

Reacciones de esterificación por el método de destilación catalítica (producción de *n*-pentil acetato)

Esterification reactions by catalytic distillation method (*n*-pentyl acetate production)

Fernando Leiva Lenis¹, Alvaro Orjuela Londoño², Luis Alejandro Boyacá Mendivelso³, Gerardo Rodríguez Niño⁴, Luis María Carballo Suárez⁵

RESUMEN

En el presente trabajo, se resumen las características básicas para la producción de acetato de *n*-pentilo en una columna de destilación reactiva se llevó a cabo una simulación para estudiar el proceso y evaluar alternativas de operación los resultados muestran que el sistema reactivo exhibe un fenómeno de azeotropía reactiva, como se ilustra en los mapas de curvas residuales construidos en el presente trabajo. También se muestra, en primera instancia, que el proceso resulta técnicamente viable para la producción del éster de interés como producto principal de fondos de la columna de destilación reactiva.

PALABRAS CLAVE: destilación reactiva, acetato de *n*-pentilo, esterificación.

ABSTRACT

A summary of basic characteristics for *n*-Pentyl Acetate production in a reactive distillation column is achieved. Computer simulation was performed to study the process and to evaluate operational alternatives. Results show that the reactive system exhibits reactive azeotropy phenomena, as is displayed in the residue curves maps illustrated here. The proposed process resulted technically viable for *n*-Pentyl Acetate fabrication as the principal bottom's product of a reactive distillation column.

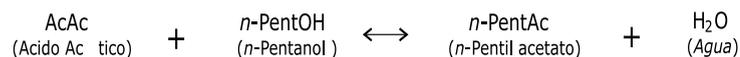
KEYWORDS: Reactive Distillation, *n*-Pentyl Acetate, Esterification

Recibido: Mayo 4 de 2004

Aceptado: Junio 8 de 2004

1. Introducción

En el presente trabajo se estudiaron los conceptos y principios básicos que sustentan la operación de destilación reactiva (DR) o catalítica, para generar los elementos necesarios en la utilización de herramientas de diseño conceptual apropiadas, en la evaluación de la viabilidad industrial de este tipo de tecnologías. Para este propósito, se escogió un sistema reactivo modelo, susceptible de implementación en sistemas de reacción-separación simultáneas, en el cual se pueden aprovechar las ventajas que se logran con este tipo de operación. El sistema corresponde a la mezcla para esterificación de *n*-pentanol (alcohol con punto ebullición medio) y ácido acético, para la producción de acetato de *n*-pentilo (acetato de amilo) y agua.



Las operaciones de DR involucran simultáneamente reacción química con destilación, generalmente la reacción toma lugar en la fase líquida y/o en la superficie de un catalizador ubicado dentro del equipo de destilación. La idea de considerar simultáneamente estos procesos no es nueva (1), y en la década de los 90 ha tenido gran atención por parte de investigadores alrededor del mundo (2). Actualmente existen dos tendencias en el diseño de procesos: la primera corresponde a la unificación de varias operaciones en una sola etapa de proceso, y la segunda pretende establecer el diseño de unidades de proceso multipropósito. Estas tendencias son producto de

1 Ingeniero químico, M.Sc., Andercol. e-mail: feleiva@hotmail.com

2 Ingeniero químico, M.Sc., profesor Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Química. e-mail: aorjuelal@unal.edu.co

3 Ingeniero químico, M.Sc., profesor Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Química. e-mail: laboyacam@unal.edu.co

4 Ingeniero químico, M.Sc., Ph. D., profesor Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Química. e-mail: grodriguez@unal.edu.co

5 Ingeniero químico, M.Sc., Ph. D., profesor Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Química. e-mail: lmcarrallos@unal.edu.co

estudios experimentales exitosos en la implementación de nuevas tecnologías, y del avance que se ha logrado en el entendimiento de la fenomenología de los procesos químicos. Esto último traducido en la posibilidad de incorporar y resolver modelos matemáticos más ambiciosos y detallados, a través de herramientas de cálculo y simulación que ha brindado el desarrollo computacional de la última década (3).

