

# UNIDADES DE TRANSFORMACIÓN MULTIFUNCIONAL: UN RETO DEL FUTURO PRÓXIMO EN EL DESARROLLO DE LA INGENIERÍA QUÍMICA

LUIS M. CARBALLO  
WATSON L. VARGAS

Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería Química  
Universidad Nacional de Colombia

## RESUMEN

*Las unidades de transformación multifuncional se han convertido, en años recientes, en un nuevo paradigma dentro de la Ingeniería Química. Aplicando el principio fundamental de remoción selectiva de productos, estas técnicas han permitido obtener beneficios extraordinarios en cuanto a conversión de reactantes, calidad de productos, ahorros de energía y disminución del impacto ambiental causado por algunos procesos. En el presente documento se efectúa una breve discusión de los principios que fundamentan algunos de tales procesos de transformación y se ilustran, igualmente, algunas aplicaciones actuales y futuras.*

## INTRODUCCIÓN

Las unidades de procesos convencionales están siendo revaluadas y entre ellas los reactores químicos están a punto de serlo o en camino de su redefinición.

A medida que la industria química de procesos incrementa sus niveles de exigencia en cuanto a la reducción de contaminantes y al incremento en los niveles de producción, estos equipos que una vez fueron recipientes pasivos están siendo rediseñados para tener un papel más activo en procesos de separación simultáneos.

Mediante el uso de membranas, catalizadores y esquemas alternativos para el aprovechamiento energético, los últimos diseños multifuncionales reducen los costos y tiempos requeridos para efectuar diversas

transformaciones, mejorando la conversión de la reacción, el rendimiento y la selectividad.

El modelamiento computacional y el trabajo interdisciplinario han hecho posible estos cambios y los nuevos diseños, así como la simulación y el desarrollo de nuevo software de control, permiten visualizar un futuro muy dinámico en este campo. Cada vez un mayor número de industrias están explotando las posibilidades de las alianzas estratégicas con la competencia y con diversos grupos de investigación para tratar la posibilidad de nuevos y mejores diseños que puedan ser comercializables.

Tanto en Europa como en Estados Unidos y Japón son cada vez más las empresas y centros de investigación involucrados en el desarrollo de reactores multifuncionales.

### DESTILACIÓN CATALÍTICA

De las tecnologías recientemente desarrolladas la destilación catalítica (o destilación reactiva) es la de más rápido crecimiento. En esta técnica, aplicada principalmente para reacciones de esterificación (Figura 1) y eterificación, el catalizador se localiza en una zona predeterminada dentro de una columna de destilación, de tal manera que la reacción y la separación tienen lugar en el mismo recipiente.

En los 80's el primer proceso comercializado corresponde al proceso del MTBE (Metil TerButil Eter) desarrollado por CD Tech. Inc. (Houston) y el proceso Eatsman para la producción de Acetato de Metilo. Recientemente, Neste Oy (Finlandia) ha comercializado su proceso para la producción de TAME (Ter Amil Metil Eter), usando la vía de la destilación catalítica. Esta técnica ha permitido elevar la producción del éter en un 60% comparado con los procesos que utilizan la fracción C5 solamente y ha permitido lograr conversiones superiores al 90% para el TAME.

La destilación catalítica hace referencia al proceso en el cual simultáneamente se realiza la reacción química y la separación selectiva de los productos de la zona de reacción. El papel del reactor en este caso lo cumple un sistema

empacado que hace las veces de reactor de lecho fijo compuesto de catalizador. La selectividad se logra gracias a una constante operación de transferencia de masa y a la extracción selectiva de los productos. La zona de reacción se localiza físicamente al nivel donde la concentración de los reactantes maximiza la velocidad de reacción, de acuerdo con la expresión cinética específica para la reacción considerada.

