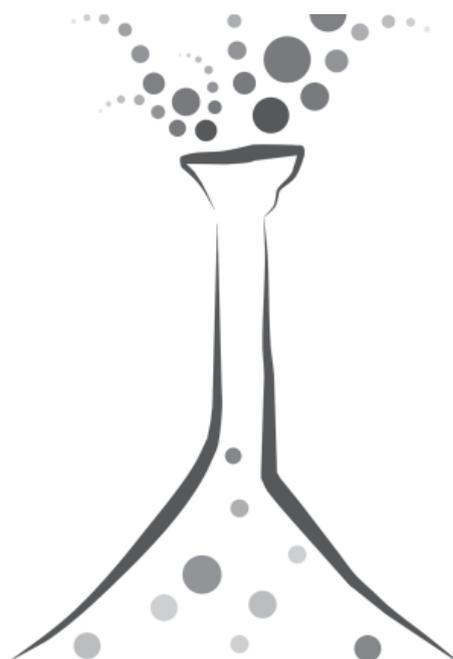


Simulación de una columna de destilación reactiva para la síntesis de butilacetato



Carlos Ariel Cardona Alzate

Doctor en Ingeniería Química. Profesor del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales.

ccardona@nevado.manizales.unal.edu.co

Alejandro Rincón Santamaría

Ingeniero Químico de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.

rspalejandro@hotmail.com

Ismael Muñoz Cuervo

Ingeniero Químico de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.

imunozcuervo@yahoo.es

Recepción: 01 de febrero de 2006 | Aceptación: 21 de enero de 2006

Resumen

La simulación de la síntesis de n-Butilacetato por Destilación Reactiva (DR), se hizo con base en el Análisis de la Estática (AE), teniendo en cuenta un pequeño exceso de n-butanol/ácido acético en la corriente de alimentación. Los esquemas tecnológicos simulados consisten de un reactor de equilibrio antes de la columna reactiva y la columna de destilación reactiva (DR) con una y dos corrientes de alimento. Los resultados de la simulación son comparados con diferentes trabajos (Marulanda, 2002; Smejkal & Šoóš, 2002; Steinigeweg & Gmehling, 2002; Gangadwala, 2004), alcanzando buena aproximación con los valores presentados.

Palabras Clave

Destilación Reactiva
Análisis de la Estática
Simulación
n-Butilacetato

Simulation of a distillation column that is reactive for the synthesis of n-Butylacetate

Abstract

In this work the simulation of the synthesis of the n-Butylacetate by Reactive Distillation (RD) was made using the Static Analysis (SA) with a nearly equimolar mixture of Butane to Acetic acid in the feeding streams. The simulated technological flow-sheets include distillation reactive column with one and two feeding streams and equilibrium reactor before the reactive column. The results of the simulation are compared against different works (Marulanda, 2002; Smejkal & Šoóš, 2002; Steinigeweg & Gmehling, 2002; Gangadwala, 2004), reaching a good agreement.

Key words

Reactive Distillation
Static Analysis
Simulation
n-Butylacetate

Introducción

Dada la importancia del n-Butilacetato en la industria de pinturas y lacas, pegamentos, endurecedores, perfumes artificiales, extractos saborizantes, cuero, películas fotográficas, plásticos, agente suave de desengrasado, agente anticorrosivo, agente de sellado, agente de deshidratación, solvente de gomas naturales y algunos productos para el cuidado de los autos, se busca aumentar la producción continua de esta sustancia, minimizando el consumo energético y la producción de residuos a través de la intensificación de procesos simultáneos reacción-separación. Puesto que la reacción entre el ácido acético y n-butanol es reversible, y la separación se lleva a cabo en un intervalo de temperatura y presión semejantes al de la esterificación, se pueden integrar los procesos de reacción-separación en una columna de Destilación Reactiva (DR).

La velocidad de reacción, industrialmente es acelerada por catalizadores ácidos (Chu *et al.* 2004), como ácido sulfúrico, p-toluensulfónico, zeolitas tipo HX, HY, HM y HZSM5, o las ampliamente usadas resinas de intercambio iónico.

Aunque existen diferentes métodos para la síntesis del n-Butilacetato, como se describen en la literatura (Cardona, 2001; Steinigeweg & Gmehling, 2002; Laureano Jiménez *et al.* 2002), la simulación se

hizo sin tener en cuenta las reacciones de hidrólisis del n-Butilacetato y esterificación del n-butanol, puesto que la primera reacción es apreciable por un alto contenido de humedad en el catalizador y la segunda se ve favorecida por grandes cargas de catalizador, altas temperaturas y grandes relaciones molares de n-butanol/ácido acético.

