reflujo infinito. También brindan información del comportamiento termodinámico de la mezcla y sus límites de separación tanto en columnas de destilación continua y semi-continua, como en el caso de destilación por lotes.

2.1 Sistema reactivo

El siguiente es el sistema reactivo que utilizaremos para la obtención de mapas de curvas residuales reactivas:



Para fines prácticos numeraremos a los componentes de nuestra reacción de estudio como 1, 2 y 3 para isobuteno, metanol y MTBE, respectivamente.

Esta reacción resulta viable en un rango de temperaturas entre 40 y 100°C usando una resina de intercambio iónico o ácido sulfúrico como catalizadores. Consideraremos que esta reacción es la única en la fase líquida. La reacción es

exotérmica y finaliza con una alta conversión del MTBE (97%). No se hace ninguna distinción en las moléculas de los componentes para efectos del estudio de este trabajo, aun cuando por la naturaleza de los enlaces, éstas se podrían ver agrupadas de alguna manera. Las moléculas por tanto en las fases líquida y vapor del sistema estarán agrupadas al azar.

Los coeficientes estequiométricos de la reacción son, para cada componente:

$$\nu_1 = -1$$

$$\nu_2 = -1$$

$$\nu_3 = +1$$

Se determina un coeficiente “total” de la reacción ν_T como la suma de los coeficientes estequiométricos de los componentes de la reacción:

$$\nu_T = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 = -1 \quad 1$$

2.2 Modelo cinético

La evolución de una reacción se puede representar a través de un modelo cinético. Para construir el nuestro, planteamos las velocidades de reacción tomando en cuenta los coeficientes estequiométricos de la reacción química:

$$\frac{r_1}{\nu_1} = \frac{r_2}{\nu_2} = -\frac{r_3}{\nu_3} \quad 2$$

La ley de acción de masas establece que la velocidad de reacción de una reacción química es proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos. La velocidad de reacción se puede definir como la velocidad con la que se consume o produce un componente.

Las velocidades de reacción de cada componente se plantean con las reacciones químicas y para el modelo matemático únicamente se toman en cuenta los reactivos en la reacción química.

La velocidad de reacción del MTBE, componente 3, tomando en cuenta el avance de la reacción y la reacción reversible es:

$$-r_3 = k_f a_1 a_2 - k_2 a_3 \quad 3$$

Donde:

- r_3 es la velocidad de reacción respecto al componente 3.
- a_1 , a_2 y a_3 son las actividades de los componentes isobuteno, metanol y MTBE respectivamente.
- k_f es la constante de reacción para producción de MTBE y k_2 es la constante de reacción reversible.

La constante de equilibrio de una reacción química, se plantea dividiendo las constantes de las reacciones, que a su vez corresponden a las actividades de cada componente:

$$K = \frac{a_3}{a_1 a_2} = \frac{k_f}{k_2} \quad 4$$

Despejando k_2 de la ecuación 4 tenemos que:

$$k_2 = \frac{k_f}{K} \quad 5$$

Sustituyendo la ecuación 5 en la ecuación 3 tenemos:

$$-r_3 = k_f a_1 a_2 - \frac{k_f}{K} a_3 \quad 6$$

Reordenando:

$$-r_3 = k_f \left(a_1 a_2 - \frac{a_3}{K} \right) \quad 7$$

Por lo que finalmente tenemos:

$$r_1 = r_2 = -\frac{r_3}{2} = k_f \left(a_1 a_2 - \frac{a_3}{K} \right) \quad 8$$

2.3 Equilibrio de fases

La segunda ley de la termodinámica establece que un sistema aislado alcanzará el equilibrio incrementando su entropía y el estado de equilibrio es un punto estacionario de la máxima entropía. (Michelsen y Mollerup, 2004)

El análisis en equipos de separación frecuentemente involucra la consideración de equilibrio de fases, expresado en términos de la energía libre de Gibbs, potenciales químicos, fugacidades o actividad. Para cada fase en un sistema multicomponente, la energía libre de Gibbs total es:

$$G = G(T, P, N_1, N_2, \dots, N_c) \quad 9$$

Donde N_i son las moles de la especie i . En el equilibrio, la G total para todas las fases es mínima, existen métodos para la determinación de éste mínimo, conocidos como las técnicas de mínima energía-libre.

La energía libre de Gibbs es también el punto de inicio de la derivación de las ecuaciones más comunes para expresar el equilibrio de fases. De la termodinámica clásica, la derivada de G está dada por la siguiente expresión:

$$dG = -Sdt + VdP + \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i \quad 10$$

Donde μ_i es el potencial químico o potencial molar de la energía libre de Gibbs de las especies i . La ecuación 10 se aplica a un sistema cerrado de dos o más fases en equilibrio a una temperatura y presión uniforme y donde cada fase es un sistema abierto capaz de transferir materia a otra fase; se considera entonces que:

$$dG_{\text{sistema}} = \sum_{p=1}^N \left[\sum_{i=1}^C \mu_i^{(p)} dN_i^{(p)} \right]_{P,T} \quad 11$$

Donde el subíndice (p) se refiere a cada N fases del sistema. La conservación de las moles de cada especie requiere que:

$$dN_i^{(1)} = - \sum_{p=1}^N dN_i^{(p)} \quad 12$$

Sustituyendo la ecuación 11 en la ecuación 12 tenemos:

$$\sum_{p=1}^N \left[\sum_{i=1}^C \mu_i^{(p)} dN_i^{(p)} \right]_{P,T} = 0 \quad 13$$

Con el término $dN_i^{(1)}$ eliminado de la ecuación anterior, cada $dN_i^{(p)}$ puede variar independientemente de cualquier otro término $dN_i^{(p)}$. Esto requeriría que cada coeficiente $dN_i^{(p)}$ en la ecuación 13 sea cero. Por lo tanto:

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \dots = \mu_i^{(N)} \quad 14$$

Así, el potencial químico de una especie específica en un sistema multicomponente es idéntico en todas las fases, en el equilibrio físico.

En la tabla de la figura 10 se resumen ecuaciones generales y significado físico de algunas propiedades termodinámicas para su mejor comprensión.

Cantidad Termodinámica	Definición	Significado Físico	Valores límite para gas ideal y en solución ideal
Potencial Químico	$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{P,T,N_j}$	La potencial molar de la energía libre de Gibbs, \bar{g}_i	$\mu_i = \bar{g}_i$
Fugacidad parcial	$\tilde{f}_i \equiv C \exp\left(\frac{\mu_i}{RT}\right)$	Presión termodinámica	$\tilde{f}_{iV} = y_i P$ $\tilde{f}_{iL} = x_i P$
Coefficiente de fugacidad para especies puras	$\phi_i \equiv \frac{f_i}{P}$	Derivada de la fugacidad respecto a la presión	$\phi_{iV} = i$ $\bar{\phi}_{iV} = \frac{P_i^s}{P}$
Coefficiente de fugacidad parcial para especies en mezclas	$\phi_{iV} \equiv \frac{\tilde{f}_{iV}}{y_i P}$ $\phi_{iL} \equiv \frac{\tilde{f}_{iL}}{x_i P}$	Derivada de la fugacidad respecto a la presión y composición	$\phi_{iV} = i$ $\bar{\phi}_{iV} = \frac{P_i^s}{P}$
Actividad	$a_i \equiv \frac{\tilde{f}_i}{f_i^\circ}$	Presión termodinámica relativa	$a_{iV} = y_i$ $a_{iL} = x_i$
Coefficiente de actividad	$\gamma_{iV} \equiv \frac{a_{iV}}{y_i}$ $\gamma_{iL} \equiv \frac{a_{iL}}{x_i}$	Derivada de la fugacidad respecto a la composición	$\gamma_{iV} = 1.0$ $\gamma_{iL} = 1.0$

Fig. 10 Cantidades Termodinámicas del equilibrio de fases (Seader et al, 1998)

El equilibrio de fases se expresa con valores de K en términos de líquido-vapor y líquido-líquido, que se obtienen en base a coeficientes de fugacidad y actividad.

2.4 Modelos termodinámicos

Los modelos termodinámicos son útiles para la representación matemática del comportamiento de sistemas ideales, semi-ideales y no ideales.

Obtener información termodinámica de los sistemas es vital para la Ingeniería Química. En la literatura son varios los modelos termodinámicos para determinar propiedades químicas y físicas de los sistemas y sus componentes.

Mientras que para componentes puros existen modelos termodinámicos generalizados que permiten obtener propiedades termodinámicas, para los sistemas multicomponente semi-ideales y no ideales, los modelos termodinámicos necesitan de datos termodinámicos, obtenidos experimentalmente, de los componentes del sistema, para determinar sus propiedades termodinámicas.

Ecuaciones de estado de carácter universal han sido un codiciado objetivo para muchos científicos. Las ecuaciones de estado nos ayudan a imprimir en los modelos termodinámicos variedad y mayores recursos para representar el comportamiento de los sistemas.

Sin embargo, las ecuaciones de estado también tienen limitaciones para la descripción del equilibrio líquido-vapor, dadas por los rangos límites de presión, volumen y temperatura en que podemos utilizarlas.

En sistemas multicomponentes, el potencial químico para un componente es la variación de la energía interna en función del número de moles del componente, donde el resto de variables (entropía, volumen y moles del resto de componentes) se mantiene constante.

Podemos escribir el potencial químico para mezclas como la parcial molar de la energía de Gibbs del componente i :

$$\mu_i(T, P, n) = \bar{G}_i(T, P, n) \quad 15$$

La energía de Gibbs y por lo tanto el potencial químico, se definen en relación a la energía interna y la entropía, ambas cantidades primitivas para las cuales se desconocen valores absolutos. Como resultado, no tenemos valores

absolutos inequívocos para el potencial químico. En tanto que las características no impiden el uso de potenciales químicos, la aplicación de los criterios de equilibrio se facilita por la introducción de la fugacidad, una magnitud que toma el lugar del potencial químico. (Smith et al, 1996)

El potencial químico no puede ser expresado en cantidades absolutas, y sus valores numéricos son difíciles de relacionar con propiedades físicas más sencillas.

En un proceso de destilación reactiva se asume que el sistema se encuentra en equilibrio de fases, por lo que para evaluar la composición en fase vapor es necesario resolver el problema del equilibrio líquido-vapor del sistema reactivo multicomponente bajo investigación, para lo cual empleamos la relación de equilibrio que subroga la fugacidad parcial en lugar del potencial químico (Michelsen y Mollerup, 2004):

$$\mu_i^v = \mu_i^l \Rightarrow \hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad 16$$

en virtud de que

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln f \quad 17$$

en donde \hat{f}_i representa la fugacidad parcial del componente i en la mezcla y los superíndices v y l indican la fase vapor o líquida a la que pertenecen. La fugacidad parcial en una fase dada para cada compuesto, se determina a través del coeficiente de fugacidad:

$$\hat{\phi}_i^v = \frac{\hat{f}_i^v}{y_i P}; \quad \hat{\phi}_i^l = \frac{\hat{f}_i^l}{x_i P} \quad 18$$

por lo tanto, la relación de equilibrio líquido-vapor se puede expresar en la forma

$$y_i \hat{\phi}_i^v = x_i \hat{\phi}_i^l \quad 19$$

El equilibrio de fases implica que la temperatura del sistema multicomponente corresponda con su temperatura de ebullición T_b , la cual depende fuertemente del vector composición $X=(x_1, x_2, \dots, x_n)$; por lo tanto, los coeficientes de fugacidad son función de T_b y X . Entonces, las fracciones mol del vapor en equilibrio se evalúan a partir de la siguiente relación en el punto de ebullición:

$$y_i = \frac{\hat{\phi}_i^l(X, T_b)}{\hat{\phi}_i^v(X, T_b)} x_i \quad 20$$

Consecuentemente, la ecuación apropiada para determinar la temperatura de ebullición, T_b , es una combinación de la relación de equilibrio anterior y la suma de las fracciones molares en la fase vapor:

$$\sum_{i=1}^N y_i = 1 \quad 21$$

que se expresa en la forma:

$$\sum_{i=1}^N \frac{\hat{\phi}_i^l(X, T_b)}{\hat{\phi}_i^v(X, T_b)} x_i - 1 = 0 \quad 22$$

Dado que esta ecuación no puede resolverse explícitamente para T_b , es necesario emplear un método iterativo apropiado. (Granados, 2008)

Para el método de coeficientes de fugacidad utilizaremos la ecuación de estado de Peng-Robinson, cuya expresión es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad 23$$

El comportamiento no ideal de las soluciones es explicado en términos de fuerzas físicas intermoleculares. El modelo de soluciones regulares, la teoría de estructura y aquellas basadas en la teoría de estados correspondientes, relacionan el coeficiente de actividad a parámetros físicos que reflejan la medida de las moléculas y las fuerzas de interacción operando entre ellas. Una aproximación alternativa para el estudio de las propiedades en las soluciones, está basado en una premisa diferente, esto se refiere a que las moléculas en una solución líquida interactúan con otras en tal dirección que forman nuevas especies químicas, por lo que la no idealidad de la solución es una consecuencia de las reacciones químicas.

Para corregir las desviaciones del comportamiento de las soluciones líquidas ideales respecto del real, se definen los coeficientes de actividad.

$$f_i^L = f_i^{0L} x_i \gamma_{iL}$$

Donde $\gamma_{iL} = \frac{f_i^L}{f_i^{0L} x_i}$ es el coeficiente de actividad.

Los coeficientes de actividad son propiedades termodinámicas bien definidas. Pueden determinarse experimentalmente utilizando datos experimentales de equilibrio a determinadas condiciones. También pueden utilizarse correlaciones empíricas o ecuaciones con fundamento teórico. Numerosas expresiones, con o sin base teórica, han sido postuladas para calcular coeficientes de actividad en mezclas moderadamente no-ideales o altamente ideales. Existen modelos termodinámicos como los de UNIFAC, Wilson, UNIQUAC, entre otros como ejemplo de expresiones termodinámicas postuladas.

