

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

DESARROLLO DE UN SOFTWARE DE SIMULACIÓN PARA LA INTEGRACIÓN DE CONOCIMIENTOS EN INGENIERÍA QUÍMICA BASADO EN EL PROCESO DE DESTILACIÓN REACTIVA

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Ing. Meza A. Alejandra M.
Para optar al Título
de Magister en Ingeniería Química

Caracas, 2009

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

DESARROLLO DE UN SOFTWARE DE SIMULACIÓN PARA LA INTEGRACIÓN DE CONOCIMIENTOS EN INGENIERÍA QUÍMICA BASADO EN EL PROCESO DE DESTILACIÓN REACTIVA

TUTOR: Prof. José Papa

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Ing. Meza A. Alejandra M.
Para optar al Título
de Magister en Ingeniería Química

Caracas, 2009

DEDICATORIA

A las tres personas más importantes de mi vida: mi madre que nunca me abandonará, el amor de mi vida Narciso que siempre está conmigo en las buenas y en las malas y a quien nunca dejaré de querer pase lo que pase, y por último a Sebastián quien ahora comienza a formar parte de mi vida y por quien es más importante vivirla.

AGRADECIMIENTOS

Principalmente a Dios por permitirme terminar un paso mas en mi carrera. A mis padres por siempre estar ahí. A mi esposo por ser mi piedra de apoyo en los momentos mas difíciles y la sonrisa que nunca falta en los momentos felices. A mi bebé por representar una nueva y la mas bella razón para ser mejor persona, mejor profesora y por supuesto ser feliz. Al Prof. Papa por servirme de apoyo en este proyecto que por fin culmina. Al Prof. Vizcaya por siempre estar al pendiente de todo, y por último especialmente a Francisco Yáñez por ser un gran amigo y un excelente compañero.

Gracias a todos...

Alejandra Meza

Meza A. Alejandra M.

DESARROLLO DE UN SOFTWARE DE SIMULACIÓN PARA LA INTEGRACIÓN DE CONOCIMIENTOS EN INGENIERÍA QUÍMICA BASADO EN EL PROCESO DE DESTILACIÓN REACTIVA

Tutor Académico: Prof. José Papa. Tesis. Ciudad, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 2009, 181pp.

Palabras Claves: Destilación reactiva, Simulación, Programa, Proceso Educativo, SSDR (Eq), Esterificación.

Resumen. La destilación reactiva (DR), se ha convertido en una interesante alternativa a los procesos tradicionales. Es por esto que su simulación y diseño son una atractiva e invaluable área de investigación. El presente trabajo tiene como objetivo construir un software de carácter educativo para simular este proceso. Su construcción en Excel, considera el modelo de etapas en equilibrio para simular el proceso estudiado.

La validación se realizó usando la esterificación del ácido acético (AA) con etanol (E). Los resultados muestran que los perfiles de composición pueden reproducirse de manera satisfactoria así como la conversión del AA. Para verificar algunos posibles errores experimentales se realizaron simulaciones y cálculos que evidenciaron la existencia de errores en el perfil de temperatura y en las composiciones reportadas experimentalmente.

Adicionalmente se planteó un análisis de la influencia de la constante de equilibrio físico, la eficiencia de destilación y la velocidad de reacción. Se observó que los tres parámetros tienen una importante influencia por lo que se incorporaron otros modelos de cálculo para ellos.

Se incluyeron los modelos de Margules y Wilson para la estimación de los coeficientes de actividad y los de Peng-Robinson y Soave para la de los coeficientes de fugacidad. Con Margules se obtuvieron mejores resultados, mientras que en la fase vapor no se pudo concluir si existe mejoría debido a la falta de datos experimentales asociados a esta fase. Se corroboró el comportamiento inestable de la eficiencia en el modelaje de la DR. Se propusieron dos modelos para la velocidad de reacción, se obtuvo que para las condiciones experimentales así como el flujo estimado, no se puede discriminar entre ambos. Mientras que variando las condiciones de la alimentación se obtienen resultados prometedores en cuanto a diferencias entre los modelos propuestos.

En base a los resultados obtenidos se puede concluir que se logro desarrollar un poderoso software de DR que es: a) una herramienta de aprendizaje, que puede hacer posible que los estudiantes en el período de cierre de su formación integren el conocimiento ya adquirido en las áreas mas importantes de la ingeniería química y b) una herramienta de simulación que puede ser empleada en un futuro próximo dentro de la industria para analizar y diseñar procesos de DR.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I	1
I. INTRODUCCIÓN	1
I.1. INTRODUCCIÓN	1
I.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
I.3. APORTES DEL PROYECTO	4
I.4. ANTECEDENTES	5
I.5. OBJETIVOS	9
CAPÍTULO II	10
II. BASES TEÓRICAS	10
II.1. DESTILACIÓN REACTIVA	10
II.1.1. Definición	10
II.1.2. ¿Cuándo usar la DR?	14
II.1.3. ¿Por qué usar DR?-Aplicaciones del proceso	15
II.1.4. Aspectos de construcción del equipo	19
II.1.4.1. Reacciones homogéneas	21
II.1.4.2. Reacciones heterogéneas	23
II.2. ASPECTOS TEÓRICOS ASOCIADOS	26
II.2.1. Descripción del equilibrio de fases-Ecuaciones	26
II.2.2. Descripción del equilibrio en sistemas con reacciones químicas	28
II.2.3. Aspectos fluidodinámicos	30
II.2.4. Aspectos cinéticos	34
II.2.4.1. Definición de la velocidad de reacción	34
II.2.4.2. Mecanismo de reacciones químicas	37
II.2.4.3. Etapas de una reacción	39
II.2.4.4. Etapa determinante de la velocidad	40
II.2.4.5. Teoría del estado de transición	41
II.2.4.6. Cinética de las reacciones químicas para secuencias lineales	44
II.3. MODELOS EXISTENTES PARA LA DR	47
II.3.1. Modelo de etapas de equilibrio	52
II.3.1.1. Uso del concepto de eficiencia de etapa	56
II.3.1.2. Aspectos relacionados con la reacción	58
II.4. MÉTODOS NUMÉRICOS APLICABLES	62
II.4.1. Método de Newton-Raphson	63
II.4.2. Método de Thomas	64
II.5. PROCESO SELECCIONADO PARA LA VALIDACIÓN	66
II.5.1. Esterificación del ácido acético con etanol	66
CAPÍTULO III	71
III. METODOLOGÍA	71
CAPÍTULO IV	76
IV. DISEÑO DEL SOFTWARE	76
IV.1. INGENIERÍA DEL SOFTWARE	76
IV.1.1. Selección del modelo de DR a utilizar	76
IV.1.2. Selección del método numérico a utilizar	80
IV.1.3. Requisitos del software	81
IV.1.4. Base de Datos	82

IV.1.5.	Diseño de la interfase y diseño procedimental	83
IV.2.	VALIDACIÓN DEL SOFTWARE	97
IV.2.1.	Comparación de los resultados con los reportados experimentalmente	98
IV.2.2.	Revisión del comportamiento según la teoría	103
IV.2.3.	Ajuste y mejoramiento de los resultados para asemejarlos a los obtenidos experimentalmente	107
IV.2.4.	Cambios en el plato de alimentación	109
IV.2.5.	Variación del flujo de alimentación	110
IV.2.6.	Análisis de la conversión obtenida	115
IV.2.7.	Condición de alimentación	118
CAPÍTULO V		121
V.	ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD Y PROPUESTAS	121
V.1.	Análisis de sensibilidad	121
V.1.1.	Análisis de la influencia de la constante K en la simulación	121
V.1.2.	Análisis de la influencia de la eficiencia de destilación en la simulación	124
V.1.3.	Análisis de la influencia de la velocidad de reacción en la simulación	127
V.2.	PROPUESTAS ASOCIADAS A LOS RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD	132
V.2.1.	Propuestas de modelos termodinámicos para el cálculo del equilibrio de fases	132
V.2.2.	Propuesta del uso de la eficiencia en la destilación	135
V.2.3.	Propuesta de modelos cinéticos para la reacción estudiada	138
CAPÍTULO VI		148
VI.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	148

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Configuraciones para llevar a cabo la destilación y la reacción simultáneas.	14
Figura 2: Contacto entre el líquido y el vapor en una columna de destilación de platos en un proceso homogéneo (Sundmacher y Kienle, 2002).	21
Figura 3: Columna de destilación de empaques al azar o estructurados para un proceso homogéneo (Sundmacher y Kienle, 2002).	22
Figura 4: Regímenes de flujo encontrados durante la operación de un plato (Sundmacher y Kienle, 2002).	23
Figura 5: Modelo de piscina de mezclado de un plato de destilación cuando el vapor no se mezcla y el líquido fluye en dirección contraria a la de los platos adyacentes (Pyh��lahti y Jakobsson, 2003).	32
Figura 6: Descripción de la celda para varios modelos de flujo.	33
Figura 7: Aproximaciones para el modelaje de procesos de separación reactiva (Noeres, Kenig y Górak, 2003).	47
Figura 8: Etapa de equilibrio (Sundmacher y Kienle, 2002).	52
Figura 9: Procesos de separación de múltiples etapas (Sundmacher y Kienle, 2002).	53
Figura 10: Procesos de transporte en un DR en fase líquida homogénea (Sundmacher y Kienle, 2002).	59
Figura 11. Comparación de las presiones de vapor de los componentes que conforman la reacción estudiada.	70
Figura 12. Interfase de inicio del programa SSDR (Eq).	84
Figura 13. Interfase de introducción de datos.	85
Figura 14. Interfase de selección del tipo de reacción a estudiar.	85
Figura 15. Interfase de selección del tipo de modelo de termodinámico a emplear en cada fase.	86
Figura 16. Interfase de introducción de datos de alimentación.	87
Figura 17. Interfase de introducción de datos correspondientes a la configuración de la columna, sección: "Generales".	88
Figura 18. Interfase de introducción de datos correspondientes a la configuración de la columna, sección: "Internos".	89
Figura 19. Habilidad del botón de inicio del proceso de simulación.	90
Figura 20. Finalización del proceso de simulación y habilitación del botón de resultados luego de la simulación.	91
Figura 21. Ventana de selección del tipo de resultados deseados.	91
Figura 22. Formato del reporte obtenido luego de la simulación.	92
Figura 23. Interfase de selección del tipo de gráfica que se desea como resultado.	93
Figura 24. Ejemplo de la gráfica obtenida como resultado de la simulación.	94
Figura 25. Interfase de selección de los datos reportados en la tabla de resultados.	95
Figura 26. Muestra de la tabla obtenida como resultado de la simulación.	95
Figura 27. Esquema de procesamiento de los datos.	97
Figura 28. Simulación usando el modelo cinético n�� 1.	98

Figura 29. Simulación con el modelo cinético n° 2. _____	99
Figura 30. Comparación de los resultados de las simulaciones usando los modelos cinéticos 1 y 2. _____	101
Figura 31. Comparación del perfil de temperaturas de la torre obtenido con la simulación y el reportado experimentalmente por Komatsu (1977). _____	102
Figura 32. Perfil de composición en la fase vapor obtenido en la simulación. _	104
Figura 33. Comparación de los flujos molares de vapor y líquido que atraviesan la torre. _____	105
Figura 34. Perfil de producción de los compuestos a lo largo de la torre. ____	106
Figura 35. Comparación de los resultados para el estudio del plato de alimentación para los reactivos. _____	109
Figura 36. Estudio del efecto de la variación del flujo de alimentación sobre la composición del ácido acético. _____	111
Figura 37. Composición del ácido acético resultado de dividir el flujo de alimentación entre 220. _____	112
Figura 38. Comparación del perfil de composición del líquido para los casos de división de volumen de reacción y multiplicación del flujo de alimentación por el mismo factor. _____	114
Figura 39. Comparación de la composición del ácido acético con las variaciones de condiciones de alimentación. _____	118
Figura 40. Influencia del valor de la constante de equilibrio de fases sobre la composición del ácido acético en la fase líquida. _____	122
Figura 41. Influencia del valor de la constante de equilibrio de fases sobre la composición del acetato de etilo en la fase líquida. _____	123
Figura 42. Composición de ácido acético en la fase líquida para una columna de 5 etapas. _____	125
Figura 43. Composición de ácido acético en la fase líquida para una columna de 7 etapas. _____	125
Figura 44. Composición de ácido acético en la fase líquida para una columna de 8 etapas. _____	126
Figura 45. Composición de ácido acético en la fase líquida para una columna de 10 etapas. _____	126
Figura 46. Estudio de la influencia de la magnitud de la velocidad global de reacción sobre la composición en la fase líquida del ácido acético. _____	128
Figura 47. Cantidad consumida de ácido acético obtenida para los casos del análisis de la influencia de la velocidad de reacción en el proceso. _____	129
Figura 48. Cantidad consumida de ácido acético obtenida para los casos del análisis de la influencia de la velocidad de reacción en el proceso para factores por debajo de 1/10. _____	130
Figura 49. Estudio de la influencia de la magnitud de la velocidad de reacción de la reacción inversa sobre la composición en la fase líquida del ácido acético. ____	131
Figura 50. Comparación de la composición del ácido acético en la fase líquida obtenida por los modelos termodinámicos propuestos (Margules y Wilson) con el modelo ideal y los obtenidos experimentalmente. _____	133

Figura 51. Comparación de las composiciones de la fase vapor de ácido acético obtenidas por los tres modelos propuestos.	134
Figura 52. Influencia de la eficiencia sobre la composición del ácido acético en la fase líquida.	136
Figura 53. Comparación de la composición de AA obtenida con los 3 modelos usando como flujo de simulación el colocado por (Suzuki y otros, 1970) y los datos experimentales	143
Figura 54. Comparación de la composición de AA obtenida con los 3 modelos simulados con el flujo sugerido en este trabajo y los datos experimentales	144
Figura 55. Comparación de los modelos usando como composición de alimentación 0.85 de AA y 0.022 de E (altas concentraciones de AA)	145
Figura 56. Comparación de los modelos usando como composición de alimentación 0.022 para AA y 0.85 para E (Bajas concentraciones de AA)	146
Figura 57. Comparación de los modelos usando una alimentación equimolar de AA y E sin productos	146
Figura 54. Comparación de los resultados obtenidos para la composición de la fase líquida para todos los componentes involucrados	164
Figura 55. Comparación de los resultados obtenidos para la composición de la fase vapor para todos los componentes involucrados	164
Figura 56. Comparación del perfil de temperatura obtenido entre la simulación y el presentado por Alejski y otros (1988)	165
Figura 57. Comparación de los flujos de líquido y vapor obtenidos entre la simulación y el presentado por Alejski y otros (1988)	165
Figura 58. Comparación de los moles convertidos de ácido acético en la torre	166
Figura 59. Comparación de los perfiles de temperatura obtenidos en la simulación con los presentados por Izarraraz y otros (1980)	167
Figura 60. Comparación de los flujos de líquido y vapor obtenidos en la simulación con los presentados por Izarraraz y otros (1980)	168

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Ventajas de la utilización del proceso de DR (Taylor y Krishna, 2000).	18
Tabla 2: Restricciones y dificultades de la utilización de la DR (Taylor y Krishna, 2000).	19
Tabla 3. Estructuras contenedoras para catalizadores usadas en la DR heterogénea.	24
Tabla 4. Aspectos teóricos incluidos en los modelos de DR existentes.	50
Tabla 5. Resultados experimentales obtenidos por Komatsu (1977) para la esterificación del ácido acético con etanol.	69
Tabla 6. Variables de entrada y salida y propiedades requeridas por el software.	82
Tabla 7. Porcentajes de desviación entre las composiciones en el líquido obtenidas experimentalmente y las de los modelos simulados.	100
Tabla 8. Conversión de los reactivos obtenida en el estudio de variación del flujo de alimentación.	112
Tabla 9. Comparación de la conversión obtenida con el flujo de alimentación dividido entre 220 con la conversión experimental y la original.	113
Tabla 10. Comparación de la conversión obtenida por el programa con los datos de Alejski y otros (1988).	115
Tabla 11. Moles convertidos calculados a partir de datos experimentales y a partir de la simulación del caso estudiado.	116
Tabla 12. Comparación de la conversión de equilibrio obtenida para un proceso batch con la obtenida experimentalmente en la torre de destilación reactiva	117
Tabla 13. Conversiones resultantes del estudio de variación de la condición de alimentación.	119
Tabla 14. Porcentajes de desviación de la composición del ácido acético en el estudio de la influencia de la eficiencia de los platos.	137
Tabla 18. Reacciones con las cuales se ha experimentado la DR. (Sundmacher y Kienle, 2002).	159
Tabla 19. Posibles ejemplos de reacciones que pueden ser candidatas a DR	160
Tabla 20. Datos iniciales de la simulación presentada por Alejski y otros (1988)	163
Tabla 21. Datos iniciales de la simulación presentada por Izarraraz y otros (1980)	166
Tabla 22. Comparaciones de las composiciones y conversión obtenidas en la simulación, con los presentados por Izarraraz y otros (1980)	167

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

I.1. INTRODUCCIÓN

El estudio de la reacción química ha pasado por diversas etapas de complejidad distinta, desde el análisis de las reacciones más simples para estudiar su cinética, pasando por la introducción de catalizadores que mejoren la conversión de la misma y por el estudio del desempeño de los reactores involucrados, hasta llegar a la revisión profunda de las interacciones entre ellas y el resto de los fenómenos presentes en el proceso global, como la transferencia de masa y calor además del proceso de separación de reactantes y productos.

Las tendencias más recientes involucran la unión de varios procesos en un sólo equipo con el fin de optimizarlos, un ejemplo de esto es la Destilación Reactiva, que involucra una serie de ventajas para reacciones como las limitadas con el equilibrio cuya conversión mejora notablemente. Este trabajo tiene como finalidad el desarrollo de una herramienta computacional de simulación basada en este proceso que sirva de apoyo en la enseñanza de materias como separación de procesos, transferencia de calor y masa y cinética para el estudio de la interacción existente entre estos fenómenos dentro de un proceso global.

Para ello se seleccionó de la bibliografía un modelo y un método numérico apropiados para esta herramienta basándose en estudios previos. Además se debió buscar un proceso suficientemente sencillo (reacción homogénea en una torre de platos) que permitiera entender y facilitara la codificación del sistema de ecuaciones a resolver, y además que sirviera para validar su funcionamiento.

Una vez construida la herramienta se estudió la influencia de los parámetros del modelo empleado más importantes, sobre los resultados obtenidos en la simulación, específicamente la constante de equilibrio termodinámico, el número de etapas de la torre que está relacionado con la eficiencia de separación de la misma; y la constante cinética de la reacción. Por último, en base a este estudio se implementaron cambios en la codificación de la herramienta que permitieran mejorar el cálculo de dichos parámetros con modelos termodinámicos más rigurosos, implementación de la eficiencia de separación y modelos cinéticos nuevos para la reacción empleada.

I.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La Destilación Reactiva (DR) se ha perfilado en las últimas décadas como una alternativa a los procesos tradicionales, constituidos por esquemas en los que se acoplan equipos de destilación y equipos de reacción.

Desde los años 70, muchos investigadores (Taylor y Krishna, 2000), han creado algoritmos que permiten modelar la unión de ambos procesos (separación y reacción) en un solo equipo, el cual constituye la base del proceso de DR. Estos trabajos se han desarrollado principalmente en dos campos: la simulación y el diseño.

En la simulación las variables de entrada y de operación son especificadas, y la tarea consiste en resolver el modelo con la finalidad de obtener los valores que corresponden a las variables de salida. En cambio, en el diseño, la especificación de las variables, puede hacerse tanto a la entrada como a la salida, determinando en este caso, la configuración y los parámetros de diseño óptimos que permitan alcanzar los valores requeridos en las especificaciones de los productos del proceso en estudio.

En el área de simulación, específicamente, se ha desarrollado una importante cantidad de algoritmos que permiten modelar el proceso, basados en dos tipos de esquemas: el primero llamado de equilibrio (Henley, 1981) y el segundo llamado de

fuera del equilibrio (o también cinéticamente controlado o basado en la velocidad de reacción) (Krishnamurthy y Taylor, 1985).

Ambos desarrollos han sido ampliamente utilizados, pero en la actualidad algunos investigadores (Lee y Dudukovic, 1998; Baur y otros, 2000), aseveran que el modelo fuera del equilibrio aproxima mejor lo que ocurre en la realidad, mientras que otros concluyen que ambos modelos pueden ser apropiados para el diseño y la simulación de este proceso (Peng y otros, 2002). Para diseñar o simular este tipo de procesos, sería necesario revisar la teoría en la que se fundamentan, con el fin de establecer cuál es el modelo que mejor representa la realidad a estudiar, basándose en las consideraciones y/o simplificaciones más apropiadas. Además debe considerarse cuál es el mejor punto de partida para comenzar a simularlos debido a la complejidad de los sistemas de ecuaciones involucrados.

Todas estas investigaciones han sido desarrolladas principalmente en Norteamérica o en Europa, mientras que en Latinoamérica poco se conoce de este campo, ya que apenas hasta el momento se puede corroborar la existencia de cuatro grupos de trabajo: el grupo GIAIQ de la Universidad Química Tecnológica Nacional en Argentina (Scenna y otros, 1998), el grupo INGAR del Instituto de Desarrollo y Diseño en Argentina (Espinoza y otros, 1995; Grossman y otros, 2005), uno perteneciente al Instituto Mexicano de Petróleo (Vargas-Villasmil y otros, 2004; Díaz y otros, 2001) y uno en la Escuela de Química de la Universidad Federal de Río de Janeiro en Brasil (Alfradique y Castier, 2005). Esta deficiencia no ha evitado que se instalen procesos de DR en países como Venezuela, basándose para su diseño en consideraciones que en muchos casos no tienen sólidos fundamentos en la teoría correspondiente, y es por ello que la evaluación de su funcionamiento se convierte en una tarea difícil de llevar a cabo.

Además la teoría en la que se basa este proceso, involucra la interacción entre diferentes disciplinas del área de la Ingeniería Química como son: Termodinámica, Mecánica de Fluidos, Procesos de Separación, Procesos de Reacción y Transferencia de Masa y Calor; que son fundamentales en la formación del Ingeniero Químico. Es

por esto que su estudio a nivel del proceso educativo, conforma una herramienta muy interesante para el acoplamiento de todos los conceptos básicos de esta carrera.

Hoy en día es posible conseguir en el mercado, software de simulación comercial, que ya tienen integrado el módulo correspondiente a la DR, pero debido a que sus costos son elevados se hacen inaccesibles para su uso en el proceso enseñanza-aprendizaje. Además la tarea de realizar modificaciones en la estructura del programa que permitan mejorar el estudio del proceso puede llegar a ser complicada. Por otra parte, a escala industrial las licencias asociadas a los mismos representan un gasto que podría ser disminuido, si se lograra el desarrollo de un software en Venezuela.

Es por ello que se plantea como objetivo de este proyecto, el desarrollo de un software de simulación del proceso de DR, que pueda ser utilizado tanto a nivel de pre-grado como de post-grado con fines educacionales en la carrera de Ingeniería Química, y que además pueda ser utilizado a escala comercial para evaluar los procesos ya instalados.

Este desarrollo deberá comenzar con la selección del modelo a utilizar, para luego establecer las diferencias entre los distintos niveles que debe poseer el programa para los distintos usuarios antes especificados, en base a los conocimientos requeridos para la comprensión del proceso. Por último será necesario establecer la validez del programa basándose en resultados experimentales seleccionados de la bibliografía disponible en esta área.

I.3. APORTES DEL PROYECTO

Este proyecto busca desarrollar un software que permita su utilización como una herramienta demostrativa del proceso de DR, con el propósito de lograr que el estudiante, tanto a nivel de pre-grado como de post-grado, pueda hacer una integración de conocimientos provenientes de las áreas más importante de la Ingeniería Química.

Debido a que éste es uno de los primeros trabajos que se realizan en el área en Venezuela sobre esta área, también se desarrollará una revisión bibliográfica exhaustiva, creándose así un documento que servirá como un compendio de todos los aspectos involucrados en el proceso y que podrá ser en el futuro consultado como marco para otras investigaciones. Además se tiene la posibilidad de que en base al desarrollo bibliográfico y al conocimiento adquirido en este proyecto, se desarrolle una materia para el curso de post-grado de la Escuela de Ingeniería Química de la UCV, con la posibilidad de abrir una línea de investigación ya sea en el campo de simulación o en el campo de acoplamiento de procesos de destilación y reacción.

Por último, podría abrirse la posibilidad de generar ingresos para esta Escuela, a través de la creación de un software que incluya este proceso y otros básicos para la Ingeniería Química, que pueda ser tanto de uso comercial como de uso educativo en otras instituciones a nivel universitario.

I.4. ANTECEDENTES

El concepto de DR, como técnica, fue utilizado por primera vez por Backhaus en los años 20 para procesos de esterificación usando para ello, un catalizador homogéneo (Backhaus, 1921, 1922, 1923a,b). Luego aparecieron artículos en revistas sobre esta técnica realizados por Keyes (1932), Leyes y Othmer (1945a,b), Schniep, Duning y Lathrop (1945) y Berman, Melnychuk y Othmer (1948), aplicados a procesos de esterificación, transesterificación e hidrólisis, con catalizadores homogéneos.

Uno de los primeros reactores construido industrialmente fue hecho por la Shell de EUA en los años 40, aunque no aparece reportado en la bibliografía exactamente con que reacción trabajaba. Se puede encontrar muy poco sobre las consideraciones teóricas que fueron utilizadas en este diseño, pero la destilación del producto a partir de la mezcla de reacción ya era conocida y las reacciones consecutivas que lo producían sólo se conocían cualitativamente. El desarrollo se

basó en la imperiosa necesidad de disponer de este producto durante la Segunda Guerra Mundial. Inicialmente se aplicó sobredimensionamiento en la retención de líquido en la columna para asegurar la conversión completa del reactivo y se permitió la producción en cantidades excesivas del producto no deseado. Pero durante sus primeros años de operación la cantidad de producto no deseado se redujo gracias a la aplicación del modelaje computacional tanto del paso de reacción como del paso de transferencia de masa (Harmsen y Chewter, 1999).

Este reactor procesaba un compuesto orgánico clorado (volátil) alimentado por el tope, puesto en contacto con un álcali el cual era alimentado como un lodo acuoso, el álcali se disolvía y reaccionaba con el compuesto orgánico en la fase líquida para dar el producto, el cual era separado de la mezcla de reacción usando un enfriador de tope y un reflujo (Harmsen y Chewter, 1999).

Estos desarrollos iniciales sólo fueron hechos usando reacciones catalizadas homogéneamente. Recién en el año 1966, Spes comenzó a analizar y describir la participación de la catálisis heterogénea dentro de la DR. Para el diseño del proceso se utilizaron inicialmente modelos basados en la teoría de etapas de equilibrio que se ha utilizado en la destilación convencional. Investigadores como Marek (1954) y Belck (1955) realizaron cálculos plato por plato usando este modelo.

Davies, Jenkins y Dulfania (1979) describieron una variación del modelo de equilibrio estándar en el cual la sección de contacto líquido-vapor era modelada como una etapa de equilibrio entre las dos fases.

En su último trabajo Alejski (1991) modeló el flujo de líquido a través de la secuencia de celdas de mezcla, cada una de ellas operando alejadas del equilibrio; esta desviación se modeló usando una eficiencia puntual.

Para tomar en cuenta también los fenómenos asociados a la transferencia de masa entre las fases L-V y el catalizador (cuando éste es sólido) se han utilizado ecuaciones como las aproximaciones de Maxwell-Stefan y la ley de Fick (Taylor y Krishna, 1993). En base a estas ecuaciones se desarrollaron los modelos alejados del equilibrio o fuera del equilibrio. El primero de ellos fue desarrollado por Krishnamurthy y Taylor (1985) para la destilación convencional.

En 1990 ASPEN Technology Inc., introdujo el modelo RATEFRAC para separaciones multicomponentes fuera del equilibrio (Sivasubramanian y Boston, 1990). RATEFRAC está basado en el modelo fuera del equilibrio desarrollado por Krishnamurthy y Taylor sumándole los efectos de la reacción sobre la transferencia de masa y las restricciones del equilibrio químico.

Zhu y Shen (1995), discutieron la modificación del modelo de Krishnamurthy y Taylor para adaptarlo a la DR. Dieron pocos detalles, pero no concluyeron concretamente sobre como las reacciones químicas modificaban las ecuaciones del modelo fuera del equilibrio.

Lee y Dudukovic (1998) describieron un modelo fuera del equilibrio para DR con catalizador homogéneo en una columna de platos. Las ecuaciones de Maxwell-Stefan fueron utilizadas para describir la interfase de transporte con las correlaciones AIChE usadas para los coeficientes de transferencia de masa binarios (de Maxwell-Stefan). Utilizaron el método de Newton y métodos continuación y homotopía para resolver el sistema de ecuaciones. Encontraron una gran cercanía entre los datos obtenidos utilizando el modelo de equilibrio y los obtenidos utilizando el modelo alejado del equilibrio cuando la eficiencia semilla para el modelo de equilibrio se predecía correctamente.

Kreul, Gorak y Barton (1999) usaron el modelo fuera del equilibrio homogéneo, para una serie de casos de estudio, para analizar la importancia de las simplificaciones del modelo. Ellos encontraron poca diferencia entre la descripción completa de la aproximación de Maxwell-Stefan para la transferencia de masa multicomponente y los modelos más simples de difusividad efectiva. Sin embargo, ellos también concluyeron que puede existir diferencias entre los modelos de equilibrio y fuera de equilibrio, y que los esfuerzos adicionales de un aproximación más complicada para el modelo fuera del equilibrio están justificados.

Schenk y otros (1999), describieron en detalle un ambiente de modelaje híbrido en el cual procesos del tipo de la destilación pueden ser simulados usando una combinación de los modelos de estado estacionario, dinámicos, de etapas de equilibrio y/o de los modelos alejados del equilibrio.

Sundmacher y Hoffman (1996) presentaron un modelo de etapa alejada del equilibrio o basado en la velocidad, para sistemas vapor-líquido-catalizador sólido poroso. El modelo asume que las fases están en equilibrio térmico. La transferencia de masa entre el vapor y el líquido se modeló usando una solución explícita aproximada de las ecuaciones de Maxwell-Stefan.

Yu, Zhou y Tan (1997) desarrollaron un modelo alejado del equilibrio en estado estacionario que toma en cuenta la transferencia de masa desde el seno del líquido hasta el catalizador. Escribieron ecuaciones de velocidad separadas para las interfases líquido-vapor y sólido-líquido. Además usaron métodos empíricos para estimar los coeficientes de transferencia de masa de las fases sólido-líquido y líquido-vapor. Ignoraron la difusión dentro del catalizador y usaron el método de homotopía de Newton para resolver el sistema de ecuaciones no lineales.

Podrebarac, Ng y Rempel (1998), modelaron la sección reactiva como un reactor flujo-pistón con dispersión radial. El grupo de ecuaciones diferenciales y algebraicas se resolvieron usando el sistema gPROMS.

En el año 1999, Higler, Krishna y Taylor desarrollaron un nuevo modelo alejado del equilibrio que considera los patrones de flujo del líquido y del vapor en los platos de destilación o la mala distribución del flujo en las columnas empacadas, denominado “modelo de celda”. La característica distintiva de este modelo es que las etapas son divididas en un número de “celdas de contacto”; con estas celdas descritas como una pequeña sección del plato o empaque, y escogiendo un patrón de conexión apropiado, se puede estudiar fácilmente la influencia de los patrones de flujo y la mala distribución en los procesos de destilación.

Por último, también Higler, Krishna y Taylor en el año 2000, usaron las ecuaciones de “fluido polvoriento” (del inglés Dusty Fluid) para modelar la difusión y la reacción dentro de las partículas de catalizador en un proceso de DR. Estas ecuaciones conforman una aproximación más rigurosa que hace una descripción completa del transporte de masa hacia el catalizador y la difusión y reacción dentro de las partículas de catalizador.

I.5. OBJETIVOS

Objetivo General: Desarrollar una herramienta computacional de simulación que permita la integración de conocimientos básicos en el área de Ingeniería Química basándose en el proceso de DR.

Objetivos específicos:

- ☐ Diseñar la herramienta computacional y su formato de interacción con el usuario, adecuándolos tanto para su uso en el proceso educativo, como para su uso comercial.
- ☐ Evaluar la validez del programa utilizando un proceso seleccionado de la bibliografía.
- ☐ Analizar la sensibilidad del proceso frente a cambios en los parámetros correspondientes a los fenómenos más importantes involucrados en el modelo.

CAPÍTULO II

BASES TEÓRICAS

II.1. DESTILACIÓN REACTIVA

II.1.1. Definición

En las primeras dos décadas después de la segunda guerra mundial, los mercados para los nuevos productos a consumir fueron creciendo rápidamente. La industria química fue el mayor proveedor de los materiales para estos productos, como los plásticos y las resinas. El principal énfasis en diseño y desarrollo de procesos, fue en el rápido perfeccionamiento y en las facilidades de la producción a gran escala.

La ingeniería de reacción química que surgió como una habilidad distintiva, se benefició del tremendo aumento de poder de las computadoras y en su fácil programación y comenzó a impactar a los métodos de desarrollo y diseño.

Desde 1980, los efectos de la industrialización a gran escala sobre el agotamiento de los escasos recursos naturales han sido evidentes. Además los consumidores exigen productos de alta calidad y la globalización del mercado ha aumentado la competencia. Por lo tanto las demandas para mejoras en Salud, Seguridad y Ambiente, para procesos sostenibles, para una calidad de producto más elevada además de los indicadores económicos, han incrementado enormemente los requerimientos en el diseño de procesos. En este período se ha visto emerger la Síntesis de Procesos como una disciplina distintiva, que provee conocimiento

explícito en como generar nuevos diseños de procesos conocidas todas las demandas del mercado. (Harmsen y Chewter, 1999)

Algunos de estos procesos involucran la coexistencia de múltiples fases, lo que involucra mayores dificultades en el diseño y construcción del proceso. Pero además si se quiere que éste cumpla con más de una función, por ejemplo que se lleve a cabo la reacción y la separación al mismo tiempo, la complejidad se incrementa considerablemente.

Uno de los grandes desafíos que han encontrado los especialistas en diseño de procesos es su Optimización. El desarrollo histórico de esta tendencia ha mostrado que la vía más apropiada para lograr esta meta es el acoplamiento de más de un proceso simple (que se lleve a cabo en un solo equipo) para convertirlo en un proceso multifuncional (más de un proceso en un solo equipo) que permita principalmente obtener los mismos resultados que la combinación consecutiva de los procesos más simples y que además, reduzca los costos tanto de equipos utilizados (costos fijos) como energía involucrada (costos de operación).

Uno de estos acoplamientos que se ha convertido en la opción para el mejoramiento de algunos procesos, es la unión de los procesos de reacción con los de separación.

Los dispositivos de reacción-destilación se han venido usando en los laboratorios de síntesis orgánica desde fines del siglo XIX. En algunos trabajos aislados de las primeras décadas del siglo XX se reportó la implementación de esa operación a escala industrial. Sin embargo, el uso de equipos que están en el camino que lleva de los destiladores a los reactores se ha extendido recién en los últimos años.

Muchas razones se pueden dar para explicar por qué la industria tardó tanto en recurrir a esta técnica. La más obvia es que, en ingeniería, la mecánica de resolución de problemas consiste en estudiar primero versiones simplificadas de los mismos; siendo más fácil en este caso modelar la reacción y la separación independientemente, muchos procesos se han desarrollado con base en el sencillo esquema de obtener primero el producto y luego aislarlo. En otros términos, es lógico que resultara

imposible diseñar de modo realista operaciones combinadas cuando aún no se habían establecido modelos confiables para el equilibrio líquido-vapor y el dimensionamiento de reactores estaba más cerca de ser un arte que una ciencia. (Luetich, 2001)

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

Muchos de los grupos pioneros en el modelado de la DR se dedicaban antes al estudio de las distintas formas de la destilación no-reactiva: la historia muestra que ha sido más fácil incorporar reacciones químicas a los procesos de separación que complicar el estudio de los sistemas reaccionantes con transformaciones físicas.

Sin embargo, el enfoque que privilegia la separación por sobre la reacción no es el de aquellos químicos que trabajaban en síntesis. Para ellos, la separación de un producto volátil se hacía con el fin de aumentar la conversión de los reactivos, ya que en las síntesis orgánicas las sustancias llegan casi siempre a un equilibrio que corresponde a concentraciones no muy altas del producto. Una vez que, aprovechando el conocimiento de las operaciones de destilación no-reactiva, la operación DR comenzó a hacerse más clara, se volvió la mirada a los reactores y se cerró el cerco.

En resumen, sin importar si la atención se centra en la destilación o en la reacción, el fenómeno es esencialmente el mismo y su estudio puede ser abordado haciendo uso de las mismas herramientas. Por ello, es que el nombre "Destilación Reactiva" (dado por quienes tienen por meta la separación) se usa en ambos casos. (Luetich, 2001)

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

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

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

- ☐ La reacción catalizada por un sólido y destilación multietapa ocurren en continuo (Figura 1-a), lo que significa que hay continuidad espacial a lo largo de la columna. Tanto la reacción como la destilación se llevan a cabo en cada sección horizontal diferencial de la sección de DR en la columna.
- ☐ En otra configuración, la reacción y la destilación proceden en pasos alternativos (Figura 1-b). Aquí, la sección de destilación y reacción de la columna contiene tanto el dispositivo de contacto del catalizador como el dispositivo de destilación. La reacción ocurre en el dispositivo de contacto del catalizador y entonces la fase reactante pasa a través del dispositivo de destilación.

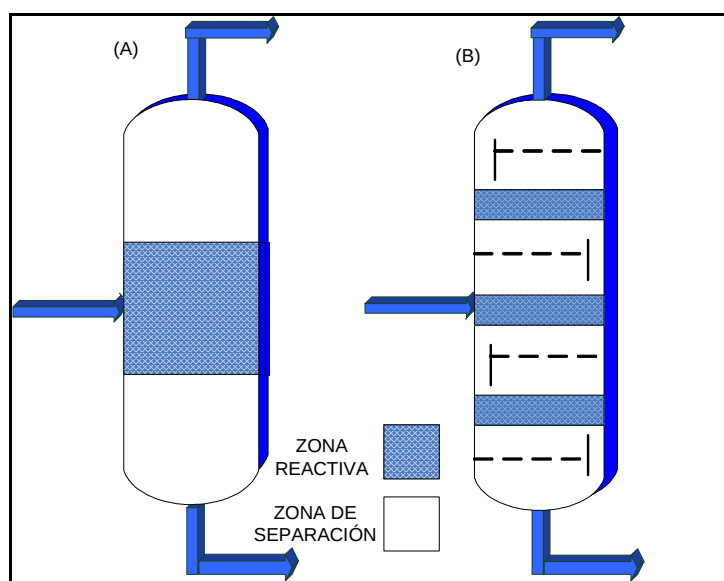


Figura 1: Configuraciones para llevar a cabo la destilación y la reacción simultáneas.

II.1.2. ¿Cuándo usar la DR? (Fair, 1998)

El diseño de una columna de DR requiere del conocimiento de la cinética de la reacción, del equilibrio, el comportamiento de las fases y las características del mecanismo. Al mismo tiempo es necesario saber si la DR es la alternativa correcta para el proceso estudiado. Desde el punto de vista económico la razón más importante viene asociada a la pregunta de si la DR reducirá o no los costos de síntesis de producto.

Algunos de los criterios que permiten dar respuesta a esta pregunta son:

- ☐ Debe haber una mejora en el desplazamiento del equilibrio químico de la reacción. Si la conversión ya es alta (sobre el 90%) debe haber un incentivo para llevar esta conversión a un nivel aun mayor.
- ☐ Los productos de la reacción deben ebullicir en un rango apropiado y poder ser separados por destilación. Si el punto de ebullición del producto deseado cae fuera del rango de los otros productos obtenidos, serán necesarias más columnas de destilación aumentando entonces los costos de procesamiento.

- ☐ Las condiciones de operación que favorecen a la reacción y a la separación deben ser las mismas, para que puedan ser llevadas a cabo en el mismo equipo.
- ☐ Sólo debe estar presente una sola fase líquida. Una segunda fase, introduciría problemas de entendimiento y diseño desde el punto de vista hidráulico de la columna.
- ☐ Si el catalizador es un sólido, es necesario acomodarlo de manera económicamente atractiva. La localización del catalizador no debe crear una excesiva caída de presión ni requerir un gran diámetro de columna.

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

II.1.3. ¿Por qué usar DR?-Aplicaciones del proceso

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

- ☐ Reducción en costos de inversión de entre un 30-40%.
- ☐ Los requerimientos en columnas de destilación (cantidad de columnas, energía, entre otros) han logrado reducirse en algunos casos de 8 a 1.
- ☐ Se puede lograr el control de temperatura con el fin de aumentar la conversión, usando un reactor lateral a la columna de destilación, resolviendo así las dificultades presentadas en algunos procesos de este tipo.

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

- ☐ La reacción debe proceder lo suficientemente rápido como para que el equilibrio pueda alcanzarse o por lo menos aproximarse en la zona de reacción, para de esta forma obtener tiempos de residencia bajos. De lo contrario se requerirían equipos demasiado costosos. Todo esto debe ser logrado a presiones normales y

temperaturas relativamente bajas; en general, aquellas reacciones en fase gaseosa que requieren altas presiones y altas temperaturas, tales como la hidrogenación y la hidroalquilación, no son reacciones candidatas a la DR.

- ☐ Las reacciones deben poseer energías de activación bajas, para que la reacción se lleve a cabo en la zona acondicionada para tal fin y no se pierdan las ventajas energéticas de la columna reactiva. Lo más importante es el uso de un sistema de control adecuado para lograrlo.
- ☐ La reacción no debe ser excesivamente endo o exotérmica. Entre más exotérmica sea la reacción, mayor es el riesgo de generar vaporizaciones incontroladas en el aparato y mayor la dificultad para su control. Si la reacción es muy endotérmica, más lejos se estará del equilibrio de la reacción en los puntos extremos de la columna, originando además un gradiente térmico muy pronunciado en la columna.

Además, si la reacción es catalizada mediante un sólido, el catalizador debe ser de larga duración, por lo menos del orden de meses para evitar el constante paro y arranque de la unidad.

La DR es potencialmente atractiva cuando la reacción en fase líquida debe realizarse empleando exceso de uno de los reactantes. Bajo tales circunstancias, los procesos convencionales tienen altos costos debido al reciclo del reactante en exceso. Sin embargo, es posible desarrollar procesos de DR casi estequiométricos eliminando así los costos del reciclaje; justamente hacia donde se dirigen las investigaciones actuales para lograr innovaciones tecnológicas relevantes. El exceso de reactante, comúnmente aplicado en los procesos convencionales, se usa normalmente para (Carballo, 1997):

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

Un método para operar reactores en los que existan limitaciones establecidas por el equilibrio químico consiste en usar exceso de uno de los reactantes con el fin de incrementar la conversión del reactante límite. En cambio en la DR, la separación continua de los productos de reacción hace que ésta se desplace hacia los productos por el principio de Le Chatelier.

En algunas aplicaciones de DR se logra el efecto benéfico de "saltarse" algunos de los azeótropos (los formados entre productos y reactivos) simplificando enormemente el comportamiento de las fases. Esto sucede normalmente en mezclas que se alejan del comportamiento ideal, por ejemplo en el proceso de obtención del MTBE. Este efecto es con frecuencia la característica más importante de la DR y la menos apreciada.

La DR es un proceso alternativo muy atractivo para una gran variedad de separaciones difíciles, que incluyen procesos de la industria de procesamiento de polímeros, de la industria química y de la industria de refinación del petróleo.

En la tabla 18 (anexo 1) se muestra un resumen de las reacciones con las cuales se ha experimentado la DR (Sundmacher y Kienle, 2002). Además en la tabla 19 (anexo 2) se muestra un resumen de las potenciales reacciones a las que se le podría aplicar la tecnología de DR (Sundmacher y Kienle, 2002).

En la DR se aprecia de manera clara como aprovechando el desplazamiento del equilibrio causado por la transferencia de masa en presencia de la reacción química, se logra que el proceso y las características propias del catalizador (niveles de conversión, selectividad, rendimientos y vida útil) se combinen de una manera muy estrecha para obtener en conjunto una eficiencia global superior a la que puede esperarse de los procesos convencionales (Carballo, 1997).

Otro factor que ha propiciado la aceptación de la DR es la existencia de empaques mejorados y otro tipo de equipo auxiliar. En el futuro cercano la gran mayoría de estos equipos usarán catalizadores heterogéneos lo que permitirá eliminar la necesidad de regeneración de ácidos y/o su neutralización y disposición.

El modelaje computacional y los programas de simulación han ayudado al incremento en el uso de la destilación catalítica (heterogénea). Sin embargo, la

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

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

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

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

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

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

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

II.1.4. Aspectos de construcción del equipo

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

- ☐ *Instalación, contenedor y remoción del catalizador:* Es importante permitir que la instalación y remoción del catalizador sea fácil. Si el catalizador se desactiva, es más conveniente realizar la regeneración fuera del equipo por lo que esta instalación y remoción de las partículas de catalizador debe ser sencilla. La DR es frecuentemente olvidada como una opción de procesamiento debido a que la vida del catalizador requiere frecuentes paradas. Un dispositivo de DR que permita la remoción del catalizador podría resolver este problema.
- ☐ *Contacto eficiente del líquido con las partículas de catalizador:* El diseño del equipo debe asegurar que la siguiente lista de detalles deseables se cumpla:

- ✓ Buena distribución del líquido para evitar la formación de surcos en el trayecto del líquido. La mala distribución del líquido puede tener efectos más serios sobre la DR que sobre la destilación convencional.
- ✓ Buena dispersión radial del líquido a través del lecho de catalizador. Esto se requiere para evitar puntos calientes dentro del reactor y fugas de calor, y permitir además el envejecimiento parejo del catalizador. El requerimiento de un buen mezclado radial tiene impacto sobre la escogencia de la configuración del empaque y su geometría.
- 📄 *Buen contacto líquido-vapor en la zona reactiva:* Si la velocidad de reacción es rápida y la reacción está limitada por el equilibrio, entonces el tamaño requerido de la zona de reacción está fuertemente influenciado por la efectividad del contacto entre el líquido y el vapor. Este contacto se vuelve menos importante para reacciones lentas. Los dispositivos comúnmente utilizados para establecer el buen contacto entre el vapor y el líquido son los mismos que se emplean en la destilación convencional que incluyen empaque estructurado, empaque al azar o platos.
- 📄 *Baja caída de presión a través de la sección empacada con el catalizador:* Este problema aparece debido a que es necesario utilizar catalizadores de partículas pequeñas en el rango de 1-3mm para solventar las limitaciones difusionales dentro de la partícula. Las operaciones en contracorriente en los lechos de catalizador empacado con estas partículas de tamaño tan pequeño, tienen que ser especialmente configurados para evitar problemas de excesiva caída de presión e inundación.
- 📄 *Suficiente retención de líquido en la zona de reacción:* La retención de líquido, el tiempo de residencia medio y la distribución del tiempo de residencia (DTR) del líquido son determinantes en la conversión y la selectividad de la DR.
- 📄 *Diseño para la desactivación del catalizador.* La desactivación del catalizador debe ser considerada para el diseño usando exceso de catalizador. Además de adicionar exceso de catalizador, la severidad de la reacción puede incrementarse por a) el incremento del reflujo, permitiendo que aumente el tiempo de residencia,

o b) aumentado la temperatura de reacción (con un incremento de la presión de la columna).

Antes de que se consideren los aspectos de modelaje, es necesario poner cuidadosa atención sobre los aspectos de construcción del equipo. Para lograr una selección apropiada de los constituyentes del equipo es necesario conocer información detallada sobre la hidrodinámica y sobre la transferencia de masa del proceso.

Los internos de la columna dependen inicialmente del tipo de reacción que se estará llevando a cabo dentro del equipo (homogénea o heterogénea).

II.1.4.1. Reacciones homogéneas

Para los procesos de DR homogéneos, el contacto líquido-vapor en contracorriente, con el suficiente grado de interacción entre las fases, puede ser alcanzado en una columna de múltiples platos (Figura 2) o es una columna con empaque al azar o estructurado (Figura 3).