1. Termodinámica

La reacción de esterificación se lleva a cabo favorablemente en fase líquida en el rango de temperaturas 90 - 120 °C y presión inferior a la atmosférica, para evitar la destrucción del catalizador (Giessler *et al.* 1999) y la formación de 1-butenol, como se encontró experimentalmente (Janowsky *et al.* 1997).

La gran complejidad que presenta este sistema reaccionante, se evidencia por la existencia de seis azeótropos, de los cuales tres son heterogéneos (ELLV) y los restantes son homogéneos (ELV). La temperatura y composición molar de estos azeótropos, así como su clasificación en puntos singulares, se presenta en la Tabla 1.

La simulación del equilibrio de fases (ELV y ELLV) se hizo teniendo en cuenta la desviación de la idealidad que presenta el ácido acético en la fase de vapor, mediante el modelo propuesto por Hayden & O'Connell para la fase de vapor (Hayden

Tabla 1. Características de los componentes puros y azeótropos del sistema

Componentes puros y azeótropos	T (°C)	Fracción molar		Estabilidad	
B / BA / W	90.66	0.0895	0	0.2041	NI
BA / W	91.19	0	0	0.2766	NS
B / W	92.96	0.2334	0	0	NS
W	100.00	0	0	0	
B / BA	116.15	0.7004	0	0.2996	NS
AA	117.77	0	1	0	
B	117.97	1	0	0	
B / BA / AA	121.30	0.2000	0.4600	0.3400	NS
B / AA	122.69	0.5161	0.4839	0	NE
BA	126.17	0	0	1	NE

Fuente: Karpilovski, O. I. (1997) *Diseño de variantes para Procesos de Destilación Reactiva*. Tesis Doctoral (Ingeniero Químico). Moscú: Academia Lomonosov de Tecnología en Química Fina.

& O'Connell, 1975), y la fase líquida fue modelada con NRTL (Renon & Prausnitz, 1968). La constante de equilibrio químico usada en este trabajo es la reportada por Janowsky *et al.* (1997).

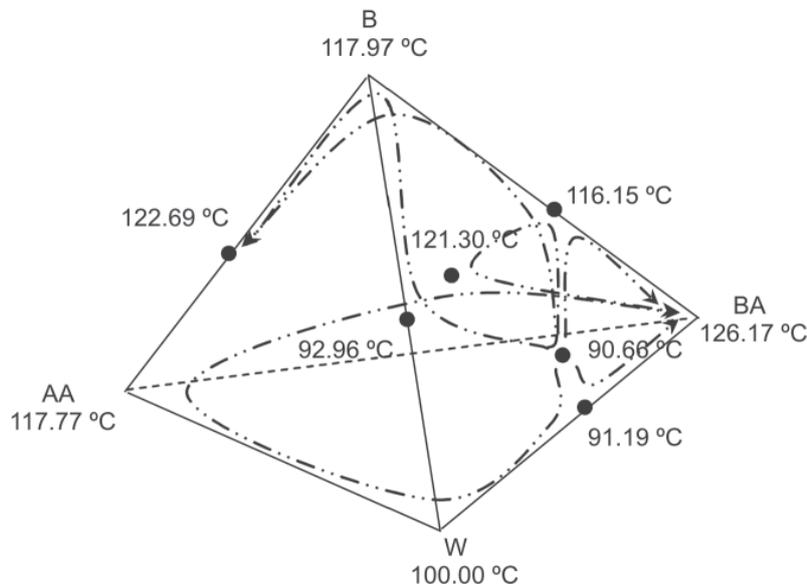
$$K_a = 3.8207 \exp\left(\frac{3.5817 * 10^3}{RT}\right)$$

La Figura 1 muestra el mapa de curvas de residuo para el sistema butanol – ácido acético – butilacetato – agua. En ella se puede apreciar claramente que se parte del punto más ligero del sistema, que es el azeótropo heterogéneo butanol – butilacetato – agua (90.66 °C) y termina en dos puntos diferentes, correspondientes al butilacetato (126.17 °C) y el azeótropo butanol – ácido acético (122.69 °C). También se puede inferir que si se plantea separación directa (destilado formulado) desde cualquier punto interno en el tetraedro, el producto de cima siempre será el azeótropo de mínimo punto de ebullición butanol – butilacetato – agua. Por el contrario, si se plantea separación indirecta (destilado formulado) desde cualquier punto dentro del tetraedro, se tienen dos posibles productos dependiendo de la región de destilación