El modelo de Wilson, por su parte, describe eficazmente los sistemas homogéneos, mientras que para los sistemas heterogéneos se prefiere el modelo de UNIQUAC.

Para soluciones líquidas no ideales que contienen componentes polares y/o no polares, ciertos modelos de energía libre como los de Margules, van Laar,

Wilson, NRTL, UNIQUAC y UNIFAC pueden ser usados para estimar coeficientes de actividad, volumen, entalpía de mezclas, valores de K y entropías de mezclas. (Seader et al, 1998)

En este trabajo utilizaremos la ecuación de Wilson para calcular los coeficientes de actividad de nuestro sistema. Esta ecuación se presenta a continuación:

$$\ln(\gamma_i) = 1 - \ln\left(\sum_{j=1}^c x_j \Lambda_{i,j}\right) - \sum_{k=1}^c \left(\frac{x_k \Lambda_{k,i}}{\sum_{j=1}^c x_j \Lambda_{k,j}} \right) \quad 24$$

Donde los parámetros de interacción binaria se calculan como se indica:

$$\Lambda_{i,j} = \frac{V_j}{V_i} \exp\left(-\frac{A_{i,j}}{RT}\right) \quad 25$$

Wilson no es aplicable a mezclas que presentan dos zonas con dos fases líquidas. Es una elección adecuada para mezclas binarias no-ideales, con diferencias apreciables en la polaridad de las moléculas (alcoholes y diversos hidrocarburos).

La Teoría de Soluciones Regulares se aplica a mezclas que no tienen especies polares y solo utiliza propiedades de los componentes puros. Si existieran componentes polares no pueden aplicarse y las ecuaciones a utilizar ya exigen parámetros de interacción binaria.

Los parámetros de interacción binaria deben ser computados a partir de datos experimentales, y con cierto rango de error, estimados a partir de datos y características de la molécula de cada componente interactuante.

El nombre de regular se asocia a la hipótesis de asumir las moléculas dispersas aleatoriamente. Las fuerzas de “segregación” debido a que las fuerzas atractivas de moléculas distintas son desiguales y por lo tanto existe una

resultante; y en esta teoría se asume que es contrabalanceada por la energía térmica, que resulta en la situación en que la concentración molecular “local” (en cada punto de la solución), es idéntica a la concentración total o “promedio” o representativa, o macroscópica de la solución.

La entropía de exceso es cero, por lo cual la entropía de las soluciones regulares no se diferencia de las ideales, en las cuales las moléculas están justamente dispersas aleatoriamente.

Las soluciones atérmicas, por el contrario, asumen que la entalpía de exceso es cero, por lo que la entropía en exceso es distinta de cero.

Para una solución real, la energía de Gibbs molar parcial (g) es la suma de la correspondiente a una solución ideal más la de exceso, g^E .

$$g = \sum_{i=1}^{NC} x_i g_i + RT \sum_{i=1}^{NC} x_i \ln x_i + g^E = \sum_{i=1}^{NC} x_i (g_i + RT \ln x_i) \quad 26$$

El exceso de la energía libre molar parcial está relacionado con el coeficiente de actividad por la termodinámica clásica por

$$\frac{\bar{g}_i^E}{RT} = \ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (n_T g^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{R,T,n_j} = \frac{g^E}{RT} - \sum_{k \neq i} x_k \left[\frac{\partial (g^E / RT)}{\partial x_k} \right]_{R,P,x_r} \quad 27$$

Donde $j \neq i, r \neq k$

De la teoría de soluciones regulares g^E , se expresa

$$g^E = \sum_{i=1}^{NC} (x_i V_{iL}) \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} \Phi_i \Phi_j (\delta_i - \delta_j) \right) \quad 28$$

Donde Φ es la fracción volumen. Asumiendo volúmenes molares aditivos tenemos:

$$\Phi_j = \frac{x_j V_{jL}}{\sum_{i=1}^{NC} x_i V_{iL}} = \frac{x_j V_{jL}}{V_L} \quad 29$$

Y δ es el parámetro de solubilidad, definido por:

$$\delta_j = \left(\frac{\lambda_j - RT}{v_{jL}} \right)^{1/2} \quad 30$$

λ_j es el calor latente de vaporización de cada especie

Sustituyendo las ecuaciones 28,29 y 30 en la definición de γ_i se obtiene

$$\ln(\gamma_i) = \frac{v_{iL} \left(\delta_i - \sum_{j=1}^{NC} \Phi_j \delta_j \right)^2}{RT} \quad 31$$

Generalmente, dado que el factor $1/T$ expresa la variación de los γ_i con la temperatura, se toman los v_{iL} y los δ_j como constantes a una temperatura de referencia (25°C, por ejemplo). Luego, para el cálculo solo se emplean constantes de las especies puras (v_{iL} , δ_j). Normalmente, el último parámetro se “ajusta” experimentalmente por regresión con datos experimentales. Cuando las moléculas tienen tamaños diferentes, puede utilizarse la corrección por tamaño de Flory-Huggins para soluciones atómicas.

$$\gamma_{iL} = \text{Exp} \left(\frac{v_{iL} \left(\delta_i - \sum_{j=1}^{NC} \Phi_j \delta_j \right)^2}{RT} \right) + \text{Ln} \left(\frac{v_{iL}}{v_L} \right) - \frac{v_{iL}}{v_L} + 1 \quad 32$$

Utilizaremos también otro modelo termodinámico para calcular la presión de saturación, la ecuación de Antoine:

$$\ln(P^{sat}) = A + \frac{B}{T + C} \quad 33$$

2.5 Formulación del modelo: Proceso de destilación reactiva por lotes

A continuación describiremos la obtención del modelo matemático que describe los cambios que ocurren dentro de un destilador por lotes, al cual nos referiremos en adelante como *el sistema*, que se encuentra a una cierta política de calentamiento establecida.

Para calcular los MCRR de nuestro problema consideraremos el siguiente sistema:

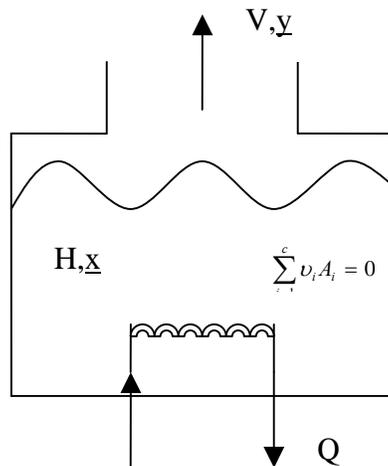


Fig. 11 Proceso de destilación simple (Venimadhavan et al, 1994)

La figura 11 representa una olla que opera como un destilador por lotes. Contiene una mezcla líquida con isobuteno y metanol, sometida al calor de un serpentín. Conforme el tiempo transcurre nuestro sistema experimentará cambios que se deben a la generación del producto MTBE por la reacción antes mencionada y al “escape” de la fase vapor V de nuestro sistema. En ambas fases tendremos los componentes de la reacción isobuteno, metanol y MTBE.

Para empezar la representación de nuestro sistema tomaremos la velocidad de reacción de la ecuación 8. Para facilitar el método de resolución se usarán fracciones mol de tal manera que sea más sencillo tanto el balance como los modelos de equilibrio líquido-vapor del sistema.

El balance de materia global de una destilación simple es el siguiente:

$$\frac{dH}{dt} = -V \quad 34$$

El balance de materia por componente se representa como:

a) Para la fase líquida:

$$H_i = Hx_i \quad 35$$

b) Para la fase vapor

$$\frac{dH_i}{dt} = -Vy_i \quad 36$$

donde $i = 1,2$

Sustituyendo la ecuación 35 en la ecuación 36 tenemos:

$$\frac{dHx_i}{dt} = -Vy_i \quad 37$$

El modelo de la ecuación 37 representa lo que está ocurriendo a nivel separación en el sistema, es decir una destilación simple. Sin embargo para obtener una expresión que represente lo que ocurre con nuestro sistema reactivo necesitaremos un término (r_i) que nos indique lo que ocurre con la generación de producto en nuestra reacción a la par con la separación física de nuestras fases líquido y vapor. Por lo tanto tenemos:

$$\frac{dHx_i}{dt} = -Vy_i + r_i \quad 38$$

Resolviendo y sustituyendo la ecuación 35 en la ecuación 38 tenemos:

$$H \frac{dx_i}{dt} - x_i V = -V y_i + r_i \quad 39$$

Factorizando:

$$H \frac{dx_i}{dt} = V(x_i - y_i) + r_i \quad 40$$

El término r_i , es decir el término que representa la reacción del sistema, está compuesto como sigue:

$$r_i = v_i H k_f \left(a_1 a_2 - \frac{a_3}{K} \right) \quad 41$$

Donde v_i es el coeficiente del componente i de nuestra reacción, H el retenido líquido en el sistema y el resto de la ecuación es nuestro modelo cinético.

Incorporando la ecuación 41 a la ecuación 40 tenemos:

$$H \frac{dx_i}{dt} = V(x_i - y_i) + v_i H k_f \left(a_1 a_2 - \frac{a_3}{K} \right) \quad 42$$

Dividimos por V la ecuación 42 tenemos:

$$\frac{H}{V} \frac{dx_i}{dt} = (x_i - y_i) + v_i \frac{H k_f}{V} \left(a_1 a_2 - \frac{a_3}{K} \right) \quad 43$$

Se tienen las siguientes ecuaciones

$$d\varepsilon = \left(\frac{V}{H} \right) dt \quad 44$$

$$Da = H_0 \frac{k_{f \min}}{V_0} \quad 45$$

Donde $d\varepsilon$ es el tiempo deformado, adimensional o característico y Da el número de Damköhler.

Las curvas residuales reactivas que se generarán, pueden ser descritas con un solo parámetro, el número de Damköhler, pues es un indicador de la relación entre la cantidad de reacción y el retiro de producto. Otra manera de explicar el número de Damköhler es como la velocidad relacionada con el flujo que se retira de reactivos y productos, respecto al flujo que se tenía al inicio del proceso en el reactor. Dar una velocidad de reacción con unidades recíprocas de tiempo, da la ventaja de obtener un número adimensional de Damköhler para todos los órdenes de reacción.

Interpretando el número de Damköhler podemos llegar a las siguientes aseveraciones:

- Un valor alto del número de Damköhler corresponde a un flujo de vapor inicial bajo
- Si se tiene un valor bajo del número de Damköhler es porque el flujo del vapor inicial es alto.
- Un valor cero del número de Damköhler implica que no existe una reacción en el sistema, únicamente existiría una destilación simple en él.

De acuerdo a los resultados que obtuvieron Venimadhavan y sus colaboradores (1994), de las curvas residuales reactivas del comportamiento del número de Damköhler y la constante de equilibrio K:

Resumen de la relación entre <i>Da</i> y K		
<i>Da</i>	K	Comentarios
Bajo	Bajo	Avance de reacción lento; Reacción reversible rápida; Poca o nula formación de productos.
Bajo	Alto	Avance de reacción lento; Reacción reversible menos rápida; Se observa formación de productos.
Alto	Bajo	Rápido avance de reacción; Reacción reversible un poco más rápida; Se observa poca formación de productos; Se observa casi un triángulo equilátero en la forma del diagrama de curvas residuales reactivas
Alto	Alto	Rápido avance de reacción; Reacción reversible lenta; Esencialmente una reacción irreversible instantánea.

Fig. 12 Relación número *Da* y constante K (Venimadhavan et al, 1994)

Para resolver nuestro sistema necesitamos especificar un modelo matemático de política de calentamiento. Por “política de calentamiento” nos referimos al ajuste hecho, como lo sería una velocidad de calentamiento, para controlar la velocidad en que el vapor se retira del retenido (Venimadhavan et al, 1994). Una opción es hacer:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{H}{H_0}$$

Este modelo matemático al igual que otros representa el proceso de destilación a una política de calentamiento específica. Lo que el modelo matemático de la ecuación 46 representa físicamente, es el control hipotético de la relación de retiro del flujo de vapor del reactor manteniendo el flujo inicial del vapor. En otras palabras conservar la relación entre lo que había en un inicio en el reactor y lo que retiramos de él.

Existen otras diferentes propuestas acerca de la política de calentamiento para resolver el modelo por ejemplo, Venimadhavan y sus colaboradores mencionan en su artículo la siguiente:

$$V = V_0 \quad 47$$

Tomando en cuenta que:

$$\frac{dH}{d\varepsilon} = -H, H(\varepsilon = 0) = H_0 \quad 48$$

integrando:

$$\frac{H}{H_0} = e^{-\varepsilon} \quad 49$$

Con la ecuación 47 y 49 obtenemos entonces:

$$\frac{dx_i}{d\varepsilon} = x_i - y_i + Da \left(a_1 a_2 - \frac{a_3}{K} \right) e^{-\varepsilon} \quad 50$$

La política de calentamiento de la ecuación 47 representa lo que ocurre con una política de calentamiento constante (es exacta cuando todos los componentes tienen el mismo calor de vaporización y cuando no haya un calor de mezclado o de reacción). (Venimadhavan et al, 1994)

Un modelo termodinámico para la representación de un sistema se puede complicar o simplificar, en función de la política de calentamiento que elijamos. En este trabajo se elegirá la política de calentamiento de la ecuación 46 y con ello se simplifica el modelo con el que trabajaremos para reproducir los mapas de curvas residuales reactivas.

En realidad no todas las políticas de calentamiento se pueden reproducir con éxito. Las complicaciones físicas que involucren su funcionalidad son decisivas para lograrlas. En muchas ocasiones se opta por elegir políticas de calentamiento sencillas para evitar cambios bruscos en el sistema durante la operación.

