

## DISEÑO DE PROCESOS DE DESTILACIÓN REACTIVA BAJO CONTROL CINÉTICO CASO: METÁTESIS DE PENTENO

### DESIGN OF KINETICALLY CONTROLLED REACTIVE DISTILLATION PROCESSES CASE: PENTENE METHATHESIS

O. Sánchez-Daza<sup>1\*</sup>, E. S. Pérez-Cisneros<sup>2</sup>, E. Ortiz-Muñoz<sup>1</sup> y C. Luna-Ortega<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería Química, B. Universidad Autónoma de Puebla, C. U. C. P. 72570, Puebla Pue., México.

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

Recibido 1 de Julio 2005; Aceptado 4 de Diciembre 2005

#### Resumen

Tomando como ejemplo la metátesis de penteno, en este trabajo se describe una nueva metodología para diseño de procesos de destilación reactiva considerando que la reacción química no alcanza el equilibrio. El trabajo de diseño inicia con la definición del problema en términos del concepto de *elemento* que, para nuestro caso de estudio, transforma el sistema de tres componentes en binario (*elementos* A y B), haciendo posible la implementación de procedimientos de diseño gráfico como McCabe-Thiele y Ponchon-Savarit, originalmente propuestos para destilación sin reacción. Mediante la aplicación de estas técnicas se construye un diseño *fundamental* (todas las etapas son reactivas y de equilibrio) que permite determinar el tamaño del equipo y la localización de las zonas reactiva y no reactivas. Incorporando un modelo cinético pertinente es posible obtener un diseño en el cual la *cinética* de la reacción controla el proceso. A través de estrategias sencillas y con el auxilio de un simulador comercial se obtiene un diseño *híbrido* óptimo (etapas reactivas y no reactivas).

**Palabras clave:** destilación reactiva, diseño de procesos, McCabe-Thiele, Ponchon-Savarit, elemento, metátesis de penteno.

#### Abstract

Through the pentene methathesis as example, this work describes a new design methodology for reactive distillation processes taking account of non-equilibrium chemical reaction. The design is developed beginning with a problem definition in terms of the *element* concept that, in our case, changes the representation from three component system to binary mixture (*elements* A and B). As a consequence, graphical design techniques such as McCabe-Thiele and Ponchon-Savarit proposed originally for distillation without reaction, have been performed. Based on these procedures, a *fundamental* design (all stages are reactive and in equilibrium) is obtained that allows to know equipment size and reactive/non-reactive zone location. Entering a pertinent kinetic model a design controlled by reaction kinetics is achieved. By simple strategies and using a commercial simulator, an optimum *hybrid* design is built (reactive stages and non-reactive stages).

**Keywords:** reactive distillation, process design, McCabe-Thiele, Ponchon-Savarit, element, pentene methathesis.

#### 1. Introducción

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

La destilación reactiva (DR) no es una alternativa general. Su implementación resulta atractiva por la disminución en consumo de energía y en costos de equipo (DeGarmo y col., 1992, Malone

y Doherty, 2000) pero depende más bien de la naturaleza del sistema. Cuando las transformaciones químicas son complejas y suceden en fase gas o en condiciones de presión extremas, la combinación destilación-reacción puede no ser conveniente. La velocidad y la selectividad de los cambios químicos también pueden ser incompatibles con la naturaleza continua de la separación por destilación.

Su complejidad resulta de la competencia entre: la tendencia al equilibrio termodinámico, la transferencia de masa entre la fases líquida y vapor, la velocidad con que se desenvuelve el cambio químico y la difusión en el catalizador, cuando la reacción es heterogénea (Taylor y Krishna, 2000).

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

El diseño de procesos de DR bajo control cinético es la materia específica de este trabajo y a ella han dedicado sus esfuerzos un grupo de investigadores pero, en forma sobresaliente, M. F. Doherty con diversos colaboradores a lo largo de una década: Buzad y Doherty (1994), Chadda y col. (2000), Chadda y col. (2001), Okasinsky y Doerthy (1998), Huss y col. (2003). Sus aportaciones son en gran medida fundacionales en este campo.

