



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Modelamiento y optimización de un proceso batch para la producción de tributil citrato

Juan David Fonseca Gamboa

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá, Colombia

2016

Modelamiento y optimización de un proceso batch para la producción de tributil citrato

Juan David Fonseca Gamboa

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magíster en Ingeniería - Ingeniería Química

Director:

Ph.D. Iván Darío Gil Chaves

Codirector:

Ph.D. Alvaro Orjuela Londoño

Línea de Investigación:

Biorefinerías

Grupo de Investigación:

Grupo de Procesos Químicos y Bioquímicos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá, Colombia

2016

*“Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor,
la electricidad y la energía atómica: la voluntad”*

Albert Einstein

*“El genio es un uno por ciento de inspiración y un
noventa y nueve por ciento de transpiración”*

Thomas A. Edison

Agradecimientos

En primer lugar quiero expresar mi más sincero y profundo agradecimiento a los profesores Iván Gil y Alvaro Orjuela, quienes más allá de ser el director y co-director de este trabajo, han sido una fuente invaluable de conocimiento, motivación e inspiración. Gracias a sus sugerencias, paciencia, amabilidad y entusiasmo, han hecho de éste un camino lleno de aprendizajes y crecimiento profesional y personal.

También quiero agradecer por su hospitalidad, y por la gran colaboración que me brindó, al profesor Abderrazak Latifi con quien tuve la oportunidad de trabajar en una pasantía de investigación realizada en el grupo de Optimisation Dynamique et Commande Avancée (ODCA) del Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) en el Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC), en Nancy (Francia).

Del mismo modo, quiero agradecer muy especialmente a:

En general a todos mis compañeros del grupo de investigación, y especialmente a César, Andrea, Miguel y Felipe por su inmensa colaboración.

El personal del Laboratorio de Ingeniería Química, especialmente a Ricardo y Edgar, quienes me brindaron su ayuda en el desarrollo de las actividades experimentales.

El programa Jóvenes Investigadores e Innovadores de Colciencias 2013, y a la División de Investigación – Sede Bogotá por el apoyo económico otorgado para el desarrollo del proyecto.

Colciencias, Sucroal S.A. y la Universidad Nacional de Colombia, entidades que financiaron y apoyaron el desarrollo de este trabajo, que se encuentra enmarcado dentro del proyecto de investigación titulado “Producción de Plastificantes a partir de Ácido Cítrico usando procesos Híbridos de Reacción y Separación Simultánea”

Resumen

En este trabajo se realizó el modelamiento, la simulación y la optimización dinámica multiobjetivo del proceso de producción industrial de tributil citrato (TBC) desarrollado por la empresa Sucroal S.A. El modelo matemático que representa el comportamiento dinámico de la operación se construyó utilizando un conjunto de ecuaciones diferenciales y algebraicas, en el que se incluyen los balances de materia y energía además de las relaciones cinéticas y termodinámicas que rigen el sistema. Se realizaron simulaciones en gPROMS® con las condiciones de operación del proceso industrial y se validó el modelo con respecto a los datos medidos en planta para dos lotes de producción. Estos resultados muestran que el modelo propuesto es capaz de predecir el desempeño de la operación industrial, y por lo tanto puede ser utilizado para su optimización. El objetivo de la optimización dinámica consistió en la minimización simultánea del consumo de energía y del tiempo de procesamiento por lote de producción de TBC, empleando las alimentaciones adicionales de butanol y el perfil de calentamiento del reactor como variables de control. Se obtuvieron los frentes de Pareto para tres relaciones de alimentación butanol:ácido diferentes, lográndose reducciones del 20% para el consumo de energía y del 30% en el tiempo de operación. Finalmente, se evaluó la factibilidad del uso de un sistema de evaporación en película agitada para la purificación del producto final. Se realizaron pruebas experimentales a escala de laboratorio y planta piloto, y se estableció la influencia de las principales condiciones de operación (temperatura, espesor de película, tiempo de residencia, presión de vacío) sobre las características del TBC.

Palabras clave: Tributil citrato, modelamiento dinámico, optimización multiobjetivo, gPROMS®, evaporación en película.

Abstract

In this work, modeling, simulation and dynamic multiobjective optimization of the tributyl citrate (TBC) industrial production process carried out by the company Sucroal S.A were done. The mathematical model that represents the dynamic behavior of the process was built using a set of differential and algebraic equations, which include energy and mass balances, in addition to kinetic and thermodynamic relationships that the system involves. In order to verify the model, different simulations with the operational conditions of the industrial process were done within gPROMS®. The results were compared with the industrial data, and these show that the model is able to predict the performance of the industrial process, and it can be used to process optimization. The objective in the dynamic optimization is to determine the butanol flow rate and heat duty profiles that minimize the energy consumption and the batch time simultaneously. The Pareto front was obtained for three different butanol:acid feed ratio, and a reduction of 20% in the energy consumption and 30% in the batch time were achieved. Finally, the feasibility of a wiped film evaporation system for the product purification was evaluated. Experimental tests in laboratory and pilot scale were done, and the influence of the main operational conditions (temperature, film thickness, residence time, vacuum pressure) on TBC characteristics was established.

Keywords: Tributyl citrate, dynamic model, multiobjective optimization, gPROMS®, film evaporation

Contenido

	Pág.
Resumen.....	IX
Lista de figuras.....	XIII
Lista de tablas.....	XVI
Introducción	1
1. Capítulo 1: Marco Teórico	5
1.1 Plastificantes	5
1.1.1 Clasificación.....	6
1.1.2 Mercado.....	9
1.1.3 Regulación.....	10
1.2 Tributíl Citrato	11
1.2.1 Síntesis	12
1.2.2 Proceso de producción industrial	14
2. Capítulo 2: Modelamiento y Simulación.....	17
2.1 Modelamiento del Proceso de Producción de TBC	17
2.1.1 Reactor de esterificación	18
2.1.2 Columna de rectificación	22
2.1.3 Decantador	24
2.2 Simulación	26
3. Capítulo 3: Optimización Dinámica	39
3.1 Optimización Dinámica	40
3.1.1 Métodos de solución	41
3.1.2 Método de parametrización del vector de control	42
3.2 Optimización Multiobjetivo	44
3.3 Optimización del Proceso de Producción de Tributíl Citrato.....	45
3.3.1 Formulación del problema de optimización	46
3.3.2 Resultados	48
4. Capítulo 4: Purificación.....	57
4.1 Evaporación.....	57
4.2 Tipos de Evaporadores	59
4.2.1 Tanques enchaquetados.....	59
4.2.2 Evaporador de tubos horizontales	60
4.2.3 Evaporadores de circulación forzada	61
4.2.4 Evaporador de tubos verticales cortos.....	62

4.2.5	Evaporador de tubos verticales largos.....	62
4.2.6	Evaporadores de película	63
4.3	Purificación de tributil citrato	65
4.4	Propuesta para la purificación de tributil citrato	66
4.4.1	Perfiles de evaporación en película estática.....	67
4.4.2	Pruebas a escala laboratorio	69
4.4.3	Pruebas a escala piloto	72
5.	Conclusiones	75
5.1	Conclusiones	75
5.2	Productos.....	77
A.	Anexo: Parámetros Cinéticos y Modelo de Actividad	79
B.	Anexo: Propiedades Termodinámicas	83
	Bibliografía	85

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: Principales consumidores de plastificantes. Adaptada de [10].	9
Figura 1-2: Mercado global por tipo de plastificante. Adaptado de [7].	10
Figura 1-3: Esquema de reacción para la esterificación de ácido cítrico con butanol.	12
Figura 1-4: Esquema de proceso para la producción de TBC (R-1, reactor; CD-1, columna de rectificación; C-1, condensador; D-1, decantador).	15
Figura 2-1: Esquema del reactor de esterificación para la producción de TBC. (R-1) reactor, (F_R) y (F_V), son los flujos de interconexión con la columna de rectificación, (Q) carga de calor, (F_{OH}) alimentación de butanol.	19
Figura 2-2: Representación del lazo de control de presión para el reactor de esterificación. (R-1) reactor, (F_V), flujo de vapor, (PC) controlador de presión.	21
Figura 2-3: Representación de una etapa de la columna de rectificación. (Z_L) altura del líquido, (Z_W) altura del rebosadero, (W) longitud del rebosadero, (D_C) diámetro de la columna.	23
Figura 2-4: Esquema del decantador. (F_L) flujo de la fase liviana (reflujo de la columna), (F_H) flujo de la fase pesada, (F_T) producto de cima de la columna, (Z_L) nivel de líquido de la fase orgánica, (Z_H) nivel de líquido de la fase acuosa, (LC) controlador de nivel.	24
Figura 2-5: Perfil de flujo de vapor de calentamiento suministrado al reactor, (a) lote 1, (b) lote 2. (--) Adiciones de butanol.	28
Figura 2-6: Perfil de cambio de acidez del proceso industrial y calculada con el modelo. (a) Lote 1, (b) lote 2. (●) Datos de la operación industrial, (-) Modelo.	29
Figura 2-7: Perfil de temperatura calculado con el modelo y los datos reportados por la industria, (a) lote 1, (b) lote 2. (●) Datos de la operación industrial, (-) Modelo.	30
Figura 2-8: Perfil de velocidad de reacción, (a) Representación lote 1, (b) Lote 1 sin adiciones de butanol. (r1) Producción de MBC, (r2) Producción de DBC, (r3) Producción de TBC, (OH) Adiciones de butanol.	32
Figura 2-9: Perfil de composición en el reactor, (a) lote 1, (b) lote 2. (AC-ácido cítrico, MBC-monobutil citrato, DBC-dibutileitrato, TBC-tributil citrato, OH-butanol y W-agua).	33
Figura 2-10: Perfil de velocidad de reacción, (a) Representación lote 2, (b) Lote 2 sin adiciones de butanol. (r1) Producción de MBC, (r2) Producción de DBC, (r3) Producción de TBC, (OH) Adiciones de butanol.	34
Figura 2-11: Perfil de temperatura en el reactor, (a) Lote 1, (b) Lote 2. (-) Con adiciones de butanol, (-) Sin adiciones de butanol.	36
Figura 3-1: Tipos de perfiles para las variables de control en optimización dinámica [25].	43
Figura 3-2: Perfiles de flujo de calor (a), de flujo de butanol (b) y de temperatura (c) para una relación de alimentación butanol:ácido 3,5:1.	49

Figura 3-3: Perfiles de flujo de calor (a), de flujo de butanol (b) y de temperatura (c) para una relación de alimentación butanol:ácido 4:1	51
Figura 3-4: Perfiles de flujo de calor (a), de flujo de butanol (b) y de temperatura (c) para una relación de alimentación butanol:ácido 4,5:1	52
Figura 3-5: Frentes de Pareto para diferentes relaciones de alimentación butanol:ácido. (○) 3,5:1 ; (□) 4:1 ; (Δ) 4,5:1	53
Figura 3-6: Cambio relativo de los objetivos de optimización, para diferentes relaciones de alimentación butanol:ácido (■) 3,5:1 ; (■) 4:1 ; (■) 4,5:1	54
Figura 4-1: Evaporadores de tubos horizontales a) tipo rehervidor b) película en spray. (F) alimento, (P) producto, (V) vapor, (H) vapor de calentamiento, (C) condensado. Tomado de [42].	60
Figura 4-2: Evaporadores de circulación forzada, b-c) evaporador de tubo sumergido. (F) alimento, (P) producto, (V) vapor, (H) vapor de calentamiento, (C) condensado. Tomado de [42].	61
Figura 4-3: Evaporador de tubos verticales cortos. (F) alimento, (P) producto, (V) vapor, (H) vapor de calentamiento, (C) condensado. Tomado de [42].	62
Figura 4-4: Evaporador de tubos verticales largos. (F) alimento, (P) producto, (V) vapor, (H) vapor de calentamiento, (C) condensado. Tomado de [41].	63
Figura 4-5: Evaporador de película fina descendente. (F) alimento, (D) distribuidor de líquido, (P) producto, (V) vapor, (H) vapor de calentamiento, (C) condensado. Tomado de [41].	64
Figura 4-6: Esquema de un evaporador de película agitada. (F) alimento, (P) producto, (L) flujo de líquido en espiral, (V-1) vapor en contra-corriente, (V-2) vapor en paralelo, (H) vapor de calentamiento. Tomado de [41].	65
Figura 4-7: Perfiles de evaporación de TBC en un sistema de película estática (□) 100°C-2mm; (■) 100°C -1mm; (▲) 120°C-1mm; (Δ) 120°C-2mm; (○) 135°C-2mm; (●) 135°C-1mm.	68
Figura 4-8: Representación esquemática del destilador molecular utilizado en los ensayos de evaporación. (-) Chaqueta de calentamiento; (--) paletas de agitación; (-) superficie de condensación; (R) rotor.....	69
Figura 4-9: Representación esquemática del equipo piloto para evaporación en película agitada. (E-1) evaporador; (C-1) condensador; (H-1) pre-calentador y (R-1) rotor.	72
Figura A-1: Diagrama temperatura-composición para la mezcla butanol-agua, $P = 1$ atm. (-) Aspen Properties®; (□) [47] ; (○) [48] ; (Δ) [49].....	81

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Características y aplicaciones de los principales plastificantes no-ftalatos [3,7,9].	8
Tabla 1-2: Condiciones de operación reportadas para la síntesis de TBC.	13
Tabla 2-1: Temperaturas de ebullición de los componentes involucrados en el sistema. <i>P = 760 mmHg.</i> [23,24]	20
Tabla 2-2: Condiciones de operación para la producción de TBC.	27
Tabla 2-3: Resultados de simulación producción de TBC.	36
Tabla 3-1: Condiciones iniciales de las variables de estado.	48
Tabla 4-1: Condiciones de operación para un lote de producción de TBC.	68
Tabla 4-2: Resultados obtenidos en los ensayos de evaporación en película agitada a escala laboratorio.	71
Tabla 4-3: Resultados del proceso de evaporación en película agitada a escala piloto para los lotes 1 (122°C) y 2 (131°C).	73
Tabla 4-4: Resultados del proceso de evaporación en película agitada a escala piloto para los lotes 3 (122°C) y 4 (131°C).	74
Tabla A-1: Parámetros cinéticos para la reacción auto-catalítica [18].	80
Tabla A-2: Parámetros cinéticos para la reacción catalizada con AMS [18].	80
Tabla A-3: Parámetros de interacción binaria del modelo NRTL [50].	82
Tabla B-4: Densidad y peso molecular de los componentes puros [4,23].	83

Introducción

Los plastificantes son los principales aditivos funcionales del cloruro de polivinilo (PVC) y demás polímeros con los que se combinan. Éstos no solo brindan flexibilidad y facilitan el procesamiento, sino que además determinan y mejoran las propiedades físicas de los plásticos, permitiendo su uso en un amplio rango de aplicaciones para la industria de construcción, cosmética, automotriz, de alimentos, etc [1,2].