Las operaciones de producción (reacción química) y separación, convencionalmente ocurren en unidades de operación diferentes. El tipo de reactor más común es el CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*); y las más comunes unidades de separación son las columnas de destilación. En este ámbito, la *destilación reactiva* es un tipo de operación que conceptualmente integra los procesos de producción con la operación unitaria de destilación. En reacciones químicas donde la conversión a los productos de interés está limitada por el alcance del equilibrio químico, la remoción selectiva de los productos es una manera de aumentar la eficiencia de producción de acuerdo con el principio de Le Chatelier; lo cual puede lograrse con base en la propiedad que tienen las sustancias para distribuirse de manera diferente en las fases vapor-líquido, presentes dentro de la operación de destilación. La aplicación de la DR en los sistemas reactivos está condicionada por algunas restricciones básicas, que determinan la posibilidad de implementación de los procesos en la escala industrial (4), entre las que se cuentan:

1. La reacción debe proceder conjuntamente con un equilibrio de fases (ELV-ELLV) en un mismo intervalo de temperatura y presión.
2. Las propiedades físico-químicas del sistema reactivo, como el calor de reacción, deben estar acotadas dentro de intervalos operacionales apropiados, ya que pueden afectar la estabilidad de la operación.
3. El alcance de los equilibrios de fases y de reacción debe lograrse en tiempos razonables de operación.

En la industria química colombiana la producción de acetatos, de alcoholes de punto de ebullición medio, se realiza generalmente en operaciones por lotes y semicontinuos.

Actualmente se encuentran en desarrollo técnicas y métodos abreviados para el estudio conceptual y diseño de las operaciones de DR en estado estable, dirigidas al estudio de la información suministrada por los *mapas de curvas residuales* (MCR) y métodos similares (5)-(6)-(7); pero la herramienta más común para esta tarea consiste en el estudio a través de simulación computacional de la operación, por ajuste directo de las variables de diseño. Existen simuladores de procesos químicos que contemplan módulos de cálculo para este tipo de operaciones, basados en la evaluación directa de las ecuaciones MESH (*Material balance equations -phase Equilibrium equations-Sum of composition equations -H Energy balance*

equations), las cuales conforman el modelo representativo de las operaciones de destilación, utilizando el concepto de etapa de equilibrio. Uno de éstos es el módulo de destilación RADFRAC contemplado en el simulador de procesos químicos ASPEN PLUS (8). Estos módulos de cálculo se encuentran implementados con los métodos de resolución numérica de corrección simultánea, *Inside-Outside* (9) y los basados en los algoritmos de Newton con la clásica aproximación de Naphthali-Sandholm para destilación; además, ofrecen herramientas de cálculo para la búsqueda de óptimos de operación, a través de la teoría clásica de la programación no lineal (NPL, *Non-Linear Programming*) aplicada sobre la estrategia numérica de solución de la simulación de un proceso en particular. Los métodos implementados en los simuladores de procesos químicos para realizar estas tareas son generalmente los relacionados con los métodos SQP (*Successive Quadratic Programming*), y los basados en el método Complex (3).

2. Metodología

El desarrollo de este trabajo se proyectó en dos etapas: un análisis termodinámico de los sistemas reactivos en consideración, y el estudio de los procesos de producción por la simulación de las operaciones sobre ASPEN PLUS v. 11.1. En la primera etapa se evaluaron los MCR con y sin reacción química para la identificación de límites de destilación y restricciones del proceso. En la segunda etapa se estudió el comportamiento simulado de un proceso de producción de *n*-pentil acetato, con base a diferentes variables y configuraciones de operación:

- relaciones de reflujo
- flujos de destilado y fondos
- características de alimentación
- integración de corrientes de operación

3. Resultados y discusión

a. Estudio termodinámico

La valoración de los MCR se realizó tomando como base los conceptos y metodologías expuestos en (5)-(10). En las figuras 1 y 2 se muestran los MCR con y sin reacción química respectivamente para el sistema en estudio, a 101.3 kPa. Las bases termodinámicas utilizadas preliminarmente fueron las reportadas en (11)-(12). En la Figura 1 se muestran los límites de destilación ternarios delineados por los puntos azeotrópicos característicos y sin la presencia de la reacción de esterificación.

De estas figuras se evidencia la presencia de tres azeótropos heterogéneos (agua-alcohol; agua-éster; agua-éster-alcohol), cuya composición aproximada fue determinada por una inspección directa de las ecuaciones de equilibrio y las cuales fueron cotejadas con los datos reportados en (13), encontrándose predicciones adecuadas de la base termodinámica empleada, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Temperatura de ebullición predicha para los azeótropos heterogéneos del sistema ternario agua-alcohol-éster, sin reacción química a 101.3 kPa.

