

DISEÑO DE PROCESOS DE DESTILACIÓN REACTIVA EN EQUILIBRIO: PRODUCCIÓN DE MTBE Y METIL-ACETATO

EQUILIBRIUM REACTIVE DISTILLATION PROCESSES DESIGN: MTBE AND METHYL-ACETATE PRODUCTION

O. Sánchez-Daza*, E. Ortiz-Muñoz y C. Luna-Ortega

Facultad de Ingeniería Química, B. Universidad Autónoma de Puebla,
Ciudad Universitaria C. P. 72570, Puebla Pue., México.

Recibido 1 de Julio 2005; Aceptado 4 de Diciembre 2005

Resumen

A través de dos ejemplos prototípicos (producción de MTBE y Metil-Acetato), el presente trabajo describe una nueva metodología para diseño de procesos de destilación reactiva que se basa en el concepto de *elemento*. Los sistemas reactivos aquí tratados se estudian como ternarios en términos de *elemento* aun cuando constan de cuatro componentes. Independientemente del tipo de reacción, la cantidad de *elemento* permanece constante, por ello, las ecuaciones de balance de *elemento* carecen del término de reacción y resultan análogas a los balances molares de procesos sin reacción. Así, como en destilación normal, es posible confeccionar mapas de curvas de residuo (reactivas) e implementar procedimientos clásicos de diseño como Lewis-Matheson (adaptado a sistemas reactivos). Con base en lo anterior, se elabora un diseño *fundamental* a partir del cual es posible construir diseños de mayor sofisticación.

Palabras clave: destilación reactiva, diseño de procesos, Lewis-Matheson, curvas de residuo, elemento, MTBE, Metil-Acetato.

Abstract

A new methodology for designing reactive distillation processes based on *element* concept is shown in this work, by applying to prototype cases (MTBE and Methyl-Acetate Production). These reactive systems have been studied as ternary in terms of *element* even though comprise four components. The amount of *element* keeps constant and independent of the type of reaction then, *element* balance equations lack of reaction term and look like molar balances without reaction. As a result, reactive residue curve maps could be created and classical design methods like Lewis-Matheson could be carried out as in distillation without reaction. Based on this, a *fundamental* design is worked out as a starting point towards further sophisticated designs.

Keywords: reactive distillation, process design, Lewis-Matheson, residue curve, element, MTBE, Methyl-Acetate.

1. Introducción

La producción vía destilación reactiva (DR) de metil-ter-butil-eter (MTBE) y de metil-acetato (MA) son procesos cuya implementación industrial en los años 80 estimuló de manera determinante el estudio de esta tecnología. Desde entonces, su aplicación se ha extendido a docenas de productos.

Estos procesos son complejos debido a la ocurrencia simultánea de destilación y reacción, alta no idealidad termodinámica de las mezclas en cuestión y a la formación de azeótropos. Dentro de la amplia gama de temas investigados alrededor de destilación reactiva, el diseño ha recibido la atención de muchos investigadores; de manera destacada por Michael F. Doherty junto con varias generaciones de sus colaboradores: Barbosa y Doherty (1988), Doherty y Buzad (1992), Ung y Doherty (1995),

Huss y col. (2003).

2. Metodología

En este trabajo se presenta un proceso de diseño que se sustenta en la definición del problema en términos del concepto de *elemento* (el cual puede ser un átomo, una molécula o un fragmento de ella) en sustitución del concepto *molar* comúnmente empleado. Pérez-Cisneros (1997) y Pérez-Cisneros y col. (1997) han desarrollado la aplicación del concepto de *elemento* a DR. A través de balances de *elemento*, y mediante el procedimiento clásico de diseño de Lewis-Matheson, adaptado a sistemas reactivos, se obtiene un diseño *fundamental* el cual (por medio de estrategias simples para rastrear los perfiles de generación y temperatura y con el auxilio de un simulador comercial), da lugar a diseños

*Autor para la correspondencia: E-mail: oosdaza@yahoo.com
Tel. 01 (222) 2 29 55 00 Ext. 7253

híbridos (zonas con reacción y zonas sin reacción) coherentes. En el proceso de diseño que aquí se describe se supone equilibrio físico y químico (EFQ). Mediante la introducción de un modelo de cinética apropiado, es posible pasar de un diseño *híbrido* gobernado por el equilibrio a un proceso *híbrido* cinéticamente controlado.