En la actualidad, el mercado mundial de los plastificantes está fuertemente dominado por compuestos de origen petroquímico, como lo son los ftalatos. Sin embargo, la creciente preocupación sobre los posibles efectos negativos que pueden tener estos productos en la salud humana y el medio ambiente, ha impulsado la implementación de regulaciones estrictas sobre su utilización principalmente en aquellas aplicaciones que implican el contacto directo con el ser humano, como los juguetes, empaques de alimentos y bebidas, y algunos dispositivos de uso médico [3]. Lo anterior, sumado a la tendencia generalizada de la industria química hacia la elaboración de productos que puedan sustituir a los de origen fósil, ha aumentado la demanda de plastificantes diferentes a los ftalatos, dentro de los que se encuentran los sebacatos, adipatos, citratos, y los ésteres de ácidos grasos epoxidados, entre otros. En particular, los ésteres derivados del ácido cítrico (citratos), además de ser compatibles con una amplia gama de polímeros, poseen baja volatilidad y elevados puntos de inflamación, lo que les permite ofrecer características similares a las de los ftalatos para diversas aplicaciones. Sumado a esto, su rápida biodegradabilidad convierte a los citratos en una alternativa frente a los potenciales riesgos que representan algunos de los plastificantes tradicionales cuando se liberan al ambiente por su manejo inadecuado (lixiviación en rellenos sanitarios, permeación en envases de alimentos o bebidas, etc) [4].

Entre los citratos, el tributil citrato (TBC) ha sido identificado como un potencial sustituto de los ftalatos en diversas aplicaciones, especialmente, aquellas en las que este tipo de productos han sido considerados como no seguros [1,2,5]. Además de exhibir propiedades de desempeño similares, el TBC representa una opción completamente renovable y sostenible, debido a que las materias primas

que se requieren para su síntesis (ácido cítrico y butanol) se pueden obtener por medio de procesos fermentativos. Sin embargo, a pesar del gran potencial de mercado que posee el TBC, su falta de competitividad radica en los altos costos de producción asociados a los elevados consumos de energía y los prolongados tiempos de operación, que caracterizan los procesos de producción por lotes implementados en la escala industrial.

El estudio de caso que analiza este proyecto, es el proceso de producción de tributil citrato que se desarrolla en la empresa Sucroal S.A. Además, este trabajo hace parte del proyecto de investigación titulado “Producción de Plastificantes a partir de Ácido Cítrico usando procesos Híbridos de Reacción y Separación Simultánea”, en el que trabajan el Grupo de Procesos Químicos y Bioquímicos y el de Ingeniería de Sistemas de Proceso del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.

Un análisis de diagnóstico del proceso en la escala industrial indica que la operación está lejos de la condición óptima. Hay falta de conocimiento sobre los fenómenos fisicoquímicos que ocurren en el proceso y no hay un entendimiento preciso sobre las variables que lo controlan. En la actualidad, las decisiones operativas se definen en su mayoría con base en heurísticas y la experiencia del operario a cargo del proceso.

En esta dirección, este trabajo pretende desarrollar el modelamiento y optimización del proceso de producción de TBC adelantado en la escala industrial, y evaluar un sistema de purificación para obtener un producto que cumpla las especificaciones comerciales. De ser implementadas las mejoras propuestas en este trabajo, se espera aumentar la productividad, reducir el re-procesamiento de productos, reducir los daños de color en el producto terminado, y en general disminuir los costos del proceso.

La primera parte del documento corresponde a una contextualización sobre los plastificantes, los diferentes tipos y aplicaciones, mercado y regulación, con el objetivo de resaltar su importancia en la industria química, y la necesidad de estudiar y mejorar los procesos de producción del TBC. Finalmente, este capítulo termina con una descripción detallada de la operación industrial que desarrolla Sucroal S.A. y la identificación de los principales desafíos que son objeto de este proyecto.

Posteriormente, en el capítulo 2 se presenta detalladamente la construcción de un modelo matemático para la producción de TBC además, allí se explican las suposiciones y consideraciones que se tuvieron en cuenta para el desarrollo del modelo. En la parte final se presentan los resultados de la resolución del modelo desarrollado utilizando las condiciones de operación reportadas para la planta

industrial. Igualmente, se presenta una comparación entre los resultados obtenidos con el modelo y los obtenidos por el seguimiento de la operación en planta.

Una vez construido y validado el modelo de proceso, el siguiente capítulo presenta la optimización dinámica del proceso. Inicialmente se presentan los conceptos fundamentales acerca de la optimización dinámica y multiobjetivo (generalidades, formulación del problema, métodos de solución). A renglón seguido se muestran los resultados de la optimización dinámica multiobjetivo para el proceso de producción de TBC, evaluando diferentes condiciones de alimentación. Los resultados de este capítulo corresponden a los perfiles de calentamiento (o temperatura) y alimentación de butanol que minimizan el consumo de energía y/o el tiempo de procesamiento de un lote industrial.

Debido a que el producto final en la producción de TBC aún tiene un alto contenido de volátiles, en el capítulo 4 se hace una revisión bibliográfica acerca de las diferentes tecnologías de remoción de solventes a través de operaciones de evaporación. En esta sección se describen las condiciones de operación y principales aplicaciones, con miras al procesamiento de productos termosensibles como es el caso del TBC. Este contexto permite identificar los sistemas de evaporación en película como los más adecuados para la purificación del TBC. Para poder establecer las condiciones de operación en la remoción de butanol desde soluciones con TBC (temperatura, espesor de película, tiempo de residencia, presión de vacío), se presenta una metodología experimental en tres niveles. Inicialmente se estudia el proceso de evaporación en película estática, para después analizar el comportamiento de la evaporación en película agitada tanto en escala de banco como de planta piloto.

Finalmente, se presentan las conclusiones generales y los productos del desarrollo del proyecto.

1. Capítulo 1: Marco Teórico

En la actualidad, el mercado mundial de los plastificantes está fuertemente dominado por compuestos de origen petroquímico, como lo son los ftalatos. Sin embargo, la creciente preocupación sobre los posibles efectos negativos que pueden tener estos productos en la salud humana y el medio ambiente, ha generado la implementación de regulaciones estrictas sobre su utilización, principalmente en aquellas aplicaciones que implican el contacto directo con el ser humano. Además del escrutinio al que han sido sometidos los ftalatos por su toxicidad, existe una tendencia generalizada en la industria al uso de materias primas de origen renovable, para la producción de bio-productos que puedan sustituir a los de origen fósil. En el caso particular de los plastificantes, el tributil citrato ha sido identificado como un potencial sustituto de los ftalatos, puesto que además de exhibir propiedades de desempeño similares, representa una opción completamente renovable y sostenible, debido a que las materias primas requeridas para su producción se pueden obtener por medio de procesos fermentativos [2,5].

1.1 Plastificantes

Los plastificantes son líquidos incoloros de baja volatilidad, que constituyen los principales aditivos funcionales del cloruro de polivinilo (PVC) y demás polímeros con los que se combinan. Estos no solo brindan flexibilidad y facilitan el procesamiento, sino que además determinan y mejoran las propiedades físicas de los plásticos, permitiendo su uso en un amplio rango de aplicaciones para la industria de construcción, cosmética, automotriz, de alimentos, etc [1,2]. Actualmente, alrededor del 90% de la producción de plastificantes a nivel mundial se emplea en aplicaciones para PVC flexible. Éste se usa en la elaboración de tuberías para el transporte de agua, recubrimiento de cables conductores, pisos, partes de electrodomésticos y automóviles, juguetes, empaques, bolsas para conservar sangre y catéteres, entre otros [2,6,7].

Con el objetivo de ampliar su versatilidad, el PVC se combina comúnmente con cantidades variables de plastificantes permitiendo obtener productos comerciales con diferentes grados de flexibilidad

para satisfacer diversos mercados. Por ejemplo, para el caso de los dispositivos médicos, se puede requerir desde PVC rígido hasta PVC flexible, con contenidos de plastificante que pueden variar desde 5 hasta 50% (p/p) respectivamente [1].

1.1.1 Clasificación

Existen diversos esquemas de clasificación para definir los diferentes tipos de plastificantes. Uno de los enfoques de más alto nivel se basa en el peso molecular, según el cual, se pueden identificar dos grandes grupos de plastificantes: monoméricos y poliméricos [3].

- Monoméricos: Son aquellos compuestos conformados por una estructura simple y única. En general, son líquidos de baja volatilidad y viscosidad, que ofrecen buena solubilidad del polímero y poseen estabilidad química y térmica. Su peso molecular oscila entre 300 y 600.
- Poliméricos: Por lo general son poli-ésteres que se caracterizan a través de su peso molecular promedio. Los plastificantes poliméricos poseen una menor volatilidad y brindan una mayor permanencia con respecto a los compuestos monoméricos. Sin embargo, los poliméricos presentan mayores dificultades para su utilización y son más costosos, por lo tanto, se emplean casi que exclusivamente en los productos donde la elevada permanencia es un requerimiento indispensable, y/o en aquellas aplicaciones donde su uso brinda un valor agregado que se puede ver reflejado en el precio del producto final. Típicamente, el peso molecular de este tipo de sustancias se encuentra entre 1000 y 10000.

Otra manera de clasificar los plastificantes es de acuerdo con su aplicación, esto es, compuestos de uso general o especiales.

- De uso general: En este grupo se encuentran aquellos plastificantes que se adaptan a una amplia gama de aplicaciones y técnicas de procesamiento, puesto que cuentan con un equilibrio óptimo entre el costo, la versatilidad y el rendimiento.
- Especiales: Estos plastificantes brindan una o más propiedades que no se pueden obtener empleando un plastificante de uso general. Son adecuados para un rango específico de aplicaciones y generalmente se producen en cantidades menores que los plastificantes de uso general.

Los plastificantes de uso general más extensamente empleados son los ésteres del ácido ftálico (ftalatos), siendo el dietil-hexil-ftalato (DEHP ó DOP) el compuesto más representativo. Los ftalatos son sustancias elaboradas a partir de la reacción química del anhídrido ftálico con diferentes

alcoholes (de cadena lineal o ramificada) desde el metanol (C1), hasta el tridecil alcohol (C13). Esto da origen a dos grupos de sustancias con diferentes propiedades, aplicaciones y clasificación toxicológica, que se diferencian, según la cantidad de átomos de carbono del alcohol empleado para su fabricación (de cadena corta C1 –C5 o larga C6-C13). Sin embargo, solo los ésteres elaborados con alcoholes de cadenas desde C6 hasta C13 se utilizan como plastificantes para PVC, debido a que los ésteres de cadenas cortas (5 o menos átomos de carbono) son muy volátiles y generan elevadas pérdidas durante el procesamiento. Por otro lado, los ftalatos provenientes de cadenas de alcohol con más de 13 átomos de carbono no son compatibles con el PVC [3].

- *De Alto Peso Molecular (HMW):* En este grupo se encuentran los compuestos que tienen entre 7 y 13 átomos de carbono en su cadena principal, lo que les brinda una mayor durabilidad. Los compuestos más comunes de este grupo son el DINP (di-isononil ftalato), DIDP (di-isodecil ftalato), DPHP (di-propil-heptil ftalato), DIUP (di-undecil ftalato) y el DTDP (di-tridecil ftalato). En la última década el mercado europeo se ha desplazado hacia estos compuestos, y alrededor del 85% de los ftalatos producidos son de alto peso molecular [8].
- *De Bajo Peso Molecular (LMW):* Son aquellos que poseen entre 3 y 6 átomos de carbono en su cadena principal. Los ftalatos de bajo peso molecular más comúnmente usados son el DEHP (di-etil-hexil ftalato), DEP (di-etil ftalato), DIBP (di-isobutil ftalato) y el BBP (benzil-butil ftalato). Actualmente, debido a su clasificación toxicológica y a la preferencia por los de alto peso molecular, este grupo representa menos del 11 % del mercado europeo [8].

Por su parte, los plastificantes denominados especiales corresponden a un grupo de compuestos que tienen la capacidad de impartir uno o más propiedades específicas al polímero con el que se combinan, como por ejemplo la resistencia al fuego o a temperaturas extremadamente bajas. Así mismo, se pueden requerir para la elaboración de productos en los que la baja toxicidad es una necesidad, como en el caso de aquellas aplicaciones donde se requiere contacto directo del producto con el ser humano. En la tabla 1-1 se enumeran algunos plastificantes pertenecientes a este grupo, así como sus principales características y aplicaciones.

Adicionalmente, los plastificantes se pueden clasificar como primarios o secundarios de acuerdo con la concentración en la que son utilizados en el producto final. Los plastificantes primarios son aquellos que se emplean como la única o la principal sustancia plastificante. Por su parte, los plastificantes secundarios se usan en menores cantidades y típicamente se aplican en mezclas con

plastificantes primarios con el objetivo de mejorar alguna propiedad específica del producto final, como puede ser la flexibilidad a baja temperatura o reducir su costo [2,3].

Tabla 1-1: Características y aplicaciones de los principales plastificantes no-ftalatos [3,7,9].

Categoría	Principales Productos	Características	Aplicaciones
Adipatos	Di-isobutil adipato (DIBA), di-2-etilhexil adipato (DEHA), di-isodecil adipato (DIDA), di-isononil adipato (DINA), di-tridecil adipato (DTNA)	Usualmente se utilizan en mezclas con ftalatos para mejorar las propiedades a baja temperatura.	Pisos, revestimientos, tintas, ceras, adhesivos, sellantes, tubos, mangueras y embalaje de alimentos
Sebacatos y Azelatos	Di-2-etilhexil azelato (DOZ), di-isodecil azelato, di-butil sebacato (DBS).	Poseen mejor desempeño a bajas temperaturas que los adipatos, por lo que su uso generalmente está limitado a aplicaciones en donde se requiere trabajar a temperaturas extremas.	Recubrimiento de cables en zonas árticas. Adhesivos, sellantes y en la industria automotriz.
Benzoatos y Dibenzoatos	Di-etilenglicol dibenzoato, di-propilenglicol dibenzoato, isodecil benzoato (IDB), isononil benzoato (INB), tri-etilenglicol di-benzoato.	Se utilizan cuando se requieren plastificantes de baja viscosidad y rápida fusión con el fin de aumentar la velocidad de procesamiento.	Adhesivos, sellantes, recubrimientos para pisos y paredes
Citratos	Tributil citrato, acetil-tributil citrato, trietil citrato, acetil-trietil citrato, tri-2-etilhexil citrato.	Productos bio-derivados, elaborados a partir del ácido cítrico. No tóxicos.	Se utilizan en resinas vinílicas para juguetes, chupetes, embalaje de alimentos y productos sanitarios.
Fosfatos	2-etilhexil difenil fosfato, trifenil fosfato (TPP), 2-etilhexil fosfato	Su principal ventaja es el retardo del fuego, se utilizan en la producción de PVC flexible poco inflamable.	Revestimientos de pisos y paredes
Trimelitados	Tri-2-etilhexil trimelitato, tri-isononil trimelitato	Son utilizados en aplicaciones donde se requiere una alta permanencia, debido a su baja volatilidad.	Cables, revestimiento de alambres, aplicaciones médicas, tuberías.
Esteres de ácidos grasos epoxidados	Epoxi-estearato de butilo, epoxi-estearato de ciclohexilo	Poseen baja volatilidad y tasa de migración, además de resistencia a bajas temperaturas.	Aplicaciones de PVC a bajas temperaturas.

1.1.2 Mercado

El mercado de los plastificantes se ha incrementado durante los últimos años, impulsado principalmente por la creciente demanda del continente asiático (figura 1-1), que abarca el mayor consumo de plastificantes, seguido por Europa y Estados Unidos.

