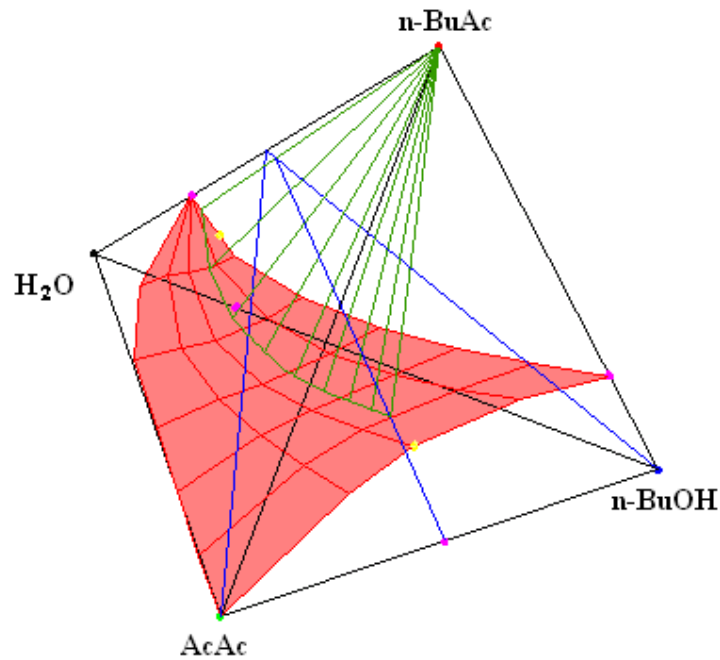
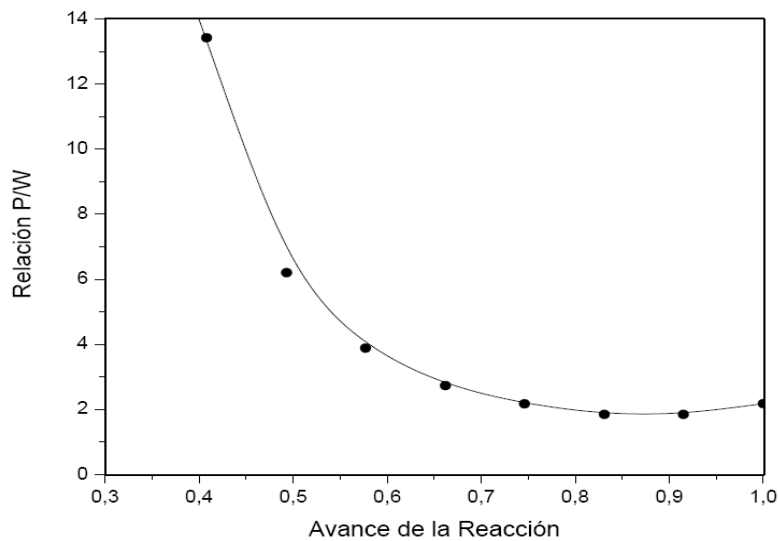


La Figura 54 muestra las líneas de interacción química y de balance para la composición de alimentación azeotrópica. De igual manera se presenta la relación P/W en la Figura 55; la cual alcanza un mínimo alrededor del 90% de la conversión máxima. Entonces, los puntos correspondientes a los estados estables obtenidos para la composición azeotrópica corresponden al mínimo de la curva y al punto de máxima conversión.



**Figura 54.** Líneas de interacción química y de balance para la alimentación azeotrópica



**Figura 55.** Relación P/W para la alimentación molar azeotrópica

### 5.2.2 Región de Azeótropo Binario – Alimentación Estequiométrica

La región esta delimitada por las composiciones de ácido acético de 0,4876 para el azeótropo y de 0,5 para la alimentación estequiométrica. De nuevo para este análisis se tiene un exceso de n-butanol. La Figura 56 muestra las líneas de balance según el grado de avance de la reacción para una mezcla de alimentación intermedia en esta región.

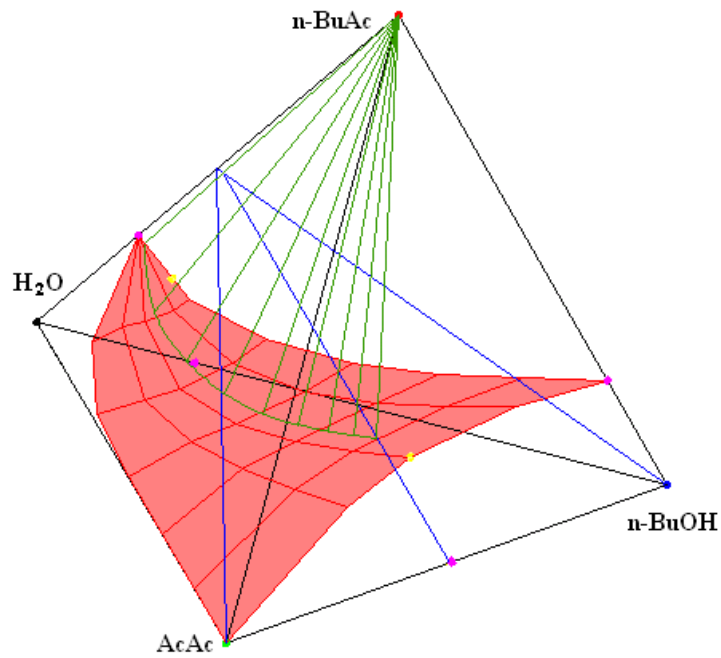


Figura 56. Líneas de interacción química y de balance para la alimentación molar de 0,4938 en AcAc