La metodología y las estrategias que aquí se proponen posibilitan el análisis y diseño de procesos de separación reactiva de manera ordenada y sencilla, dentro de un marco conceptual distinto al de los estudios existentes hasta ahora. Esta metodología se sustenta en el concepto de *elemento*, aplicado por primera vez a destilación con reacción por Pérez Cisneros (1997).

Otro rasgo distintivo de este trabajo se refiere a la adaptación (en términos de *elemento*) y aplicación sistematizada al diseño de procesos de DR, de las técnicas clásicas de McCabe-Thiele y Ponchon-Savarit, las cuales fueron concebidas para el diseño de equipos en los que solamente ocurre la destilación.

## 2. Metodología

La metodología utilizada se sustenta en la definición del problema en términos del concepto de *elemento* (átomo, molécula o fragmento de molécula), como alternativo al tradicional concepto *molar* (Pérez-Cisneros y col., 1997), con la ventaja de que la cantidad de *elemento* no cambia durante la reacción aún cuando esta sea estequiométricamente asimétrica, y se reducen los grados de libertad del sistema de acuerdo con la regla de las fases de Gibbs para sistemas con reacción. Realizando balances de *elemento* se han adaptado a sistemas reactivos, procedimientos clásicos de diseño como McCabe-Thiele y Ponchon-Savarit para obtener un diseño *fundamental* el cual permite determinar el tamaño del equipo así como localizar las zonas reactiva y no reactivas (Sánchez-Daza y col., 2001 y Sánchez-Daza y col., 2003). A través de estrategias sencillas y con el auxilio de un simulador comercial se construye un diseño *híbrido* (etapas reactivas y no reactivas) en el cual el equilibrio físico-químico (EFQ) o la *cinética* de reacción controlan el proceso (Sánchez-Daza, 2004). Esto último mediante la incorporación de un modelo de cinética global. Como ejemplo se presenta la metátesis del penteno, una reacción homogénea cuya cinética fue tomada de Okasinsky y Doherty (1998).

### 2.1 Definición del problema en términos de Elemento

En la Tabla 1 se define la metátesis de penteno (una reacción homogénea) en forma de *elementos*. Puede observarse que aunque el sistema

reactivo consta de 3 componente se transforma en binario cuando se representa en *elementos*. Debe notarse que los *elementos* A y B son fragmentos de las moléculas presentes. Una representación alternativa válida sería:

$2 AB \leftrightarrow A + AB_2$ , en la cual la molécula de 2-Buteno tomaría el lugar del *elemento* A.

Tabla 1. Definición de *Elemento*

Reacción Química	Metátesis de Penteno $2 C_5H_{10} \leftrightarrow C_4H_8 + C_6H_{12}$
Componentes	2 (2-Penteno) $\leftrightarrow$ 2-Buteno + 3-Hexeno
<i>Elementos</i>	A $\leftarrow (H_2C=CH)(CH_3)$ B $\leftarrow CH_2$
Reacción en <i>Elementos</i>	$2 AB_2 \leftrightarrow AB + AB_3$

Tabla 2. Matriz Fórmula ( $A^b = [A_{j,i}]$ ).  
Metátesis de Penteno

<i>Elemento</i>	Componente		
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (1)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> (2)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (3)
A	1	1	1
B	1	2	3