Considerando las ecuaciones 44, 45 y 46 en la ecuación 43, obtenemos:

$$\frac{dx_i}{d\varepsilon} = x_i - y_i + Da \left(a_1 a_2 - \frac{a_3}{K} \right) \frac{k_f}{k_{f \min}} v_i \quad 51$$

Por otra parte, tenemos que $a_i = x_i \gamma_i$

Donde x_i es la fracción mol del componente i y γ_i el coeficiente de actividad del componente i, entonces tenemos que:

$$\frac{dx_i}{d\varepsilon} = x_i - y_i + Da \left(x_1 \gamma_1 x_2 \gamma_2 - \frac{x_3 \gamma_3}{K} \right) \frac{k_f}{k_{f \min}} v_i \quad 52$$

Para un reactor batch cerrado tenemos:

$$\frac{dx_i}{dt} = r(v_i - v_T x_i) \quad i = 1, \dots, c_p + c_r \quad 53$$

$$\text{donde } r = k_f \left(\prod_{m=1}^{c_r} a_m^{|v_m|} - \frac{1}{K} \prod_{n=1}^{c_p} a_n^{|v_n|} \right) \quad 54$$

c_r es el número de componentes en los reactivos de nuestra reacción, en este caso $c_r = 2$ y c_p es el número de productos, en nuestro caso es $c_p = 1$.

Entonces tenemos para los componentes 1 y 2:

$$\frac{dx_1}{dt} = r(-1 + x_1) \quad 55$$

$$\frac{dx_2}{dt} = r(-1 + x_2) \quad 56$$

Incorporando las ecuaciones 55 y 56 en la ecuación 54 obtenemos:

$$\frac{dx_1}{d\varepsilon} = x_1 - y_1 + \frac{k_f}{k_{f \min}} Da(-1 + x_1) \left(x_1 \gamma_1 x_2 \gamma_2 - \frac{x_3 \gamma_3}{K} \right) \quad 57$$

$$\frac{dx_2}{d\varepsilon} = x_2 - y_2 + \frac{k_f}{k_{f \min}} Da(-1 + x_2) \left(x_1 \gamma_1 x_2 \gamma_2 - \frac{x_3 \gamma_3}{K} \right) \quad 58$$

y dado que $\sum_{i=1}^c x_i = 1$ donde $c=3$, por nuestro número de componentes en la

reacción, obtenemos la solución de $\frac{dx_3}{dt}$ mediante:

$$x_3(\varepsilon) = 1 - (x_1(\varepsilon) + x_2(\varepsilon)) \quad 59$$

Con las ecuaciones 57, 58 y 59 podemos construir los mapas de curvas residuales para nuestra reacción de producción de MTBE. Cada punto representará lo que ocurre con la composición de la fase líquida del sistema a cada instante.

Para resolver el problema se emplearán la ecuación 60 basada en una forma integrada de la ecuación de van't Hoff y la ecuación 61 de que tienen el formato de la expresión de Arrhenius que permiten determinar el valor de las constantes de reacción:

$$\ln(K) = \frac{6,820}{T} - 16.33 \quad 60$$

$$k_f = 74.40 e^{-\frac{3187}{T}} \quad 61$$

Para obtener el modelo cinético de la ecuación 60 se tomaron datos de la literatura para la constante de equilibrio termodinámico, K, como función de temperatura para el MTBE. (Al-Jarallah, 1988)

La ecuación de van't Hoff se ilustra a continuación:

$$\ln(K) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad 62$$

En donde ΔH° es el calor de reacción y se asume constante. T_0 es la temperatura de referencia y R la constante universal de los gases.

La ecuación de Arrhenius relaciona la constante de velocidad con la temperatura a la que lleva a cabo una reacción. A continuación la ecuación de Arrhenius:

$$k_f = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad 63$$

En donde A tiene las mismas unidades de E_a , que es la energía de activación y R es la constante universal de los gases.

La energía de activación es la consecuencia de la reorganización de los átomos de los reactivos para dar lugar a los productos. Este proceso no se lleva a cabo directamente, sino a través de una asociación transitoria de las moléculas o estado intermedio denominado complejo activado.

En la figura 13 podemos ver paso a paso lo que ocurre con los reactivos durante una reacción química para obtener los productos.

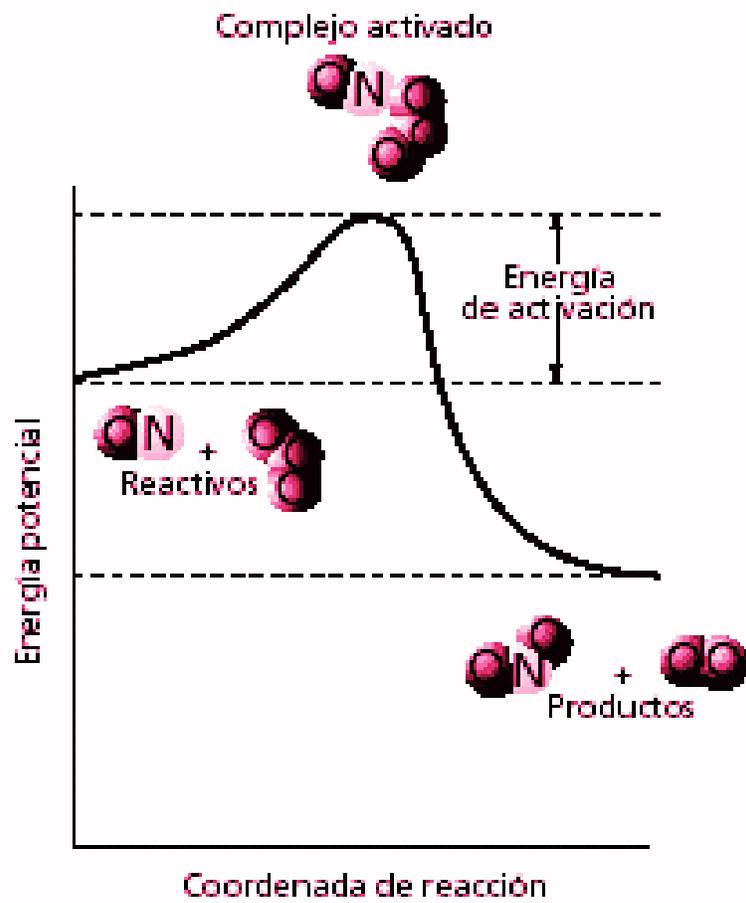


Fig. 13 Consecución de una reacción química (Ikaskuntz, 2009)

2.6 Constantes de los modelos termodinámicos

Para resolver las ecuaciones 57, 58 y 59 necesitamos de la siguiente información termodinámica de los modelos matemáticos para resolver la ecuación de Wilson:

Constantes para la ecuación de Antoine				
Componente	A	B	C	Vi (m ³ /mol)
Isobuteno (1)	20.64556	-2125.74886	-33.16	9.33E-05
metanol (2)	23.49989	-3643.31362	-33.434	4.44E-05
MTBE (3)	20.71616	-2571.5846	-34.42	1.19E-04
Parámetros de interacción binaria para ecuación de Wilson				
	A11=0	A21=2576.8532	A31=271.5669	
	A12=169.9953	A22=0	A32=-406.3902	
	A13=-30.2477	A23=1483.2478	A33=0	
Constantes críticas y factor acéntrico de los componentes de la reacción química				
Componente	Tc	Pc	wc	
Isobuteno(1)	417.9	39.5	0.19	
metanol (2)	512.6	79.9	0.559	
MTBE (3)	508.6	34.77	0.239	

Fig. 14 Constantes para ecuaciones termodinámicas (Venimadhavad et al, 1994)

Ecuación de Antoine

Es una correlación empírica que relaciona la presión de vapor con la temperatura y calcula la presión de saturación de una sustancia mediante las constantes de Antoine:

$$\ln(P^{sat}) = A + \frac{B}{T + C} \quad 64$$

$$P^{sat} \text{ [Pa]}, T \text{ [K]}$$

Ecuación de Wilson

$$\ln(\gamma_i) = 1 - \ln\left(\sum_{j=1}^c x_j \Lambda_{i,j}\right) - \sum_{k=1}^c \left(\frac{x_k \Lambda_{k,i}}{\sum x_j \Lambda_{k,j}} \right) \quad 65$$

Donde

$$\Lambda_{i,j} = \frac{V_j}{V_i} \exp\left(-\frac{A_{i,j}}{RT}\right); \quad V_j \text{ [m}^3\text{/mol]}, A_{i,j} \text{ [cal/mol]} \quad 66$$

III. Cálculo de mapas de curvas residuales

3.1 Método de Euler para solución de ecuaciones diferenciales

El método de Euler está basado en el significado geométrico de la derivada de una función en un punto.

Suponiendo una curva solución de una ecuación diferencial y una recta tangente al punto (x_0, y_0) , es decir:

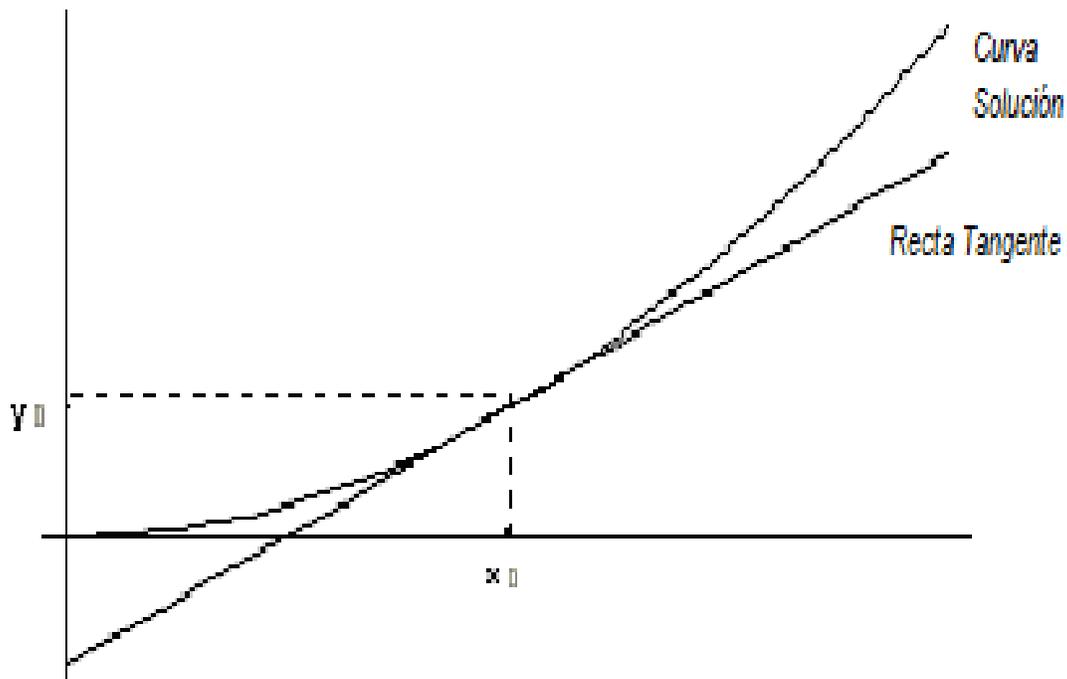


Fig.15 Curva solución y Curva Tangente (Tapia, S/F)

Tomaremos otra coordenada (x_1, y_1) , cercano a (x_0, y_0) , este punto es una aproximación al valor deseado $y(x_1)$ y lo planteamos porque es un punto cercano al punto de tangencia.

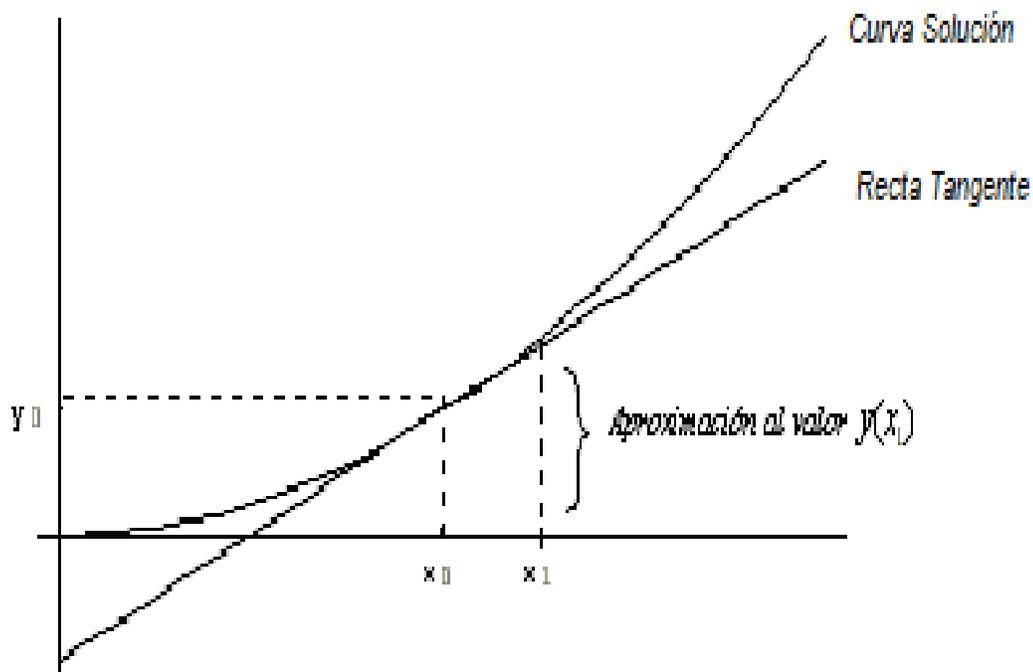


Fig. 16 Ilustración de la aproximación al valor $y(x_1)$ (Tapia, S/F)

Entonces, planteamos la ecuación de la recta tangente a la curva dada en el punto (x_0, y_0) :

$$y = m(x - x_0) + y_0 \quad 67$$

Donde m es la pendiente y se calcula:

$$m = y'|_{(x_0, y_0)} = f'(x_0, y_0) \quad 68$$

Sustituyendo 68 en 67 tenemos:

$$y = f'(x_0, y_0)(x - x_0) + y_0 \quad 69$$

Siendo x_1 cercano a x_0 , podemos plantear a h como la distancia entre ambos puntos. Entonces podemos plantear la siguiente ecuación:

$$x_0 = x_1 + h \quad 70$$

Sustituyendo 70 en 69 obtenemos:

$$y(x_1) = y(x_0 + h) \approx f(x_0, y_0) \cdot (h + y_0) \quad 71$$

La obtención de resultados más exactos depende del valor de la variable h . El valor de h debe ser muy pequeño para evitar errores al aplicar la fórmula anterior. Una forma de garantizar resultados útiles, reducir el error y hacer de este un método iterativo, es dividir el valor de h en n partes iguales.