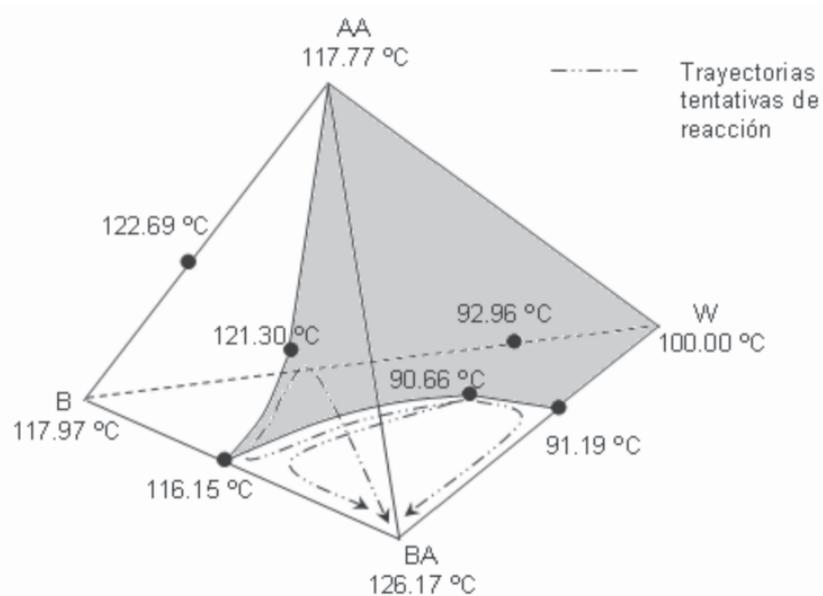
en la que se encuentre. Una opción es obtener butilacetato puro y la otra es el azeótropo formado por butanol – ácido acético.

NOTACIÓN

AA =	Ácido Acético
B =	Butanol
BA =	Butilacetato
ELV =	Equilibrio Líquido – Vapor
ELLV =	Equilibrio Líquido – Líquido - Vapor
FA =	Fase Acuosa
FO =	Fase Orgánica
K_a =	Constante de Equilibrio Químico
NE =	Nodo Estable
NI =	Nodo Inestable
NS =	Nodo Silla
R =	Constante Universal de los Gases, 8.31451 kJ/kmol.K
T =	Temperatura, K
W =	Agua

Figura 1. Curvas de residuo para el sistema B – AA – BA – W

Como el objetivo primordial es obtener el butilacetato puro sin utilizar varias torres para su posterior separación, se debe trabajar en la región de destilación que tiene como producto de colas el butilacetato. Las regiones de destilación son divididas por una separatriz de primer grado (de origen termodinámico semejante al azeótropo) que imposibilita el paso de las curvas de residuo, además de las líneas de balance de masa de una región a otra. Igualmente, el estado estable analizado (destilado formulado) con un ligero exceso de butanol/ácido acético se encuentra en esta región, cumpliendo así con todas las restricciones impuestas por el AE.

Figura 2. Regiones de destilación y trayectorias tentativas de reacción

La Figura 2 muestra las trayectorias tentativas de reacción para la región de destilación favorable a la separación del butilacetato, además de la separatriz de primer grado que divide el tetraedro.

2. Análisis de la Estática

El Análisis de la Estática (AE) es un método corto desarrollado, por Serafimov *et al.* (1971), basado en el análisis termodinámico-topológico de los diagramas de destilación, que puede ser aplicado a múltiples sistemas sin depender de la estructura de la columna de destilación.