En la actualidad, los compuestos de tipo ftalato son los plastificantes de mayor producción y consumo en el mundo. Estos corresponden al 70% de las 8 millones de toneladas de plastificantes que fueron vendidas en todo el mundo durante el año 2014 (figura 1-2) [10].

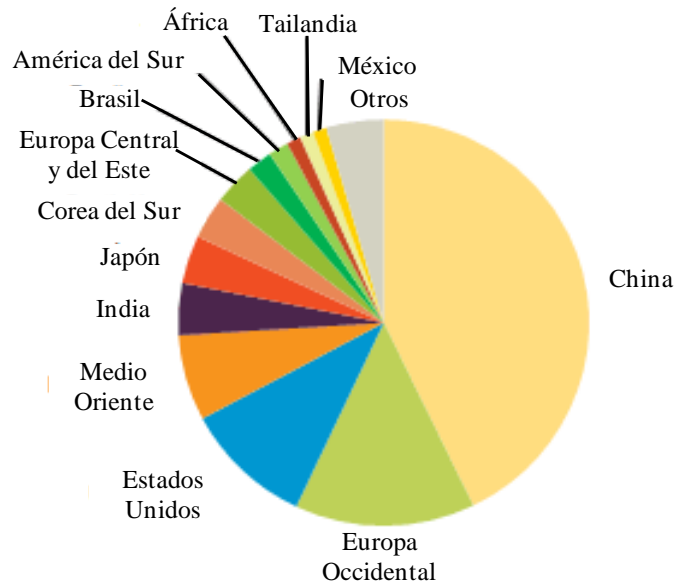


Figura 1-1: Principales consumidores de plastificantes. Adaptada de [10].

Sin embargo, debido a la creciente preocupación sobre los efectos negativos que pueden tener los ftalatos en la salud humana y en el medio ambiente, el uso de este tipo de plastificantes ha disminuido durante los últimos años[3]. Las tendencias del mercado indican que el consumo de los ftalatos plastificantes podría reducir su participación de 88% (2005) hasta el 65% del mercado en los próximos años. Lo anterior, debido fundamentalmente al uso de compuestos no-ftalatos como sustitutos del DEHP.

Si bien, éste último representa más del 50% de la producción de plastificantes a nivel mundial, se han adelantado acciones en Europa y Estados Unidos para regular el consumo debido a los potenciales riesgos que este compuesto puede llegar a tener sobre la salud humana y el medio ambiente. Una clara muestra de ello, es que si se tomara como referencia solamente el continente

europeo, la participación en el mercado del DEHP en el último año equivale tan solo al 10% del total de plastificantes que fueron consumidos.

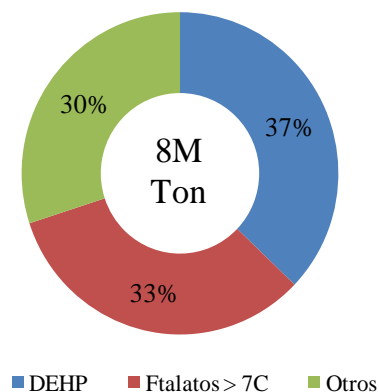


Figura 1-2: Mercado global por tipo de plastificante. Adaptado de [7].

1.1.3 Regulación

Debido al uso masivo de plastificantes y a la diversidad de productos en la que se encuentran presentes, son unas de las sustancias químicas más estudiadas y controladas con el fin de verificar sus efectos sobre la salud humana y el medio ambiente [3,7]. Estos estudios han dado lugar a una serie de regulaciones que, para el caso de Europa, se resumen en la reglamentación REACH (Registro, evaluación, autorización y restricción de sustancias químicas). Ésta, es la reglamentación más importante de la Unión Europea (UE) para el manejo y uso de sustancias químicas cuando son utilizadas en la fabricación de productos y artículos comercializados en el mercado europeo. Esta regulación incluye tanto aquellos que son elaborados en la UE, como los productos que son importados [11,12].

De acuerdo a la regulación REACH, los ftalatos de bajo peso molecular, principalmente DEHP, DEP, DIBP y el BBP han sido identificados como sustancias potencialmente peligrosas para el medio ambiente y la salud humana [3]. Por lo anterior se les ha asignado la clasificación 1B (carcinogénico, mutagénico y tóxico), restringiendo su utilización a ciertas aplicaciones y manteniendo una estricta supervisión [7]. Esta restricción crea una oportunidad de mercado para los ftalatos de alto peso molecular y los compuestos de tipo no-ftalato. La tendencia actual tanto en Europa como en Norte América está direccionada a eliminar este tipo de sustancias del mercado, razón por la cual sus volúmenes de producción y aplicación se han visto radicalmente reducidos. Sin embargo, en el resto

del mundo (China, India, Medio Oriente, África y América Latina) los ftalatos de bajo peso molecular siguen siendo producidos y utilizados en grandes cantidades [7].

Las regulaciones impuestas y la creciente preocupación por la salud de los consumidores conducen al aumento en la demanda de los plastificantes libres de ftalato, principalmente los bio-basados. Este fenómeno se puede apreciar principalmente en Europa Occidental, en donde las nuevas instalaciones que se están poniendo en marcha, se dedican casi exclusivamente a la producción de plastificantes no ftálicos [13]. Si bien, el consumo mundial de DEHP representa el 50% del consumo de compuestos tipo ftalato, en la Unión Europea este equivale a solo el 10% [1,11]. Así mismo, se prevé que la producción de los plastificantes bio-basados crezca alrededor del 10,1% anual entre los años 2014 y 2019 [14].

Teniendo en cuenta el tamaño del mercado mundial de los plastificantes, la tendencia creciente de su demanda en los últimos años, y las restricciones que han surgido desde algunas entidades reguladoras en Europa (REACH) y Estados Unidos (EPA) para el uso de compuestos como el dietilhexil ftalato (DEHP) [12], las empresas del sector requieren desarrollar alternativas orientadas principalmente las aplicaciones denominadas “especiales”. En esta dirección, el uso de materias primas de origen natural, bio-compatibles y renovables se percibe como la respuesta tecnológica a explorar [1,6,7].

Entre la gran diversidad de plastificantes de origen natural, el tributil citrato con y sin acetilación, se ha identificado como un potencial candidato para sustituir los compuestos tipo ftalato, principalmente el DEHP en diversas aplicaciones, especialmente, aquellas para las que productos de este tipo han sido considerados como no seguros [1,2,5].

1.2 Tributil Citrato

Los ésteres derivados de ácido cítrico (citratos) son compatibles con una amplia gama de polímeros, poseen baja volatilidad y elevados puntos de inflamación. Por esta razón, los citratos ofrecen un conjunto de características similares a las de los ftalatos, adipatos y sebacatos en diversas aplicaciones. Además de esto, su rápida biodegradabilidad convierte a los citratos en una alternativa frente a los potenciales riesgos que representan algunos de los plastificantes tradicionales cuando se liberan al ambiente por su manejo inadecuado (lixiviación en rellenos sanitarios, permeación en envases de alimentos o bebidas, etc) [4].

El tributil citrato (TBC) es un éster solvente y plastificante utilizado y recomendado preferentemente en la fabricación de productos que tienen contacto con alimentos, juguetes, cosméticos y artículos médicos, debido a que es considerado un compuesto no tóxico [4,6]. Además de su funcionalidad, el TBC representa una opción completamente renovable y sostenible, puesto que las materias primas que se requieren para su síntesis (ácido cítrico y butanol) se pueden obtener por medio de procesos fermentativos.

1.2.1 Síntesis

La producción de TBC se lleva a cabo mediante la esterificación del ácido cítrico con butanol en presencia de un catalizador ácido. El proceso involucra tres reacciones secuenciales de equilibrio, donde se obtienen el mono (MBC) y el di-éster (DBC) como productos intermedios, además de agua como subproducto en cada etapa de esterificación (figura 1-3).

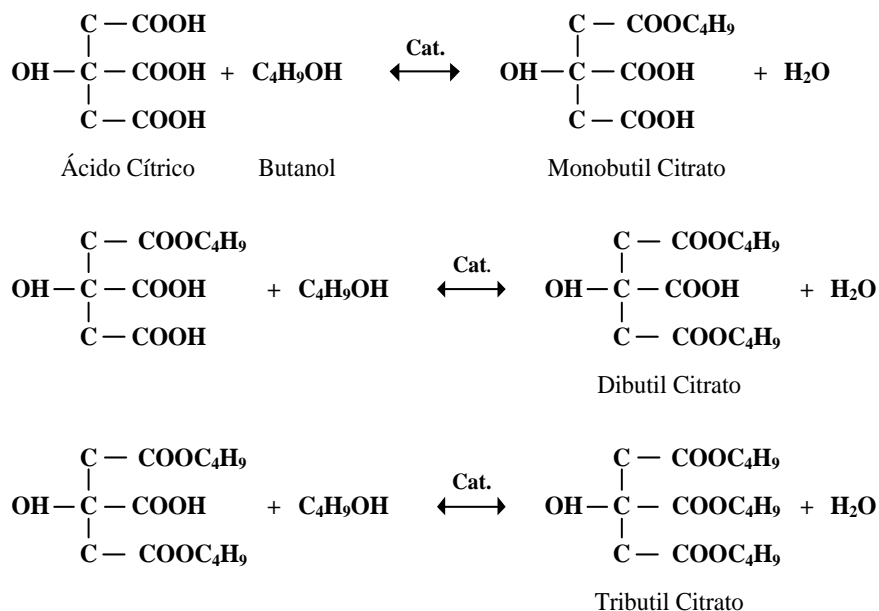


Figura 1-3: Esquema de reacción para la esterificación de ácido cítrico con butanol.

Entre los catalizadores más comúnmente empleados en la síntesis del TBC se destacan el ácido metanosulfónico (AMS), el ácido sulfúrico y los titanatos orgánicos. En general, los catalizadores homogéneos como el ácido sulfúrico son más activos, pero presentan desventajas debido a la formación de subproductos, la degradación de color del producto, y la corrosión en los equipos. Por su parte, los titanatos tienen precios elevados y son de difícil separación desde el producto final. Lo anterior ha generado que en los últimos años se intensifiquen los esfuerzos por usar catalizadores

heterogéneos como las resinas de intercambio o las zeolitas. En la tabla 1-2 se presenta un resumen de las condiciones de operación reportadas para la síntesis del TBC empleando diferentes catalizadores. Es importante destacar que en todos los casos se utiliza exceso de alcohol, esto se debe fundamentalmente a que el ácido cítrico es sólido, por lo que necesita ser disuelto para llevar a cabo la reacción, y a la necesidad de reducir las limitaciones del equilibrio químico.

Tabla 1-2: Condiciones de operación reportadas para la síntesis de TBC.

Catalizador	Temp. (°C)	Carga de catalizador (% p/p)	Relación molar ácido:alcohol	Conv. %	Tiempo (h)	Ref.
Zeolita (USY)	110 - 150	5 – 25	1:4 - 1:12	100	1 - 5	[15]
Líquido Iónico	-	15	1:5	97	3 - 12	[16]
Sulfato de Zirconio	120	2 – 5	1:4	93	2	[17]
AMS	80 - 120	0,5 - 1,5	1:8 - 1:16	-	-	[18]
Amberlyst 70	80 - 120	0,5 - 1,5	1:8 - 1:16	-	-	[18]

Es importante resaltar, que algunos de los reportes en la literatura [15–17] están enfocados en la caracterización y evaluación de diversos catalizadores, y no en la obtención de expresiones cinéticas para modelar la esterificación del ácido cítrico con butanol. En general, los resultados de estos estudios muestran que la conversión del ácido cítrico es proporcional a la cantidad de catalizador, la temperatura de operación y, a la relación molar de alimentación ácido:alcohol.

Por su parte, el estudio en el que se evalúan el ácido metanosulfónico y la resina de intercambio Amberlyst 70 [18] señala que la reacción puede ocurrir incluso en ausencia de catalizador. En este caso, el avance de la reacción se atribuye a la presencia de los grupos ácidos de las especies cítricas (ácido cítrico, MBC y DBC), esto quiere decir que se presenta un efecto auto-catalítico que promueve el avance de la reacción. Adicionalmente, los autores de este trabajo concluyen que las constantes de equilibrio de las tres reacciones involucradas en el proceso son prácticamente independientes de la temperatura, es decir, que su calor de reacción es despreciable, y que la esterificación del ácido cítrico con butanol puede ser descrita por medio de un modelo cinético de ley de potencia en donde se representa la combinación de dos efectos: el catalítico y el auto-catalítico [18].

1.2.2 Proceso de producción industrial

El estudio de caso que analiza este proyecto, es el proceso de producción de tributil citrato que se desarrolla en Sucroal S.A. Además, este trabajo hace parte del proyecto de investigación titulado “Producción de Plastificantes a partir de Ácido Cítrico usando procesos Híbridos de Reacción y Separación Simultánea”, en el que trabajan el Grupo de Procesos Químicos y Bioquímicos y el de Ingeniería de Sistemas de Proceso del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.

Sucroal S.A. es una empresa biotecnológica ubicada en el Valle del Cauca, que cuenta con dos plantas de producción para atender la demanda de sus dos divisiones de negocio, ingredientes alimenticios e industrial. La planta de ácido cítrico, que utiliza azúcar como materia prima básica para los procesos fermentativos, produce adicionalmente citratos de sodio, magnesio, potasio y zinc. La otra planta corresponde a la de alcoholquímica, que utiliza melaza de la caña de azúcar para la producción de alcoholes. Allí también se produce vinagre y ácido acético, así como ésteres derivados del ácido cítrico y el ácido acético [19].

En la actualidad, el proceso de producción implementado por Sucroal S.A. para la producción de TBC es por lote alimentado y comprende tres etapas principales: 1) disolución del ácido cítrico en butanol, 2) reacción de esterificación y 3) purificación del producto. Una vez que el ácido cítrico se disuelve y se adiciona el catalizador (ácido metanosulfónico), la mezcla se carga en el reactor donde se desarrolla la esterificación [5,20].

De acuerdo con la política de operación actualmente empleada, la reacción de esterificación para producir TBC se desarrolla en un reactor agitado y enchaquetado, acoplado a una columna de rectificación y un decantador (Figura 1-4).

La reacción se lleva a cabo a presión atmosférica con calentamiento y adiciones puntuales de butanol. Por efecto del calentamiento en el reactor se genera un vapor que está compuesto principalmente por una mezcla butanol-agua. Este se lleva hacia la columna de rectificación con el objetivo de remover el agua generada en la reacción, recircular el exceso de butanol, y así desplazar el equilibrio hacia la formación de productos. En la columna de destilación, se obtiene como producto de cima el azeótropo heterogéneo formado por la mezcla butanol-agua, la cual se enfría para llevarla al decantador. En este último se da la separación de dos fases líquidas, una de las cuales está compuesta predominantemente por agua (fase pesada), que se retira del sistema. La otra fase, rica en butanol, se utiliza como reflujo de la columna. Como producto de fondos se obtiene el butanol recuperado, el cual se recircula al reactor. Esta etapa del proceso es de tipo semi-batch puesto que se realizan

adiciones de alcohol con el objetivo de mantener un exceso que permita favorecer la formación del tri-éster [5,20].