Azeótropo	Predicción (°C)	Reportada en 13 (°C)
Alcohol - agua	95.74	95.8
Agua - Ester	94.77	95.2
Agua-éster-alcohol	94.51	94.9

Se observó que los límites de destilación no varían de forma significativa para el intervalo de presión entre 101.3 y 74.6 kPa, con excepción de la presencia de un azeótropo binario (alcohol-éster) en 128.54°C, el cual se presenta a 74.6 kPa y cuya composición se enriquece en alcohol en la medida en que se incrementa la presión hasta desaparecer en 101.3 kPa.

Además, se encontró que el azeótropo agua-alcohol en presencia de la reacción química origina una trayectoria de composiciones azeotrópicas en función del número de Damköhler, en el intervalo comprendido entre 0 y 1000 (el número de Damköhler, como parámetro de análisis de la razón entre el tiempo de proceso y el tiempo característico de reacción; $Da = 0$, no-reacción química, $Da = \infty$, comportamiento en el equilibrio químico) (5). La probable existencia de azeótropos reactivos lo corroboraron las trayectorias presentadas por las líneas de composición residual en proximidades de las composiciones determinadas para cada uno de ellos, y como se muestra en la Figura 2. Para $Da = 200$ se ubicó la composición aproximada de un posible azeótropo reactivo (14)-(15), con las características mostradas en la Tabla 2.