Tres requisitos son necesarios para la aplicación de la destilación catalítica:

---

## **Cada vez un mayor número de industrias están explotando las posibilidades de las alianzas estratégicas con la competencia y con diversos grupos de investigación para tratar la posibilidad de nuevos y mejores diseños que puedan ser comercializables.**

---

- i. La reacción debe proceder lo suficientemente rápida para que el equilibrio pueda alcanzarse o por lo menos aproximarse en la zona de reacción, para poder obtener tiempos de residencia bajos, de lo contrario se requerirían equipos demasiado costosos.
- ii. Las reacciones deben poseer energías de activación bajas. La energía de activación debe ser baja cuando el perfil de temperatura de la columna se haga más pronunciado; esto para que la reacción tenga lugar en la zona de reacción acondicionada para tal fin y no se pierdan las ventajas energéticas de la columna reactiva. Lo más importante es el uso de un sistema de control adecuado.
- iii. La reacción no debe ser excesivamente endo o exotérmica. Entre más exotérmica sea la reacción, mayor es el riesgo de

generar vaporizaciones incontroladas en el aparato y mayor la dificultad para su control. Si la reacción es muy endotérmica, más lejos se estará del equilibrio de la reacción en los puntos extremos de la columna, desplazado hacia los reactantes (originando además un gradiente térmico muy pronunciado en la columna).

Las industrias que han sustituido sus procesos convencionales por procesos de destilación catalítica han logrado mejoras dentro de las que se destacan:

- Reducción en costos de inversión entre un 30-40%.
- Los requerimientos en columnas de destilación han logrado reducirse en algunos casos de 8 a 1.

Sin embargo, esta técnica no es la panacea y existen algunos inconvenientes con su adopción; puede resultar por ejemplo complejo y difícil modificar una planta de proceso que utilice dicha tecnología una vez se haya diseñado. Otros señalan la dificultad para el control de temperatura en una sola unidad. Este último problema puede manejarse mediante el uso de un reactor lateral a la columna de destilación; este esquema de operación puede muy bien controlar la temperatura y mantener conversiones elevadas.

Combinar la reacción con la destilación no siempre representa una ventaja. Debe ser posible, en primer lugar, alcanzar buenas velocidades de reacción a presiones normales y temperaturas relativamente bajas; en general, aquellas reacciones en fase gaseosa que requieren altas presiones y altas temperaturas, como la hidrogenación y la hidroalquilación, no son reacciones candidatas a la destilación reactiva. (Doherty, 1992).

En segundo lugar, si la reacción es catalizada mediante un sólido, el catalizador debe ser de larga duración, por lo menos del orden de meses para evitar el constante paro y arranque de la unidad.

La destilación reactiva es potencialmente atractiva cuando la reacción en fase líquida debe realizarse empleando exceso de uno de los reactantes. Bajo tales circunstancias, los procesos convencionales tienen altos costos debido al reciclo del reactante en exceso. Sin embargo, es posible desarrollar procesos de destilación reactiva casi estequiométricos eliminando así los costos del reciclaje; justamente hacia donde se dirigen las investigaciones actuales para lograr innovaciones tecnológicas relevantes. El exceso de reactante, comúnmente aplicado en los procesos convencionales, se usa normalmente para:

- i. Suprimir las reacciones laterales como las que se presentan en el caso de la alquilación del butano.
- ii. Para romper limitaciones impuestas por el equilibrio químico como en el caso de la producción del acetato de metilo.

Un método para operar reactores en los que existan limitaciones establecidas por el equilibrio químico consiste en usar exceso de uno de los reactantes con el fin de incrementar la conversión del reactante límite. En destilación catalítica la separación continua de los productos de los reactantes hace que la reacción se desplace hacia los productos por el principio de Le Chatelier.

En algunas aplicaciones de destilación reactiva se logra el efecto benéfico de “saltarse” algunos de los azeótropos (los formados entre productos y reactivos) en la mezcla y simplificar enormemente el comportamiento de las fases. Esto sucede normalmente en mezclas que se alejan del comportamiento ideal (por ej. para el proceso del MTBE) este efecto es con frecuencia la característica más importante de la destilación catalítica y la menos apreciada.

---

**La destilación reactiva es potencialmente atractiva cuando la reacción en fase líquida debe realizarse empleando exceso de uno de los reactantes.**