En la Tabla 2 se presenta la matriz fórmula del sistema la cual muestra la distribución específica de los *elementos* entre las moléculas que forman la mezcla reactiva. En ella se puede observar que, en cada una de las moléculas del sistema reactivo se encuentra una sola vez el *elemento* A, en cambio, B existe una vez en el componente (1), dos veces en el componente (2) y tres en el componente (3). Con base en lo anterior, si se considera como ejemplo una mol de mezcla reactiva, puede inferirse que:

$$\text{Cantidad de Elemento A} = x_1 + x_2 + x_3$$

$$\text{Cantidad de Elemento B} = x_1 + 2x_2 + 3x_3$$

$$\text{Cantidad Total de Elemento} = 2 + x_2 + 2x_3$$

De esta manera la relación entre fracciones mol y fracciones de *elemento* queda establecida como sigue

$$W_A^I = \frac{x_1 + x_2 + x_3}{2 + x_2 + 2x_3}, W_B^I = \frac{x_1 + 2x_2 + 3x_3}{2 + x_2 + 2x_3} \quad (1)$$

### 2.2 Diseño Fundamental

La Tabla 3 muestra las especificaciones del problema, en donde la cantidad total de cada elemento se determina de acuerdo con las Ecs. (2). El diseño *fundamental* consiste en una columna de destilación que satisface las especificaciones dadas en cuyas etapas (excepto el condensador) ocurren simultáneamente, el equilibrio líquido-vapor y la reacción también en equilibrio. Para el caso propuesto se alimenta penteno a la columna buscando agotarlo para obtener buteno y hexeno de alta pureza por el domo y el fondo respectivamente, esto en virtud de sus diferentes volatilidades. Dado que el sistema reactivo se ha convertido en binario, mediante cálculos de puntos de burbuja reactivos y

balances de *elemento* en las sucesivas etapas *p* (Ecs. (3)) es posible aplicar los procedimientos McCabe-Thiele y Ponchon-Savarit de manera análoga a como han sido empleados en destilación normal para sistemas binarios en componentes (Sánchez Daza y col., 2003). La Fig. 1 muestra el diagrama McCabe-Thiele en *elementos* para la metátesis del penteno en el cual, la curva EFQ representa el equilibrio de fases ocurriendo simultáneamente con el equilibrio de la reacción química. Su regularidad y simetría, reflejo de la aproximada idealidad termodinámica del sistema, favorece la producción y separación especificadas, a saber, buteno y hexeno casi puros a través del condensador y el reboiler, respectivamente.

Tabla 3. Especificaciones de Diseño P= 101.325 kPa

Componente	Alimentación Moles ( $F_i$ )	$z_i$ Líquido	$x_i^B$	$x_i^D$
2-Buteno	0	0	0.000186	0.980038
2-Penteno	100	1	0.018737	0.019723
3-Hexeno	0	0	0.981077	0.000239
Total	100	1	1	1

Elemento <i>j</i>	Alimentación Elemento ( $b_j^F$ )	$W_j^F$ Líquido	$W_j^B$	$W_j^D$
A	100	0.333333	0.2512	0.495
B	200	0.666667	0.7488	0.505
Total	300	1	1	1

$$b_j^F = F \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} z_i, j = A, B \quad (2)$$

$$b_p^l = L_p \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} x_{i,p}$$

$$b_p^v = V_p \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{NC} A_{j,i} y_{i,p}, j = A, B \quad (3)$$

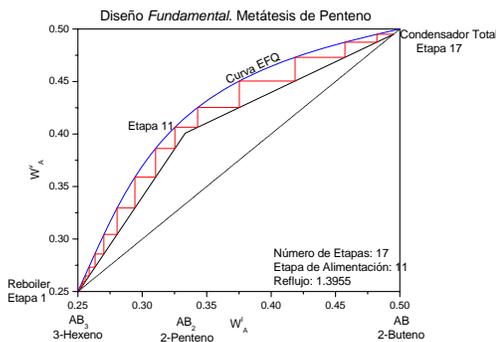


Fig. 1. Diagrama McCabe-Thiele (*Elemento*)

El diseño *fundamental* representado en la Fig. 1 consta de 17 etapas, correspondiente a un reflujo de 1.3955, con la alimentación situada en la etapa 11 (contadas desde el fondo de la columna).