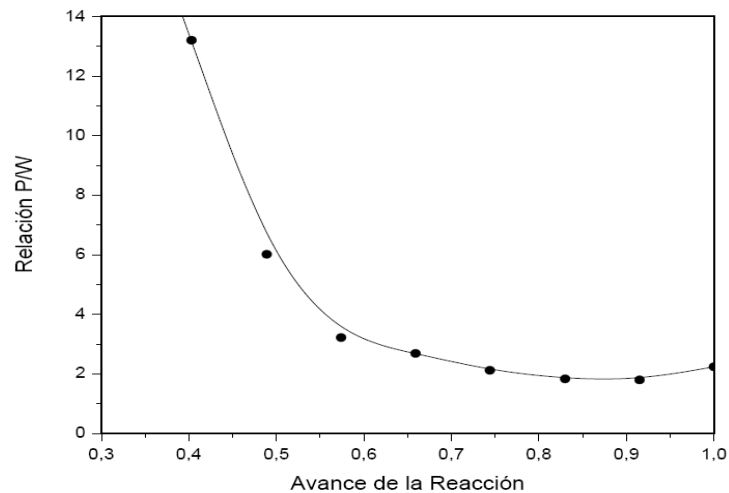
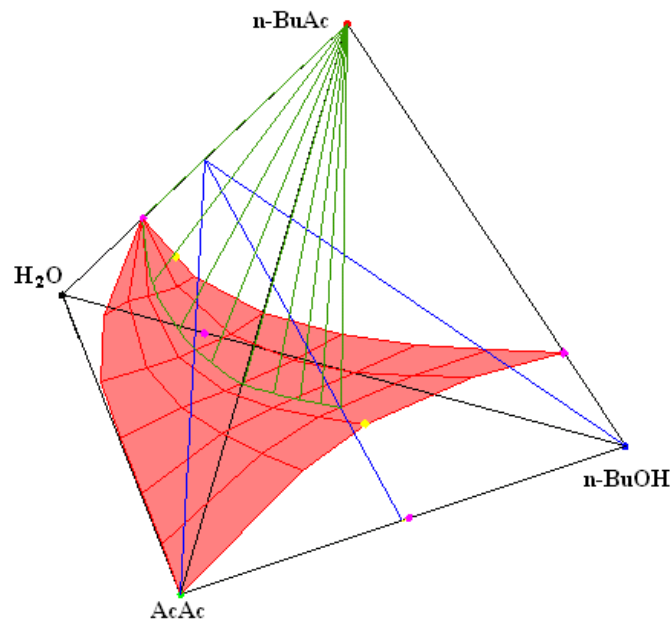


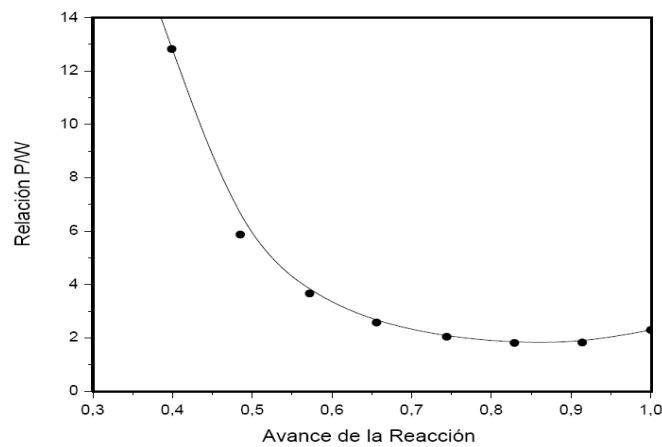
Figura 57. Relación P/W para alimentación molar de 0,4938 en AcAc

La Figura 57 presenta la relación P/W obtenida bajo estas condiciones. La curva P/W vs. X parte de infinito en el cruce con la superficie de la separatriz, y alcanza un máximo local alrededor del 65% de conversión. La curva descende hasta un mínimo alrededor del 85% de la conversión máxima. Los puntos estables corresponderán al máximo local, al mínimo de la curva y al punto máximo parcial en la condición de conversión máxima.

Para la alimentación estequiométrica (0.5 AcAc) la Figura 58 muestra las líneas de interacción química y de balance en función del grado de conversión.