Entonces obtenemos una nueva h :

$$h = \frac{|x_1 - x_0|}{n} \quad 72$$

Del valor de n dependerá el número de iteraciones que realizaremos, finalmente obtendremos una expresión general de la ecuación:

$$y_{n+1} = y_n + h \cdot f(x_n, y_n) \quad 73$$

A continuación un ejemplo de la aplicación del Método de Euler:

Si se tiene la siguiente ecuación diferencial:

$$y' = 2xy$$

$$y(0) = 1$$

Aproximar $y(0.5)$

Solución analítica:

$$\frac{dy}{dx} = 2xy$$

Separando variables:

$$\frac{dy}{y} = 2x dx$$

$$\int \frac{dy}{y} = \int 2x dx$$

Resolviendo:

$$\ln|y| = x^2 + c$$

Sustituyendo condición inicial

$$x = 0 \rightarrow y = 1$$

$$\ln 1 = 0^2 + c$$

$$c = 0$$

Por lo tanto, tenemos que la curva solución real está dada:

$$\ln y = x^2$$

$$e^{\ln y} = e^{x^2}$$

$$y = e^{x^2}$$

Entonces, el valor real que se pide es:

$$y(0.5) = e^{(0.5)^2} = 1.28403$$

Solución numérica:

Aplicamos el Método de Euler y para ello, observamos que la distancia entre $x_0=0$ y $x_1=0.5$, no es suficientemente pequeña. Si por ejemplo dividimos esa distancia entre cinco, obtenemos un valor de $h=0.1$ y obtendremos la aproximación deseada en 5 pasos:

Tenemos la siguiente información:

$$x_0 = 0$$

$$y_0 = 1$$

$$h_0 = 0.1$$

$$f(x, y) = 2y$$

Sustituyendo lo anterior en la ecuación de Euler, tenemos para el primer paso:

$$x_1 = x_0 + h_0 = 0.1$$

$$y_1 = y_0 + hf(x_0, y_0) = 1 + 0.1[2(0)(1)] = 1$$

Nuevamente aplicamos el Método de Euler en un segundo paso:

$$x_2 = x_1 + h_1 = 0.2$$

$$y_2 = y_1 + hf(x_1, y_1) = 1 + 0.1[2(0.1)(1)] = 1.02$$

Y así sucesivamente hasta obtener y_5 .

A continuación comparamos los resultados del método analítico y el de Euler:

N	x_n	y Euler	yanalítica con $h=0.1$	yanalítica con $h=0.01$
0	0.000	1.000	1.000	1.000
1	0.100	1.010	1.000	1.011
2	0.200	1.041	1.020	1.043
3	0.300	1.094	1.061	1.097
4	0.400	1.174	1.124	1.178
5	0.500	1.284	1.214	1.289

Fig. 17 Resultados del Método analítico vs Método de Euler

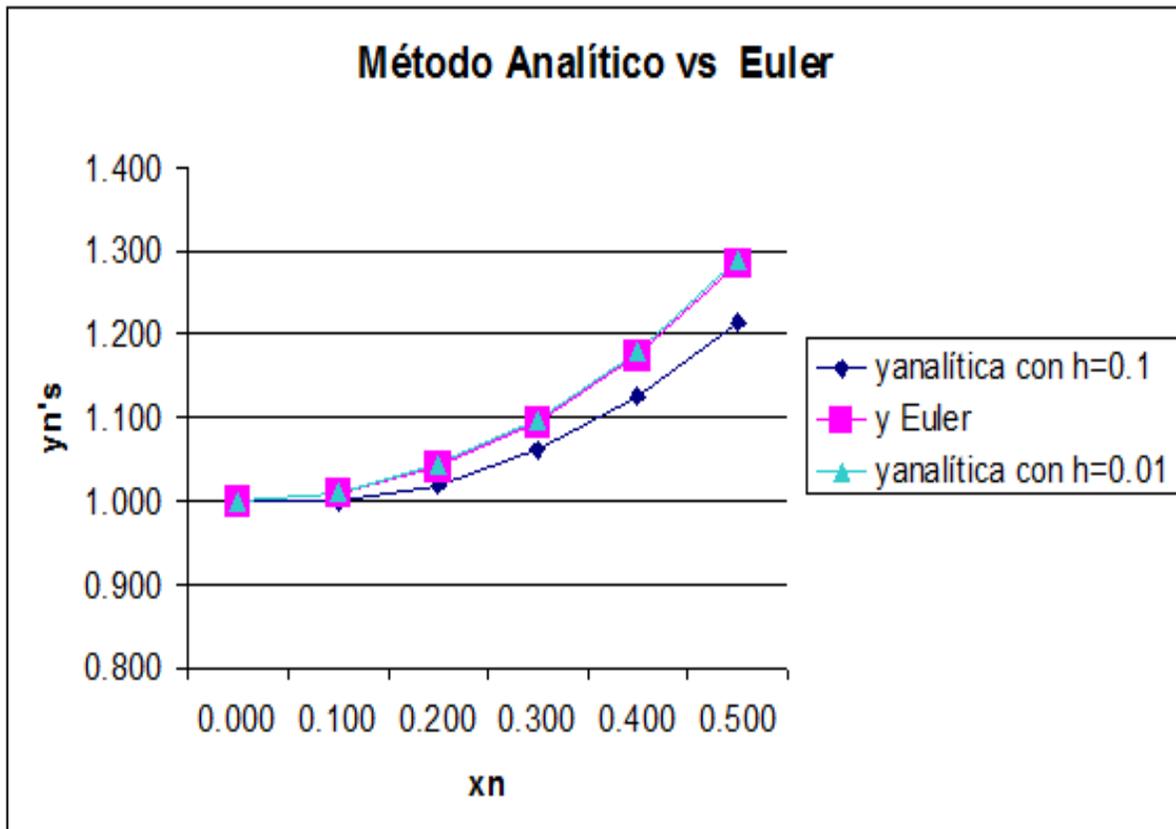


Fig.18 Método de Euler

3.2 Ecuación de Wilson

Una ecuación que se ha utilizado y mencionado anteriormente en este trabajo es la ecuación de Wilson. Se ocupa la ecuación de Wilson para calcular los coeficientes de actividad de la fase líquida de nuestro sistema.

El comportamiento no ideal de las soluciones es explicado en términos de fuerzas físicas intermoleculares. El modelo de soluciones regulares, la teoría de “estructura” y aquellas basadas en la teoría de estados correspondientes, relacionan el coeficiente de actividad a parámetros físicos que reflejan la medida de las moléculas y las fuerzas de interacción operando entre ellas. Una aproximación alternativa para el estudio de las propiedades en las soluciones, está basado en una premisa diferente esto es “las moléculas en una solución líquida interactúan con otras en tal dirección que forman nuevas especies químicas, por lo que la no idealidad de la solución es una consecuencia de las reacciones químicas”. (IPN, 2004)

Grant M. Wilson propuso en 1964 un modelo para el cálculo de los coeficientes de actividad del componente i en una mezcla líquida γ_i . La ecuación de Wilson es la alternativa a modelos como el de la ecuación de van Laar, para predecir correctamente la separación de la mezcla en dos fases.

En el modelo de Wilson se toman en cuenta los efectos de tamaño y fuerzas de atracción de las moléculas de las distintas especies de un sistema, mediante un tratamiento basado en el concepto de composición local. Este difiere radicalmente del concepto de composición global. (Scenna, 1999)

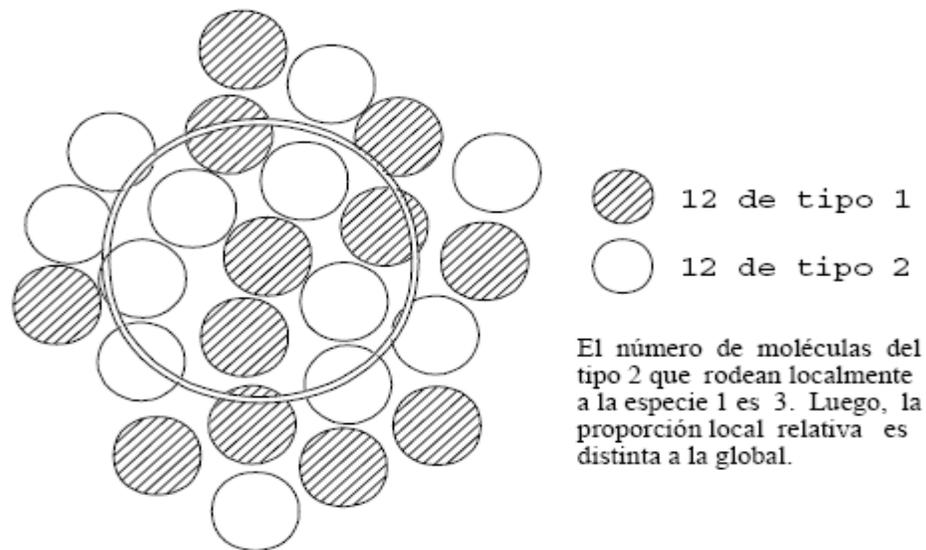


Fig. 19 Simulación del lugar que ocupan moléculas en un sistema (Scenna, 1999)

Tomando en cuenta el dibujo de la figura 19, el modelo de Wilson no toma en cuenta el lugar que ocupan las moléculas en un punto dentro del sistema. Aunque el número de moléculas de tipo “1” y “2” sea el mismo en la reacción, dentro del círculo que indica un punto dentro del sistema no hay la misma cantidad de ambas especies. Entonces para Wilson, la fracción de volumen local será función de la temperatura y energías de interacción.

De acuerdo a lo anterior obtenemos la ecuación 66 para calcular las interacciones binarias. Para obtener finalmente un modelo matemático como el de la ecuación 65 para sistemas multicomponente. A continuación las enunciamos nuevamente

Ecuación de Wilson:

$$\ln(\gamma_i) = 1 - \ln\left(\sum_{j=1}^c x_j \Lambda_{i,j}\right) - \sum_{k=1}^c \left(\frac{x_k \Lambda_{k,i}}{\sum_{j=1}^c x_j \Lambda_{k,j}} \right)$$

Donde calculamos las interacciones binarias con:

$$\Lambda_{i,j} = \frac{V_j}{V_i} \exp\left(-\frac{A_{i,j}}{RT}\right); \quad V_j \text{ [m}^3\text{/mol]}, \quad A_{i,j} \text{ [cal/mol]}$$

3.3 Ecuación Peng-Robinson

La ecuación de Peng-Robinson da buenos resultados para hidrocarburos livianos y pesados (>C5). Generalmente esta ecuación da resultados similares a la de Soave, aunque son más deseables sus resultados para predecir las densidades de muchos compuestos en fase líquida.

La ecuación de estado PRSV presenta una forma esencialmente similar a la propuesta por Peng y Robinson (1976):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad 74$$

En donde v es el volumen molar, R es la constante universal de los gases y los parámetros de componente puro a y b que aparecen en la ecuación se definen, de acuerdo con Stryjek y Vera (1986), en la forma siguiente:

$$a_{ii} = \alpha_i \left[\frac{0.477235 R_g^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \right] \quad 75$$

$$b_{ii} = \frac{0.077796 R_g T_{ci}}{P_{ci}} \quad 76$$

$$\alpha_i = \left[1 + m_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} \right) \right]^2 \quad 77$$

$$m_i = 0.378893 + 1.4897153 \omega_i - 0.1713184 \omega_i^2 + 0.0196554 \omega_i^3 \quad 78$$

y κ_{ij} es un parámetro característico de componente puro

En donde T_{ci} , P_{ci} y ω_i corresponden con las propiedades de temperatura y presión críticas y el factor acéntrico de componente puro, respectivamente. Para las mezclas involucradas en nuestro sistema reactivo se emplean las siguientes reglas convencionales de mezclado combinadas:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij}$$

$$b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_{ij}$$
79

en donde x_i , x_j se refiere a la fracción mol de componentes i y j , respectivamente, y los parámetros binarios a_{ij} y b_{ij} se calculan en la forma siguiente:

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}), \quad b_{ij} = \left[\frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} \right]$$
80

siendo k_{ij} otro parámetro llamado parámetro de interacción binaria de la Ecuación de Estado cuyo valor representará la interacción entre las moléculas de compuesto i con moléculas de compuesto j . Las reglas de mezclado permiten correlacionar y predecir satisfactoriamente los sistemas multicomponente, dado que han sido diseñadas para predecir el equilibrio de fases.

Los coeficientes de fugacidad para cada componente i en las fases vapor y líquida se calculan entonces a través de las siguientes expresiones:

$$\ln \hat{\phi}_i^v = \frac{1}{R_g T} \int_{V^v}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i^v} \right)_{T,V,n_{j \neq i}^v} - \frac{R_g T}{V^v} \right] dV - \ln \frac{PV^v}{n_T^v R_g T}$$
81

$$\ln \hat{\phi}_i^l = \frac{1}{R_g T} \int_{V^l}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i^l} \right)_{T,V,n_{j \neq i}^l} - \frac{R_g T}{V^l} \right] dV - \ln \frac{PV^l}{n_T^l R_g T}$$
82

en donde V^v y V^l representan el volumen total, n_i^v y n_i^l el número de moles de componente i y n_T^v y n_T^l el número de moles totales en cada una de las fases, vapor y líquido, indicadas por el superíndice correspondiente.