---

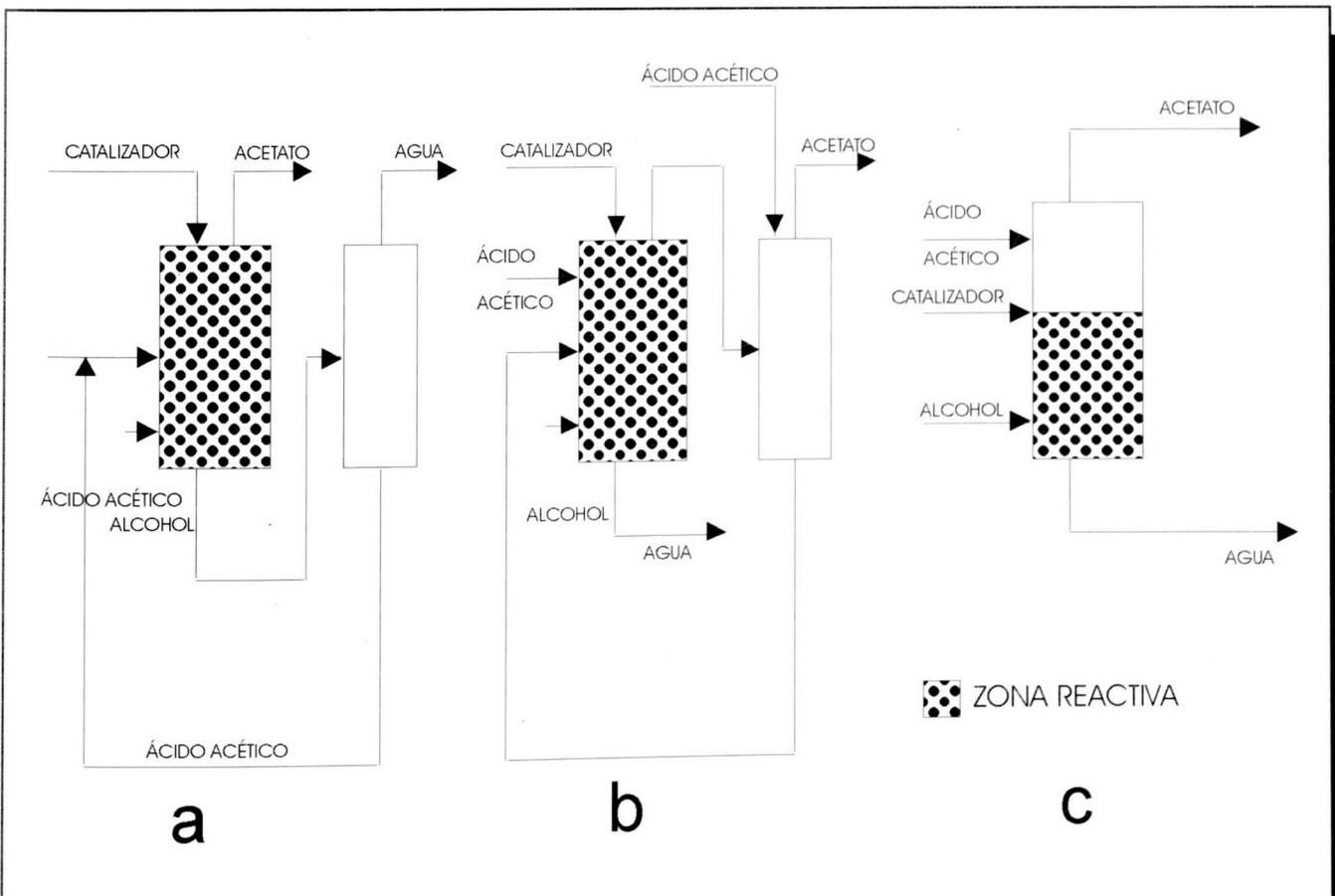
Los elementos esenciales del diseño para procesos de destilación catalítica son más complejos que los involucrados en la destilación ordinaria. Debe escogerse, en primer lugar, un catalizador que puede ser heterogéneo como el del proceso del MTBE u homogéneo como el del proceso para obtener Acetato de Metilo.

Esta decisión determina los componentes internos de la columna (platos, empaques, soportes del catalizador) pero también la retención y la distribución del líquido a través de la columna. En segundo lugar, la zona de reacción deberá estar estratégicamente ubicada dentro de la columna para lograr el mejor desempeño. En algunas ocasiones toda la columna es reactiva mientras que, en otras, sólo lo es una parte.

Otros factores de diseño incluyen: la administración del calor (en el caso de reacciones fuertemente endo o exotérmicas), los requerimientos de reflujo y el rehervidor, el número de etapas, la posición de los puntos de alimentación, la localización de la zona reactiva, la retención de líquido y la estrategia de control.