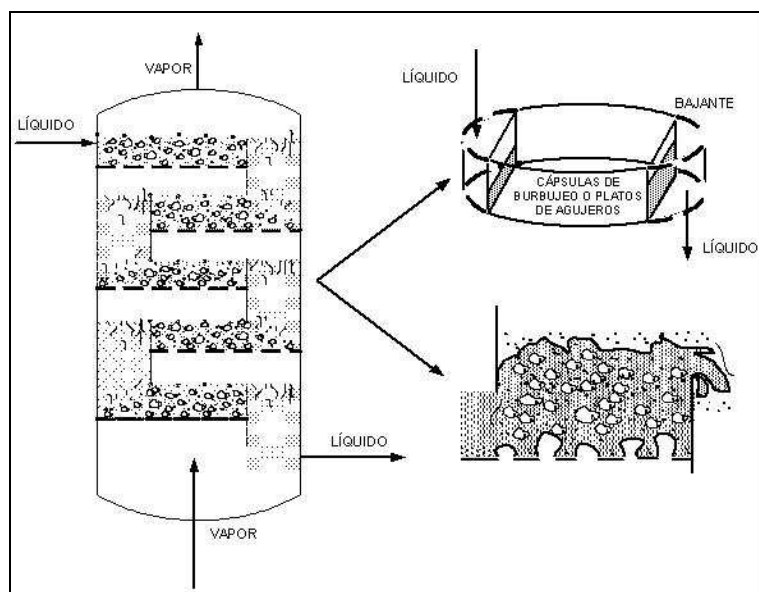


Figura 2: Contacto entre el líquido y el vapor en una columna de destilación de platos en un proceso homogéneo (Sundmacher y Kienle, 2002).

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

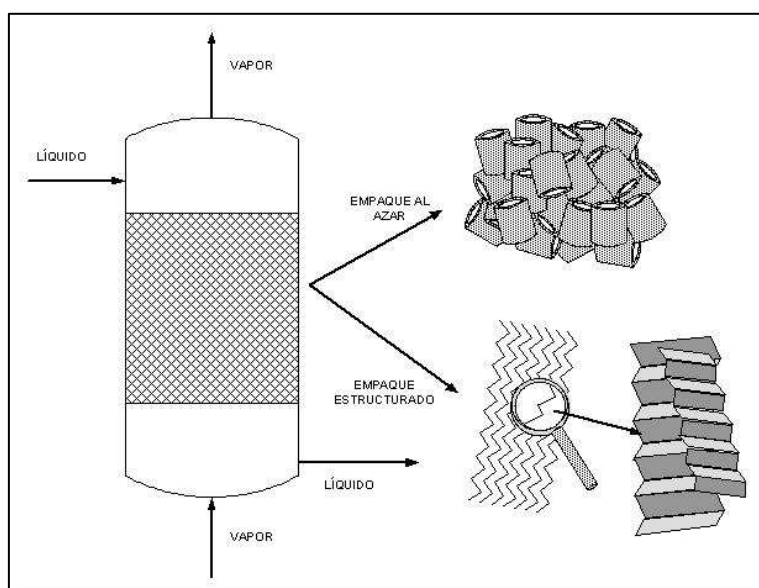


Figura 3: Columna de destilación de empaques al azar o estructurados para un proceso homogéneo (Sundmacher y Kienle, 2002).

Una columna de platos puede operar en los siguientes regímenes de flujo: spray, espuma mezclada, o burbuja (Figura 4). Las columnas convencionales de destilación (no reactiva) usualmente operan a altas velocidades superficiales de vapor en régimen de spray o espuma. Esto se debe a que se desea aumentar el rendimiento del proceso en la columna y además aumenta el área interfacial líquido-vapor. No existe además la necesidad de tratar de lograr la máxima retención de líquido dentro de la columna.

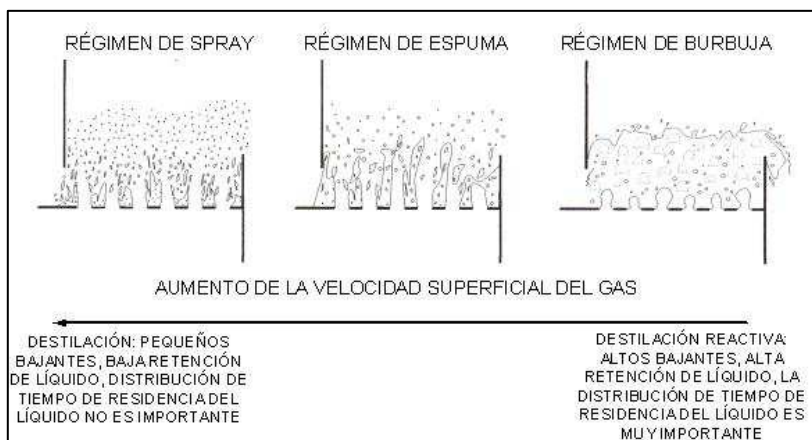


Figura 4: Regímenes de flujo encontrados durante la operación de un plato (Sundmacher y Kienle, 2002).

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

II.1.4.2. Reacciones heterogéneas

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

Un resumen del tipo de desarrollos que se ha realizado en las últimas décadas se muestra en la tabla 3. La información completa puede ser consultada en Sundmacher y Kienle (2002).

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

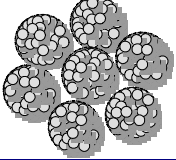
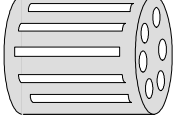
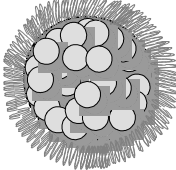
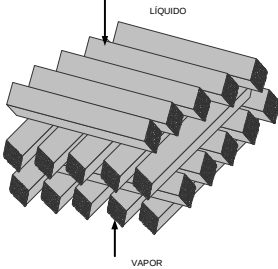
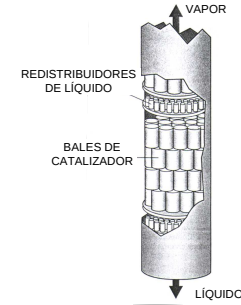
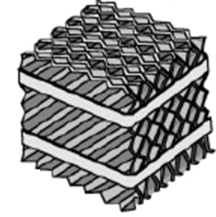
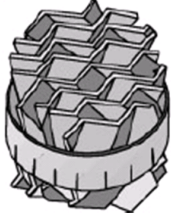
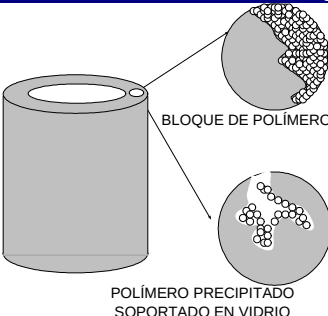
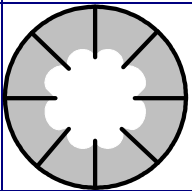
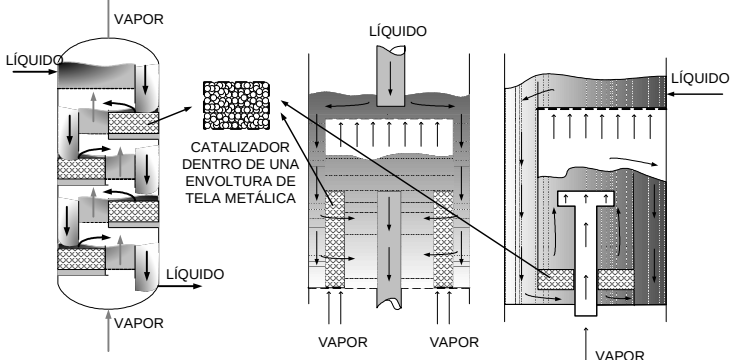
Estructura	Esquema- Comentarios
Esferas porosas llenas con catalizador	
Envolturas cilíndricas	
Envolturas de tela metálica con varias formas: esferas, tabletas, donas	
Tubos de malla metálica dispuestos horizontalmente conteniendo el catalizador	
Partículas de catalizador encerradas en envolturas de tela en forma de bales	 Bolsillos cosidos en pliegues y llenados con el catalizador. Luego se enrollan en una “colcha de catalizador” con capas alternativas de malla de acero formando un cilindro de bales de catalizador
Partículas de catalizador empaquetadas entre hojas corrugadas de malla metálica	 Dos piezas de malla metálica de forma rectangular selladas formando bolsillos, se colocan en cubos para rellenar la estructura de la torre, el líquido sigue un patrón entrecruzado mejorando el patrón de dispersión (Sulzer, Katapak-S y Koch-Glitsch, Katamax). 

Tabla 3. Estructuras contenedoras para catalizadores usadas en la DR heterogénea (continuación).

Estructura	Esquema- Comentarios
Empaque catalíticamente activo	 Empaque estructurado cubierto con una zeolita. Las limitaciones son: Cantidad de catalizador menor que la que corresponde a píldoras o catalizador homogéneo; cubrimiento sobre soportes metálicos es más caro; producción de materiales catalíticos en la forma de empaque de destilación es muy costoso y no hay un método actual genérico de manufactura que pueda producir diferentes materiales catalíticos como recubrimientos o empaque estructurado de manera económica
Tubos estriados	 Catalizador moldeado en forma compacta, y usado en un contacto líquido-vapor en contracorriente. Lebens (1999) han desarrollado una construcción compacta que consiste en tubos estriados, los cuales tienen excelentes características de transferencia de masa líquido-vapor.
Envolturas de catalizador	 Envolturas Verticales a lo largo de la dirección de flujo del líquido en el plato, o en los bajantes de la torre o a la salida de estos.
Lecho fluidizado	Se han propuesto también otros diseños en los cuales el catalizador es fluidizado por el líquido que fluye en la columna.

II.2. ASPECTOS TEÓRICOS ASOCIADOS

II.2.1. Descripción del equilibrio de fases-Ecuaciones

La DR es un proceso que involucra una cantidad importante de fenómenos físicos y químicos, entre las dos fases presentes, líquida y vapor. El fenómeno que relaciona ambas fases es justamente el equilibrio que se genera en la zona de contacto. Es por ello que se hace necesario establecer los conceptos básicos asociado a este equilibrio de fases.

El punto de inicio para los cálculos relacionados con el equilibrio de dos fases, es el siguiente criterio de equilibrio (Sandler, 1999):

$$\hat{f}_i^L(T, P, x) = \hat{f}_i^V(T, P, y) \quad \text{Ec. 1}$$

Donde: $\hat{f}_i^L$ y $\hat{f}_i^V$ son las fugacidades parciales del componente i, en la fase líquida o vapor respectivamente, evaluadas para la T, P y composición de la mezcla dada.

Si se emplea una ecuación de estado para describir el comportamiento de las fases, la relación básica de equilibrio se convierte en:

$$\begin{aligned} \hat{f}_i^L(T, P, x) &= x_i P \Phi_i^L(T, P, x) \\ &= \hat{f}_i^V(T, P, y) \\ &= y_i P \Phi_i^V(T, P, y) \end{aligned} \quad \text{Ec. 2}$$

$$\text{Donde: } \Phi_i^L(T, P, x) = \frac{\hat{f}_i^L(T, P, x)}{x_i P} \quad \text{y} \quad \Phi_i^V(T, P, y) = \frac{\hat{f}_i^V(T, P, y)}{y_i P} \quad \text{son los}$$

coeficientes de fugacidad parciales del componente i en el líquido y en el vapor respectivamente, que pueden obtenerse a partir de una ecuación de estado apropiada, y_i corresponde a la composición del componente i en la fase vapor, x_i corresponde a la composición del componente i en la fase líquida.

Como método alternativo para describir el comportamiento del líquido se puede emplear el modelo de coeficientes de actividad, con el cual se puede escribir lo siguiente:

$$\begin{aligned}\bar{f}_i^L(T, P, x) &= x_i \gamma_i(T, P, x) P_i^{\text{vap}} \Phi_i^{\text{Vsat}}(T, P) \exp \int_{P_i^{\text{vap}}}^P \frac{v_i}{RT} dp \\ &= \bar{f}_i^V(T, P, y) \\ &= y_i P \hat{\Phi}_i^V(T, P, y)\end{aligned}\tag{Ec. 3}$$

Donde: P_i^{vap} es la presión de vapor del compuesto, $\Phi_i^{\text{Vsat}}(T, P)$ es el coeficiente de fugacidad del vapor como saturado a T y P, y la integral es la corrección de poynting.

Sin embargo ambos métodos tiene limitaciones en su rango de validez. Los modelos de coeficientes de actividad pueden ser empleados para mezclas líquidas de todas las especies. Esta descripción generalmente no utiliza la densidad, por lo que la predicción para líquidos expandidos, como por ejemplo en la cercanía del punto crítico de la mezcla, no es muy buena. Además el uso de dos modelos diferentes para ambas fases, por ejemplo coeficientes de actividad para el líquido y una ecuación de estado para el vapor, implica que las propiedades de ambas fases nunca podrán ser idénticas por lo que la predicción del comportamiento en la región crítica es errónea. La aplicabilidad de este método es buena a bajas y moderadas presiones (Sandler, 1999), la cual se ajusta a los requerimientos de la DR.

Cuando se utiliza la misma ecuación de estado para predecir el comportamiento de ambas fases, los resultados obtenidos son en principio buenos dentro de un amplio rango de temperatura y presión incluyendo el punto crítico, el problema se presenta cuando se trabaja fuera de los límites de T y P que posee la ecuación de estado empleada. Por ejemplo, se obtienen predicciones razonablemente acertadas para hidrocarburos y gases inorgánicos usando este tipo de ecuaciones (Sandler, 1999). Si la presión total y las presiones de vapor son suficientemente bajas y aproximadamente del mismo orden, y si la fase vapor se comporta de manera ideal, se puede simplificar la Ec. 3, como resultado de que las correcciones por los coeficientes de fugacidad son despreciables y la corrección de poynting se hace igual a 1:

$$x_i \gamma_i(T, P, x) P_i^{\text{vap}} = y_i P \quad \text{Ec. 4}$$

Además, si la fase líquida forma una mezcla ideal, los coeficientes de actividad tienden a un valor igual a 1, y la ecuación anterior se reduce a:

$$x_i P_i^{\text{vap}}(T) = y_i P \quad \text{Ec. 5}$$

Que se conoce como la Ley de Raoult. Si se realiza la sumatoria de las n ecuaciones correspondientes a los n componentes se obtiene:

$$\sum x_i P_i^{\text{vap}}(T) = \sum P_i = P \quad \text{Ec. 6}$$

Las ecuaciones: Ec. 2, Ec. 3, Ec. 4 y Ec. 5, junto con la ecuación de sumatoria de las composiciones y las ecuaciones ya sea de coeficiente de fugacidad a partir de una ecuación de estado, o de coeficiente de actividad; conforman el sistema de ecuaciones que debe resolverse para obtener la descripción del equilibrio para un sistema de componentes dado y una P y T dadas.

II.2.2. Descripción del equilibrio en sistemas con reacciones químicas

Considerando un sistema cerrado homogéneo que evoluciona a presión y temperatura constantes, la termodinámica establece que (Sandler, 1999; Van Wylen y Sonntag, 1986):

$$-dG|_{m,P,T} = -\sum_i \mu_i dn_i = TdS_{\text{int}} \geq 0 \quad \text{Ec. 7}$$

Donde G es la energía libre de Gibbs total, μ_i es el potencial químico del componente i, n_i es el número de moles de dicho componente, T es la temperatura del sistema y dS_{int} es el cambio de entropía del mismo. Además, el signo mayor corresponde a un proceso espontáneo y el signo igual a un sistema en equilibrio.

Si en el sistema ocurren J reacciones linealmente independiente se tiene:

$$dn_i = \sum_j \alpha_{ji} d\xi_j \quad \text{Ec. 8}$$

Donde α_{ji} es el coeficiente estequiométrico del componente i en la reacción J y ξ_j es el grado de avance de dicha reacción. Si se introduce esta ecuación en la anterior, queda:

$$-dG|_{m,P,T} = \sum_j \left(- \sum_i \alpha_{ji} \mu_i \right) d\xi_j \geq 0 \quad \text{Ec. 9}$$

Si el sistema llega al equilibrio debe cumplirse la igualdad a cero. Como las variables grado de avance “ ξ ” son todas independientes, la única forma de garantizar que se cumpla la igualdad es que cada una de las funciones:

$$- \sum_i \alpha_{ji} \mu_i = A_i = 0 \quad \text{Ec. 10}$$

sean simultáneamente iguales a cero. En esta ecuación A_i es la energía libre de Helmmotz. Estas funciones reciben el nombre de funciones afinidad y habrá una por cada reacción linealmente independiente.

La termodinámica también enseña que la función potencial químico puede calcularse con la ecuación:

$$\mu_i = \mu_i^+ + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^+} = \mu_i^+ + RT \ln a_i \quad \text{Ec. 11}$$

Donde μ_i^+ y f_i^+ son el potencial químico y la fugacidad del componente i en el estado estándar, $\hat{f}_i$ es la fugacidad parcial de componente i , a_i es la actividad de dicho componente y R es la constante universal de los gases. Para esta ecuación la única restricción aplicable es que la temperatura del estado estándar deber ser igual a la del sistema. Sustituyendo esta ecuación en la ecuación 10, se tiene:

$$- \sum_i \alpha_{ji} \mu_i = - \sum_i \alpha_{ji} \mu_i^+ - RT \sum_i \alpha_{ji} \ln a_i = 0 \quad \text{Ec. 12}$$

O que:

$$A_i^+ - RT \sum_i \alpha_{ji} \ln a_i = 0 \quad \text{Ec. 13}$$

Donde:

$$A_i^+ = -\sum_j \alpha_{ji} \mu_j^+ \quad \text{Ec. 14}$$

Si se elige la transformada:

$$A_i^+ = RT \ln K_i^+ \quad \text{Ec. 15}$$

De donde se obtiene que:

$$K_i^+ = \prod_j a_j^{\alpha_{ji}} \quad \text{para } j = 1, 2, \dots, J \quad \text{Ec. 16}$$

Cuando se tienen J reacciones ocurriendo al mismo tiempo, es necesario escribir los balances de masa de cada compuesto, junto con la ecuación de la constante de equilibrio de cada reacción presente (Ec. 16). Este grupo de ecuaciones constituye un sistema de ecuaciones no lineal que deberá resolverse por cualquier método conveniente para resolver el equilibrio químico presente en el sistema estudiado (Sandler, 1999).

En el caso en el que se tenga equilibrio físico y químico combinados se deberá plantear el sistema de ecuaciones constituido por los balances de masa asociados más las ecuaciones 1 y 16. Este conjunto constituye un sistema no lineal que deberá resolverse para poder obtener el valor de todas las variables de interés involucradas, como por ejemplo las composiciones (Sandler, 1999).

II.2.3. Aspectos fluidodinámicos

Para completar los cálculos dentro de una torre de destilación, es necesario estimar o especificar la presión en algunos puntos y/o la caída de presión dentro de la torre.

Usualmente es deseable comenzar especificando la presión en el condensador. Además es práctica común dar una especificación independiente para la presión de la etapa del tope, que dependiendo del diseño, puede ser diferente a la del condensador. Debe especificarse una descripción de cómo está variando la presión dentro de la columna, las diferentes opciones son (Higler, Krishna y Taylor, 1999):

- ☐ Caída de presión igual a cero. Todas las etapas de la columna operan a la presión especificada.
- ☐ Caída de presión fija. La caída de presión está especificada y puede evaluarse la presión de cada etapa usando un simple balance de fuerzas o presiones.
- ☐ Presión del fondo fija. Con las presiones del tope y del fondo fijas, puede evaluarse la presión en el resto de las etapas por medio de una interpolación.
- ☐ Una caída de presión estimada. Se puede estimar una caída de presión utilizando alguna correlación semi-empírica.

Estas correlaciones dependerán del tipo de plato o de empaque utilizado. Por otra parte, en los modelos de DR, no son considerados los patrones de flujo tanto del vapor como del líquido dentro de la columna; solamente se asume que ambas fases se encuentran perfectamente mezcladas. Sin embargo en la realidad, el vapor sube a través de la torre en un flujo de pistón a través de una capa de espuma. La espuma fluye en un flujo semejante al pistón, con cierta dispersión axial debido a las burbujas y los chorros de vapor.

Se han elaborado algunos modelos para tratar de considerar los patrones de flujo involucrados, como considerar patrones de concentración impuestos para los patrones de flujo (Krishnamurthy y Taylor, 1985) o una mejora de este modelo en la cual se derivaron expresiones de transferencia de masa para diversos patrones de flujo para ambas fases independientes (Kooijman y Taylor, 1995), pero ninguno de los dos pudo obtener resultados suficientemente buenos sin necesidad de correcciones posteriores. Además, cuando se presentan reacciones químicas, debe considerarse la distribución de tiempos de residencia adicional a una buena descripción de la transferencia de masa, traduciéndose en una dependencia de las velocidades de reacción y las constantes de equilibrio de las concentraciones y temperaturas locales, que variarán en función del patrón de flujo, situación que no puede ser modelada con ninguno de los dos modelos anteriores.

La opción propuesta por Higler, Krishna y Taylor (1999), es describir los patrones de flujo en base a un modelo denominado “Piscina de mezclado” (Mixing Pool), propuesto por Alejski (1991), el cual se describe a continuación.

La idea principal del modelo de piscina de mezclado (Pyhälähti y Jakobsson, 2003) es que se asume que el líquido en un plato fluye a través de una serie de celdas interna con mezclado perfecto. En la Figura 5 se presenta la división del plato en celdas de mezclado. En este caso se asume que el vapor fluye sin mezclarse a través de cada una de las celdas hacia la celda correspondiente en el plato superior, y el líquido fluye en dirección transversal a la de las celdas adyacentes, por lo que el líquido que entra al plato se pone en contacto primero con el vapor que sale de la última celda del plato inferior (cercana al bajante).

La distribución del vapor puede hacerse en este caso de varias formas (Pyhälähti y Jakobsson, 2003): Si se quiere simular un vapor perfectamente mezclado, se pueden combinar todos los flujos de vapor que salen del plato, calculando la composición promedio y la entalpía promedio, y luego se distribuye este flujo entre el número de celdas del plato siguiente. Si se quiere simular un flujo unidireccional de líquido desde los platos adyacentes, se conecta la primera celda de la etapa con la primera celda de la etapa superior, hasta el último par de celdas (en este modelo los índices comienzan siempre desde el lado interno del plato).

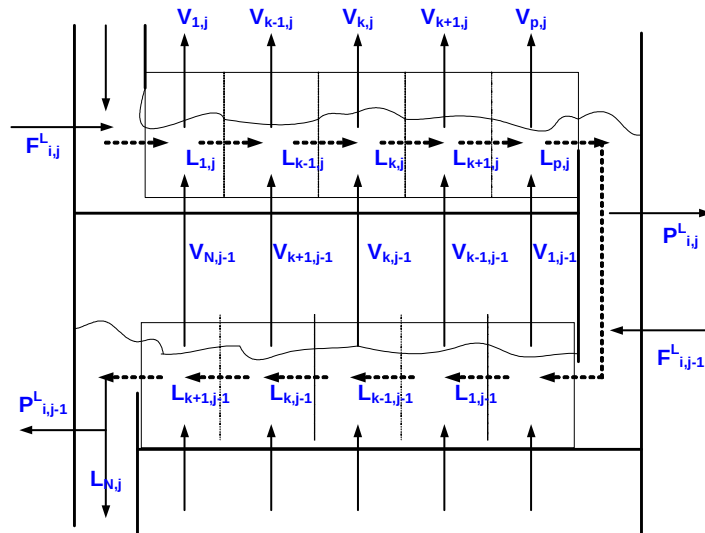


Figura 5: Modelo de piscina de mezclado de un plato de destilación cuando el vapor no se mezcla y el líquido fluye en dirección contraria a la de los platos adyacentes (Pyhälähti y Jakobsson, 2003).

Variando el número de celdas en el patrón de flujo (Higler, Krishna y Taylor, 1999), pueden modelarse entonces los distintos patrones desde una fase

completamente mezclada en una etapa (una celda por patrón de flujo) hasta una aproximación del flujo en pistón (un gran número de celdas, típicamente más de cuatro). La representación de esto puede verse en la Figura 6. En ella se representan los casos límite pasando por un simple mezclado vertical, para el cual se adiciona una variable L^M que representa el líquido intercambiado entre filas horizontales de celdas, y que permite completar todos los casos de interconectividad entre las celdas para representar los by pass y la formación de surcos en el trayecto del líquido.

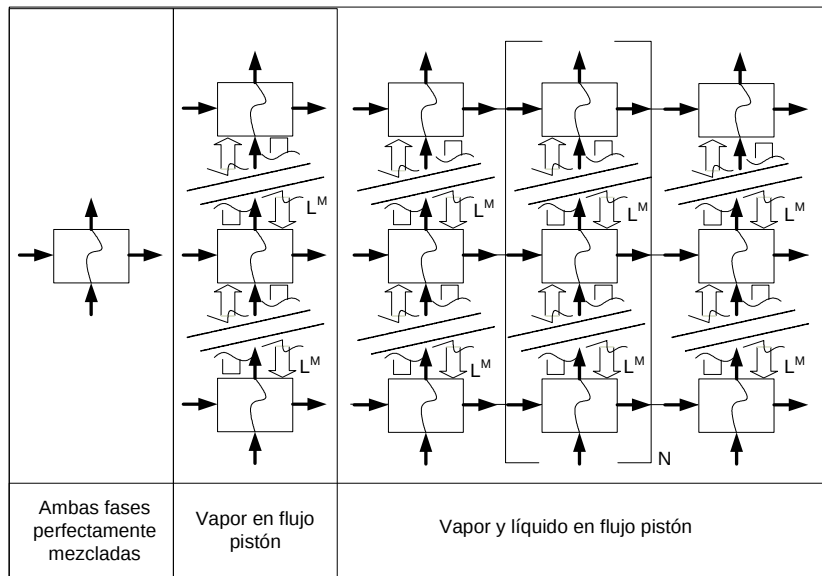


Figura 6: Descripción de la celda para varios modelos de flujo.

También se ha demostrado (Higler, Krishna y Taylor, 1999) que el estancamiento del líquido resulta en una mejora en el desempeño del plato de destilación. Debido a que el líquido nunca está perfectamente mezclado en un plato de destilación, los perfiles de concentración a lo largo del patrón de flujo del líquido surgirán en la fase líquida bajo la influencia de la transferencia de masa.

Si no hay mezclado del vapor horizontal, se generarán perfiles de concentración en el flujo de la fase vapor que deja la etapa. En consecuencia, la eficiencia global del plato será más alta que la eficiencia de Murphree puntual.

El número de celdas en ambos patrones dependerá entonces del patrón de flujo a modelar. El número apropiado depende de la configuración y de las condiciones de operación usadas. En una simulación de una columna, típicamente se

pueden hacer algunos cálculos sin asumir estancamiento en la dirección de flujo del líquido, en este caso puede obtenerse información sobre las condiciones hidrodinámicas de las etapas. Entonces puede usarse esto, para evaluar un coeficiente de dispersión axial empleando una correlación semi-empírica, estos coeficientes se utilizan entonces para estimar al número de celdas que se requiere para modelar el flujo.

El flujo del vapor generalmente se asume que está en pistón y puede ser modelado usando al menos 5 celdas en la dirección del vapor.

La velocidad de flujo del mezclado de líquido vertical L^M , debería ser tal que las concentraciones en el seno del líquido de todas las celdas en un patrón recorrido por el vapor sean iguales. Esto usualmente ocurre, si la velocidad de flujo mezclado es aproximadamente tres o cuatro veces la velocidad de flujo de la etapa.

Este concepto es el que sirve como base al modelo más nuevo de Destilación Reactiva que aparece reportado en la bibliografía, conocido como Modelo de celdas NEQ (Higler, Krishna y Taylor, 1999).

II.2.4. Aspectos cinéticos

Debido a que una de las operaciones unitarias que involucra la destilación reactiva, es precisamente la reacción, es necesario revisar algunos aspectos teóricos asociados a ella.

II.2.4.1. Definición de la velocidad de reacción

La velocidad de una reacción se define como la masa, en moles, de un producto formado o de un reactante consumido por unidad de tiempo. Para el componente i sería de la siguiente forma:

$$-R_i = \frac{dN_i}{dt} \quad \text{Ec. 17}$$

Esta definición se puede expresar también de forma intensiva dependiendo del tipo de sistema en el cual se lleva a cabo. Para reacciones homogéneas se puede expresar en función del volumen de reacción:

$$-r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{(\text{moles de reactantes o productos})}{(\text{volumen de fluido o de reacción})(\text{tiempo})} \quad \text{Ec. 18}$$

Para reacciones heterogéneas, en donde están involucrados un fluido y un sólido, se puede definir en función de la masa de sólido:

$$-r'_i = \frac{1}{W} \frac{dN_i}{dt} = \frac{(\text{moles de reactantes o productos})}{(\text{masa de sólido})(\text{tiempo})} \quad \text{Ec. 19}$$

En el caso de dos fluidos o sistemas gas-sólido, se puede expresar en función de la unidad de superficie de interfase

$$-r''_i = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt} = \frac{(\text{moles de reactantes o productos})}{(\text{área interfacial})(\text{tiempo})} \quad \text{Ec. 20}$$

O en función del volumen de sólido:

$$-r'''_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{(\text{moles de reactantes o productos})}{(\text{volumen de sólido})(\text{tiempo})} \quad \text{Ec. 21}$$

Una reacción se considera elemental cuando se lleva a cabo en un paso o encuentro molecular simple, ésta envuelve uno, dos o (raramente) tres entidades moleculares (átomos, moléculas, iones, radicales, etc.), en la cual sólo una pequeña cantidad de enlaces químicos son re-arreglados. Un intermediario es una especie transicional involucrada en un mecanismo de reacción que no aparece en la ecuación estequiométrica o en la ley de velocidad, los átomos libre y las especies radicales libres son reactivos intermediarios típicos. Estas especies deben ser identificadas experimentalmente para justificar su inclusión (Missen y otros, 1991).

La molecularidad es el número de reactantes en una reacción elemental, las reacciones pueden ser unimoleculares (un reactivo), bimoleculares (dos reactivos) o termoleculares (tres reactivos). La molecularidad de una reacción debe distinguirse

del orden de reacción, debe ser un número entero, mientras que el orden puede no serlo. No necesariamente existe una relación entre ambos, excepto para las reacciones elementales, en las cuales la molecularidad, el orden y la estequiometría son iguales (Missen y otros, 1991).

El orden de reacción, considera los efectos de la concentración sobre dicha velocidad de reacción. Los orígenes de esto se encuentran en investigaciones en las cuales se reconoce que, en muchos casos, la velocidad a una temperatura dada es proporcional a la concentración de un reactante elevada a una potencia simple, como 1 o 2. Esta potencia o exponente es el orden de reacción respecto al reactante (Missen y otros, 1991).

Para una reacción en la cual A y B conforman los reactantes la velocidad sería de la forma:

$$-r_i = kC_A^a C_B^b \quad \text{Ec. 22}$$

Donde a es el orden de la reacción respecto al reactante A y b es el orden de reacción respecto al reactante B. El orden global de la reacción (n) es la suma de todos los órdenes parciales (Missen y otros, 1991):

$$n = a + b \quad \text{Ec. 23}$$

La constante de proporcionalidad k, es la constante de velocidad que incluye los efectos del resto de los parámetros excluyendo la concentración. Usualmente depende fuertemente de la temperatura. Tiene un comportamiento exponencial que es análogo a la dependencia de la temperatura de la presión de vapor de un líquido o al comportamiento de la constante de equilibrio de una reacción (K_{eq}). Usualmente esta dependencia se expresa según propuso Arrhenius en 1889:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \text{Ec. 24}$$

Donde E_a es la energía característica (molar) llamada energía de activación. Debido a que la velocidad de reacción se incrementa con la temperatura en casi todos los casos, E_a es una cantidad positiva. Al integrar esta expresión suponiendo que E_a es independiente de la temperatura queda:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Ec. 25}$$

ó

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Ec. 26}$$

Donde A es una constante denominada factor pre-exponencial.

II.2.4.2. Mecanismo de reacciones químicas

Las reacciones químicas observables tienen lugar en realidad como una sucesión de etapas elementales respetando el principio del menor cambio posible. Los compuestos intermedios (no observables macroscópicamente) son especies muy reactivas y en general reciben el nombre de centros activos.

Esta sucesión de etapas elementales que conducen a la reacción global observable recibe el nombre de mecanismo de reacción.

Ahora siguiendo a la teoría del estado de transición, hay expresiones cinéticas que son aplicables a cada etapa elemental y en base al mecanismo de reacción pueden integrarse de modo de obtener una relación con la velocidad de reacción global.

Las reacciones químicas deben cumplir con el principio de conservación y con la ley de proporciones definidas, por lo que resulta obvio que las etapas elementales de un mecanismo de reacción también deben cumplirlas.

El mecanismo de una reacción elemental está por lo general constituido por una secuencia de etapas cerradas y abiertas que a su vez puede dividirse en secuencias lineales o ramificadas. Las secuencias cerradas son típicas de las reacciones catalíticas. En cambio las ramificadas caracterizan a las reacciones explosivas sino está presente algún mecanismo de control.

Una reacción global observable que tiene lugar a través de una sucesión de etapas elementales involucra la formación y la reacción de compuestos intermedios muy reactivos que en general reciben el nombre de centros activos. Si la secuencia de

reacciones involucra la participación de un solo centro activo por etapa elemental, se tendrá una secuencia lineal, mientras que si en alguna participa más de una especie activa entonces se tendrán secuencias no lineales o ramificadas.

Si la última reacción de una secuencia genera además del producto de reacción un centro activo que participa en la primera etapa elemental de dicha secuencia, se tiene entonces una secuencia cerrada que es característica de reacciones catalíticas. Así por ejemplo si se considera la reacción global:



Que tiene lugar a través del mecanismo:



Donde X representa a las especies intermediarias muy reactivas. Esta secuencia corresponde a una cerrada y por lo tanto a la presencia de una reacción catalítica. Si el mecanismo fuera del tipo:



Se estaría en presencia de una secuencia lineal no catalítica. Si la secuencia fuera:



Se tendría una secuencia abierta y además no lineal. Ahora si una reacción es catalizada dentro del sistema debe haber suficientes sustancias que proporcionen los centros activos iniciales. Si los suministra la superficie de un sólido, se estará en presencia de catálisis heterogénea, mientras que si se originan de los compuestos presentes en la mezcla líquida o gaseosa se estará en presencia de catálisis homogénea de la cual las reacciones en cadena son un ejemplo típico.

II.2.4.3. Etapas de una reacción

Una vez aceptado el concepto de que casi todas las reacciones reales se verifican por medio de una secuencia de etapas elementales, ¿cómo se podrá desarrollar una ecuación de velocidad a partir de esta secuencia? Este problema consiste de dos partes: 1) ¿Cómo se selecciona la secuencia de etapas elementales, esto es, cómo se selecciona el mecanismo? 2) ¿Cómo se desarrolla una ecuación de velocidad para la reacción global a partir de este mecanismo? La primera parte debe tomar en consideración el hecho de que la información experimental disponible puede tener poca o ninguna relación con la identificación o concentración de las especies químicas intermedias.

Si sólo se dispone de información relativa a los reactantes y productos de la reacción total, no existe un procedimiento para deducir un mecanismo específico. Sin embargo, los datos que se han ido acumulando al correr de los años proporcionan al investigador algunas reglas prácticas que se pueden aplicar para proponer un mecanismo de reacción. Es posible usar un mecanismo para desarrollar una ecuación de velocidad, para esto se tiene lo siguiente:

- ☐ en los estudios experimentales de cinética debe obtenerse tanta información como sea posible acerca de los intermediarios de la reacción y de los productos de la misma, incluyendo el efecto de los cambios de concentración sobre la reacción total, y
- ☐ cuando se trata de varias etapas, puede existir más de un mecanismo que conduzca a la misma ecuación total de velocidad, esto es, a una ecuación de velocidad congruente con los resultados experimentales basados en las concentraciones de los reactantes y productos de la reacción general. Resulta evidente que la identificación del mecanismo correcto requiere información muy precisa sobre la evolución del sistema y una idea de las posibles especies activas.

Después de seleccionar el mecanismo, la segunda parte del problema consiste en formular una ecuación de velocidad en términos de las concentraciones de los reactantes y los productos de la reacción general. En principio, esto puede lograrse eliminando las concentraciones de las especies intermedias combinando las ecuaciones de velocidad escritas para cada etapa elemental. Sin embargo, y a excepción de los mecanismos más simples, esto conduce a ecuaciones tan complejas que resultan inútiles para el diseño de reactores. Por consiguiente, el análisis suele llevarse a cabo en base a ciertas suposiciones.

Primero, se puede lograr una simplificación muy considerable considerando que las reacciones son irreversibles. Esto siempre es cierto durante las etapas iniciales de la reacción, pues existen pocas moléculas de productos. Además, también es cierto en cualquier momento cuando la constante de equilibrio es alta. Por otra parte, se puede establecer una cualquiera de dos hipótesis: la existencia de una etapa determinante y la aproximación al estado estacionario (Smith, 1991).

II.2.4.4. Etapa determinante de la velocidad

Si una de las etapas elementales de un mecanismo se verifica a una velocidad mucho menor que las otras, dicha etapa determinará la velocidad de la reacción total.

En un mecanismo dado que consista de múltiples reacciones, algunas reacciones pueden ser mucho más rápidas que otras, de modo que pueda considerarse que alcanzan el equilibrio en un tiempo muy corto, y que la velocidad de reacción está gobernada por la velocidad de la etapa lenta. Si se toma el caso extremo en el cual todas las reacciones menos una están en equilibrio, esta reacción lenta se denomina etapa determinante, controlante o limitante (Rawlings y Edkert, 2002).

II.2.4.5. Teoría del estado de transición

De acuerdo con esta teoría, se supone que la reacción se verifica como resultado de colisiones entre las moléculas reaccionantes, pero se examina con más detalle lo que sucede después de la colisión. El postulado esencial de esta teoría consiste en la formación de un “complejo activado” (o estado de transición) a partir del reactante cuya concentración está gobernada por el equilibrio, y que este complejo se descompone posteriormente en forma irreversible para formar los productos. La velocidad de descomposición del complejo activado se supone directamente proporcional a su concentración.

Este concepto de una etapa de activación en equilibrio, seguida de una lenta descomposición, es equivalente a suponer un desfaseamiento entre la activación y la descomposición para finalizar en los productos de la reacción. Esta es la respuesta al problema propuesto por la teoría con respecto a por qué no todas las colisiones son efectivas en cuanto a producir una reacción (Smith, 1991).

Esta velocidad de descomposición viene dada por kT/h , siendo k la constante de Boltzmann y $h = 6,63 \times 10^{-27}$ erg*seg, la constante de Planck. Así, para la reacción elemental directa de la reacción reversible (Levenspiel, 1986)



Se tiene el siguiente esquema básico:



Con

$$K_c^* = \frac{k_3}{k_4} = \frac{[AB]}{[A][B]} \quad \text{Ec. 33}$$

Y

$$k_5 = \frac{kT}{h} \quad \text{Ec. 34}$$

La velocidad de la reacción directa observada es, por lo tanto

$$\begin{aligned} r_{AB, \text{directa}} &= \left(\frac{\text{concentración del}}{\text{complejo activado}} \right) \left(\frac{\text{velocidad de descomposición}}{\text{del complejo activado}} \right) \\ &= \frac{kT}{h} [AB^*] \\ &= \frac{kT}{h} K_C^* C_A C_B \end{aligned} \quad \text{Ec. 35}$$

Expresando la constante de equilibrio del complejo activado en función de la energía libre normal:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* = -RT \ln K_C^* \quad \text{Ec. 36}$$

O bien

$$K_C^* = e^{-\Delta G^*/RT} = e^{-\Delta H^*/RT + \Delta S^*/R} \quad \text{Ec. 37}$$

La velocidad será:

$$r_{AB, \text{directa}} = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT} C_A C_B \quad \text{Ec. 38}$$

Teóricamente tanto ΔS^* como ΔH^* varían muy poco con la temperatura. Entonces, de los tres factores que corresponden al coeficiente cinético en la ecuación anterior, el factor exponencial $e^{\Delta S^*/R}$, está mucho menos afectado por la temperatura que los otros dos y se puede considerar constante. Por consiguiente, para las reacciones directa e inversa de la Ec. 26 se encuentra aproximadamente que:

$$\begin{aligned} k_1 &\propto T e^{-\Delta H_1^*/RT} \\ k_2 &\propto T e^{-\Delta H_2^*/RT} \end{aligned} \quad \text{Ec. 39}$$

Donde

$$\Delta H_1^* - \Delta H_2^* = \Delta H_{\text{reacción}} \quad \text{Ec. 40}$$

Si se trata de relacionar ΔH^* con la energía de activación E de Arrhenius, se puede definir una relación basada en argumentos de analogía termodinámica; así para líquidos y para sólidos:

$$E = \Delta H^* + RT \quad \text{Ec. 41}$$

y para gases

$$E = \Delta H^* - (\text{molecularidad} - 1) RT \quad \text{Ec. 42}$$

Cuando la especie transitoria (intermediario de reacción), tiene ciertas condiciones cinéticas, su velocidad neta de formación puede tomarse igual a cero, lo cual permite que sea determinada en términos de los reactantes y productos por medio de ecuaciones algebraicas. Estas condiciones cinéticas son: el error en la concentración de las especies importantes, reactivos y productos, calculada basándose en esta teoría y sin ella (la solución exacta), debe ser pequeño; y el tiempo que domina el estado de transición debe ser seleccionado de tal forma de asegurarse que el error calculado, sea minimizado. Además debe considerarse que una alta velocidad de consumo, cortos tiempos de vida, cortos tiempos de inducción, bajas concentraciones, y la presencia de radicales; son otras características para ser considerado un reactivo intermediario potencial que cumpla con esta teoría (Rawlings y Edkert, 2002).

La teoría de estado de transición provee una herramienta útil para correlacionar los datos cinéticos y para codificar generalizaciones sobre el comportamiento dinámico de los sistemas químicos. Esta teoría también es conocida como la teoría del complejo activado, la teoría de las velocidades absolutas de reacción y la teoría de Eyring (Hill, 1977). Este modelo ignora las velocidades a las cuales se mueven las moléculas y en su lugar permite que consideraciones termodinámicas y estadísticas predigan cuales combinaciones de reactantes están presentes en la configuración de estado de transición bajo las condiciones de reacción. Las dos principales suposiciones de esta teoría son:

- ☐ El estado de transición es tratado como una especie molecular inestable en equilibrio con los reactantes (Missen y otros, 1990). Este equilibrio determina el

número de complejos activados que corresponden a concentraciones de reactantes especificados, a pesar de que exista o no equilibrio químico entre las especies reactantes y productos. Esta hipótesis de equilibrio permite formular una expresión de reacción tanto en términos de las funciones de partición características de la mecánica estadística como en término de los parámetros pseudo-termodinámicos (Hill, 1977).

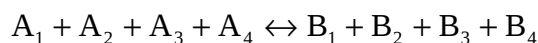
- ☐ La frecuencia con la cual el estado de transición es transformado en productos, puede pensarse como una constante de velocidad unimolecular típica, sin barreras asociadas con este paso (Missen y otros, 1990).

Las incertidumbres con respecto a la estructura del complejo activado, y las suposiciones involucradas en el cálculo de sus propiedades termodinámicas limitan seriamente el valor práctico de la teoría. Sin embargo, sí suministra una interpretación cualitativa de la forma en que reaccionan las moléculas y proporciona un cierto grado de garantía para las expresiones empíricas de velocidad deducidas de los datos experimentales (Smith, 1991).

II.2.4.6. Cinética de las reacciones químicas para secuencias lineales

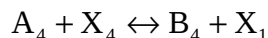
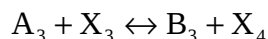
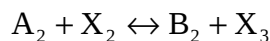
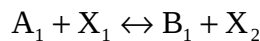
Para este tipo de secuencias, sean abiertas o cerradas, hay un método general de deducción de las expresiones cinéticas de reacciones simples, introducido por Christiansen (1953). Estas secuencias se denominan lineales si en cada etapa de la reacción la molecularidad de los centros activos es uno. Estos centros activos, son los compuestos intermedios cuya alta actividad reactiva evita que se acumulen cantidades significativas de los mismos en el volumen de reacción. En este caso se revisará la obtención asociada a secuencias cerradas que corresponde al caso estudiado en este trabajo.

Si se tiene una reacción del tipo



Ec. 43

Que tiene lugar a través de la siguiente secuencia:



Ec. 44

Puede verse claramente que la secuencia presentada es lineal, ya que en cada etapa elemental la molecularidad de los centros activos, representados por la letra X es igual a 1; además es cerrada porque la cuarta reacción regenera el centro activo original, estableciéndose una secuencia cíclica para los centros activos y tratándose entonces de una reacción catalítica. Se supone que las etapas intermedias son reversibles, pero si no lo fueran el método sería idéntico al presentado.

Si se supone válida la teoría del estado de transición y que es aplicable a cada etapa elemental, para la reacción “i” se puede escribir:

$$r_i = k_i[A_i][X_i] - k_{-i}[B_i][X_{i+1}] \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, N+1$$

Ec. 45

Una forma más conveniente de escribirla es:

$$r_i = a_i[X_i] - a_{-i}[X_{i+1}] \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, N+1$$

Ec. 46

Donde:

$$a_i = k_i[A_i] \quad \text{y} \quad a_{-i} = k_{-i}[B_i]$$

Ec. 47

Que constituyen las llamadas constantes de pseudo primer orden, las cuales incluyen todos los factores menos la concentración de los centros activos.

Para obtener estas concentraciones, se puede escribir un sistema de ecuaciones igualando todas las velocidades de reacción de todos los centros activos según la teoría del estado de transición:

$$\begin{bmatrix} A \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \vec{X} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vec{r} \end{bmatrix}$$

Ec. 48

La forma matricial del mismo es:

$$\begin{bmatrix} a_1 & a_{-1} & & \\ & a_2 & a_{-2} & \\ & & a_3 & a_{-3} \\ a_{-4} & & & a_4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ r_4 \end{bmatrix}$$

Ec. 49

Suponiendo válido el concepto de estado cuasi-estacionario, es decir $r_1 = r_2 = r_3 = r_4 = r$, se obtiene la siguiente solución

$$\frac{[X_i]}{r} = \frac{M_i}{\Delta}$$

Ec. 50

Donde:

$$M_i = \begin{bmatrix} a_2 a_3 a_4 & a_{-1} a_3 a_4 & a_{-1} a_{-2} a_4 & a_{-1} a_{-2} a_{-3} \\ a_3 a_4 a_1 & a_{-2} a_4 a_1 & a_{-2} a_{-3} a_1 & a_{-2} a_{-3} a_{-4} \\ a_4 a_1 a_2 & a_{-3} a_1 a_2 & a_{-3} a_{-4} a_2 & a_{-3} a_{-4} a_{-1} \\ a_1 a_2 a_3 & a_{-4} a_2 a_3 & a_{-4} a_{-1} a_3 & a_{-4} a_{-1} a_{-2} \end{bmatrix}$$

$$y \quad \Delta = a_1 a_2 a_3 a_4 - a_{-1} a_{-2} a_{-3} a_{-4}$$

Ec. 51

Resultando M_i como la suma de los elementos de la fila i de la matriz M anterior.

De la Ec. 50 se obtiene la expresión de la velocidad de la reacción estudiada. Si la secuencia es cíclica, debe recurrirse a un balance de centros activos cuya suma, para sistemas catalíticos heterogéneos y homogéneos suministrados por los reactantes, será una constante por la suposición del estado pseudo estacionario y por lo tanto el nivel de concentración en este estado dependerá de la reacción de iniciación y de la terminación cumpliéndose que ambas velocidades deben ser iguales.

A continuación se analizarán los diferentes modelos existentes en la bibliografía que permiten modelar y/simular los procesos de DR.

II.3. MODELOS EXISTENTES PARA LA DR

En general, todos los procesos de separación reactiva son de naturaleza multicomponente. Esto significa que ellos son cualitativamente más complejos que los procesos binarios similares. La termodinámica y la difusión en las fases y en la interfase, que son de carácter multicomponente, están acompañadas por reacciones químicas complejas. Como consecuencia, para describir estos procesos adecuadamente, se requieren modelos matemáticos especialmente desarrollados que sean capaces de tomar en cuenta la hidrodinámica de la columna, las resistencias a la transferencia de masa y la cinética de la reacción (Noeres, Kenig y Górak, 2003).

Una visión de las posibles aproximaciones para los procesos de separación reactiva se muestra en la Figura 7.

