

**ESTUDIO DE SISTEMAS DE DESTILACIÓN TÉRMICAMENTE ACOPLADOS
CON REACCIÓN QUÍMICA****STUDY OF THERMALLY COUPLED DISTILLATION SYSTEMS
WITH CHEMICAL REACTION**

F. O. Barroso-Muñoz, S. Hernández -Castro*, J. G. Segovia-Hernández, y A. F. Aguilera-Alvarado

Facultad de Química, Universidad de Guanajuato, Noria alta s/n C.P. 36050 Guanajuato, Gto, México.

Recibido 1 de Julio 2005; Aceptado 4 de Diciembre 2005

Resumen

Las secuencias de destilación con acoplamiento térmico han resultado ser una buena opción para reducir tanto los consumos de energía como los costos de capital, para la separación de algunas mezclas multicomponentes. Recientemente se ha publicado información referente al diseño, operación y control de este tipo de esquemas, que ha permitido su implementación práctica en la industria de procesos químicos. En este trabajo se estudia el proceso de producción de acetato de etilo, usando secuencias de destilación con acoplamientos térmicos a columnas auxiliares (rectificador o agotador) para llevar a cabo la reacción-separación. Se encuentra que la secuencia con acoplamiento térmico a un agotador lateral es la que presenta más ventajas, ya que reduce el consumo de energía del proceso tradicional y además mediante el agotador remueve el agua que se forma en la reacción, con lo cual se favorece la producción de acetato de etilo y se evita la posterior formación de azeótropos. Este mismo resultado ha sido obtenido en la columna tipo Petlyuk.

Palabras clave: sistemas térmicamente acoplados, reacción química, acetato de etilo.

Abstract

Thermally coupled distillation systems have been excellent options to save energy and capital investment for the separation of multicomponent mixtures. Latest information about design, operation and control of these systems has been published and it has allowed a practical implementation in the chemical industry. In this paper the ethyl acetate process is studied, using distillation systems with side columns (either stripper or rectifier) to carry out the reaction-separation. Thermally coupled sequence with side stripper shows more advantages because it reduces traditional process energy demand and also eliminates the water produced by the chemical reaction which allows higher ethyl acetate production and avoid azeotrope formation. A similar result has been obtained for the case of the Petlyuk distillation column.

Keywords: thermally coupled systems, chemical reaction, ethyl acetate.

1. Introducción

A pesar del alto consumo de energía y baja eficiencia termodinámica (Tedder y Rudd, 1978; Flores y col., 2003), la destilación continúa siendo la técnica más utilizada para separar mezclas multicomponentes, de hecho cada nuevo proceso de separación debe ser comparado con ésta como una forma estándar de separación. Una tendencia actual en los procesos de separación es la búsqueda de nuevos esquemas de destilación, que puedan reducir sustancialmente el costo anual de operación. Una forma de lograr el objetivo anterior es el empleo de sistemas de destilación térmicamente acoplados, los cuales pueden tener una reducción en el consumo de energía de hasta 50% en comparación con los trenes de destilación convencionales de amplio uso en la industria de procesos químicos (Hernández y

Jiménez, 1999a; Triantafyllou y Smith, 1992; Rong y col., 2003). Este ahorro de energía se logra debido a que los esquemas con acoplamiento térmico no presentan remezclado en comparación con los esquemas de destilación convencionales. En los trenes de columnas de destilación convencionales, por ejemplo, la secuencia directa de dos columnas para la separación de una mezcla ternaria, el perfil de composición del componente intermedio en la primera columna aumenta desde el domo hasta un máximo por debajo de la alimentación y luego disminuye. Esta disminución de composición se conoce como remezclado y es causa de una baja eficiencia termodinámica, debido a que se deberá de suministrar más energía en la segunda columna para lograr las purezas deseadas. Este problema se evita en las columnas con acoplamiento térmico, pues en las secuencias con columnas laterales se extrae una

*Autor para la correspondencia: E-mail: hernasa@quijote.ugto.mx
Tel: 473-7320006 x 8142, Fax: 473-7320006 x 8108

corriente lateral del plato en donde se alcanza el máximo de la concentración del componente intermedio para suministrar la alimentación a la segunda columna (Triantafyllou y Smith, 1992; Hernández y col., 2003). En general, en un sistema con acoplamiento térmico, un par de corrientes en fase líquida y vapor sustituyen ya sea a un condensador o rehervidor, por lo que la transferencia de calor se logra mediante contacto directo de corrientes de materia.