La destilación catalítica es un proceso alternativo muy atractivo para una gran variedad de separaciones difíciles, que incluyen procesos en industria de procesamiento de polímeros, industria química e industria de refinación del petróleo.

Figura 1. Esquemas alternativos para procesos de esterificación usando destilación catalítica.



La siguiente es una selección de algunos de los procesos comerciales que aplican la tecnología de destilación catalítica para reacciones del tipo:  $A + B \rightleftharpoons C$

- . Isobuteno + Metanol  $\rightleftharpoons$  MTBE
- . Isobuteno + Etanol  $\rightleftharpoons$  ETBE
- . Isoamileno + Metanol  $\rightleftharpoons$  TAME
- . Isobuteno + Agua  $\rightleftharpoons$  Alcohol  
terbutílico
- . Benceno + Propileno  $\rightleftharpoons$  Cumeno
- . Benceno + Etileno  $\rightleftharpoons$  Etil-Benceno
- . Isobutano + 1-Buteno  $\rightleftharpoons$  Isooctano
- . Ácido Adípico + Hexametildiamina  $\rightleftharpoons$   
Nylon 66.

En la destilación catalítica se aprecia de manera clara cómo aprovechando el desplazamiento del equilibrio causado por la transferencia de masa en presencia de la reacción química se logra que el proceso y las

Doherty (1988, 1992, 1994, 1995), Espinosa (1995), Glanz (1995)).

Otro factor que ha propiciado la aceptación de la destilación catalítica es la existencia de empaques mejorados y otro tipo de equipo auxiliar. En el cercano futuro la gran mayoría de estos equipos usarán catalizadores heterogéneos lo cual permite eliminar las necesidades de regeneración de ácidos y/o su neutralización y disposición.

El modelamiento computacional y los programas de simulación han ayudado al incremento en el uso de la destilación catalítica. Sin embargo, la simulación en el caso específico de esta operación unitaria se mantiene aún muy incipiente, dado que no solamente se requiere modelar la cinética de la reacción, sino también el comportamiento termodinámico, así como la evaluación en cuanto a desempeño de los platos y/o empaque de la unidad. Además, los empaques comerciales no se fabrican específicamente para aplicaciones en procesos de destilación catalítica. Existe por tanto gran interés por el desarrollo de más y mejores modelos computacionales para tratar el diseño y operación de nuevos esquemas en columnas de destilación catalítica.

#### REACTORES DE MEMBRANA

Los reactores de membrana combinan la reacción y la separación en una sola unidad; la membrana selectivamente remueve una (o más) de las especies reactantes o productos. Estos reactores han sido comúnmente usados para aplicaciones en las cuales los rendimientos de la reacción están limitados por el equilibrio. Es por esta razón que la remoción selectiva de uno de los productos a través de la membrana resulta en un incremento de la conversión y el rendimiento, en algunos casos, más allá de los valores correspondientes al equilibrio.

Los reactores de membrana también han sido propuestos y usados para otras aplicaciones; para incrementar el rendimiento y la selectividad de reacciones enzimáticas y catalíticas influyendo a través de la membrana sobre la concentración de una (o más)

---

**Además, los empaques comerciales no se fabrican específicamente para aplicaciones en procesos de destilación catalítica. Existe por tanto gran interés por el desarrollo de más y mejores modelos computacionales para tratar el diseño y operación de nuevos esquemas en columnas de destilación catalítica.**

---

características propias del catalizador (niveles de conversión, selectividad, rendimientos y vida útil) se combinen de una manera muy estrecha para obtener en conjunto una eficiencia global superior, a la que puede esperarse de los procesos convencionales.

Las ventajas de la combinación de la destilación con la reacción química así como su optimización energética, en la denominada destilación reactiva o catalítica han sido exploradas recientemente por (Bravo (1993),

especies intermedias, removiéndola (s) selectivamente (o ayudando a mantenerlas en una concentración baja), evitando la posibilidad de que dichos compuestos envenenen o desactiven el catalizador y para proveer una interfase controlada entre dos o más reactantes.

El concepto del reactor de membrana data de los años 50's. La mayoría de sus aplicaciones se han desarrollado extensamente en las últimas dos décadas debido al desarrollo significativo de nuevos y mejores materiales y/o al mejoramiento de las técnicas de síntesis de tales materiales con potencial uso como membranas.