En el diagrama Ponchon-Savarit en *elementos* (Fig. 2) se representa un equipo con productos

similares e igual número de etapas, pero con un reflujo menor (1.0192), lo cual se explica por la omisión del balance de energía en la técnica de McCabe-Thiele. Nuevamente, la simplicidad del comportamiento termodinámico del sistema reactivo se refleja en la constancia aproximada de las entalpías de *elemento* líquido y vapor (líneas  $H^{b,v}_{EFQ}$  y  $H^{b,l}_{EFQ}$ ). En este caso la mejor ubicación de la alimentación resultó ser la etapa número 9. No debe perderse de vista que las Figs. 1 y 2 se refieren al sistema en términos de *elementos*.

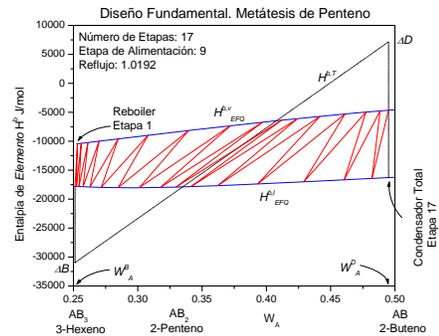


Fig. 2. Diagrama Ponchon-Savarit (*Elemento*)

Como una forma de verificar los diseños anteriores se realizó la simulación del proceso empleando ASPEN PLUS Versión 11.1. En la Tabla 4 puede observarse la gran similitud de los resultados, particularmente, en cuanto a la composición de los productos. Las diferencias notables se refieren a la posición de la alimentación y el valor del reflujo. Los modelos de propiedades y constantes físico-químicas empleados en los métodos McCabe-Thiele y Ponchon-Savarit fueron tomados de ASPEN.

Tabla 4. Verificación del diseño *Fundamental*

Variable	Fase Vapor = Gas Ideal		Fase Líquida = Solución Ideal	
	McCabe-Thiele Diseño	Ponchon-Savarit Diseño	ASPEN-PLUS Simulación	
NE	17	17	17	
ER	16 (1-16)	16 (1-16)	16 (1-16)	
EA	11	9	10	
RR	1.3955	1.0192	1.124885	
$b^B$	198.93359	198.93359	198.93359	
$b^D$	101.0664	101.0664	101.0664	
$L^B$	49.97212	49.97212	49.97212	
$L^D$	50.02788	50.02788	50.02788	
GT	49.04	49.04	49.04	
X %	98.08	98.08	98.08	
$x_1^B$	0.00018583	0.00018583	0.00018579	
$x_2^B$	0.01873662	0.01873662	0.01873672	
$x_3^B$	0.98107755	0.98107755	0.98107748	
$x_1^D$	0.98003761	0.98003761	0.98006597	
$x_2^D$	0.01972277	0.01972277	0.01966642	
$x_3^D$	0.00023963	0.00023963	0.00026760	

2.3 Diseño híbrido

En un diseño *fundamental*, la reacción química ocurre en todas las etapas, por ello la producción en algunas de ellas podría ser despreciable o incluso negativa, es decir, la temperatura en esas etapas podría estar favoreciendo la reacción inversa. Para el sistema estudiado, en la Fig. 3 puede apreciarse que para los 3 casos, la generación de productos se concentra alrededor de la etapa de alimentación, volviéndose insignificante conforme se alcanzan los extremos de la columna. Lo anterior sugiere la pertinencia de establecer un diseño alternativo denominado diseño *híbrido*, con una zona reactiva alrededor de la etapa de alimentación y dos regiones de etapas sin reacción en los extremos del equipo. En la Tabla 5 se presentan dos opciones de columna *híbrida* con equilibrio físico químico (obtenidas con ASPEN) que satisfacen las especificaciones originales (Tabla 3) con variaciones pequeñas en la relación de reflujo. En ambas resalta la distribución simétrica de las zonas no reactivas. El criterio indispensable aquí aplicado es, que cada columna *híbrida* cumpla el balance de *elemento* original (renglones  $b^D$  y  $b^B$  de la Tabla 4), es decir, el correspondiente al diseño *fundamental*, mediante ligeros ajustes al reflujo.