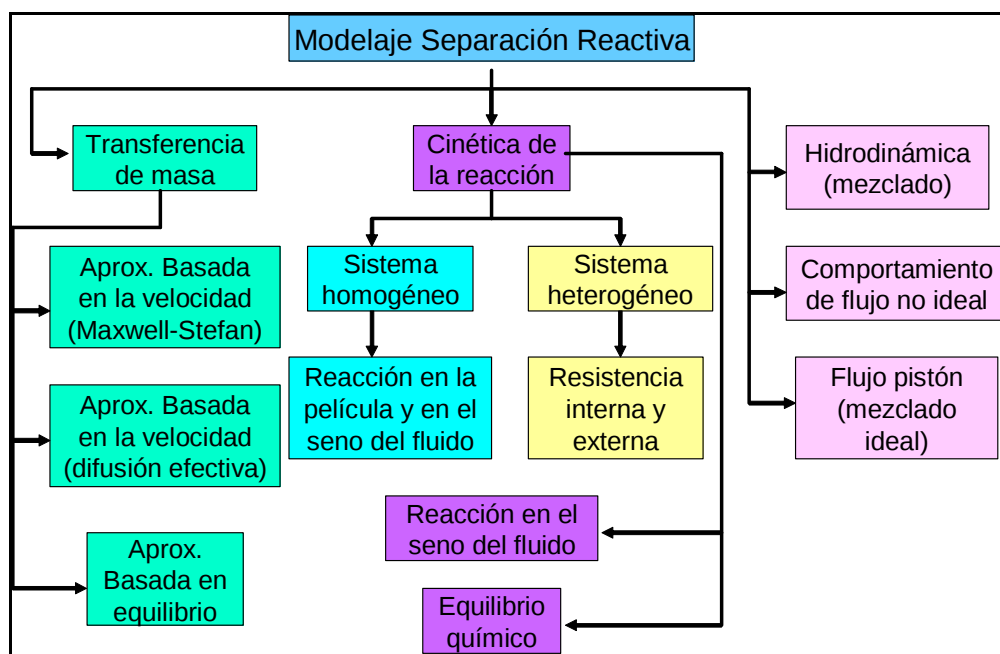


Figura 7: Aproximaciones para el modelaje de procesos de separación reactiva (Noeres, Kenig y Górak, 2003).

Un modelo del proceso consiste en sub-modelos para la transferencia de masa, la reacción y la hidrodinámica, cuya complejidad y rigor varíen dentro de un rango extenso. Por ejemplo, la transferencia de masa entre las fases gas/vapor y líquida, puede ser descrita sobre los espacios de la aproximación mas rigurosa basada en la velocidad de reacción, es decir con las ecuaciones de difusión de Maxwell-Stefan; o puede ser tomada en cuenta por el modelo simple de la etapa de equilibrio asumiendo el equilibrio termodinámico entre las dos fases (Noeres, Kenig y Górak, 2003).

La DR catalizada homogéneamente, con un catalizador líquido actuando como una mezcla de componentes y la DR auto catalizada, presenta esencialmente una combinación de fenómenos de transporte y reacciones que se están llevando a cabo en un sistema de dos fases con una interfase. Se debe considerar entonces que la reacción se lleva a cabo tanto en el seno del líquido como en la región de la película de la interfase. Para reacciones lentas, es usualmente suficiente tomar en cuenta sólo la reacción en el seno de líquido (Noeres, Kenig y Górak, 2003).

Para sistemas heterogéneos, generalmente se necesita considerar adicionalmente el fenómeno en la fase sólida representada por el catalizador. En este caso, aparecen modelos muy detallados que usan la cinética intrínseca combinada con el transporte de masa dentro del catalizador. Sin embargo, frecuentemente se asume que tanto la resistencia a la transferencia de masa interna (dentro del medio poroso) y la externa pueden ser agrupadas mediante el uso de un factor de efectividad, de la forma:

$$r_j = \eta r_j^o \quad \text{Ec. 52}$$

Donde η es el factor de efectividad que depende principalmente de la geometría del catalizador empleado y está definida como una relación entre la velocidad promedio real de reacción dentro del poro (r_j) y la velocidad de reacción que existiría si no hubiera difusión dentro del poro (r_j^o) (Levenspiel, 1986). De esta forma puede suponerse que a la superficie del catalizador se expone directamente a las condiciones del seno del líquido y puede ser descrita por las variables del mismo. Esto resulta en los modelos llamados pseudos-homogéneos (Noeres, Kenig y Górak,

2003). Si la reacción (homogénea o heterogénea) es rápida, puede ser descrita usando los datos del equilibrio químico solamente.

El modelaje de la hidrodinámica en equipos de contacto de múltiples fases gas/vapor-líquido, incluye una apropiada descripción de la dispersión axial, la retención de líquido y la caída de presión (Noeres, Kenig y Górak, 2003). En base a esto entonces se puede establecer que tanto para el diseño como para la simulación del proceso de DR, se requiere de un modelo.

Los modelos más importantes desarrollados para la DR, se basan principalmente en el tipo de aproximación que se presenta a la transferencia de masa y se clasifican en tres tipos: de Aproximación basada en el equilibrio que constituye el modelo de etapas en equilibrio; la aproximación basada en la velocidad que incluye la definición de las ecuaciones de transferencia de masa a través de la teoría de Maxwell-Stefan (aproximación más utilizada) (modelo fuera del equilibrio de Higler, Krishna y Taylor, 1999) o a partir de la ley de Fick (por ejemplo: Krishnamurthy y Taylor, 1985). Además de estos existe un cuarto modelo basado en el que Higler, Krishna y Taylor (1999) desarrollaron, que busca complementar el campo de la hidrodinámica llamado Modelo de celdas fuera del equilibrio (Higler, Krishna y Taylor, 1999). Un resumen de los aspectos más importantes involucrados en estos modelos se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Aspectos teóricos incluidos en los modelos de DR existentes.

Modelo	Base teórica	Descripción	Ecuaciones incluidas
Etapas en equilibrio (Sundmacher y Kienle, 2002)	Aproximación en el equilibrio	Se asume que las fases vapor y líquido están en equilibrio (velocidades de reacción finitas). Proviene del modelaje convencional de etapas en equilibrio para columnas de destilación	- Balances de masa y energía (líquido y vapor) - Equilibrio de fases
Etapas fuera del equilibrio (Krishnamurthy y Taylor, 1985); (Higler, Krishna y Taylor, 1999)	Aproximación en la velocidad	Sigue la filosofía de los modelos basados en la velocidad para destilaciones convencionales. La descripción de la interfase de transferencia de masa, en la fase fluida, está basada o en la teoría rigurosa de Maxwell-Stefan (M-S) para el cálculo de las velocidades de transferencia de masa y calor en la interfase o en las ecuaciones de difusión convencionales como la ley de Fick. Considera la influencia de las reacciones químicas sobre la transferencia de masa en la interfase y las interacciones entre las especies que difunden en las mezclas multicomponentes y el acoplamiento entre la difusión y la reacción química). Toma en cuenta el efecto del comportamiento no ideal de algún componente en los cálculos de las velocidades de reacción y en los coeficientes de equilibrio químico.	- Balances de masa y energía - continuidad de energía, y aquellas que tomen en cuenta el efecto de la reacción sobre las velocidades de transferencia de masa en la interfase - equilibrio de fases, - ecuaciones de transferencia de masa (vapor y líquido) - si es heterogéneo: ecuaciones de transferencia de masa sólido, modelo dusty fluid (Krishna & Wesseling, 1997).

Tabla 4. Aspectos teóricos incluidos en los modelos de DR existentes (Continuación).

Modelo	Base teórica	Descripción	Ecuaciones incluidas
Modelo de celdas fuera del equilibrio (Higler, Krishna y Taylor, 1999)	Aproximación en la velocidad	El modelo de Celdas NEQ toma en cuenta principalmente el desarrollo de una metodología cuando existe retromezclado en el líquido. El retromezclado ocurre por dos mecanismos: turbulencia en la región continua de líquido, y movimiento de las gotas de líquido en la región continua de vapor. El concepto de la piscina de mezclado fuera del equilibrio es usado en este modelo para describir el problema de transferencia de masa, reacción y flujo. Cada etapa está dividida en un número de celdas de contacto, estas celdas describen una pequeña sección de una etapa simple. La mezcla de dos fases es dividida dentro de un plato en un número de celdas de contacto, para cada una de las cuales se puede escribir los balances de masa y energía junto con las ecuaciones de velocidad de transferencia de masa.	El modelo se divide en ecuaciones para cada etapa, ecuaciones para cada celda, relaciones de transporte, ecuaciones de las interfases y ecuaciones para el rehervidor y el condensador. En cada una de estas escalas se incluyen ecuaciones equivalentes a las nombradas para el modelo anterior

Debido a que el modelo escogido es el modelo de etapas de equilibrio (ver sección IV.1.1) se describirá el mismo en profundidad a continuación.

II.3.1. Modelo de etapas de equilibrio

Durante muchos años la simulación y diseño de los procesos tanto de absorción como de destilación convencionales (sin reacción química) han sido modelados utilizando el modelo de las etapas de equilibrio. Desde 1893, cuando el primer modelo de etapa de equilibrio fue publicado por Sorel, han aparecido en la literatura numerosas publicaciones que discuten varios aspectos del desarrollo del modelo, su aplicación y su resolución (Noeres, Kenig y Górak, 2003). El modelo de la etapa de equilibrio asume que cada corriente de gas/vapor que deja un plato o un segmento de empaque, está en equilibrio termodinámico con la correspondiente corriente de líquido que deja el mismo plato o segmento.

En él (Figura 8), el vapor de la etapa inferior y el líquido de la etapa superior se ponen en contacto dentro de la etapa con cualquier otra alimentación fresca o reciclada. En este caso se asume que, las corrientes de vapor y líquido que dejan la etapa están en equilibrio mutuamente. Un diagrama esquemático del modelo se muestra a continuación.

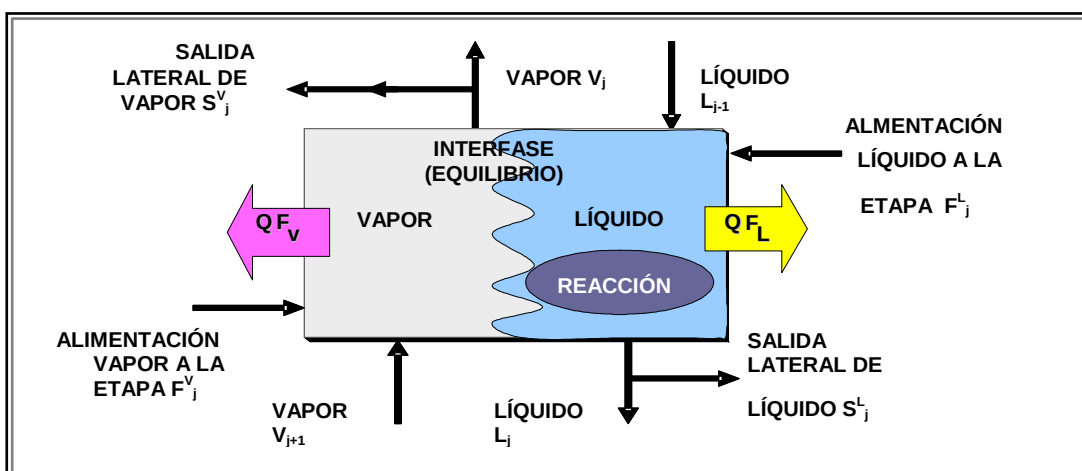
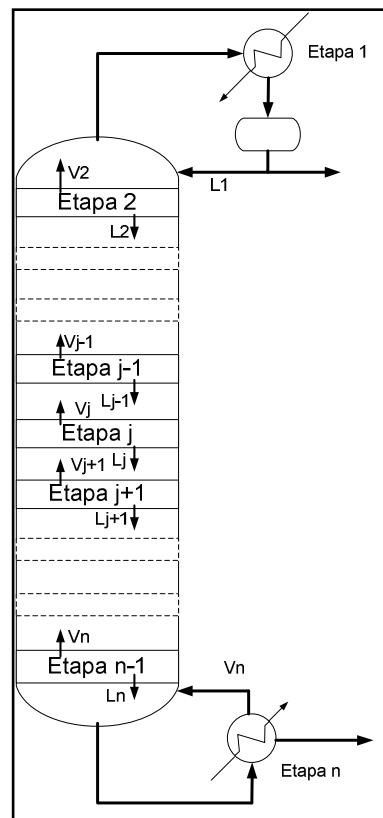


Figura 8: Etapa de equilibrio (Sundmacher y Kienle, 2002).

Un proceso completo se modela como una secuencia de etapas de equilibrio consecutivas (Figura 9).

Figura 9: Procesos de separación de múltiples etapas (Sundmacher y Kienle, 2002).



En el caso de los procesos de separación reactiva, la reacción química debe ser tomada en cuenta adicionalmente, sea por vía de ecuaciones de equilibrio de la reacción, o vía expresiones integradas de velocidad dentro de los balances de masa y energía.

Las ecuaciones que modelan las etapas de equilibrio (Sundmacher y Kienle, 2002) se conocen como las ecuaciones MESH, siendo MESH un acrónimo que se refiere a los diferentes tipos de ecuaciones involucradas. Las ecuaciones M corresponden a los balances de masa (Mass Equations), el balance de masa total, en su forma general, es el siguiente:

$$\frac{dU_j}{dt} = V_{j+1} + L_{j-1} + F_j^V + F_j^L - (1 + r_j^V) V_j - (1 + r_j^L) L_j + \sum_{m=1}^r \sum_{i=1}^c v_{i,m} R_{m,j} \epsilon_j \quad \text{Ec. 53}$$

Donde: U_j es la retención en la etapa j (mol), V_{j+1} y V_j son los flujos de vapor en las etapas $j+1$ y j , respectivamente (mol/s), L_{j-1} y L_j son los flujos de líquido en las etapas $j-1$ y j , respectivamente (mol/s), F_j es el flujo de alimentación a la etapa j (vapor, líquido o ambos según sea el caso) (mol/s), r_j^V y r_j^L son las relaciones entre los flujos laterales de vapor y líquido respectivamente y los flujos internos de vapor y líquido de la etapa j , r es el número total de reacciones que se llevan a cabo, c es el número de componentes presentes en la etapa j , m es el índice de reacción, i es el índice de componentes, $v_{i,m}$ es el coeficiente estequiométrico del componente i en la reacción m , $R_{m,j}$ es la velocidad de la reacción m (mol/m³ s), ϵ_j es el volumen de reacción (m³)

Con muy pocas excepciones U_j , se considera la retención de la fase líquida únicamente. Sólo a altas presiones es importante considerar también la retención de la fase gaseosa. El balance de masa por componente (despreciando la retención de vapor) es:

$$\begin{aligned} \frac{dU_j x_{i,j}}{dt} = & V_{j+1} y_{i,j+1} + L_{j-1} x_{i,j-1} + F_j^V z_{i,j}^V + F_j^L z_{i,j}^L - (1 + r_j^V) V_j y_{i,j} \\ & - (1 + r_j^L) L_j x_{i,j} + \sum_{m=1}^r v_{i,m} R_{m,j} \epsilon_j \end{aligned} \quad \text{Ec. 54}$$

Donde: $x_{i,j}$ es la fracción molar del componente i en la fase líquida en la etapa j , $y_{i,j+1}$ es la fracción molar del componente i en la fase gaseosa en la etapa $j+1$, $x_{i,j-1}$ es la fracción molar del componente i en la fase líquida en la etapa $j-1$, $z_{i,j}$ es la fracción molar del componente i (líquido o vapor) en la alimentación a la etapa j , $y_{i,j}$ es la fracción molar del componente i en la fase vapor en la etapa j .

En estas ecuaciones r_j es la relación entre el flujo lateral y el interno y viene dado por las ecuaciones:

$$r_j^V = \frac{S_j^V}{V_j}; \quad r_j^L = \frac{S_j^L}{L_j} \quad \text{Ec. 55}$$

Donde: S_j^V y S_j^L son los flujos laterales de vapor y líquido respectivamente, que salen de la etapa j (mol/s).

Las ecuaciones de equilibrio E (phase equilibrium relations) están representadas por la siguiente relación:

$$y_{i,j} = K_{i,j} x_{i,j} \quad \text{Ec. 56}$$

Donde: $K_{i,j}$ es la constante de equilibrio vapor-líquido para el componente i en la etapa j (adimensional).

El equilibrio de la reacción química, no se considera en la mayoría de la bibliografía original, debido a la dificultad que representa su modelaje.

Las ecuaciones relacionadas con las sumatorias S (summation equations) muestran la sumatorias de las composiciones de las fases en cada etapa:

$$\sum_{i=1}^c x_{i,j} = 1; \quad \sum_{i=1}^c y_{i,j} = 1 \quad \text{Ec. 57}$$

Las últimas ecuaciones involucradas en el conjunto MESH, son los balances de energía (heat equations):

$$\begin{aligned} \frac{dU_j H_j}{dt} = & V_{j+1} H_{j+1}^V + L_{j-1} H_{j-1}^L + F_j H_j^F - (1 + r_j^V) V_j H_j^V \\ & - (1 + r_j^L) L_j H_j^L - Q_j \end{aligned} \quad \text{Ec. 58}$$

Donde: H_j es la entalpía molar total (normalmente la del líquido) en la etapa j (J/mol), H_{j+1}^V es la entalpía molar del vapor en la etapa j+1 (J/mol), H_{j-1}^L es la entalpía molar del líquido en la etapa j-1 (J/mol), H_j^F es la entalpía molar de la alimentación a la etapa j (J/mol), H_j^V es la entalpía molar del vapor en la etapa j (J/mol), H_j^L es la entalpía molar del líquido en la etapa j (J/mol), Q_j son las pérdidas de calor en la etapa j (J/s).

Algunos autores incluyen un término referido al calor de reacción, pero si las entalpías están referidas a las que corresponden al estado elemental, entonces el calor de reacción ya está contabilizado y no necesita un término aparte. Además si se está modelando la columna en forma estacionaria, todos los términos que aparecen como derivadas dependiendo del tiempo se anulan convirtiendo el sistema en un sistema de

ecuaciones no lineales mucho más sencillo para resolver que en los casos en los que se involucran otros fenómenos y por lo tanto se utilizan otros modelos para resolver el problema (por ejemplo modelo de etapas fuera del equilibrio).

Además en este modelo puede tomarse en cuenta la caída de presión por etapa, siguiendo los criterios mostrados en la sección II.2.3:

$$p_j - p_{j-1} - (\Delta p_{j-1}) = 0 \quad \text{Ec. 59}$$

Donde: p_j es la presión en la etapa j (Pa), p_{j-1} es la presión en la etapa $j-1$ (Pa), Δp_{j-1} es la caída de presión entre la etapa j y la $j-1$ (Pa).

La caída de presión de la etapa es considerada una función de los flujos por etapa, las propiedades físicas y el diseño de la estructura de la columna.

II.3.1.1. Uso del concepto de eficiencia de etapa

Algunos autores (Reuter y otros (1989), Ruiz y otros (1995), Isla e Irazoqui (1996), Lee y Dudukovic (1998)), usan un modelo de etapas en equilibrio modificado en el cual las ecuaciones de equilibrio de fases incorporan un factor de eficiencia de etapa. Esta eficiencia busca considerar que las etapas reales raramente operan en equilibrio, a pesar de que se intenta aproximar la operación a esta condición a partir de un diseño y una selección de las condiciones de operación apropiadas. Esta definición dependerá principalmente del tipo de reacción que se lleve a cabo (homogénea o heterogénea).

En el caso homogéneo, el primer problema (Krishnamurthy y Taylor, 1985) es que hay muchas definiciones de eficiencia de etapa, como la de Murphee (1925), la de Hausen (1935), la generalizada de Hausen (Standard, 1965), la de vaporización (Holland, 1975) y otras. Por lo tanto no existe un acuerdo sobre cuál es la más conveniente y cuál es la mejor. La definición más comúnmente utilizada es la de Murphee, que para el componente i está dada por:

$$E_i^{MV} = \frac{y_{i,j} - y_{i,j+1}}{y_{i,j}^* - y_{i,j+1}} \quad \text{Ec. 60}$$

Donde: E_i^{MV} es la eficiencia de Murphee en la fase vapor, $y_{i,j}$ es la fracción molar del componente i en la fase vapor en el plato de estudio, $y_{i,j+1}$ es la fracción de vapor del componente i en el plato por debajo del de estudio, $y_{i,j}^*$ es la composición de la fase vapor que estaría en equilibrio con la de la fase líquida dentro del plato.

Para calcular el número de etapas de separación usando el modelo de equilibrio se puede utilizar tanto la eficiencia por etapa (definida anteriormente por Murphee), o el concepto HETP (altura equivalente a una etapa teórica) en el caso en el cual la columna sea empacada. Para destilaciones convencionales binarias este método permite obtener resultados confiables, debido a que ambos componentes poseen la misma eficiencia que no depende de la posición dentro de la columna y está dentro del rango entre 0 y 1 (Frank y otros, 1995a).

Para mezcla multicomponentes, sin embargo, este concepto frecuentemente falla, debido a que las interacciones difusionales de los componentes de la mezcla, se convierten en un fenómeno inusual como la difusión osmótica o la difusión inversa y las barreras de transferencia de masa (Noeres, Kenig y Górak, 2003). Estos efectos causan un extraño comportamiento de los factores de eficiencia, los cuales son diferentes para cada componente y varían a lo largo de la altura de la columna tomando valores que tienden a $-\infty$ hasta valores que tienden a $+\infty$; ellos muestran además una fuerte dependencia de la concentración de los componentes (Taylor y Krishna, 1993).

Si además ocurre una reacción química deberá introducirse una llamada eficiencia de reacción (Frank y otros, 1995a). Por lo tanto puede observarse que el concepto de etapa de equilibrio da pie a que aparezcan nuevos problemas con los cuales deberá trabajarse, ya que la eficiencia por componente muestra una gran variación entre los diferentes componentes, que es impredecible. Este aspecto es considerado en las simulaciones presentadas por Higler, Taylor y Krishna (1998). Es por ello que para el modelaje adecuado del proceso es necesario tomar en cuenta

explícitamente todos los procesos elementales que ocurren (por ejemplo la transferencia de masa y calor junto con la reacción química).

Por todo lo anteriormente expuesto queda claro que el modelo de equilibrio presenta una deficiencia muy importante con la cual es difícil lidiar a la hora de modelar el proceso. Estudios más recientes, han incorporado al modelaje del proceso, los aspectos de transferencia de masa y calor de manera más detallada. Esta corriente de desarrollo se denomina Modelo de No-equilibrio o basado en la Velocidad, el cual no utiliza la eficiencia por etapa (que tanto problemas trae a la hora de modelar) sino que trabaja directamente con el proceso de transferencia de masa evitando este problema.

II.3.1.2. Aspectos relacionados con la reacción

Diferentes suposiciones del modelo reflejan la relación entre la velocidad de transferencia de masa y la de la reacción. El número de Hatta ayuda a discriminar entre reacciones químicas muy rápidas, rápidas, promedios o lentas (Noeres, Kenig y Górak, 2003). Es un grupo adimensional y es una medida de la relación entre la máxima velocidad de reacción en la película líquida y la máxima velocidad de transporte del compuesto a través de dicha película, siendo análogo al módulo de Thiele ϕ en las reacciones catalíticas. Su definición viene dada por la expresión (Missen y otros, 1991):

$$Ha = \frac{\text{Velocidad máxima de reacción o flujo en la película líquida}}{\text{Velocidad máxima de transporte a través de la película líquida}}$$

$$Ha = \delta_\ell \sqrt{\frac{k_A a_i f(C_i)}{D_{A\ell}}}$$
Ec. 61

Donde si se considera que A es un reactivo y que se lleva a cabo una reacción simple ($A \rightarrow \text{productos}$ o $A+B \rightarrow \text{productos}$, por ejemplo), k_A y $D_{A\ell}$ son la constante específica de la velocidad de reacción y la difusividad molecular de dicho componente, a_i es el área interfacial de la película líquida, $f(C_i)$ es la función de

concentración asociada a la ecuación de velocidad de reacción y δ_l es el espesor de la película de líquido. Por lo que si, Ha (estrictamente, Ha^2) $\gg 1$, la reacción ocurre en la película líquida solamente, y si Ha o $Ha^2 \ll 1$, la reacción ocurre en el seno del líquido, lo que se traduce en que, este número no es relevante para reacciones extremadamente lentas (que ocurren sólo en el seno de líquido) y para las reacciones instantáneas (Missen y otros, 1991).

Si se considera un sistema de reacción rápida, el proceso puede ser descrito satisfactoriamente asumiendo equilibrio de reacción. Contrariamente si la reacción es lenta, la velocidad de reacción domina todo el proceso, y por lo tanto, una expresión de la cinética de la reacción tiene que ser integrada a los balances de masa y energía (Noeres, Kenig y Górak, 2003).

La forma de esta expresión depende del tipo de reacción que se lleve a cabo en el sistema, ya que el fenómeno se modela desde distintas perspectivas.

Si la reacción ocurre en la fase líquida sin catalizador sólido presente (caso homogéneo), es necesario considerar los siguientes pasos en los procesos de transporte (Figura 10):

- ☐ La transferencia de masa a través de la película de vapor
- ☐ La transferencia de masa con reacción en la película de líquido y
- ☐ La reacción en el seno del líquido

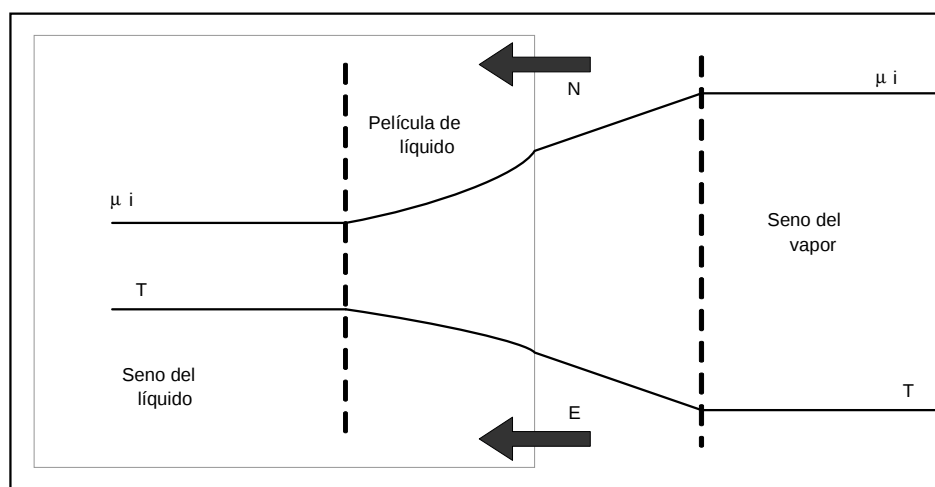


Figura 10: Procesos de transporte en un DR en fase líquida homogénea (Sundmacher y Kienle, 2002).

En estos casos existen dos situaciones limitantes de importancia práctica:

- ☐ Reacción en la fase líquida lenta y
- ☐ Reacción en la fase líquida rápida

Si la reacción es muy lenta, entonces la cantidad transformada en la película pierde importancia frente a la transferencia en el seno del líquido, mientras que si la reacción es rápida, una parte significativa se llevará a cabo en las cercanías de la interfase y para las que son extremadamente rápidas se llevará a cabo sólo en la interfase. En todos los casos este modelo considera la presencia de la reacción incluyendo en el balance de masa en el líquido el término de reacción química:

$$(1 + r_j^L) L_j x_{i,j} - L_{j-1} x_{i,j-1} - F_{i,j}^L - \sum_{m=1}^r v_{i,m} R_{m,j} \epsilon_j = 0 \quad \text{Ec. 62}$$

La diferencia entre uno y otro caso dependerá exclusivamente de la magnitud del término asociado a la reacción.

En los casos en los cuales el catalizador es sólido, la aproximación más comúnmente utilizada en este modelo se conoce como modelo pseudo-homogéneo. Esta aproximación que fue la primera y es la más simple, se basa en tratar la reacción de manera pseudo-homogénea, donde la difusión en el catalizador (incluyendo la difusión hacia la superficie del catalizador) y la reacción son agrupadas en un solo término global de reacción. Para las reacciones heterogéneas que son modeladas utilizando esta aproximación, el balance de masa de la fase líquida está dado por la ecuación:

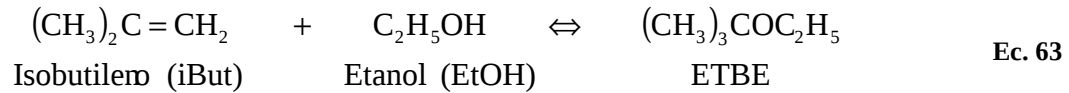
$$(1 + r_j^L) L_j x_{i,j} - L_{j-1} x_{i,j-1} - F_{i,j}^L - \sum_{m=1}^r \sum_{j=1}^n r_{j,m} = 0 \quad (\text{Ec. 62})$$

Donde $r_{m,j}$ es la velocidad de reacción del componente j en la reacción m .

Puede verse entonces que las ecuaciones básicas de modelado de los procesos de destilación (MESH) fueron modificadas para modelar las reacciones químicas presentes. Un ejemplo típico, que incluye el modelaje de todos los fenómenos posibles, es la reacción de ETBE, la cual es reversible y además presenta el fenómeno de adsorción del etanol proponiendo un mecanismo de reacción en el cual se tienen dos sitios de etanol adsorbidos reaccionando con uno de isobutileno en el paso

controlante, usando como catalizador la resina de intercambio iónico amberlista 15. Para este caso se tendría el siguiente sistema de ecuaciones que incluye el fenómeno de equilibrio químico de la reacción y tiene una ecuación específica (dependiente del catalizador) para la velocidad de reacción debido a su naturaleza heterogénea (Sneesby y otros, 1997):

La reacción:



Relaciones entre las velocidades de reacción de los componentes:

$$r_{\text{ETBE}} = -r_{\text{EtOH}} = -r_{\text{iBut}} \quad \text{Ec. 64}$$

Ecuación de la velocidad de reacción del ETBE (mol/t):

$$r_{\text{ETBE}} = \frac{m_{\text{CAT}} \cdot k_{\text{veloc}} \cdot a_{\text{EtOH}}^2 \cdot \left(a_{\text{iBut}} - \frac{a_{\text{ETBE}}}{K_{\text{ETBE}} \cdot a_{\text{EtOH}}} \right)}{(1 + K_A \cdot a_{\text{EtOH}})^3} \quad \text{Ec. 65}$$

Constante de equilibrio de la reacción

$$\begin{aligned} \ln K_{\text{ETBE}} = 10.387 + \frac{4060.59}{T} - 2.89055 \ln T - 0.0191544T \\ + 5.28586 \times 10^{-5} T^2 - 5.32977 \times 10^{-8} T^3 \end{aligned} \quad \text{Ec. 66}$$

Constante de equilibrio para la adsorción de Etanol:

$$\ln K_A = -1.0707 + \frac{1323.1}{T} \quad \text{Ec. 67}$$

Constante de la ecuación de velocidad de reacción:

$$k_{\text{veloc}} = 7.418 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{60.4}{RT}\right) \quad \text{Ec. 68}$$

Donde: r_i es la velocidad de reacción respecto al componente i , m_{CAT} es la masa del catalizador, k_{veloc} es la constante específica de velocidad de reacción, a_i es la actividad del componente i , K_{ETBE} es la constante de equilibrio de reacción del

ETBE, K_A es la constante de equilibrio de adsorción del etanol y T es la temperatura. Queda claro que está incorporándose dentro de estas ecuaciones la presencia del catalizador.

La difusión y reacción dentro del catalizador se modela usando simplemente los modelos de difusividad efectiva de los procesos de difusión y un factor de efectividad (que es una función del módulo de Thiele ϕ) para representar los efectos de la reacción. Sundmacher y Hoffmann (1992 y 1994a, b) presentaron un modelo para la DR catalizada heterogéneamente en el cual para la incorporación de la reacción química desarrollaron un modelo matemático para analizar la interacción del transporte de masa y calor interno con la microcinética de la reacción heterogénea. La unión de las ecuaciones de balances para el transporte y la reacción se reducen a una ecuación diferencial simple, cuya solución depende del factor de efectividad y por lo tanto del módulo de Thiele generalizado. Este factor de efectividad es utilizado en la expresión de velocidad de reacción pseudo-homogénea dentro el balance de masa en la fase líquida (Higler, Krishna y Taylor, 2000).

II.4. MÉTODOS NUMÉRICOS APLICABLES

Debido a que las ecuaciones que se involucran en la resolución de los modelos, implican ecuaciones no lineales y ecuaciones lineales conformadas como sistema de ecuaciones que deben resolverse todas al mismo tiempo para dar una solución al sistema que representa la columna de destilación, se revisarán los métodos relacionados con la resolución de sistemas de ecuaciones usando Newton, y la resolución de sistemas matriciales conformados por el grupo de ecuaciones de cada etapa por medio del método de Thomas.

Estos métodos fueron seleccionados debido a que en la revisión bibliográfica, se encontró que los métodos más utilizados para resolver el tipo de ecuaciones que involucra la destilación y la DR derivadas de las ecuaciones MESH, se puede dividir en dos grupos (Krishnamurthy y Taylor, 1985): los métodos de división (donde los

sub-conjuntos de los grupos completos de ecuaciones son resueltos en secuencia), y los métodos de corrección simultánea (donde todas las ecuaciones se resuelven de manera simultánea).

Los métodos más empleados para la resolución de las ecuaciones involucradas en los modelos de DR, son los métodos de corrección simultánea, principalmente el método de Newton o alguna variante de éste (Taylor y Krishna, 2000), que ha sido muy empleado en muchos de los artículos publicados recientemente. Algunos autores como Krishnamurthy y Taylor (1985), Yuxiang y Xien (1992), Taylor y Krishna (2000), Pyhålahti y Jakobsson (2003), han probado con diferentes métodos numéricos, y aseveran que el método de Newton es el más efectivo.

Además es reportado el uso con éxito del método de Thomas con el fin de resolver el sistema lineal en que se convierte el grupo de ecuaciones de la columna en Taylor, Kooijman y Hung (1994), Holland (1981), Henley y Seader (1981) y Pyhålahti y Jakobsson (2003), ya que converge bien cuando los valores iniciales o estimaciones son buenas.

Se describirán entonces de manera general los principios básicos de cada uno de los métodos antes planteados.

II.4.1. Método de Newton-Raphson (Ledanois y otros, 2000)

El método de Newton-Raphson, a veces conocido solamente como Newton, se basa en formular un desarrollo en serie de Taylor en un punto cercano a la solución. El desarrollo es el siguiente:

$$f(x+h) = f(x) + \frac{h}{1!} f'(x) + \frac{h^2}{2!} f''(x) + \dots \quad \text{Ec. 69}$$

Si se trunca esta ecuación al primer orden, en dos puntos consecutivos de la serie que converge hacia la solución tal que:

$$h = x^{(n+1)} - x^{(n)} \quad \text{Ec. 70}$$

Y observando que $f(x^{(n+1)})$ tiende a 0, se obtiene que:

$$0 = f(x^{(n+1)}) = f(x^{(n)}) + (x^{(n+1)} - x^{(n)}) \cdot f'(x^{(n)}) \quad \text{Ec. 71}$$

Reorganizando se obtiene la ecuación que es base de este método:

$$x^{(n+1)} = x^{(n)} - \frac{f(x^{(n)})}{f'(x^{(n)})} \quad \text{Ec. 72}$$

Los criterios de convergencia, para este método pueden ser establecidos de la siguiente forma:

$$FE^{(n)} = \frac{1}{2} (FE^{(n-1)})^2 \frac{f''(\xi)}{f'(\xi)} \quad \text{Ec. 73}$$

Donde ξ es algún punto del intervalo de trabajo que indica que se calcula el máximo de la relación entre la derivada de segundo orden y la de primer orden y FE es la cantidad en la que cambia la función evaluada en cada iteración. El proceso converge si, y sólo si, la siguiente relación se cumple:

$$\left| \frac{FE^{(n)}}{(FE^{(n-1)})^2} \right| = \left| \frac{1}{2} \frac{f''(\xi)}{f'(\xi)} \right| < 1 \quad \text{Ec. 74}$$

II.4.2. Método de Thomas (Ledanois y otros, 2000)

Este método de resolución de matrices tridiagonales se basa en un método tradicional de sustitución. Sin embargo, debido a la poca densidad de términos en este tipo de matriz, la secuencia de cálculos puede ser conducida de tal forma que se reduzca considerablemente el número de operaciones.

La matriz que se presenta es de la forma:

Ec. 75

Ec. 76

método de Gauss con pivote, con las ecuaciones siguientes, para los valores de a:

Ec. 77

Para el vector b:

Ec. 78

nulo. El sistema se transforma en:

$$\begin{bmatrix}
 a_{11} & a_{12} & 0 & \dots & \dots & 0 & 0 & 0 \\
 0 & a'_{22} & a_{23} & \dots & \dots & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & a'_{33} & \dots & \dots & 0 & 0 & 0 \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & a'_{n-2n-2} & a_{n-2n-1} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 & a'_{n-1n-1} & a_{n-1n} \\
 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 & 0 & a'_{nn}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 x_1 \\
 x_2 \\
 x_3 \\
 \vdots \\
 \vdots \\
 x_{n-2} \\
 x_{n-1} \\
 x_n
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 b_1 \\
 b'_2 \\
 b'_3 \\
 \vdots \\
 \vdots \\
 b'_{n-2} \\
 b'_{n-1} \\
 b'_n
 \end{bmatrix}
 \quad \text{Ec. 79}$$

Terminada la fase de sustitución se pueden obtener los valores de cada variable usando las siguientes ecuaciones, para el último punto:

$$x_n = \frac{b'_n}{a'_{nn}} \quad \text{Ec. 80}$$

Para todos los puntos anteriores:

$$x_i = \frac{b'_i - a'_{ii+1} x_{i+1}}{a'_{ii}} \quad i < n \quad \text{Ec. 81}$$

II.5. PROCESO SELECCIONADO PARA LA VALIDACIÓN

II.5.1. Esterificación del ácido acético con etanol

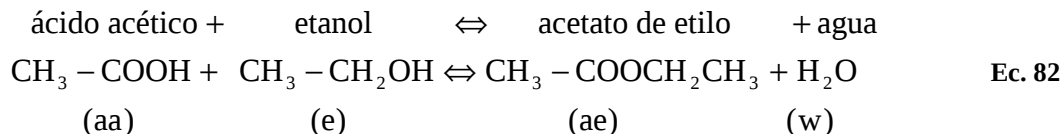
La destilación reactiva se ha convertido en una alternativa apropiada para controlar y llevar a cabo algunos procesos como los que involucran reacciones limitadas por el equilibrio, entre ellas las esterificaciones y las eterificaciones.

El Acetato de etilo es un solvente orgánico ampliamente utilizado en la industria química. La reacción de producción del mismo es una reacción reversible entre el ácido acético y alcoholes limitada por el equilibrio. Esto facilita que el uso de la destilación reactiva permita alcanzar mayores conversiones. El proceso de DR para la producción de Acetato de Etilo apareció por primera vez en 1932 y se convirtió en

un nuevo interés cuando Eastman Chemical Company compró una planta de DR para la producción de metil acetato en los años 80 (Kuan Lai y otros, 2008).

Varios grupos de investigación han desarrollado diversos trabajos que se relacionan con este proceso, desde la investigación básica de la cinética dependiendo del tipo de reacción involucrada (Smith, 1956), (Pöpken y otros, 2000), (Mazzotti y otros, 1997), hasta las distintas configuraciones que se pueden plantear en el proceso (Keyes, 1932), (Wu y Lin, 1999), (Kenig y otros, 2001), (Kölker y otros, 2004), (Reepmeyer y otros, 2004), (Kolena y otros, 2004).

El primer trabajo experimental que aparece reportado fue desarrollado por Komatsu en 1977, en el cual se lleva a cabo la reacción:



En un aparato que consistía de siete unidades de platos de cápsulas de burbujeo simples. Cada plato hecho de pyrex de 140mm de diámetro interno y 140mm de altura, con tubos de pyrex de 70mm de diámetro interno y 140mm de altura. La fuente principalmente de calentamiento se colocó en el fondo, y la pared de la columna fue mantenida tibia por un calentador flexible, y aislada con una cobertura de asbesto. Las mediciones de temperatura se realizaron con un termómetro de resistencia de Pt. La operación del flujo fue realizada después de la operación a reflujo total. Requirió un promedio de 5-6 horas para alcanzar de estado estacionario del comienzo de la operación del flujo. Luego de alcanzadas las condiciones estacionarias a partir del arranque, 3-4 horas después, se tomaron muestras líquidas de cada plato, destilado, residuo y alimentación en cada válvula y estas muestras fueron analizadas por cromatografía de gases.

Un resumen de las condiciones empleadas por Komatsu (1977), se muestra a continuación:

La configuración de la columna empleada, es la siguiente

- ☐ Condensador total
- ☐ Rehervidor, volumen retenido de líquido igual a 0.6L.
- ☐ Torre, de 7 platos de cápsula de burbujeo de pyrex de 140mm de diámetro, 140mm de altura y 70mm de diámetro interno. Volumen retenido de líquido de 0.4L.
- ☐ Aislada por una cobertura de asbesto.

Los datos del proceso son:

- ☐ Alimentación
 - ☑ Plato de alimentación: Plato 1 correspondiente al primer plato de la torre
 - ☑ Flujo: 0.2167mol/s
 - ☑ Composición: $a_a = 0.256$, $e = 0.616$, $a_e = 0.054$ y $w = 0.074$
 - ☑ Estado de la alimentación: líquido en su punto de burbuja
 - ☑ Presión de operación de la torre: 101325Pa
 - ☑ Datos adicionales:
 - Reflujo: 2.1
 - Flujo de fondo: 0.1767mol/s

Los datos reportados en (Komatsu, 1977) corresponden exclusivamente a datos de composición de líquido y algunos datos del perfil de temperatura de la torre. Estos datos se encuentran la Tabla 5.

La conversión obtenida para estos datos es la siguiente:

- ☐ Para el ácido acético= 31.21%
- ☐ Para el etanol = 70.90%

Según el tipo de reacción, esta reacción ha sido estudiada experimentalmente y simulada tanto de forma homogénea como heterogénea:

- ☐ De forma homogénea no catalizada (Komatsu, 1977), (Izarraraz y otros, 1980), (Chang y Seader, 1988), (Alejski y otros, 1988), (Calvar y otros, 2007), o catalizada por ácidos fuertes como el ácido sulfúrico (Kenig y otros, 2001).

- ☐ De forma heterogénea catalizada por resinas de intercambio iónico como la amberlita 15 (Hangx y otros, 2001), (Klöker y otros, 2004), (Calvar y otros, 2007), (Kuan Lai y otros, 2008).

Tabla 5. Resultados experimentales obtenidos por Komatsu (1977) para la esterificación del ácido acético con etanol.

Plato	X _{aa}	X _e	X _{ae}	X _w	Vapor (mol/s)	Líquido (mol/s)	Temperatura (K)
Destilado	0	0.649	0.284	0.067	0	0.04	354.15
1	0.032	0.741	0.16	0.067			347.85
2	0.159	0.649	0.122	0.07			
3	0.167	0.653	0.11	0.07			353.85
4	0.169	0.677	0.089	0.075			
5	0.173	0.723	0.086	0.079			
6	0.188	0.859	0.076	0.077			355.354
Rehervidor	0.216	0.386	0.034	0.364	0	0.1767	360.75

Como es un caso para iniciar el entendimiento de la operación de destilación reactiva, se va a simular la destilación homogénea autocatalizada, ya que el ácido acético aporta los sitios activos para comenzar la reacción, que es uno de los casos más simples. Esta reacción es exotérmica ($\Delta H = 35070 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), y la relación de volatilidades dada por las diferencias entre las presiones de vapor de los componentes en el rango 250-400K que incluye la temperatura de operación de la columna estudiada, se muestra en la Figura 11, donde puede verse que el orden de volatilidades de mayor a menor a la temperatura de alimentación (aprox. 360K) es etanol > acetato de etilo > agua > ácido acético.

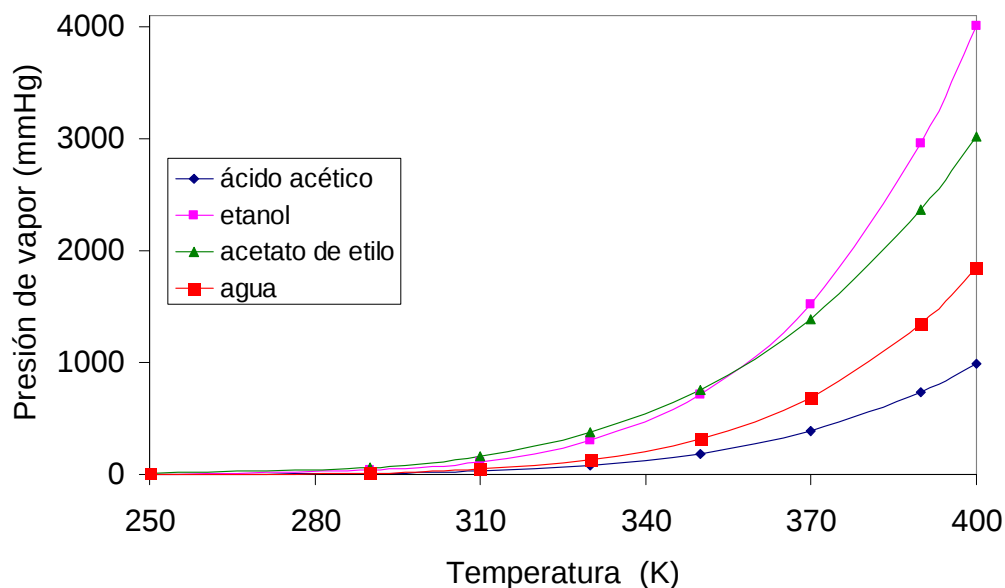


Figura 11. Comparación de las presiones de vapor de los componentes que conforman la reacción estudiada.

En la bibliografía aparecen reportados dos tipos de modelos, uno que es independiente de la temperatura y otro que incluye esta dependencia, ambos se muestran a continuación:

☐ Independiente de la temperatura:

$$r = 4.76 \times 10^{-4} C_{aa} * C_e - 1.63 \times 10^{-4} C_{ae} * C_w \text{ (Alejski y otros, 1988)} \quad \text{Ec. 83}$$

(Cinética n°1)

☐ Dependiente de la temperatura:

$$r = 29000 \exp\left(\frac{-7150}{T}\right) * C_{aa} * C_e - 7380 \exp\left(\frac{-7150}{T}\right) * C_{ae} * C_w \text{ (Chang y Seader, 1988)} \quad \text{Ec. 84}$$

(Cinética n°2)

Donde:

r: velocidad de reacción, gmol/L*min

C: concentración, gmol/L

T: temperatura, K

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

El objetivo principal del proyecto se basa en dos resultados generales, la obtención de un software del proceso de DR a partir de un modelo ya existente; y luego, la evaluación de los parámetros involucrados en él, con el fin de formular posibles mejoras al modelo original. Para lograr esto, se siguió la siguiente metodología, la cual estaba dividida en tres fases:

➤ Fase I: Estado del arte de la DR

Esta fase, de carácter descriptivo, buscaba conocer el proceso de DR con el fin de establecer la información disponible sobre el proceso, sus características y fundamentos. En ella se cumplieron dos etapas:

📁 **Revisión bibliográfica:** consistió en la búsqueda bibliográfica necesaria para sustentar todos los aspectos teóricos del proyecto. Se realizó una documentación bibliográfica exhaustiva del proceso, incluyendo las definiciones asociadas, fenómenos y ecuaciones involucradas, características de los equipos necesarios y modelos planteados para el diseño y simulación de este proceso. Esta revisión conforma un aporte de este proyecto, como una fuente futura de información del proceso estudiado.

📁 **Desarrollo de las bases teóricas:** se realizó la redacción y compilación de las bases teóricas del proyecto.

Luego de que se documentó el proceso, el paso siguiente consistió en la construcción del software, cuyos aspectos están resumidos en la siguiente fase.

➤ Fase II: Ingeniería del software

Esta fase de carácter inicialmente analítico y luego evaluativo, involucró todos los aspectos de construcción y evaluación del software, a partir de un modelo de la

bibliografía ya conocido y que fue seleccionado luego de realizada la revisión bibliográfica en la fase I. Esta fase consistió en siete etapas que se describen a continuación.

📄 Selección del modelo de DR a emplear: En la revisión bibliográfica planteada en la fase I se ubicaron y describieron al detalle los modelos hasta el momento desarrollados por los investigadores del área en otros países. La selección del modelo se realizó en base a su complejidad (dificultad en su programación y resolución) y a su grado de aproximación a la realidad (fenómenos considerados). Principalmente se puso atención y se seleccionó entre dos tipos de modelos: los que consideran la torre como un todo (cuya resolución es determinística) y los que reducen el todo a una unidad denominada celda, la unión de muchas de ellas conforma el todo (su resolución deberá hacerse uniendo la resolución de cada una de ellas por separado).