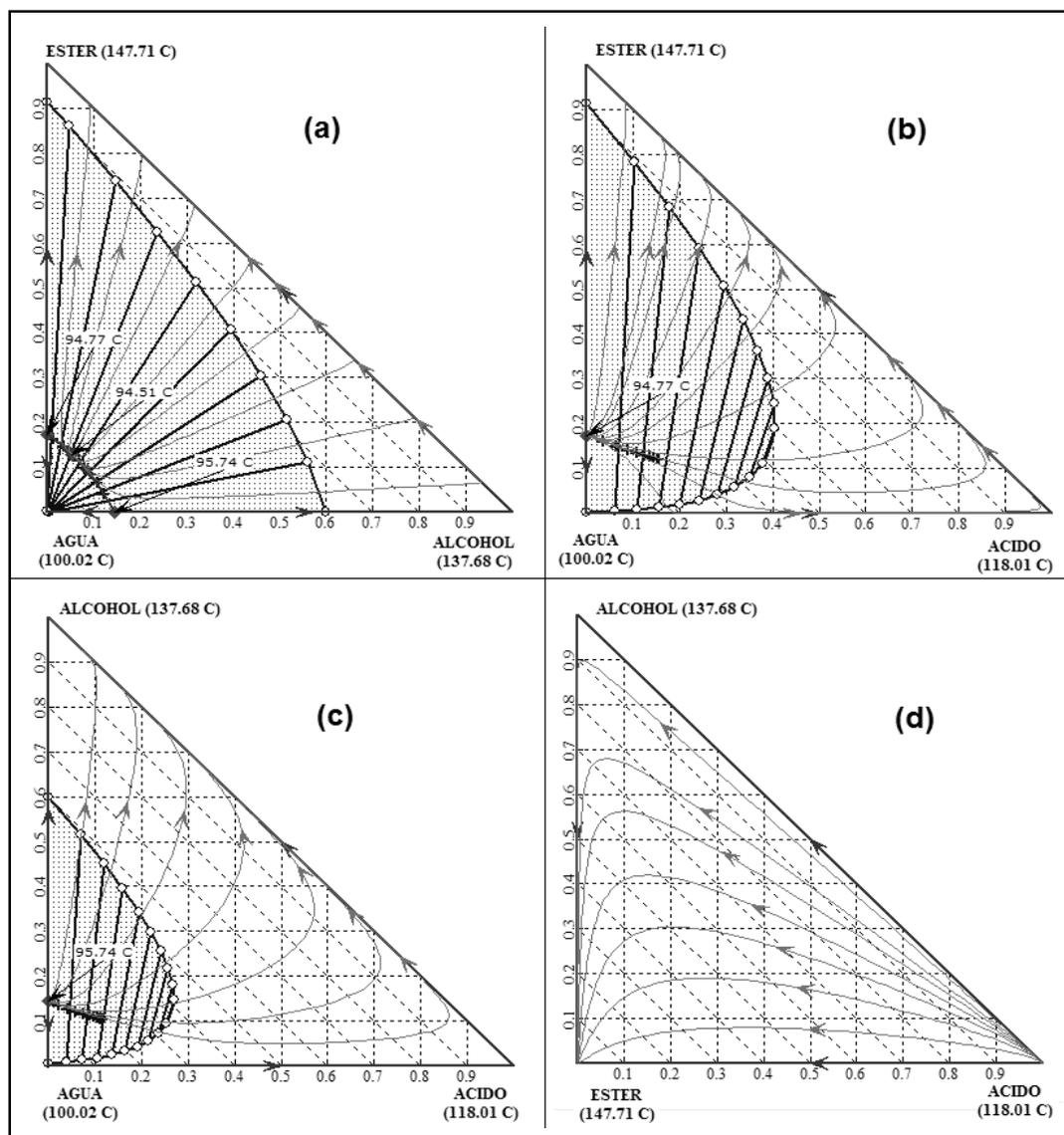


Figura 1. Mapas de curvas residuales ternarios para 101.3 kPa, sin reacción química. (a) Agua, éster, alcohol; (b) agua, éster, ácido; (c) agua, ácido, alcohol; (d) éster, ácido, alcohol.

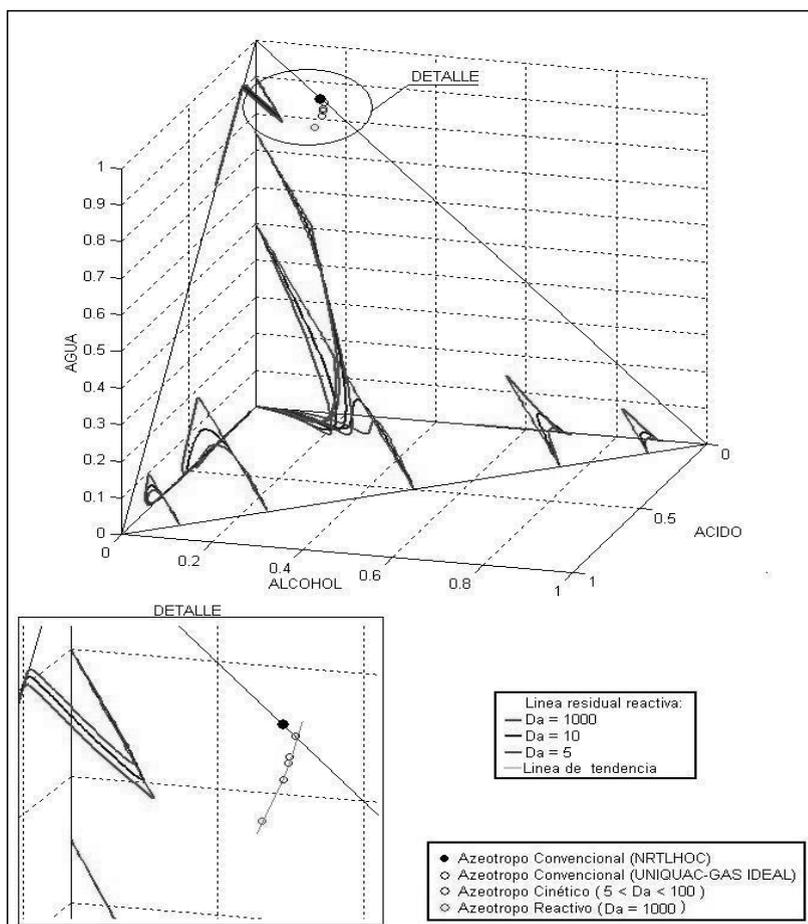


Figura 2 Mapa de curvas residuales cuaternario para 101.3 kPa con reacción química.

Tabla 2. Composición y temperatura para un azeótropo reactivo a 101.3 kPa.

	Azeótropo Origen	Azeótropo reactivo, Da=1000
X ácido acético	0.0000	0.0434
X <i>n</i>-pentanol	0.1454	0.1452
X agua	0.8546	0.7918
Temperatura (°C)	95.74	93.68

b. Estudio de procesos

En primera instancia se recurrió a un modelo de etapa de equilibrio (Figura 3) para describir el comportamiento de una columna de destilación reactiva, representado a través de las ecuaciones MESH (3).

Se probaron varias configuraciones de operación, centrándose en el estudio del comportamiento simulado de una columna reactiva. Con base en la experiencia y resultados reportados en (11) y (16), se definió una operación similar a la esquematizada en la Figura 4(a) y una posible operación convencional compuesta por un reactor y columna de separación esquematizada en la Figura 4(b).