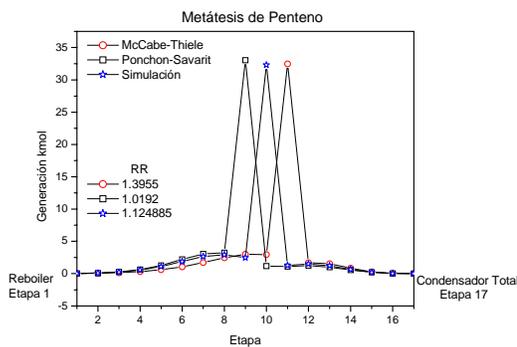


Fig. 3. Perfiles de generación. Verificación

2.4 Diseño controlado por cinética

Mediante la aplicación sucesiva y sistemática de los procedimientos de McCabe-Thiele o de Ponchon-Savarit es posible determinar el *reflujo mínimo* correspondiente al proceso de DR en cuestión, bajo condiciones de equilibrio. En la Fig. 4 puede observarse que este valor corresponde, aproximadamente, a una columna con 25 etapas. Con base en este diseño *fundamental* de *reflujo mínimo*, se inicia la elaboración del diseño óptimo bajo control cinético.

En una columna de DR controlada cinéticamente el equilibrio químico no se alcanza, la generación de productos depende de la velocidad con que la reacción sucede, pero también de la cantidad de fase líquida presente en cada etapa reactiva

(acumulación o *holdup*), cuando la reacción es homogénea, o de la cantidad de catalizador si la reacción es heterogénea. La incorporación de estos parámetros en un diseño basado en el equilibrio, mediante los pasos abajo descritos, constituyen la estrategia que se propone para lograr un diseño óptimo (empleando el simulador de procesos).

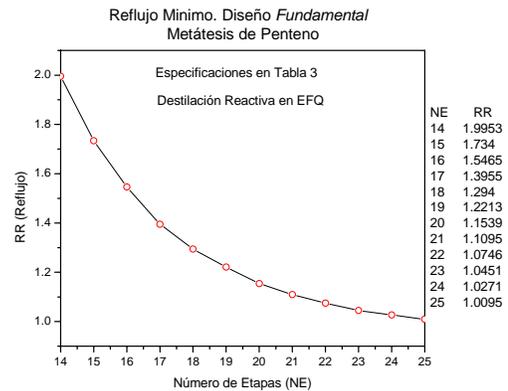


Fig. 4. Localización del reflujo mínimo

Tabla 5. Perfiles de Generación (Elaborados con ASPEN-PLUS). Diseños híbridos en EFQ. Metátesis de Penteno

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

Para el caso estudiado la expresión de velocidad de reacción fue tomada de Okasinsky y Doherty (1998). Con respecto a la cantidad de líquido retenido (HU), se ha supuesto una misma cantidad en cada etapa donde la reacción habrá de ocurrir. El procedimiento implementado se resume a continuación:

- a) Cambiando equilibrio por cinética en todas las etapas del diseño *fundamental* de *reflujo mínimo* (25 etapas), se estudia la relación Reflujo vs HU correspondiente (Fig. 5). Como en el caso del diseño *híbrido*, cada simulación debe satisfacer el balance de *elemento* original (Tabla 4).

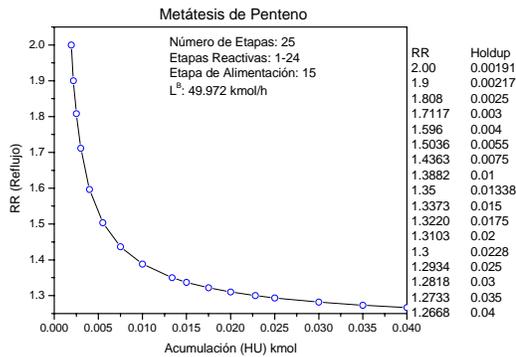


Fig. 5. Relación de reflujo vs acumulación.