Para la selección se partió entonces de la revisión bibliográfica anterior y se realizó una comparación de los modelos en base a las suposiciones y consideraciones asociadas tanto al equilibrio termodinámico y químico, a la transferencia de masa y calor y a la fluidodinámica de la columna. Además se revisó en la bibliografía opiniones sobre el desenvolvimiento de ellos en anteriores investigaciones.

El modelo seleccionado fue aquel que involucró las suposiciones y consideraciones más aceptables, es decir aquellas que según resultados obtenidos permiten obtener valores más cercanos a la realidad. Para ello se tomó en cuenta el juicio emitido sobre el desempeño del modelo en las diferentes bibliografías consultadas, además de la facilidad de implementación del mismo por primera vez (dificultad y complejidad del modelo).

Para la solución del modelo fue necesario seleccionar un método numérico en base a la información al respecto que fue encontrada en la bibliografía.

📄 Selección del método numérico a emplear: A partir de la bibliografía consultada se establecieron los distintos métodos que han sido empleados para la solución del modelo, y se seleccionó aquel que ha reportado mejores resultados en la solución del mismo en investigaciones realizadas por expertos en el área. Se encontró que los más utilizados han sido el método de Runge-Kutta, métodos de relajación, método de

Newton y el método de Newton-Raphson junto con otros métodos asociados a resolución de sistemas de ecuaciones no lineales como el método de Thomas. La selección se realizó en base a la opinión de los expertos encontrada en los diversos artículos relacionados con el área y en base a las ventajas que ofrece el método a la hora de realizar su codificación.

Una vez seleccionado el modelo se diseñó el software, estableciendo sus requisitos, diseñando la base de datos requeridos, su estructura de programación y las interfases necesarias para la interacción software-usuario (interfase) con el fin de cumplir con los requerimientos tanto educativos como comerciales.

📁 Obtención de los requisitos: En esta etapa se estableció el conjunto de requisitos que debía poseer el software desarrollado, en base a: las salidas resultantes o los resultados que se buscaban obtener, los datos necesarios, el esquema de procesamiento de los mismos y las interfases de usuario. Los tres primeros aspectos se definieron a partir de las características del modelo y las variables que involucra. El último aspecto se analizó desde el punto de vista de los aspectos técnicos y de funcionamiento de la interacción usuario-computadora.

📁 Creación de la base de datos del software: Una vez seleccionado el modelo y definidas todas las ecuaciones que lo constituyen, se revisaron cuáles eran las constantes y parámetros asociados a las mismas, y además se determinaron cuáles son las propiedades de las sustancias involucradas que son necesarias para la resolución del modelo. Para ello se localizó en la bibliografía los valores antes definidos, además de ecuaciones que permiten la predicción de las propiedades físicas y químicas de las sustancias involucradas, constituyendo en total la base de datos del programa.

📁 Diseño del software: El diseño del software comprendió tres actividades principalmente: diseño de la base de datos, diseño procedimental y de interfases. En el caso de la base de datos estableció una estructura que permitiera con facilidad la introducción de datos al programa durante su codificación. En el diseño procedimental se definieron las funciones, sub-funciones y estructura jerárquica de los módulos y procedimientos que estructuran el código. Para el diseño de las interfases se estableció en base a la estructura que debía poseer para cumplir con los

requisitos establecidos en la etapa anterior, los elementos a programar para presentar los contenidos deseados y además para lograr la interactividad del usuario con el programa.

A continuación siguió la etapa de codificación del programa.

📄 **Codificación:** En esta etapa se estableció inicialmente si era necesario desarrollar una o varias versiones del software o si era posible hacer una básica y modificarla, debido a la existencia de diferencias en nivel de conocimientos de los potenciales usuarios. Esto como consecuencia de que el programa estará destinado a 3 usuarios potencialmente distintos, y que para cada uno de ellos el modelo deberá ser resuelto partiendo de un grado diferente de suposiciones y consideraciones; para el alumno de pre-grado estas deberán simplificar al máximo el modelo, en cambio tanto para el alumno de postgrado como para el usuario comercial el modelo deberá resolverse con la mayor precisión posible. Una vez que se han establecidos dichos niveles y por lo tanto se ha definido el número de versiones del software, se procedió a desarrollar el código usando el programa Microsoft Visual Basic acoplado con Microsoft® Office Excel.

Por último para garantizar el buen desenvolvimiento del programa diseñado y codificado fue necesario comprobar sus resultados a partir de pruebas de validación.

📄 **Pruebas de validación:** Luego de completar el código se comprobó si su funcionamiento era correcto, para ello se seleccionaron de la bibliografía procesos que hayan sido llevados a cabo de manera experimental y cuyos resultados aparezcan reportados, además se buscaron resultados del mismo proceso obtenidos con otros software de simulación sean de la bibliografía o de ser posible de algún software comercial. Con estos datos se compararon los resultados obtenidos por el programa desarrollado y se estableció su correcto funcionamiento en base al grado de coincidencia.

La última fase de este proyecto tiene como finalidad el análisis de los parámetros involucrados con el fin de establecer el grado de dependencia del proceso de DR con respecto a alguno de los fenómenos involucrados.

➤ Fase III: Análisis de sensibilidad

En esta fase de carácter analítico y evaluativo, se realizó un análisis de sensibilidad de los parámetros involucrados en el modelo, usando el software desarrollado y alguna herramienta computacional diseñada para tal propósito, con el fin de establecer su influencia en los resultados que se obtendrán de la simulación. Esta fase consiste en cuatro etapas.

📁 Selección de los parámetros a analizar: En esta etapa se estudiaron los parámetros involucrados en el proceso, y se seleccionaron aquellos que eran representativos de cada uno de los fenómenos involucrados en el proceso. Una vez seleccionados dichos parámetros se realizó un análisis de sensibilidad, modificando sus valores dentro del proceso, con el fin de establecer cuales de ellos tienen una mayor influencia en la solución del modelo y en la aproximación a los resultados experimentales de la solución, ya que éstos indican los fenómenos que deben modelarse con la mayor precisión posible.

📁 Análisis de los fenómenos claves: Se realizó luego un análisis de las ecuaciones involucradas en dichos fenómenos que permitieron establecer posibles nuevos parámetros que fueron tomados en cuenta o modificaciones en las suposiciones originales que conllevaban a mejoras en el modelaje de la realidad; o en su defecto, otro modelo (cinético, termodinámico, fluidodinámico, etc.) que pudiera representar mejor la realidad estudiada.

📁 Proceso de modificación del software: Una vez obtenidas las propuestas para mejorar el modelo, se modificó el código del software.

📁 Evaluación de los cambios: Luego de realizada la modificación, se compararon los resultados obtenidos con los que se habían obtenido con el modelo original y con los resultados experimentales encontrados, con el fin de establecer la validez del cambio propuesto para el modelo.

CAPÍTULO IV

DISEÑO DEL SOFTWARE

IV.1. INGENIERÍA DEL SOFTWARE

En esta primera sección se resumirán todos los aspectos básicos que fueron analizados y desarrollados para la construcción del software, como los modelos tanto de DR como numéricos para su resolución, requisitos del programa y construcción de la base de datos necesaria, y el diseño de las interfases y del procedimiento de resolución para el software.

IV.1.1. Selección del modelo de DR a utilizar

En esta sección se resumirá el análisis realizado a los diferentes modelos presentados en la bibliografía, que fue utilizado para la descripción del modelo a emplear en el desarrollo del software.

La revisión bibliográfica sobre el proceso de DR, arrojó que tanto para el modelaje como para la simulación de la DR, han sido desarrollados dos tipos de modelos, el primero denominado Modelo basado en el Equilibrio (EQ) y el segundo denominado Modelo Fuera del equilibrio (del inglés Non-Equilibrium Model NEQ), ambos modelos han sido ampliamente utilizados aunque presentan diferencias básicas en sus propuestas.

El primero, tiene su base en los modelos usados en el modelaje de la destilación convencional, en los cuales se asume que las fases vapor y líquido salen en equilibrio de una etapa de contacto, por lo que principalmente engloba ecuaciones relacionadas con los balances de masa, balances de energía, y las ecuaciones de equilibrio físico usadas para modelar la interfase líquido-vapor. En el caso de la DR, la presencia de la reacción añade cierta dificultad al modelaje, que es considerada en este tipo de modelo por vía de ecuaciones de equilibrio de la reacción, o vía expresiones integradas de velocidad de reacción dentro de los balances de masa y energía.

Las desviaciones presentadas por el comportamiento ideal supuesto con respecto al real del proceso son consideradas a través de la eficiencia, que en el caso de las destilaciones con platos se estima por plato y en el caso de la destilación empacada se utiliza la altura teórica requerida (HETP). A pesar de que esta eficiencia es difícil de estimar ya que se ve altamente influenciada no sólo por la transferencia de masa presente entre las fases, sino también por la reacción química que ocurre, y que en algunos casos como acotan Noeres, Kenig y Górak (2003) sus valores dependerán de la posición a evaluar dentro de la columna (como consecuencia de las interacciones difusionales que se presentan entre los componentes); el modelo de equilibrio es realmente una herramienta simple cuyas ecuaciones son sencillas de manipular, y que permite simular el proceso estudiado con un nivel de desviación que en la mayoría de los casos es aceptable desde el punto de vista de la Ingeniería y principalmente de la Docencia Básica.

El segundo modelo presentado en la bibliografía busca superar las deficiencias que en algunos casos se presentan con el modelo de equilibrio (problemas de cálculo de eficiencia, transferencia de masa entre las fases, reacción química presente), a través de la consideración de todos los procesos elementales que ocurren dentro de una columna de DR. Esta corriente denominada Modelo de No-equilibrio o basado en la Velocidad, no utiliza la eficiencia por etapa sino que trabaja directamente con el proceso de transferencia de masa evitando este problema.

Este modelo sigue la filosofía de los modelos basados en la velocidad para destilaciones convencionales. La descripción de la interfase de transferencia de masa, en cualquier fase fluida, está basada en la teoría rigurosa de Maxwell-Stefan (M-S) para el cálculo de las velocidades de transferencia de masa y calor en la interfase. En él se consideran entonces todas las ecuaciones básicas del modelo EQ, balances de masa y energía; ecuaciones de equilibrio, ya que supone que existe una interfase de intercambio entre el líquido y el vapor en la etapa; y el perfil de presión de la columna.

Pero para modelar de manera más apropiada el proceso, incorpora la transferencia de masa como se especificó antes, e introduce la dependencia con la reacción acoplándola al proceso de transferencia de masa, y contabiliza las posibles interacciones energéticas que se llevan a cabo dentro de una etapa de contacto.

Esta aproximación mejora los resultados, ya que evita los extraños resultados obtenidos con las eficiencias, pero tiene una deficiencia asociada al modelaje de la fluidodinámica del proceso. Esta deficiencia que corresponde al hecho de considerar que ambas fases recorren la columna perfectamente mezcladas, mientras que en la realidad el vapor sube a través de la torre en un flujo de pistón a través de una capa de espuma (Taylor y Krishna, 2000), es tratada en el modelo que Higler, Krishna y Taylor introducen en el año 2000, el cual propone una metodología nueva en los casos en los que existe retromezclado en el líquido basándose en el modelo fuera del equilibrio de Krishnamurthy y Taylor (1985).

El modelo consiste en la división de cada etapa en una fracción. El resultado de esta división es la separación de los fenómenos en dos escalas, la escala celda, dentro de la cual ocurren los fenómenos de transferencia de masa, calor y la reacción, y la escala etapa-torre en la cual interaccionan todas las celdas permitiendo el estudio de las diferentes configuraciones de flujo que pueden presentarse en la columna, y completando a partir de ella los balances por etapa y de la columna.

Estos nuevos desarrollos introducen en el modelaje del proceso grandes complejidades en cuanto al tipo y número de ecuaciones utilizadas, lo que desde el punto de vista didáctico es una desventaja importante. Además justamente debido a

esto, el desarrollo de un programa fuente básico inicial que pueda ser comprensible fácilmente y que sea modificable en el tiempo puede resultar complicado debido a lo difícil de la programación involucrada.

Además de este análisis, existen tres artículos en los cuales se realiza una comparación entre los resultados obtenidos por el modelo de equilibrio y el de fuera de equilibrio. El primero de ellos desarrollado por Lee y Dudukovic (1998), donde se comparan ambos modelos para una columna de DR con platos para producir Acetato de etilo. Ellos concluyen que es preferible utilizar el modelo fuera del equilibrio debido a que la predicción exacta de las eficiencias de Murphee individuales por plato es muy difícil en el caso de separación y reacción multicomponente simultáneas. Además puntualizan que sólo se obtiene valores concordantes en ambos modelos si y sólo si se predicen correctamente los valores de las eficiencias de Murphee que son asignados a cada componente en el modelo de Equilibrio, dejando claro que aún éstas son muy difíciles de predecir a priori.

Baur y otros (2000), estudiaron la aplicación de los dos modelos a la producción de MTBE y Etilenglicol, analizando el fenómeno de múltiples estados estacionarios que se presenta con el MTBE, y concluyeron que con el modelo NEQ, las posibilidades que se presentan son menores que con el EQ (“ventana de posibilidades más estrecha”), y que algunos de los estados estacionarios encontrados con el EQ no son realizables con la configuración de columna seleccionada debido a que se presentan problemas de inundación y limitaciones de goteo. Ellos concluyen que para el diseño de columnas de DR, ellos prefieren recurrir al modelo NEQ.

Por último Peng y otros (2002), compararon ambos modelos para columnas empacadas para la producción de TAME y Acetato de metilo, comparando para éste último los resultados de los modelos con resultados experimentales. En general ellos reportan que las predicciones de ambos modelos son similares, sin embargo acotan que el modelo NEQ, presenta mayores dificultades de convergencia.

Puede observarse entonces que se presentan diferencias en las ópticas de los investigadores y en sus resultados. Pero la mayoría acota que pueden obtenerse mejores resultados usando el modelo NEQ, debido a que la utilización de eficiencias

para mejorar los resultados del modelo de equilibrio implica imprecisiones importantes en los resultados obtenidos.

A pesar de estas conclusiones y en base a que el tipo de software a desarrollar tiene un carácter principalmente didáctico, además de que como se especificó anteriormente existen diferencias importantes entre las complejidades (asociadas al tipo y número de ecuaciones involucradas) presentadas por ambos modelos, se plantea la necesaria utilización del Modelo de Equilibrio en el desarrollo del software presentado, con el fin de entender inicialmente todas las interacciones básicas que se presentan en una columna de este tipo, para luego ir incorporando de manera gradual y controlada cada uno de los restantes fenómenos involucrados que representan las complejidades adicionales del sistema a estudiar.

IV.1.2. Selección del método numérico a utilizar

El método numérico a utilizar depende principalmente de la naturaleza de las ecuaciones involucradas en el sistema a resolver. En este caso las ecuaciones que aparecen en la sección II.3.1, son los balances de masa y energía de cada etapa y representa un sistema de ecuaciones no lineales de la etapa.

La unión de todas las etapas para conformar la columna completa, que está basada en ecuaciones de balance de masa y energía que incorporan las variables de interrelación entre etapa y etapa, conforma un nuevo sistema correspondiente a una matriz del tipo tridiagonal, que según Holland (1981), Henley y Seader, (1981), Taylor, Kooijman y Hung (1994), y Pyhälähti y Jakobsson (2003), puede ser resuelto usando el método de Thomas. Este nuevo sistema conformado por las ecuaciones que conectan las etapas, es definido por una matriz de derivadas parciales donde cada uno de los coeficientes de la matriz representan al sistema de ecuaciones (otra matriz) de cada etapa, por lo tanto se tienen matrices dentro de matrices. La convergencia del método de Thomas que está representado por operaciones matriciales aplicadas a esta matriz tridiagonal, se logra usando el método de Newton convencional. Esquema que

es recomendado por Krishnamurthy y Taylor (1985), Yuxiang y Xien (1992), Taylor y Krishna (2000), Pyhälahti y Jakobsson (2003).

En la bibliografía se reportan otros métodos usados (Izarraraz y otros, 1980), (Alejski y otros, 1988), (Grosser y otros, 1987), en los cuales existen secuencias determinadas para resolver las ecuaciones involucradas (orden específico de variables y ecuaciones a utilizar). Estos métodos buscan resolver algunos de los problemas que presenta el método de Newton con respecto a su dificultad de convergencia dependiendo de la semilla empleada para el cálculo, pero debido a su esquema de solución justamente presentan dificultades a la hora de incorporar nuevas ecuaciones al método que implican en algunos casos cambios hasta en la secuencia de resolución.

Es por ello que se concluye que el método inicialmente presentado (Thomas-Newton) representa la manera más fácil de incorporar nuevas ecuaciones y variables al sistema, ya que sólo con modificar las matrices internas (correspondientes a las etapas) se lograría considerar nuevas variables y fenómenos dentro del proceso y se aumentaría la complejidad y ampliaría la capacidad de modelaje del software desarrollado.

IV.1.3. Requisitos del software

Con el fin de establecer los requisitos del software, es necesario revisar cuáles son las variables de entrada y salida del modelo y cuáles son las propiedades requeridas para obtener las salidas, ya que estos representan tanto los datos a la entrada que necesita suministrar el usuario para que el programa logre realizar los cálculos pertinentes, como los datos adicionales que debe poseer el programa como base de datos y que deben incluirse dentro del cuerpo del software (propiedades y valores necesarios para las correlaciones requeridas), así como los valores que deberá calcular y reportar el programa como parte de la solución del caso simulado.

El listado de dichas variables y propiedades se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Variables de entrada y salida y propiedades requeridas por el software.

Variables y propiedades	
Entradas	
	Modelo termodinámico (Líquido y Vapor)
	Número de alimentaciones
	Plato de alimentación Presión, Temperatura y Fracción Vaporizada (2 de las 3)
	Flujo total + Fracción (molar o másica) o Flujo por componente (molar o másico)
	Número de etapas de la torre
	Tipo de condensador
	Presión de tope
	Caída de presión del condensador/ Caída de presión por plato o del condensador
	1 dato adicional para el tope: relación de reflujo, calor del condensador, flujo de destilado (total o de un componente), porcentaje de recuperación (total o de un componente), flujo de reflujo, temperatura del destilado
	1 dato adicional para el fondo: relación de reflujo, calor del rehervidor, flujo de fondo (total o de un componente), porcentaje de recuperación (total o de un componente), flujo de reflujo, temperatura del fondo
Salidas (en forma de tabla y/o gráfico)	
	Flujo (molar) de vapor y de líquido (por plato)
	Composiciones (molares) del vapor y líquido (por plato)
	Temperatura (por plato)
	Presión (por plato)
	Consumo (por plato)
	Conversión total de reactivos
Propiedades	
	Presión de vapor
	Densidad del líquido
	Peso molecular
	Concentración de líquido y vapor
	Entalpía de líquido y vapor
	Propiedades críticas (Presión, Temperatura, Zc, Factor acéntrico)
	Coeficiente de actividad

IV.1.4. Base de Datos

En función del listado de propiedades presentado en la sección anterior, se construyó una base de datos que incluyera las constantes propias de cada compuesto (como es el caso de las propiedades críticas y el peso molecular) y las requeridas para los cálculos a través de correlaciones de otras propiedades.

Para esta base de datos se construyó una hoja de cálculo en el programa Microsoft® Office Excel Professional Edition 2003, que incluye:

- ☐ Presión de vapor: Constante de la ecuación de Antoine usada para calcular la presión de vapor y la temperatura de saturación del compuesto puro
- ☐ Densidad de líquido: Constantes necesarias para calcular la densidad usando la correlación seleccionada.
- ☐ Peso molecular
- ☐ Presión crítica
- ☐ Temperatura crítica
- ☐ Factor acéntrico
- ☐ Entalpía del vapor: se incluyen las constantes para el cálculo de la entalpía del vapor considerando el mismo como un gas ideal.
- ☐ Entalpía del líquido: se incluyen las constantes necesarias para calcular la entalpía usando la correlación seleccionada.

Todos los datos y correlaciones utilizadas fueron tomados de la base de datos del programa PROII with PROVISION 6.0.

En cuanto a la concentración del líquido, ésta se calcula a partir de la densidad de la mezcla en fase líquida. Para el vapor se calcula partiendo de la suposición de que éste se comporta como un gas ideal, por lo que se utiliza el modelo de gas ideal.

Para el caso de los coeficientes de actividad, se utilizan dependiendo de la reacción involucrada tanto modelos de cálculo, específicamente el modelo de Margulis y el de Wilson, que dependen de las propiedades ya nombradas; así como datos especificados directamente en la bibliografía empleada.

IV.1.5. Diseño de la interfase y diseño procedimental

En el caso de la interfase se buscó que la misma, fuera primero una representación del proceso estudiado, para que el usuario se familiarizara con él. Luego, se buscó la forma más sencilla de presentar la información requerida por el

programa con el fin de que el usuario pudiera entender claramente cual es el contenido de cada tópico presentado y cuales de estos son obligatorios.

El formato final del programa se presenta a continuación. En la Figura 12 se muestra la interfase de inicio la cual se encuentra en una hoja de cálculo del programa Excel.

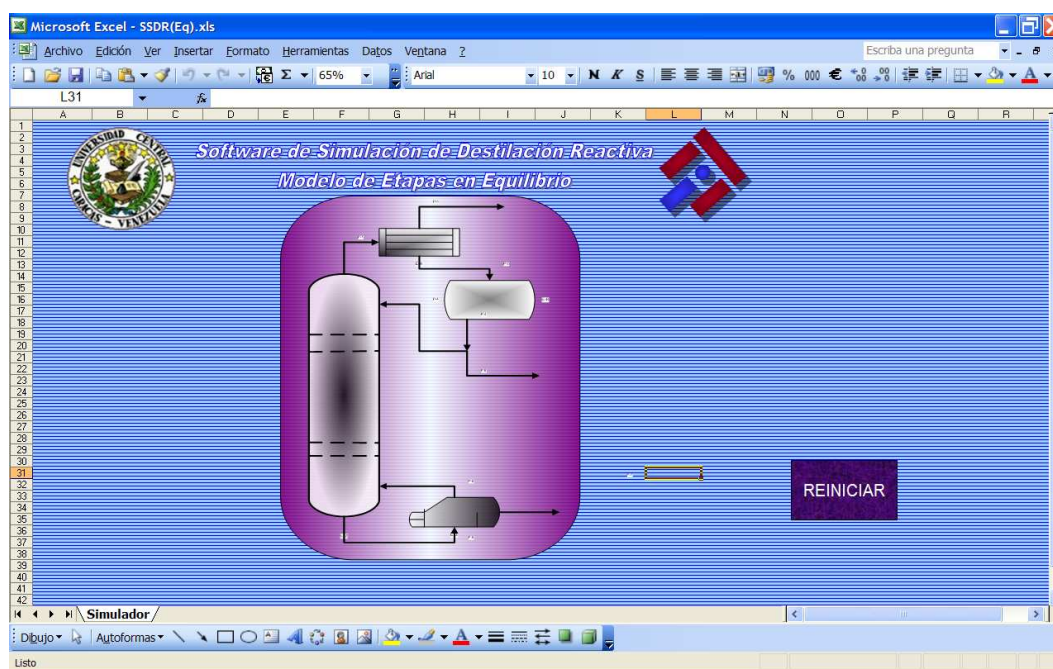


Figura 12. Interfase de inicio del programa SDDR (Eq).

Haciendo Click en la figura central mostrada anteriormente, se activa el programa, comenzando con la ventana que incluye los diversos datos que el usuario debe insertar para lograr una simulación exitosa. El formato de esta ventana se muestra en la Figura 13. Para reiniciar la simulación luego de haber hecho click en la figura central puede presionarse el botón cancelar que se muestra en la Figura 13, si no se ha presionado la figura, el botón reiniciar de la pantalla principal (Figura 12) realiza la misma acción mencionada.

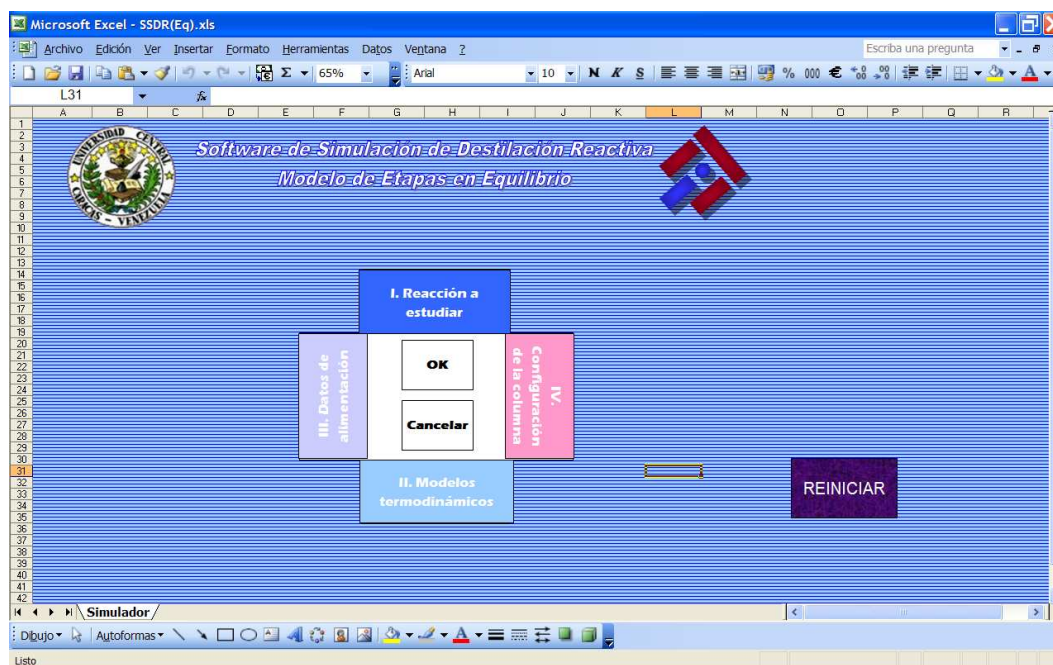


Figura 13. Interfase de introducción de datos.

Para comenzar a introducir los datos, se presiona el botón asociado a la reacción a estudiar, luego del cual aparece la siguiente ventana (Figura 14):

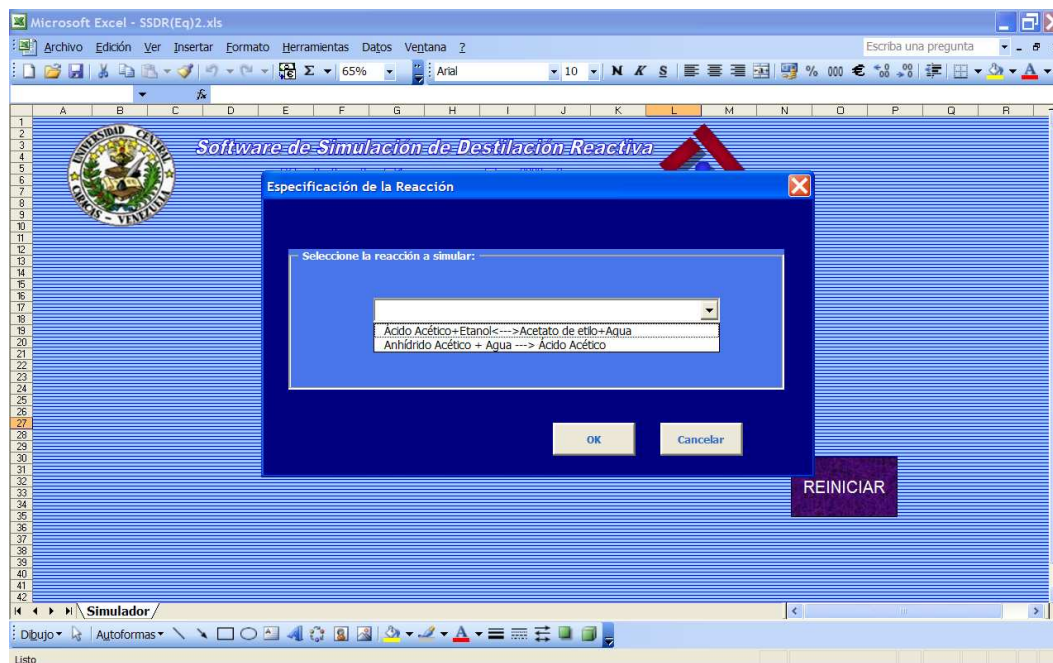


Figura 14. Interfase de selección del tipo de reacción a estudiar.

Se selecciona de la lista la reacción a estudiar y se presiona el botón OK, para volver a la ventana de introducción de datos. Ahora se selecciona el botón asociado a los modelos termodinámicos disponibles para las fases presentes, la ventana desplegada se muestra a continuación (Figura 15):

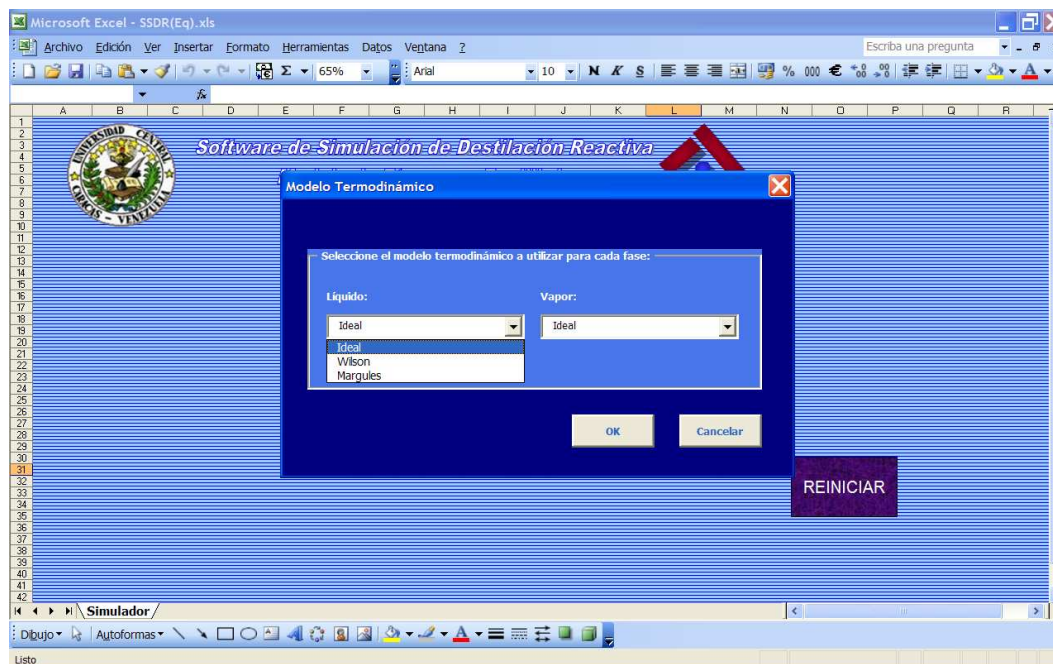


Figura 15. Interfase de selección del tipo de modelo de termodinámico a emplear en cada fase.

Luego de seleccionar el modelo a emplear para cada fase, se presiona el botón OK, para volver a la ventana de introducción de propiedades, el siguiente paso corresponde a la introducción de los datos de la alimentación, la ventana correspondiente se muestra a continuación (Figura 16):

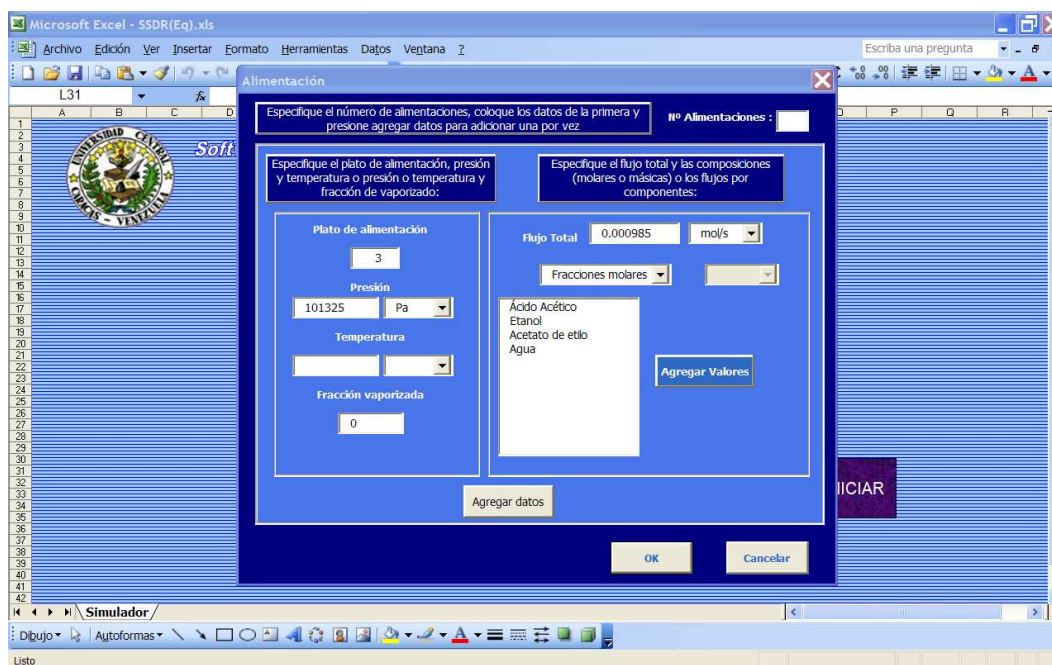


Figura 16. Interfase de introducción de datos de alimentación.

En ella puede verse que es posible seleccionar, el número de alimentaciones a introducir en la columna, este número debe colocarse en la casilla correspondiente, luego debe colocarse cada una de los datos necesarios:

- ☐ Plato de alimentación
- ☐ Presión, Temperatura y/o fracción vaporizada (2 de las 3 en cualquier combinación)
- ☐ Flujo total + composiciones o flujo por componente, deben indicarse en este momento las unidades pertinentes. Para incorporar las fracciones en el caso de que esta opción sea la de interés (seleccionada en la lista desplegable correspondiente), se presiona el botón agregar valores. Puede hacerse lo mismo si se incluirán los flujos por componentes, seleccionando en la lista desplegable esta opción.

Luego de incluir todos los datos correspondientes a una alimentación se presiona el botón “agregar datos”; si se ha colocado un número distinto de 1 en la casilla correspondiente al número de alimentaciones volverá a desplegarse esta ventana para incorporar los datos de la siguiente alimentación; este proceso se realiza

hasta que se han incorporado todas las alimentaciones señaladas, momento en el cual el botón “agregar datos” queda deshabilitado, en este momento se presiona el botón OK, para dar por terminada la incorporación de los datos de alimentación.

Al presionar OK, vuelve a aparecer la ventana de incorporación de datos, en la cual se selecciona el último paso, que corresponde a los datos de configuración de la columna. La ventana correspondiente se muestra a continuación (Figura 17):

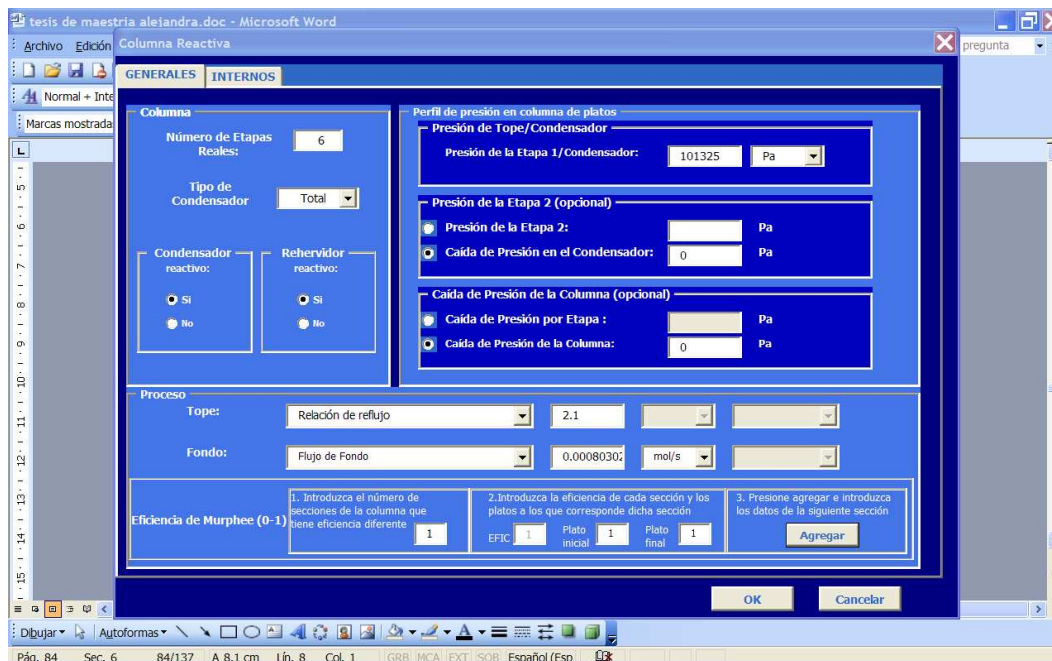


Figura 17. Interfase de introducción de datos correspondientes a la configuración de la columna, sección: “Generales”.

En la primera ventana llamada “Generales”, aparecen todos los datos correspondientes a:

- ☐ Número de etapas de la torre
- ☐ Tipo de condensador
- ☐ Presión de tope
- ☐ Caída de presión del condensador/ Caída de presión por plato o del condensador
- ☐ 1 dato adicional para el tope: relación de reflujo, calor del condensador, flujo de destilado (total o de un componente), porcentaje de recuperación (total o de un componente), flujo de reflujo, temperatura del destilado

- 1 dato adicional para el fondo: relación de reflujo, calor del rehervidor, flujo de fondo (total o de un componente), porcentaje de recuperación (total o de un componente), flujo de reflujo, temperatura del fondo

Además se puede seleccionar si la reacción ocurre o no tanto en el condensador como en el rehervidor.

Al finalizar el análisis de sensibilidad, se introdujeron cambios en esta ventana, ya que se colocó información sobre la eficiencia de los platos (eficiencia de Murphee). En estas casillas, se puede seleccionar cuantas secciones de la columna tendrán eficiencia diferente, indicando su eficiencia y cuáles son los platos de inicio y fin de dicha sección.

Luego se pasa la ventana de internos (Figura 18), donde es posible seleccionar cuántas secciones diferentes de internos tiene la columna (máx. 3 secciones), así como indicar cuáles platos ocupa esta sección y seleccionar que tipo de interno está presente, plato, empaque al azar y empaque estructurado. Seleccionando estas opciones y presionando el botón aceptar se despliega la caja que contiene los datos necesarios de los platos o empaques seleccionados.

Microsoft Excel - SSDR(Ea).xls

Columna Reactiva

GENERALES INTERNOS

Indique cuántas secciones de internos tiene la columna (MÁX 3)

Indique el tipo de interno para cada sección y la zona de la columna a la que corresponde (etapa inicial-etapa final)

SECCIÓN 1 De la etapa a la etapa

☒ Platos ☐ Empaque al azar ☐ Empaque estructurado

Reactivo: ☒ Si ☐ No

Columna de Platos

Diámetro (D): m

Longitud del Patrón de Flujo (Z): m

Altura del Vertedero (h_w): m

Longitud del Vertedero (W): m

Área activa (A_b): m²

Aceptar

OK Cancelar

Figura 18. Interfase de introducción de datos correspondientes a la configuración de la columna, sección: “Internos”.

Luego se presiona el botón OK, para volver a la ventana de introducción de datos, presionando de nuevo el botón OK, de la misma, se muestra de nuevo la imagen inicial con un botón a su lado que corresponde al de inicio del proceso de simulación (Figura 19), presionando el mismo el programa comienza a correr inmediatamente.

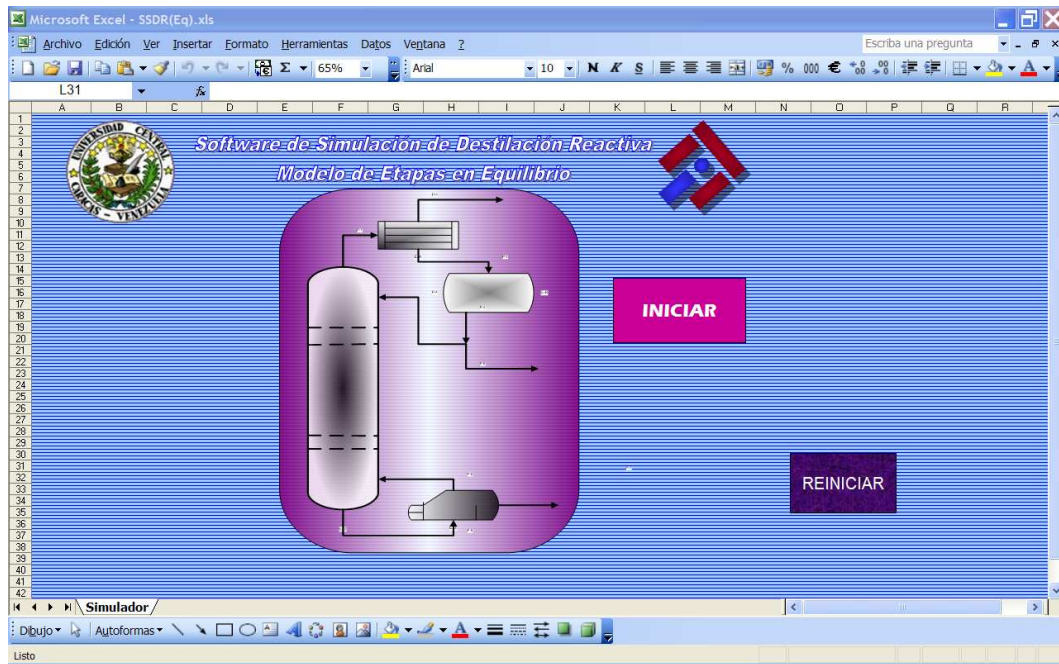


Figura 19. Habilitación del botón de inicio del proceso de simulación.

Una vez que comienza el proceso, el programa muestra en la barra inferior el progreso alcanzado, a partir del número de iteraciones realizadas y los valores de los parámetros de convergencia. En el momento que finalizan las iteraciones realizadas, el programa muestra la frase “Iteración final n°...”, para indicar que ya terminó de realizar los cálculos, este formato puede verse en la siguiente figura (Figura 20):

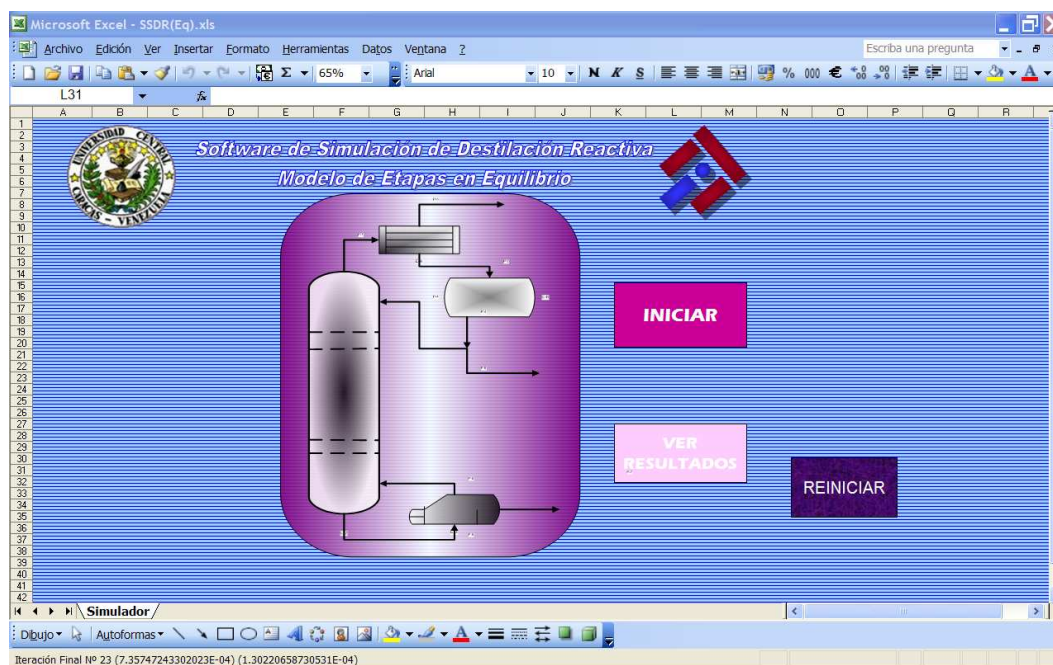


Figura 20. Finalización del proceso de simulación y habilitación del botón de resultados luego de la simulación.

Además, se habilita el botón correspondiente a los resultados. Haciendo click en él, se muestra la siguiente ventana (Figura 21).

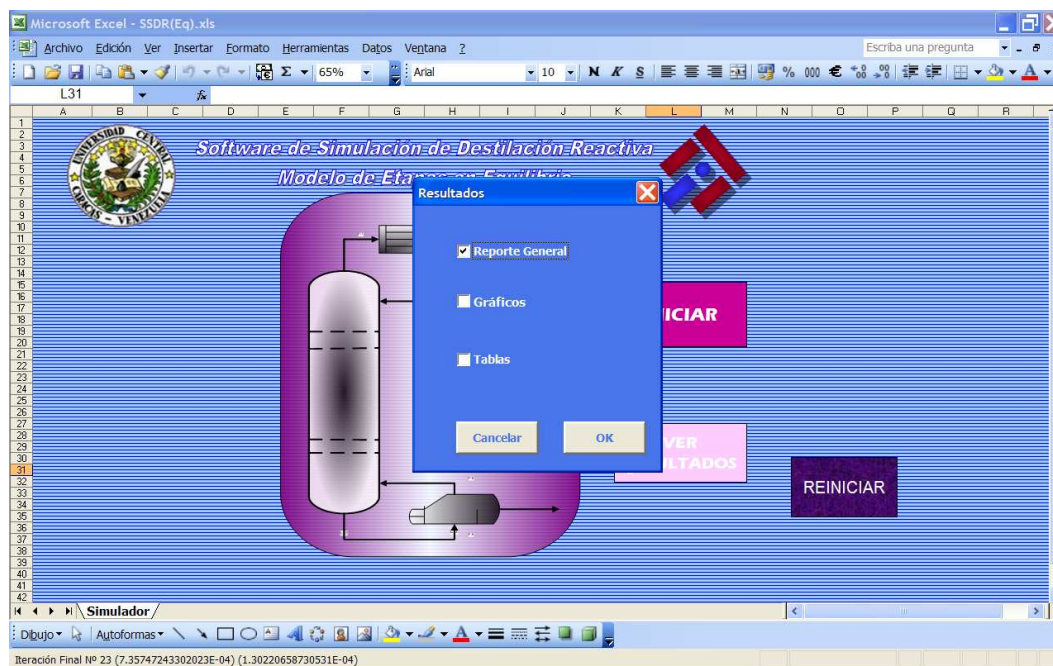


Figura 21. Ventana de selección del tipo de resultados deseados.

En ella puede seleccionarse el tipo de resultado que se desea obtener del programa. El primero es un reporte general donde aparecen los valores más básicos de salida del programa, como son composiciones, flujos, calor de condensador y del rehervidor, conversión de los reactivos, entre otros. Este reporte aparece impreso en una hoja de cálculo que crea el programa en este momento y que lleva por nombre “Reporte”. El formato que tiene este reporte puede verse en la siguiente figura (Figura 22):

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SOFTWARE DE SIMULACIÓN DE DESTILACIÓN REACTIVA (Eq)

RESULTADOS

Resultados de la convergencia

Número de iteraciones	36
Tolerancia relativa	1.00E-04
Error relativo variables	9.18E-04
Error relativo funciones	2.36E-04

Resultados Columna Reactiva

Calor del Condensador	-203	KJ/h
Calor del Rehervidor	209.08	KJ/h
Conversión Ácido Acético	28.73	
Conversión Etanol	11.94	
Especificación Tope	Relación de reflujo	2.1
Especificación Fondo	Flujo de Fondo	0.000803
Relación de Reflujo	2.1	

Alimentación

Flujo	0.0010	mol
Temperatura	358.3	K
Presión	101325	Pa
Estado	Líquido	
Composiciones		
Ácido Acético	0.2560	mol/mol
Etanol	0.6160	mol/mol
Acetato de etilo	0.0540	mol/mol
Agua	0.0740	mol/mol

Destilado

Flujo	0.0005	mol
Temperatura	352.0	K
Presión	101325	Pa
Estado	Líquido	
Composiciones		
Ácido Acético	0.0176	mol/mol
Etanol	0.8462	mol/mol
Acetato de etilo	0.1176	mol/mol
Agua	0.0186	mol/mol

Fondo

Flujo	0.0008	mol
Temperatura	364.6	K
Presión	101325	Pa
Estado	Líquido	
Composiciones		
Ácido Acético	0.3939	mol/mol
Etanol	0.3487	mol/mol
Acetato de etilo	0.0873	mol/mol
Agua	0.1701	mol/mol

Figura 22. Formato del reporte obtenido luego de la simulación.