La mayoría de las aplicaciones están en el campo de la Biotecnología, las cuales se tratan de aplicaciones típicas a bajas temperaturas (< 100 °C). Sin embargo, sus aplicaciones potenciales futuras se extienden rápidamente al campo de la síntesis química y de la industria petroquímica en procesos como:

- Acoplamiento oxidativo del metano para producir Etano y Etileno.
- Producción de Anhídrido Maleico, obteniéndose productos un 40-85% más concentrados.
- Reformado con vapor; donde se han logrado conversiones equivalentes al proceso tradicional (T= 900°C) con tan solo 600 - 700°C; esto permite no sólo ahorros importantes de energía sino también el uso de materiales de construcción más económicos.

Otras reacciones en las cuales se pueden obtener altas conversiones y especialmente mejoras significativas en selectividad, en comparación con los procesos tradicionales, incluyen la deshidrogenación, hidrogenación parcial y la oxidación. Algunos ejemplos típicos son: Síntesis de Amoniaco, producción en un sólo paso de metanol a partir de metano, la reacción shift, las deshidrogenaciones de Etano a Etileno y de Propano a Propileno, etc.

Los reactores de membrana utilizan membranas orgánicas poliméricas o membranas

inorgánicas tales como la alúmina o sílica sinterizadas cuya aplicación típica se encuentra en el campo de la Biotecnología. Más reciente es el desarrollo de reactores de membrana para aplicaciones a altas temperaturas. Estos reactores usan membranas inorgánicas o metálicas. El concepto básico aplicado tanto a los procesos biológicos como a los catalíticos es el mismo. Los materiales del reactor y de la membrana son, sin embargo, totalmente diferentes.

Los reactores de membrana se desarrollan en varias configuraciones (Ver Tabla 1 para referencia).

Tabla 1. Tipos de reactores de membrana

Reactores catalíticos de membrana
Reactores catalíticos de membrana no-permselectiva
Reactores de membrana de lecho empacado
Reactores de membrana de lecho empacado catalítico
Reactores de membrana de lecho fluido
Reactores de membrana de lecho fluido catalítico

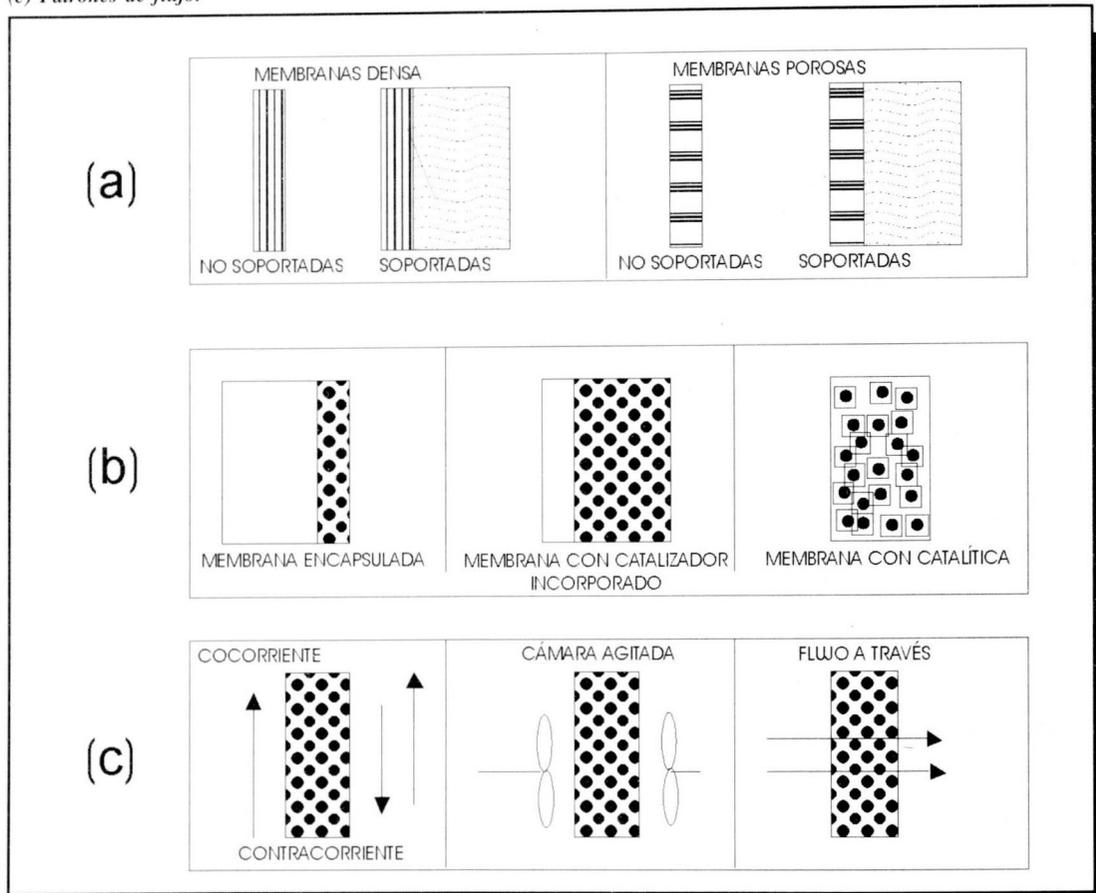
- La membrana es permselectiva (permeable y selectiva) para uno (o más) de los reactantes y/o productos. También actúa como catalizador único para la reacción; bien sea porque es catalítica en sí misma o porque se encuentra recubierta con el catalizador. Esta configuración se refiere como *Reactor catalítico de membrana*.
- La membrana es catalítica y actúa como único catalizador para la reacción; sin embargo, no es permselectiva pero provee una interfase bien definida para dos o más reactantes que fluyen en lados opuestos de la membrana. Esta configuración se refiere como *Reactor catalítico de membrana no-permselectiva*.