El desarrollo de métodos de diseño y optimización de esquemas de destilación térmicamente acoplados ha permitido su implementación práctica, reportándose ahorros en el consumo de energía y capital de 30%. BASF se ha convertido en la industria líder en la construcción de columnas de destilación térmicamente acopladas, mediante implementación de paredes divisorias en las columnas, creando con esto una columna que es termodinámicamente equivalente a la columna Petlyuk (Kaibel y Schoenmarkers, 2002).

La implementación real de sistemas de destilación térmicamente acoplados ha sido posible debido a que se conocen suficientes aspectos sobre el control y la operación. Se pensaba que la implementación práctica podía presentar problemas debido a la naturaleza integrada de las columnas. Estudios reportados (Wolff y Skogestad, 1995; Hernández y Jiménez, 1999b; Segovia-Hernández y col., 2004) en el área de control han puesto de manifiesto que las propiedades teóricas de control de los esquemas integrados son tan buenas como las de los esquemas convencionales. En este sentido una selección adecuada de estrategias de control y sintonización de controladores, permitirán que la reducción en el costo anual de operación de los esquemas térmicamente acoplados sea alcanzable en la práctica, sin introducir problemas potenciales de control.

Las tendencias actuales en el campo de esquemas de destilación térmicamente acoplados son: estudios de modos avanzados de control que permitirán mejorar las propiedades de control, separación de sistemas azeotrópicos, destilación reactiva y estudios sobre el diseño y la optimización mediante modelos basados en transferencia de masa (Grossmann, 2005).

En el contexto anterior, el propósito de este trabajo es el estudio de sistemas de reacción-separación, en esquemas de destilación térmicamente acoplados (TCDS) con columnas laterales como los indicados en la Fig. 1.

En el diseño y optimización de los esquemas de destilación con acoplamiento térmico es muy importante minimizar el consumo de energía con respecto al flujo de interconexión. Un método de diseño para TCDS usa las secciones de platos de las secuencias de destilación convencionales directa e indirecta. Por ejemplo, en el caso de la TCDS con rectificador lateral de la Fig. 1a, el diseño se muestra

de manera conceptual en la Fig. 2a. En el caso de la secuencia convencional directa, la primera columna tiene secciones de rectificación y agotamiento denotadas por 1 y 2, para la segunda columna se tienen las secciones de rectificación y agotamiento llamadas 3 y 4.

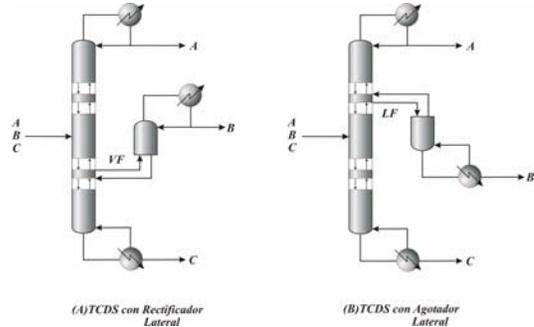


Fig. 1. Esquemas de destilación térmicamente acoplados para separaciones ternarias.

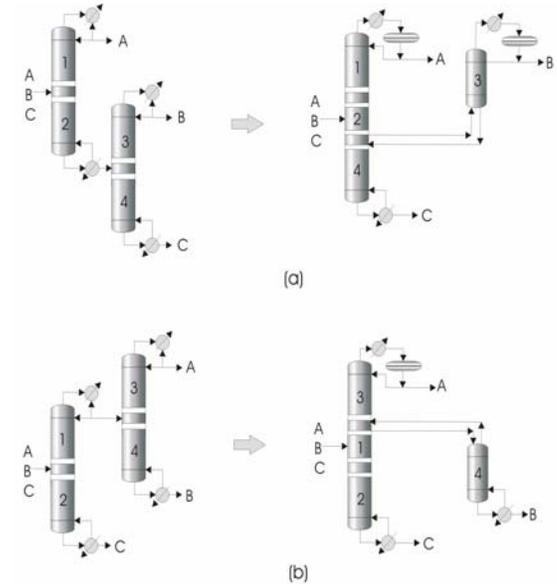


Fig. 2. Diseño de TCDS partiendo de una secuencia de destilación convencional: (a) TCDS con rectificador lateral, (b) TCDS con agotador lateral.