La base de comparación seleccionada para representar las mejores condiciones de reacción y separación,

fueron la conversión de los reactivos y la pureza de los productos en las corrientes efluentes, las cuales fueron incluidas como variables fundamentales en el modelo matemático a optimizar utilizando las herramientas de simulación. De esta manera se determinó que una operación adecuada, podría tener las características mostradas en la Tabla 3 para conversiones entre 98.9% y 99 %, y purzas de éster (acetato de amilo) superiores al 98% molar.

Las simulaciones del proceso en una configuración convencional (Reactor seguido por una serie de etapas de separación, figura 4(b)) demostraron que las conversiones pueden superar las de equilibrio en este arreglo, aunque pueden ser muy complicados, poco versátiles, y con cargas de recirculación significativas, dependiendo siempre del diseño, la configuración y el número de las etapas de separación respecto a cada alimentación y/o la forma de operación. De estas simulaciones se encontró que una manera adecuada de operación, es permitir la salida de fracciones altas de vapor en el reactor para su condensación, decantación, posterior remoción de agua y recirculación de la fase liviana, lo cual facilitará las operaciones

dirigidas a la posterior purificación del éster. Esta forma de operación presentó conversiones entre 60% y 90%, y purzas de éster entre 40% y 90% en peso, dependiendo del rendimiento establecido.

4. Conclusiones

En el estudio realizado sobre el proceso de esterificación de ácido acético y *n*-pentanol, se evidencia la presencia de tres azeótropos heterogéneos (agua-alcohol; agua-éster; agua-éster-alcohol), cuya composición y temperatura coinciden con las reportadas en la literatura, encontrándose predicciones adecuadas de la base termodinámica empleada. Además se encontró que el azeótropo agua-alcohol en presencia de la reacción química origina una trayectoria de composiciones azeotrópicas en función del número de Damköhler, en el intervalo comprendido entre 0 y 1.000. De igual forma se establece la posible existencia de un azeótropo reactivo entre el ácido acético, *n*-pentanol y el agua.

En el análisis de la operación de la DR en la reacción estudiada se demostró que la relación de reflujo óptima con respecto a la conversión y la pureza de los productos está determinada por el comportamiento del equilibrio líquido-líquido en el decantador de cima conjuntamente con altos flujos de vapor hacia el condensador. Los resul-

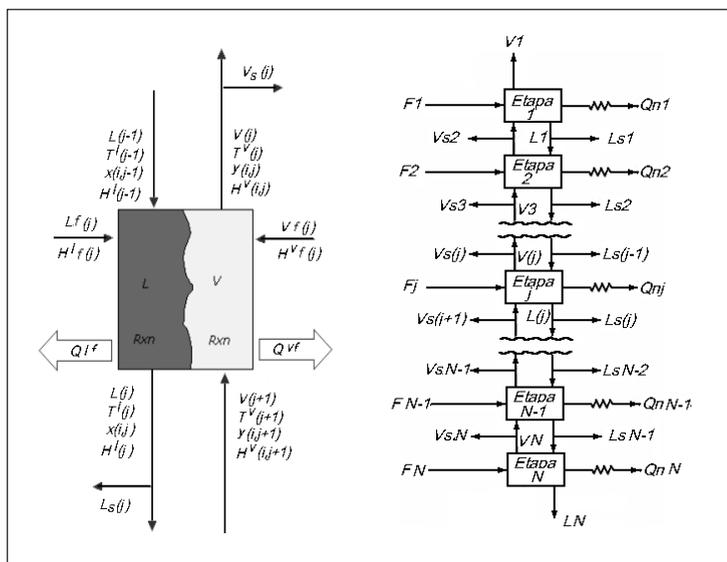


Figura 3. Esquematzación de una etapa de equilibrio y su interpretación para una columna de destilación reactiva

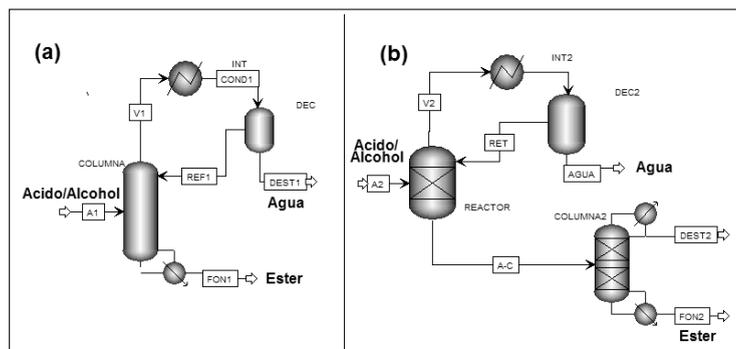


Figura 4. Esquematzación de la operación de DR estudiada (a) y de una posible operación convencional (Reactor - Separación) (b).

tados obtenidos muestran la viabilidad técnica que puede surgir en la integración simultánea de procesos de producción y separación en la producción de acetato de *n*-pentilo.