Figura 2. Algunos aspectos de los reactores de membrana.

(a) Clases de membranas.

(b) Posibles combinaciones de membrana y catalizador.

(c) Patrones de flujo.



- La membrana es permselectiva pero no catalítica. La zona catalítica es un lecho empacado o fluidizado de catalizador. Estas configuraciones se refieren como *Reactores de membrana de lecho empacado o de lecho fluidizado*.
- La membrana es permselectiva y catalítica. También existe un lecho fluido dentro o fuera de la membrana. Se refieren estas configuraciones como *Reactores de membrana de lecho fluido o lecho empacado catalíticos*.

Para todas estas configuraciones de reactor de membrana con excepción del reactor catalítico de membrana no-permselectiva, puede identificarse un lado para el alimento y un lado

para el permeado dependiendo del lado de la membrana. Del lado del permeado se utiliza con frecuencia vacío o un gas de arrastre para incrementar la velocidad de permeación de los reactantes y/o productos de interés. La figura 2 muestra algunos aspectos de las membranas inorgánicas.

La permselectividad generalmente crece a medida que los poros se hacen más pequeños y es virtualmente infinita para membranas densas; generalmente a medida que la selectividad de la membrana o el espesor de la misma se incrementan, la permeabilidad decrece.

Las oportunidades futuras de investigación para este tipo de reactores se dirigen a:

- Modificación de las membranas producidas industrialmente.
- Desarrollo de nuevos tipos de membranas (Ej: Zeolíticas)
- Desarrollo de técnicas específicas para la estabilización de las estructuras porosas finamente dispersas a altas temperaturas.

### REACTORES NO-CONVENCIONALES

En la Universidad de Groningen (Países Bajos) han adicionado tanto agitación como funciones vibratorias a un reactor diseñado para hidrolizar almidón de papa. Hasta ahora no había sido posible fluidizar tales polvos sin formar acanalamientos y/o aglomeraciones. Con este nuevo tipo de unidad ha sido posible fluidizar almidón con un contenido de humedad de hasta el 22% en peso. Posteriormente, la reacción se lleva a cabo usando óxido de Etileno para efectuar la modificación del almidón. El ultrasonido es otra técnica recientemente incorporada en los diseños más novedosos de reactores. En la Universidad técnica Clausthal (Alemania) se ha construido una unidad de reacción sonoquímica con una bocina capaz de generar hasta  $160 \text{ W/cm}^2$  a 20 KHz.

La unidad diseñada para la síntesis de reactivos de Grignard puede producir hasta 4 toneladas/año; el ultrasonido ha mejorado la conversión en un factor de cinco, reduciendo el tiempo de inducción de 24 Hrs a menos de 50 minutos. En promedio se requieren 3 kWh de energía por Kg de producto. Muchas compañías trabajan actualmente en este proyecto.