El segundo tipo de resultado, consiste en las gráficas que se pueden construir a partir de datos como: flujos totales, composiciones (líquido y vapor), temperatura, presión y consumo de reactivos; usando dos tipos de esquema:

- ☐ Variable dependiente vs número de etapas: donde la variable dependiente es una de las antes nombradas.
- ☐ Número de etapas vs variable dependiente: igual que la anterior.

Además se pueden construir algunas gráficas adicionales, con los datos de composición, temperatura y presión vs ellas mismas. El formato de la ventana donde se pueden realizar las selecciones para las gráficas se muestra a continuación (Figura 23):

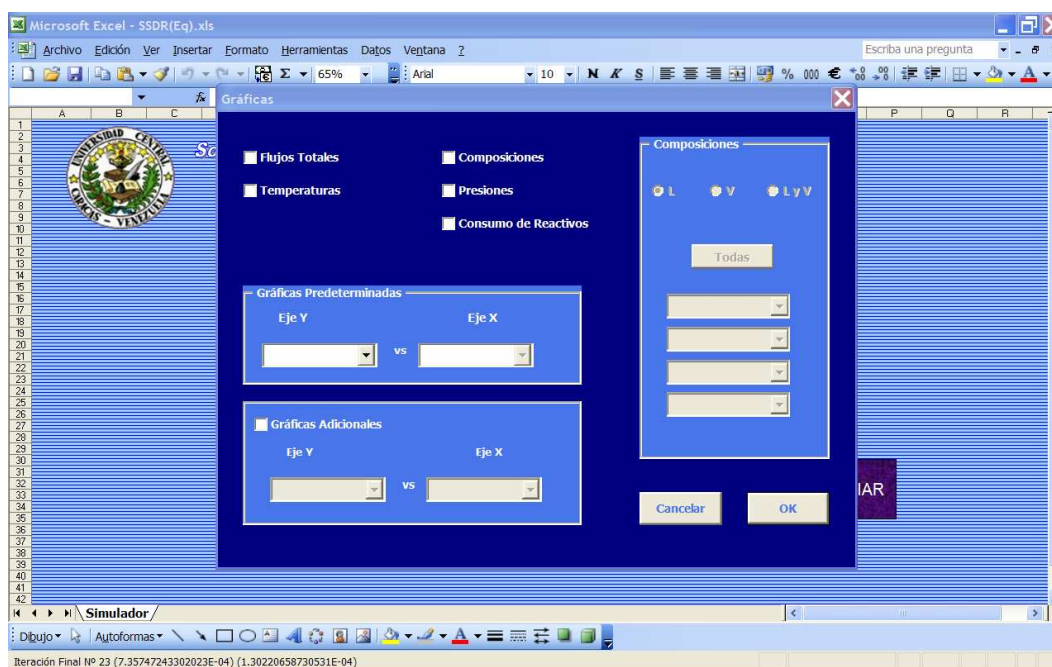


Figura 23. Interfase de selección del tipo de gráfica que se desea como resultado.

En la Figura 24 se muestra la gráfica que aparecerá en una nueva hoja de cálculo que el programa crea en este momento y que se llamará dependiendo del gráfico solicitado (en este caso se llama X()), esta hoja se obtiene al seleccionar como variable dependiente la composición del líquido y representarla contra el número de etapas de la torre estudiada.

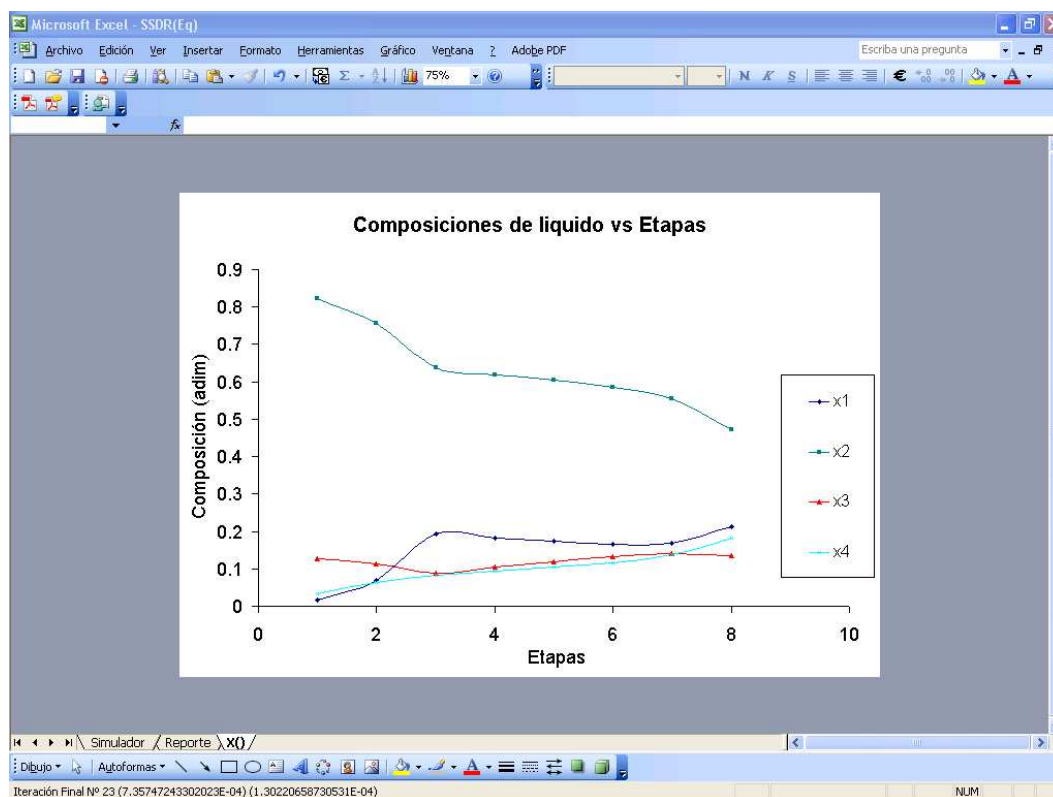


Figura 24. Ejemplo de la gráfica obtenida como resultado de la simulación.

El último tipo de resultado que arroja el programa, corresponde a una tabla donde pueden verse valores de: flujos, temperaturas, presiones, composiciones y consumo de los reactivos para cada plato de la torre. La ventana de selección donde se indica que valores se desean reportar se muestra en la Figura 25.

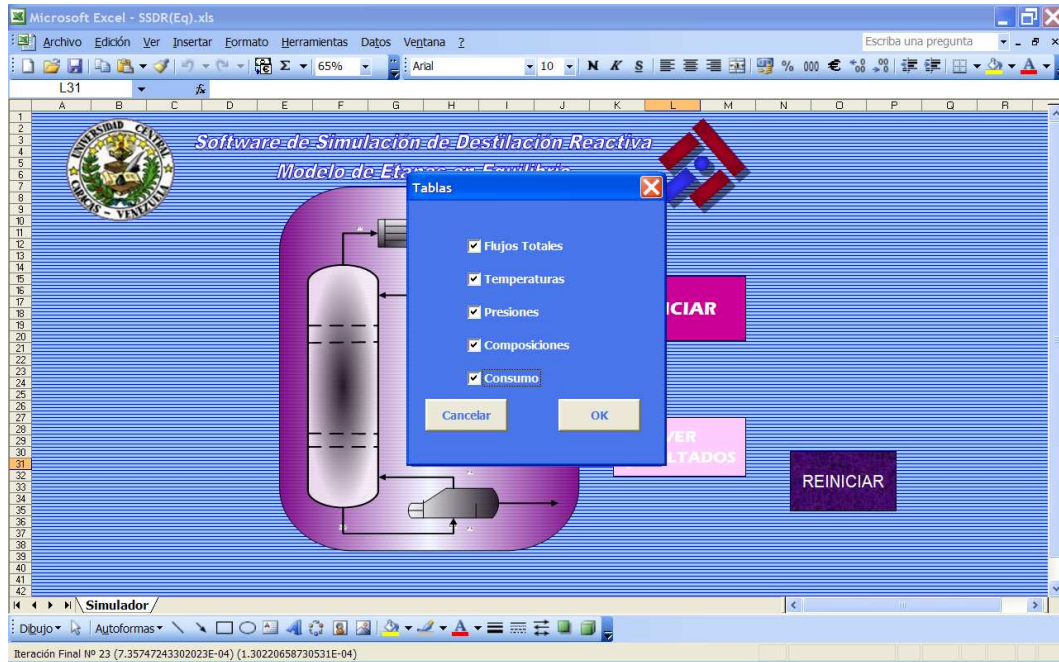


Figura 25. Interfase de selección de los datos reportados en la tabla de resultados.

Luego de la selección de los valores a reportar el programa crea la hoja de cálculo con el nombre “Tablas” donde aparecen los valores solicitados. El formato puede verse en la siguiente figura (Figura 26):

	V	L	T	P	y1	y2	y3	y4	x1	x2	x3	x4	consumo1	consumo2	consumo3	consumo4
1	0.000	0.001	352.0	101325	0.00459	0.86301	0.12411	0.00830	0.01760	0.84817	0.11783	0.01860	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
2	0.001	0.001	353.2	101325	0.01748	0.84647	0.11756	0.01849	0.06386	0.78974	0.10701	0.03939	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
3	0.001	0.002	355.7	101325	0.04823	0.81016	0.10980	0.03181	0.16014	0.68613	0.09240	0.06134	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001
4	0.001	0.002	355.9	101325	0.04916	0.79272	0.12270	0.03541	0.16224	0.66719	0.10273	0.06784	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001
5	0.001	0.002	356.2	101325	0.05143	0.77280	0.13422	0.04154	0.16770	0.64247	0.11126	0.07858	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001
6	0.002	0.002	357.0	101325	0.05648	0.74432	0.14345	0.05374	0.18508	0.60036	0.11603	0.09853	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001
7	0.002	0.002	359.2	101325	0.06276	0.69111	0.14719	0.07864	0.24171	0.51381	0.11144	0.13304	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001
8	0.002	0.001	364.6	101325	0.16470	0.57486	0.13598	0.12445	0.39388	0.34875	0.08732	0.17005	0.00002	0.00002	0.00002	0.00002

Figura 26. Muestra de la tabla obtenida como resultado de la simulación.

Una vez finalizado el diseño de las interfases necesarias, se comenzó a idear un esquema de programación que permitiera la posible modificación e implementación de módulos independientes que incluyeran los aspectos básicos de la simulación como son:

- ☐ Lectura de datos (entradas del software)
- ☐ Cálculo de semillas necesarias: para ello se calculan además las propiedades requeridas en las ecuaciones empleadas
- ☐ Estimación de los valores iniciales de las ecuaciones a resolver: en función del método empleado deben estimarse valores correspondientes a funciones que representan cada una de las ecuaciones empleadas (por ejemplo los balances de masa total y por componentes)
- ☐ La construcción de la matriz que representa el sistema a resolver
- ☐ La resolución del sistema de ecuaciones por el método seleccionado
- ☐ El sistema iterativo correspondiente al cumplimiento de los valores de convergencia para todas las variables involucradas
- ☐ El cálculo de variables adicionales a las involucradas para presentarlas como resultados, así como la programación de todos los tipos de resultados disponibles y ofrecidos al usuario

Como puede verse la idea es que cada módulo incluya cada una de las actividades requeridas y que pueden ser independientes en el momento de programación una de otra, ya que las mismas pueden ser modificadas o complementadas sin que el resto se vea afectado de manera notoria.

En base a estos requisitos o procedimientos necesarios se construyeron los módulos asociados a estos así como el que corresponde al cálculo de las propiedades físicas y químicas de los componentes involucrados. En base a esto se planteó el esquema de resolución que se muestra en la Figura 27.

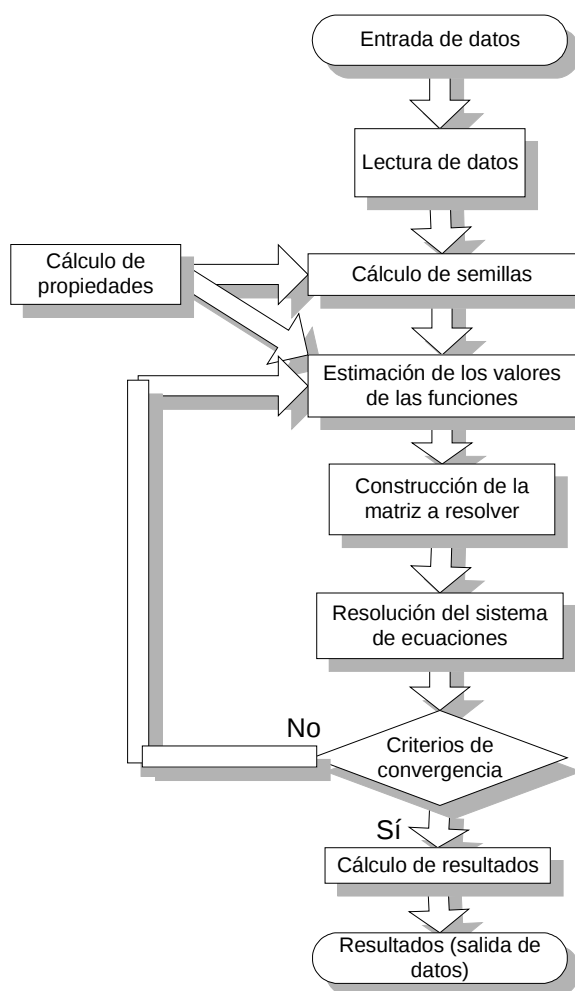


Figura 27. Esquema de procesamiento de los datos.

IV.2. VALIDACIÓN DEL SOFTWARE

Para validar el software, se utilizó el caso de esterificación de ácido acético con etanol, descrito en la sección II.5.1. La validación pasó por varias etapas:

- Comparación de los resultados con los reportados experimentalmente
- Revisión del comportamiento según la teoría
- Por último se propusieron simulaciones que buscarán ajustar y mejorar los resultados para asemejarlos a los obtenidos experimentalmente

IV.2.1. Comparación de los resultados con los reportados experimentalmente

Con la configuración descrita en la sección II.5.1, se realizó la simulación de la torre de destilación reactiva con la reacción a estudiar para determinar si el software es capaz de aproximar los resultados de composición en el líquido y conversión reportados por Komatsu (1977).

Esta simulación se realizó para corroborar la ecuación cinética a utilizar y verificar si existe alguna diferencia significativa entre los dos modelos cinéticos presentados en la sección II.5.1. El resultado de esta simulación se dividió en tres partes, la comparación entre el modelo n° 1 (independiente de la temperatura) y los datos experimentales (Figura 28), la comparación entre el modelo n° 2 (dependiente de la temperatura) y los datos experimentales (Figura 29) y la comparación entre los dos modelos (Figura 30).

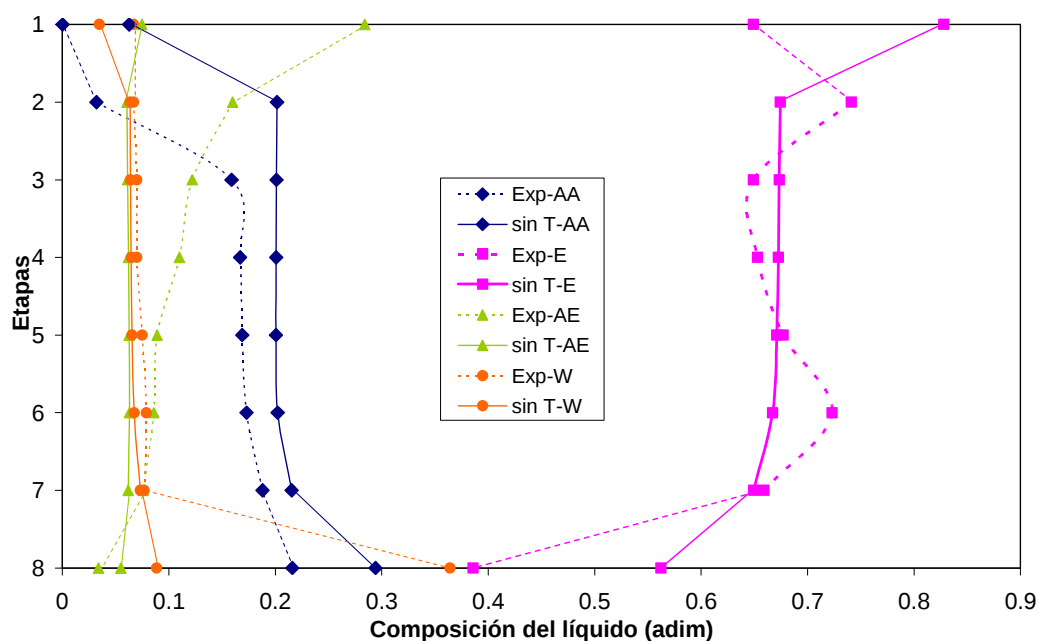


Figura 28. Simulación usando el modelo cinético n° 1.

Con ambos modelos se observan diferencias en los valores de composición de líquido calculados con respecto a los valores experimentales, sobre todo en la zona del condensador (etapa 1) y en la zona del rehervidor (etapa 8), aunque para todos los compuestos se reproduce la tendencia del perfil de composición.

Puede observarse, que para el etanol, el perfil obtenido tiene mayor significado físico, ya que según los datos reportados experimentalmente existe una disminución brusca en la composición del mismo en el condensador sin razón aparente, así como presenta un aumento significativo en el plato 6 el cual tampoco tiene sentido físico debido a que la alimentación se introduce en el plato 3 de la torre.

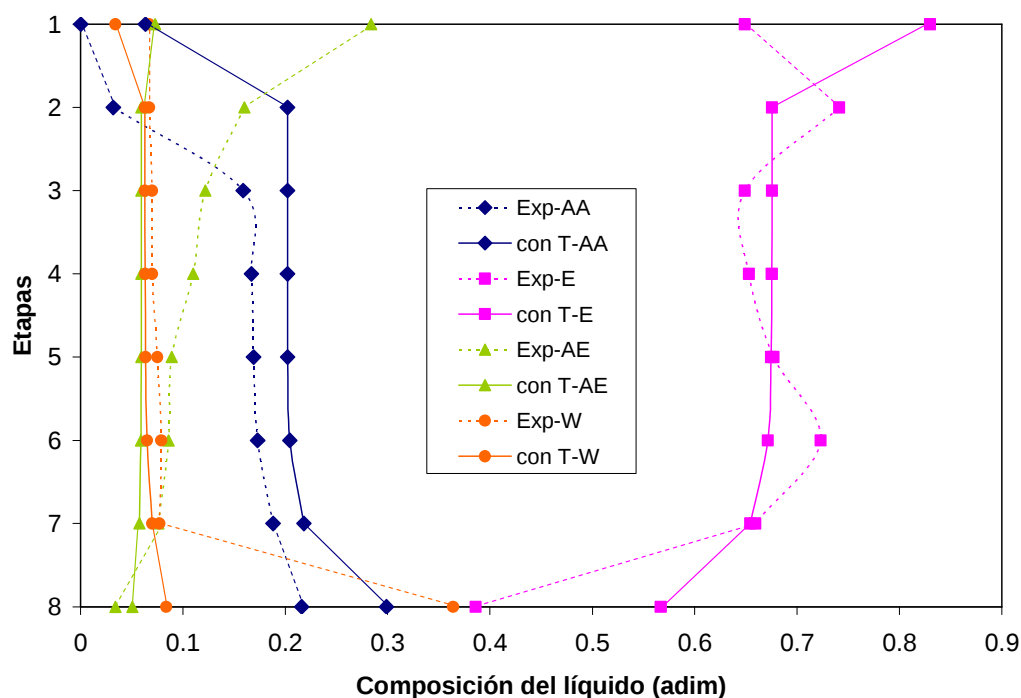


Figura 29. Simulación con el modelo cinético n° 2.

Para corroborar si existen diferencias entre los valores obtenidos, se calcularon los valores de porcentajes de desviación entre los datos experimentales y los obtenidos con las simulaciones, para cada uno de los compuestos involucrados, los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 7. Porcentajes de desviación entre las composiciones en el líquido obtenidas experimentalmente y las de los modelos simulados.

Plato		Condensador	1	2	3	4	5	6	Rehervidor
Ácido Acético	% Desv. Modelo 1	62678.8	530.0	26.5	20.2	18,7	16.9	14.6	36.2
	% Desv. Modelo 2	63168.4	531.8	27.1	21.0	19.8	18.2	16.1	38.4
Etanol	% Desv. Modelo 1	27.6	9.0	3.8	3.0	0,9	7,7	1.5	45.7
	% Desv. Modelo 2	27.9	8.8	4.1	3.4	0.3	7.1	0.7	46.9
Acetato de Etilo	% Desv. Modelo 1	73.7	62.2	49.7	43.6	29.6	26.8	18.5	61.7
	% Desv. Modelo 2	74.3	62.9	51.3	46.0	33.3	31.3	24.4	48.4
Agua	% Desv. Modelo 1	48.2	5.2	8.5	7.6	12.6	14.6	4.9	75.7
	% Desv. Modelo 2	49.2	6.1	10.0	9.8	15.3	17.8	9.2	77.0

Los valores obtenidos de porcentaje de desviación para el ácido acético son los más elevados, debido a que los valores experimentales son mucho más pequeños en orden de magnitud que los obtenidos en la simulación, pero puede decirse que para todos los compuestos estudiados, los porcentajes de desviación obtenidos con ambos modelos son equivalentes y que por lo tanto no es posible establecer cuál de los dos modelos es mejor a la hora de reproducir los datos experimentales mostrados.

Esta equivalencia puede corroborarse en la Figura 30, en donde se muestra que ambas simulaciones arrojan valores similares para todos los compuestos involucrados, o lo que es lo mismo las diferencias son muy poco significativas.

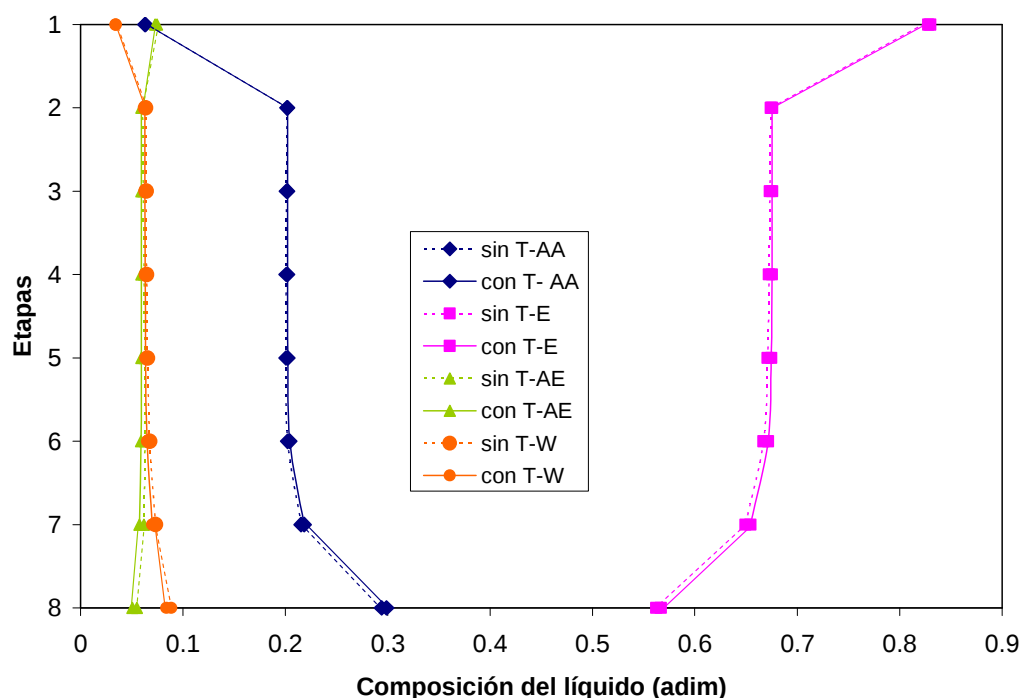


Figura 30. Comparación de los resultados de las simulaciones usando los modelos cinéticos 1 y 2.

En la Figura 30 puede observarse que ambos modelos dan como resultado los mismos valores, por lo que se concluye que al parecer para las condiciones dadas, la temperatura no representa un factor de importancia a considerar dentro de la cinética de la reacción. Este comportamiento podría diferir a otras condiciones de operación distintas a las reportadas por (Komatsu, 1977). Para garantizar entonces que en cualquier rango de condiciones de trabajo se están considerando todos los efectos posibles (que incluye el modelo de equilibrio), se seleccionó como modelo de trabajo, el n° 2 que incluye la dependencia de temperatura.

Los otros datos experimentales que ofrece (Komatsu, 1977) son los correspondientes al perfil de temperaturas de la torre (ver sección II.5.1). Los resultados obtenidos con el programa con los dos modelos cinéticos y su comparación por los reportados por (Komatsu, 1977) se muestran en la siguiente figura.

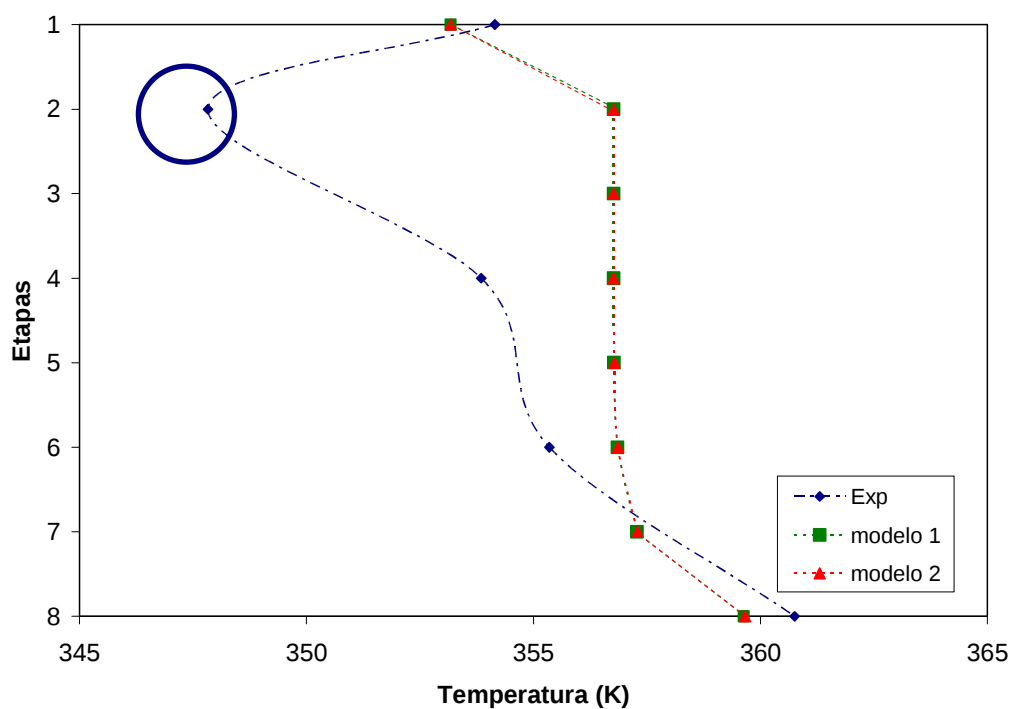


Figura 31. Comparación del perfil de temperaturas de la torre obtenido con la simulación y el reportado experimentalmente por Komatsu (1977).

Como puede observarse existen importantes diferencias entre el perfil de temperaturas reportado por Komatsu (1977) y el obtenido por el software. A pesar de esto, el perfil reportado experimentalmente muestra un punto totalmente atípico (señalado en la figura con un círculo azul), que corresponde con la entrada de la alimentación. Komatsu reporta que la temperatura a la que la alimentación se introduce a la columna es la que corresponde a un líquido en su punto de burbuja, temperatura que calculada a presión atmosférica es aproximadamente 358K. Además reporta que la temperatura de fondo es 360.75K y la de tope es 354.15K por lo que al introducir la alimentación a 358K es imposible que la temperatura que corresponde al plato de alimentación sea menor que la del perfil reportado y menor también que la del punto de burbuja de la mezcla de alimentación.

Esto representa una situación que no corresponde con lo que debería suceder en la realidad, ya que esta disminución de la temperatura en un punto específico de la

torre en el cual no existe ningún dispositivo de retiro de calor, donde se está alimentado una corriente de mayor temperatura y se está llevando a cabo una reacción exotérmica es imposible que suceda (hay energía que desaparece sin razón aparente).

Además de comparar los resultados obtenidos por el software con los experimentales, tan bien es necesario revisar si estos corresponden con lo que se esperaría según la teoría consultada. Esta revisión se presenta en la siguiente sección.

IV.2.2. Revisión del comportamiento según la teoría

Antes de realizar y discutir los análisis propuestos puede revisarse la consistencia de los resultados obtenidos en cuanto a la forma de los perfiles de composición que deben verse dentro de una torre de destilación, los flujos molares presentes, la forma del perfil de temperaturas y cómo se lleva a cabo la reacción química.

En una torre de destilación convencional existen diferencias en las volatilidades de los compuestos presentes lo que constituye la fuerza impulsora del proceso. Esto implica que esta diferencia de volatilidades genera un perfil de composición dentro de la torre debido a que los compuestos se van vaporizando dependiendo de su temperatura de evaporación y la presión del plato correspondiente. Como consecuencia la composición de los más volátiles en el tope debería ser mayor que la de los menos volátiles, mientras que en el fondo la composición de los menos volátiles debe ser la mayor (Treyball, 2000).

El orden de volatilidades entre los cuatro compuestos estudiados como fue mostrado en la sección II.5.1, es el siguiente: etanol > acetato de etilo > agua > ácido acético. Revisando los perfiles de composición en el líquido obtenidos con el software (Figura 30), se puede observar que en el tope de la torre el componente con mayor composición es el etanol seguido del acetato de etilo, luego el agua y por último el ácido acético que corresponde con el orden de volatilidades presentado anteriormente.

En el fondo de la torre, el orden es el siguiente: etanol, acetato de etilo, ácido acético y agua. En este caso, las composiciones obtenidas no cumplen estrictamente el orden de volatilidades, debido a que está presente un efecto que no se encuentra en los procesos convencionales de destilación, la reacción química. La reacción puede modificar los perfiles usuales en función de en cuales etapas de la torre se lleva a cabo dicha reacción, ya que en ellas debe incluirse tanto el consumo como la producción de un compuesto en específico.

En cuanto al perfil de composición del vapor (Figura 32), éste cumple el orden de volatilidades nombrado anteriormente por lo que puede considerarse que por las mismas razones antes especificadas, el perfil obtenido es adecuado al tipo de proceso estudiado.

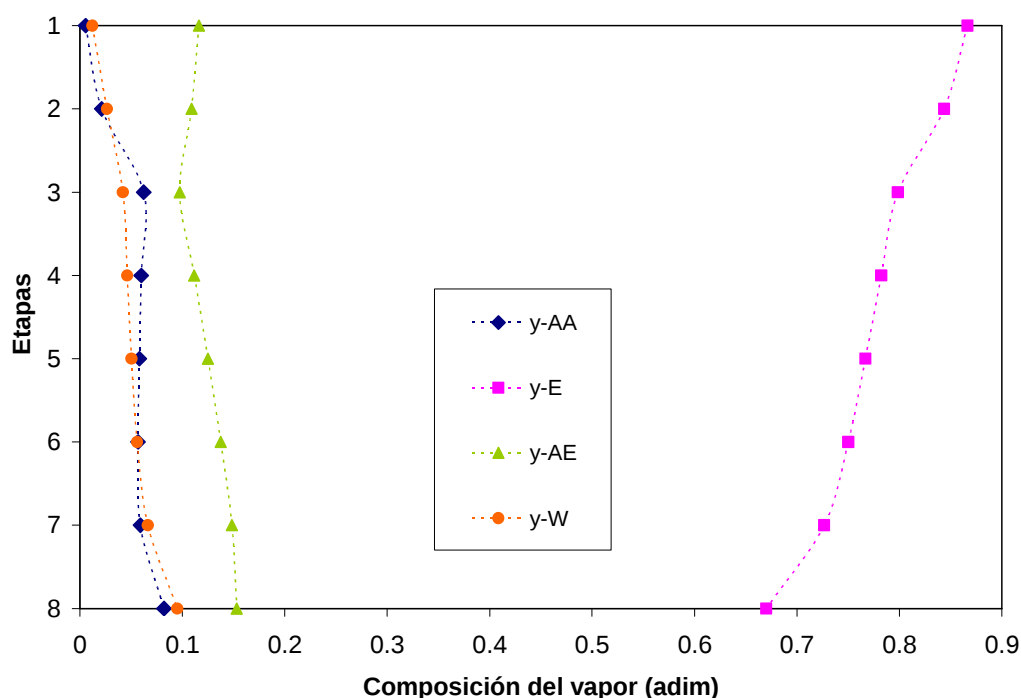


Figura 32. Perfil de composición en la fase vapor obtenido en la simulación.

Otra variable obtenida a partir de la simulación, que se puede revisar es el flujo molar dentro de la torre, tanto del vapor como del líquido. En la Figura 33, se muestra como es el comportamiento de los flujos molares dentro de la torre (etapas 2 a la 7 que conforman la torre). Como puede observarse, la suposición que se utiliza en

el modelo adaptado a la destilación reactiva sobre los flujos molares constantes a través de la torre, en la cual se basa el modelo de equilibrio de la destilación convencional (Treyball, 2000) se cumple en estos resultados, ya que el flujo molar de ambas fases es constante a través de la torre exceptuando en los puntos que representan al condensador y al rehervidor.

Para el caso del condensador, el flujo de líquido representado en la Figura 33 corresponde al líquido que se devuelve al plato superior de la torre, mientras que el flujo de vapor representado (aunque en la realidad no sea un vapor) es el líquido que se obtiene como producto de tope en la torre. En el caso del rehervidor el flujo de vapor es el que se devuelve a la columna mientras que el flujo de líquido representa el producto de fondo de la torre.

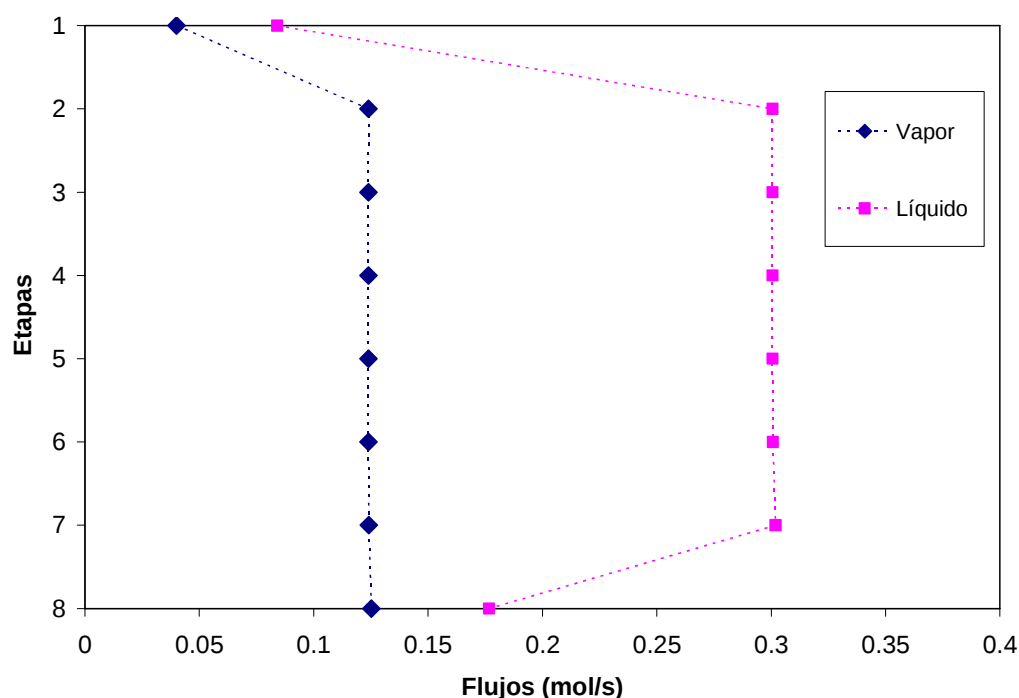


Figura 33. Comparación de los flujos molares de vapor y líquido que atraviesan la torre.

La otra variable analizada es la temperatura y como se comporta en la torre. En la Figura 31, se observa que la mínima temperatura (353.17K) corresponde al condensador, en la primera etapa de la torre, luego de introducir la alimentación que entra a 358K aproximadamente, existe un incremento de la temperatura de la etapa.

Este incremento se mantiene en un nivel mínimo hasta el fondo de la torre, momento en el cual se introduce la carga energética del rehervidor y entonces la temperatura se incrementa en una mayor proporción. Este comportamiento es el que se espera que suceda en una torre de destilación en la cual no existe enfriamiento ni calentamiento entre etapas (Treyball, 2000).

Por último, es posible revisar como se comportan el término de cantidad convertida, asociada a la forma en que se lleva a cabo la reacción química a lo largo de la torre. Este comportamiento está representado en la Figura 34.

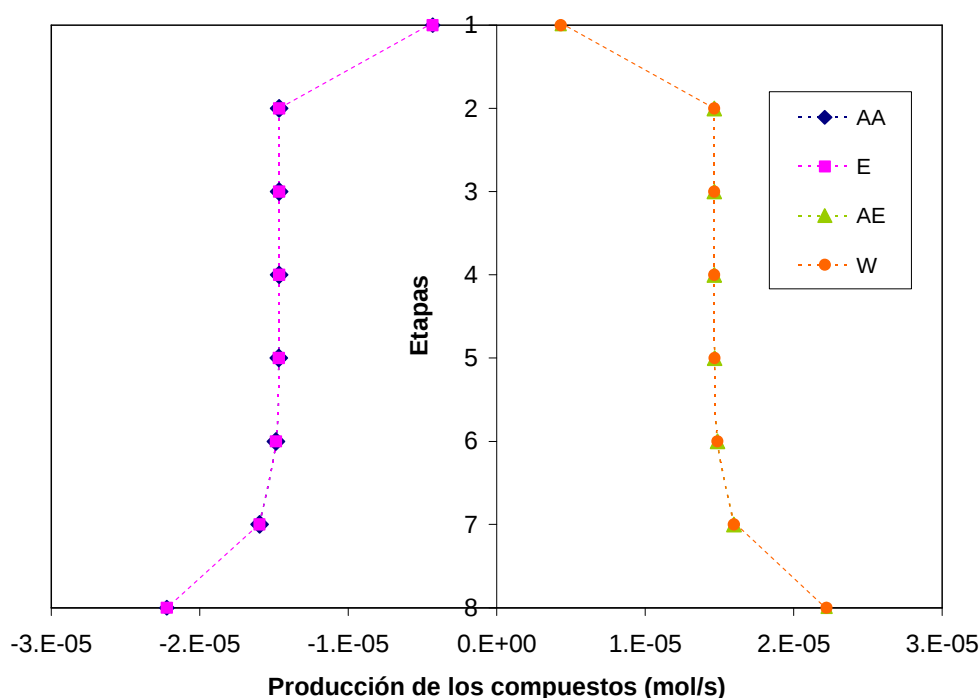


Figura 34. Perfil de producción de los compuestos a lo largo de la torre.

La reacción química estudiada involucra 4 compuestos, todos ellos tienen asociados coeficientes estequiométricos iguales a 1, es por ello que la cantidad producida o consumida durante la reacción es idéntica para cada compuesto, exceptuando por la convención de signos que involucra que el consumo se representa con signos negativos y la producción con signos positivos. Es por ello que puede observarse en el perfil, que los reactivos tienen valores idénticos de cantidad consumida a la vez que los productos los tienen de cantidad producida. Esto conlleva

además a que como se observó en la Figura 33 que el flujo molar total de la fase líquida (en la cual se lleva a cabo la reacción) sea constante a lo largo de la torre.

Puede verse también que la reacción química se incrementa en la zona de alimentación, comportamiento que corresponde con un incremento puntual de la composición del ácido acético (Figura 29) y de la temperatura (Figura 31) en la zona donde se introduce la alimentación. Luego de la introducción de la alimentación, el consumo se incrementa alrededor de un 9% a medida que la mezcla líquida se dirige al fondo de la torre donde se maximiza debido a que en este punto se presenta la mayor temperatura de la torre, como se explicó en el análisis de temperatura en este capítulo.

Una vez establecido que los resultados representan el comportamiento que se esperaría según la teoría, y en base a que según fue discutido en la sección IV.2.1 existen diferencias críticas entre los resultados obtenidos por el software y los experimentales, se planteó un estudio para analizar como mejorar y ajustar los primeros. Este estudio se desarrolla en la siguiente sección.

IV.2.3. Ajuste y mejoramiento de los resultados para asemejarlos a los obtenidos experimentalmente

En base a que los datos experimentales presentan la inconsistencia en el perfil de temperatura discutida en la sección IV.2.1, un análisis exhaustivo permitió exponer la existencia de problemas operacionales y/o mediciones que no corresponden con lo que estaba sucediendo dentro del sistema.

Además, Alejski y otros (1988) muestran resultados de simulaciones hechas con el mismo caso analizado en el presente estudio, en los que pueden verse tanto en las condiciones de operación fijadas experimentalmente que presenta, como en los resultados obtenidos, que existen discrepancias importantes con los datos mostrados por Komatsu (1977). Las discrepancias encontradas son las siguientes, cada una de ellas será detallada más adelante para su profundización:

- El plato de alimentación de la torre corresponde al 2do plato, mientras que Komatsu (1977) establece que el plato de alimentación es el primero.
- El flujo molar alimentado y los flujos molares de los productos son menores en magnitud a los presentados por Komatsu (1977).
- Las conversiones calculadas a partir de los datos de Komatsu (1977), muestran que el etanol se consume en mayor cantidad (mayor conversión) que el ácido acético, mientras que las conversiones calculadas a partir de los datos de Alejski y otros (1988) muestran el comportamiento inverso.

Debido a esto, fue necesario seleccionar cuáles de los valores experimentales presentados se pueden considerar correctos. Desde el punto de vista de medición se considera que los resultados de las dos corrientes de producto (tope y fondo) pueden representar valores con menos errores de medición que el resto, ya que son corrientes líquidas, lo que facilita la medición de su composición.

En base a estas discrepancias, se realizó un análisis para revisar la posibilidad de mejorar la simulación de los datos considerados confiables (composición tope y composición fondo). Primero se realizaron simulaciones que permiten revisar las variaciones presentadas entre los datos citados:

- Cambios en el plato de alimentación (en el segundo plato de la torre y en el tercer plato).
- Variación del flujo de alimentación (flujo por 500 y entre 100, 200, 250, 300 y 500).

El análisis de cada una de las situaciones presentadas anteriormente se realiza a continuación.

IV.2.4. Cambios en el plato de alimentación

El primer estudio se realizó variando el plato de alimentación ya que como se dijo anteriormente Komatsu (1977) y Alejski y otros (1988) reportan distintos platos de alimentación para los mismos datos experimentales. Es por ello que se realizaron simulaciones variando el plato de alimentación desde el número 1 de la torre hasta el número 3. Los resultados se muestran a continuación:

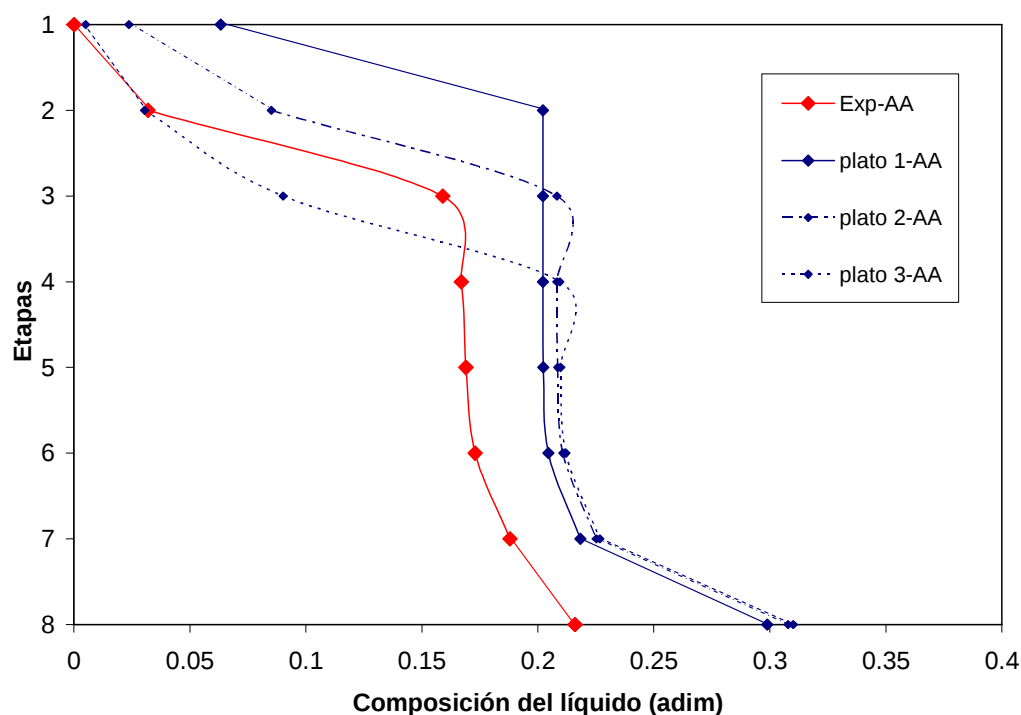


Figura 35. Comparación de los resultados para el estudio del plato de alimentación para los reactivos.

Puede observarse que según los datos simulados, el plato de alimentación debería ser el número 2 de la torre como establece Alejski y otros (1988), que corresponde a la etapa 3 representada por el condensador más dos platos de la torre en la figura anterior. Se ve claramente que el perfil del ácido acético cambia su forma en el plato 2 (etapa 3) de la misma manera que lo hacen los datos experimentales si se introduce la alimentación en este plato, por lo que todas las simulaciones realizadas de aquí en adelante considerarán como plato de alimentación el segundo plato de la torre.

IV.2.5. Variación del flujo de alimentación

Con respecto al cambio de flujo existen discrepancias entre el flujo reportado por Komatsu (1977), y el que presenta Alejski y otros, (1988). Éste último muestra en su simulación que los flujos de alimentación y producto de la torre estudiada son mucho menores que los presentados por Komatsu (1977), alrededor de 50 veces menor. Es por ello que se consideró hacer un estudio del cambio de flujo con el fin de mejorar los resultados obtenidos en la simulación, considerando tanto un aumento del flujo (500 veces como caso extremo) y reducción del flujo (hasta 500 veces como caso extremo).

El análisis del cambio de flujo se realizó disminuyendo los flujos de la torre en 100, 200, 250, 300 y 500, debido a que la discrepancia presentada muestra que el flujo real pudo ser menor que el valor presentado por Komatsu (1977), además como punto de comparación se realizó una simulación incrementando el flujo 500 veces para analizar su efecto en los resultados.

Los resultados del cambio de flujo que atraviesa la torre, comparados con los datos experimentales y los de la simulación original (flujo suministrado experimentalmente) se pueden observar en la siguiente figura para el ácido acético.