El empleo de las ecuaciones 81 y 82 requiere de una ecuación de estado confiable para todo el intervalo posible de fracciones molares en este sistema a temperatura T y para un intervalo de densidad entre 0 y $(n_T/V)^l$, esta última

condición es necesaria porque la integral en la ecuación 82 se debe evaluar desde la condición de gas ideal (volumen infinito) hasta la densidad de líquido saturado.

3.4 Métodos de resolución

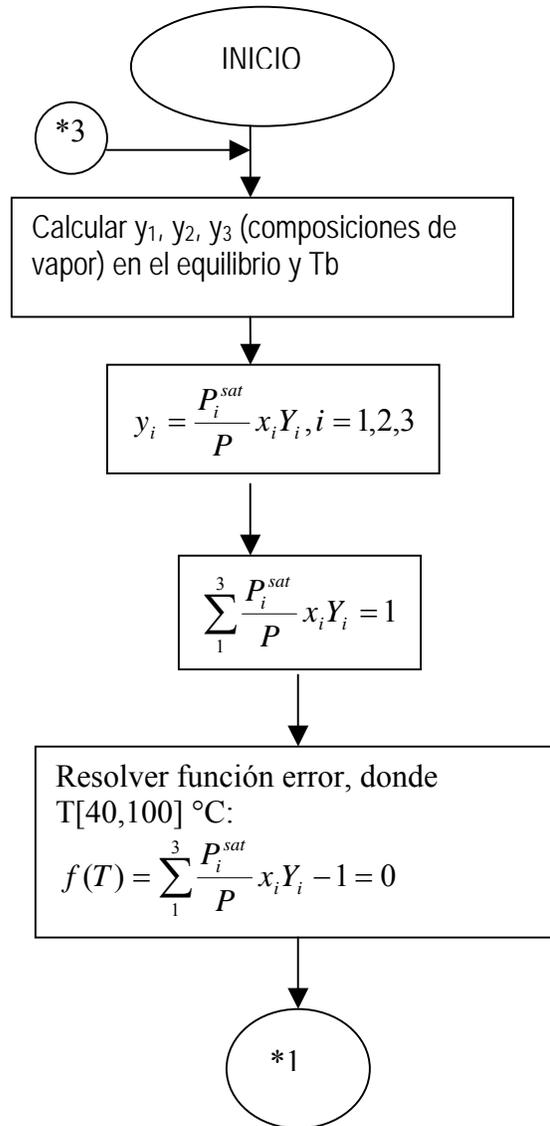
Para realizar el comparativo numérico en el cálculo de curvas residuales reactivas para la producción de metil terbutil éter (MTBE), planteamos dos métodos:

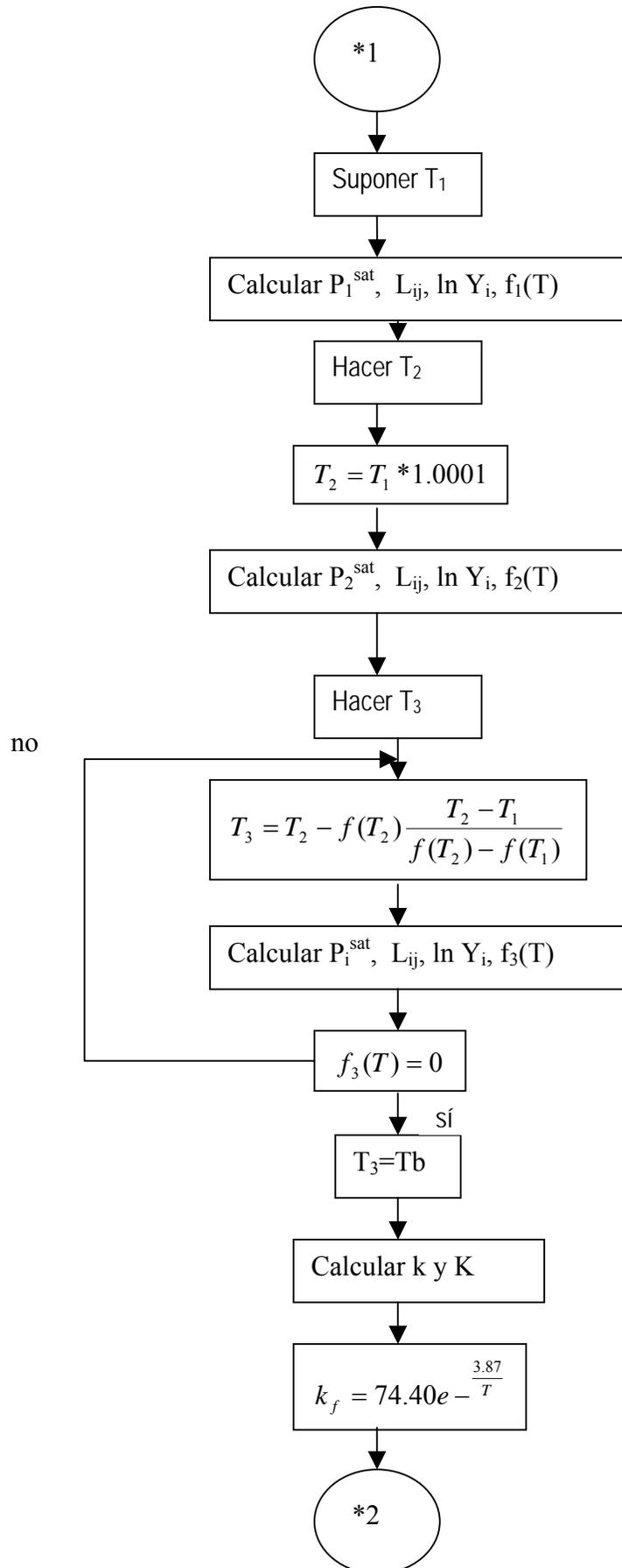
1. Cálculo de equilibrio de fases vía teoría de soluciones regulares (coeficientes de actividad).
2. Cálculo de equilibrio de fases a través de coeficientes de fugacidad y una ecuación de estado. Se utilizó la ecuación de estado de Peng-Robinson.

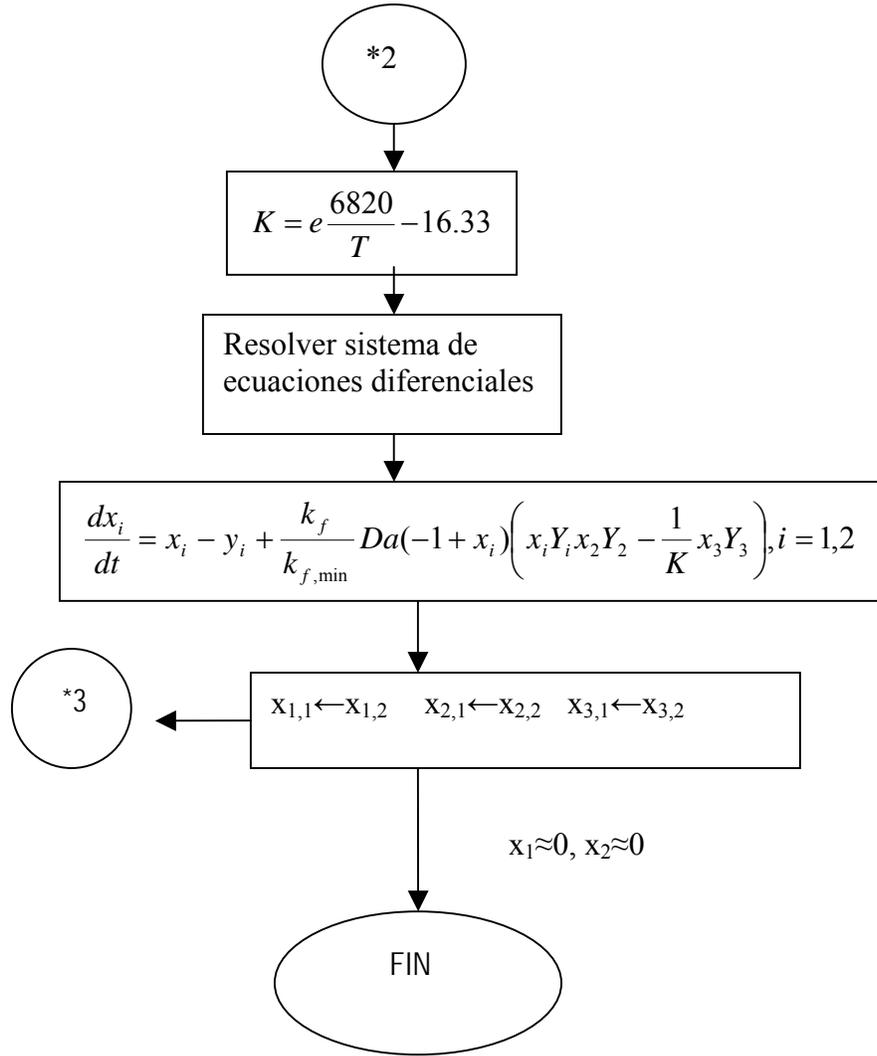
3.4.1 Algoritmo para el cálculo con coeficientes de actividad

1. Se proponen las composiciones iniciales del líquido para el sistema isobuteno-metanol-MTBE (x_1, x_2 y x_3 , respectivamente), una presión de operación y un número Da
2. Se inicia el proceso suponiendo una temperatura inicial ($T_{inicial}$). Con ella calcularemos la K de equilibrio y la k_f
3. Calcularemos la presión de saturación (P^{sat}) con la ecuación de Antoine
4. Calculamos las fracciones del vapor de cada componente y_1, y_2 y y_3
5. Con la ecuación de Wilson calcularemos los coeficientes de actividad
6. Calculamos la temperatura de burbuja (T_b)
7. Con toda la información termodinámica que se requiere podemos resolver el sistema de ecuaciones diferenciales (Balance de materia del proceso batch de destilación reactiva)
8. Generamos los puntos de las curvas residuales

a) Diagrama de flujo para el cálculo de equilibrio de fases con coeficientes de actividad