2.1. *Definición del problema en términos de elemento*

En las Tablas 1 y 2 puede observarse que ambos sistemas reactivos constan de 4 componentes, sin embargo, en términos de elementos se convierten en ternarios (M= 3). Tal reducción en los grados de libertad del sistema, junto con la invariabilidad de los elementos durante el proceso de destilación-reacción, constituyen las principales ventajas del enfoque de diseño aquí empleado (Sánchez-Daza, 2004 y Sánchez-Daza y col., 2003). Las relación entre fracciones mol y fracciones de elemento para cada caso se comprenden mejor a partir de la matriz fórmula correspondiente (Tablas 3 y 4). En la Tabla 3 puede apreciarse por ejemplo, que el elemento A está presente en los componentes (1) y (4), el elemento B aparece en los componentes (2) y (4) pero el elemento C solo se encuentra en el componente (3). Como consecuencia, cada elemento se halla en proporción directa a, una vez la fracción mol del componente respectivo, y la cantidad total de elemento también, así se determinan las fracciones de elemento para la obtención de MTBE (Ecs. 1) y de MA (Ecs. 2).

Tabla 1. Definición de *Elemento* (Producción de MTBE)

Reacción	$C_4H_8 + CH_4O \leftrightarrow C_5H_{12}O$
Componentes	Isobuteno+Metanol \leftrightarrow MTBE
<i>Elementos</i>	A \leftarrow C ₄ H ₈ B \leftarrow CH ₄ O C \leftarrow 1-Buteno (Inerte)
Reacción en <i>Elementos</i>	A + B \leftrightarrow AB

Tabla 2. Definición de *Elemento* (Producción de Metil-Acetato)

Reacción	$(CH)_2O(H_2O) + CH_4O \leftrightarrow H_2O + (CH)_2O(CH_4O)$
Componentes	Acido Acético + Metanol \leftrightarrow Agua + Metil-Acetato
<i>Elementos</i>	A \leftarrow (CH) ₂ O B \leftarrow CH ₄ O C \leftarrow H ₂ O
Reacción en <i>Elementos</i>	AC + B \leftrightarrow C + AB

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

$$W_A^I = \frac{x_1 + x_4}{1 + x_1 + x_4}, W_B^I = \frac{x_2 + x_4}{1 + x_1 + x_4},$$

$$W_C^I = \frac{x_1 + x_3}{1 + x_1 + x_4} \quad (2)$$

Tabla 3. Matriz fórmula. MTBE

<i>Elemento</i>	Componente			
	C ₄ H ₈ (1)	CH ₄ O (2)	1-buteno (3)	MTBE (4)
A	1	0	0	1
B	0	1	0	1
C	0	0	1	0

Tabla 4. Matriz fórmula. Metil-Acetato

<i>Elemento</i>	Componente			
	C ₂ H ₄ O ₂ (1)	CH ₄ O (2)	H ₂ O (3)	MeAc (4)
A	1	0	0	1
B	0	1	0	1
C	1	0	1	0

2.2 *Creación del Mapa de Curvas Residuales Reactivo*

Aplicando las ecuaciones de Rayleigh (ver Apéndice A) a los sistemas reactivos en cuestión, pero empleando fracciones de elemento en lugar de fracciones mol y sujetas a las siguientes restricciones:

$$\sum_{j=1}^M W_j^I = 1, \sum_{j=1}^M W_j^V = 1 \quad (3)$$

se obtienen los mapas de curvas de residuo (reactivos) correspondientes a los sistemas en estudio. En las Figs. 1 y 2 cada curva representa las composiciones (fracciones de *elemento*) en EFQ del residuo líquido a través del tiempo durante una DR batch simple. La Fig. 1 nos permite visualizar dos regiones para la DR del MTBE separadas por una frontera debida a la existencia de un azeótropo reactivo (parte inferior izquierda del diagrama). En la región superior predomina el metanol (*elemento* B) sobre el isobuteno (*elemento* A), y las curvas de residuo van del azeótropo no reactivo (1-buteno con metanol) al metanol puro (B). En la región inferior, existen proporciones mayores de isobuteno respecto del metanol, y las curvas de residuo van del isobuteno puro (*elemento* A) al punto “pinch” reactivo (AB) en las proximidades del MTBE. Lo anterior significa que el MTBE no puede ser obtenido puro en condiciones de equilibrio físico y químico.