**Figura 58.** Líneas de interacción química y de balance para la alimentación estequiométrica



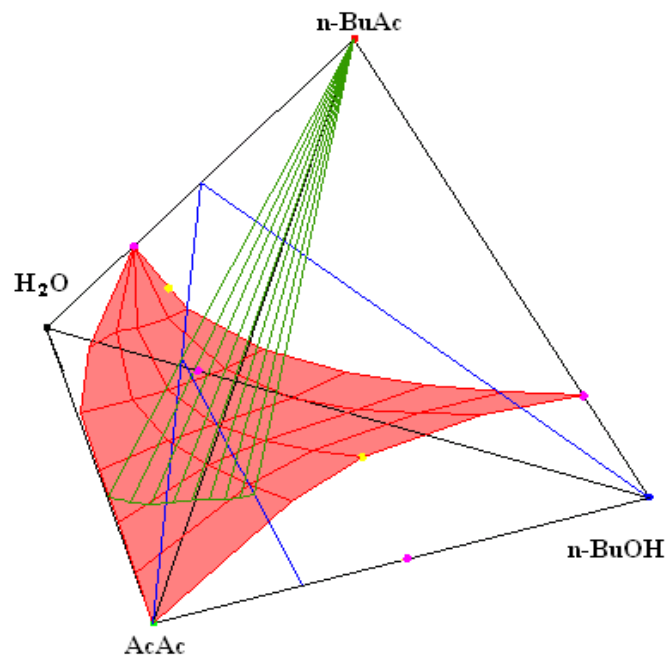
**Figura 59.** Relación P/W para la alimentación estequiométrica (0.5 molar AcAc)

La curva que relaciona los flujos de productos P/W en función del avance de la reacción, para la alimentación estequiométrica es presentada en la Figura 59. Esta curva parte de infinito en el cruce con la separatriz, y alcanza un mínimo alrededor del 85% de la conversión máxima. Los puntos estables corresponden al mínimo de la curva y al punto máximo parcial en la condición de conversión máxima.

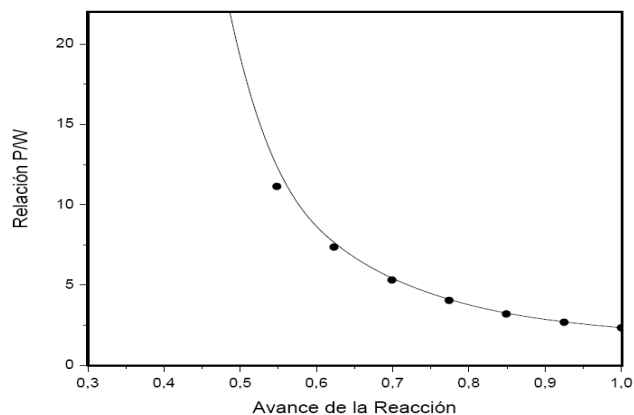
### 5.2.3 Región de Alimentación Estequiométrica –Ácido Acético Puro

La región esta delimitada por las composiciones de ácido acético puro y 0,5 para la alimentación estequiométrica. En esta región se tiene un exceso de ácido acético, o lo que es lo mismo, n-butanol como reactivo límite.

La Figura 60 muestra las líneas de interacción química y de balance para la alimentación 0.7 molar de AcAc, el caso intermedio en esta región. La curva P/W vs. X, es presentada en la Figura 61, la cual parte del infinito en el cruce con la separatriz, y alcanza un mínimo en el 100% de conversión. El único punto estable de la curva será el mínimo de la misma.



**Figura 60.** Líneas de interacción química y de balance para la alimentación de 0.7 en AcAc



**Figura 61.** Relación P/W para la alimentación estequiométrica (0.5 molar AcAc)

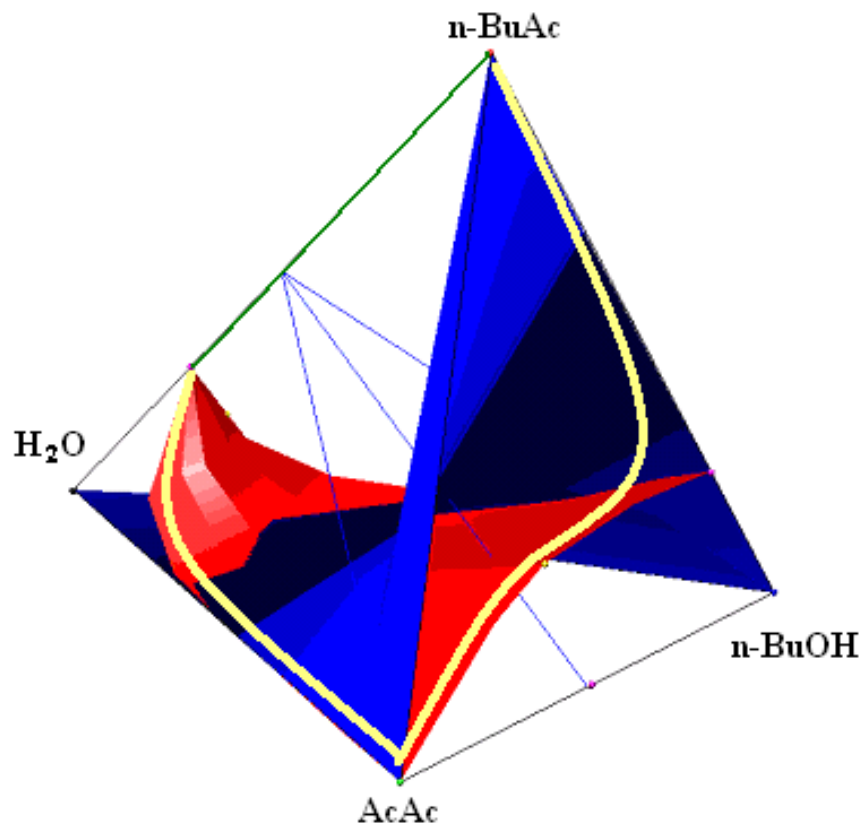
#### 5.2.4 Trayectoria para la Operación de Destilación Reactiva