El ultrasonido también figura en un reactor electrolítico desarrollado en la Escuela Nacional Francesa de Ingeniería Química; un prototipo piloto se ha construido para llevar a cabo la oxidación indirecta de ciclohexanol a ciclohexanona. Se han logrado conversiones de hasta 81% con selectividades superiores al 90%, otro grupo de investigación de esta misma escuela ha desarrollado un reactor sonoelectroquímico para oxidar el Fenol presente en aguas residuales.

Otras alternativas a la energía térmica también han sido aplicadas con éxito en nuevos reactores; es el caso de las microondas, las cuales han sido usadas por los investigadores de Dupont para el desarrollo de un proceso alternativo para la síntesis de cianuro de hidrógeno que mejora la seguridad, incrementando el rendimiento en un 20%.

Igualmente, investigadores de la Universidad de Bradford (Inglaterra) se encuentran actualmente adelantando investigaciones en un reactor basado en radiofrecuencias para el craqueo de crudos pesados que, se dice, podría reducir la formación de coque y el ensuciamiento del catalizador.

### REACTORES DE LECHO MÓVIL SIMULADO

Basado en el concepto de adsorción reactiva se ha desarrollado una técnica de cromatografía reactiva en continuo que actualmente es objeto de evaluación en Europa, Japón y Estados Unidos. Igualmente, en Italia se ha efectuado la demostración de un reactor de lecho móvil simulado (LMS) utilizando el principio de la cromatografía en lecho móvil. El reactor ha sido utilizado para la esterificación de ácido acético a acetato de etilo. Aplicando resina Amberlite-15 (Rohm & Haas) tanto como catalizador o como adsorbente para el agua. El reactor LMS está compuesto de ocho columnas divididas en tres secciones. El etanol se alimenta a la primera sección y el ácido acético en tercera sección. Cuando los dos reactantes se encuentran, la resina comienza a catalizar la reacción, produciéndose agua y acetato de etilo. El agua es adsorbida por la resina, desplazando el equilibrio en dirección a los productos. Mediante el control de las velocidades de flujo y mediante un cambio controlado entre los puertos de entrada y salida, se puede producir un refinado

**El ultrasonido también figura en un reactor electrolítico desarrollado en la Escuela Nacional Francesa de Ingeniería Química; un prototipo piloto se ha construido para llevar a cabo la oxidación indirecta de ciclohexanol a ciclohexanona.**

consistente fundamentalmente de acetato de etilo disuelto en etanol casi completamente libre de agua, lográndose, de esta manera, conversiones literalmente del 100%. En Japón se ha utilizado esta misma técnica para la esterificación de beta-fenil alcohol con ácido acético, lográndose incrementos de 63-99% con respecto a la conversión en equilibrio.

### EXTRACCIÓN REACTIVA

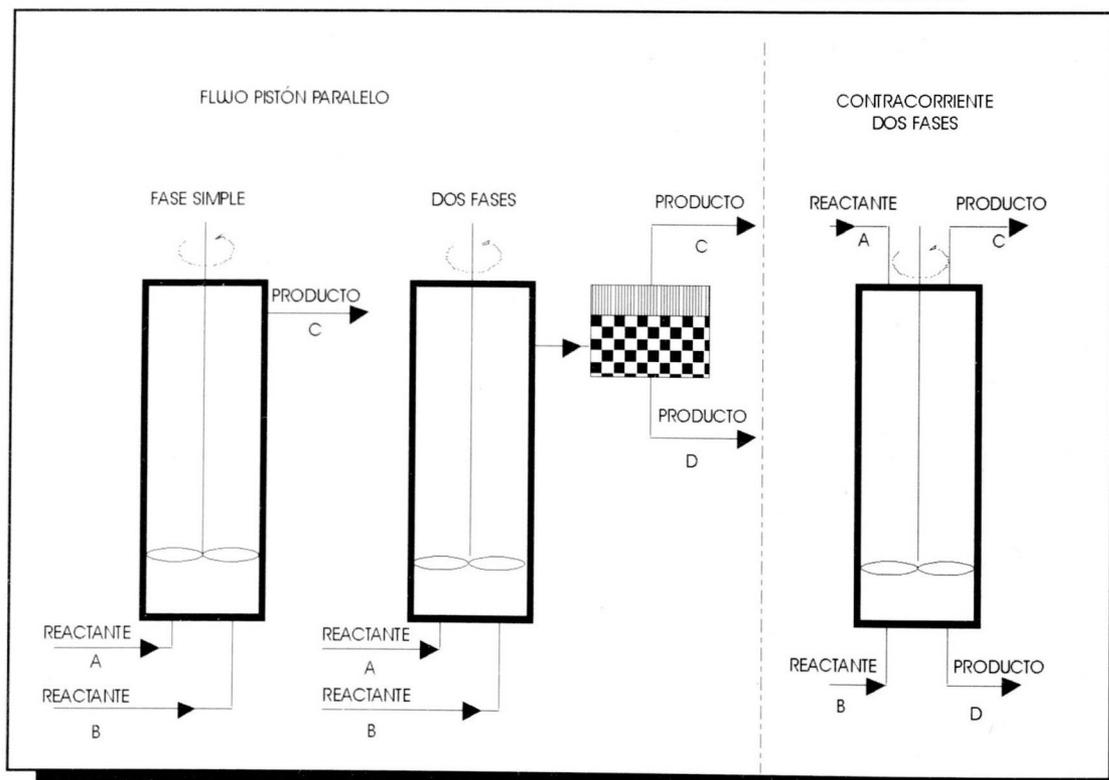
La extracción líquida convencional es otra de las operaciones que se ha beneficiado de los adelantos recientes en el campo de los procesos simultáneos. Algunas de las oportunidades de aplicación a corto y mediano plazos se ilustran en la figura 3.