La Fig. 2 muestra que en una columna de DR con todas sus etapas reactivas es posible obtener por el fondo agua pura (línea que parte del origen), sin embargo, por el domo de la columna es imposible obtener metil-acetato puro, sino solamente un azeótropo metanol/metil-acetato. En etapas ulteriores de diseño se verá como eliminar este azeótropo para obtener MA de alta pureza en el mismo equipo.

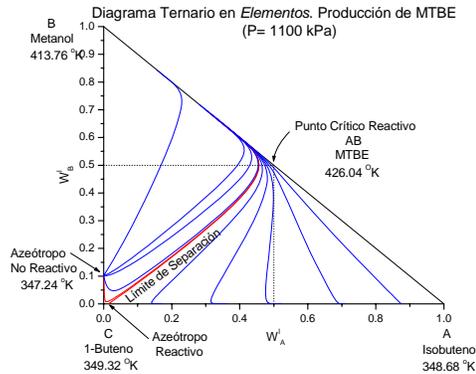


Fig. 1. Mapa residual para MTBE

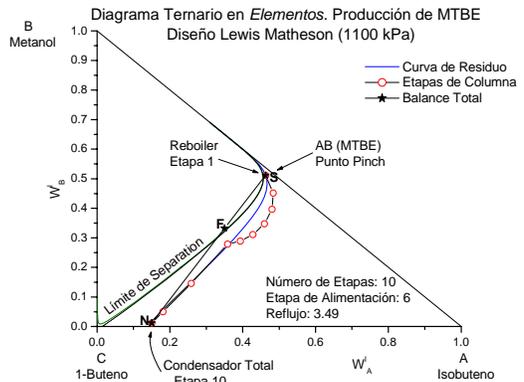


Fig. 3. Diseño fundamental para MTBE

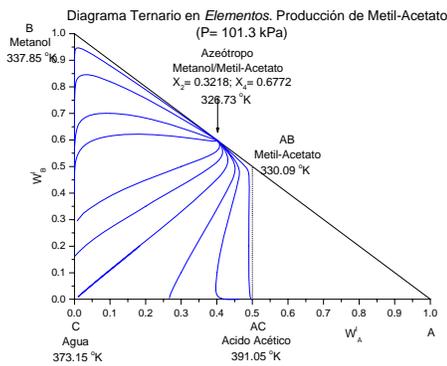


Fig. 2. Mapa residual para Metil-Acetato.

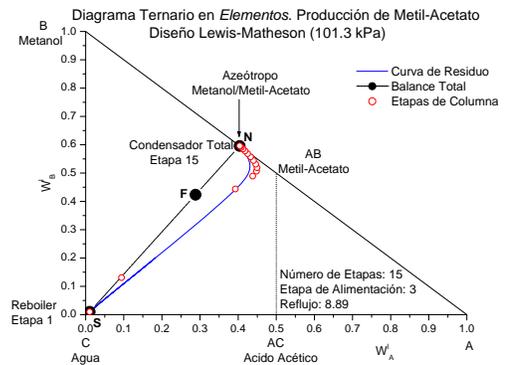


Fig. 4. Diseño fundamental para Metil-Acetato.

2.3. Diseño Fundamental

Se trata de un diseño que cumple con las especificaciones establecidas (Tabla 5) en el cual todas las etapas son reactivas, excepto el condensador. Dado que los sistemas estudiados son ternarios, un procedimiento de diseño etapa-etapa como Lewis-Matheson ha sido adaptado a sistemas reactivos (Sánchez-Daza y Pérez-Cisneros 2002). Las Figs. 3 y 4 muestran los resultados para cada caso.

Para las especificaciones de la Tabla 5, las líneas N-F-S de las Figs. 3 y 4 representan el balance de materia total de la columna de destilación reactiva en términos de elemento. Los puntos S y N se refieren a los productos que se desea obtener en el fondo y domo respectivamente. El punto F representa la composición de la alimentación en términos de elemento.