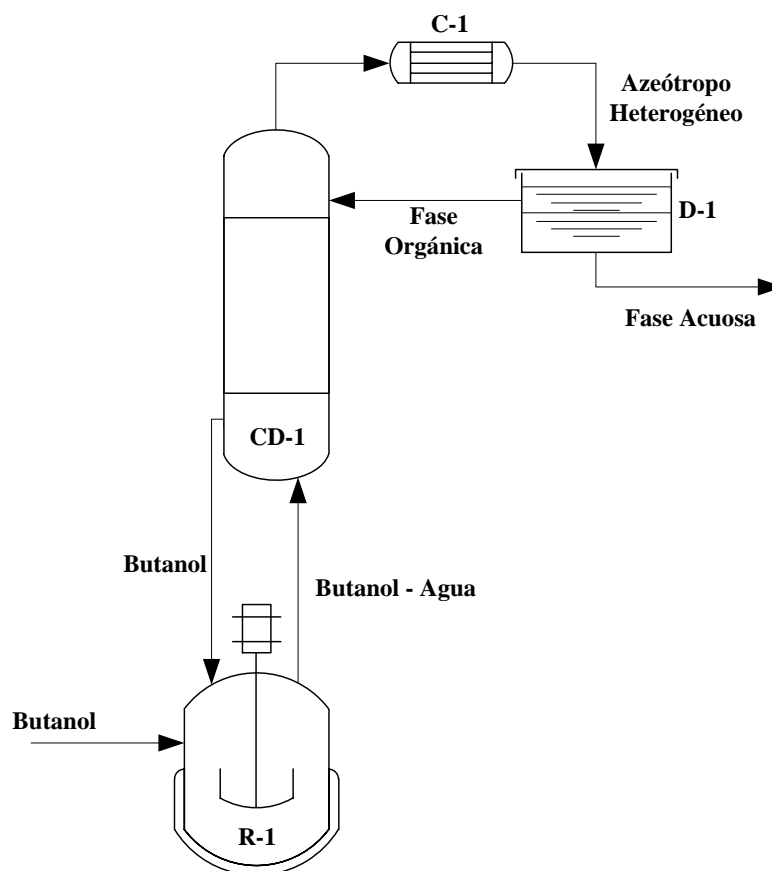


Figura 1-4: Esquema de proceso para la producción de TBC (R-1, reactor; CD-1, columna de rectificación; C-1, condensador; D-1, decantador).

Para la última etapa del proceso, que consiste en la purificación del TBC es necesario retirar el butanol hasta alcanzar una pureza en el producto $\geq 98\%$ p/p. Para ello el producto final se somete a calentamiento bajo presión de vacío en el mismo reactor, hasta obtener el contenido de volátiles requerido para la comercialización del producto. Sin embargo, durante este proceso, el TBC adquiere color y olor indeseables debido principalmente al prolongado tiempo de residencia requerido (6-8 horas) para la remoción del butanol, por lo que en la actualidad, se hace necesario un tratamiento posterior con carbón activado con el objetivo de corregir el color del producto.

Como se evidenció en la descripción anterior, el proceso de producción de TBC actualmente empleado por Sucroal S.A. se caracteriza por el uso intensivo de energía y butanol, así como por los extensos tiempos de procesamiento que se requieren para superar las limitaciones del equilibrio químico y alcanzar la selectividad deseada en la operación, que típicamente es de alrededor del 94% hacia el TBC (respecto al ácido cítrico). Lo anterior se traduce en elevados costos de fabricación, y en consecuencia, menor competitividad de este producto con respecto a los plastificantes de origen petroquímico [6]. Con base en la problemática anteriormente descrita, el desarrollo de este proyecto está dividido en dos partes principales: el modelamiento y optimización de la etapa de reacción-separación del proceso de producción de TBC (figura 1-4), y la evaluación de una alternativa de procesamiento para la purificación del producto de la etapa reactiva.

La construcción de un modelo matemático capaz de representar la operación industrial representaría un instrumento de ayuda para tomar decisiones operativas, las cuales en la actualidad se definen en su mayoría con base en la experiencia del operario a cargo del proceso. Adicionalmente, la construcción de un modelo del proceso sería una herramienta de gran utilidad, tanto para evaluar las condiciones actuales de procesamiento, como para proponer posibles alternativas de mejora, es decir, para realizar la optimización del proceso con el objetivo de identificar y ajustar las variables que permitan disminuir el consumo de energía y materiales, así como el tiempo requerido para la elaboración de cada lote de TBC.

Por otra parte, se hace necesaria la evaluación de una alternativa de procesamiento que permita la purificación del producto sin afectar sus propiedades organolépticas y, de este modo, evitar o reducir el sobre-costos asociados al re-procesamiento del TBC para corregir su color.

2. Capítulo 2: Modelamiento y Simulación

La tendencia mundial del mercado de los plastificantes durante los últimos años está direccionada hacia la producción de compuestos que, no solo sean capaces de sustituir los productos tradicionales, sino que además sean seguros para el medio ambiente y la salud humana. En este sentido el tributil citrato ha venido ganando terreno de manera progresiva, principalmente en aquellas aplicaciones que involucran el contacto directo con el ser humano. Sin embargo, a pesar del gran potencial de mercado que posee el TBC, su falta de competitividad radica en los altos costos de producción asociados a los elevados consumos de energía y prolongados tiempos de operación, que caracterizan los procesos de producción implementados en la escala industrial. Sumado a lo anterior, no hay un conocimiento profundo del desempeño del proceso y de las variables que lo controlan, lo que hace que la operación se encuentre lejos de su condición óptima.

En esta dirección, la construcción de un modelo matemático capaz de reproducir lo que ocurre en el proceso industrial, se convertiría en una herramienta de gran utilidad para su optimización. Por tal razón, en este trabajo se propone un modelo matemático en estado dinámico teniendo en cuenta los principales aspectos termodinámicos y cinéticos del proceso de producción de TBC. Con base en ese modelo, se pretende identificar los aspectos clave del proceso, y así encontrar alternativas operacionales que permitan mejorar su productividad, reduciendo el tiempo de proceso y el consumo tanto de energía como de materiales.

2.1 Modelamiento del Proceso de Producción de TBC

El procesamiento por lotes constituye una parte importante dentro de la industria química, puesto que representa el modo de operación predominante en la fabricación de productos farmacéuticos, alimenticios y especialidades químicas. Los procesos por lotes se utilizan típicamente cuando los volúmenes de producción son bajos, los materiales involucrados son de difícil manejo, o en los casos en los que se requiere aislamiento por razones de esterilidad y/o seguridad [21].

La principal característica de las operaciones por lotes radica en el comportamiento dinámico (variable en el tiempo) del proceso, por esta razón, su modelamiento se realiza por medio de un sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas (DAEs, por sus siglas en inglés). Esta formulación comprende ecuaciones diferenciales, como los balances de materia y energía, que describen el comportamiento dinámico del proceso, y expresiones algebraicas, que corresponden a las relaciones físicas y termodinámicas [22].

A continuación, se detalla la construcción de un modelo dinámico para la representación del proceso de producción industrial de TBC con base en el esquema de proceso mostrado en la figura 1-4 y la política de operación descrita en el capítulo anterior. La solución del sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas que componen el modelo se realizó con ayuda del software gPROMS®.

El acceso al software de modelamiento y simulación gPROMS® se obtuvo por medio de una pasantía de investigación realizada con el profesor Abderrazak Latifi en el Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) del Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC) en Nancy-Francia.

2.1.1 Reactor de esterificación

La cinética de reacción para la esterificación de ácido cítrico con butanol fue modelada con base en expresiones de la forma ley de potencia, ecuaciones (1-3), tal y como se reportan en la literatura [18].

$$r_1 = \left[\left(x_1 + \frac{2}{3}x_2 + \frac{1}{3}x_3 \right) k_1^s + w_c k_1^c \right] \left(x_1 x_5 - \frac{x_2 x_6}{K_{eq,1}} \right) \quad (1)$$

$$r_2 = \left[\left(x_1 + \frac{2}{3}x_2 + \frac{1}{3}x_3 \right) k_2^s + w_c k_2^c \right] \left(x_2 x_5 - \frac{x_3 x_6}{K_{eq,2}} \right) \quad (2)$$

$$r_3 = \left[\left(x_1 + \frac{2}{3}x_2 + \frac{1}{3}x_3 \right) k_3^s + w_c k_3^c \right] \left(x_3 x_5 - \frac{x_4 x_6}{K_{eq,3}} \right) \quad (3)$$

Aquí r_1 , r_2 y r_3 son las velocidades de reacción (min^{-1}) para la formación de mono-butil citrato (MBC), di-butil citrato (DBC) y tri-butil citrato (TBC) respectivamente, y x es la fracción molar. Los subíndices en las expresiones indican cada uno de los componentes involucrados en el proceso (1:ácido cítrico, 2:MBC, 3:DBC, 4:TBC, 5:butanol y 6:agua), w_c es el porcentaje de catalizador, mientras que k_i^s y k_i^c son los factores cinéticos para la reacción auto-catalítica y catalizada respectivamente, los cuales están descritos por expresiones tipo Arrhenius, ecuaciones (4-5). En el

Anexo A se encuentran consignados los valores de todos los parámetros del modelo cinético que fueron utilizados.

$$k_j^s = k_{0,j}^s \exp\left(\frac{-E_{a,j}^s}{RT}\right) \quad ; \quad j = 1,2,3 \quad (4)$$

$$k_j^c = k_{0,j}^c \exp\left(\frac{-E_{a,j}^c}{RT}\right) \quad ; \quad j = 1,2,3 \quad (5)$$

Los balances de materia y energía que se enuncian a continuación se basan en el esquema de la figura 2-1.

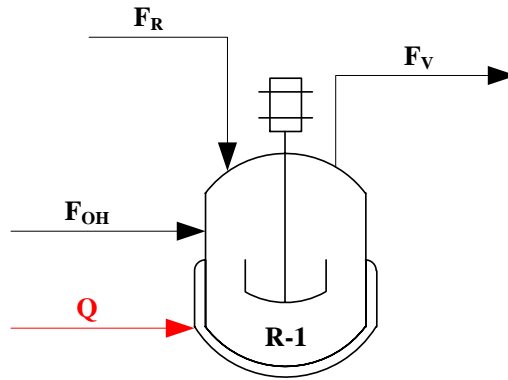


Figura 2-1: Esquema del reactor de esterificación para la producción de TBC. (R-1) reactor, (\$F_R\$) y (\$F_V\$), son los flujos de interconexión con la columna de rectificación, (\$Q\$) carga de calor, (\$F_{OH}\$) alimentación de butanol.

De acuerdo con este esquema, los balances de materia global y por componente en el reactor son:

$$\frac{dN}{dt} = F_R - F_V + F_{OH} \quad (6)$$

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_{j=1}^3 (r_j v_{i,j}) \rho_n^L V_L + F_R x_{i,R} - F_V y_{i,V} + F_{OH} x_{i,OH} \quad (7)$$

Donde, \$N\$ corresponde al número total de moles acumuladas en el reactor en el tiempo \$t\$, \$v_{i,j}\$ es el coeficiente estequiométrico del componente \$i\$ en la reacción \$j\$, \$\rho_n^L\$ es la densidad molar del líquido, \$V_L\$ el volumen de líquido en el reactor, \$F_R\$ y \$F_V\$ los flujos molares de entrada y salida del reactor, y \$F_{OH}\$ representa las adiciones puntuales de butanol. Sin embargo, debido a la diferencia de volatilidad de las especies cítricas con respecto al butanol y el agua (tabla 2-1), el modelo se desarrolló

suponiendo que la corriente de vapor que se genera en el reactor está compuesta únicamente por butanol y agua. Esto significa que la cantidad de las especies cítricas en el reactor cambia solo por reacción química, tal y como se muestra en las ecuaciones (8-13).

Tabla 2-1: Temperaturas de ebullición de los componentes involucrados en el sistema.

$$P = 760 \text{ mmHg.}[23,24]$$

Componente	Temperatura de Ebullición (°C)
Ac. Cítrico	Se descompone
MBC	-
DBC	-
TBC	325
Butanol	117
Agua	100

$$\frac{dN_1}{dt} = (-r_1)\rho_n^L V_L \quad (8)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = (r_1 - r_2)\rho_n^L V_L \quad (9)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = (r_2 - r_3)\rho_n^L V_L \quad (10)$$

$$\frac{dN_4}{dt} = (r_3)\rho_n^L V_L \quad (11)$$

$$\frac{dN_5}{dt} = (-r_1 - r_2 - r_3)\rho_n^L V_L + F_R x_{OH,R} - F_V y_{OH,V} + F_{OH} \quad (12)$$

$$\frac{dN_6}{dt} = (r_1 + r_2 + r_3)\rho_n^L V_L + F_R x_{W,R} - F_V y_{W,V} \quad (13)$$

Por otra parte, el balance de energía correspondiente al reactor está descrito por:

$$\frac{dH}{dt} = Q + F_R h_R - F_V h_V + F_{OH} h_{OH} \quad (14)$$

h_R y h_V son las entalpías específicas de cada corriente, las cuales dependen de su temperatura y composición, mientras que, Q representa la carga de calor que es suministrada al reactor. En el Anexo B se muestra la forma en que fueron calculadas las propiedades termodinámicas.

Para determinar la concentración de la corriente de vapor que sale del reactor hacia la columna se hace necesario considerar el equilibrio líquido-vapor para los componentes que se encuentran

presentes en el reactor. Suponiendo un comportamiento ideal para la fase vapor y tomando en consideración que ésta se encuentra formada solamente por butanol y agua, la presión dentro del reactor P_R , y la composición de la fase vapor pueden calcularse en cada instante de tiempo como,

$$P_R = x_5 P_5^o \gamma_5 + x_6 P_6^o \gamma_6 \quad (15)$$

$$y_{OH,V} = \frac{x_5 P_5^o \gamma_5}{P_R} \quad (16)$$

$$y_{W,V} = 1 - y_{OH,V} \quad (17)$$

En donde P^o y γ corresponden, a la presión de vapor y al coeficiente de actividad del butanol (5) y el agua (6) respectivamente. Estos fueron calculados teniendo en cuenta las interacciones con todos los componentes involucrados en el sistema, utilizando el modelo NRTL según las ecuaciones que se presentan en el Anexo A de este documento.

Además de la composición del vapor que abandona el reactor hacia la columna, se requiere determinar el flujo de esta corriente (F_V). Para establecer este flujo se debe tomar en cuenta que el reactor industrial opera a presión atmosférica, y que allí hay un espacio vacío sobre el nivel del líquido que es ocupado por los vapores que se generan en el proceso. Si estos vapores no son evacuados, la presión del sistema aumentaría, por esta razón, se utilizó el modelo de un controlador proporcional-integral (PI), cuyo objetivo es mantener la presión del reactor en el valor deseado manipulando el flujo de la corriente de vapor que sale hacia la columna (figura 2-2).