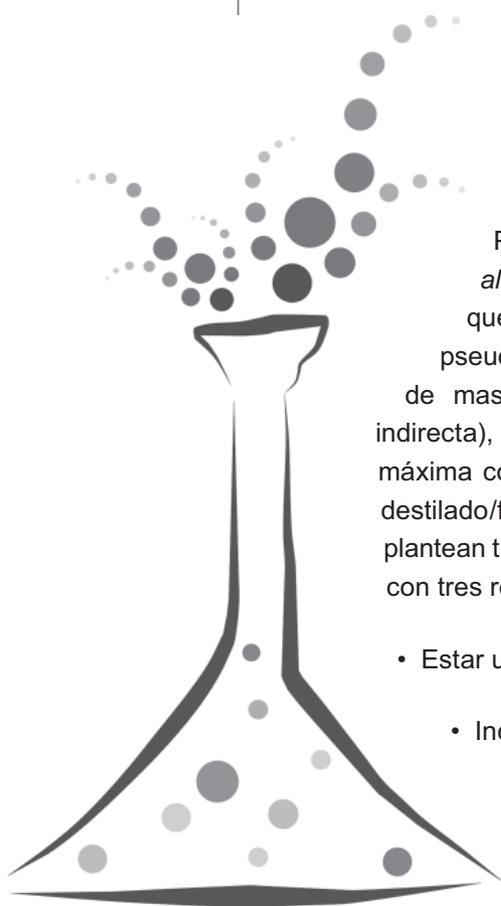
El AE hace uso de poca información, como composición de alimentación, equilibrio químico y de fases, y estequiometría de la reacción para determinar la ubicación de la zona de reacción, el máximo grado de conversión y el tamaño total de la columna.

Para hacer el correcto desarrollo del AE (Pisarenko *et al.* 2001), se parte de una composición de alimentación que gradualmente se convierte en una composición pseudo inicial, desde la cual se trazan líneas de balance de masa al punto de referencia (separación directa o indirecta), se escogen los estados estables controlables de máxima conversión, por medio de la gráfica entre la relación destilado/fondos frente a composición pseudo inicial, y se plantean trayectorias tentativas de reacción que deben cumplir con tres requisitos fundamentales:

- Estar ubicadas en la zona de reacción directa.
- Incluir todos los componentes del sistema.
- Ser fronteras a una curva de residuo o una línea de destilación abierta.

Las principales consideraciones del método son:

- Los flujos de líquido y vapor en la columna son infinitos.
- La capacidad de la reacción en la columna es bastante grande para llevarse a cabo a una conversión dada, además de estar localizada la zona de reacción en alguna parte de la columna.
- La columna se encuentra en estado estable y el número de etapas teóricas es definido.



- La reacción considerada es de equilibrio y reversible.

Para una flujo de alimentación con un ligero exceso de butanol/ácido acético, se concluye del AE que la zona de reacción se ubica en la parte inferior de la columna, por estar el estado estable de máxima conversión cerca del n-Butilacetato, que es la corriente de fondos, y el producto de cabeza es formado por el azeótropo heterogéneo entre butanol – butilacetato – agua.

3. Simulación del Proceso

Antes de iniciar la simulación se desarrollaron tres diferentes esquemas tecnológicos de la columna de DR como aporte del presente estudio. La simulación de las configuraciones se hizo con el modelo riguroso RADFRAC del simulador

comercial Aspen Plus® versión 11.1, considerando modelo de equilibrio (equilibrio de fases y químico en cada etapa) y una caída de presión de 5 kPa a través de toda la columna (Smejkal & Šoóš, 2002). La corriente de cima formada por el azeótropo ternario heterogéneo entre ácido acético, butilacetato y agua, es separada en un decantador, obteniéndose dos corrientes: una acuosa que abandona la columna y otra orgánica, la cual es recirculada a la columna de DR. En todas las estructuras se simuló una corriente de alimentación con composición de n-butanol y ácido acético de 0.51 y 0.49, respectivamente.

Las figuras 3, 4 y 5 muestran las configuraciones de las columnas reactivas, con los respectivos flujos y composiciones. La Tabla 2 resume las principales características de las configuraciones simuladas.