Los resultados de la relación P/W muestran que la mayor relación es obtenida para un valor cercano a la composición de alimentación equivalente al azeótropo binario, debido a la curvatura de la superficie. Pero esta condición requiere equipos adicionales para la separación del reactivo límite presente en la corriente superior de la columna, por lo que su conversión no es total. Por otro lado para la alimentación estequiométrica, el punto estable implica la conversión total de ambos reactivos, obteniéndose en la corriente superior de la columna el azeótropo binario acetato de n-butilo – agua. Esta alimentación estequiométrica genera una corriente mucho más simple, que además del producto principal contiene solamente agua. Como el azeótropo binario es heterogéneo, posteriormente el producto de cima se pasa a un decantador para recuperar el resto del producto de interés.

La trayectoria tentativa de operación se obtiene a partir del perfil de temperatura de la torre, la cual aumenta desde el fondo donde se tiene la mayor temperatura del sistema (nodo estable), hasta la cima, nodo que corresponde a la menor temperatura (nodo inestable).

La trayectoria se visualiza con ayuda de la Figura 62, que muestra el cruce entre las superficies de equilibrio químico y la separatriz cuaternaria. La trayectoria tentativa parte del vértice del acetato de n-butilo, acercándose al azeótropo binario acetato de n-butilo – n-butanol, la cual continua sobre la separatriz cuaternaria, hasta acercarse al vertice del ácido

acético. Finalmente la línea de la trayectoria continúa sobre la superficie de la separatriz cuaternaria y termina en el azeótropo binario agua–acetato de n-butilo, que es obtenido como producto de cima.



**Figura 62.** Superficies de equilibrio químico y la separatriz cuaternaria

La trayectoria anteriormente descrita es válida, debido a que en todo momento la temperatura desciende. Además, se puede observar de la trayectoria, que la parte correspondiente a la sección inferior de la columna, esta ubicada en el espacio de reacción directa, es decir, se encuentra por debajo de la superficie de equilibrio químico. A partir de esta información se puede decir que la zona de reacción estará ubicada en la parte inferior de la columna y la parte superior corresponde a la zona de rectificación de la misma. Esta condición y la relación de alimentación permiten continuar con la simulación del proceso.

### 5.3 Simulación de la Columna de Destilación Reactiva

Los resultados del análisis de la estática establecen que la alimentación debe ser equimolar y que la zona de reacción se encuentra en la parte inferior de la columna de destilación reactiva. Además, respecto a la alimentación se puede decir que el ácido acético se debe adicionar en la parte inferior de la torre y el n-butanol cerca de la región media de la columna.

Los resultados obtenidos en el análisis de la estática se basan en la suposición que la columna opera bajo régimen  $\infty/\infty$ , es decir, longitud infinita y reflujo infinito. Entonces bajo condiciones finitas de operación es posible que la conversión global de los reactivos no sea total. Por lo tanto el producto obtenido en la cima de la torre debe ser una mezcla cuaternaria, que en el simplex concentracional se encuentra ubicada sobre la separatriz cuaternaria y cerca de los azeótropos binario (AcBu-H<sub>2</sub>O) y ternario (AcBu-H<sub>2</sub>O-BuOH). Este producto de cima también es heterogéneo, y su contenido en acetato de n-butilo debe ser cercano a la fracción molar 0.2821, por lo que esta corriente debe ser alimentada a un decantador para recuperar la fase orgánica, rica en acetato de n-butilo. A partir de la trayectoria tentativa de operación se observa que la región de alta concentración de acetato de n-butilo ocurre en la parte inferior de la torre; por lo tanto, es allí donde se debe alimentar la corriente recirculada. Además como el producto de cima se comporta como un azeótropo, obtenerlo por destilación requiere una alta relación de reflujo. Esta configuración del esquema de procesamiento es consistente con lo reportado por diferentes autores [187, 194, 202, 204].

Como la simulación de la columna de destilación reactiva se hace con el fin de determinar las condiciones de operación para realizar las pruebas a nivel de laboratorio, se requiere que la simulación se haga con una cantidad máxima de 22 etapas, que son el número máximo de etapas teóricas disponible en el Laboratorio de Catálisis de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Por otro lado la pureza mínima del acetato debe ser 99% peso, que corresponde la calidad disponible comercialmente, conocido como grado uretano.