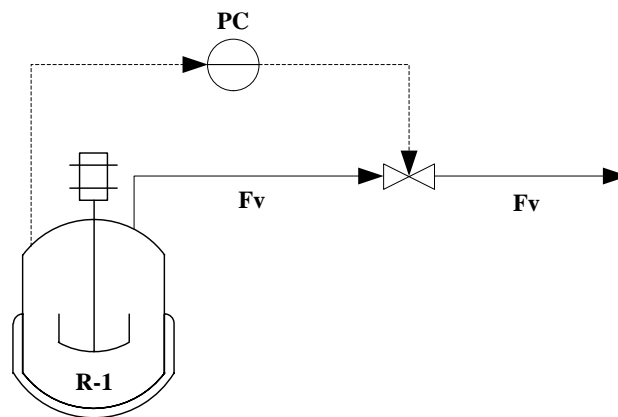


Figura 2-2: Representación del lazo de control de presión para el reactor de esterificación.

(R-1) reactor, (F_V), flujo de vapor, (PC) controlador de presión.

$$F_V = K_R \left(P_R - P_R^{SP} + \frac{I_R}{\tau_R} \right) \quad (18)$$

$$\frac{I_R}{dt} = P_R - P_R^{SP} \quad ; \quad I_R(0) = 0 \quad (19)$$

Donde P_R es la presión del reactor en el tiempo t , P_R^{SP} es el valor deseado (set point) para la presión en el reactor, K_R es la constante proporcional del controlador y τ_R el tiempo integral.

2.1.2 Columna de rectificación

Como se mencionó anteriormente, el modelo del proceso se desarrolló asumiendo que solamente la mezcla binaria butanol-agua se encuentra presente en la columna. Adicionalmente, se supone que las etapas de la columna se pueden describir con un modelo de equilibrio, con caída de presión constante a lo largo de la columna, condensador total, y una acumulación de vapor despreciable en cada etapa. Para la construcción del modelo las etapas fueron numeradas iniciando desde el fondo.

Los balances de materia para cada componente en una etapa n de la columna están dados por la siguiente expresión:

$$\frac{dN_{i,n}}{dt} = V_{n-1}y_{i,n-1} + L_{n+1}x_{i,n+1} - L_nx_{i,n} - V_ny_{i,n} \quad (20)$$

Aquí, $N_{i,n}$ corresponde al número total de moles del componente i acumuladas en la etapa n , mientras que V_n y L_n son los flujos de vapor y líquido que salen del plato n . El flujo de líquido (L_n) se determinó considerando la geometría de cada etapa (figura 2-3) por medio de la ecuación de vertedero de Francis. Esta expresión se encuentra incluida en la plantilla de la unidad de separación en gPROMS® , tal y como se describe en el algoritmo y las ecuaciones presentadas a continuación [25].

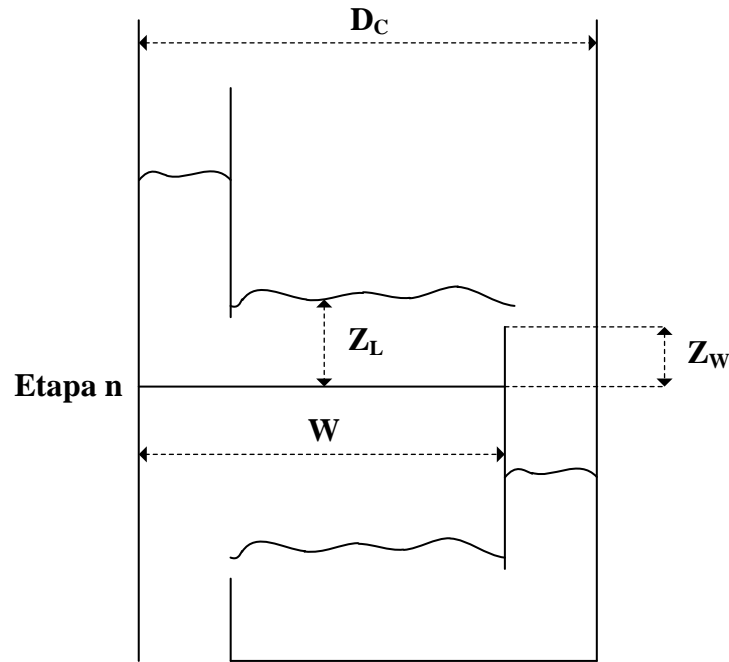


Figura 2-3: Representación de una etapa de la columna de rectificación. (Z_L) altura del líquido, (Z_w) altura del rebozadero, (W) longitud del rebozadero, (D_c) diámetro de la columna.

$$IF Z_n^L - Z_w > Z_{min} THEN$$

$$L_n = \alpha \rho_n^L W |Z_n^L - Z_w|^\beta \quad (21)$$

$$ELSE \quad IF Z_n^L - Z_w > 0 THEN$$

$$L_n = \alpha \rho_n^L W |Z_n^L - Z_w| (Z_{min})^{\beta-1} \quad (22)$$

$$ELSE \quad L_n = 0 \quad (23)$$

Z_n^L corresponde a la altura del líquido en la etapa n , Z_w es la altura del rebozadero, α y β son coeficientes adimensionales de flujo, ρ_n^L es la densidad del líquido en la etapa n , W es la longitud del rebozadero y Z_{min} es una altura mínima (parámetro) que permite evaluar el flujo de líquido según una u otra situación de acuerdo al algoritmo.

Las ecuaciones de equilibrio están basadas en que se asume comportamiento ideal para la fase vapor, mientras que la fase líquida fue descrita utilizando el modelo NRTL para determinar los coeficientes de actividad (ver anexo A).

$$P_n = P_{OH,n}^o x_{OH,n} \gamma_{OH,n} + P_{W,n}^o x_{W,n} \gamma_{W,n} \quad (24)$$

$$y_{OH,n} = \frac{P_{OH,n}^o x_{OH,n} \gamma_{OH,n}}{P_n} \quad (25)$$

$$y_{OH,n} + y_{W,n} = 1 \quad (26)$$

En donde P_n , que es la presión total en la etapa n , está determinada con base en la caída de presión asumida en cada etapa (ΔP),

$$P_n = P_{n-1} - \Delta P \quad (27)$$

Finalmente, el balance de energía para la etapa n puede ser descrito como

$$\frac{dH_n}{dt} = V_{n-1} h_{n-1}^V + L_{n+1} h_{n+1}^L - L_n h_n^L - V_n h_n^V \quad (28)$$

2.1.3 Decantador

La función principal del decantador (figura 2-4) en el proceso, es aprovechar la miscibilidad parcial que existe entre el butanol y el agua, para remover la fase acuosa del sistema y de este modo reducir las limitaciones del equilibrio que se presentan en las reacciones químicas.

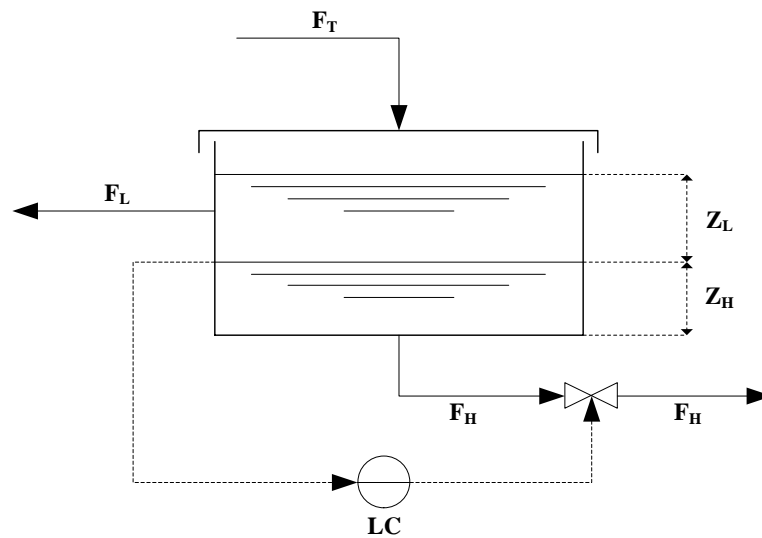


Figura 2-4: Esquema del decantador. (F_L) flujo de la fase liviana (reflujo de la columna), (F_H) flujo de la fase pesada, (F_T) producto de cima de la columna, (Z_L) nivel de líquido de la fase orgánica, (Z_H) nivel de líquido de la fase acuosa, (LC) controlador de nivel.

Los balances de materia en el decantador se describen como:

$$\frac{dN_{OH}}{dt} = F_T x_{OH,T} - F_L x_{OH,L} - F_H x_{OH,H} \quad (29)$$

$$\frac{dN_W}{dt} = F_T x_{W,T} - F_L x_{W,L} - F_H x_{W,H} \quad (30)$$

$$N_{OH} = N_L x_{OH,L} + N_H x_{OH,H} \quad (31)$$

$$N_W = N_L x_{W,L} + N_H x_{W,H} \quad (32)$$

F_T es el flujo molar que proviene del condensador, mientras que los subíndices L y H representan la fase liviana (orgánica) y pesada (acuosa) respectivamente. Por su parte, el equilibrio líquido-líquido para el sistema binario butanol-agua puede ser descrito para cada componente como

$$x_{OH,L} \gamma_{OH,L} = x_{OH,H} \gamma_{OH,H} \quad (33)$$

$$x_{W,L} \gamma_{W,L} = x_{W,H} \gamma_{W,H} \quad (34)$$

$$x_{OH,L} + x_{W,L} = x_{OH,H} + x_{W,H} = 1 \quad (35)$$

Con el objetivo de cumplir con las restricciones que imponen las dimensiones del equipo y para establecer el flujo de destilado F_H , se hace necesario determinar el nivel del líquido en el decantador mediante las ecuaciones (36 – 40).

$$V_L = \frac{N_L}{\rho_L^n} \quad (36)$$

$$V_H = \frac{N_H}{\rho_H^n} \quad (37)$$

$$Z_L = \frac{V_L}{A_D} \quad (38)$$

$$Z_H = \frac{V_H}{A_D} \quad (39)$$

$$Z_T = Z_L + Z_H \quad (40)$$

En donde V , ρ^n y Z son el volumen, la densidad molar y la altura de cada una de las fases líquidas respectivamente. Mientras que A_D es el área transversal del decantador. Para mantener la altura del

líquido dentro de las dimensiones del decantador se utilizó un controlador PI para calcular el flujo de destilado en función de la altura del líquido (figura 2-4).

$$F_H = K_D \left(Z_T - Z_T^{SP} + \frac{I_D}{\tau_D} \right) \quad (41)$$

$$\frac{I_D}{dt} = Z_T - Z_T^{SP} \quad ; \quad I_D(0) = 0 \quad (42)$$

Aquí, K_D es la constante proporcional, Z_T es la altura total del líquido, Z_T^{SP} es el valor deseado para la altura del líquido y τ_D es el tiempo integral. Por otra parte, el flujo molar de la fase liviana F_L , que corresponde al reflujo de la columna se determinó mediante la ecuación 43, lo que equivale a reflujo total de la fase orgánica.

$$F_L = F_T \left(\frac{N_L}{N_L + N_H} \right) \quad (43)$$

2.2 Simulación

El modelo de proceso descrito anteriormente se implementó en el software gPROMS®, y se realizaron diferentes simulaciones utilizando las condiciones y los datos del proceso industrial suministrados por Sucroal S.A. Esta estrategia se utilizó con el propósito de verificar que el modelo fuera capaz de reproducir la operación en la escala industrial.

Los datos de planta para cada uno de los lotes de producción de TBC corresponden a: la carga inicial de ácido cítrico y butanol, el perfil del flujo de vapor de calentamiento utilizado para el reactor, la cantidad de catalizador, la presión de operación, la temperatura inicial del reactor, el tiempo del batch, así como la cantidad y el momento en el que se realizan las adiciones de butanol. Además de esto, se tuvo acceso a los resultados de las mediciones que se realizan de la acidez y la temperatura en el reactor durante el tiempo de operación. Debido a que tanto la temperatura como la acidez son indicativos de la concentración dentro del reactor y el progreso de la reacción en el tiempo, estas fueron las variables que se utilizaron para verificar la concordancia del modelo con respecto a la operación industrial.

El valor de la acidez que se reporta en el proceso industrial es una variable que representa la concentración de las especies que poseen grupos ácido sin esterificar dentro de la mezcla reactiva (ácido cítrico, monobutil citrato, dibutil citrato y el catalizador). Su determinación experimental

consiste en una titulación ácido-base con hidróxido de sodio, y se reporta como el porcentaje p/v (kg/L) de equivalentes de ácido cítrico por volumen de muestra. Este se calcula como,

$$Ac (\% p/v) = M_{NaOH} V_{NaOH} \left(\frac{PM_{AC}}{3V_M} \right) * 100 \quad (44)$$

Donde M_{NaOH} es la molaridad del hidróxido de sodio, V_{NaOH} es el volumen requerido para la titulación, PM_{AC} es el peso molecular del ácido cítrico y V_M es el volumen de la mezcla reactiva. Para darle seguimiento a la acidez con el modelo matemático anteriormente descrito, esta se calculó de la siguiente forma:

$$Ac (\% p/v) = (3N_1 + 2N_2 + N_3 + N_{cat}) \left(\frac{PM_{AC}}{3V_M} \right) * 100 \quad (45)$$

$$N_{cat} = \frac{40 * 0,7}{PM_{cat}} \quad (46)$$

A continuación, se resumen las condiciones de operación (información suministrada por Sucroal S.A.) utilizadas para el desarrollo de dos lotes de producción de TBC.

Tabla 2-2: Condiciones de operación para la producción de TBC.