Figura 3. Configuración 1. Columna reactiva con una corriente de alimento

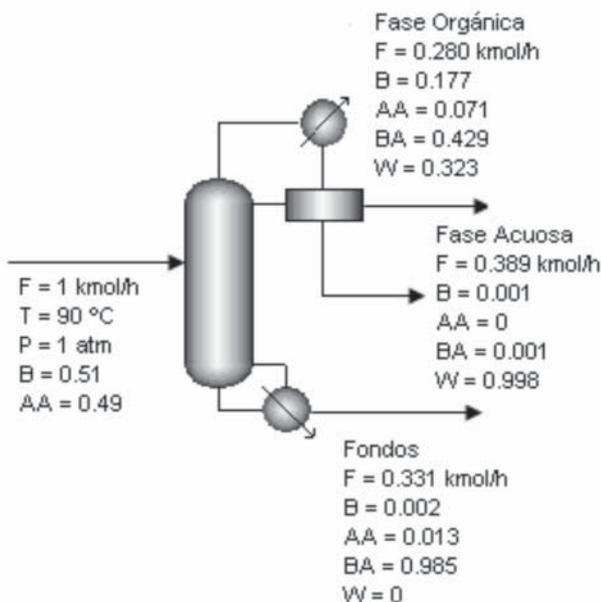


Figura 4. Configuración 2. Columna reactiva con dos corrientes de alimento

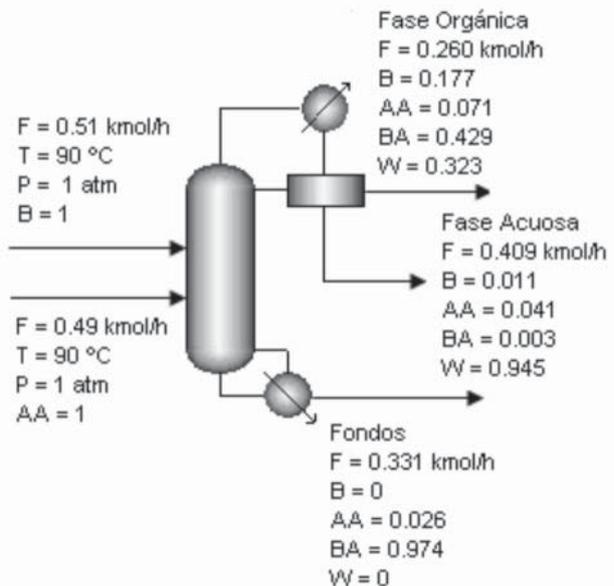


Figura 5. Configuración 3. Columna reactiva con prereactor

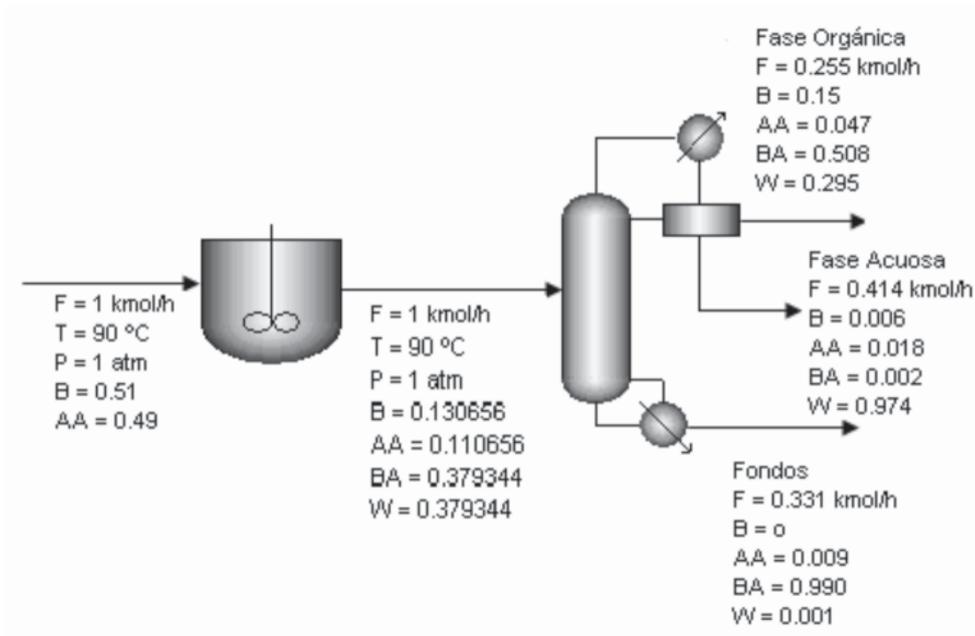


Tabla 2. Generalidades de las diferentes estructuras

Parámetro	Configuración 1	Configuración 2	Configuración 3
Temperatura del alimento (°C)	90	90	90
Temperatura del destilado (°C)	91.46	92.03	91.18
Temperatura de fondos (°C)	127.77	127.64	127.75
Presión del alimento (bar)	1.06	1.06	1.06
Etapas de alimentación	28	28 y 35	28
Etapas reactivas	28 – 38	28 – 43	28 – 38
Número de etapas	40	50	40
Relación Fondos/Alimento	0.331	0.331	0.331
Relación de reflujo	3.5	5	1.5
Carga en el condensador (kW)	-2.3659	-3.1540	-1.3139
Carga en el rehervidor (kW)	2.3908	3.1759	0.5991

Conclusiones

Los resultados obtenidos para las diferentes configuraciones de la columna, demuestran que las aproximaciones hechas durante la simulación no son incorrectas, puesto que las composiciones de producto, fase acuosa y orgánica, además de los parámetros de operación, son bastante cercanas a las obtenidas por Marulanda (2002), Smejkal *et al.* (2002), Steinigeweg *et al.* (2002) y Gangadwala *et al.* (2004) en sus trabajos.