### NUESTRA EXPERIENCIA

A fin de estar a tono con los desarrollos crecientes en el campo de los procesos

simultáneos, se han efectuado algunos ensayos preliminares muy promisorios en el campo de la reacción-separación simultánea que indican la viabilidad de la técnica. Dichos ensayos, utilizando la técnica de destilación reactiva aplicando resinas poliméricas comerciales y sintetizadas en nuestros laboratorios, han demostrado la potencialidad de dicho proceso, si bien aún se está lejos de tener un proceso comercializable. Con el fin de estudiar aspectos básicos de la operación de destilación catalítica se ha propuesto recientemente un proyecto que incluye investigación fundamental a nivel de laboratorio al igual que investigación básica experimental a nivel piloto sobre dicha operación, la cual se espera concluya con el desarrollo de algunos procesos industrializables en reacciones como la esterificación, eterificación y otro tipo de transformaciones donde la destilación catalítica es muy atractiva. Igualmente, se espera iniciar próximamente algunos ensayos preliminares en

Figura 3. En el futuro los extractores se usarán como reactores, reduciendo muchas etapas de proceso.



el campo de los reactores de membrana así como en los de lecho móvil simulado.

## CONCLUSIONES

Esta revisión somera, que se ha efectuado en el presente escrito, tan sólo representa una pequeña fracción de un campo potencialmente interesante y que promete convertirse en el cercano y mediato futuros en un área con importantes desarrollos. El objetivo primordial es el de motivar a docentes, estudiantes y a industriales a interesarse un poco más por este "nuevo" tipo de tecnologías e incentivar la investigación de sus fundamentos y aplicaciones potenciales.

## BIBLIOGRAFÍA

Ondrey G. et al. Reactors for the 21st century. *Chem Eng.* June 1996 pp 39-45

Saracco G. and Specchia V. Catalytic Inorganic-Membrane Reactors: Present Experience and Future Opportunities. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 36(2), 305-384 (1994)

Cusack R. and Glatz D. Apply liquid-liquid extraction to today's problems. *Chem. Eng.* July 1996

Tsotsis T. et al. Catalytic Membrane Reactors. In: *Computer-Aided Design of Catalysts*. Marcel Dekker (1993).

Doherty M.F. and Buzad G. Reactive Distillation by Design. *Trans IChemE.*, Vol 70, Part A, September 1992.

Espinoza J., Aguirre P., Perz G. "Some aspects in the design of multicomponent reactive distillation columns including nonreactive species". *Chem. Eng. Sci.* Vol. 50, No 3, 1995.

Glanz S., Stichlmair J. "Energetic optimization of distillation in hybrid processes". *Computers & Chem. Eng.* Vol 19 suppl, 1995.

Orjuela J., Rivera M.S. "Estudio preliminar de un sistema de reacción-separación simultánea". Tesis Ingeniero Químico. U.N. 1996