- b) Para el intervalo de HU encontrado en el inciso "A", se determina la relación entre tamaño de equipo y consumo de energía (Fig. 6). Como en "A" la generación en todas las etapas es controlada por cinética excepto el condensador y, el balance de *elemento* original debe ser satisfecho. En la Fig. 6 puede observarse la existencia de un límite máximo para el *holdup* (aproximadamente 0.04 kmol).

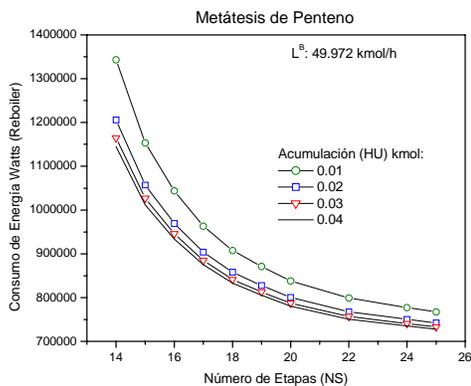


Fig. 6. Tamaño del equipo vs consumo de energía.

- c) El mejor diseño se localiza cerca de la región de bajo consumo de energía y en las proximidades del límite superior para HU (Fig. 6), lo cual garantiza una economía en el tamaño de columna.  
 d) Como complemento al criterio en el inciso "C", un diseño apropiado no debería tener "puntos de retorno" en su perfil de etapas como el mostrado en la Fig. 7 en la cual se

aprecia claramente el alejamiento del equilibrio, es decir, de la curva EFQ. La mejor elección para nuestro caso de estudio fue: Número de Etapas = 17, HU = 0.03, Reflujo = 1.7458.

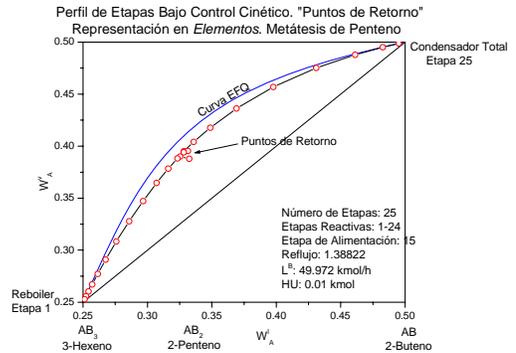


Fig. 7. Perfil con puntos de retorno.

- e) Un diseño óptimo puede obtenerse cancelando la reacción en aquellas etapas con generación despreciable o negativa, tal como se describió en el párrafo 2.3. Los resultados se presentan en las Figs. 8, 9 y 10.

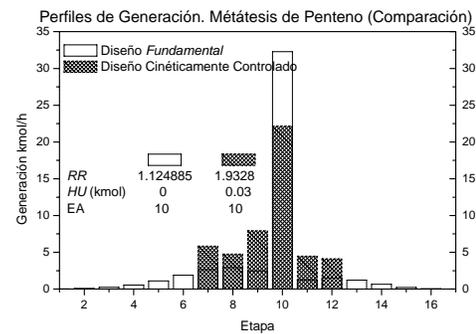


Fig. 8. Comparación de perfiles de generación.

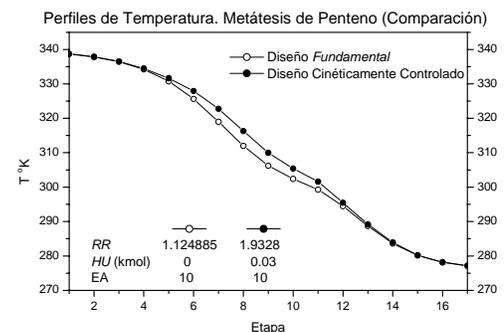


Fig. 9. Comparación de perfiles de temperatura.