Parámetro	Lote 1	Lote 2
Relación (inicial)	1:4,2	1:5
Relación (final)	1:5,4	1:5,9
Butanol adicional	4732	3150
Presión	0,92	0,92

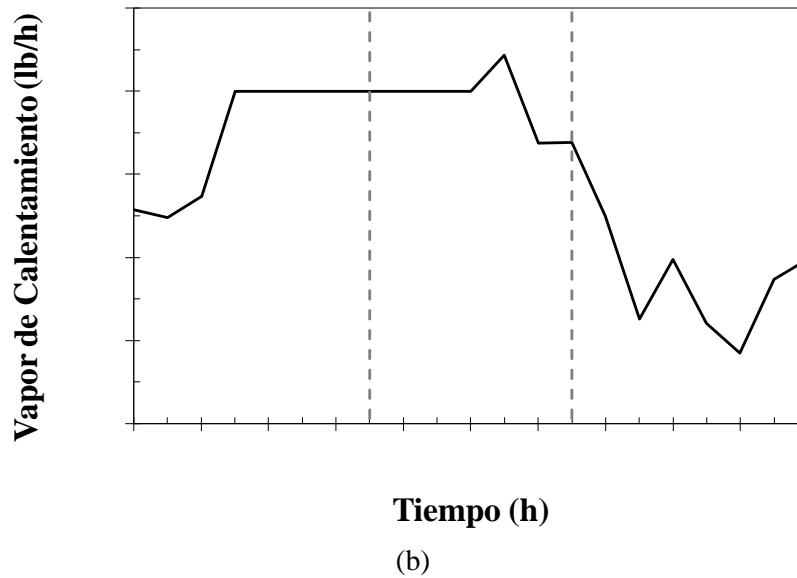
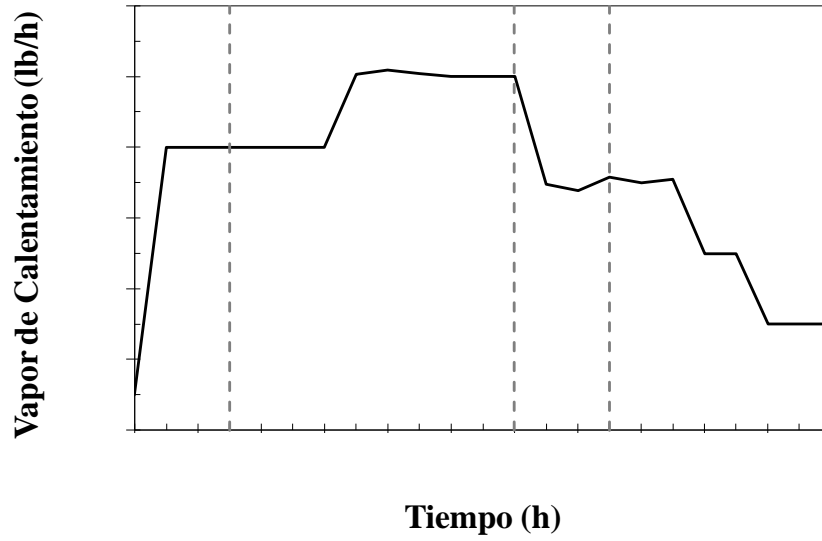
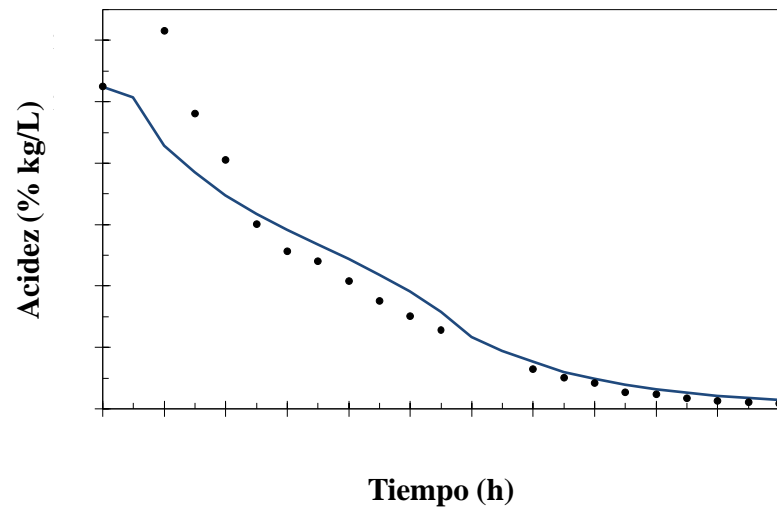
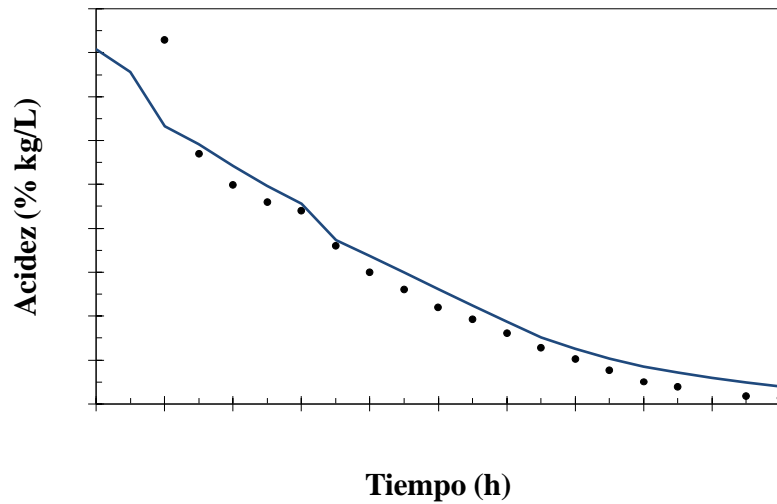


Figura 2-5: Perfil de flujo de vapor de calentamiento suministrado al reactor, (a) lote 1, (b) lote 2.
(-- Adiciones de butanol.

La información consignada en la tabla 2-2 y los perfiles de vapor de calentamiento que se presentan en la figura 2-5 se implementaron en el modelo dinámico anteriormente descrito. En las figuras 2-6 y 2-7 se presentan los resultados obtenidos con el modelo y los datos medidos en planta (acidez y temperatura en el reactor) para cada uno de los lotes evaluados.



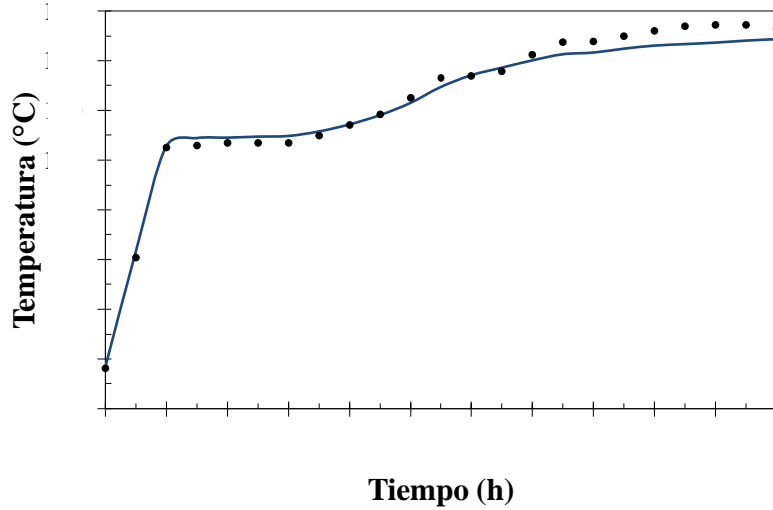
(a)



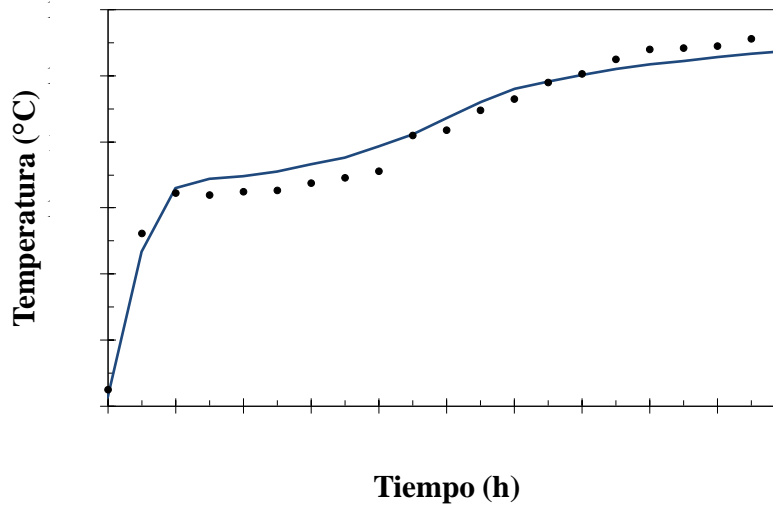
(b)

Figura 2-6: Perfil de cambio de acidez del proceso industrial y calculada con el modelo.
(a) Lote 1, (b) lote 2. (●) Datos de la operación industrial, (-) Modelo.

En las figuras 2-6 y 2-7 se muestra que el modelo propuesto es capaz de reproducir aproximadamente el comportamiento del proceso industrial bajo diferentes condiciones de operación, lo que a su vez, representa un indicativo de que los parámetros utilizados para su construcción son adecuados, así como de la aplicabilidad de las suposiciones que fueron consideradas.



(a)



(b)

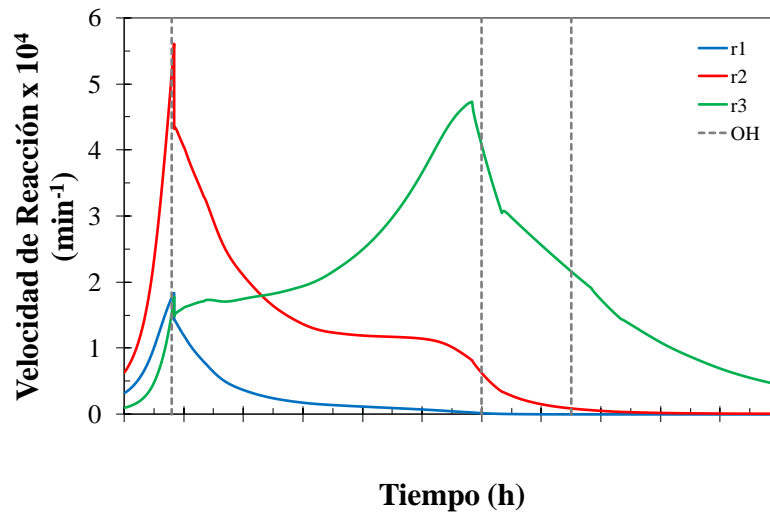
Figura 2-7: Perfil de temperatura calculado con el modelo y los datos reportados por la industria, (a) lote 1, (b) lote 2. (●) Datos de la operación industrial, (-) Modelo.

Por lo anterior, el modelo que se desarrolló, constituye una herramienta de gran utilidad no sólo para tener una mejor comprensión de la operación en el tiempo, y de la influencia que tienen las variables del proceso en su rendimiento, sino que también representa un instrumento fundamental para su posterior optimización.

En la actualidad, el flujo de vapor de calentamiento y las adiciones de butanol, que son las variables de control de la operación, son manipuladas de acuerdo a la experiencia del operario a cargo del

proceso siguiendo dos directrices principales: evitar que la temperatura del reactor supere cierto valor para prevenir la degradación térmica de las especies cítricas, y alcanzar lo más rápido posible una acidez muy baja. Según información suministrada por Sucroal S.A. los operarios de la planta realizan adiciones de butanol cuando perciben que la acidez en el reactor está decreciendo muy lentamente, es decir, emplean el butanol para tener un mayor exceso de los reactivos, y consecuentemente aumentar las velocidades de reacción.

Con el objetivo de constatar el efecto de las adiciones de butanol en el proceso, se realizaron simulaciones de los dos lotes previamente evaluados con y sin adiciones de butanol. En las figuras 2-8 y 2-10 se muestran los perfiles de las velocidades de reacción, allí se puede observar que las inyecciones de alcohol no representan un efecto positivo sobre las velocidades de reacción, sino que por el contrario, los resultados indican que hubiera sido posible obtener mayores valores, principalmente para la velocidad de formación del TBC, sin agregar butanol. Sin embargo, éstos resultados son contradictorios con las observaciones hechas en planta, donde se aprecia casi inmediatamente una disminución de la acidez en el reactor cuando se adiciona alcohol.



(a)

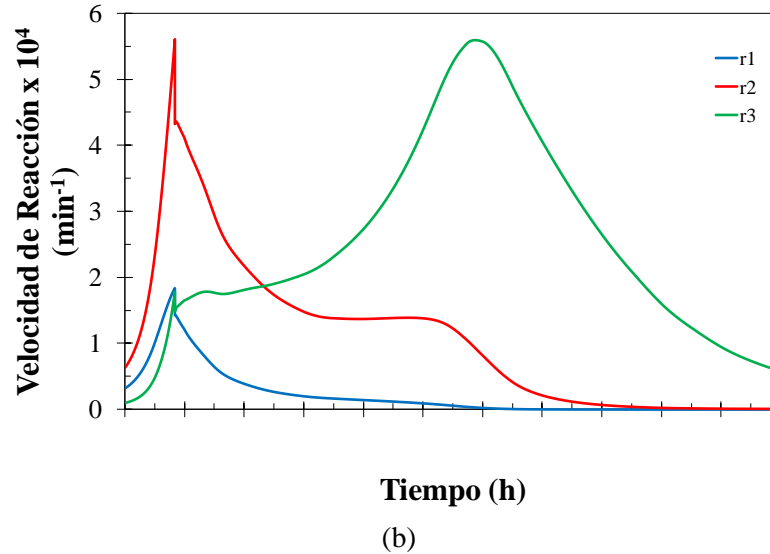
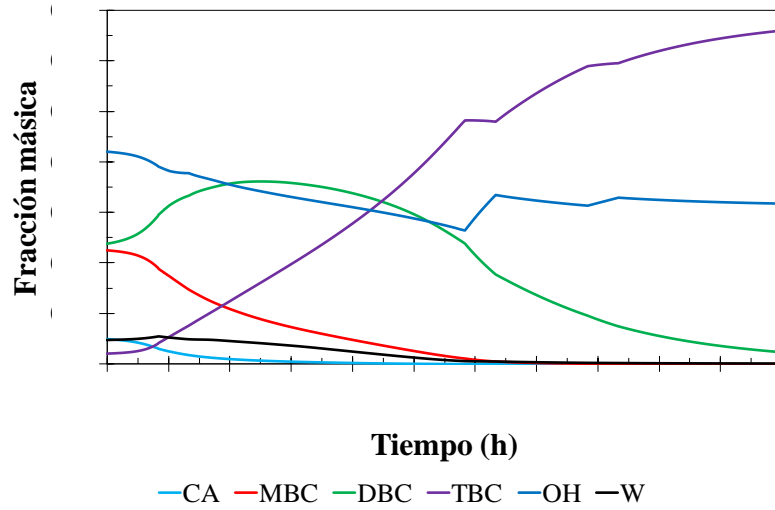
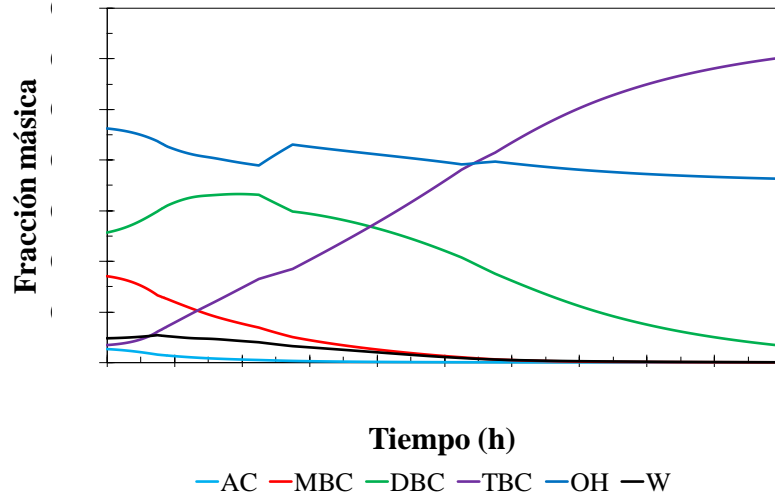


Figura 2-8: Perfil de velocidad de reacción, (a) Representación lote 1, (b) Lote 1 sin adiciones de butanol. (r1) Producción de MBC, (r2) Producción de DBC, (r3) Producción de TBC, (OH) Adiciones de butanol.

Además del efecto de las adiciones de butanol, en los perfiles de las velocidades de reacción es posible identificar que después de transcurridas alrededor de 12 horas de operación, la velocidad de formación de TBC (r3) y DBC (r2) tienden a disminuir. Esto se debe principalmente a que la cantidad de los reactivos involucrados en dichas reacciones (DBC y MBC respectivamente) se reduce pronunciadamente hasta el final de la operación, tal y como se puede observar en los perfiles de composición (figura 2-9). Así mismo, se aprecia que después de 2 horas de operación, que es el momento en el cual se alcanza la temperatura de ebullición de la mezcla, la cantidad de agua presente en el reactor empieza a disminuir debido a que está siendo removida del reactor en la corriente de vapor que se envía hacia la columna de destilación.