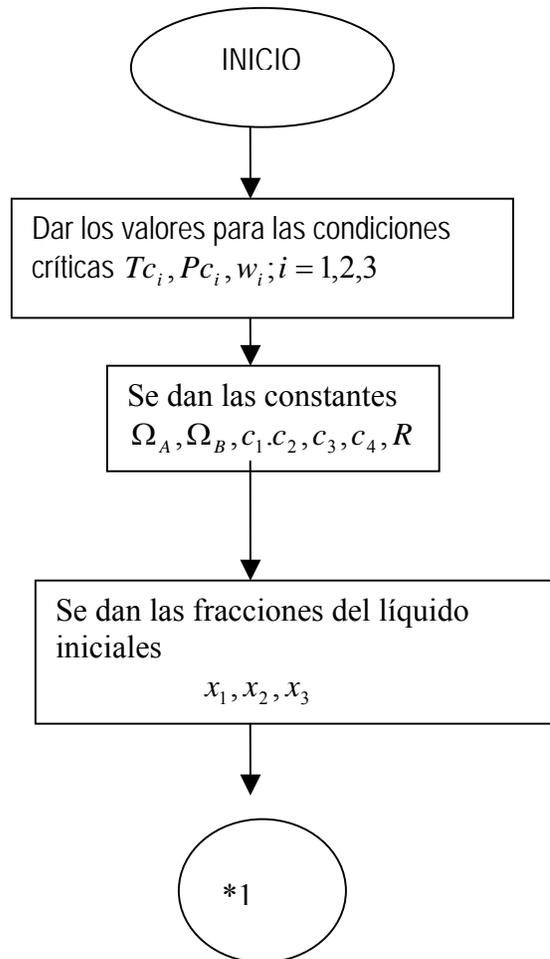


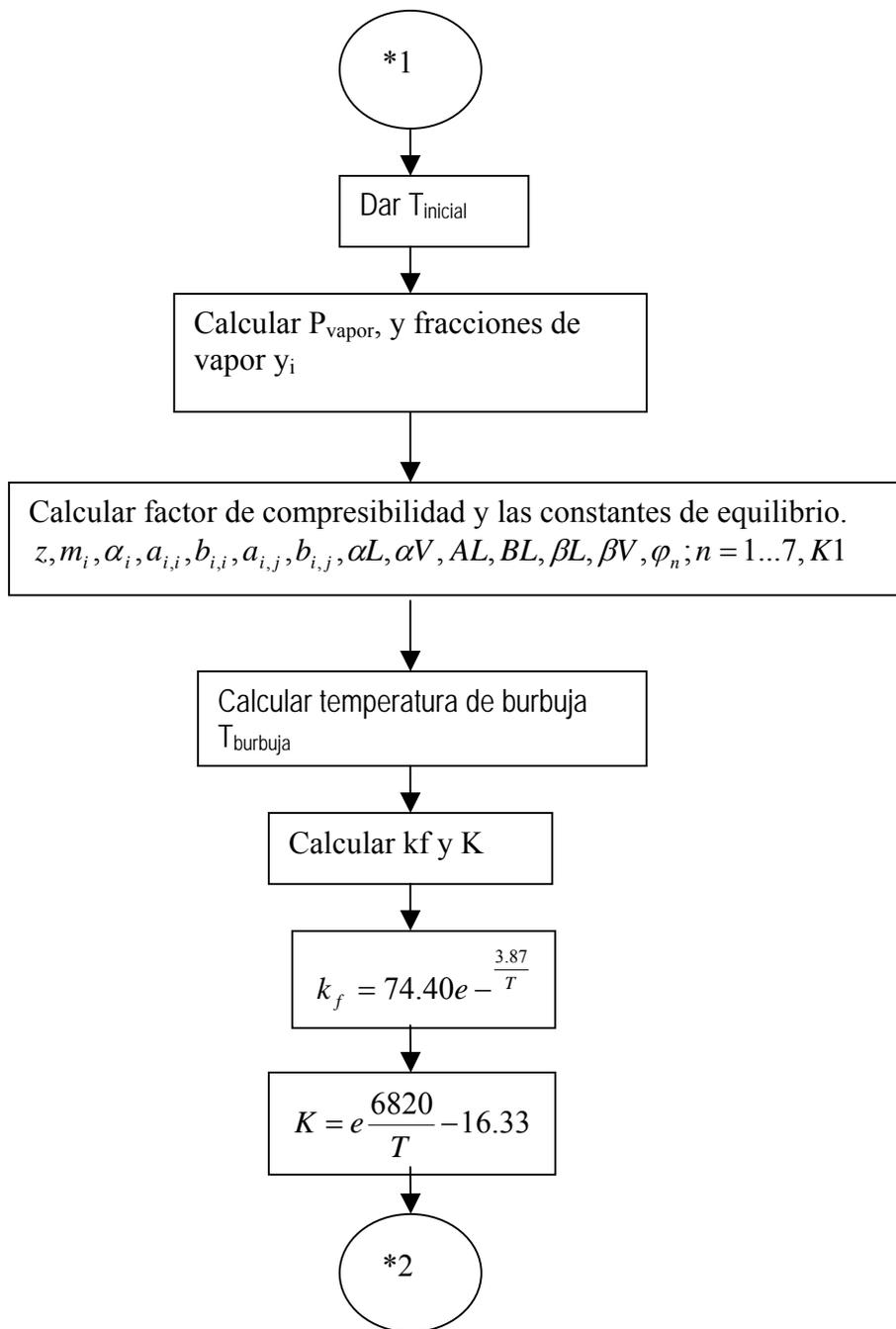


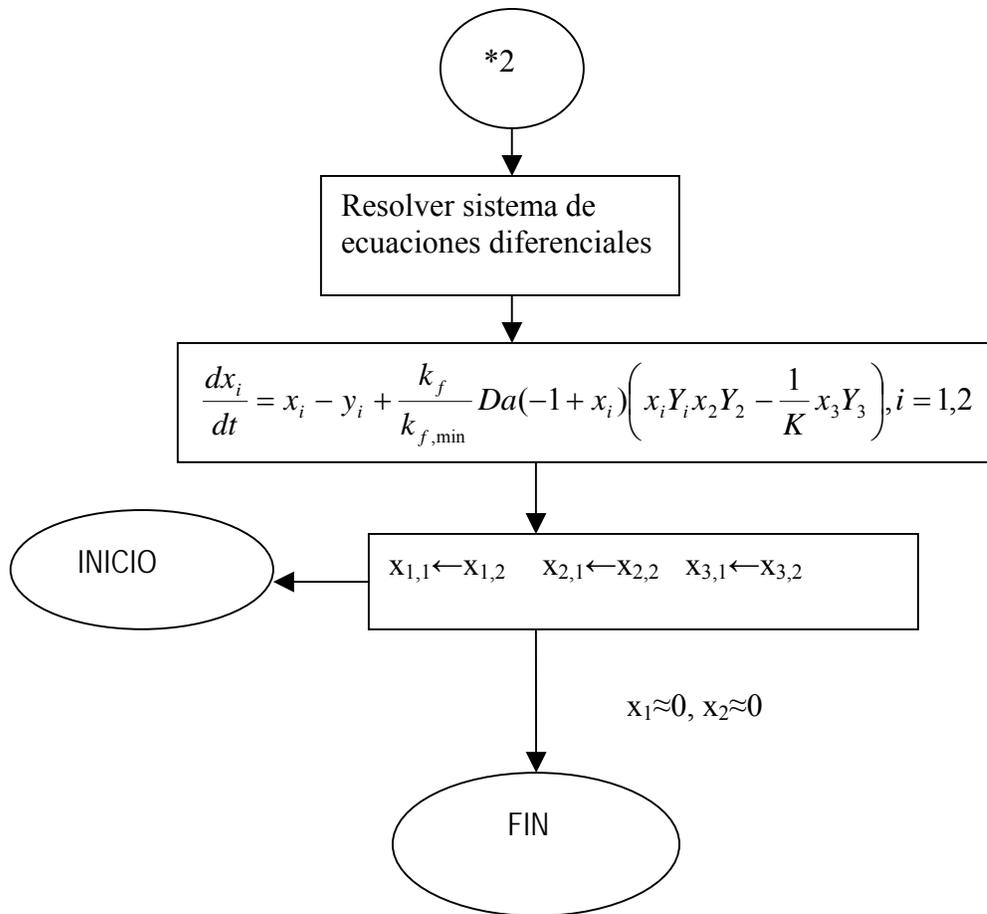
3.4.2 Algoritmo para el cálculo con coeficientes de fugacidad

1. Se proponen las composiciones iniciales del líquido para el sistema isobuteno-metanol-MTBE (x_1, x_2 y x_3 , respectivamente), una presión de operación y un número Da
2. Se inicia el proceso suponiendo una temperatura inicial (T_{inicial}). Con ella calcularemos la K de equilibrio y la k_f
3. Buscaremos en la literatura las condiciones críticas y factores acéntricos de los componentes del sistema isobuteno-metanol-MTBE.
4. Calculamos con la ecuación de estado Peng-Robinson la presión de vapor de nuestro sistema
5. Se calcula el factor de compresibilidad (z) y las constantes de equilibrio líquido-vapor.
6. A continuación calculamos la temperatura de burbuja.
7. Resolvemos el sistema de ecuaciones diferenciales (Balance de materia del proceso por lotes de la destilación reactiva)
8. Obtenemos los puntos de las curvas residuales

b) Diagrama de flujo para el cálculo de equilibrio de fases con coeficientes de fugacidad







IV. Resultados y Discusión

Los resultados que se presentan a continuación son mapas de curvas residuales reactivas del sistema Isobuteno-Metanol-MTBE y corresponden a diferentes valores del número de Damköhler. Se generaron las curvas residuales reactivas con los dos métodos presentados en este trabajo, es decir, por medio de coeficientes de actividad y coeficientes de fugacidad. Para el cálculo de las curvas residuales reactivas se propuso una presión del sistema de 8 atm (810600 Pa). Los números de Da que se ocuparon en los resultados son únicamente ilustrativos.

4.1 Gráficos de Resultados para Coeficientes de Actividad

En las curvas residuales reactivas de la figura 20 que se presenta a continuación, se observan dos nodos estables, algunas curvas residuales se dirigen al vértice del metanol (x_2) y otras más avanzan hacia el vértice del MTBE. Es importante notar que las curvas que se dirigen al vértice del metanol, un nodo estable, y realizan suavemente un cambio de curso. Las curvas que se dirigen al vértice del MTBE tienen una trayectoria casi lineal en este gráfico. Este gráfico tiene un valor de $Da=0$ que en nuestro sistema de ecuaciones diferenciales, implica que no existe un término de reacción para el modelo matemático. Este gráfico representa un sistema no reactivo, es decir, ocurre una destilación simple.

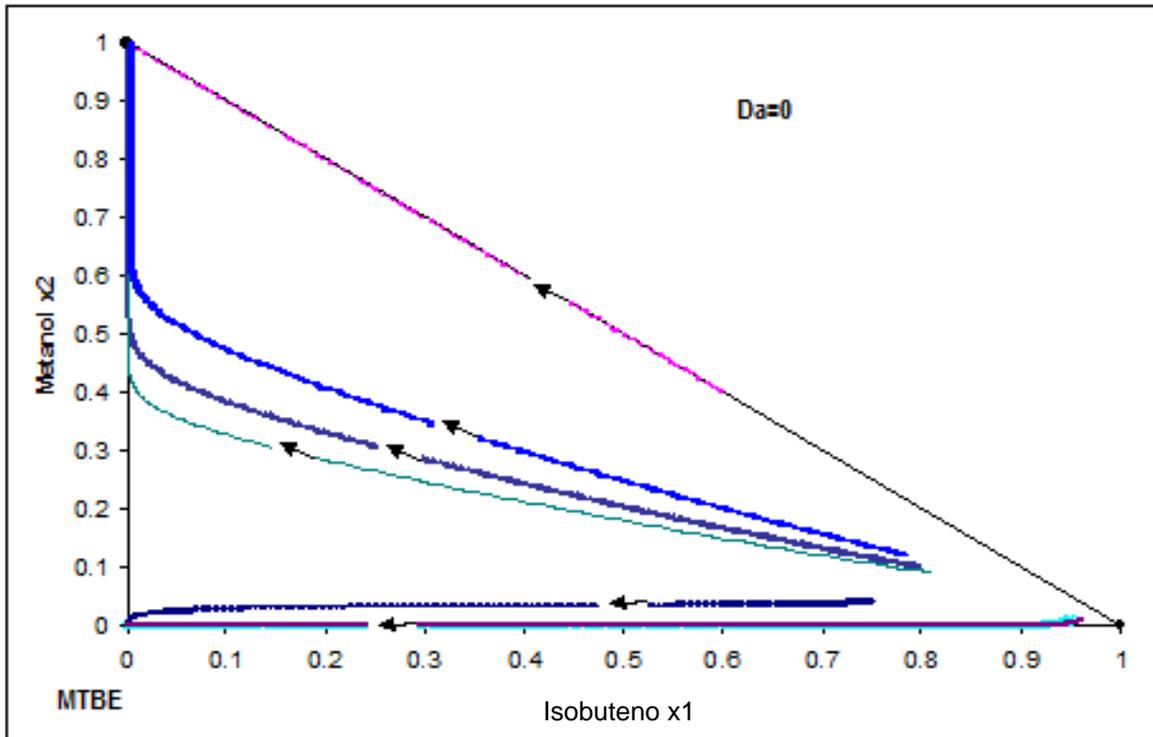


Fig. 20 MCRR calculada con el método de coeficientes de actividad @ $Da=0$

En la figura 20 podemos observar que las curvas se aproximan a la composición $x_2=0.4$, esto se debe a que en este punto existe un azeótropo (13.7°C).

Observamos en la figura 20 dos tipos diferentes de acercamiento a un nodo estable. Para el nodo estable en el vértice del metanol, se observa que a consecuencia del azeótropo se generan inflexiones en algunas curvas. Por otro lado, las curvas residuales que se dirigen al vértice del MTBE, el otro nodo estable, presentan una tendencia casi lineal

En la figura 21 observamos una tendencia similar a la de $Da=0$. El valor del número de Damköhler para la figura 21 es pequeño y siguen existiendo los nodos estables, los de los vértices del metanol y del MTBE. Las curvas generadas tienden a acercarse al nodo estable más cercano al que se encuentren. El comportamiento de las CRR del gráfico de un $Da=0.12$ confirman la existencia de un punto silla, que divide al MCRR en dos regiones, con curvas que claramente se dirigen hacia diferentes vértices de nodos estables.

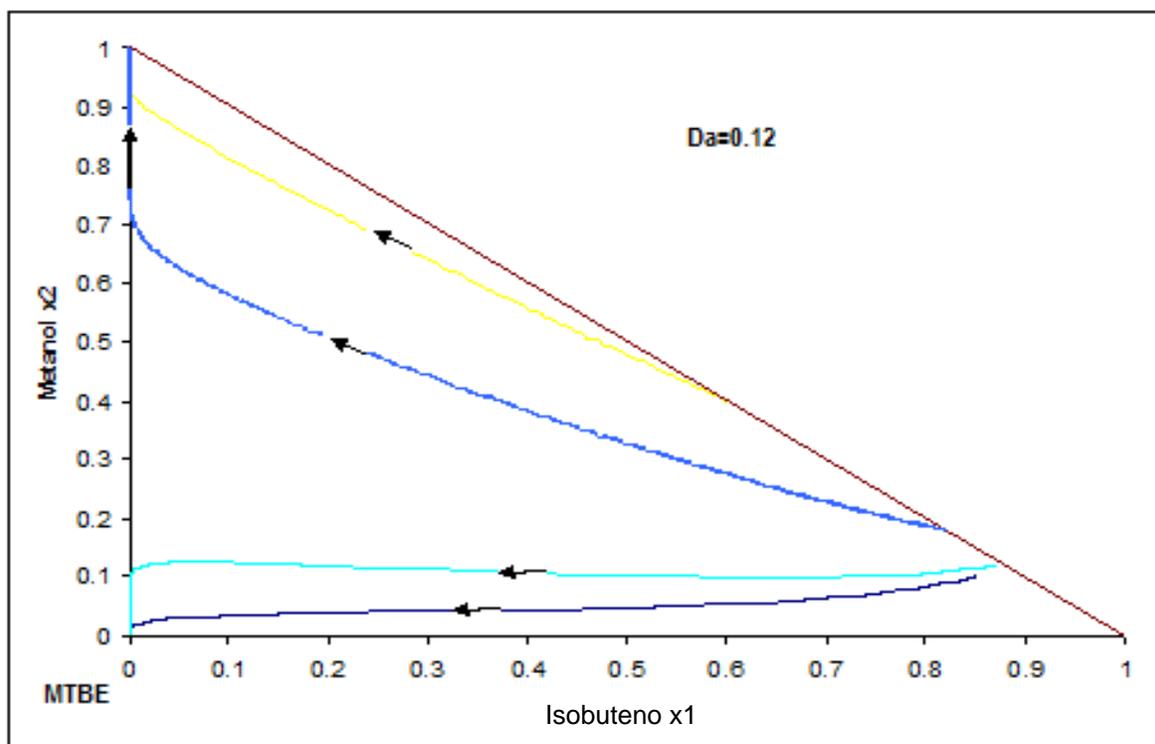


Fig. 21 MCRR calculada con el método de coeficientes de actividad @ $Da=0.12$

Para el caso de la figura 22 calculamos los MCRR con un $Da=0.5$ obtenemos la misma tendencia de los gráficos anteriores. Para coeficientes de actividad seguimos teniendo dos nodos estables.