La configuración más conveniente desde el punto de vista energético y de condiciones de pureza del producto, es la del esquema con pre-reactor, aunque la columna con una alimentación opera satisfactoriamente en condiciones semejantes a las del anterior esquema.

El consumo energético de las estructuras, así como el del proceso convencional, está basado en la carga energética en el rehervidor de la columna de DR. Karpilovski (1997) reportó un consumo de 431507 kJ/kmol de butanol. La carga térmica en el rehervidor de las configuraciones simuladas son bajas, evidenciando una gran ventaja frente al proceso convencional, el cual reporta un consumo de 5047.91 kW (Marulanda, 2002), es decir, alrededor de 0.0118 – 0.047 % del consumo energético del proceso convencional.

Bibliografía

Aspen Technology Inc. (1994). *ASPEN PLUS User manual*. Vol. 1. Unit operation model.

Cardona, C. A. (2001). *Diseño de un proceso de Destilación Reactiva para la producción de alquilacetatos por esterificación de anhídrido acético*. Tesis Doctoral (Ingeniero Químico). Moscú, Academia Lomonosov de Tecnología en Química Fina.

Chu, Wei *et al.* (2004). "Design and elaboration of new solid acids for the synthesis of Butylacetate". En: *Catalysis Today*. Vol. 90. pp. 349–353.

Gangadwala, Jignesh *et al.* (2003). "Esterification of Acetic Acid with Butanol in the Presence of Ion-Exchange Resins as Catalysts". En: *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 10. No. 42. pp. 2146-2155.

Gangadwala, Jignesh; Kienle, Achim; Stein, Erik; Mahajani, Sanjay (2004). "Production of Butyl Acetate by Catalytic Distillation: Process Design Studies". En: *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 43. No 1. pp. 136-143.

Giessler, S *et al.* (1999). "Feasible Separation Modes for Various Reactive Distillation Systems". En: *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 38. No 22. pp. 4060-4067.

Hayden, J. George; O'Connell, John. P; (1975). "A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients". En: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* Vol. 14. No. 3. pp. 209-216.

Janowsky, R.; Groebel, M.; Knippenberg, U. (1997). *Nonlinear dynamics in reactive distillation-phenomena and their technical*

use. Final Report FKZ 03D0014 B0; Huels Infracor GmbH: experSCience, Marl.

Jiménez, Laureano; Garvin, Alfonso; Costa - López, José (2002). "The Production of Butyl Acetate and Methanol via Reactive and Extractive Distillation. I. Chemical Equilibrium, Kinetics, and Mass-Transfer Issues". En: *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 41. No. 26. pp. 6663-6669.

Karpilovski, O. I. (1997). *Diseño de variantes para Procesos de Destilación Reactiva*. Tesis Doctoral (Ingeniero Químico). Moscú: Academia Lomonosov de Tecnología en Química Fina.

Marulanda, V. F. (2002). *Análisis del impacto ambiental generado en las tecnologías para la producción de Butilacetato*. Trabajo de Grado (Ingeniero Químico). Manizales, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería y Arquitectura.

Pisarenko, Y.A. *et al.* (2001). "Reactive distillation design: analysis of the process statics". En: *Reviews in Chemical Engineering*. Vol.17. No 4. pp. 253-327.

Renon, Henri; Prausnitz, John M; (1968). "Local compositions in thermodynamics excess functions for liquid mixtures". En: *AIChE Journal*. Vol. 14. pp. 315-144.

Serafimov, L. A.; Zharov, V. T.; Timofeyev, V. S. (1971). "Rectification of multicomponent mixtures. I. Topological analysis of liquid - vapor phase equilibrium diagrams". En: *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.* Tomo 69, 4, 383.

Smejkal, Q.; Šoóš, M. (2002). "Comparison of computer simulation of reactive distillation using ASPEN PLUS and HYSYS software". En: *Chemical Engineering and Processing*. Vol. 41. pp. 413-418.

Steinigeweg, Sven.; Gmehling, Jürgen (2002). "n-Butyl Acetate Synthesis via Reactive Distillation: Thermodynamic Aspects, Reaction Kinetics, Pilot-Plant Experiments, and Simulation Studies". En: *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 41. No. 22. pp. 5483-5490.