Tabla 5. Especificaciones de diseño

Sistema	P kPa	$\theta^{F,v}$	Fase Vapor	Fase Liquida			
MTBE	1100	0.666	Gas Ideal	Modelo NRTL			
MA	101.3	0	Gas Ideal	Modelo NRTL			
Composiciones (Producción de MTBE)							
Elemento	W^F	W^B	W^D	Componente	z^F	x^B	y^D
A	0.35	0.463	0.149998	Isobuteno	0.35	0.114098	0.135571
B	0.332764	0.511229	0.016894	Metanol	0.332764	0.193662	0.000208
C	0.317236	0.025771	0.833108	1-Buteno	0.317236	0.042515	0.847248
				MTBE	0	0.649725	0.016973
Composiciones (Producción de MA)							
Elemento	W^F	W^B	W^D	Componente	z^F	x^B	y^D
A	0.288281	0.010675	0.403816	Ac. Acético	0.405048	0.009139	0.000074
B	0.423439	0.009813	0.595583	Metanol	0.594952	0.008268	0.321732
C	0.288281	0.979512	0.000601	Agua	0	0.980942	0.000934
				MA	0	0.001651	0.677260

Debido a la existencia del punto crítico o “pinch” en las cercanías del MTBE (Fig. 3), el diseño fundamental para este caso (10 etapas y reflujo de 3.49) propone como salida por el fondo de la columna (etapa 1) un producto con casi 65 % de MTBE en tanto que por el domo (etapa 10) se extrae una corriente con inerte e isobuteno de exceso. En cuanto al MA (Fig. 4), la alimentación (F) se elige de forma que, por el fondo del diseño fundamental (15 etapas y reflujo de 8.89) se obtiene esencialmente agua (etapa 1), pero por el domo (etapa 15) se tiene un producto impuro (el azeótropo binario metil-acetato/metanol). No debe olvidarse que en todas las etapas de un diseño fundamental ocurren simultáneamente, destilación y reacción.

2.4. Diseño híbrido

Debido a un comportamiento termodinámico altamente no ideal, mediante columnas de destilación reactiva con solo etapas reactivas (diseño fundamental), el MTBE y el MA se obtienen con un elevado grado de impureza. No obstante, su purificación puede llevarse a cabo *in situ* adicionando a la columna secciones de solo destilación que realicen tareas de agotamiento, rectificación o extracción, según el caso. Tal es la naturaleza de un diseño híbrido el cual se construye mediante sistemáticos balances de *elemento* y con el auxilio de un simulador de procesos.

Para el MTBE, se diseña y anexa al diseño fundamental una sección de agotamiento (ver Fig. 5). Como resultado, el producto del fondo en este diseño híbrido (15 etapas, 8 etapas reactivas y 4.328 de reflujo) alcanza una pureza de 94 %, manteniendo casi inalterable la corriente del domo. Este último diseño aún puede mejorarse eliminando la reacción en aquellas etapas donde la producción es negativa o despreciable (ver Tabla 6).

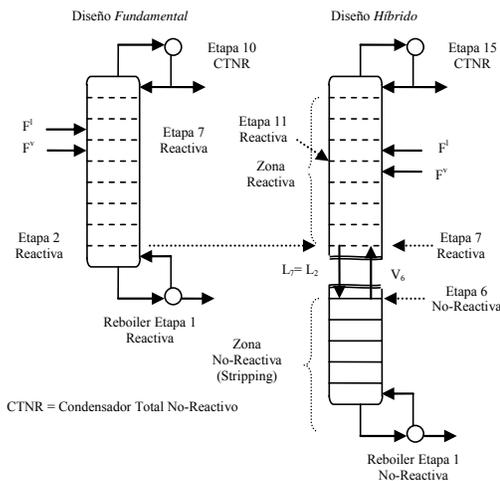


Fig. 5. Transición entre diseño fundamental e híbrido: Caso MTBE.