(a)



(b)

Figura 2-9: Perfil de composición en el reactor, (a) lote 1, (b) lote 2. (AC-ácido cítrico, MBC-monobutil citrato, DBC-dibutilcitrato, TBC-tributil citrato, OH-butanol y W-agua)

Teniendo en cuenta el criterio que utiliza Sucroal S.A. para determinar la acidez (ecuación 45), se puede evidenciar que así como la acidez es una medida de la concentración en el reactor, y por ende del avance de la reacción, también es una variable que depende fuertemente del volumen de la mezcla reactiva.

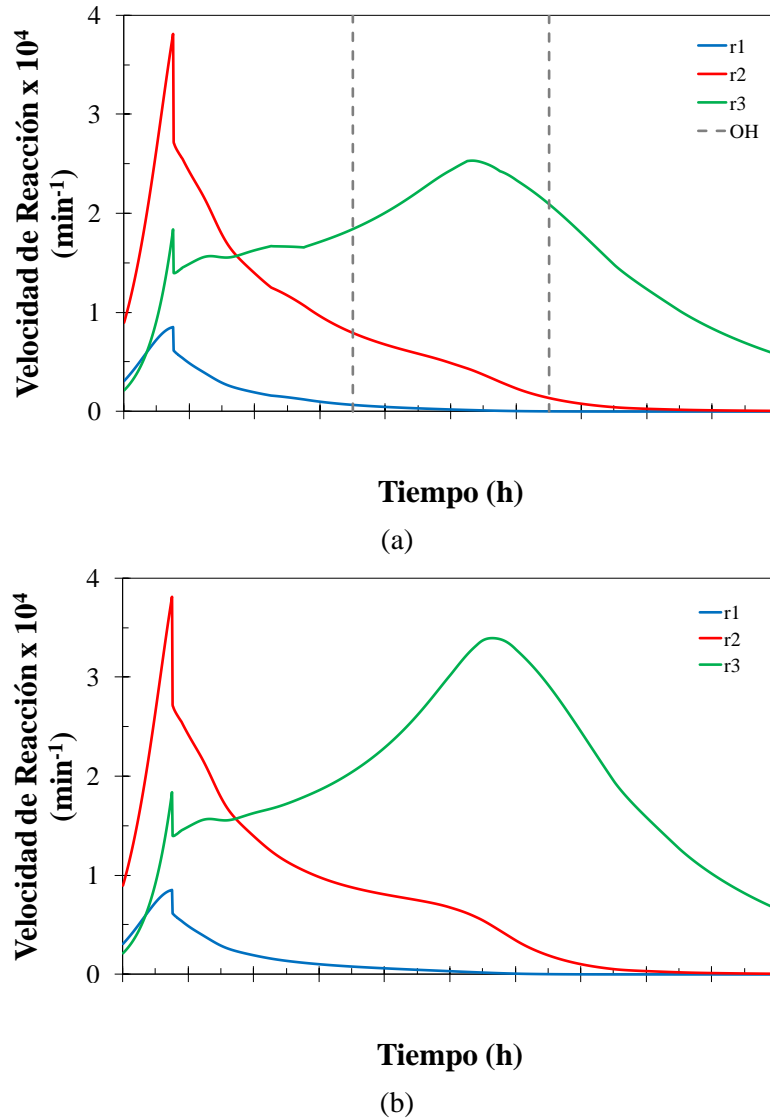
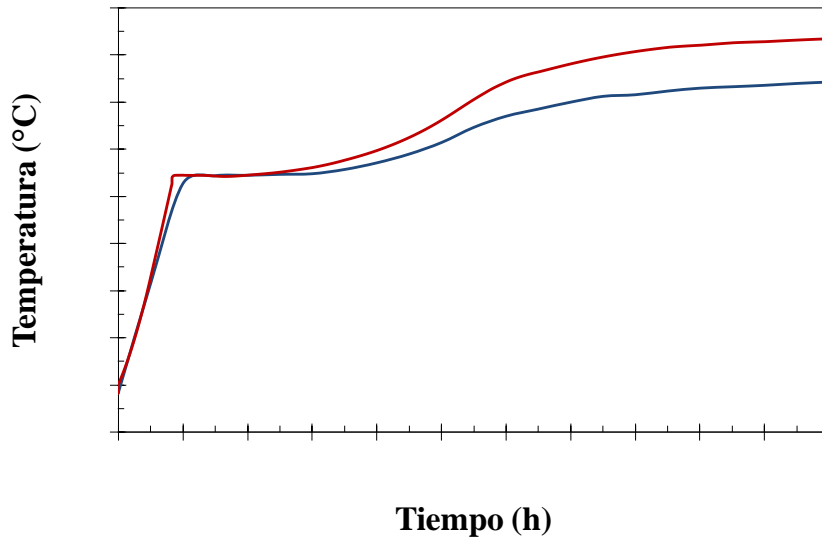


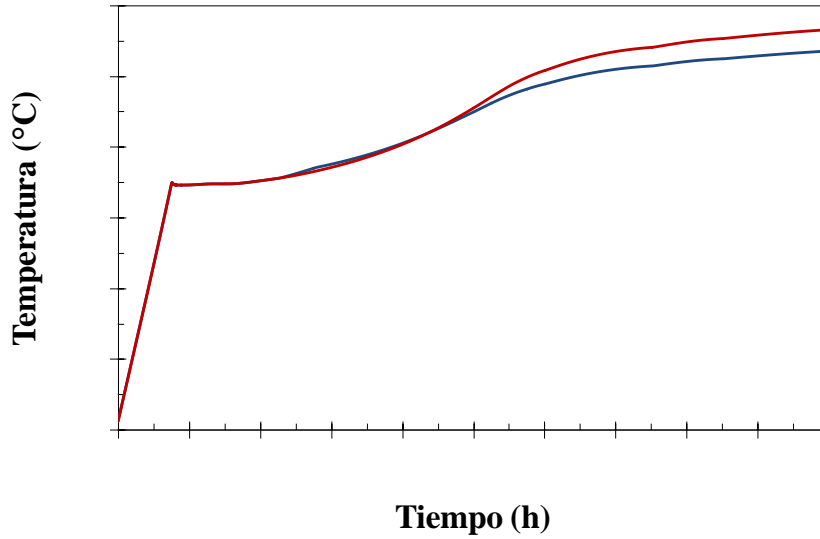
Figura 2-10: Perfil de velocidad de reacción, (a) Representación lote 2, (b) Lote 2 sin adiciones de butanol. (r1) Producción de MBC, (r2) Producción de DBC, (r3) Producción de TBC, (OH) Adiciones de butanol.

Con base en lo anterior, y tomando en consideración los perfiles de las velocidades de reacción que se obtuvieron de la simulación, es posible concluir que el comportamiento de la acidez frente a las adiciones de butanol se debe a la dilución de la mezcla y no a un efecto cinético. Esto representa un resultado interesante, puesto que, indica que el criterio utilizado actualmente para realizar las adiciones de alcohol no es el adecuado

Por otra parte, es importante destacar la posibilidad de obtener mayores velocidades para la formación del TBC sin utilizar inyecciones de butanol. Esto se debe fundamentalmente a la naturaleza del proceso, el cual puede dividirse en dos etapas principales: el precalentamiento, que comprende aproximadamente dos horas de la operación y que consiste en llevar la mezcla hasta su temperatura de ebullición; y la etapa de reacción-separación, donde se genera vapor continuamente por efecto del calentamiento, y el reactor permanece operando a la temperatura de ebullición de la mezcla. Teniendo en cuenta que el proceso se desarrolla a presión aproximadamente constante, la temperatura del reactor queda determinada por la concentración de la mezcla reactiva en cada instante de tiempo, por lo tanto, cuando no se realizan adiciones de butanol, el reactor puede operar a temperaturas más elevadas (figura 2-11), lo que consecuentemente permite favorecer la producción de TBC. No obstante, es importante señalar que, si el lote 1 se hubiera desarrollado con el mismo perfil de vapor de calentamiento que se realizó y sin agregar alcohol adicional, la temperatura en el reactor podría haber superado los 130°C , que es el límite para prevenir la degradación térmica de los citratos.



(a)



(b)

Figura 2-11: Perfil de temperatura en el reactor, (a) Lote 1, (b) Lote 2. (-) Con adiciones de butanol, (-) Sin adiciones de butanol.

En la tabla 2-3 se presenta un resumen de los principales resultados obtenidos evaluando dos lotes de producción de TBC con y sin adiciones de alcohol durante la operación. El rendimiento final de la reacción (R_f) fue determinado como la cantidad (kmol) de TBC producido por kmol de ácido cítrico que reaccionó.

Tabla 2-3: Resultados de simulación producción de TBC.

	Lote 1		Lote 2	
	Base	Sin adición de ButOH	Base	Sin adición de ButOH
R_f a TBC (%)	96,2	97,4	93,9	95,3
Conc. TBC	66,0	81,0	60,3	68,8
Conc. ButOH	31,7	17,0	36,3	28,3
Consumo de ButOH	20562	1,5830	22337	19187
Temp. Máx.	124,3	133,4	123,6	126,6
Consumo de energía	27,2	27,2	24,4	24,4
Cant. TBC	14,417	14,557	14,076	14,271

Los resultados consignados en la tabla 2-3 indican, que para los dos lotes de producción evaluados, el desempeño del proceso en términos de rendimiento hacia el producto deseado (TBC) y consumo de materias primas hubiera podido ser superior sin realizar las inyecciones de alcohol.

Adicionalmente, realizar las operaciones únicamente con la carga inicial de butanol hubiese permitido obtener un producto de mayor pureza, lo cual implica una ventaja en su tratamiento posterior, puesto que se podría reducir el tiempo, el tamaño del equipo, el consumo de energía y el costo necesario para su purificación.

Tal y como se mencionó anteriormente, el proceso industrial para la producción de TBC se caracteriza por elevados consumos de energía y materiales, así como prolongados tiempos de operación. En este capítulo, además de un modelo matemático capaz de reproducir la operación industrial, se generaron inquietudes acerca de los criterios que se están utilizando actualmente para la manipulación de algunas variables del proceso, como es el caso de las adiciones de butanol, puesto que los resultados de las simulaciones señalan (en los lotes evaluados) que la forma en la que se están realizando no generó un beneficio real en el desempeño del proceso, por el contrario, se evidenció que con las políticas de operación actuales, una significativa cantidad de alcohol está siendo utilizado inadecuadamente. Estos resultados, y la necesidad que tiene el proceso de disminuir los costos de fabricación para aumentar la competitividad del producto en el mercado, ratifican la importancia de tener un modelo que sirva como herramienta para realizar la optimización del proceso existente.

3. Capítulo 3: Optimización Dinámica

La fuerte competitividad que existe en el mercado y las regulaciones medioambientales sobre la industria de procesos químicos han generado especificaciones cada vez más estrictas en el rendimiento de los procesos, además, el desarrollo de potentes herramientas de modelamiento y simulación comerciales como Aspen Dynamics® y gPROMS®, ha permitido la introducción y aplicación de la simulación y optimización dinámica en la industria, tal y como había ocurrido con las herramientas de modelación en estado estacionario, y que son ampliamente utilizadas actualmente [22,26].

De manera general, las aplicaciones de la simulación dinámica se pueden clasificar en dos grupos, actividades fuera de línea, y actividades en línea. Las actividades fuera de línea incluyen: diseño de estrategias que permitan evitar condiciones indeseables durante los arranques y paradas de procesos, manejo de perturbaciones, transiciones a diferentes condiciones de operación, diseño y modelamiento detallado de unidades de operaciones en lecho fijo (por ej. reactores, separadores), de intercambiadores de calor, la sintonización de sistemas de control, y el diseño y operación dinámica de procesos por lotes, entre otras. Por su parte, las aplicaciones de la simulación dinámica para actividades en línea son: los modelos no lineales de control predictivo, optimización en tiempo real, reconciliación de datos y estimación de parámetros [22,27].

Sin embargo, a pesar de las múltiples aplicaciones y potenciales beneficios que se podrían obtener mediante simulación y optimización matemática en estado dinámico, a nivel industrial la mejora del proceso se realiza mediante heurísticas y utilizando la experiencia adquirida por los operarios [26]. Esto se debe principalmente a la carencia de modelos matemáticos que describan adecuadamente los procesos, y a la vez permitan generar soluciones numéricas sin dificultad [28].

3.1 Optimización Dinámica

En general, la optimización dinámica tiene como objetivo encontrar los perfiles de las variables de control que optimicen un índice de rendimiento determinado, que puede ser la rentabilidad, productividad, consumo de energía, tiempo de procesamiento, etc [26,29].

Los componentes fundamentales de un problema de optimización dinámica son el índice de rendimiento, que como se mencionó previamente, corresponde al criterio de proceso que se desea optimizar (minimizar o maximizar); las variables de estado, de control y algebraicas, las cuales se encuentran relacionadas entre sí por medio del conjunto DAEs que constituye el modelo matemático del proceso y las restricciones de igualdad y desigualdad que se deben cumplir en la operación (temperatura, conversión, concentración, etc). De acuerdo con esto, la formulación de un problema de optimización dinámica se puede describir como [28]:

$$\begin{aligned}
 \min_{u(t)} \quad & J(u) = G(x(t_f)) + \int_{t_0}^{t_f} F(x(t), u(t), p, t) dt \\
 \text{s.a} \quad & \dot{x} = f(x(t), u(t), t) \quad \forall t \in [t_0, t_f] \\
 & x(t_0) = x_0 \\
 & h(x(t), u(t), p, t) = 0 \\
 & g(x(t), u(t), p, t) \leq 0 \\
 & u(t) \in [u^i(t), u^s(t)] \\
 & p \in [p^i(t), p^s(t)]
 \end{aligned} \tag{47}$$

Donde, $J(u)$ es el índice de rendimiento, que a su vez es representado por dos términos, uno algebraico $G(\cdot)$, que se evalúa a las condiciones finales, y la integral sobre el intervalo de tiempo de la función $F(\cdot)$; \dot{x} corresponde al conjunto de ecuaciones diferenciales que representan el modelo del proceso. En las expresiones anteriores, x_0 son las condiciones iniciales para las variables de estado; $h(\cdot)$ y $g(\cdot)$ son las restricciones de igualdad y desigualdad del problema de optimización; $u(t)$ representa las variables de control y p los parámetros (independientes del tiempo). Los superíndices i y s denotan los límites inferior y superior respectivamente.

3.1.1 Métodos de solución

Tal y como se mencionó anteriormente, los problemas de optimización dinámica involucran un sistema de ecuaciones diferenciales-algebraicas (DAEs) que se pueden resolver utilizando métodos numéricos, los cuales se dividen en dos categorías principales, indirectos y directos [28].