A partir de las observaciones realizadas y para las restricciones presentadas, se obtienen las siguientes condiciones de operación:

- Alimento equimolar de ácido acético y n-butanol.
- 22 etapas en la torre de DR.
- Alimento fresco en la etapa 11.
- Zona reactiva entre las etapas 12-21.
- Relación molar de reflujo de 6.437
- Relación molar de flujo de fondos a alimento de 0.612.
- Alimento de flujo reciclado en la etapa 20.
- No se considera caída de presión en la torre.

Para la simulación del proceso de síntesis de acetato de n-butilo por destilación reactiva se utilizó el software ASPEN PLUS, a partir del planteamiento termodinámico  $\gamma$ - $\phi$ , con el modelo de actividad NRTL y la ecuación de estado Hayden O'Connell, debido a la dimerización que presenta el ácido acético en la fase vapor. El algoritmo y la aplicación para la simulación del proceso de destilación reactiva utilizando ASPEN PLUS ha sido descrita completamente por Venkataraman et-al [207] y retomados por Hanika et-al [202] y Smejkal et-al [204]. Otros procesos de destilación reactiva simulados con ASPEN PLUS son referenciados por Taylor y Krishna [192], los cuales consideran simultáneamente los balances de materia y energía, el equilibrio de fases, que para este caso debe ser líquido-líquido-vapor, y además se considera el equilibrio químico para la zona reactiva. La simulación es realizada con el modelo de torre RadFrac.

La constante de equilibrio químico  $K$  fue calculada en función de la temperatura a partir de la relación termodinámica entre el producto de las actividades para cada uno de los compuestos presentes en el sistema reactivo  $a_i$  y sus respectivos coeficientes estequiométricos  $\nu_i$ :

$$k = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (5.3)$$

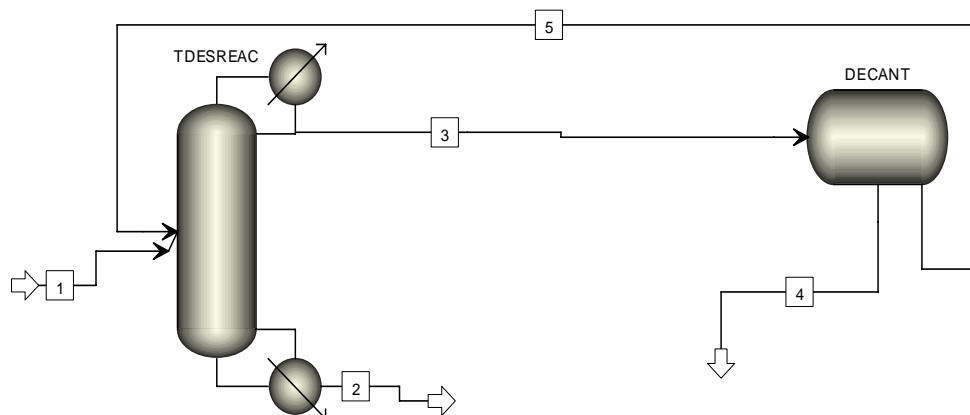
$$a_i = \gamma_i x_i \quad (5.4)$$



Los coeficientes de actividad  $\gamma_i$  se calcularon con el modelo de actividad NRTL [206]. Posteriormente los resultados se correlacionados en una expresión logarítmica como una función de temperatura y además se compararon con los valores experimentales de la constante de equilibrio previamente reportados [191].

$$\ln(K_e) = -1.5762 + 1763/T[K] \quad (5.5)$$

El diagrama de flujo del esquema de procesamiento anteriormente descrito se muestra en la Figura 63, para el proceso de producción de acetato de n-butilo por destilación reactiva a partir de la esterificación de ácido acético con n-butanol a presión atmosférica. El esquema también contiene el decantador para la recuperación de la fase orgánica rica en acetato de n-butilo y alcohol, la cual es posteriormente realimentada a la torre de destilación reactiva.