La TCDS con rectificador lateral, se genera al mover la sección de agotamiento 4 de la segunda columna al fondo de la primera columna, con lo cual se genera una columna con secciones 1, 2 y 4. La sección de rectificación 3 se acopla mediante un par de corrientes de vapor y líquido a la columna de tres secciones. En el caso de TCDS con rectificador lateral, el flujo de vapor (VF) se varía hasta que se detecta el mínimo consumo de energía (Hernández y Jiménez, 1996). Para la TCDS con agotador lateral el flujo de interconexión LF es en fase líquida y el diseño se obtiene de manera similar.

2. Metodología

Usando el método de diseño descrito en Hernández y Jiménez (1996) se procedió al estudio del proceso industrial de producción de acetato de etilo. El proceso convencional industrial mostrado en la Fig. 3, consta de una columna-reactor en la cual se introducen corrientes de alcohol etílico y ácido acético en el rehervidor de la columna, que contiene ácido p-toluensulfónico como catalizador. En la columna-reactor se produce acetato de etilo y agua que se destilan juntamente con el alcohol y el ácido que no reaccionaron. Se pasan luego a un tanque colector de destilados, en el que se introduce una corriente de agua con el propósito de formar una capa orgánica y otra acuosa. Parte de la capa orgánica se regresa a la columna-reactor como reflujo, la parte restante se introduce a una columna de purificación, en la que se obtiene una corriente de acetato de etilo con una pureza de 99.5 % en peso. La capa acuosa se introduce a una columna de destilación con el propósito de recuperar una parte del alcohol y regresarlo a la fase de reacción. Dos problemas importantes del proceso son: primero, se trata de una reacción que está gobernada por el equilibrio y, segundo, se forman azeótropos que dificultan la posterior purificación del acetato y recuperación de alcohol y ácido.

Dentro del estudio realizado y motivo del presente artículo, se consideraron esquemas TCDS con rectificador o agotador laterales (Fig. 1), con el fin de estudiar la etapa de reacción y determinar el efecto que tienen en la posterior purificación de las corrientes de producto y reciclo. Al final, se presentan los resultados preliminares para el estudio de este sistema reactivo en una columna tipo Petlyuk.

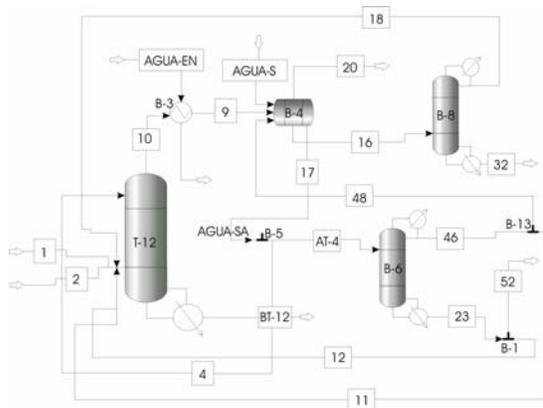


Fig. 3. Esquema convencional de producción de acetato de etilo.

3. Resultados

Como se mencionó anteriormente ya existen métodos de diseño y optimización de TCDS; sin embargo, para el caso de sistemas térmicamente

acoplados y reactivos no existen. En la mayoría de los trabajos reportados para procesos de esterificación en columnas de destilación (Chien y col., 2005; Taylor y Krishna, 2000), el diseño óptimo se obtiene mediante un procedimiento de optimización en el cual se varía el número de platos, plato de alimentación, relación de reflujo y carga térmica hasta lograr minimizar una función objetivo. En el presente estudio se procedió a proponer una estructura de platos de la secuencia con acoplamiento térmico para estudiar los parámetros operacionales. Esta propuesta se basa en las columnas reales usadas en un proceso comercial de producción de acetato de etilo. Básicamente se considera que los reactivos se introducen en el rehervidor, el cual se puede modelar mediante un reactor de equilibrio, intentando desplazar el equilibrio hacia la formación del acetato de etilo, al extraer la mayor cantidad de agua, mediante una corriente lateral. Para el modelado de estos sistemas se emplean las ecuaciones MESH, balances de materia, energía, relaciones de equilibrio y restricciones como sumatorias, reportadas en el apéndice A. Los esquemas analizados en esta modalidad son similares al mostrado en la Fig. 4, para la TCDS con agotador lateral, de acuerdo a la ecuación:

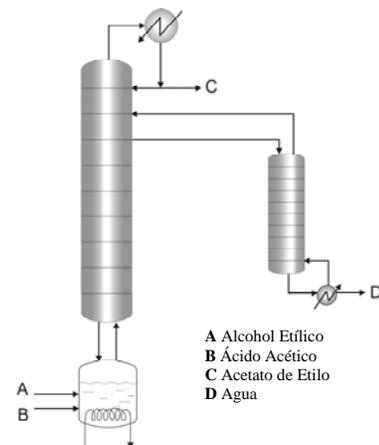
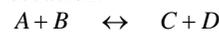


Fig. 4. TCDS reactivo con agotador lateral.

El estudio se realizó usando el simulador de procesos Aspen Plus 11.1TM, empleando para la predicción del equilibrio de fases, las ecuaciones NRTL y Redlich-Kwong y considerando que la reacción se lleva a cabo en fase líquida.

En primera instancia se encontró que la columna lateral juega un papel muy importante en la eficiencia global del proceso de reacción-separación, ya que extrae el agua que se forma en la reacción, con lo cual se incrementa la conversión en la reacción, al remover directamente uno de los productos de la reacción. La conversión lograda para la secuencia acoplada directa fue del 68%, mientras que para la secuencia indirecta, la conversión alcanzada fue del 80%. También, la remoción del

agua resulta de gran importancia debido a que se evita la formación de los azeótropos que forma el acetato de etilo y el alcohol etílico con el agua.

En el caso de la secuencia térmicamente acoplada indirecta, la Fig. 5 muestra la remoción del agua en la columna lateral al variar el flujo de interconexión fase líquida y el producto de fondos del agotador lateral. En esta gráfica se nota que la máxima cantidad de agua que se puede extraer, corresponde a un flujo de fondos de 22.7 kg-mol/h.

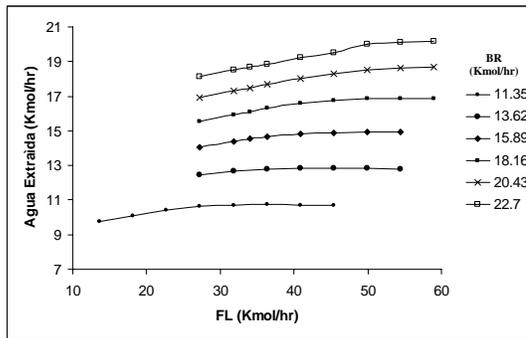


Fig. 5. Efecto del flujo de interconexión en el agua extraída, para la TCDS con agotador lateral.

En el desempeño energético de las TCDS, el flujo de interconexión tiene un efecto muy importante. En este sentido, la Fig. 6 muestra la variación del consumo energético en función del flujo de interconexión para diferentes valores de producto de fondos, para el caso de la TCDS con agotador lateral. Es posible observar en la Fig. 6 que la carga térmica menor corresponde a un producto de fondos de 22.7 kg-mol/h y un flujo de interconexión de 68.1 kg-mol/h. La cantidad máxima de agua se obtuvo con los valores anteriores, lo cual indica que los valores óptimos para operar la TCDS con agotador lateral son los encontrados anteriormente debido a que cumplen los objetivos de extraer la mayor cantidad de agua y, a su vez, la mínima carga térmica suministrada a los rehervidores.

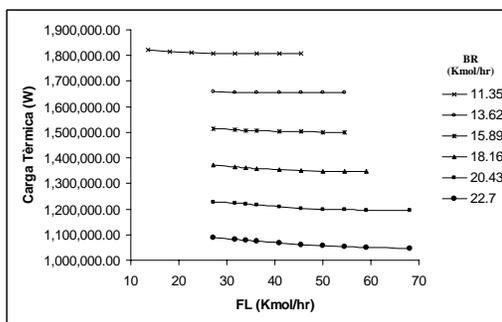


Fig. 6. Efecto del flujo de interconexión en el consumo de energía, para la TCDS con agotador lateral.

De igual manera se exploró la secuencia térmicamente acoplada directa. En las Figs. 7 y 8 se

puede observar la cantidad de agua extraída y la carga térmica respectivamente, al variar el flujo de interconexión de vapor hacia el rectificador lateral.