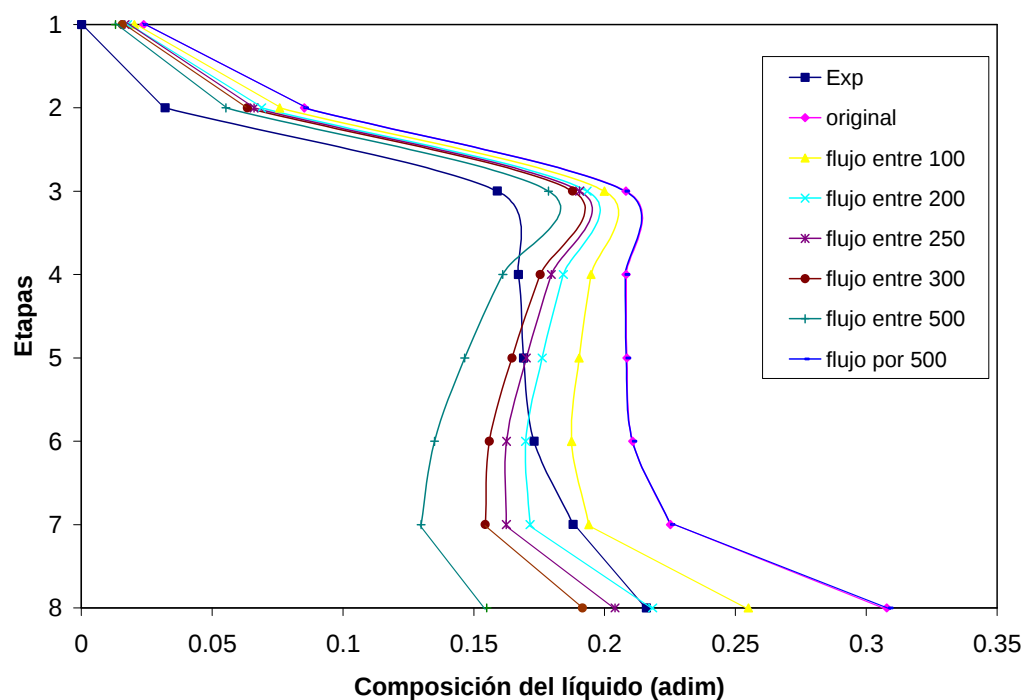


Figura 36. Estudio del efecto de la variación del flujo de alimentación sobre la composición del ácido acético.

Puede observarse que a medida que se disminuye el flujo de alimentación, la composición del ácido acético tiende a converger hacia valores semejantes a los experimentales en aquellas etapas que se encuentra por encima de la alimentación. Mientras tanto en el caso de las etapas inferiores a la de alimentación existe inicialmente un comportamiento de acercamiento a los valores experimentales hasta el caso en que se divide el flujo entre 200, momento en el cual los valores de las composiciones de las etapas inferiores a la 6 comienzan a alejarse de los datos experimentales.

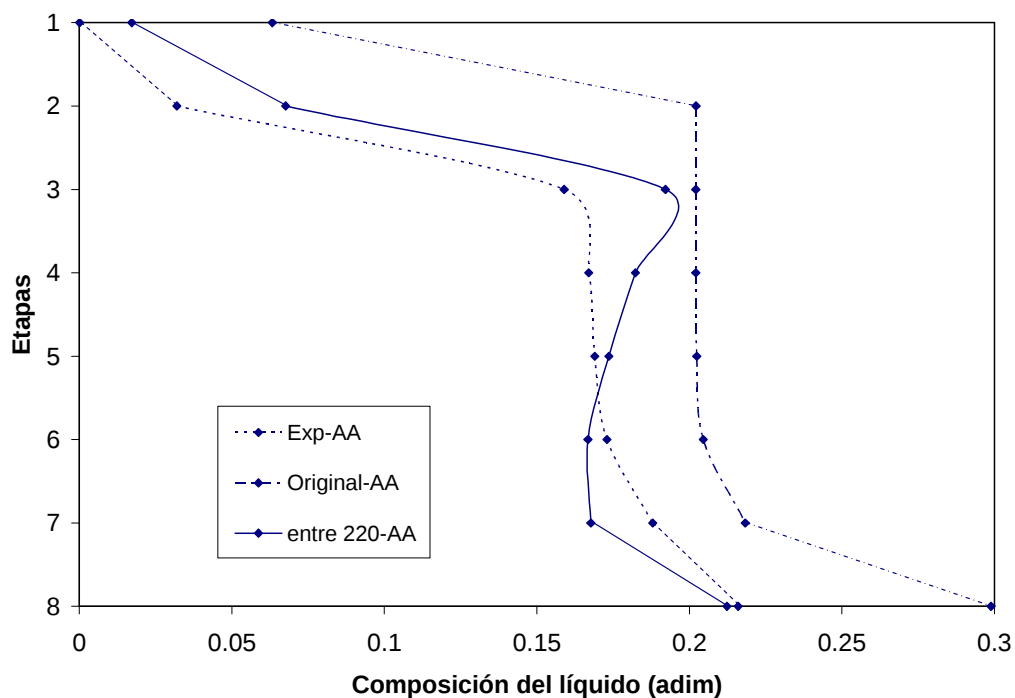
Debido a este comportamiento ambiguo, en el cual no existe una tendencia clara, se decidió analizar otro parámetro que permitiera ayudar a verificar que sucede con los resultados cuando se disminuye el flujo de alimentación. Este parámetro está constituido por la conversión obtenida en el proceso para los reactivos.

Los resultados de conversión de Ácido Acético y Etanol para estos casos se muestran a continuación:

Tabla 8. Conversión de los reactivos obtenida en el estudio de variación del flujo de alimentación.

Caso	Conversión (%)	
	AA	E
Experimental	31.21	70.90
Original	0.23	0.10
Entre 100	17.36	7.21
Entre 200	29.20	12.14
Entre 250	33.85	14.07
Entre 300	37.87	15.74
Entre 500	49.71	20.66
Por 500	0.03	0.001

Revisando los valores de conversión puede verse que la conversión del ácido acético cuando se divide el flujo entre 200 y 250 se encuentra entre los valores que corresponden a estos casos, por lo que para acercarse más a este valor de conversión, se realizó una simulación con un valor de 220 en vez de 200 ó 250 y se obtuvo la siguiente figura:

**Figura 37.** Composición del ácido acético resultado de dividir el flujo de alimentación entre 220.

Además en este caso los valores de conversión obtenidos son:

Tabla 9. Comparación de la conversión obtenida con el flujo de alimentación dividido entre 220 con la conversión experimental y la original.

Caso	Conversión (%)	
	AA	E
Experimental	31.21	70.90
Original	0.23	0.10
Entre 220	31.14	12.94

En la tabla puede corroborarse que la conversión del ácido acético en el caso en que se divide el flujo entre 220 se puede considerar igual a la conversión experimental, mientras que en la figura se observa que las composiciones en el tope y en el fondo se aproximan a las reportadas experimentalmente. Es por ello que para el resto de las simulaciones realizadas de aquí en adelante para este caso se tomará como flujo de alimentación, el flujo original dividido entre 220 (denominado **simulación base**).

Este flujo considerado en este análisis como óptimo igualmente difiere del que colocan Alejski y otros, (1988) (como se dijo al inicio 50 veces menor que el propuesto por Komatsu). Esta diferencia puede deberse a que el modelo hasta ahora empleado no considera la eficiencia de la torre de destilación (descrita en la sección II.3.1.1), y puede ser un indicio de la necesidad de su uso y del ajuste de su valor para lograr una mejor aproximación a los resultados.

En el caso en el que el flujo se aumentó en vez de disminuirlo, puede verse en la Figura 36, que las composiciones obtenidas son idénticas a la del caso original, pero como se corrobora en la Tabla 9, el hecho de incrementar notablemente el flujo de alimentación tiene un efecto negativo en la conversión alcanzada, ya que como la velocidad de reacción depende de las composiciones y estas no han cambiado, así como el volumen de reacción, la cantidad convertida es la misma que en caso original. Esta cantidad comparada con el nuevo flujo de líquido que atraviesa la torre,

da como resultado una cantidad mucho menor de conversión que para el flujo original.

Este hecho permite inferir que la reacción es independiente del volumen de reactor involucrado, ya que al cambiar el mismo se podrán obtener composiciones equivalentes a la originales mientras que la influencia sobre la conversión será la misma que en el caso de la variación de flujo. El efecto del cambio de volumen y su comparación con el cambio de flujo se pueden corroborar en la siguiente figura, donde se observa que en cuanto a composiciones obtenidas es exactamente igual multiplicar el flujo alimentado por 500 que dividir el volumen de reactor por esta cantidad. La conversión en ambos casos son prácticamente iguales, ya que para el caso en el que se divide el volumen se obtiene una conversión del ácido acético de 0.04% y del etanol de 0.002%, mientras que en el caso en que se multiplica el flujo la conversión de ácido acético es de 0.03% y la del etanol es 0.001%.

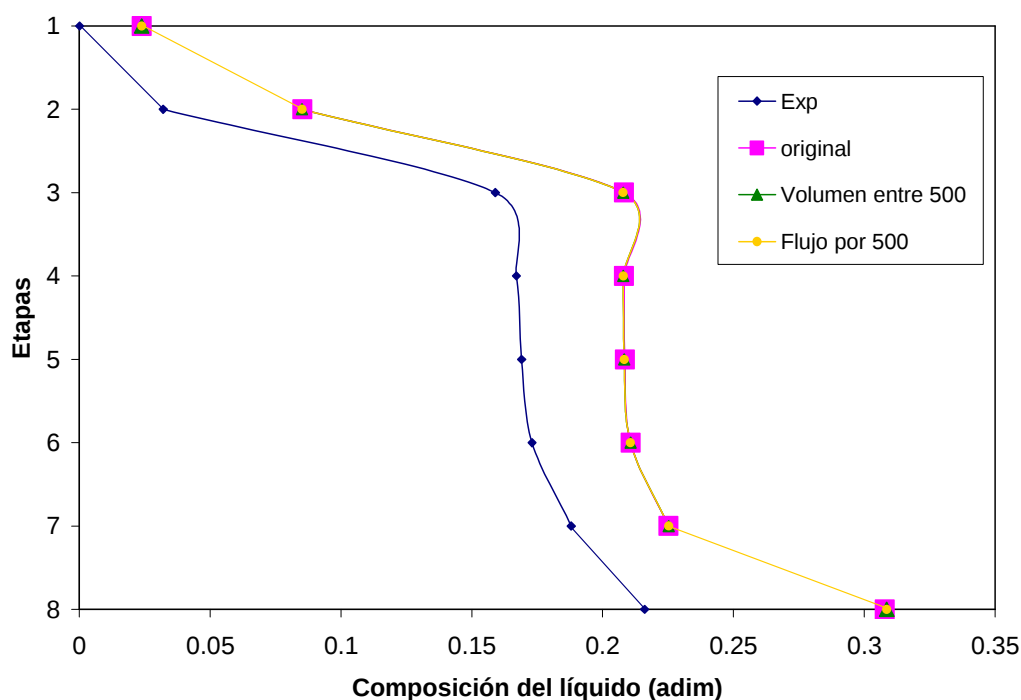


Figura 38. Comparación del perfil de composición del líquido para los casos de división de volumen de reacción y multiplicación del flujo de alimentación por el mismo factor.

IV.2.6. Análisis de la conversión obtenida

En cuanto a la diferencia en los datos de conversión, los datos obtenidos por la simulación con el software presentado arrojan al igual que en el caso de la simulación presentada por Alejski y otros (1988), resultados totalmente inversos a los mostrados por Komatsu (1977). Ya que Komatsu presenta valores en los cuales el ácido acético se convierte en menor proporción que el etanol, mientras que los datos presentados por Alejski y otros muestran que el etanol se convierte en mayor proporción frente al ácido acético.

Los valores de conversión calculados con los datos reportados por Alejski y otros (1988), se muestran en la siguiente tabla, junto con los obtenidos experimentalmente por Komatsu (1977), y los correspondientes a la simulación usando el software presentado en este trabajo (simulación base).

Tabla 10. Comparación de la conversión obtenida por el programa con los datos de Alejski y otros (1988).

Datos	Conversión (%)	
	AA	E
Experimental	31.21	70.90
Alejsky y otros (1988)	61.32	20.13
Simulación Base	31.14	12.94

A pesar de que los valores obtenidos con la simulación hecha con el programa presentado difieren de manera importante en los órdenes de magnitud con respecto a los valores de Alejski y otros (1988), se muestra que la tendencia presentada es la misma que en ese caso y totalmente opuesta a la presentada por Komatsu (1977), por lo que se vuelve a acotar que estos últimos datos podrían presentar importantes discrepancias con lo que debería suceder en la realidad.

Para corroborar que los datos experimentales asociados a la composición del líquido pueden estar presentando diferencias con los reales y por lo tanto influyendo en la conversión obtenida experimentalmente por Komatsu (1977), se revisó el balance de moles asociado a los reactantes para verificar que efectivamente estos cumplieran con dicha ecuación. Se estimó para el caso del ácido acético y del etanol, la cantidad de moles convertidos por reacción a partir de los datos de flujos y composiciones de salida de la torre. Los resultados comparados con los de la simulación base se muestran en la tabla a continuación.

Tabla 11. Moles convertidos calculados a partir de datos experimentales y a partir de la simulación del caso estudiado.

Caso estudiado	Moles alimentados (mol/s)	Moles obtenidos por el tope (mol/s)	Moles obtenidos por el fondo (mol/s)	Moles convertidos (mol/s)
Ácido Acético experimental	0.0555	0.0000	0.0382	0.0173
Etanol experimental	0.1335	0.0260	0.0682	0.0393
Ácido Acético simulado	2.522×10^{-4}	3.130×10^{-6}	1.698×10^{-4}	8.000×10^{-5}
Etanol simulado	6.068×10^{-4}	1.498×10^{-4}	3.770×10^{-4}	8.000×10^{-5}

Para que se pueda considerar que el balance de moles se está cumpliendo debe verificarse que los moles convertidos de ácido acético sean iguales a los moles convertidos de etanol, ya que ellos reaccionan uno a uno según los coeficientes estequiométricos de la reacción. Puede verse que los cálculos obtenidos para los datos experimentales muestran que efectivamente existen discrepancias entre los moles convertidos de ambos compuestos, por lo que queda corroborado que los datos experimentales obtenidos en ese estudio presentan errores que pudieran estar asociados al método de medición utilizados para las composiciones de los compuestos a la salida de la torre. Por lo tanto puede afirmarse que los resultados obtenidos por el simulador presentado si muestran una tendencia que corresponde con lo que debería suceder en la realidad.

Un cálculo adicional que se realizó para chequear si efectivamente la mezcla propuesta por Komatsu (1977) como alimentación a una torre de DR, corresponde a un proceso factible en la realidad, es el cálculo de la conversión de equilibrio que se obtendría si se alimentara la mezcla dada en un batch y se permitiera que la reacción alcanzara el equilibrio químico, ya que este valor comparado con la conversión que obtiene la torre debería ser menor para que fuera apropiado el uso de la torre de DR en este caso.

Por medio del desarrollo de las ecuaciones cinéticas que corresponden al cambio de moles por reacción y tomando la definición de la constante de equilibrio químico representada por la ecuación 16 expresada en función de las concentraciones, es posible despejar y calcular la conversión de equilibrio usando las concentraciones de alimentación a la torre. Este valor calculado puede verse en la siguiente tabla:

Tabla 12. Comparación de la conversión de equilibrio obtenida para un proceso batch con la obtenida experimentalmente en la torre de destilación reactiva

Conversión de equilibrio	Conversión obtenida experimentalmente
0.14%	31.21%

Como se esperaría este valor calculado es menor que el que se obtiene en la torre de DR, por lo que se puede decir que efectivamente éste es un proceso factible de llevar a cabo en una torre de DR a pesar de que los datos reportados presentan errores graves de medición y/o cálculo.

Otra simulación que se realizó con el fin de mejorar los resultados y verificar nuevas discrepancias es la siguiente, que engloban una última variable importante para el proceso:

- Condición de la alimentación (variación de temperatura y presión de alimentación, implícitamente variación de la condición de las fases presentes).

IV.2.7. Condición de alimentación

Para este estudio se utilizaron distintas condiciones de alimentación, desde líquido hasta vapor pasando por una mezcla de ambas fases. Estas diferentes condiciones se lograron modificando la temperatura del flujo de alimentación desde 345K hasta 400K a presión atmosférica. La primera simulación se realizó a 345K, temperatura donde la corriente de alimentación se encuentra en estado líquido a la presión de operación. En segundo lugar se simuló una corriente conformada por una mezcla 50% p/p líquido- 50% p/p vapor, tanto para éste como para el caso anterior se mantuvieron las condiciones originales de reflujo. Como tercer caso se seleccionó un vapor en su punto de rocío, para el cual fue necesario fijar un reflujo igual a 4,5 para evitar escasez de líquido en la torre. Como último caso propuesto, se seleccionó un vapor a 400K y un reflujo de 6 debido a las mismas razones antes expuestas. Los resultados de las composiciones de líquido simuladas correspondientes a estos casos y a la simulación base, así como a los datos experimentales se muestran en la Figura 39.

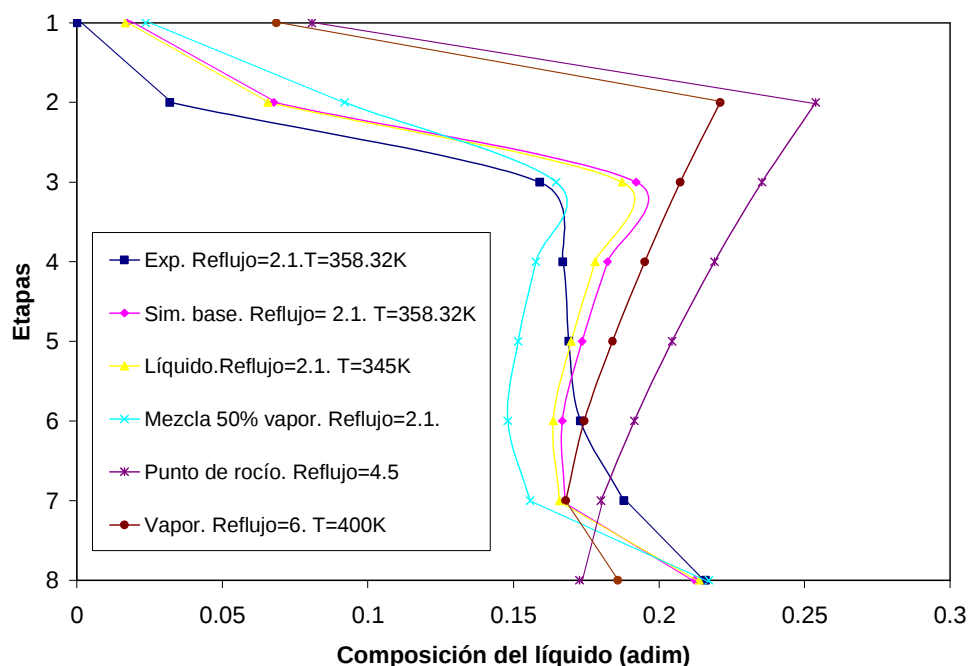


Figura 39. Comparación de la composición del ácido acético con las variaciones de condiciones de alimentación.

Estas simulaciones, no sólo tienen como objetivo verificar si es posible mejorar los resultados obtenidos anteriormente, sino también revisar si el software propuesto es capaz de aceptar para el caso condiciones de alimentación diferentes a la experimental.

En la Figura 39 se observa inicialmente que fue posible realizar las simulaciones y obtener resultados acordes con el caso estudiado para las condiciones propuestas. Además puede verse que como era de esperarse al intentar reproducir los datos considerados fiables (composiciones de los extremos de la torre), los resultados que tienen mayor desviación con respecto a los datos experimentales corresponden a los obtenidos con la alimentación en fase vapor. Igualmente los resultados de la mezcla líquido-vapor también se desvían en mayor proporción que los correspondientes al líquido, tanto el líquido en su punto de burbuja como el subenfriado). En el caso de estos dos últimos, con respecto a los datos del tope y fondo, ambos reproducen similarmente los mismos, ya que para el resto, no se puede establecer cuál de los dos representa mejor el fenómeno en las etapas intermedias. Adicionalmente a las composiciones pueden revisarse las conversiones obtenidas para cada uno de los casos anteriores, estas se encuentran reportadas en la Tabla 13.

Tabla 13. Conversiones resultantes del estudio de variación de la condición de alimentación.

Condición del flujo	Conversión (%)	
	AA	E
Experimental	31.21	70.90
Simulación base	31.14	12.94
Líquido	30.69	12.75
Mezcla 50%vapor	29.13	12.11
Punto de rocío	39.18	16.28
Vapor	35.87	14.91

Los resultados muestran que efectivamente la condición (en cuanto a conversión de AA) que más se asemeja a la experimental es la usada para la simulación base representada por una alimentación como líquido en su punto de burbuja.

Para completar estos resultados presentados, se realizaron algunas de las simulaciones presentadas en la bibliografía con el fin de verificar que se obtenían tendencias semejantes entre estos y los obtenidos usando el simulador propuesto. Estas simulaciones se presentan en el anexo 3.

CAPÍTULO V

ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD Y PROPUESTAS

V.1. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

Una vez validado el software propuesto, se planteó como objetivo adicional realizar un análisis de sensibilidad de los parámetros involucrados, con dos fines: el primero proponer otras formas de simular que teóricamente pudieran mejorar los resultados (por ejemplo, emplear otro modelo termodinámico) las cuales se expondrán en la próxima sección, y el segundo ejemplificar las posibilidades didácticas del proceso estudiado y del software diseñado.

El análisis se realizó a partir de tres aspectos involucrados en el modelo: el primero, el aspecto termodinámico a partir del modelaje del cálculo del equilibrio de fases presente; el segundo aspecto relacionado con la necesidad del uso de eficiencia de platos, ya que como establece la teoría la corrección del comportamiento ideal con respecto al comportamiento real se realiza a través del uso de este parámetro (ver sección II.3.1.1); por último el tercer aspecto corresponde a la velocidad de reacción y como la magnitud de ésta influye en los resultados obtenidos. A continuación se presenta cada uno de los análisis propuestos.

V.1.1. Análisis de la influencia de la constante K en la simulación

Debido a que la bibliografía (Suzuki y otros, 1970), (Komatsu y Holland, 1977), (Izarraraz y otros, 1980) establece que el comportamiento de la fase líquida de este sistema difiere altamente del comportamiento ideal, se puede prever que el

cálculo de la constante de equilibrio debe realizarse con la mayor precisión posible para poder simular correctamente los resultados.

Para revisar como puede influir el valor de esta constante en los resultados obtenidos, se realizaron 4 simulaciones, en las cuales se multiplicó el valor de dicha constante por factores entre 0.5 y 3. Los resultados de estas simulaciones para la composición del ácido acético (reactivo) y la del acetato de etilo (producto) en la fase líquida se muestran a continuación, comparados con la simulación base (Figura 40 y Figura 41).

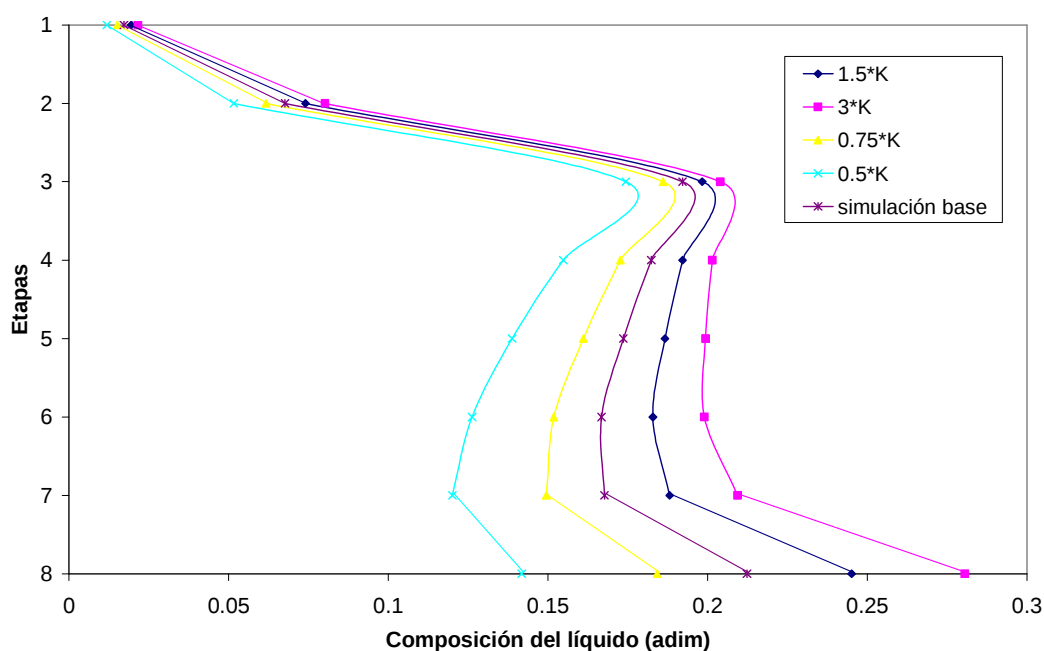


Figura 40. Influencia del valor de la constante de equilibrio de fases sobre la composición del ácido acético en la fase líquida.

En ambas figuras (Figura 40 y Figura 41), puede observarse que al multiplicar el valor de la constante K , las composiciones obtenidas en la simulación son claramente diferentes, lo que permite establecer que mejorando el cálculo de su valor podrían obtenerse mejores resultados comparados con los obtenidos simplemente con el modelo ideal para ambas fases (simulación base).

Desde el punto de vista didáctico al ser el valor de la constante K inversamente proporcional a la composición en la fase líquida, se espera que al

aumentar el valor de K disminuya la cantidad de reactivo en esta fase si sólo ocurriera el cambio de fase. Pero como puede verse en la Figura 40, el resultado en las simulaciones es inverso, mientras más se incrementa K con respecto al valor original más se incrementa la cantidad de reactivo en la fase líquida.

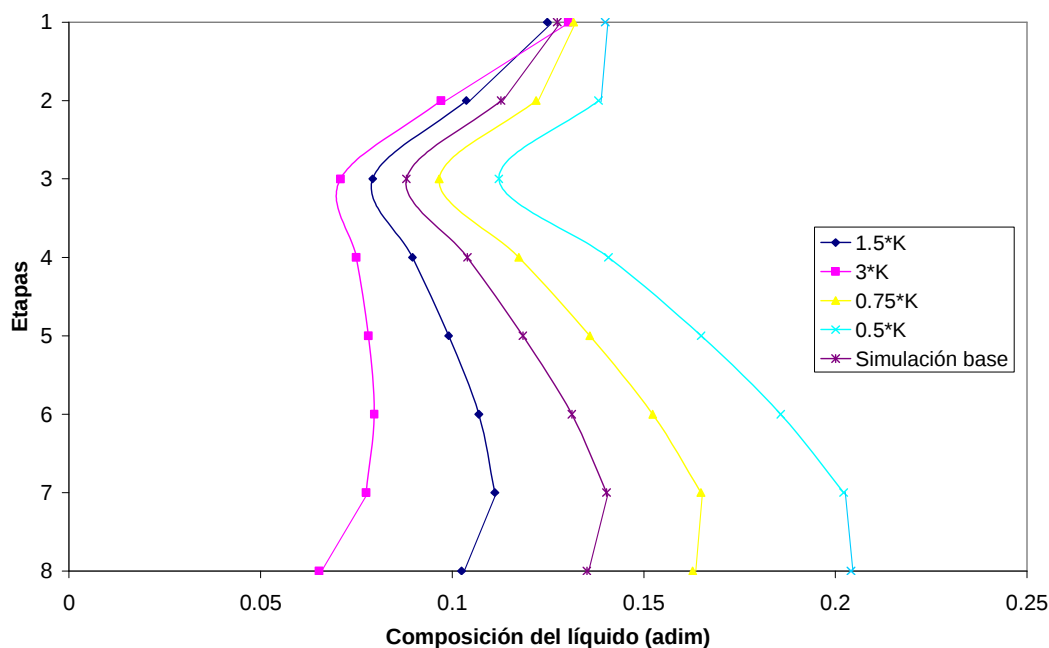


Figura 41. Influencia del valor de la constante de equilibrio de fases sobre la composición del acetato de etilo en la fase líquida.

Como se aclaró, lo que se observa en las Figura 40 y Figura 41 no corresponde con lo que ocurre en una destilación convencional. En este caso (destilación reactiva), la presencia de la reacción hace que el efecto de incremento de la concentración del reactivo al disminuir el valor de K , se traduzca en un incremento en la velocidad de la reacción que se lleva a cabo en esta fase, conduciendo a una disminución en la concentración restante del reactivo presente en la etapa debido al consumo del mismo.

Cuando se aumenta K , entonces la concentración de reactivo disminuye instantáneamente en la etapa para dar paso a un incremento de la reacción inversa que permite obtener a los reactivos principales (ácido acético y etanol) y su correspondiente aumento neto de concentración. Este comportamiento también se observa al revisar los resultados correspondientes al etanol.

En la Figura 41, puede observarse que para los productos ocurre lo contrario, correspondiendo a que ambos comportamientos reactivos-productos deben ser complementarios para lograr el efecto neto de la reacción-destilación.

Como resultado del análisis, se observa que efectivamente el cálculo adecuado de la constante de equilibrio físico puede implicar una mejora en la simulación del proceso estudiado, por lo cual se establece la necesidad de buscar nuevas formas para obtenerla. Las propuestas asociadas a este punto se encuentran en la sección V.2.1.

V.1.2. Análisis de la influencia de la eficiencia de destilación en la simulación

Debido a las diferencias encontradas en el análisis del flujo de alimentación utilizado, discutidas en la sección IV.2.5, que podrían implicar la necesidad del empleo de una eficiencia asociada a la destilación, se realizaron 4 simulaciones variando el número de etapas que contiene la torre original, con el fin de ilustrar que podrían mejorarse los resultados ajustando el número de etapas ideales a las cuales corresponden los platos reales del experimento analizado.

El número de etapas empleadas en las simulaciones fueron 7, 8 y 10 (adicionales al rehervidor y al condensador), ya que originalmente en la realidad son 6 platos (más rehervidor y condensador), y la definición de eficiencia implica que idealmente se necesita un número mayor de etapas en comparación con los platos reales para modelarlos. De todas maneras se hizo una simulación usando 5 etapas ya que según fue comentado en la sección II.3.1.1, la eficiencia para este tipo de proceso puede tener valores que no corresponden con el rango 0-1 usual de la destilación convencional.

Los resultados de las simulaciones con respecto a la composición de ácido acético en la fase líquida, se presentan en las siguientes figuras, así como una comparación con la torre usando 6 platos (simulación base) y los datos experimentales.

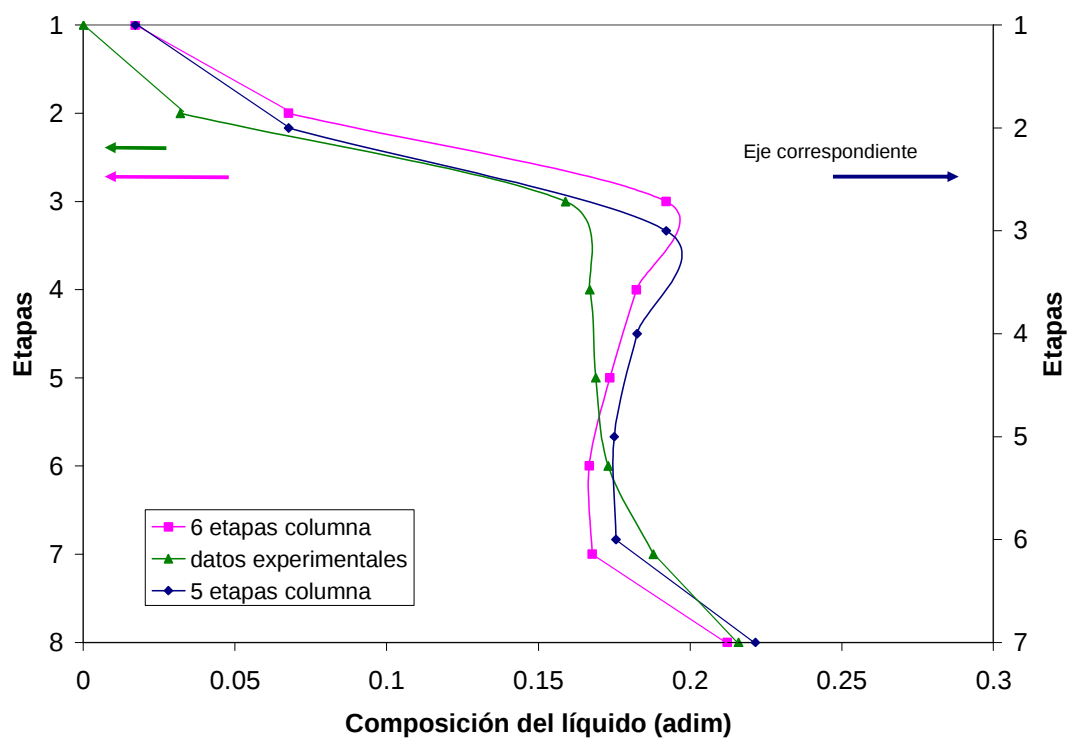


Figura 42. Composición de ácido acético en la fase líquida para una columna de 5 etapas.

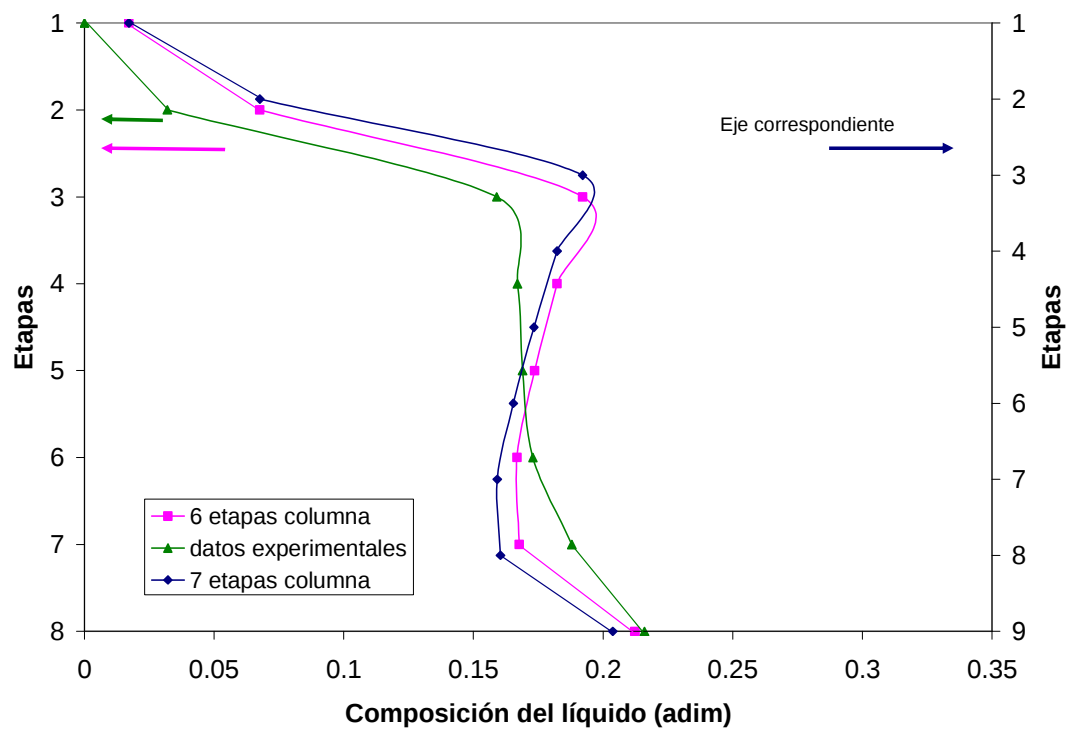


Figura 43. Composición de ácido acético en la fase líquida para una columna de 7 etapas.

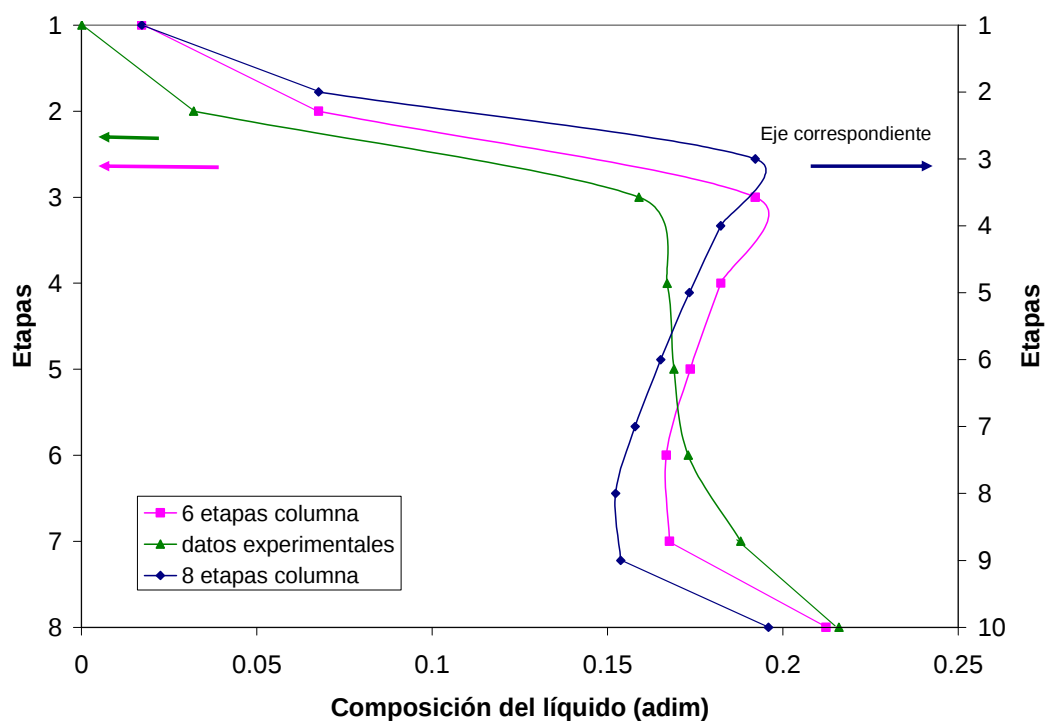


Figura 44. Composición de ácido acético en la fase líquida para una columna de 8 etapas.

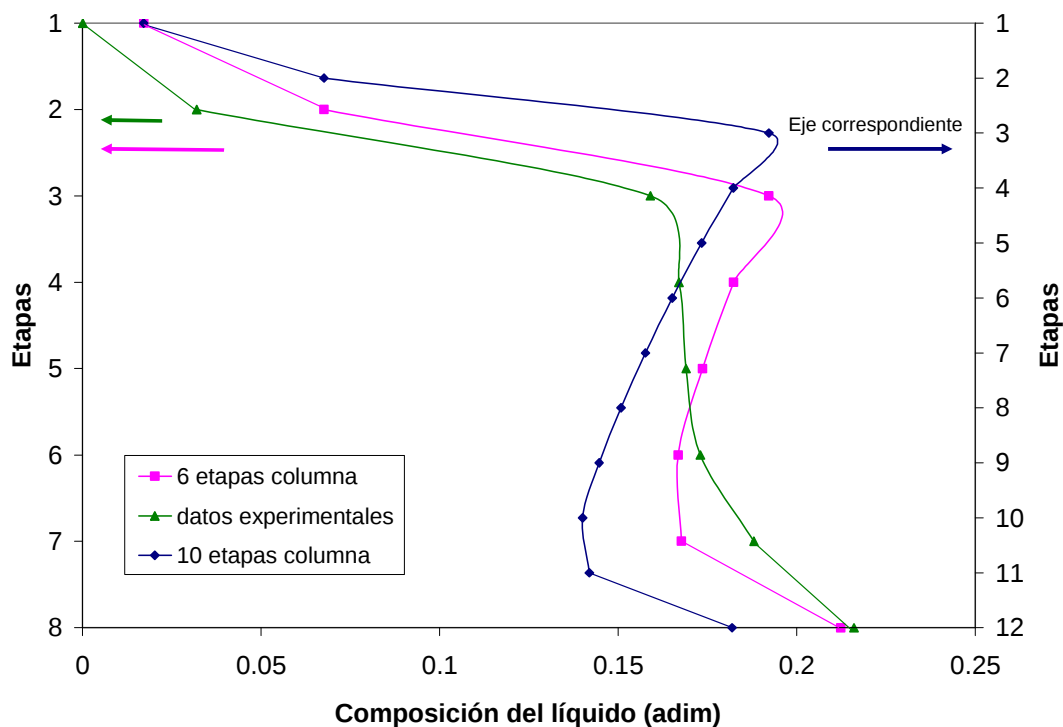


Figura 45. Composición de ácido acético en la fase líquida para una columna de 10 etapas.

Puede observarse en los resultados mostrados en las figuras anteriores (de la Figura 42 a la Figura 45), que efectivamente al variar el número de etapas con las que se modelan la torre, los resultados obtenidos son diferentes.

Si se comparan los resultados de las nuevas simulaciones con los correspondientes a la simulación base (6 etapas dentro de la columna) y ambos con los experimentales, se tienen dos comportamientos diferentes, para el modelaje con 5 etapas (Figura 42) la nueva curva identificada con el color azul (menos etapas que las experimentales) se acerca más a la curva experimental (curva verde) en las etapas por encima de la alimentación y por debajo de la etapa 6 que en la simulación base (curva rosada); mientras que para el resto de los casos (Figura 43, Figura 44 y Figura 45), la nueva curva (azul) (mas etapas que las experimentales) se acerca más a los datos experimentales (verde) sólo entre la etapa de alimentación y la etapa 6.

Este resultado muestra claramente dos cosas; la primera, que debe existir un factor de corrección (llamado eficiencia del plato) que ajuste los resultados para aproximarlos más a los datos experimentales; y la segunda, que este factor no es necesariamente igual para todas las etapas de la torre (como fue sugerido por Taylor y Krishna (1993), ver sección II.3.1.1), por lo que probablemente para mejorar los resultados en este caso, debido al comportamiento presentado, sea necesario trabajar con eficiencia por secciones de la columna y no por eficiencia para toda la columna.

En base a este análisis se establece como opción para mejorar los resultados la implementación de la eficiencia ya sea de la torre o por etapas o secciones de la misma. Los resultados de esta propuesta se muestran en la V.2.2.

V.1.3. Análisis de la influencia de la velocidad de reacción en la simulación

Para revisar la influencia de la velocidad de reacción sobre los resultados de la simulación, se propusieron dos tipos de análisis: el primero, revisando que sucedía si se modificaba la magnitud de la velocidad de reacción global del proceso, para ello se

multiplicó dicha velocidad por 7 factores diferentes (desde 0 hasta 1000) pasando por valores menores a la unidad (0, 1/1000, 1/100 y 1/10) y luego por algunos mayores a la unidad (10, 100 y 1000) y para estudiar su influencia sobre la composición en la fase líquida del ácido acético (Figura 46); como segundo análisis, se realizaron 6 simulaciones para revisar el efecto de la variación de la magnitud de la velocidad de la reacción inversa sobre el proceso, para ello se multiplicó el término de velocidad de reacción correspondiente a la reacción inversa por factores menores a la unidad (0, 0.5) y por factores mayores a la unidad (2, 10, 100 y 1000). Además se analizó la influencia de estos resultados sobre la constante de equilibrio de reacción química.

Los resultados del primer análisis para el caso de la composición en el líquido del ácido acético se muestran en la Figura 49.

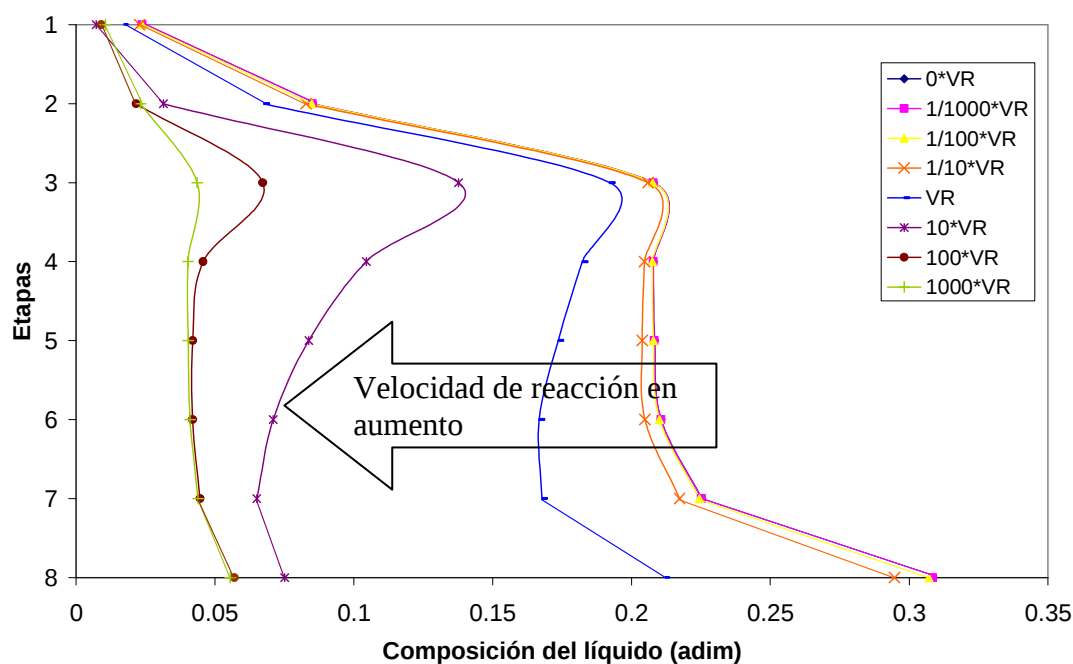


Figura 46. Estudio de la influencia de la magnitud de la velocidad global de reacción sobre la composición en la fase líquida del ácido acético.

Se puede observar en la Figura 46, que, como era de esperarse, existen diferencias claras al modificar la magnitud de la velocidad de reacción global. Al aumentar la velocidad de reacción (dirección de la flecha), la composición de ácido

acético en cada plato disminuye notablemente, debido a que éste se consume en la misma proporción en que se incrementa la velocidad de reacción.

Puede verse que en los casos en que la velocidad de reacción se multiplica por un factor cercano a cero ($1/1000$ y $1/100$) o cero, las curvas correspondientes se superponen lo que da como resultado que el comportamiento de la torre siga siendo semejante al de una destilación convencional debido a lo pequeño de la magnitud del término de reacción. Este comportamiento es semejante cuando se incrementa la velocidad en un factor por encima de 100. Al incrementar el factor (más o menos en el orden de $1/10$), ya se comienzan a presentar diferencias en la composición del plato, lo que se traduce en que la magnitud de la reacción comienza a ser importante para el proceso estudiado.

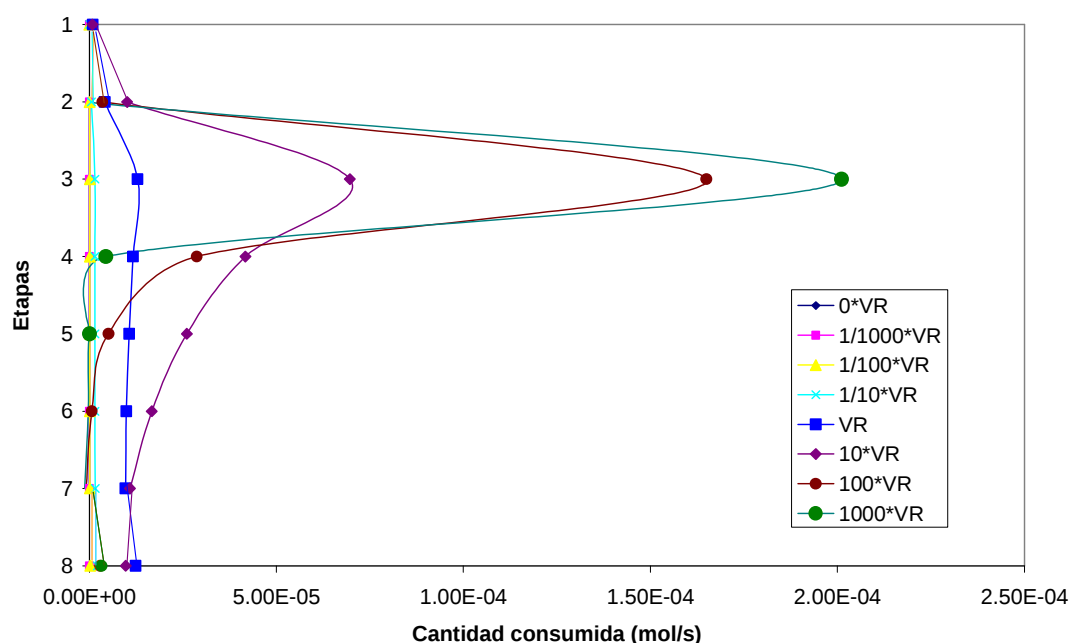


Figura 47. Cantidad consumida de ácido acético obtenida para los casos del análisis de la influencia de la velocidad de reacción en el proceso.