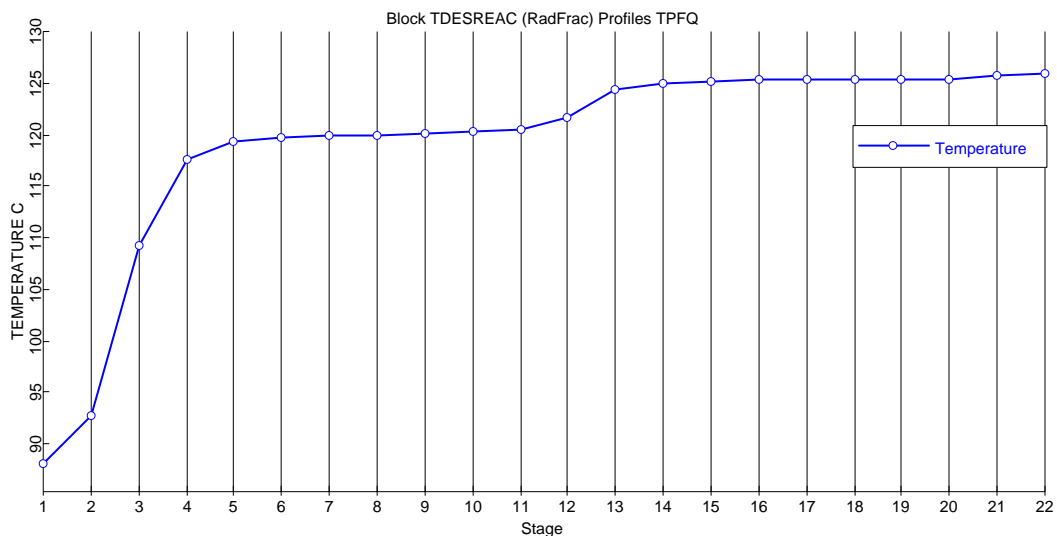
**Figura 63.** Diagrama de flujo para la síntesis de acetato de n-butilo por DR a 1 atm.

Los resultados de la simulación son mostrados en la Tabla 7, desde la cual se puede ver que, bajo las condiciones de operación especificadas, el proceso global alcanza un rendimiento hacia acetato de n-butilo del 97.89% molar. También cabe agregar que la corriente (2) logra una concentración de 99.72% peso de acetato de n-butilo, que coincide con lo que generalmente se encuentra en la bibliografía; además la corriente retirada del decantador es en esencia agua.

**Tabla 7.** Resultados de la simulación del proceso de síntesis de acetato de n-butilo por DR a 1 atm.

CORRIENTE	1	2	3	4	5
	Fracción Molar				
AcAc	0,5000	0.0101	0,0202	0,0136	0,0326
BuOH	0,5000	0.0024	0,0870	0,0211	0,2101
BuAc	0,0000	<b>0.9875</b>	0,1942	0,0020	0,5531
H <sub>2</sub> O	0,0000	0,0000	0,6986	0,9633	0,2042
Flujo Total [Lbmol/hr]	10,0000	<b>4,9329</b>	7,7808	5,0671	2,7137
Temperatura [°C]	<b>120.5</b>	<b>125.85</b>	<b>87.91</b>	<b>15</b>	<b>15</b>
Presión [Atm]	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
Fracción de Vapor	0	0	0	0	0
Fracción de Líquido	1	1	1	1	1

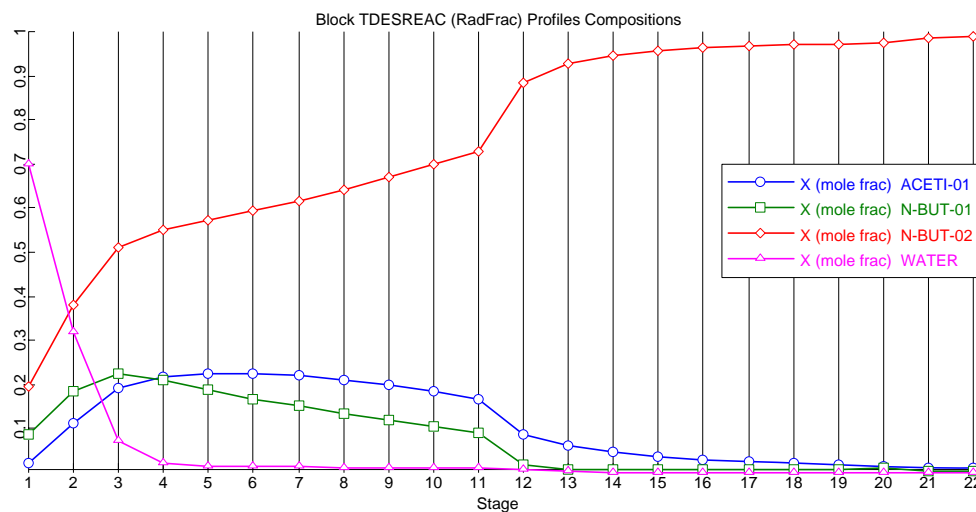
El perfil de temperatura obtenido para el proceso de destilación reactiva es mostrado en la Figura 64. La temperatura de la zona reactiva se mantiene casi constante y cercana a los 125°C, excepto entre las etapas 11 y 13, donde la temperatura decae 4°C, debido a la cercanía con la corriente de alimento y a que sobre esta región existe un mayor gradiente de concentraciones, es decir existe una fuerza guía para la transferencia de masa y energía. Nuevamente entre las etapas 5 y 11, la temperatura permanece casi constante a 121°C. Para las etapas finales se puede ver un descenso en la temperatura de torre desde 120°C para la etapa 5 hasta cerca de 90 °C en la primera etapa.