La diferencia entre las curvas residuales de la figura 22 y las anteriores es una trayectoria menos forzada en la trayectoria de las curvas. La flexión que observamos en las curvas residuales reactivas es suave y ligera.

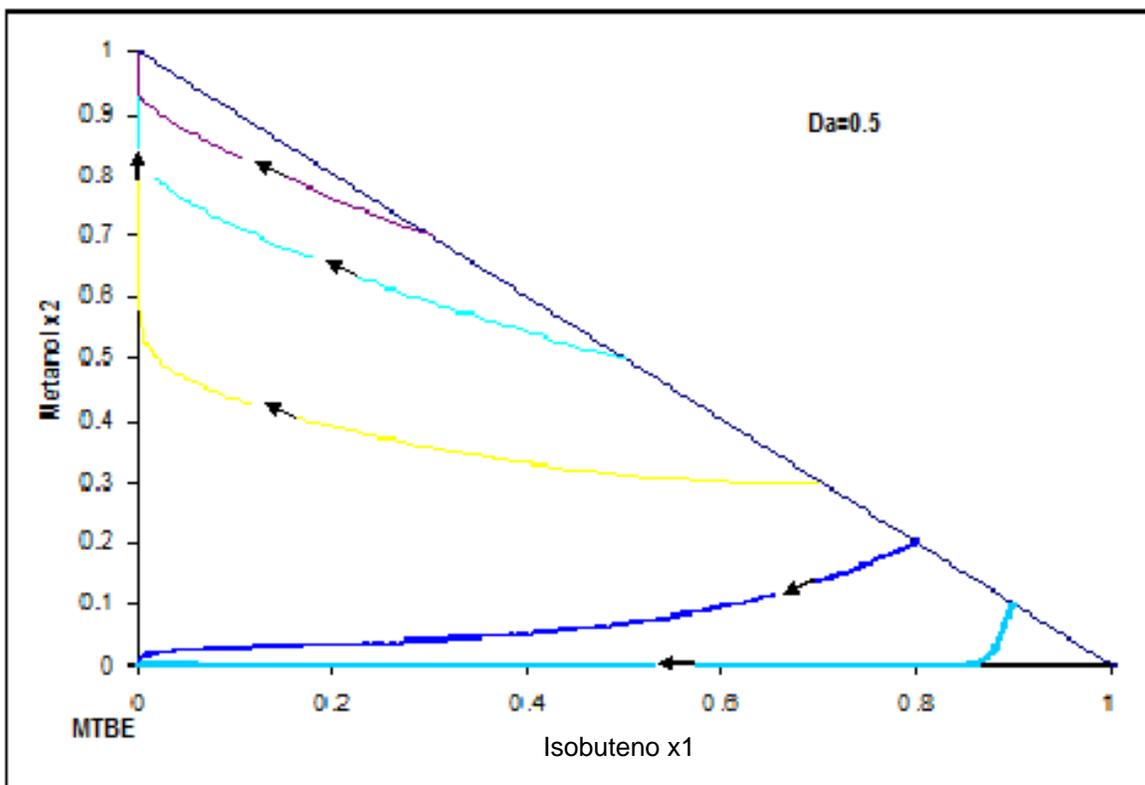


Fig. 22 MCRR calculada con el método de coeficientes de actividad @ $Da=0.5$

En la figura 23 de un $Da=50$, el comportamiento entre las curvas residuales reactivas cambia respecto al que se observaba en los gráficos anteriores. El nodo estable del vértice del MTBE, es ahora un punto silla, del que las curvas se alejan una vez que casi lo alcanzan. El vértice del metanol es un punto muy estable aún para números de Damköhler altos.

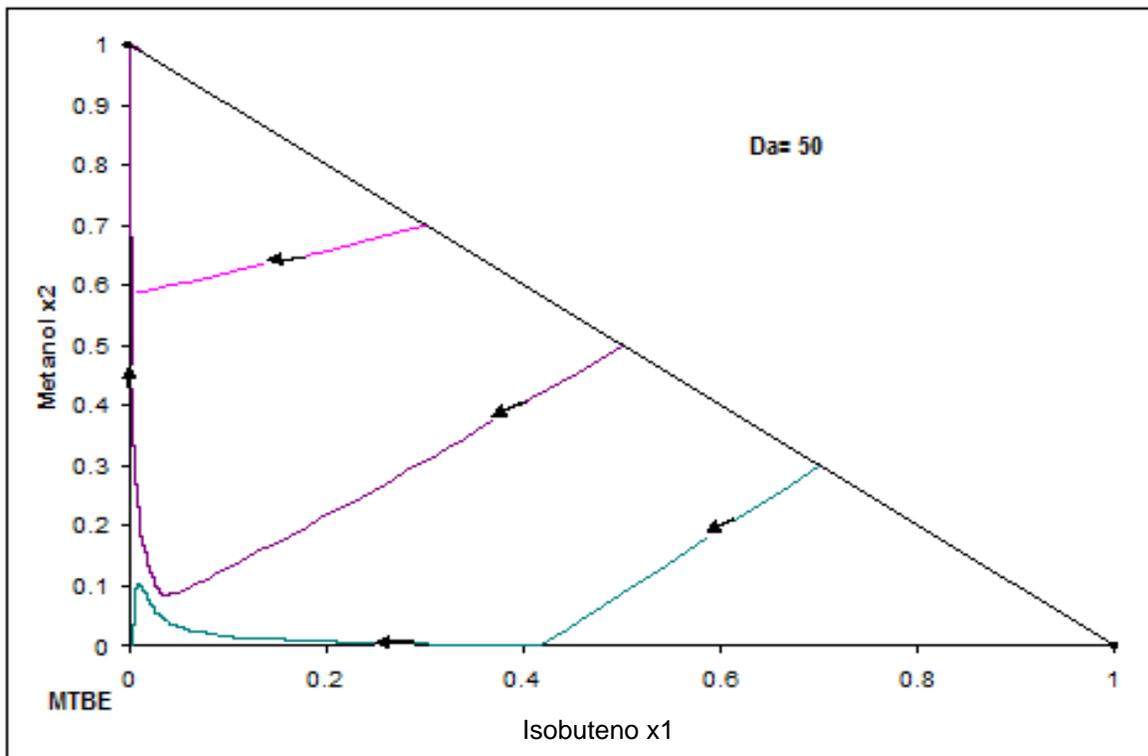


Fig. 23 MCRR calculada con el método de coeficientes de actividad @ $Da=50$

4.2 Gráficos de Resultados para Coeficientes de Fugacidad

En el gráfico 24 observamos dos nodos estables, uno se encuentra en el vértice del metanol, mientras el otro se encuentra en el vértice del MTBE. El cambio del curso de las curvas que se dirigen al vértice del MTBE tiene puntos de inflexión suaves, mientras que las que se dirigen al del metanol tienen un cambio en su trayectoria precipitado. En este gráfico tampoco existe reacción química, dando lugar a una destilación simple en el proceso.

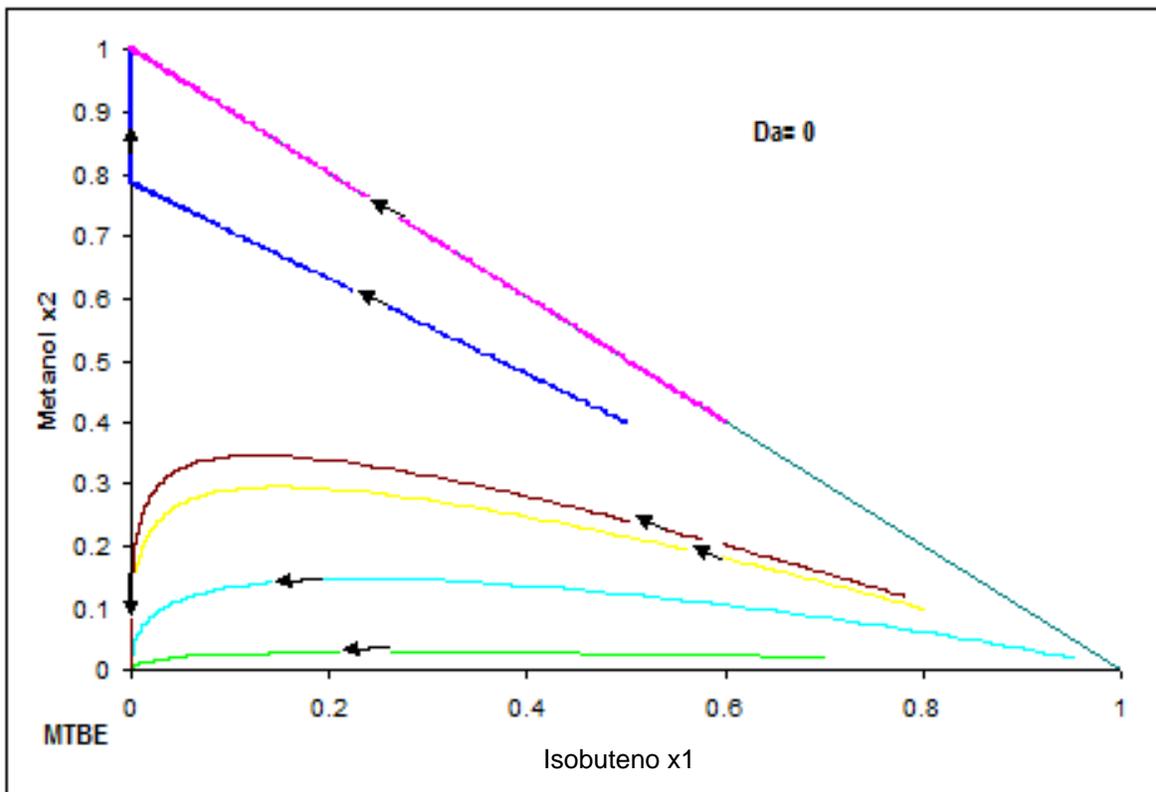


Fig. 24 MCRR calculada con el método de coeficientes de fugacidad @ Da=0

En el caso del gráfico 25 con un $Da=0.12$ todas las curvas tienden al vértice del metanol, sin importar su origen, mientras que el vértice del MTBE es ahora un punto silla. Es claro en esta figura que las curvas forman una única CRR, por lo que podemos decir que es la curva de equilibrio del sistema.

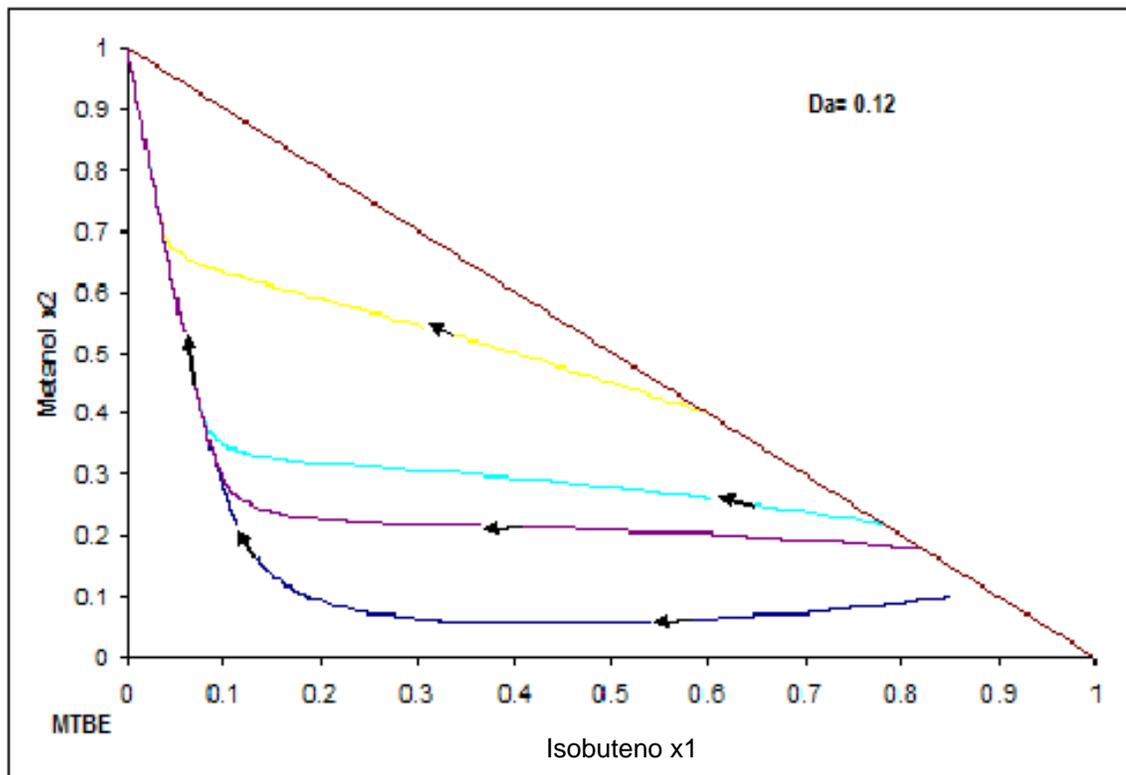


Fig.25 MCRR calculada con el método de coeficientes de fugacidad @ $Da=0.12$

En las CRR de la figura 26 el vértice del MTBE sigue siendo un punto silla. Con el valor de $Da=50$ seguimos la curva de equilibrio de nuestro sistema con el método de coeficientes de fugacidad.