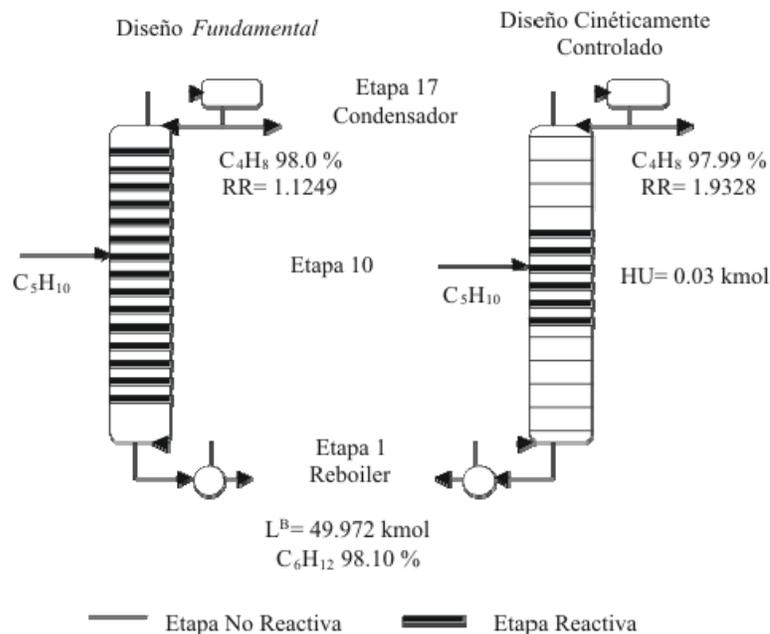


Fig. 10. Diseño bajo control cinético vs diseño *Fundamental*.

### Conclusiones

Una metodología basada en el concepto de *elemento* y un nuevo procedimiento de diseño se han aplicado a la metátesis del penteno, una reacción homogénea con tres componentes pero binaria en términos de *elemento*.

El paso determinante en el proceso expuesto lo constituye el diseño *fundamental*, el cual se elabora mediante la adaptación a sistemas reactivos de métodos tradicionalmente empleados para diseño en destilación normal. La utilización del concepto de *elemento* simplifica la representación del sistema así como los modelos matemáticos empleados, y facilita el estudio de los procesos de destilación reactiva.

A través de estrategias simples y con auxilio de un simulador de procesos, el trabajo de diseño transita de la destilación reactiva bajo condiciones de equilibrio físico-químico a un régimen bajo control cinético incorporándose a la vez el concepto de columna *híbrida*. En todos los casos aquí reportados se ofrece la información suficiente que garantiza su reproducción.

Las Figs. 8, 9 y 10, muestran la estrecha similitud entre la columna óptima regulada por la velocidad de reacción y el diseño *fundamental* correspondiente. En la Fig. 10 se presenta la configuración de ambos equipos, en ella se hace evidente la obtención de idénticos productos pero con número de etapas reactivas y relación de reflujo diferentes. 16 etapas del diseño *fundamental* son de equilibrio físico-químico pero solo en 6 etapas del equipo controlado cinéticamente sucede la reacción. Si bien la cantidad de líquido retenido o acumulación (HU) en estas etapas es uniforme e igual a 0.03

kmol, es posible establecer una distribución distinta. Al respecto, la Fig. 8 describe como se distribuye la producción en ambas columnas y puede observarse que esta es menos irregular para el equipo gobernado por cinética, no obstante, podría obtenerse una mejor distribución probando valores diferentes del HU en cada una de sus 6 etapas.