**Figura 64.** Perfil de temperatura en la columna de destilación reactiva a 1 atm

Como lo sugerían los resultados obtenidos desde el análisis de la estática, la temperatura de la cima de la torre es cercana a la del azeótropo ternario heterogéneo de mínimo punto de ebullición. Estos resultados son consistentes con los resultados globales mostrados por Hanika et-al [202], para los perfiles, flujos, composiciones y temperaturas.

Finalmente la Figura 65 muestra el perfil de composiciones a lo largo de la columna de destilación reactiva. En la parte inferior de la torre se puede ver una alta concentración de acetato de n-butilo. Además en la etapa de alimentación de n-butanol se nota un incremento importante en su concentración. Las simulaciones aquí realizadas generan un rendimiento y productividad similar a los reportados por diferentes autores que utilizan hasta el doble número de etapas en la torre de destilación reactiva [194, 202], tanto para la zona reactiva como para la zona de rectificación.



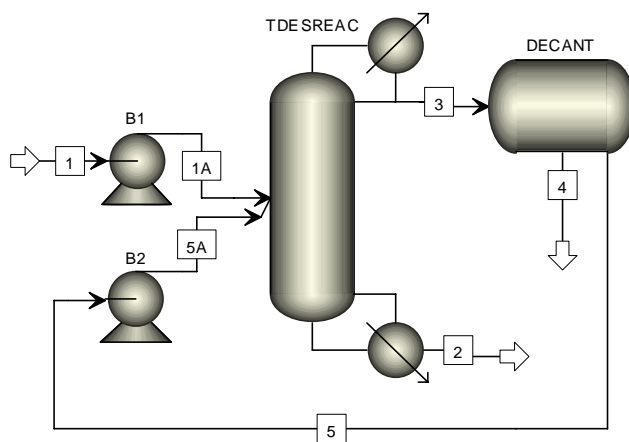
**Figura 65.** Perfiles de composición en la torre de destilación reactiva a 1 atm

Por otro lado y con el fin de mostrar la importancia económica que representa realizar la producción de acetato de n-butilo por destilación reactiva a 1 atm en relación con el proceso realizado bajo condiciones de vacío, se muestra en las siguientes secciones una comparación económica básica y posteriormente la optimización MINLP de los dos procesos.

## 5.4 Comparación Entre los Procesos a Presión Atmosférica y a Vacío (0.33 atm)

La comparación económica básica entre los procesos de síntesis de acetato de n-butilo por destilación reactiva a 0.33 y a 1 atm, se hace a partir del consumo energético y de los costos básicos de compra de equipos en relación con el área efectiva necesaria en cada caso.

La simulación del proceso de síntesis de acetato de n-butilo a 1 atm se mostró en la sección anterior. Para el proceso realizado a 0.33 atm se utilizan las mismas condiciones de proceso bajo las cuales se hizo la simulación del primero. El requerimiento de presión vacío para alcanzar las 0.33 atm, hace necesario adicionar unas bombas de vacío antes de la torre de destilación reactiva, tal como se muestra en la Figura 66.



**Figura 66.** Diagrama de flujo para la síntesis de acetato de n-butilo por DR a 0.33 atm

Nuevamente se utiliza el modelo de torre RadFrac y la correlación logarítmica de la ecuación 5.5, para el cálculo de la constante de equilibrio. Los resultados de la simulación para el proceso realizado a 0.33 atm se muestran en la Tabla 8. La concentración de acetato de n-butilo en la corriente principal es un poco mayor que en el proceso realizado a presión atmosférica, la cual aún se encuentra con el grado de pureza comercial conocido como uretano.

**Tabla 8.** Resultados de la simulación del proceso de síntesis de acetato de n-butilo por DR a 1 atm.

<b>CORRIENTE</b>	<b>1</b>	<b>1A</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>5A</b>
	<b>Fracción Molar</b>						
<b>AcAc</b>	0,50	0,50	0,0083	0,0208	0,0129	0,0297	0,0297
<b>n-BuOH</b>	0,50	0,50	0,0021	0,0972	0,0190	0,1857	0,1857
<b>n-BuAc</b>	0,00	0,00	<b>0,9896</b>	0,2797	0,0019	0,5943	0,5943
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0,00	0,00	0,0000	0,6023	0,9662	0,1903	0,1903
<b>Flujo Total [Lbmol/hr]</b>	10	10	<b>4.9354</b>	9.5379	5.0646	4.4733	4.4733
<b>T [°C]</b>	<b>120.6</b>	<b>120.6</b>	<b>91.7</b>	<b>61.7</b>	<b>25</b>	<b>25</b>	<b>25</b>
<b>Presión [Atm]</b>	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
<b>Fracción de Vapor</b>	0	0	0	0	0	0	0
<b>Fracción de Líquido</b>	1	1	1	1	1	1	1

Los dos procesos simulados presentan resultados similares en las corrientes globales del proceso, tanto para la corriente principal como para la corriente de desecho. Además teniendo en cuenta que la configuración operativa y estructural de la columna de destilación reactiva es igual para los dos procesos, se puede hacer una primera aproximación económica a partir de la comparación entre el consumo energético de cada equipo requerido en los diferentes procesos evaluados.