Tabla 6. Perfiles de generación. diseño Híbrido. Producción de MTBE

Etapa	Diseño Híbrido	Diseño Híbrido
	Inicial	Final
	8 Etapas Reactivas	5 Etapas Reactivas
	Generación mol	Generación mol
15	0	0
14	1.83196176	1.83155938
13	3.68332763	3.68305599
12	4.62301109	4.62303113
11	21.0662357	21.0663708
10	0.14237928	0.20909544
9	0.1534479	0
8	0.15702939	0
7	-0.2442934	0
6	0	0
5	0	0
4	0	0
3	0	0
2	0	0
1	0	0
Producción Total	31.413099	31.41311
Reflujo	4.327606	4.327461

En la Fig. 6 se representa la transición correspondiente al segundo caso de estudio. De los trabajos de Agreda (1990) se sabe que el ácido acético (que es un reactivo en el sistema) puede destruir el azeótropo metil-acetato/metanol arrastrando al metanol, consecuentemente, la alimentación de ácido acético (en proporción estequiométrica con el metanol) para el nuevo diseño se realiza de forma separada al metanol, sobre el domo del diseño fundamental (etapa 15) y se agrega una sección de rectificación para mejorar la pureza del metil-acetato (98.8 %). Este diseño híbrido consta de 18 etapas, 4 etapas reactivas y 2.2 como reflujo.

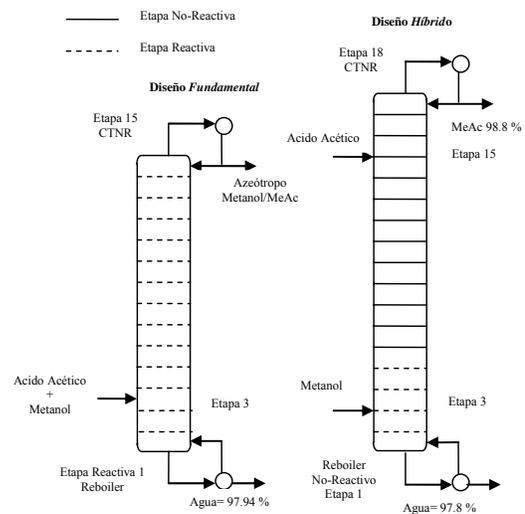


Fig. 6. Transición entre diseño fundamental e híbrido: Caso MA.

Conclusiones

Los resultados obtenidos para sistemas complejos como los aquí estudiados muestran la potencialidad de la metodología de diseño basada en el concepto de *elemento* la cual, además de ser útil para el análisis y diseño conceptual de procesos de DR, también posibilita la realización de pasos ulteriores en el diseño de estos procesos. Mediante el diseño *fundamental*, obtenido a través de dicha metodología, se determinan las dimensiones probables de un equipo, la ubicación de la zona de reacción (por medio de los perfiles de temperatura y de generación) y la necesidad o no de anexar zonas no reactivas (rectificación, agotamiento y/o extracción).

Los diseños *híbridos*, obtenidos a través de técnicas y estrategias sencillas y con la ayuda de un simulador comercial (ASPEN-PLUS en este caso), son consistentes con las especificaciones dadas y con el objetivo de cualquier proceso de DR esto es, obtener productos de reacción con la mayor pureza posible.

El procedimiento de diseño implementado, además de ser sistemático posee la flexibilidad necesaria para solucionar casos tan disímiles como los aquí tratados. La aplicación del concepto de *elemento* simplifica y facilita el estudio de los sistemas reactivos haciendo posible la adaptación de procedimientos clásicos de diseño a DR (Lewis-Matheson en el presente trabajo).

Nomenclatura

A	nombre de <i>elemento</i>
B	nombre de <i>elemento</i>
C	nombre de <i>elemento</i>
F^l	alimentación en estado líquido
F^v	alimentación en estado vapor
L_p	corriente líquida procedente de la etapa p
M	número de <i>elementos</i> que representan al sistema
P	presión
V_p	corriente vapor procedente de la etapa p
W^B	vector de composiciones de <i>elemento</i> para el producto del fondo
W^D	vector de composiciones de <i>elemento</i> para el producto del domo
W^F	vector de composiciones de <i>elemento</i> para la alimentación.
W_j^l	fracción del <i>elemento</i> j en la fase líquida
W_j^v	fracción del <i>elemento</i> j en la fase vapor
x^B	vector de composición molar para el producto de fondo
x_i	fracción molar del componente i en la fase líquida
y^D	vector de composición molar para el producto del domo
y_i	fracción molar del componente i en la fase vapor

z^F	vector de composición molar para la alimentación
$\theta^{F,v}$	fracción vapor en la corriente de alimentación