Tabla 3. Características básicas determinadas para la operación de una Columna Reactiva en la producción de *n*-Pentil acetato (560mmHg).

Características columna	
Etapas de equilibrio necesarias	11
Zona reactiva (Etapas)	5-9
Etapas de alimentación (reactantes puros)	7 para el ácido (4.5 kg/h) 3 para el alcohol (6.5 kg/h)
Relaciones de reflujo	Fase liviana determinada por la separación en el decantador
Flujos de destilado (vapor de cima al decantador)	6.5 kg/h
Características de alimentación	
Relación molar de reactivos (ácido-alcohol)	1:1
Temperatura de alimentación (°C)	20-70 (Dependiendo de la economía energética del proceso)

Agradecimientos

Este trabajo ha sido posible gracias a la colaboración de Colciencias y la Universidad Nacional de Colombia, entidades que financiaron este estudio bajo el proyecto "Reacciones de esterificación por el método de destilación catalítica" – Ref: 1101-05-035-99.

Bibliografía

- Aspen Technology, 2001, "Reference Manual (AES 10.2 update 1)", AspenTech. Cambridge MA., USA.
- Doherty M.F., Malone M. F.; 2001; "Conceptual Design of Distillation Systems", Casson T., McGraw-Hill Inc.; USA.
- Frey, T.; Stichlmair J., 1999, "Thermodynamic Fundamentals of Reactive Distillation", *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 22, 11-18.
- Hanika, J.; Kolena, J., Smejkal Q., 1999; "Butylacetate via Reactive Distillation - Modelling and Experiment"; *Chem. Eng. Sci.*; vol 54; 5205-5
- Hauan, S., et al., 2000; "Phenomena-Based Analysis of Fixed Points in Reactive Separation Systems", *Chem. Eng. Sci.*; Vol. 55, 1053-1075.
- Horsley, H.; 1973; "Azeotropic Data III", *American Chemical Society*; USA.
- Leyes, C.; Othmer, D. 1945, "Continuous Esterification of Butanol and Acetic Acid, Kinetic and Distillation Considerations"; *Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs.*; Vol. 41, 157-196.
- Lee, M.; Wu, H., Lin, H.; (2000). "Kinetics of Catalytic Esterification of Acetic Acid and Amyl Alcohol over Dowex", *Industrial and Engineering Chemistry Research*. Vol. 39, 4.094-4.099.
- Malone, M. F.; Doherty, M. F., 2000; "Reactive Distillation (Commentaries)"; *Ind. Eng. Chem. Research*; Vol. 38, 3953-3957.
- Lee, L.; Liang S. (1998) "Phase and Reaction Equilibria of acetic acid - 1- pentanol – water - *n*-amyl acetate system at 760 mm Hg", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 149, 57-74.
- Maier, R., Brennecke J.; Stadherr M.; 2000; "Reliable Computation of Reactive Azeotropes", *Com. Chem. Eng.*; Vol 20, 1851-1858.
- Okasinski, M.; Doherty, M. F., 1997 "Thermodynamic Behavior of Reactive Azeotropes"; *AIChE Journal*; vol 43; 2227-2238.

- Pisarenko, R.; Serafimov, et al., 2001, "Systematic Structure Generation for Reactive Distillation Processes"; *Com. Chem. Eng.*; Vol. 25, 49-60.

- Seider W.; Seader, J.; Lewin, D., 1999, "Process Design Principles", Vengreaitis T., John Wiley & Sons Inc., USA.

- Seader, J., Henley, E., 1998, "Separation Process Principles", Vengreaitis T., John Wiley & Sons Inc., USA.

- Taylor, R.; Krishna, R., 2000, "Modelling Reactive Distillation (review)", *Chem. Eng Sci.*, vol. 52; 5183- 5229.