En el proceso realizado a 1 atm se tiene en cuenta el consumo energético del rehervidor y del condensador en la torre de destilación-reativa, así como también la cantidad de energía que debe ser retirada del decantador con el fin de mantener la temperatura requerida para que se dé una adecuada separación de las fases. Para el proceso realizado a 0.33 atm además se tiene en cuenta las dos bombas de vacío conectadas a cada corriente de alimentación a la torre.

Los resultados energéticos de la simulación son mostrados en la Tabla 9, donde la utilidad calórica se refiere al flujo de calor que debe ser añadido o retirado desde los respectivos equipos. Para las bombas indica la energía eléctrica que consume cada una de estas. La segunda unidad mostrada para la utilidad calórica (J/gmol alimento) es una base de comparación más general que tiene en cuenta los requerimientos energéticos por mol de alimento fresco en proporción estequiométrica.

Tabla 9. Requerimientos energéticos en la síntesis de acetato de n-butilo por DR a 1 y 0.33 atm.

EQUIPO	Rehervidor	Condensador	Decantador	Bomba 1	Bomba 2	Total
<b>PRESIÓN 0,33 atm:</b>						
Utilidad Calórica [KW]	365.6	371.9	7.6	2.1	1.1	
Utilidad Calórica [KJ/gmol alimento]	289.5	294.5	6.0	1.6	0.90	<b>592.5</b>
Temperatura [°C]	91,63	61,18	15	120,5	15	
<b>PRESIÓN 1 atm:</b>						
Utilidad Calórica [KW]	291.7	291.5	8.8	N/A	N/A	
Utilidad Calórica [KJ/gmol alimento]	231.0	230.8	6.9	N/A	N/A	<b>467.9</b>
Temperatura [°C]	125,99	88,07	15	N/A	N/A	

Tomando como referencia el proceso realizado a 1 atm, y haciendo una comparación con el proceso a 0.33 atm, el consumo energético de este último es superior en 26.6%. Esta diferencia, alrededor de una cuarta parte en los requerimientos energéticos, hace que tanto los costos de inmovilizado como los operativos sean mayores para el proceso realizado a 0.33 atm. Esto puede verse a partir de una simple relación de escalado para equipos de transferencia de calor presentada por Seider et-al [208], que considera los costos de compra en función de área de transferencia de calor:

$$\frac{C_{P1}}{C_{P2}} = \left( \frac{A_1}{A_2} \right)^{0.7} \quad (5.6)$$

Entonces aplicando la ecuación de transporte  $Q = UA\Delta T_m$  para la estimación del área de transferencia y asumiendo una misma fuerza guía en base a la temperatura para los dos procesos, se puede determinar que el coeficiente global de transferencia de calor  $U$  no cambia considerablemente entre los dos procesos, por lo tanto la ecuación (5.6) se puede escribir en términos de los requerimientos energéticos como:

$$\frac{C_{P1}}{C_{P2}} = \left( \frac{Q_1}{Q_2} \right)^{0.7} \quad (5.7)$$

La aplicación de la ecuación (5.7) para estimar el cambio del costo de compra  $C_p$  entre los equipos de transferencia de calor para los dos procesos evaluados muestra que para la síntesis de acetato de n-butilo por destilación reactiva a presión atmosférica el costo de compra del rehervidor es inferior en un 17.1%. Para el condensador la disminución es del 18.6%. De igual manera en el caso del decantador se nota un aumento en el costo de compra del 9.5%.

Así pues, considerando que es más complejo el diseño del condensador y del rehervidor; además su mayor dimensión en relación con el decantador, se puede decir que estos dos equipos tienen un peso mayor para el costo de compra de los equipos de transferencia calor y de consumo energético. Además como no se ha tenido en cuenta las dos bombas de vacío se puede establecer que el costo de compra de estos equipos y del consumo energético para el proceso realizado a 1 atm es menor en cerca del 20 % en relación con el proceso de síntesis a presión vacío.

Resultados similares se pueden encontrar para los requerimientos de los fluidos de servicio, donde el proceso realizado a 0.33 atm utiliza 1.25 veces más agua de enfriamiento en el condensador, y para el rehervidor esta relación es de 1.28 veces de vapor sobrecalentado.

El comportamiento mostrado anteriormente para el proceso realizado a presión atmosférica en relación con la síntesis de acetato de n-butilo a presión vacío por destilación reactiva, muestra que tanto los costos de diseño e instalación de equipos como los costos operativos y de fluidos de servicio son menores el proceso propuesto en este trabajo.

Esta información debe ser validada a partir de modelos económicos rigurosos y bajo comparaciones en condiciones óptimas de operación de cada proceso. Con este fin se realiza en la siguiente sección, la optimización MINLP de cada proceso por separado, tomando como función objetivo el potencial económico del proceso, que relaciona los costos de reactivos y productos, los costos de operación, y los costos de equipos y accesorios. Para finalmente observar el comportamiento real económico de un proceso en relación con el convencional, es decir, el realizado a presión de vacío.