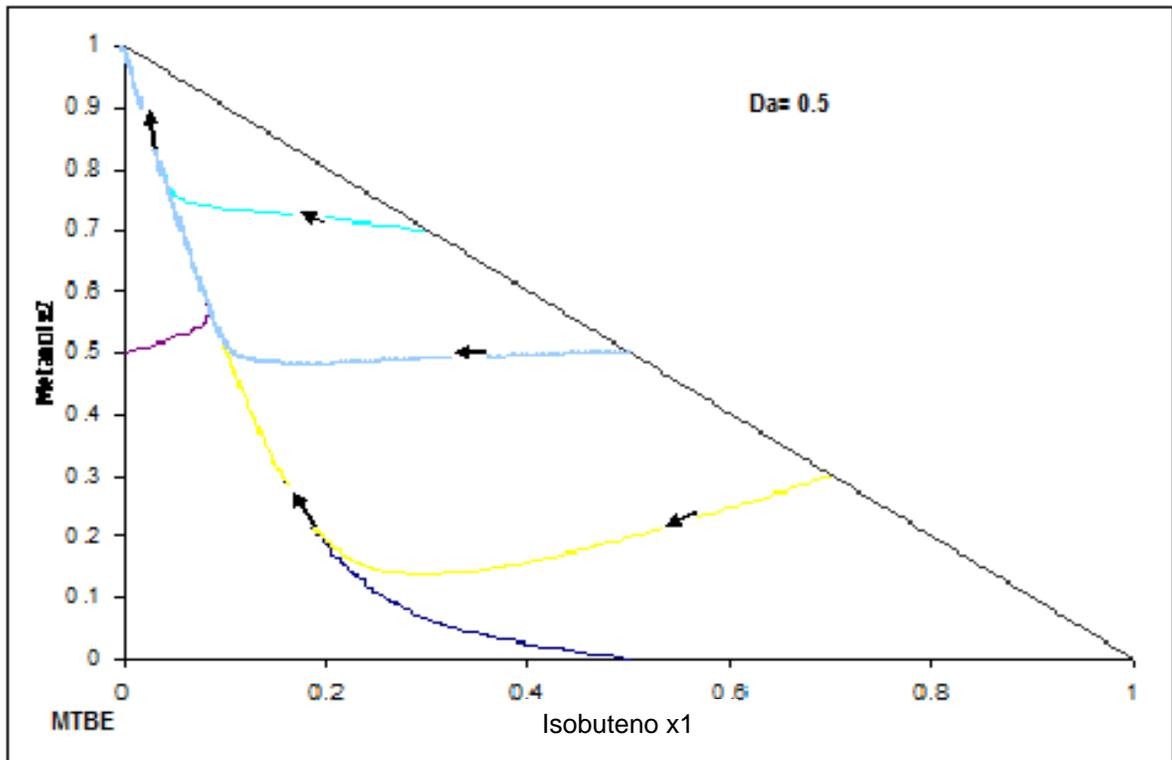


Fig. 26 MRR calculada con el método de coeficientes de fugacidad @ $Da=0.5$

El MCRR de la figura 27 no tiene curvas residuales reactivas como las que hemos observado en otros gráficos anteriores. De hecho fue difícil obtener resultados para un Damköhler tan alto con el método de coeficientes de fugacidad. Sin embargo, observamos que las curvas obtenidas también tienden a la curva de equilibrio que observamos a un $Da=0.5$.

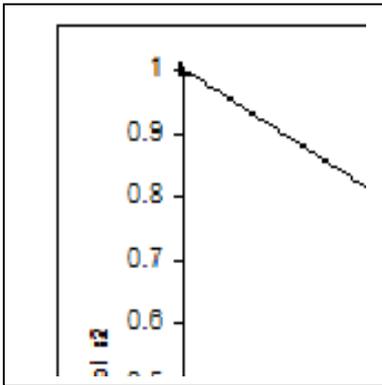


Fig. 27 MCRR calculada con el método de coeficientes de fugacidad @ $Da=50$

1.3 Discusión

Podemos observar que conforme el número de Damköhler aumenta, el nodo estable del vértice del metanol se acentúa y el punto silla del límite del metanol-MTBE se genera. Las curvas de destilación reactiva se adentran en el diagrama triangular en dirección al nodo estable.

Venimadhavan establece que, dado que la reacción de MTBE ^{Isobuteno x1} un incremento en la temperatura resulta en un decremento en la constante de equilibrio, por lo que la curva de equilibrio a presiones bajas está más cercana al vértice de MTBE que la que encontramos a presiones más altas. Lo anterior implica que operando en una destilación continua a una presión baja obtendremos un mejor rendimiento de nuestra reacción, que operando a presiones altas.

Son pocas las curvas que pudimos obtener para valores altos del número de Da con el método de coeficientes de fugacidad, sin embargo es de gran

importancia que éste método genere curvas de equilibrio desde números de Damköhler relativamente bajos.

De acuerdo con Venimadhavan y sus colaboradores, conforme aumenta el número de Damköhler las CRR se dirigirán a la curva de equilibrio, que en el método de coeficientes de actividad no vislumbramos.

Por otra parte las CRR calculadas vía coeficientes de fugacidad para equilibrio de fases si bien no reproducen con exactitud las generadas a través de los coeficientes de actividad, sí exhiben tendencias fuertemente análogas.

Lo anterior permite asumir que, disponiendo de un modelo cinético alternativo que no requiera el cálculo de coeficientes de actividad, en el cálculo de MCRR es factible usar coeficientes de fugacidad y obtener resultados confiables. Esto repercute en una más amplia aplicación de éste método en diversos sistemas reactivos, en virtud de la gran disponibilidad de propiedades cinéticas que existen en la literatura.

V. Conclusiones

A partir de los resultados de las curvas residuales reactivas del sistema isobuteno-metanol-MTBE que obtuvimos por los métodos de coeficientes de actividad y fugacidad podemos concluir lo siguiente:

- A través de ambos métodos resolvemos el equilibrio de fases en el sistema. A diferencia del método por coeficientes de actividad en donde obtenemos resultados de una fase líquida real y una de vapor ideal, por el método de coeficientes de fugacidad obtenemos resultados de dos fases reales.
- En los resultados obtenidos de las representaciones de las curvas residuales reactivas, con cálculo de equilibrio a través de coeficientes de fugacidad, no reproducen los azéotropos con fidelidad.
- Para un estudio posterior al que se presenta en este trabajo en donde se estimen los parámetros de interacción binaria en las reglas de mezclado de las constantes de la Ecuación de Estado y se use un modelo cinético alterno, podemos suponer que el método de coeficientes de fugacidad sea capaz de reproducir curvas residuales reactivas en donde se observen la presencia de azéotropos.
- Con el método de coeficiente de fugacidad se obtienen MCRR eficazmente con información termodinámica como lo son las condiciones críticas, factores acéntricos y constantes de la ecuación de estado, disponibles en la literatura. A diferencia de las se ocupan en el método de coeficientes de actividad, donde dependemos de resultados experimentales y sus respectivas ecuaciones, que en general son difíciles de encontrar o no tan comunes en la literatura para todos los sistemas reactivos.

- Ambos métodos reproducen curvas residuales reactivas. La recomendación que damos para elegir entre los dos métodos descritos en este trabajo para obtener CRR, está en función de la información termodinámica de la que se disponga.
- El número de Damköhler es el parámetro que describe el avance de la reacción química respecto al retiro de producto en el sistema.
- La política de calentamiento de un sistema influye de manera relevante en la solución del modelo matemático para el cálculo de curvas residuales reactivas.
- Los mapas de curvas residuales reactivas son una poderosa herramienta de la que disponemos para obtener mejores rendimientos de los procesos industriales. Con los MCRR podemos desplazar los azéotropos, reducir la producción de compuestos secundarios y logramos modificar las condiciones en el equilibrio químico de la reacción.

VI. Notación

a_i = actividad del componente i

c_p = número de productos

c_r = número de reactivos

Da = número de Damköhler $\frac{H_0 k_{f0}}{V_0}$ adimensional

H = líquido molar del retenido, mol

H_0 = líquido molar del retenido inicial, mol

K = constante de equilibrio termodinámica

k_f = constante de formación hacia producto MTBE

$k_{f,\min}$ = constante de formación hacia producto MTBE a la temperatura más baja de ebullición en la superficie, (1/tiempo)

k_2 = constante de formación reversible respecto al producto MTBE

P = presión total

P_i^{sat} = presión de saturación del componente i

r_i = velocidad de reacción del componente i

R = constante universal de los gases

t = tiempo

T = temperatura, K

$T_0 = T_{inicial}$ = temperatura de referencia, K

V = flujo molar de vapor, mol/tiempo

V_0 = flujo molar de vapor inicial, mol/tiempo

x_i = fracción molar del componente i en la fase líquida

y_i = fracción molar del componente i en la fase vapor

VI. Bibliografía

- ❖ *Agreda V. H., Partin L. R. and Heise W. H.*, High-purity methyl acetate via reactive distillation, *Chem. Eng. Prog.* 86 pp. 40 (1990)
- ❖ *Araya J.D., Pérez C.L.*. Parámetros Numéricos en el Método de los Algoritmos Genéticos para el Cálculo de Presión de Sublimación. S/F.
- ❖ *Beckman R.F., Chapel D.G., Crawford C.D., Rajguru A.*, MTBE Options for a Modern Refinery, *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)*, 7 (1), pp-3-9 (1991)
- ❖ *Doherty M.F., Malone M.F.*, *Conceptual Design of Distillation Systems*, McGraw-Hill, pp.479-487 (2000)
- ❖ *Granados S.*, Análisis de un proceso de destilación reactiva para hidrosulfuración profunda del diesel, Tesis Doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México (2008)
- ❖ *Guo Z., Mudassir G. Lee J.W.*, Feasible Products in Batch Reactive Distillation, *AIChE J.*, 49 (12), pp. 3161-3172, (2003)
- ❖ *Guo Z., Mudassir G. Lee J.W.*, Feasible Products in Batch Reactive Extractive Distillation, *AIChE J.*, 50 (7), pp. 1484-1492 (2004)
- ❖ *Holland C.H.*, *Fundamentos y Modelos de Procesos de Separación, Absorción destilación evaporación y extracción*, Prentice Hall Internacional, pp.45-70 (1981)
- ❖ *Huang S., Kuo C. Hung S.*, Temperature Control of Heterogeneous Reactive Distillation, *AIChE J.*, 50 (9), pp. 2203-2216 (2004)
- ❖ *Ikaskuntz, E.*, Aprendizaje Permanente, S/F, http://www.hiru.com/es/kimika/kimika_01600.html. Obtenido 5 de junio de 2009
- ❖ *Al-Jarallah A.M., M.A.B. Siddiqui, and A.K.K. Lee*, Kinetics of Methyl Tertiary Butyl Ether Synthesis Catalyzed by Ion Exchange Resin *Can. J. of Chem. Eng.*, 66, 802 (1988)
- ❖ *Kenig E.Y., Górac A., Pyhälähti A., Jakobsson K., Aittamaa J., Sundmacher K.*, Advanced Rate-Based Simulation Tool for Reactive Distillation, *AIChE J.*, 50 (2), pp. 322-342 (2004)

- ❖ *Lidderdale T.*, MTBE Production Economics. Energy Information Administration (EIA), DOE, S/F, <http://www.eia.doe.gov/emeu/steo/pub/special/mtbecost.html>. Obtenido 10 de abril de 2009
- ❖ *Lisal M., Smith W.R., Nezbeda I.*, Molecular Simulation of Multicomponent Reaction and Phase Equilibria in MTBE Ternary System, *AIChE J.*, 46 (4), pp. 866-875 (2000)
- ❖ *Luetich J.J.*, Aportes a la termodinámica de la destilación reactiva, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Litoral, Argentina (2001)
- ❖ *Melles, S.*, "The conceptual design of reactive distillation columns", Shell Research and Technology Center, Amsterdam (1996)
- ❖ *Michelsen M. L. and Mollerup J. M.*, Thermodynamic Models: Fundamentals and Computational Aspects, Tie-Line Publications (2004)
- ❖ *Mohl K., Achim K., Gilles E., Rapmund P., Sundmacher K., Hoffmann U.*, Steady-state multiplicities in reactive distillation columns for the production of fuel ether MTBE and TAME: theoretical analysis and experimental verification, *Chem. Eng. Sci.*, 54, pp-1029-1043 (1999)
- ❖ *Nisoli A., Doherty M.F., Malone M.F.*, Effects of Vapor-Liquid Mass Transfer on Feasibility of Reactive Distillation, *AIChE J.*, 50 (8), pp. 1795-1813 (2004)
- ❖ *Peng D. Y. and Robinson D. B.*, A new two constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 pp. 59-64 (1976)
- ❖ *Scenna N.*, Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos, UTN (1999)
- ❖ *Seader J.D., Henley E.J.*, John Wiley and Sons, New York, pp. 36-83; 586-641; 681-693, (1998)
- ❖ *Smith, Van Ness, Abbott*, Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, McGraw-Hill, México, 5ta. Edición (1996)
- ❖ *Stryjek R. and Vera J. H.*, PRSV- An improved Peng-Robinson equation of state with new mixing rules for strongly nonideal mixtures, *The Can. Journal of Chem. Eng.*, 64, pp 334-340, (1986)
- ❖ *Tapia G.*, Instituto de Ingeniería y Tecnología Departamento de Ciencias Básicas, UACJ. Método de Euler, S/F, <http://docentes.uacj.mx/gtapia/AN/Unidadse/Euler/euler.htm>. Obtenido 11 de abril de 2009

- ❖ *Taylor R. and Krishna, R.*, Modeling reactive distillation, Chem. Eng. Sci. 55, pp.5183-5229 (2000).
- ❖ *Thiel C., Sundmacher K., Hoffmann U.*, Residue curve maps for heterogeneously catalysed reactive distillation of fuel ethers MTBE and TAME, Chem. Eng. Sci., 52 (6), pp. 993-1005 (1997)
- ❖ *Venimadhavan G., Buzand G., Doherty M.F., Malone F.M.*, Effect of Kinetics on Residue Curve Maps for Reactive Distillation. AIChE J., 40(11), pp.1814-1820 (1994)
- ❖ *Sin Autor*, Equilibrio Químico Simultáneo Pr. 3, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias extractivas, Departamento de Ing. Química (2004)
- ❖ *Sin Autor*, ToxFaqs, Éter metil terbutílico (MTBE) (Methyl Tert- Butyl Ether), Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts91.html, septiembre 2007. Obtenido 14 de abril de 2009.