Para factores mayores a la unidad suceden dos cosas interesantes: la primera, es que existe una diferencia notable de composición entre el plato de alimentación y el resto de la torre; la segunda, es que a medida que se multiplica la magnitud de la velocidad de reacción por un número mayor, el perfil de composición se vuelve

prácticamente vertical (incluyendo la zona de la alimentación) lo que sugiere que la magnitud de la velocidad es tal que la convierte en una reacción casi instantánea en la zona cercana a la alimentación, esto puede corroborarse revisando el perfil de consumo del reactivo dentro de la torre que puede verse en la Figura 47.

También puede verse en la Figura 47 que en todos los casos en que la velocidad global de reacción es de magnitud importante (de 1 a 1000 VR), la velocidad de reacción en la etapa de alimentación se incrementa notablemente con respecto al resto de la torre, en cambio en los casos en que la magnitud es pequeña (de 0 a 1/100 VR) los cambios en la cantidad consumida se vuelven poco significativos a lo largo de la torre (Figura 48).

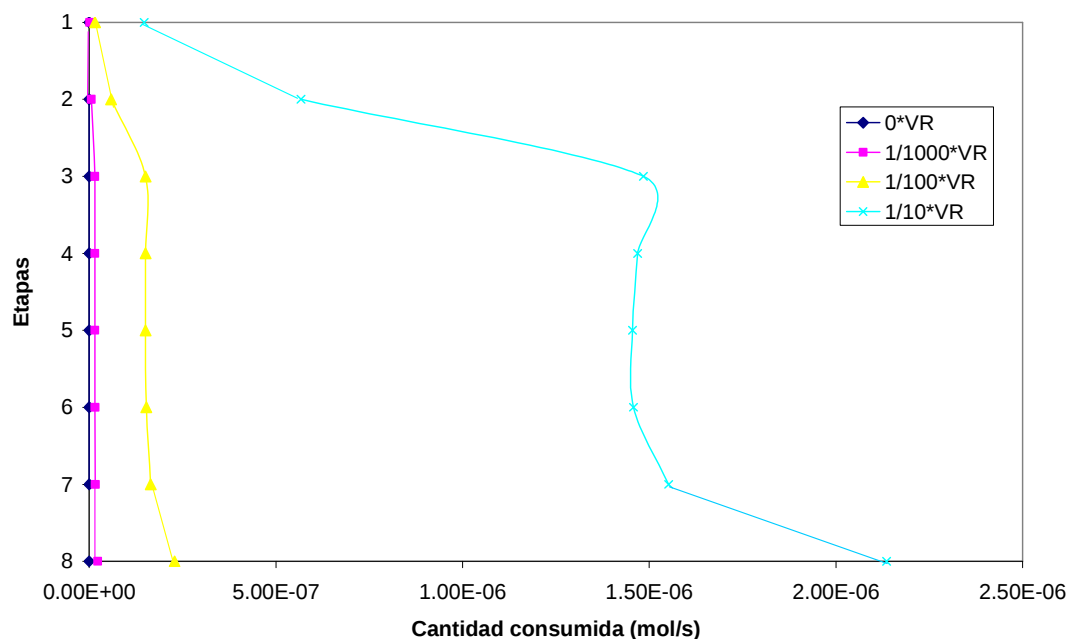


Figura 48. Cantidad consumida de ácido acético obtenida para los casos del análisis de la influencia de la velocidad de reacción en el proceso para factores por debajo de 1/10.

Desde el punto de vista del equilibrio químico, al multiplicar tanto la velocidad de reacción directa como la inversa por el mismo número, se obtiene que la constante de equilibrio no varía dentro del rango estudiado. Pero puede observarse en la figura que justamente el comportamiento antes descrito en el cual el valor de la composición se mantiene prácticamente constante luego del plato de alimentación

para factores de velocidad por encima de 100 y que da como resultado valores idénticos para las dos curvas (100 y 1000 veces la velocidad de reacción), corresponde a que se ha alcanzado el equilibrio químico en esta zona de la columna. Esto puede corroborarse en la Figura 47 en donde se observa que el consumo total del reactante se vuelve constante para estos valores de velocidad. Este comportamiento también se presenta cuando se multiplica la velocidad global de reacción por factores por debajo de 1/100. Todos los casos intermedios corresponden a operaciones alejadas del equilibrio químico de la reacción.

El otro caso analizado corresponde a la influencia de la velocidad de reacción inversa sobre el proceso, cuyo resultado puede observarse en la Figura 49.

Los casos analizados fueron los siguientes: sólo la reacción directa (reacción irreversible), múltiplos de la reacción inversa desde 0.5 hasta 1000 y la velocidad de reacción original (reacción completa). En la Figura 49 puede verse que la magnitud de la reacción inversa es prácticamente despreciable frente a la directa, ya que sólo al multiplicar por factores mayores a 10 aproximadamente comienzan a notarse diferencias importantes entre ambas curvas.

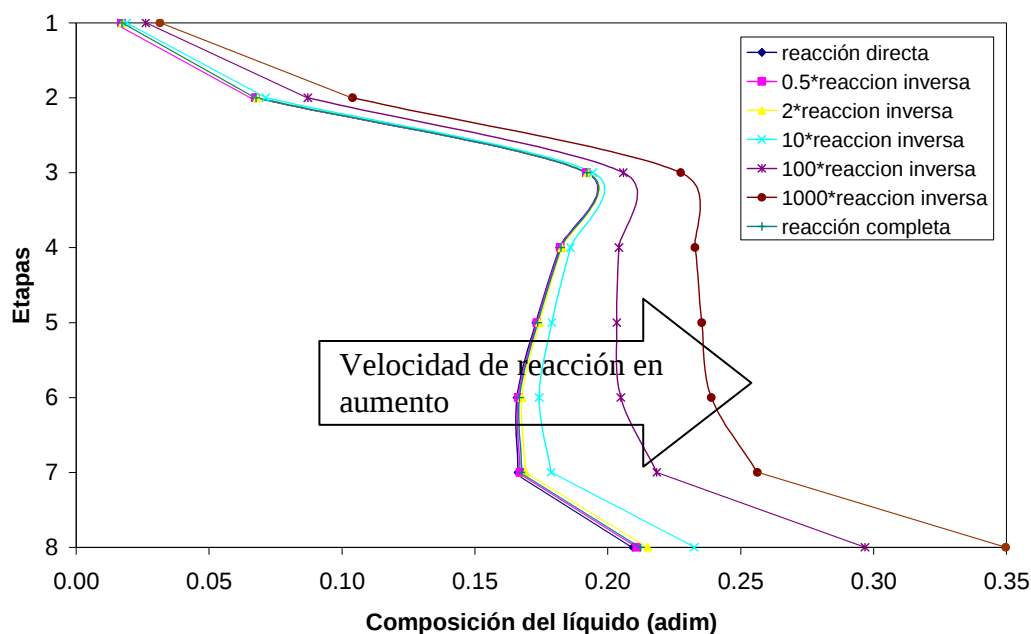


Figura 49. Estudio de la influencia de la magnitud de la velocidad de reacción de la reacción inversa sobre la composición en la fase líquida del ácido acético.

También puede apreciarse, que a medida que se incrementa la velocidad de reacción inversa, la composición del ácido acético también se incrementa con respecto al caso en que se considera sólo la reacción directa; ya que justamente la reacción inversa implica la producción de dicho compuesto en la etapa.

Desde el punto de vista de la constante de equilibrio, al modificar la magnitud de la reacción inversa se está modificando el valor de dicha constante. Un incremento de la magnitud de la velocidad de reacción inversa implica una disminución del valor de la constante de equilibrio y viceversa, por lo tanto es lógico el comportamiento discutido anteriormente en el cual con el aumento de la magnitud de la velocidad inversa se incrementa la composición de los reactantes en la mezcla de reacción.

V.2.PROPUUESTAS ASOCIADAS A LOS RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

V.2.1. Propuestas de modelos termodinámicos para el cálculo del equilibrio de fases

Como evidenciaron los resultados mostrados en la sección V.1.1, la necesidad de calcular apropiadamente el valor de la constante K asociada al equilibrio físico se refleja en una mejoría en la aproximación de los resultados obtenidos en la simulación de la destilación reactiva. Para ello, se propone la incorporación al software de algunos modelos que permiten estimar las variables asociadas tanto a la fase líquida como vapor del equilibrio físico, específicamente el coeficiente de actividad y el coeficiente de fugacidad, respectivamente.

Los modelos propuestos para la fase líquida son: Margules doble sufijo ajustado como polinomio (tomado de Suzuki y otros (1970)) y Wilson (tomado de Barbosa y Doherty (1988)).

En el caso de la fase vapor, se codificaron los modelos de Soave-Redlich-Kwong (SRK) y Peng-Robinson (PR).

Los resultados obtenidos de la composición del ácido acético en la fase líquida al simular el caso presentado con los modelos propuestos para dicha fase, así como su comparación con los obtenidos con el modelo ideal (simulación base) y con los datos experimentales, se muestran en la Figura 50.

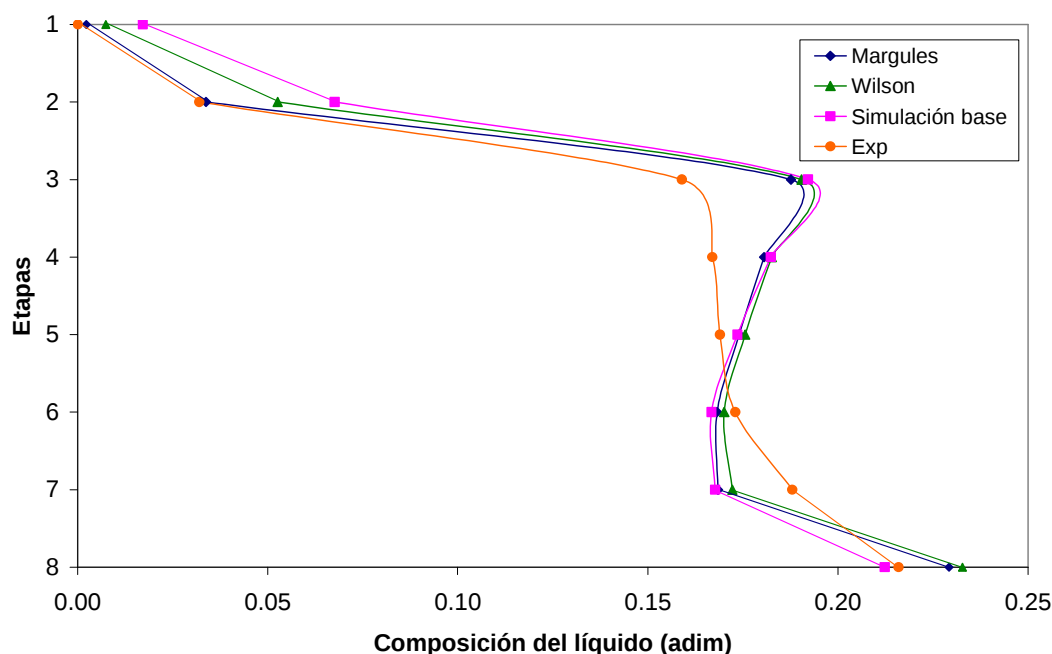


Figura 50. Comparación de la composición del ácido acético en la fase líquida obtenida por los modelos termodinámicos propuestos (Margules y Wilson) con el modelo ideal y los obtenidos experimentalmente.

En la figura anterior puede observarse que los resultados obtenidos por los tres modelos siguen la misma tendencia y que en casi todo el intervalo el modelo de Margules permite un mejor ajuste que los otros dos modelos, seguido por el modelo de Wilson.

Esto puede deberse a que los resultados mostrados en la predicción de los datos de equilibrio del estudio realizado por Suzuki y otros (1970), arrojan errores menores a 1.5% para el modelo de Margules, mientras que para Wilson tienen errores de hasta 5%, lo que demuestra que el primero, estaría modelando con mayor exactitud el equilibrio presente dando como resultado que la simulación se aproxime más a lo que sucede en la realidad.

En el caso de la fase vapor, sólo se compararon los dos nuevos modelos con el caso ideal, ya que no se poseían resultados experimentales referentes a esta fase. Los resultados de los tres modelos se muestran en la Figura 51.

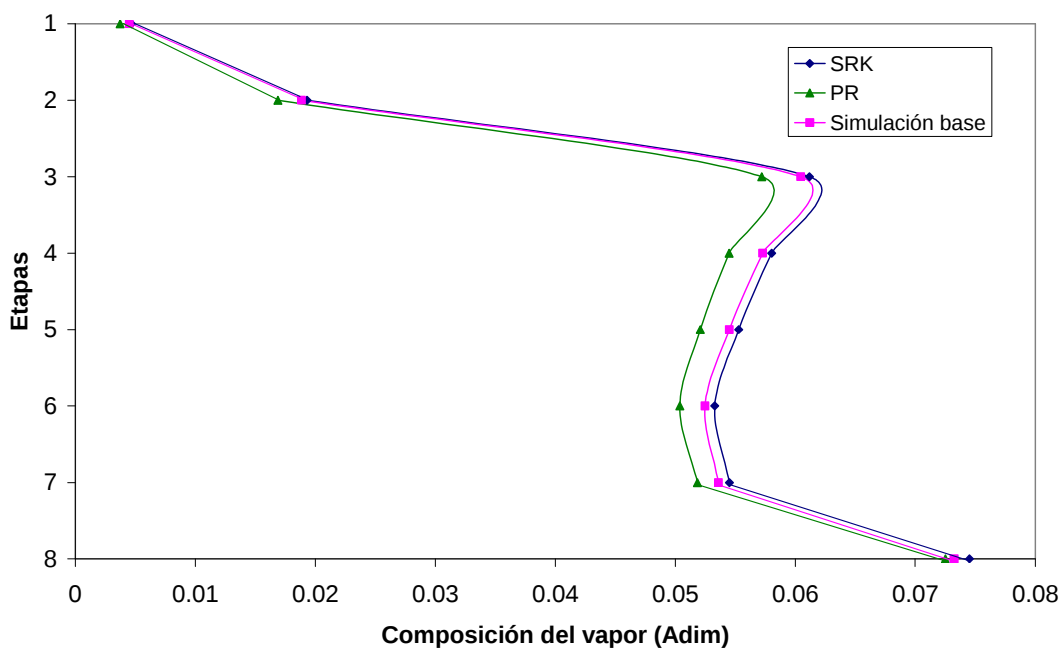


Figura 51. Comparación de las composiciones de la fase vapor de ácido acético obtenidas por los tres modelos propuestos.

En este caso se observa que existen diferencias evidentes entre el modelaje usando los modelos propuestos, sobre todo para el caso de la ecuación de PR. Estas diferencias se deben a la naturaleza y a las consideraciones en las que se basa cada modelo que dependen principalmente del tipo de compuesto presente en las mezclas que conforman la corriente de fluido dentro del sistema.

El modelo de gas ideal, sólo considera la fase gaseosa bajo las condiciones en las cuales el gas se puede considerar ideal, por supuesto esto sólo es válido para un rango de presiones muy estrecho en la mayoría de las sustancias conocidas. Sin embargo, las restantes ecuaciones mejoran el modelaje de dicha fase en un rango mayor que la ecuación ideal, pero ambas por igual tienen problemas en el modelaje de sustancias polares o afines (Rodríguez, sin fecha).

Debido entonces a que los resultados obtenidos con SRK y el modelo ideal se asemejan mucho más que los de estos con PR, es de preveer, que a pesar de que no se poseen datos experimentales para comparar los resultados de la fase, que la ecuación de PR sea la mejor en la simulación debido a las consideraciones presentadas.

V.2.2. Propuesta del uso de la eficiencia en la destilación

Para el desarrollo de esta propuesta, se inició con la implementación del concepto de eficiencia como una medición de la desviación con respecto al equilibrio de fases dentro del código del software. Luego de verificar la convergencia de la simulación con el cambio propuesto (para lo cual se realizó la simulación con eficiencia igual a 1), se realizaron 3 simulaciones adicionales. El objeto de las mismas era estudiar como se comportaba la columna al modificar el valor de la eficiencia de todos los platos que la conforman. Se propone este tipo de estudio, ya que los resultados encontrados en la bibliografía (Lee y Dudukovik (1998), Higler (1999), entre otros) sobre la utilización de este concepto sólo se basan en la estimación de la misma a partir de los resultados obtenidos para el caso aplicando el modelo fuera del equilibrio.

Para las dichas simulaciones se asignaron los siguientes valores a la eficiencia: 0.75, 0.5 y 0.25. Los resultados de la composición del ácido acético en la fase líquida para estas simulaciones se muestran en la Figura 52. El estudio se realizó únicamente para el ácido acético, a pesar de que la bibliografía (Lee y Dudukovik (1998), Higler (1999), entre otros) muestra que el parámetro estudiado puede variar notablemente con el compuesto estudiado, debido a que sólo quería ilustrarse como el mismo puede utilizarse para simular el proceso de destilación reactiva.

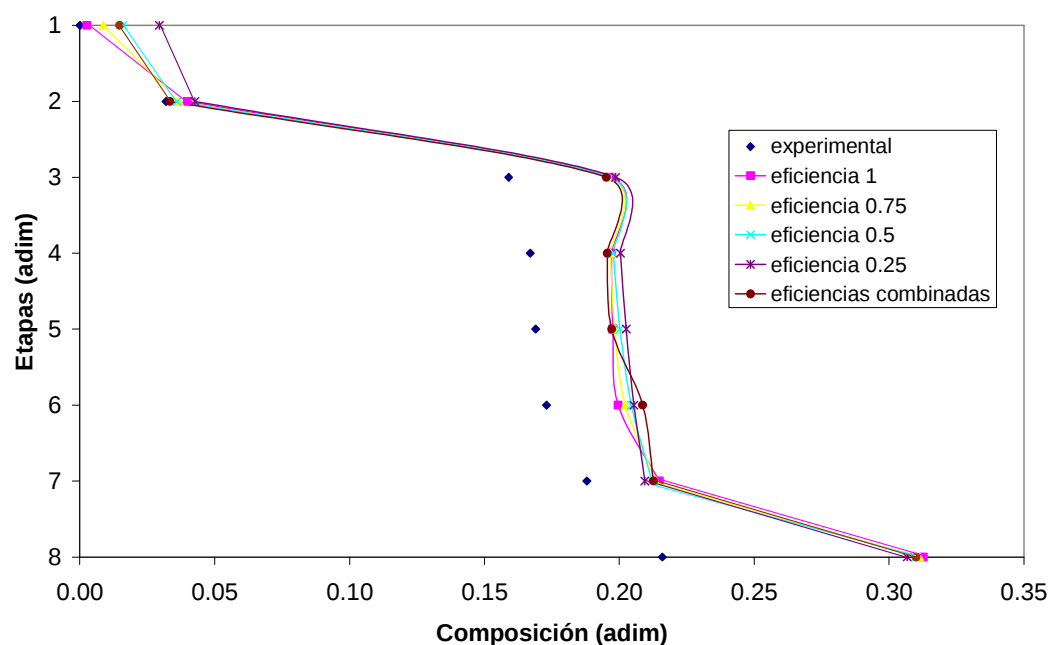


Figura 52. Influencia de la eficiencia sobre la composición del ácido acético en la fase líquida.

Adicionalmente para facilitar el análisis se calcularon los porcentajes de desviación de la composición con respecto a los datos experimentales. Estos valores se muestran en la Tabla 14. A pesar de que el rehornador y el condensador se mantienen como etapas ideales (es decir su eficiencia siempre es 1), se colocaron los valores con el fin de complementar la discusión presente.

Tanto en la figura como en la tabla, puede observarse que para cada etapa el mínimo porcentaje se obtiene a eficiencias diferentes, por ejemplo para la etapa 2 (plato 1 de la torre) el mínimo se obtiene para una eficiencia igual a 0.5, mientras que para la etapa 3 (plato 2) el mínimo para las simulaciones originales (1, 0.75, 0.5 y 0.25) se obtiene para una eficiencia de 0.75. Puede observarse claramente además, que para las etapas 5 y 6 el mínimo corresponde a eficiencia 1, para la etapa 7 el mínimo es 0.25; pero para las etapas 2, 3 y 4 el mínimo está en eficiencias intermedias entre 0.75 y 0.5. Es por ello que para completar el estudio se realizaron simulaciones de eficiencias intermedias: 0.85, 0.65 y 0.35. Los resultados también se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Porcentajes de desviación de la composición del ácido acético en el estudio de la influencia de la eficiencia de los platos.

Etapa	Eficiencia							
	1	0.85	0.75	0.65	0.5	0.35	0.25	Combinada
1	2542	6172	8638	11234	15824	22533	29411	14612
2	24.7	18.9	15.4	12.9	12.8	20.9	33.4	4.4
3	23.7	23.5	23.3	23.3	23.5	24.2	24.9	22.7
4	18.0	17.8	17.8	18.0	18.5	19.3	20.0	17.1
5	16.9	17.0	17.3	17.7	18.5	19.4	19.9	16.7
6	15.4	16.3	16.9	17.4	18.2	18.7	18.8	20.6
7	14.3	13.9	13.6	13.4	12.8	12.1	11.4	13.1
8	44.8	44.4	44.2	43.9	43.4	42.7	42.0	43.5

En el caso de la etapa 2 el mínimo siguió estando en 0.5, mientras que para la etapa 3 el mínimo pasó a ser 0.65 y el de la etapa 4 siguió estando en 0.75. Todavía los porcentajes de desviación son importantes (mayores al 12%) pero puede observarse que si se sigue modificando la eficiencia en esas etapas buscando un mínimo llegará a encontrarse un valor más apropiado.

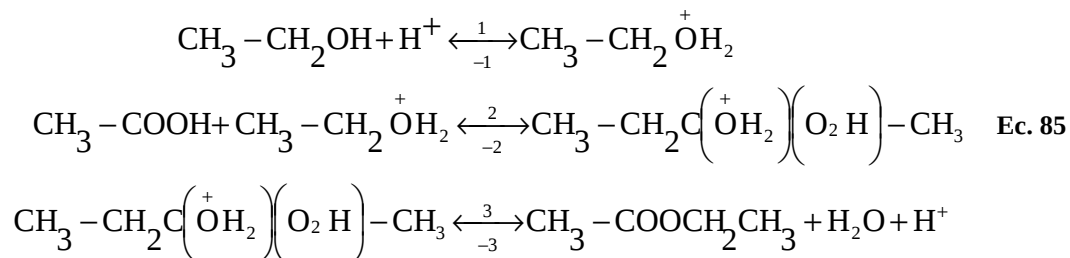
En el caso de la etapa 5, las desviaciones tienen magnitudes bien importantes debido a que el dato experimental tiene un valor cercano a cero, y es por ello que aunque el valor exacto de la diferencia neta para el caso ideal (eficiencia igual a 1) es 2.5×10^{-3} , puede considerarse que el modelaje usando el caso ideal para la misma puede considerarse apropiado.

Para las etapas 6 y 7, la eficiencia debe ser menor a 0.25, en estos casos se realizaron simulaciones para valores de 0.15 y 0.05 y se obtienen porcentajes iguales a 18.505 y 17.794 para la etapa 6, y 10.389 y 8.979 para la etapa 7 respectivamente. Esto significa que para los datos dados la eficiencia debe tender a cero lo cual no resulta lógico, y puede justificarse en el hecho de que en el caso del rehervidor como puede observarse en la Tabla 14 la eficiencia también tiende a cero, tendencia que suma errores importantes en los cálculos asociados a las etapas anteriores debido a la desviación importante del valor de eficiencia 1 (ideal) que se le asigna a dicha etapa.

Este análisis podría desarrollarse igualmente para cada uno de los restantes compuestos presentes en el proceso estudiado.

V.2.3. Propuesta de modelos cinéticos para la reacción estudiada

Para proponer un modelo cinético, adecuado para la reacción química estudiada, se realizó una búsqueda en la bibliografía sobre el tipo de mecanismo de reacción típico de la esterificación. La reacción representada por la Ec. 75, es catalizada por centros ácidos suministrados por la ionización del ácido acético, además es reversible y está limitada por el equilibrio, tiene lugar como ya se dijo en un medio homogéneo y los centros activos necesarios son suministrados por el mismo ácido acético. El mecanismo encontrado (March, 1992) y propuesto para este trabajo es el siguiente:



Si se designa con el alcohol con las siglas OL, el ácido acético con AC, el acetato de etilo con AE, el agua con W y los centros activos con X, el mecanismo propuesto queda de la siguiente forma:



Que representa una secuencia lineal cerrada donde X_1 representa el centro activo suministrado por la disociación del ácido acético, cuya reacción es:



La cual normalmente alcanza el equilibrio muy rápidamente. Para obtener la expresión de velocidad para este sistema se hizo uso de la metodología propuesta por (Christiansen, 1953) que fue descrita en la sección II.2.4.6 de las bases teóricas. La expresión cinética inicial tiene la forma:

$$r = [X_1] \frac{\Delta}{M_1} = [X_1] \frac{a_1 a_2 a_3 - a_{-1} a_{-2} a_{-3}}{a_2 a_3 + a_{-1} a_3 + a_{-1} a_{-2}} \quad \text{Ec. 88}$$

Debido a que la ecuación de disociación representa la iniciación y la terminación del mecanismo propuesto, es posible obtener la concentración de los centros activos haciendo uso de la constante de equilibrio de dicha reacción:

$$K_{eq} = \frac{[CH_3 - COO^-][H^+]}{[AC]} = \frac{[H^+]^2}{[AC]} = \frac{[X_1]^2}{[AC]} \quad \text{Ec. 89}$$

Despejando la concentración de centros activos se tiene

$$[X_1] = \sqrt{K_{eq} [AC]} \quad \text{Ec. 90}$$

Sustituyendo esta expresión en la Ec. 81 se tiene que:

$$r = \sqrt{K_{eq} [AC]} \frac{a_1 a_2 a_3 - a_{-1} a_{-2} a_{-3}}{a_2 a_3 + a_{-1} a_3 + a_{-1} a_{-2}} \quad \text{Ec. 91}$$

Donde:

$$\begin{aligned} a_1 &= k_1 [OL] & a_{-1} &= k_{-1} \\ a_2 &= k_2 [AC] & a_{-2} &= k_{-2} \\ a_3 &= k_3 & a_{-3} &= k_{-3} [AE][W] \end{aligned} \quad \text{Ec. 92}$$

Esta expresión tal como se muestra luce mucho más compleja que las presentadas en la bibliografía de destilación reactiva. Para poder obtener una expresión más simple, se utilizó el concepto de la etapa determinante o controlante definido en la sección II.2.4.4 de las bases teóricas. Para ello se supuso que controlaba alternativamente cada una de las etapas del mecanismo propuesto, obteniendo así tres expresiones de velocidad para el mismo.

Inicialmente fue necesario hacer el siguiente recorrido algebraico para obtener una expresión simplificable:

☐ Multiplicar y dividir la expresión por $a_1 a_2 a_3$

☐ Reacomodar la expresión pasando $a_2 a_3$ al denominador

Dando como resultado la siguiente expresión:

$$r = \sqrt{K_{eq} [AC]} a_1 \left(\frac{1 - \frac{a_{-1} a_{-2} a_{-3}}{a_1 a_2 a_3}}{1 + \frac{a_{-1}}{a_2} + \frac{a_{-1} a_{-2}}{a_2 a_3}} \right) \quad \text{Ec. 93}$$

Si se supone que controla la primera etapa $k_1 \ll k_2$ y $k_1 \ll k_3$, así como $k_{-1} \ll k_{-2}$ y $k_{-1} \ll k_{-3}$ que es lo mismo que decir $a_1 \ll a_2$ y $a_1 \ll a_3$, así como $a_{-1} \ll a_{-2}$ y $a_{-1} \ll a_{-3}$, la expresión anterior luego de simplificarla con estas suposiciones, sustituir los valores de a y reacomodar, queda de la siguiente forma:

$$r = \sqrt{\frac{K_{eq}}{[AC]}} k_1 \left([OL][AC] - \frac{1}{K} [AE][W] \right) \quad \text{Ec. 94}$$

Donde

$$K = \frac{[AE][W]}{[OL][AC]} \quad \text{Ec. 95}$$

Agrupando la constante de equilibrio con k_1 en una nueva constante k_{ap} llamada constante aparente, la expresión queda de la forma adecuada para obtener, por regresión y ajuste numérico de los datos experimentales, las constantes necesarias del modelo. La ecuación final es la siguiente:

$$r = k_{ap} \frac{\left([OL][AC] - \frac{1}{K} [AE][W] \right)}{\sqrt{[AC]}} \quad \text{Ec. 96}$$

Siguiendo el mismo procedimiento se pueden obtener las expresiones para los casos en que la segunda y la tercera etapa son controlantes. Para la segunda:

$$r = \sqrt{K_{eq} [AC]} K_1 k_2 \left([OL][AC] - \frac{1}{K} [AE][W] \right) \quad \text{Ec. 97}$$

Donde

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{Ec. 98}$$

Y para la tercera:

$$r = \sqrt{K_{eq} [AC]} K_1 K_2 k_3 \left([OL][AC] - \frac{1}{K} [AE][W] \right) \quad \text{Ec. 99}$$

Donde

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{y} \quad K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} \quad \text{Ec. 100}$$

Sustituyendo la constante aparente en ambas expresiones, se obtienen expresiones idénticas e iguales a:

$$r = k_{ap} \left([OL][AC] - \frac{1}{K} [AE][W] \right) \sqrt{[AC]} \quad \text{Ec. 101}$$

Es por ello que a la hora de evaluar los dos últimos casos a partir de los datos experimentales es imposible dilucidar cual de los dos estaría ocurriendo en la realidad.

Tanto en la Ec. 89 como en la Ec. 94, es posible obtener expresiones a partir de la ecuación de Arrhenius y de la ecuación de van't Hoff, la expresión de k_{ap} y K_{eq} , dadas por:

$$k_{ap} = k^o \exp \left(-Ea \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \right) \quad \text{Ec. 102}$$

Donde: Ea es la energía de activación de la reacción ($7150 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) y T_o es una temperatura de referencia de la torre tomada como un promedio entre la temperatura del condensador y la del rehervidor. Y

$$K = K_o \exp \left(-\frac{\Delta H_r}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \right) \quad \text{Ec. 103}$$

Donde ΔH_r es el cambio de entalpía de la reacción en condiciones estándar ($4218.19 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) y R es la constante universal de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

Sustituyendo estas expresiones en la Ec. 89 y la Ec. 94, quedan entonces dos expresiones lineales que son susceptibles de someter a un ajuste por mínimos cuadrados con el fin de obtener las constantes k^0 y K_O .

Luego de hacer una regresión de los datos experimentales se obtuvieron las siguientes expresiones:

Modelo 1:

$$r = \frac{3.43901 \times 10^{-8} * \exp\left(-7150 * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right)\right)}{\sqrt{[AC]}} * \left[\frac{[AC][OL] - \frac{[AE][W]}{-13.54277083 * \exp\left(-4218.1862 * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right)\right)}}{[AC][OL] - \frac{[AE][W]}{116.0847417 * \exp\left(-4218.1862 * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right)\right)}} \right] \quad \text{Ec. 104}$$

Modelo 2:

$$r = 1.31016 \times 10^{-11} * \exp\left(-7150 * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right)\right) \sqrt{[AC]} * \left[\frac{[AC][OL] - \frac{[AE][W]}{116.0847417 * \exp\left(-4218.1862 * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right)\right)}}{[AC][OL] - \frac{[AE][W]}{-13.54277083 * \exp\left(-4218.1862 * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right)\right)}} \right] \quad \text{Ec. 105}$$

La comparación de los resultados obtenidos para la composición de la fase líquida para el ácido acético, de ambos modelos con la simulación original (modelo planteado por la bibliografía con el flujo experimental) y los datos experimentales se muestra en la Figura 54.

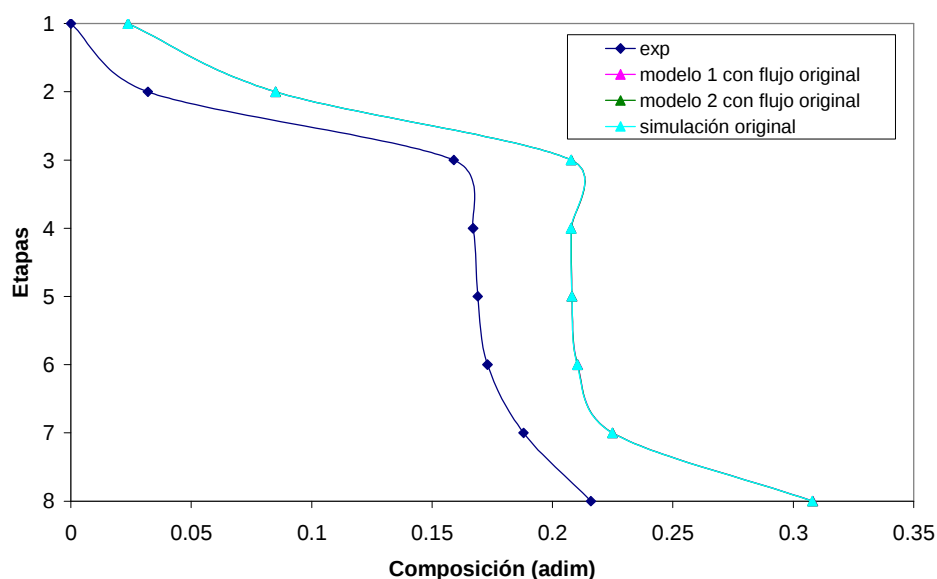


Figura 53. Comparación de la composición de AA obtenida con los 3 modelos usando como flujo de simulación el colocado por (Suzuki y otros, 1970) y los datos experimentales

Puede observarse que a las condiciones planteadas como experimentales no existe ninguna diferencia entre los modelos debido a la prácticamente nula variación de la composición de AA en los platos dentro de la columna. Para revisar si efectivamente la magnitud del flujo ejerce alguna influencia en los resultados, se repitieron las 3 simulaciones (modelo de la bibliografía mas los dos modelos propuestos) con el flujo que se propone en este trabajo que debe aproximarse al valor real, los resultados se muestran en la figura 54.

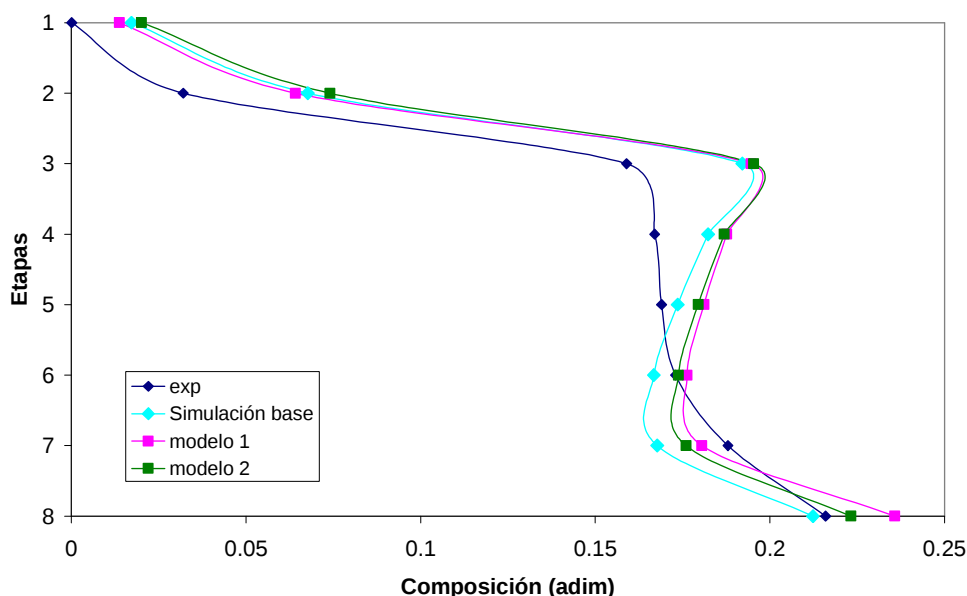


Figura 54. Comparación de la composición de AA obtenida con los 3 modelos simulados con el flujo sugerido en este trabajo y los datos experimentales

Al igual que en el caso anterior las diferencias son realmente poco significativas (alrededor del 12%) debido nuevamente a que la composición de AA en los platos no varía de forma importante. Para intentar encontrar condiciones a las cuales pueda verse alguna diferencia entre los modelos propuestos y el encontrado en la bibliografía fue necesario cambiar las condiciones de la alimentación, específicamente la composición de los reactivos. Se realizaron tres simulaciones, la primera utilizando alta composición de AA (0.85) y baja composición de E (0.022) sin modificar las restantes, la segunda con el caso inverso es decir bajas composiciones de AA ($X_{AA} = 0.022$ y $X_E = 0.85$ y las restantes iguales); y la última alimentado de forma equimolar la mezcla de reactivos sin presencia de productos.

Los resultados para la primera simulación se muestran en la figura 55. Se evidencia en la figura que al igual que los casos anteriores el diferencial de composición sigue siendo bajo (8% aprox.) para lograr que existan diferencias aceptables entre los modelos.

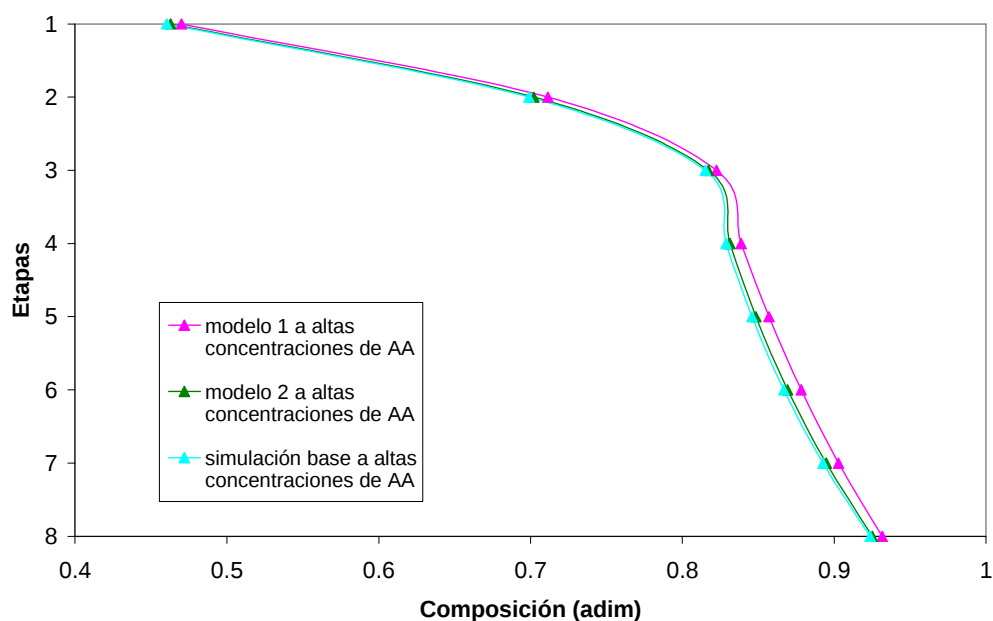


Figura 55. Comparación de los modelos usando como composición de alimentación 0.85 de AA y 0.022 de E (altas concentraciones de AA)

Los resultados de la segunda simulación se muestran en la figura 56. En esta figura puede observarse una diferencia apreciable entre los 3 modelos, ya que para la simulación base se obtiene un diferencial de composición de AA de alrededor de 20% (mas alto que los anteriores) lo que se traduce en una diferencia de composición mayor para el modelo 1 que para los restantes, evidenciándose una posible discriminación de los modelos empleados si se alimentara la torre con las composiciones seleccionadas.

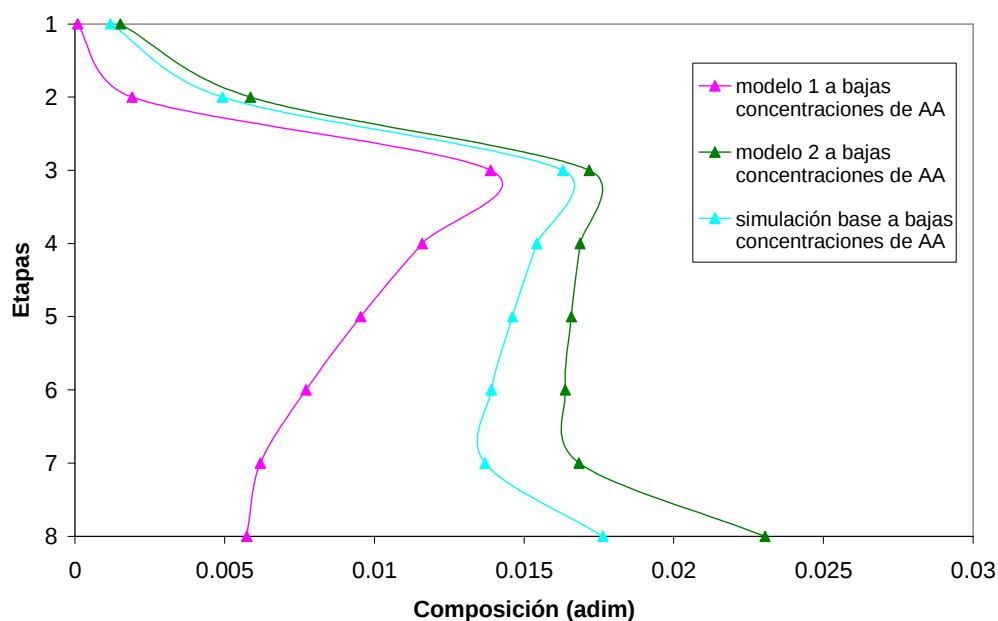


Figura 56. Comparación de los modelos usando como composición de alimentación 0.022 para AA y 0.85 para E (Bajas concentraciones de AA)

Los resultados de la tercera simulación se muestran en la figura 57.

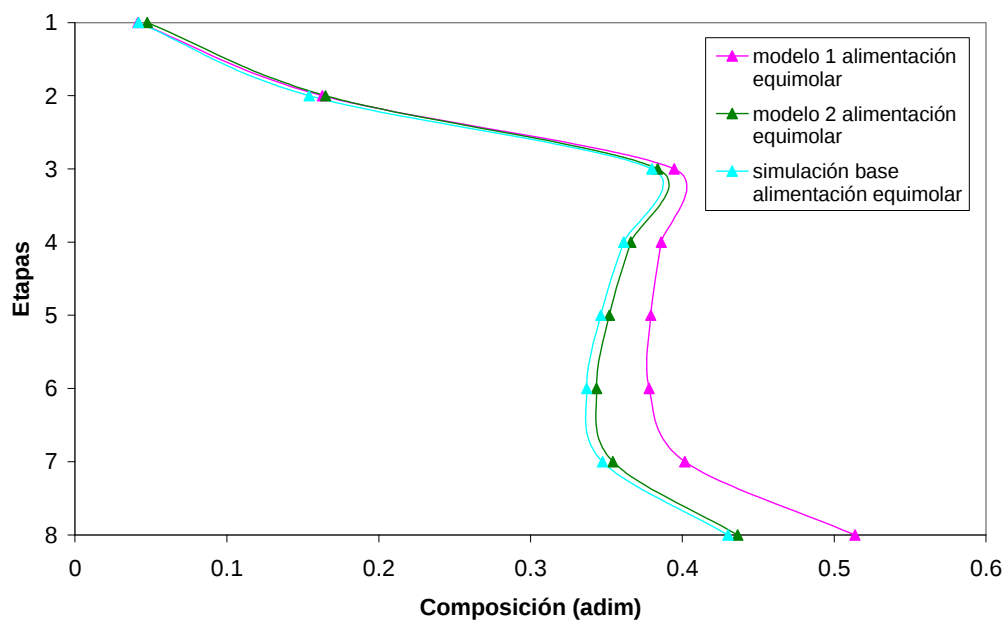


Figura 57. Comparación de los modelos usando una alimentación equimolar de AA y E sin productos

Al igual que para la simulación anterior, en el caso en que se alimentan de forma equimolar los reactivos sin productos presentes pueden observarse diferencias entre las curvas obtenidas para los modelos 1 y 2, aunque los resultados del modelo 2 se asemejen con los del modelo planteado en la bibliografía. Este también se convierte en un caso en el cual se pudiera discriminar entre al menos el modelo 1 y los restantes.

Luego de este análisis sólo es posible decir que bajo las condiciones de operación planteadas como experimentales y las obtenidas en este trabajo como correcciones no es posible discriminar entre el modelo propuesto por la bibliografía y los propuestos en este trabajo, al igual que en el caso en que la torre trabaja a altas concentraciones de AA; mientras que si se tuvieran datos experimentales con la torre trabajando a bajas concentraciones de AA o con una alimentación equimolar de los reactivos, sería posible discriminar cual de los modelos estudiados se ajusta mejor a los datos experimentales.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones que se obtuvieron luego de realizar el análisis de los resultados del desarrollo del presente trabajo.

- ☐ El modelo de Equilibrio representa menores complejidades matemáticas comparado con los restantes modelos, lo que lo convierte en el más apropiado para la construcción de un programa base para la DR.
- ☐ La dupla de métodos numéricos Thomas-Newton, representa la más apropiada para resolver el sistema de ecuaciones que se presenta con la utilización del modelo de equilibrio.
- ☐ Se lograron establecer todos los requisitos (entradas, salidas y propiedades), necesarios para garantizar que el programa desarrollado cumpliera con los objetivos propuestos.
- ☐ El diseño procedimental y de interfase es lo suficientemente flexible como para permitir incorporar tanto códigos como información nueva que amplíe el campo de utilización del programa desarrollado.
- ☐ Se lograron reproducir los resultados experimentales de composición en la fase líquida con una aproximación, a pesar de las diversas irregularidades que se encontraron tanto en ellos como en el resto de las condiciones experimentales.
- ☐ La conversión de equilibrio obtenida para un proceso batch realizado con la alimentación al proceso resultó mayor que la que se obtiene con la torre de DR, lo que asevera que este proceso es factible de llevar a cabo en la realidad.
- ☐ Los resultados de composición, flujos molares y temperatura obtenidos en la simulación, presentaban comportamientos que siguen las tendencias esperadas según la teoría.

- ❏ Se lograron mejorar los resultados de composición y conversión obtenidos, haciendo modificaciones en el plato de alimentación y el flujo molar alimentado.
- ❏ Se determinó que la constante física de equilibrio, la eficiencia de los platos y la magnitud de la velocidad de reacción tienen una importante influencia en los resultados obtenidos en la simulación del proceso.
- ❏ El empleo del modelo de Margules para la fase líquida, permite mejorar los resultados obtenidos de composición de dicha fase.
- ❏ No se pudo determinar si existía alguna mejoría al utilizar modelos distintos al ideal en la fase gaseosa, ya que no se poseían datos de composición en esta fase. Si se evidenciaron cambios en los resultados obtenidos con respecto al modelo ideal.
- ❏ Se corroboró el comportamiento inestable del parámetro eficiencia de platos en la simulación de la DR, debido a las marcadas diferencias presentadas por el mismo a lo largo de la torre.
- ❏ No es posible discriminar entre los modelos estudiados cuando se trabaja usando las condiciones experimentales, con un flujo mucho menor al experimental (simulación base) o cuando se alimenta a altas composiciones de AA.
- ❏ A condiciones de baja concentración de AA o de alimentación equimolar de AA y E es posible discriminar entre los modelos estudiados.

RECOMENDACIONES

Luego de revisar los resultados obtenidos y de analizar los tropiezos presentados, se realizan las siguientes recomendaciones para futuros trabajos:

- ❏ Considerar otros casos como comparación experimental, de los cuales se esté seguro de la fiabilidad de los datos experimentales.
- ❏ De no encontrar otros datos aceptables, realizar simulaciones de casos que aparecen en la bibliografía, que representan simulaciones básicas, con el fin de comparar los resultados y establecer posibles limitaciones del programa desarrollado.
- ❏ Incorporar otros casos que consideren la destilación multifásica, por ejemplo con la presencia de empaques o catalizadores sólidos. Ya que el programa ya tiene incorporada la codificación asociada a los mismos.
- ❏ Modificar el código desarrollado para incorporar mejoras asociadas a las desviaciones del equilibrio (como por ejemplo alguno de los modelos fuera del equilibrio), para ampliar su uso en el campo educativo.