De acuerdo a la Fig. 8, la carga térmica mínima se presenta con un flujo de vapor de 27.24 kg-mol/h, y un flujo de destilado de 22.7 kg-mol/h con dichos valores se extrae la máxima cantidad de agua según la Fig. 7 y correspondiente a 15.9 kg-mol/h.

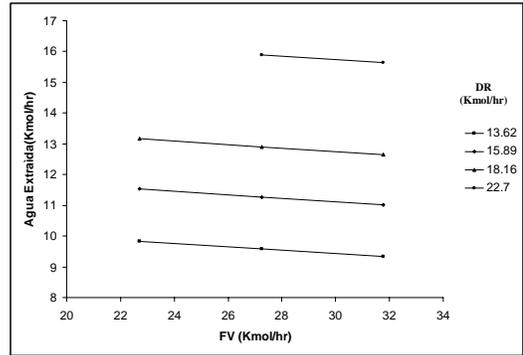


Fig. 7. Efecto del flujo de interconexión en el agua extraída, para la TCDS con rectificador lateral.

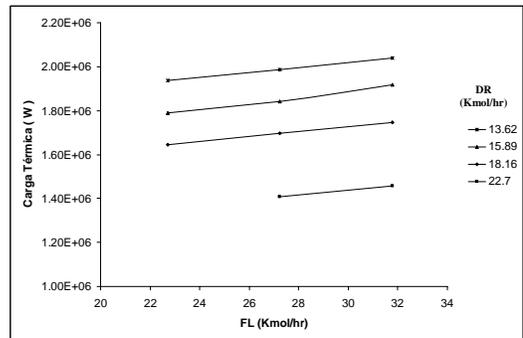


Fig. 8. Efecto del flujo de interconexión en la carga térmica, para la TCDS.

Cabe señalar que actualmente se está analizando la columna Petlyuk y se han encontrado resultados interesantes. Por ejemplo, respecto a la carga térmica, lo cual puede observarse en la Fig. 9, donde el consumo de energía es menor para este esquema térmicamente acoplado. Lo anterior es prometedor para posteriores análisis.

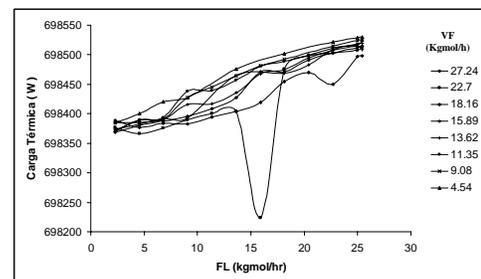


Fig. 9. Efecto del flujo de interconexión en la carga térmica, para la columna Petlyuk.

Conclusiones

Al analizar las secuencias térmicamente acopladas para la producción de acetato de etilo, la mayor cantidad de acetato fue producido por la TCDS con agotador lateral, logrando un rendimiento de la reacción del 80%, mientras que la secuencia térmicamente acoplada directa tuvo un rendimiento del 68 %; lo anterior consecuencia directa de la cantidad de agua extraída por la columna lateral en cada configuración.

De acuerdo a los resultados anteriores, se puede concluir que los esquemas térmicamente acoplados son factibles de aplicar en este proceso debido a que aumentan el rendimiento de la reacción, al desplazar el equilibrio hacia la formación del acetato, mediante la extracción del agua producida. Además con tal acción, se evita la formación de dos fases líquidas y de azeótropos en el producto de la columna de esterificación.

Agradecimientos

Este proyecto se está desarrollando en parte gracias al apoyo recibido de PROMEP y la Universidad de Guanajuato.

Nomenclatura

BR	Producto de fondos en agotador lateral.
c	Número de componentes.
DR	Destilado retornado en rectificador lateral.
f	Flujo de alimentación a la etapa de equilibrio.
h	Entalpía del líquido.
H	Entalpía del vapor.
i	Componente i.
j	Etapas de equilibrio.
k	Constante de equilibrio.
LF	Flujo de líquido.
l	Flujo de líquido que sale de la etapa.
M	Moles de líquido retenido en la etapa.
Q	Carga térmica.
TCDS	Sistema de destilación térmicamente acoplados.
u	Corriente lateral de líquido que sale de la etapa de equilibrio.
VF	Flujo de vapor.
v	Flujo de vapor que sale de la etapa de equilibrio.
w	Flujo lateral de vapor extraído de la etapa de equilibrio.
x	Fracción mol en la fase líquida.
y	Fracción mol en la fase vapor.
ΔH	Entalpía de reacción.