Acrónimos

CTNR	Condensador total no reactivo
DR	Destilación reactiva
EFQ	Equilibrio físico químico
MA	Metil-acetato
MTBE	Metil-ter-butil-eter

Referencias

- Agreda V. H., Partin L. R. y Heise W. H. (1990), High-Purity Methyl Acetate Via Reactive Distillation. *Chemical Engineering Progress* 86, 2, 40.
- Barbosa, D. y Doherty, M. F. (1988), Design and Minimum Reflux Calculations for Single Feed Multicomponent Reactive Distillation Columns. *Chemical Engineering Science* 43, 7, 1523
- Doherty, M. F. y Buzad, G. (1992), Reactive Distillation by Design. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part A* 70, 448.
- Huss, R. S., Chen, F., Malone, M. F. y Doherty, M. F. (2003). Reactive Distillation for Methyl Acetate Production. *Computers and Chemical Engineering* 27, 1855.
- Pérez-Cisneros, E. S. (1997), Modeling, Design and Analysis of Reactive Separation Process, Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark.
- Pérez-Cisneros E. S., Gani R. y M. L. Michelsen (1997), Reactive Separation Systems I. Computation of Physical and Chemical Equilibrium. *Chemical Engineering Science* 52, 527.
- Sánchez-Daza, O. (2004), Tesis Doctoral, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México D. F.
- Sánchez-Daza, O., Bek-Pedersen, E., Pérez-Cisneros, E. S. y Gani R. (2003), Graphical and Stage-to-Stage Methods for Reactive Distillation Column Design. *AIChE Journal* 49, 11, 2822-2841
- Sánchez-Daza, O. y Pérez-Cisneros E. S. (2002), "Chemical and Physical Equilibrium – CPE program manual", Internal report, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México City, México
- Ung, S. y Doherty, M. F. (1995), Synthesis of Reactive Distillation Systems with Multiple Equilibrium Chemical Reactions. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 34, 8, 2555.

Apéndice A

Modelo de Rayleigh basado en el concepto de *elemento* para cálculo de curvas de residuo reactivas:

Balance de *Elemento*

$$\frac{db_j^l}{dt} = -b^D W_j^v; \quad j = A, B, C \quad (A.1)$$

Balance total de *Elemento*

$$\frac{db^l}{dt} = -b^D \quad (A.2)$$

$b^{l,0}$ = *Elemento* líquido total cuando $t = 0$

$b^{D,0}$ = Velocidad de *Elemento* destilado cuando $t = 0$

$$b_j^l = b^l W_j^l \quad (A.3)$$

Reemplazando (A.3) en (A.1):

$$b^l \frac{dW_j^l}{dt} + W_j^l \frac{db^l}{dt} = -b^D W_j^v \quad (A.4)$$

Sustituyendo (A.2) en (A.4):

$$b^l \frac{dW_j^l}{dt} - W_j^l b^D = -b^D W_j^v \quad (A.5)$$

Ordenando:

$$b^l \frac{dW_j^l}{dt} = (W_j^l - W_j^v) b^D \quad (A.6)$$

$$\frac{b^l}{b^D} \frac{dW_j^l}{dt} = \frac{1}{\frac{b^D}{b^l}} \frac{dW_j^l}{dt} = (W_j^l - W_j^v) \quad (A.7)$$

Suponiendo como estrategia de calentamiento:

$$\frac{b^D}{b^{D,0}} = \frac{b^l}{b^{l,0}} \quad (A.8)$$

$$\frac{b^D}{b^l} = \frac{b^{D,0}}{b^{l,0}} = Cte. \quad (A.9)$$

Sustituyendo en (A.7):

$$\frac{1}{\frac{b^{D,0}}{b^{l,0}}} \frac{dW_j^l}{dt} = \frac{dW_j^l}{d\tau} = (W_j^l - W_j^v) \quad (A.10)$$

donde:

$$\tau = \frac{b^{D,0}}{b^{l,0}} t, \text{ Tiempo adimensional.}$$