BIBLIOGRAFÍA

- ✓ Alejski K. (1991). Analysis of complex chemical-reactions in distillation column. 1. Parallel reactions. *Inzynieria chemiczna i procesowa*, **12**, 617-361.
- ✓ Alejski K., Szymanowski J y Bogacki M. (1988). The application of a minimization method for solving reacting-distillation problems. *Computers and chemical engineering*, **12**, 833-839.
- ✓ Alfradique M., Castier M. (2005) Modeling and simulation of reactive distillation columns using computer algebra. *Computers and Chemical Engineering*, **29**, 1875–1884.
- ✓ Backhaus, A.A. (1921). *Continuous processes for the manufacture of esters*. U.S. patent 1400849.
- ✓ Backhaus, A.A. (1922). *Apparatus for producing high grade esters*. U.S. patent 1403224.
- ✓ Backhaus, A.A. (1923a). *Processes for producing high grade esters*. U.S. patent 1454462.
- ✓ Backhaus, A.A. (1923b). *Process for esterification*. U.S. patent 1454463.
- ✓ Barbosa D., Doherty M. (1988). The simple distillation of homogeneous reactive mixtures. *Chemical engineering science*, **43**, 541.
- ✓ Basolo F. y Pearson R. (1958). *Mechanisms of Inorganic Reactions*. New York, John Wiley & Sons, Inc.
- ✓ Baur, R., Higler A., Taylor R. y Krishna R. (2000). Comparison of equilibrium stage and no equilibrium stage models for reactive distillation. *Chemical engineering journal*, **76**, 33-47.
- ✓ Belck L.H. (1955) Continuous reactions in distillation equipment. *American institute of chemical engineers journal*, **1**, 467-470.
- ✓ Bennett D. y Grimm H. (1991). Eddy diffusivity for distillation sieve trays. *American institute of chemical engineers journal*, **37**, 589.
- ✓ Berman S., Melnychuk A. y Othmer D. F. (1948). Dibutyl phthalate. Reaction rate of catalytic esterification. *Industrial and engineering chemistry*, **40**, 1312-1319.
- ✓ Calvar N., González B. y Domínguez A. (2007). Esterification of acetic acid with ethanol: Reaction kinetics and operation in a packed bed reactive distillation column. *Chemical engineering and processing*, **46**, 1317-1323.
- ✓ Carballo L. M. (1997). Unidades de Transformación Multifuncional: Un reto del futuro próximo en el desarrollo de la Ingeniería Química. *Revista Ingeniería e Investigación*. **36**, 14-16.
- ✓ Chang Y. y Seader J. (1988). Simulation of continuous reactive distillation by a homotopy-continuation method. *Computers and chemical engineering*, **12**, 1243-1255.
- ✓ Chapra S. y Canale R. (1999). *Métodos numéricos para ingenieros*. 3ra edición. México, McGraw Hill.

- ✓ Christiansen J. (1953). The Elucidation of Reaction Mechanisms by the Method of Intermediates in Quasi-Stationary Concentrations. *Advances in catalysis*, **5**, 311.
- ✓ Davies B., Jenkins J. y Delfania S. (1979). Distillation with chemical reaction - the distillation of formaldehyde solutions in a sieve plate column. *Institute of chemical engineers symposium series*, **56**, 65-79.
- ✓ DeGarmo J., Parulekar V. y Pinjala V. (1992). Considerer reactive distillation. *Chemical engineering progress*, **3**, 43-50.
- ✓ Díaz R., Hernández A., Quintana R., Cabrera C. y Díaz E. (2001). Development of kinetic models for gas phase MTBE production. *Catalysis Today*, **65**, 373-380
- ✓ Espinoza J., Aguirre P. y Pérez G. (1995). Some aspects in the design of multicomponent reactive distillation columns including nonreactive species. *Chemical engineering science*, **50(3)**, 469-484.
- ✓ Evans R., Watson G. y Mason E. (1961). Gaseous diffusion in porous media at uniform pressure. *Journal of Chemical Physics*, **32**, 2076.
- ✓ Evans R., Watson G. y Mason E. (1962). Gaseous diffusion in porous media (II) effect of pressure gradients. *Journal of Chemical Physics*, **36**, 1894.
- ✓ Fair J.R. (1998). Design aspects for reactive distillation- columns for simultaneous reaction and separation need skilful planning. *Chemical engineering (New York)*, **105(11)**, 158.
- ✓ Frank M., Kuipers J., Krishna R. y van Swaaij W.. (1995a). Modeling of simultaneous mass and heat transfer with chemical reaction using the Maxwell-Stefan theory- I. Model development and isothermal study. *Chemical engineering science*, **50(10)**, 1645-1659.
- ✓ Frank, M., Kuipers J., Krishna R. y van Swaaij W. (1995b). Modeling of simultaneous mass and heat transfer with chemical reaction using the Maxwell-Stefan theory- II. Non-isothermal study. *Chemical engineering science*, **50(10)**, 1661-1671.
- ✓ Grosser J., Doherty M. y Malone M. (1987). Modeling of reactive distillation systems. *Industrial and engineering chemistry research*, **26**, 983-989.
- ✓ Grossmann I, Aguirre P, Barttfeld M. (2005). Optimal synthesis of complex distillation columns using rigorous models. *Computers and Chemical Engineering*, **29**, 1203-1215.
- ✓ Hangx G., Kwant G., Maessen H., Markusse A. y Urseanu M. (2001). Reaction kinetics of the esterification of ethanol and acetic acid towards ethyl acetate, deliverable 22, intelligent column internals for reactive separations (INTINT), *Technical Report to the European Commission*, <http://www.cpi.umist.ac.uk/intint/NonConf Doc.asp>.
- ✓ Harmsen G. y Chewter L. (1999). Industrial applications of multi-functional multi-phase reactors. *Chemical engineering science*, **54**, 1541-1545.
- ✓ Hausen H. (1953). The definition of the degree of exchange on rectifying plates for binary and ternary mixtures. *Chemie Ingenieur Technik*, **25**, 595.
- ✓ Henley, E. y Seader J. (1981). Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering. New York, Wiley.

- ✓ Higler A., Krishna R. y Taylor R. (1999). A non-equilibrium cell model for multicomponent (reactive) separations process. *American institute of chemical engineers journal*, **45**, 2357-2370.
- ✓ Higler A., Krishna R. y Taylor R. (2000). Nonequilibrium modeling of reactive distillation: A dusty model for heterogeneously catalyzed process. *Industrial and engineering chemical research*, **39(6)**, 1596-1607.
- ✓ Higler A., Taylor R. y Krishna R. (1998). Modelling of a reactive separation process using a nonequilibrium stage model. *Computers and chemical engineering*, **22**, S111-S118.
- ✓ Hill C. (1977). *An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design*. 1era edición, USA, John Wiley & Sons Inc. 594p.
- ✓ Holland C. (1975). *Fundamental and modeling of separation processes*. New Jersey, Prentice-Hall.
- ✓ Holland C. (1981). *Fundamentals of multicomponent distillation*. New York, McGraw Hill.
- ✓ Isla M., e Irazoqui H. (1996). Modeling, analysis, and simulation of a methyl tert-butyl ether reactive distillation column. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **35**, 2396-2708.
- ✓ Izarraraz A., Bentzen G., Anthony R. y Holland C. (1980). Solve more distillation problems. *Hydrocarbon process*, **59**, 195.
- ✓ Kenig E., Schneider R. y Górak A. (2001). Reactive absorption: optimal process design via optimal modeling. *Chemical engineering science*, **56**, 343-350.
- ✓ Keyes, D. (1932). Esterification processes and equipment. *Industrial and engineering chemistry*, **24**, 1096-1103.
- ✓ Kister, H. (1992). *Distillation design*. USA, McGraw-Hill.
- ✓ Klöcker M., Kenig E., Markusse A., Kwant G. y Moritz P. (2004). Investigation of different column configurations for the ethyl acetate synthesis via reactive distillation. *Chemical engineering and progressing*, **43**, 791-801.
- ✓ Kolena K., Lederer J., Morávek P., Hanika J., Smejkal Q. y Skála D. (2004). US Patent 6693213.
- ✓ Kooijman H. y Taylor R. (1995). A dynamic nonequilibrium model of tray distillation columns. *American institute of chemical engineers journal*, **41**, 1852-1863.
- ✓ Komatsu H. (1977). Application of the relaxation method for solving distillation. *Journal of chemical engineering of Japan*, **10**, 200.
- ✓ Komatsu H. y Holland C. (1977). A new method of convergence for solving reacting distillation problems. *Journal of chemical engineering of Japan*, **10**, 292.
- ✓ Kreul L., Gorak A. y Barton P. (1999). Modeling of homogeneous reactive separation processes in packed column. *Chemical Engineering Science*, **54**, 19-34.
- ✓ Krishna R. (2002). Reactive separations: more ways to skin a cat. *Chemical engineering science*, **57**, 1491-1504.

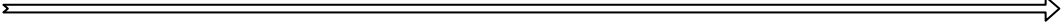
- ✓ Krishna R. y Wesseling J. (1997). The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chemical engineering science*, **52**, 861-911.
- ✓ Krishnamurthy R. y Taylor R. (1985). A nonequilibrium stage model of multicomponent separation processes. Part I: Model description and method of solution. *American institute of chemical engineers journal*, **31(3)**, 449-456.
- ✓ Kuan Lai I. Liu Y., Yu C., Lee M. y Huang H. (2008). Production of high-purity ethyl acetate using reactive distillation: Experimental and start-up procedure. *Chemical engineering and processing*, **47**, 1831-1843.
- ✓ Lebens, P. (1999). Development and design of a monolith reactor for gas-liquid countercurrent operation. *Ph. D. disertación*. Delft University of Technology, Delft.
- ✓ Ledanois J., López A., Pimentel J. y Pironti F. (2000). *Métodos numéricos aplicados en ingeniería*. Caracas, McGraw-Hill. 284p.
- ✓ Lee J. y Dudukovic M. (1998). A comparison of the equilibrium and nonequilibrium models for a multicomponent reactive distillation column. *Computers and chemical engineering*, **23**, 159-172.
- ✓ Levenspiel O. (1986). *Ingeniería de las reacciones químicas*. 2da edición, Barcelona, Editorial Reverte. 634p.
- ✓ Lewis W. (1936). Rectification of binary mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry*, **28**, 399.
- ✓ Leyes C. y Othmer D. (1945a). Continuous esterification of butanol and acetic acid, kinetic and distillation considerations. *Transactions of the American institute of chemical engineers*, **41**, 157-196.
- ✓ Leyes C. y Othmer D. (1945b). Esterification of butanol and acetic acid. *Industrial and engineering chemistry*, **37**, 968-977.
- ✓ Luetich J. (2001). *Aportes a la termodinámica de la destilación reactiva*. [Resumen Tesis Doctoral]. Universidad Nacional del Litoral, Argentina. Disponible: www.luventicus.org/libreria/atdr/index.html [Consulta: 2005, Abril]
- ✓ March J. (1992). *Advances organic chemistry: Reactions, mechanisms and structure*. 4ta edición, USA, John Wiley & Sons Inc. 1495p.
- ✓ Marek J. (1954). Rectification with a chemical reaction. I. Calculation of the number of theoretical plates for continuous plate columns. *Collection of Czechoslovak chemical communications*, **19**, 1055-1073.
- ✓ Mason E., Evans R. y Watson G. (1963). Gaseous diffusion in porous media (III) thermal transpiration. *Journal of Chemical Physics*, **38**, 1808.
- ✓ Mason E. y Malinauskas, A. (1964). Gaseous diffusion in porous media (IV) Thermal diffusion. *Journal of Chemical Physics*, **4**, 3815.
- ✓ Mason E., Malinauskas, A. y Evans R. (1967). Flow and diffusion of gases in porous media. *Journal of Chemical Physics*, **41**, 3199.
- ✓ Maxwell J. (1866). On the dynamical theory of gases. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **157**, 49-88.
- ✓ Mazzotti M., Neri B., Gelosa D., Kruglov A. y Morbidelli M. (1997). Kinetics of Liquid-Phase Esterification Catalyzed by Acidic Resins. *Industrial and engineering chemistry research*, **36 (1)**, 3-10.

- ✓ Missen R, Mims C. y Saville B. (1999). *Introduction to chemical reaction engineering and kinetics*. 1era edición, USA, John Wiley & Sons Inc. 672p.
- ✓ Murphee E. (1925). Rectifying column calculations. *Industrial and Engineering Chemistry*, **17**, 747.
- ✓ Noeres C., Kenig E. y Górak A. (2003) Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation. *Chemical Engineering and Processing*, **42**, 157- 178
- ✓ Peng J., Lextrait S., Edgar T. y Eldridge. (2002). A comparison of steady-state equilibrium and rate-based models for packed reactive distillation columns. *Industrial and engineering chemical research*, **41 (11)**, 2735-2744.
- ✓ Pöpkén, T., Götze, L. y Gmehling, J. (2000). Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis. *Industrial and engineering chemistry research*, **39**, 2601.
- ✓ Podrebarac G., Ng F. y Rempel G. (1998). The production of diacetone alcohol with catalytic distillation – Part II: A rate-based catalytic distillation model for the reaction zone. *Chemical engineering science*, **53**, 1077-1088.
- ✓ Pyhälähti A. y Jakobsson K. (2003). Rate-based mixed-pool model of a reactive distillation column. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **42**, 6188-6195.
- ✓ Rawlings J. y Edkert J. (2002). *Chemical reactor analysis and design fundamentals*. USA, Nob hill publishing. 609p.
- ✓ Reuter E., Wozny G. y Jeromin L. (1989). Modeling of multicomponent batch distillation processes with chemical reaction and their control systems. *Computers and Chemical Engineering*, **13**, 499-510.
- ✓ Reepmeyer F., Repke J. y Wozny G. (2004). Time optimal start-up strategies for reactive distillation columns. *Chemical engineering science*, **59**, 4339-4347.
- ✓ Rodríguez J. (Sin fecha). *Introducción a la termodinámica con algunas aplicaciones a la ingeniería*. España, Universidad Tecnológica Nacional. 706p.
- ✓ Ruiz C., Basualdo M. y Scenna N. (1995). Reactive distillation dynamic simulation. *Chemical engineering research and design, transactions of the institute of chemical engineers. Parte A*, **73**, 363-378.
- ✓ Sandler S. (1999). *Chemical and engineering thermodynamics*. 3era edición. USA, John Wiley & Sons Inc. 772p.
- ✓ Scenna N., Ruiz C. y Benz S. (1998). Dynamic Simulation of Start-Up Procedures for Reactive Distillation Columns. *Computers and chemical engineering*, **22**, Suppl. S719-S722.
- ✓ Schniepp L., Dunning J. y Lathrop E. (1945). Continuous process for acetylation of 2, 3-butylene glycol. *Industrial and engineering chemistry*, **37**, 872-877.
- ✓ Schenk M., Gani R., Bogle D. y Pistikopolous E. (1999). A hybrid modelling approach for separation systems involving distillation. *Chemical engineering*

- research and design, transactions of the institute of chemical engineers. Parte A, **77**, 633-638.
- ✓ Sivasubramanian M. y Boston J. (1990). The heat and mass transfer approach for modeling multicomponent separation process. En H. Th. Bussemaker & P.D. Iedema. *Computer applications in chemical engineering*. Ámsterdam, Elsevier.
 - ✓ Smith J. (1991). *Ingeniería de la cinética química*. 6ta impresión, México, McGraw-Hill company. 774p.
 - ✓ Smith, J. (1956). *Chemical Engineering Kinetics*. New York, McGraw-Book Co. Inc. 780p.
 - ✓ Sneesby M., Tadé M., Datta R. y Smith T. (1997). ETBE synthesis via reactive distillation. 1. Steady-state simulation and design aspects. **36**, 1855-1869.
 - ✓ Spes H. (1966). Katalytische reaktionen in ionenaustaucherkolonnen unter verschiebung des chemische gleichgewichts. *Chemicker atg/chemische apparatur*, **90**, 443-446.
 - ✓ Standart G. (1965). Studies on distillation- V. Generalized definition of a theoretical plate or stage of contacting equipment. *Chemical Engineering Science*, **20**, 611.
 - ✓ Stefan J. (1871). Über das gleichgewicht und die bewegung insbesondere die diffusion von gasgemengen. *Sitzber. Akad. Wiss. Wien.*, **63**, 63-124.
 - ✓ Subawalla, H. y otros. (1997). Capacity and efficiency of reactive distillation bale packing: Modeling and experimental validation. *Industrial and engineering chemical research*, **36(9)**, 3821-3832.
 - ✓ Sundmacher K. (1995). Reactivdestillation mit katalytischen füllkörperpackungenein neuer prozeßzur herstellung derkraftstoffkomponente MTBE. PhD Diss. Technischen Universität Claustahl, Claustahl Zellerfeld, Alemania.
 - ✓ Sundmacher K. y Hoffmann U. (1992). Importance of irreversible thermodynamics for liquid phase ion exchange catalysis: Experimental verification for MTBE-synthesis. *Chemical engineering science*, **47**, 2733-2738.
 - ✓ Sundmacher K. y Hoffmann U. (1994a). A macrokinetic analysis of MTBE-síntesis in chemical potentials. *Chemical engineering science*, **49**, 3077-3089.
 - ✓ Sundmacher K. y Hoffmann U. (1994b). Multicomponent mass transfer and energy transport on different length scales in a packed reactive distillation column for heterogeneously catalyzed fuel ether production. *Chemical engineering science*, **49**, 4443-4464.
 - ✓ Sundmacher K. y Hoffmann U. (1996). Development of a new catalytic distillation process for fuel ethers via a detailed nonequilibrium model. *Chemical engineering science*, **51**, 2359-2368.
 - ✓ Sundmacher K. y Kienle A. (2002). *Reactive distillation. Status and Future directions*. Weinheim, Wiley- VCH Verlag Gmbh & Co KGaA. 299p.

-
-
- ✓ Suzuki I, Komatsu H. y Hirata H. (1970). Formulation and prediction of quaternary vapor-liquid equilibria accompanied by esterification. *Journal of chemical engineering of Japan*, **3**, 152.
 - ✓ Taylor R., Kooijman H. y Hung J. (1994). A second generation nonequilibrium model for computer simulation of multicomponent separation processes. *Computers and chemical engineering*, **18**, 205-217.
 - ✓ Taylor, R. y Krishna R. (1993). *Multicomponent mass transfer*. New York, Wiley. 579p.
 - ✓ Taylor, R. y Krishna R. (2000). Modelling reactive distillation. *Chemical engineering science*, **55**, 5183-5229.
 - ✓ Treyball R. (2000). Operaciones de transferencia de masa. 2da edición, Traducción México, MacGraw-Hill. 858p.
 - ✓ Vanni M. y Baldi G. (1991). Mass transfer and chemical reaction with multicomponent diffusion. *Chemical engineering science*, **46(10)**, 2465-2472.
 - ✓ Van Wylen G. y Sonntag R. (1986). Fundamentals of classical thermodynamics. USA, John Wiley & Sons. 749p.
 - ✓ Vargas-Villamil F., Marroquín J., De la Paz C., Rodríguez E. (2004). A catalytic distillation process for light gas oil hydrodesulfurization. *Chemical Engineering and Processing*. **43**, 1309-1316.
 - ✓ Wu K. y Lin C. (1999). US Patent 5998658.
 - ✓ Yu S., Zhou A. y Tan Q. (1997). Simulation of multistage catalytic stripping with a nonequilibrium stage model. *Computers and chemical engineering*, **21**, 409-415.
 - ✓ Yuxiang Z. y Xien X. (1992). Study on catalytic distillation process. Part II. Simulation of catalytic processes-Quasi-homogeneous and rate-based model. *Chemical engineering research and design, transactions of the institute of chemical engineers. Parte A*, **70**, 465-470.
 - ✓ Zhu J. y Shen F. (1995). The modeling and simulation of reactive distillation processes. *American institute of chemical engineers Symposium series*, **91(304)**, 297-300.

ANEXOS



ANEXOS

ANEXO 1

Tabla 15. Reacciones con las cuales se ha experimentado la DR. (Sundmacher y Kienle, 2002).

DETALLES DE LA REACCIÓN
Esterificación/acetalización  Metanol húmedo (80% p/p) a alta temperatura para minimizar la formación del Tert-butanol  Reacción de 1,4 buteno-2-diol con acetona y 2-metil-propanal  Reacción del cis y trans-ciclohexanodiol con formaldehído
Esterificación con alcoholes/olefinas  Etilo formado a partir etanol y ácido fórmico  Acetato isopropílico a partir de isopropanol y ácido acético  Recuperación de ácido glicólico, ácido glicoxílico a partir de soluciones acuosas como ésteres  Recuperación de ácido acético/ácido acrílico a través de la formación de n-butil acetato, isoamil acetato (sistema V-L-L)  Reacción del propileno (butileno) con ácido acético para dar isopropil (sec butil) acetato  Esterificación de ácidos succínico, glutárico y atípico  Esterificación de ácido pentanoico con etanol para mejorar la selectividad
Hidratación  Glicol propileno a partir de óxido de propileno
Transesterificación  Producción de dimetilcarbonato (DMC) a través de la reacción del metanol y el carbonato de etileno (propileno)  Metil-fenil-carbonato y difenil-carbonato a partir del fenol y del dimetil-carbonato
Condensación  Acetona para isoforona  Acetaldehído para paraldehído
Aminación  Reacción de acetona con amoníaco para dar 2,2,6,6 tetrametil-4-piperidona
Alquilación/Dimerización  Remoción de AMS a partir de cumeno a través de la dimerización/alquilación  Remoción de estireno a partir de etil benceno  Etileno a 1-buteno y 1-hexeno  Fracción C₅: ciclopentadieno y más adelante ciclopentadieno, olefinas C₅ a diolefinas
Hidrogenación/hidrosulfuración/hidrosnitrogenación  Hidrogenación de dimetilmaleato  Hidrogenación de metil acetileno y butano (en las fracciones de C₃ y C₄ a partir del craqueo de nafta)  Hidrosnitrogenación de fracciones de petróleo como alimentación para el hidrocrqueo
Acetalización/ketalización  Reacción de acetaldehído, acetona con metanol y etanol
Clorinación (fotoquímica)  Clorinación del tolueno: selectividad a partir del cloruro bencílico
Separación de compuestos de puntos de ebullición cercanos  m/p-cresol y 2,6 xileno: reacción preferencial con aminas, destilación reactiva extractiva  mezcla de ciclohexeno y ciclohexano a través de la hidratación/esterificación de ciclohexeno
Isomerización  1,4 dicloro 2-buteno para 1,2 dicloro 3-buteno  ciclohexanona oxima a epsilon-caprolactama  epiclorohidrina a partir de glicerol diclorohidrina Producción de anilina (V-L-L)
Craqueo Diciclopentadieno a ciclopentadieno
Remoción de impurezas  Remoción de compuesto carbonílicos del fenol  Remoción de cantidades insignificantes de acetato de etilo en solución acuosa de etanol Remoción de impurezas de formaldehído y acetaldehído a partir de acetona ordinaria por reacción con diaminas

ANEXO 2

Tabla 16. Posibles ejemplos de reacciones que pueden ser candidatas a DR

Reacción	Catalizador/internos, etc	Comentarios o motivos y logros
Acetalización Metanol+formaldehído acuoso= metilal +agua	Zeolitas-Resinas de intercambio iónico, resinas de intercambio iónico	Para sobrepasar la conversión de equilibrio, para remover formaldehído como impurezas (por ejemplo 1,2-butanodiol)
Etanol+formaldehído acuoso=etilal +agua	Resinas de intercambio iónico	Recuperación de formaldehído y síntesis de etilal
Etilenglicol + formaldehído	Resinas de intercambio iónico	Recuperación de formaldehído y síntesis de acetal
Propilenglicol +acetaldehído/formaldehído	Resinas de intercambio iónico	Recuperación de propilenglicol
MeCOCHO + metanol = metil gloxal dimetil acetal +agua	Catalizador ácido, preferiblemente intercambiador iónico, separación azeotrópica de agua	Para aumentar la velocidad y la conversión
Condensación de Aldol seguida por deshidratación Acetona a diacetona alcohólica (DAA) y óxido mesitílico n-butaraldehído a 2-etil-hexanal	Resina de intercambio aniónica Solución alcalina acuosa	Alta selectividad hacia DAA, aumentando el nivel de conversión Formación de trimeros/tetrameros de aldehído es evitada
Hidratación/deshidratación Óxido de etileno+agua=etilenglicol Isobuteno + agua = Tert-butil-alcohol Hidratación de propileno a isopropanol Hidratación de isoamileno a Pert-amil-alcohol Hidratación de ciclohexeno a ciclohexanol	Resinas de intercambio aniónicas/catiónicas Resina de intercambio catiónica Resina de intercambio catiónica Amberlista-15 (bales catalíticos) SiO ₂ /Ga ₂ O ₃	Para aumentar la selectividad hacia MEG y evitar la formación de dietilenglicol (DEG), controlar mejor la temperatura de la reacción exotérmica Para sobrepasar las limitaciones del equilibrio Para sobrepasar las limitaciones del equilibrio Selectividad y rendimiento aumentados Sobrepasar la conversión de equilibrio
Alquilación/trans-alquilación/dealquilación Benceno+propileno=cumeno m-xileno (MX) +di-tertbutil benceno (TTB) = tertbutil m-xileno (TBMX) +Tert-butil benceno y TBB + MX= TBMX + benceno	Union Carbide- LZY-82, platos moleculares Proceso con catalizador suspendido Zeolita β	Uso de reacción exotérmica: alta pureza del cumeno Adecuada para benceno diluido y olefinas diluidas Separación de m-xileno y p-xileno Adecuado para benceno diluido y olefinas diluidas

Tabla 16. Posibles ejemplos de reacciones que pueden ser candidatas a DR. Continuación

Reacción	Catalizador/internos, etc	Comentarios o motivos y logros
Alquilación/trans-alquilación/dealquilación benceno + etileno/propileno = alquilbenceno		Para reducir la cantidad de benceno de la gasolina
benceno (de una corriente de refinería) +etileno/propileno = alquilbenceno	Platos moleculares	El producto es considerado el mejor componente octano de motor de gasolina, isomerización indirecta del esqueleto de las olefinas
alquilación de aromáticos con olefinas de C ₄ a C ₁₅ y dealquilación de productos alquilados	Ácidos de Lewis promovidos con catalizadores de óxidos orgánicos	Selectividad para C ₇ /C ₈ , alcanos ramificados
Isomerización α -isoforono = β -isoforono	Ácido atípico, ZSM-5, alúmina	Para sobrepasar la conversión de equilibrio
butano-2=butano-1	Alúmina soportada en óxido de paladio	Para mejorar las corrientes de C ₄ y obtener una mayor conversión
butano-1=butano-2	Catalizador de hidrogenación estándar	Para separar isobutileno de las corrientes de C ₄
n-parafinas a isoparafinas	Catalizador de alúmina clorinada, presencia de hidrógeno (<8bar)	Para aumentar el octanaje de las existencias de parafinas
Clorinación Diclorobenceno a triclorobenceno		Para aumentar la selectividad hacia el triclorobenceno
Diclodimetil silano a dicloro (clorometil) silano	Fotoclorinación	Aumentar el rendimiento hacia el producto monoclorinado
Hidrogenación/didrosulfuración/deshidrogenación Hidrogenación de alquil antraquinona		En la manufactura de peróxido de hidrógeno
Hidrogenación de benceno a ciclohexano	Alúmina soportada en catalizados de Ni	Evita la formación de metilciclopentano y los productos de craqueo, usado para remover el benceno de los reformados ligeros
Hidrogenación de AMS a cumeno	Óxido de paladio soportado en sílica, alúmina o carbón	Remueve las impurezas de AMS en el cumeno basado en la planta de fenol, la hidrogenación de cadena lateral es más importante en la DR que la hidrogenación del anillo
Hidrogenación de óxido mesitílico a metil isobutilcetona (MIBK)	Catalizadores bifuncionales: resinas de intercambio catiónico con paladio/níquel	Para sobrepasar las limitaciones del equilibrio, la columna usa acetona e hidrógeno como alimentación, la acetona se dimeriza y se deshidrata en la misma columna para dar el óxido mesitílico
Hidrosulfuración de crudos gaseosos de vacío	Catalizador de hidrogenación con soporte ácido	
Hidrogenación de butadieno	Alúmina soportada en óxido de paladio	Condiciones suaves comparadas con las del reactor trickle bed
Hidrogenación de isoforono a trimetilciclohexanol (TMP)		

Tabla 16. Posibles ejemplos de reacciones que pueden ser candidatas a DR. Continuación

Reacción	Catalizador/interiores, etc	Comentarios o motivos y logros
		Selectividad para isobuteno-1 Separación simultánea de TMP, lavado en sitio del catalizador
Hidrogenación/didrosulfuración/deshidrogenación Deshidrogenación de isopropanol a acetona Hidrogenación de acetileno Hidrogenación de anilina a ciclohexamilamina Metanol a partir de gas de síntesis	Cobre/zinc/alúmina en la presencia de un solvente inerte (C ₇ -C ₁₂)	En un sistema de bomba de calor con reacción química Para remoción de butadieno de las corrientes de C₄ Alta conversión y menos formación de diciclohexilamina Mejor control de la temperatura y aumento de los rendimientos
Metatesis/Desproporción Buteno-1=propileno +penteno o Buteno-1=etileno +trans-hexeno-2	Óxido metálico activo	Para sobrepasar las limitaciones del equilibrio, mejorar la selectividad y trabajar bajo condiciones más suaves
Condensación de aldehídos Formaldehído a trioxano	Catalizador ácido fuerte con selectividad de forma hidrofóbica (ZSM-5 mod)	Para mejorar la conversión
Dimerización/oligomerización Oligomerización de iso-olefinas de C₄ Oligomerización de butenos lineales Oligomerización de dienos en fracciones de FCC de C₄ a C₅	Ácido fosfórico sólido, resinas de intercambio catiónico Catalizador ácido, catalizador basado en Ni Silicatos de aluminio o intercambiadores iónicos	Para producir oligómeros para aumentar el octanaje, alternativa para el proceso de alquilación HF Par evitar la formación de oligómeros de C₁₆ Remoción de impurezas de los dienos, una alternativa para la hidrogenación de corrientes de C₄-C₅ eterificadas

ANEXO 3

Se realizaron las simulaciones de dos casos ilustrados en la bibliografía, Alejski y otros (1988) y Izarraraz y otros (1980); con el fin de verificar que el simulador en cuestión es capaz de obtener al menos tendencias parecidas a las que aparecen reportadas en la bibliografía.

La primera de Alejski y otros (1988), corresponde al caso experimental reportado por Suzuki y otros (1970) usado como base para el análisis del simulador presentado. Los datos suministrados son los siguientes:

Tabla 17. Datos iniciales de la simulación presentada por Alejski y otros (1988)

Flujos	mol/s
tope	0.00070833
Fondo	0.00359833
Aliment	0.00430667
Composición Alimentación	
AA	0.2559
E	0.6159
AE	0.0539
A	0.0743
Reflujo	2
plato de alimentación	3
Condición de alimentación	Punto de burbuja a Patm
Número de platos	6

La comparación de resultados se realizará a través de gráficos en donde se muestra que los resultados obtenidos por el simulador diseñado presentan tendencias semejantes a los mostrados en el artículo citado, aunque tienen algunas diferencias de magnitud que pueden asociarse tanto a las ecuaciones utilizadas para estimar las propiedades necesarias (principalmente la forma de estimar la entalpía de los componentes) así como a las diferencias en la estimación de las semillas iniciales requeridas para realizar la iteración.

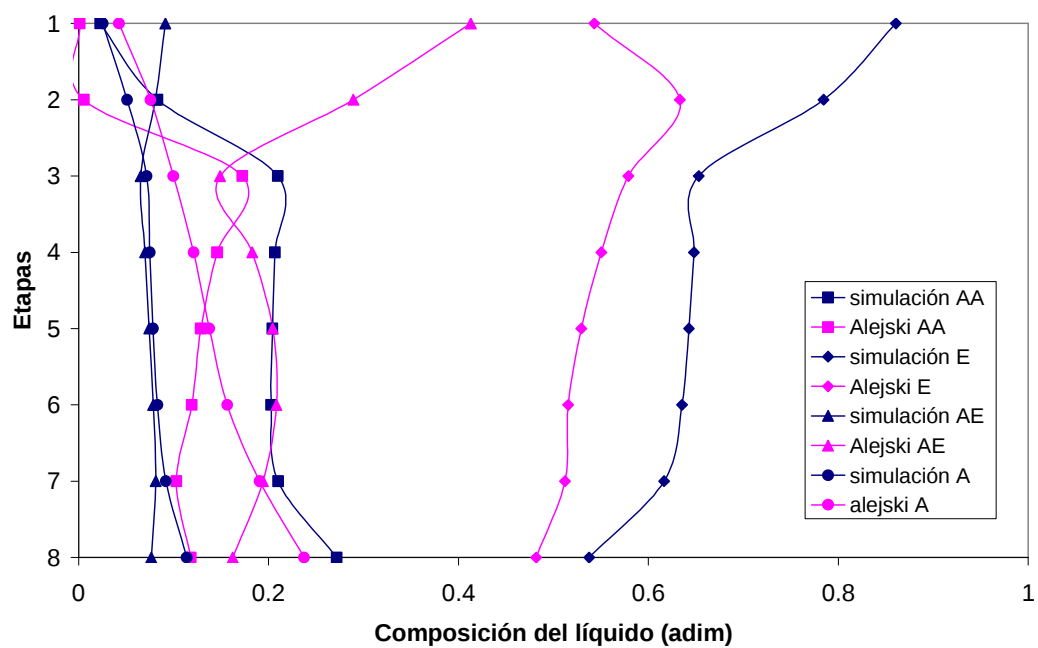


Figura 58. Comparación de los resultados obtenidos para la composición de la fase líquida para todos los componentes involucrados

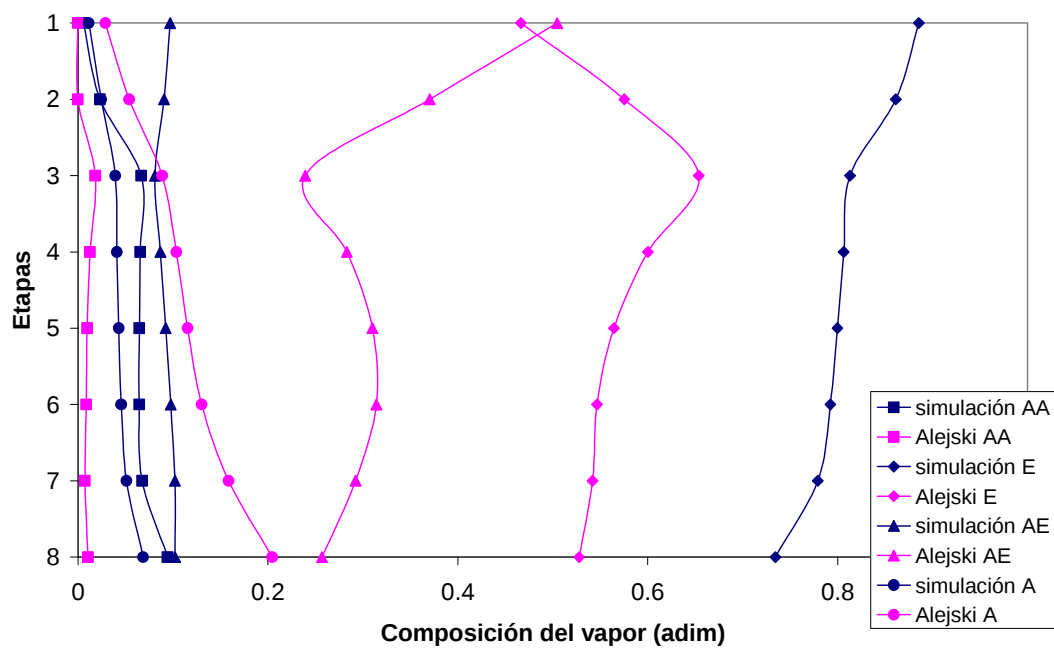


Figura 59. Comparación de los resultados obtenidos para la composición de la fase vapor para todos los componentes involucrados

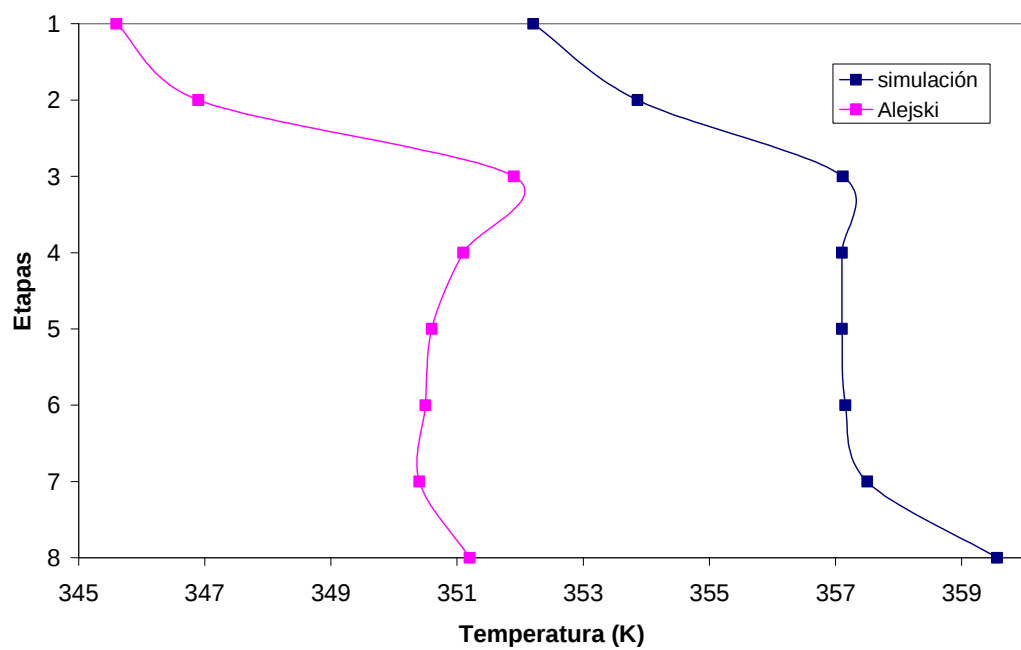


Figura 60. Comparación del perfil de temperatura obtenido entre la simulación y el presentado por Alejski y otros (1988)

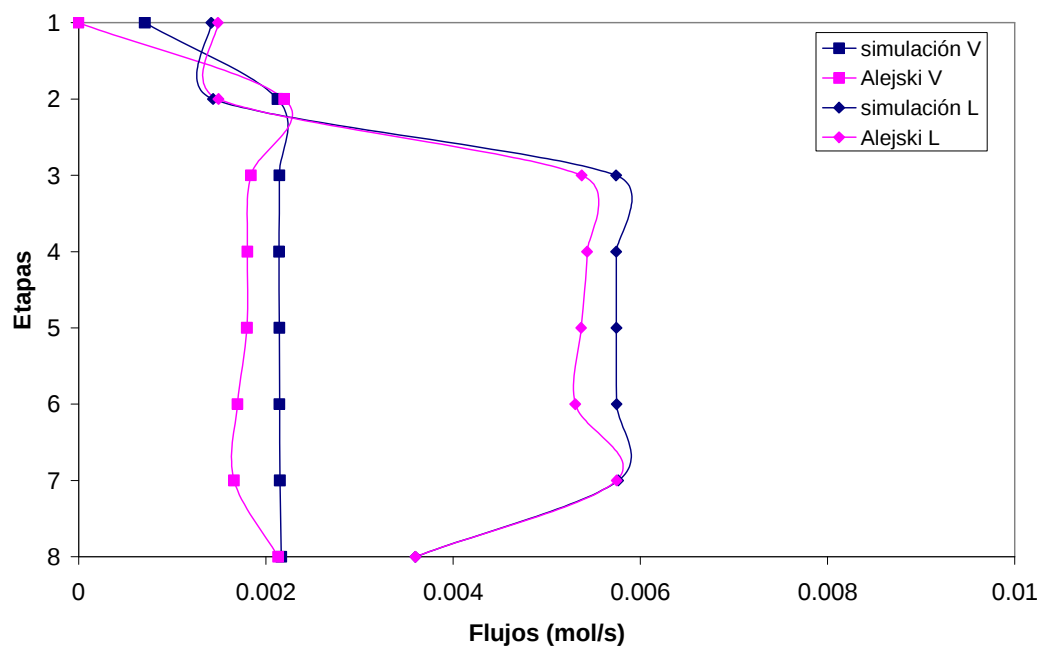


Figura 61. Comparación de los flujos de líquido y vapor obtenidos entre la simulación y el presentado por Alejski y otros (1988)

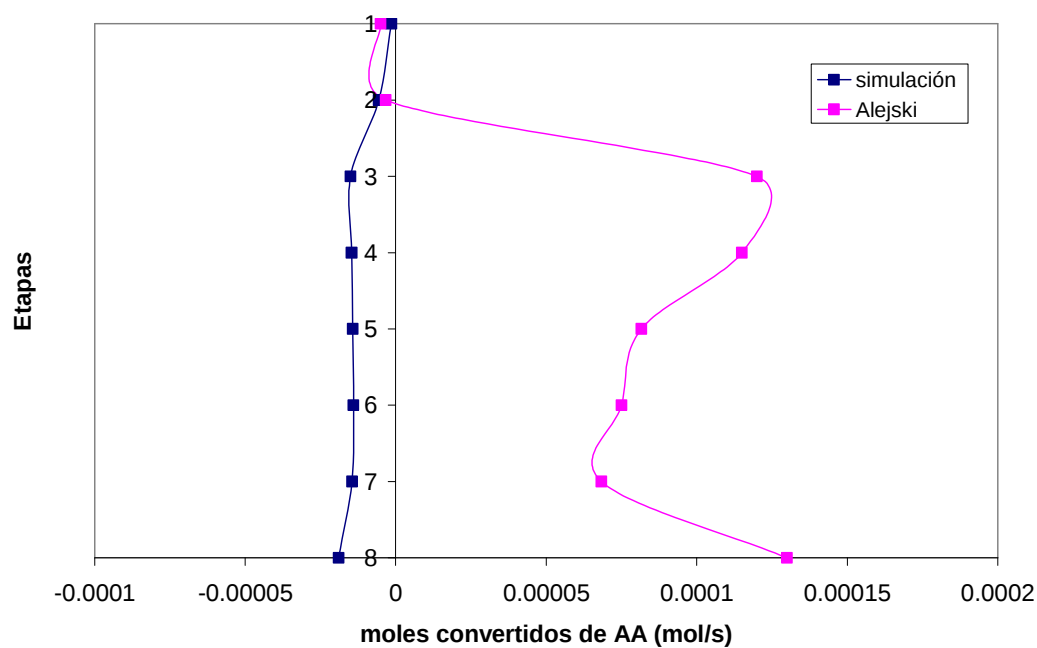


Figura 62. Comparación de los moles convertidos de ácido acético en la torre

La otra simulación realizada corresponde al caso presentado por Izarraraz y otros (1980), cuyos datos iniciales son los siguientes:

Tabla 18. Datos iniciales de la simulación presentada por Izarraraz y otros (1980)

Flujos	mol/s
tope	0.00034667
Fondo	0.00145
Aliment	0.00179667
Composición Alimentación	
AA	0.4963
E	0.4808
AE	0
A	0.0229
Reflujo	10
plato de alimentación	6
Condición de alimentación	Punto de burbuja a Patm
Número de platos	11

Los resultados presentados por Izarraraz y otros (1980) corresponden a los flujos y composiciones de tope y fondo, así como el perfil de temperatura de la torre y

los flujos de líquido y vapor en toda la torre. Las comparaciones se muestran a continuación, en ellas puede verse que también se obtienen tendencias semejantes y que la diferencia principal radica en el valor de la composición de etanol la cual difiere de manera importante entre los dos resultados. Las diferencias pueden atribuirse a los mismos factores nombrados anteriormente.

Tabla 19. Comparaciones de las composiciones y conversión obtenidas en la simulación, con los presentados por Izarraraz y otros (1980)

	AA	E	AE	A
Izarraraz				
Composición tope	0.00953	0.15825	0.44566	0.38656
Composición fondo	0.49286	0.43560	0.01440	0.05714
Simulación				
Composición tope	0.00038	0.89339	0.10545	0.00078
Composición fondo	0.51271	0.27997	0.07698	0.13034
Conversión				
Izarraraz	19.67			
simulación	16.41			

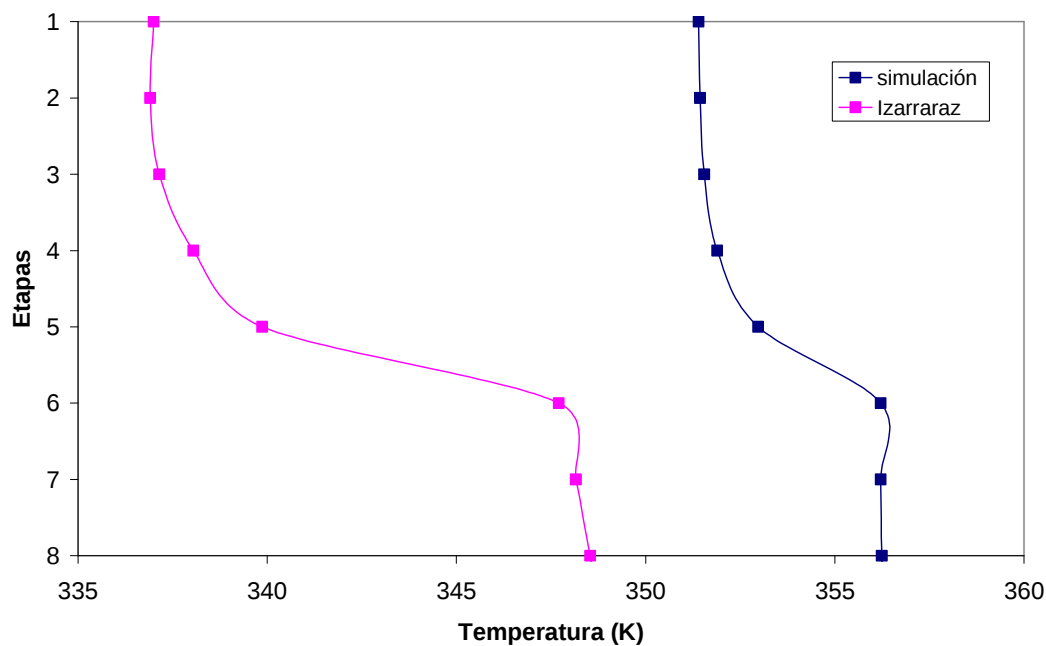


Figura 63. Comparación de los perfiles de temperatura obtenidos en la simulación con los presentados por Izarraraz y otros (1980)

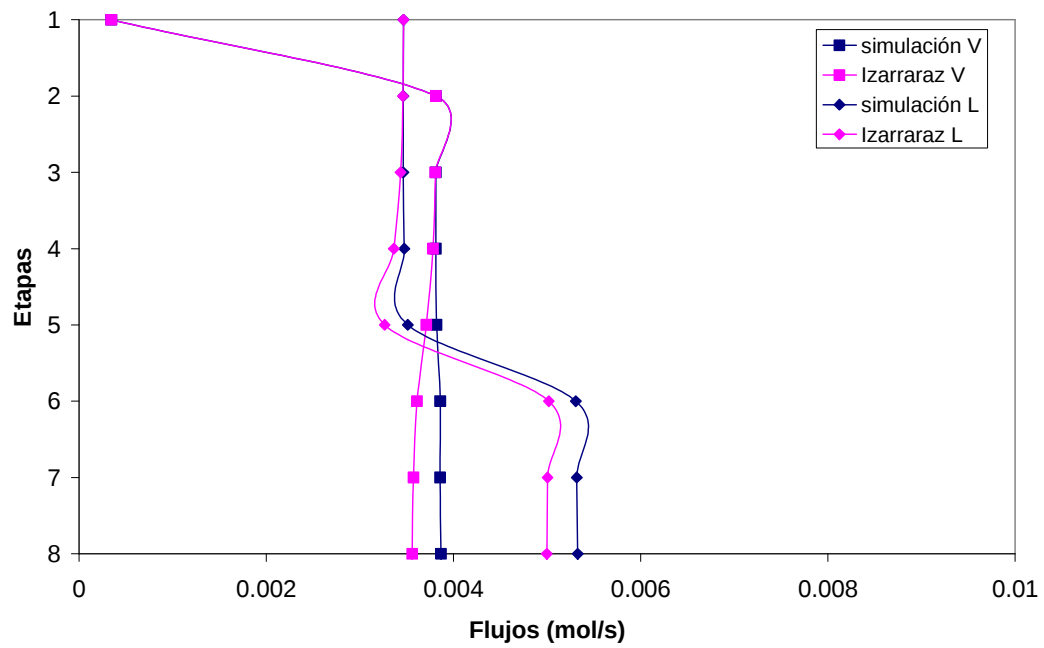


Figura 64. Comparación de los flujos de líquido y vapor obtenidos en la simulación con los presentados por Izarraraz y otros (1980)