Referencias

Chien, I.-L.; Teng, Y.-P.; Huang, H.-P. y Tang, Y. T. (2005). Design and Control of an Ethyl Acetate Process: Coupled Reactor/Column

- Configuration. *Journal of Process Control* 15, 435.
- Flores, O. A.; Cárdenas, J.C.; Hernández, S. y Rico-Ramírez, V. (2003). Thermodynamic Analysis of Thermally Coupled Distillation Sequences. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42, 5940.
- Grossmann, I. E. (2005). Comunicación Personal.
- Hernández, S. y Jiménez, A. (1996). Design of Optimal Thermally-Coupled Distillation Systems Using a Dynamic Model. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers* 74, 357.
- Hernández, S. y Jiménez, A. (1999a) Design of Energy-Efficient Petlyuk Systems. *Computers and Chemical Engineering* 23, 1005.
- Hernández, S. y Jiménez, A. (1999b). Controllability Analysis of Thermally Coupled Distillation Systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38, 3957.
- Hernández, S.; Pereira-Pech, S.; Jiménez, A. y Rico-Ramírez, V. (2003). Energy efficiency of an indirect thermally coupled distillation sequence. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 81, 1087.
- Kaibel, G. y Schoenmakers, H. (2002). Process Synthesis and Design in Industrial Practice. Proc. ESCAPE-12 (Computer Aided Process Engineering,10), Eds. J. Grievink and J.V. Schijndel, Elsevier, Amsterdam 9.
- Rong, B. G.; Kraslawski, A. y Turunen, I. (2003). Synthesis of Functionally Distinct Thermally Coupled Configurations for Quaternary Distillation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42, 1204.
- Segovia-Hernández, J.G.; Hernández, S.; Rico-Ramírez, V. y Jiménez, A. (2004). A Comparison of the Feedback Control Behavior between Thermally Coupled and Conventional Distillation Schemes. *Computers and Chemical Engineering* 28, 811.
- Taylor, R. y Krishna, R. (2000). Modelling Reactive Distillation. *Chemical Engineering Science* 55, 5183.
- Tedder, D. W. y Rudd, D. F. (1978) Parametric Studies in Industrial Distillation: Part I. Design Comparisons. *AIChE Journal* 24, 303.
- Triantafyllou, C. y Smith, R. (1992). The Design and Optimisation of Fully Thermally Coupled Distillation Columns. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers* 70, 118.
- Wolff, E. A. y Skogestad, S. (1995). Operation of Integrated Three-Product (Petlyuk) Distillation Columns. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 34, 2094.

Apéndice A

El modelo del esquema reactivo se puede obtener en base a la etapa de equilibrio mostrada en la Fig. A.1.

Las ecuaciones que describen el modelo son las siguientes:

Balances de materia por componente

$$f_{i,j} + l_{i,j-1} + v_{i,j+1} - l_{i,j}(1 + S_{L,j}) - v_{i,j}(1 + S_{V,j}) - M_j r_{i,j} = 0 \quad (\text{A.1})$$

$$S_{V,j} = \frac{w_j}{V_j} \quad (\text{A.2})$$

$$S_{L,j} = \frac{u_j}{L_j} \quad (\text{A.3})$$

Equilibrio de fases.

$$y_{i,j} = k_{i,j} x_{i,j} \quad (\text{A.4})$$

Restricciones como sumatorias.

$$\sum_{i=1}^c y_i = 0 \quad (\text{A.5})$$

$$\sum_{i=1}^c x_i = 0 \quad (\text{A.6})$$

Balace de energía.

$$f_j h_j + l_{j-1} h_{j-1} + v_{j+1} H_{j+1} - (v_j + w_j) H_j - (l_j + u_j) h_j + Q - r \Delta H_{rxn} M_j = 0 \quad (\text{A.7})$$

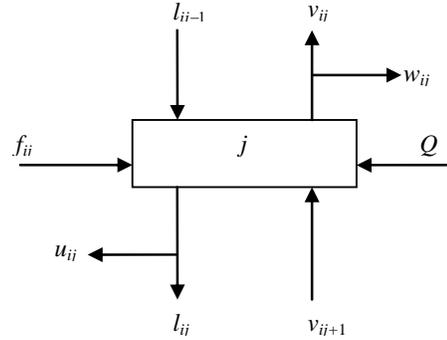


Fig. A.1 Etapa de equilibrio.