La Fig. 9 muestra con claridad las pequeñas diferencias en el comportamiento térmico de ambos equipos y, por consiguiente, en su perfil de composiciones. Estas diferencias se reducen a la zona reactiva de la columna (etapas 7-12) como consecuencia de los diferentes regímenes de reacción; equilibrio químico (curva inferior) y cinética de reacción (curva superior). El virtual traslape de los perfiles de temperatura en las etapas 1-6 y 13-17 de la Fig. 9 se explica por la reducida conversión en esas zonas del diseño *fundamental*, y la inexistencia de reacción en el diseño cinéticamente controlado.

Los resultados presentados, muestran la utilidad de la metodología desarrollada y de la adaptación que se ha hecho de los métodos clásicos de McCabe-Thiele y Ponchon Savarit al diseño de procesos de destilación reactiva. Del mismo modo se evidencia la validez de la estrategia de diseño implementada.

### Nomenclatura

- $A^b$  =  $[A_{j,i}]$  matriz fórmula
- A nombre de elemento
- B nombre de elemento
- $b^B$  flujo de elemento total en el fondo de la columna

$b^D$	flujo de elemento total en el domo de la columna
$b^F$	flujo de elemento total en la corriente de alimentación
$b_j^F$	flujo del elemento $j$ en la alimentación
$F$	flujo molar en la alimentación
$F_i$	flujo molar del componente $i$ en la alimentación
$H^b$	entalpía de elemento
$L^B$	flujo molar en el fondo de la columna
$L^D$	flujo molar en el domo de la columna
$P$	presión
$W_j^l$	fracción del elemento $j$ en la fase líquida
$W_j^v$	fracción del elemento $j$ en la fase vapor
$W_j^B$	fracción del elemento $j$ en la corriente del fondo
$W_j^D$	fracción del elemento $j$ en la corriente del domo
$W_j^F$	fracción del elemento $j$ en la corriente de alimentación
$X$	conversión
$x_i$	fracción molar del componente $i$
$x_i^B$	fracción molar del componente $i$ en el fondo de la columna
$x_i^D$	fracción molar del componente $i$ en el domo de la columna
$z_i$	fracción molar del componente $i$ en la alimentación

#### Acrónimos

EA	etapa de alimentación
EFQ	equilibrio físico químico
ER	etapa reactiva
GT	generación de moles total
NE	número etapas total
RR	relación de reflujo

#### Referencias

Backhaus, A. A. (1921), Continuous Process for the Manufacture of Esters, U. S. Patent 1, 400, 849.

Buzad, G. y Doherty, M. F. (1994), Design of Three Component Kinetically Controlled Reactive Distillation Columns Using Fixed Point Methods. *Chemical Engineering Science* 49, 12, 1947.

Chadda, N., Malone, M. F. y Doherty, M. F. (2000), Feasible Products for Kinetically Controlled Reactive Distillation of Ternary Mixtures. *AIChE Journal* 46, 5, 923.

Chadda, N., Malone, M. F. y Doherty, M. F. (2001), Effect of Chemical Kinetics on Feasible Splits for Reactive Distillation. *AIChE Journal* 47, 3, 590.

DeGarmo, J. L., Parulekar, V. N. y Pinjala V. (1992), Consider Reactive Distillation. *Chemical Engineering Progress* 3, 43.

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.

Malone, M. F. y Doherty, M. F. (2000), Reactive Distillation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 39, 3953.

Okasinsky, M. J. y Doherty, M. F. (1998), Design Method for Kinetically Controlled, Staged Reactive Distillation Columns. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 37, 2821.

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

Pérez-Cisneros, E. S. (1997), *Modeling, Design and Analysis of Reactive Separation Process*, Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark.

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., Pérez Cisneros, E.S. y Hostrup, M. (2001), Tools for Reactive Distillation Column Design: Graphical and Stage to Stage Computation Methods, *ESCAPE-11, Computer-Aided Chemical Engineering* 9, Elsevier Science B. V., 517-522.

Taylor, R. y Krishna, R. (2000), Modelling Reactive Distillation. *Chemical Engineering Science* 55, 5183.