Métodos Indirectos

Este tipo de métodos, también conocidos como de enfoque variacional se basan en la solución de primer orden de las condiciones necesarias que se obtienen a partir del principio máximo de Pontryagin. Estas condiciones son: la optimalidad de la variable de control, la definición de las variables adjuntas (multiplicadores de Lagrange), y las condiciones finales de las variables adjuntas [26,28]. Para los problemas sin restricciones de desigualdad, las condiciones de optimalidad se pueden formular como un conjunto de DAEs. En esta formulación, se requiere una especial atención sobre las condiciones de frontera. Normalmente las ecuaciones diferenciales que involucran las variables de estado tienen especificadas las condiciones iniciales, mientras que para las variables adjuntas, se conocen las condiciones finales. Como resultado se obtiene un problema con dos condiciones de frontera, cuya solución puede ser abordada por medio de diferentes técnicas como la búsqueda aleatoria simple, las variables embebidas, colocación en elementos finitos o diferencias finitas [22,28].

Métodos Directos

En los últimos 40 años se han estudiado y utilizado ampliamente los métodos directos de optimización, puesto que han demostrado alta eficiencia en la solución de problemas prácticos que involucran optimización dinámica [28]. Estos métodos se caracterizan por la transformación del problema de dimensión infinita original, en una formulación de programación no-lineal (NLP, por sus siglas en inglés) de dimensión finita (discretización del problema). A diferencia de los métodos indirectos, la solución con métodos directos no requiere una expresión analítica para las condiciones de optimalidad necesarias, ni tampoco estimados iniciales para las variables adjuntas. En este caso, se ajustan directamente las variables de estado y control para optimizar la función objetivo. Los métodos que aplican solucionadores NLP se pueden separar en dos grupos, estrategias secuenciales y simultáneas [30,31].

En los métodos secuenciales, también conocidos como parametrización del vector de control (CVP, por sus siglas en inglés), únicamente se discretizan las variables de control. En esta formulación las variables de control se representan como polinomios divididos en segmentos y la optimización se

realiza con respecto a los coeficientes del polinomio [30]. Dadas las condiciones iniciales y un conjunto de parámetros de control, se resuelve el modelo del proceso utilizando un solucionador de DAEs en cada iteración. Con esto se obtienen valores tanto para la función objetivo como para las restricciones, los cuales son empleados por el solucionador de programación no-lineal para determinar los valores óptimos para los coeficientes del polinomio que representa las variables de control [22,30].

La formulación de búsqueda aleatoria múltiple es un enfoque simultáneo que posee algunas de las ventajas de los métodos secuenciales, y es considerado como una conexión entre los enfoques secuenciales y simultáneos. En este método, se discretizan tanto las variables de control como las de estado, por lo que este enfoque se conoce también como discretización completa. Aquí, el espacio de tiempo se divide en elementos más pequeños y se integra el modelo DAE en cada uno de ellos separadamente. Por último, se añaden las restricciones de igualdad en la NLP para enlazar los elementos de tiempo y asegurar que las variables de estado son continuas a lo largo de cada uno de ellos [22,30].

En este trabajo, se utilizó el método de parametrización del vector de control (CVP) en gPROMS® para resolver el problema de optimización dinámica del proceso de producción de TBC. A continuación se presentan brevemente las principales características del método CVP y la estrategia que se emplea en gPROMS® para su implementación.

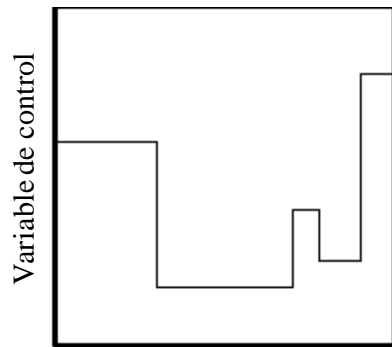
3.1.2 Método de parametrización del vector de control

Como se mencionó anteriormente, el método CVP constituye una estrategia numérica directa que se basa en la discretización de las variables de control, sobre un determinado número de intervalos de control para resolver los problemas de optimización dinámica. Este método se puede utilizar para resolver problemas tanto con variables de control continuas como discretas. Los valores de la variable de control en cada intervalo, así como la duración de éste último, son determinados por medio del algoritmo de optimización. En la figura 3-1 se muestran los tipos de perfiles utilizados para las variables de control.

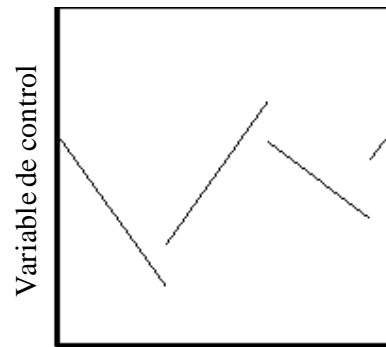
En gPROMS®, el método CVP implementa el algoritmo de búsqueda aleatoria simple siguiendo los siguientes pasos [25]:

- 1) El optimizador escoge la duración de cada intervalo de control, así como los valores de la variable de control en cada uno de ellos.

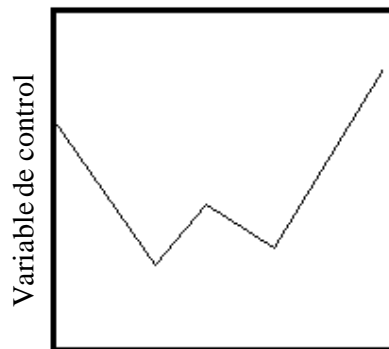
- 2) A partir del punto inicial en el tiempo t_0 , el modelo dinámico del proceso se resuelve a lo largo de todo el horizonte de tiempo, con el objetivo de determinar la variación en el tiempo de todas las variables del sistema.
- 3) Con la información de las etapas previas, se calcula el valor de la función objetivo y de todas las restricciones del problema de optimización.
- 4) Con base en los resultados anteriores, el optimizador revisa las decisiones que tomó en el paso (1) y repite el procedimiento hasta alcanzar la convergencia.



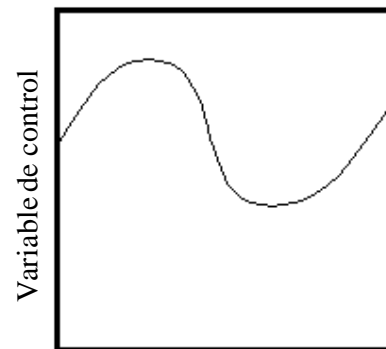
(a) Segmentos constantes



(b) Segmentos lineales discontinuos



(c) Segmentos lineales contínuos



(d) Polinomios

Figura 3-1: Tipos de perfiles para las variables de control en optimización dinámica [25].

Es importante tener en cuenta, que la elección del tipo de perfil de las variables de control es una decisión de ingeniería, puesto que depende mayormente de las capacidades del sistema de control

que se va a utilizar en la planta real para su implementación. Usualmente los perfiles de segmentos constantes son los preferidos debido a su facilidad de aplicación en el proceso industrial [25].

3.2 Optimización Multiobjetivo

Un problema de optimización multiobjetivo (MOOP, por sus siglas en inglés) involucra la optimización simultánea de más de una función objetivo. Este es el caso de la mayoría de los problemas de optimización encontrados en la industria, los cuales implican generalmente dos o más objetivos de naturaleza contradictoria y que por lo tanto compiten entre sí. A diferencia de los casos de optimización de un objetivo, en la optimización multiobjetivo, el resultado óptimo no es una solución única, sino un conjunto de soluciones conocidas como frente de Pareto (soluciones no-dominadas), que son igualmente óptimas y que representan la relación entre todos los objetivos. Este conjunto de soluciones óptimas ofrece una amplia gama de opciones de diseño y/o condiciones operacionales, lo que implica un aumento en la posibilidad de encontrar procesos más eficientes [32].

Tal y como se enunció antes, el frente de Pareto está conformado por un conjunto de soluciones no-dominadas, esto significa que ningún otro punto que constituya una posible solución (cumpla las restricciones), ofrece un mejor rendimiento en relación a los objetivos planteados en el problema de optimización. En general, una solución S_1 se considera no-dominada con respecto a una solución S_2 si [33]:

- S_1 satisface todas las restricciones del problema y S_2 no lo hace.
- La violación a una restricción, por parte de S_1 es menor que la de S_2 .
- S_1 es mejor que S_2 en alguno de los objetivos y no es peor en ninguno de ellos. En el caso que ambas soluciones cumplan todas las restricciones.

Existe una amplia variedad de métodos para resolver un MOOP, muchos de los cuales implican convertir el problema original en un caso de optimización simple (un objetivo). Una de las formas de clasificar estos métodos se basa en la cantidad de soluciones que se generan (frentes de Pareto) y en el papel de la(s) persona(s) encargadas de elegir la mejor opción (con base en su experiencia y conocimiento del proceso), en la solución del MOOP [34].

Por lo anterior, los métodos de solución para los MOOP se dividen en dos grupos principales: estrategias de generación y estrategias basadas en preferencias. Como su nombre lo indica, los

primeros consisten en la generación de uno o más frentes de Pareto, sin información suministrada por quienes toman las decisiones, puesto que en esta formulación, los tomadores de decisiones se encargan exclusivamente de escoger una de las posibles soluciones. En el caso de los métodos basados en preferencias, se utilizan las prelación especificadas por los expertos en alguna de las etapas de la solución del MOOP. Adicionalmente, cada uno de los métodos anteriormente descritos se divide en enfoques más específicos teniendo en cuenta diversas consideraciones [34,35].

En este trabajo, se utilizó el enfoque de ponderación, que corresponde a un método de generación, para resolver el MOOP. Esta estrategia se basa en la transformación del problema original, en una formulación de un solo objetivo. De forma general, para el caso de un problema con dos objetivos, puede escribirse como [34]:

$$\min \quad \varepsilon \frac{f_1(x) - f_1^*}{f_1^N - f_1^*} + (1 - \varepsilon) \frac{f_2(x) - f_2^*}{f_2^N - f_2^*} \quad (48)$$

$$0 \leq \varepsilon \leq 1$$

Aquí, ε es el factor de peso, f_1 y f_2 corresponden a cada uno de los objetivos, f_1^* representa el valor de la función $f_1(x)$ cuando esta es optimizada individualmente ($\varepsilon = 1$), mientras que f_1^N corresponde al valor de la función $f_1(x)$ cuando se optimiza f_2 únicamente ($\varepsilon = 0$). Los valores de f^N y f^* se utilizan para normalizar los objetivos, debido a que éstos pueden tener órdenes de magnitud significativamente diferentes. En el método de ponderación, el problema de optimización se debe resolver varias veces, cada una de ellas con un valor diferente del factor de peso (ε), y así obtener todo el conjunto de soluciones que conforman el frente de Pareto.

3.3 Optimización del Proceso de Producción de Tributil Citrato

A continuación, se presenta la optimización dinámica multiobjetivo del proceso de producción industrial de tributil citrato (TBC) desarrollado por Sucroal S.A. utilizando el modelo de proceso construido previamente (capítulo 2). El problema de optimización dinámica se resolvió por medio del método de parametrización del vector de control (CVP) gPROMS®, mientras que, el conjunto de soluciones posibles de la optimización multiobjetivo se obtuvieron mediante el método de ponderación.

El proceso de producción de TBC comprende tres etapas: la disolución del ácido cítrico en butanol, la reacción de esterificación, y la purificación del producto. A su vez, la etapa de reacción se puede dividir en dos sub-etapas: en la primera, que es el precalentamiento, la carga proveniente de la disolución se lleva hasta su punto de ebullición, y solo se encuentra en operación el reactor; en la segunda etapa, se genera vapor de forma constante en el reactor, y por lo tanto está operando el sistema de reacción-separación completo (reactor, columna, decantador). Típicamente, el precalentamiento implica aproximadamente 7% del tiempo total de la reacción de esterificación. Por esta razón, la optimización del proceso se realizó durante un horizonte de tiempo en el cual, el tiempo inicial (t_0) corresponde al instante en el que se empieza a generar vapor en el reactor, y el tiempo final (t_f) al momento en que se detiene la reacción.

Algunos de los objetivos más comúnmente empleados para los problemas de optimización en aplicaciones prácticas son: la inversión, costo de operación, ganancia, selectividad, conversión, consumo de energía, tiempo de procesamiento, seguridad del proceso, impacto ambiental, etc. Usualmente, los objetivos más apropiados para un proceso particular están en conflicto, esto significa, que lograr el óptimo para uno de ellos requiere un compromiso en los demás objetivos.

3.3.1 Formulación del problema de optimización

En este trabajo, se resolvió un problema de optimización dinámica cuyo objetivo consistió en la minimización de la energía y el tiempo requeridos para un lote de producción de TBC, utilizando tres relaciones molares de alimentación (butanol:ácido) diferentes. La relación de alimentación hace referencia a la cantidad que se utiliza para la disolución del ácido cítrico, el valor mínimo evaluado (3,5:1) corresponde aproximadamente al límite de solubilidad reportado en la literatura a 60°C [36], que es la temperatura que emplea Sucroal S.A. para la disolución, mientras que las otras dos condiciones (4:1 y 4,5:1) corresponden a valores típicos de la operación industrial. Las variables de control $u(t)$ consideradas fueron las adiciones de butanol (F_{OH}) y el flujo de calor suministrado al reactor (Q). La selección de los objetivos, las variables de control, las restricciones y sus respectivos intervalos para el problema de optimización se realizó de acuerdo a información suministrada por Sucroal S.A.

Teniendo en cuenta la formulación general de un problema de optimización dinámica y la estrategia de ponderación para problemas multiobjetivo (ecuaciones 47 y 48), el problema de optimización para el proceso de producción de TBC, cuyo objetivo consiste en la minimización del consumo de energía (E) y el tiempo de operación (t_f), se puede escribir como:

$$J_1(u) = \int_{t_0}^{t_f} Q dt = E \quad (49)$$

$$J_2(u) = \int_{t_0}^{t_f} dt = t_f - t_0 = t_f \quad (50)$$

$$\begin{aligned} \min_{u(t)} \quad & \varepsilon \frac{J_1(u) - J_1^*}{J_1^N - J_1^*} + (1 - \varepsilon) \frac{J_2(u) - J_2^*}{J_2^N - J_2^*} \\ \text{s.a} \quad & \dot{x}_i = f_i(x(t), Q(t), F_{OH}(t), t) \quad i = 1, \dots, 7 \\ & x_1(t_0) = x_{1,0} \text{ , kmol de ácido cítrico} \\ & x_2(t_0) = x_{2,0} \text{ , kmol de monobutil citrato} \\ & x_3(t_0) = x_{3,0} \text{ , kmol de dibutil citrato} \\ & x_4(t_0) = x_{4,0} \text{ , kmol de tributil citrato} \\ & x_5(t_0) = x_{5,0} \text{ , kmol de butanol} \quad (51) \\ & x_6(t_0) = x_{6,0} \text{ , kmol de agua} \\ & x_7(t_0) = x_{7,0} \text{ , temperatura en el reactor} \\ & R_f \geq 0,96 \text{ , rendimiento final de la reacción} \\ & T(t) \leq T_{max} \text{ , temperatura en el reactor} \\ & 0 \leq Q(t) \leq 40 \text{ , flujo de calor} \\ & 0 \leq F_{OH}(t) \leq 0,55 \text{ , flujo de butanol} \end{aligned}$$

El rendimiento de la reacción R_f corresponde a la cantidad (kmol) de TBC producido por kmol de ácido cítrico que reaccionó. La restricción sobre la temperatura del reactor, es necesaria, debido a que en la operación en planta, se ha identificado que por encima de 130°C las especies cítricas sufren degradación térmica [37,38], agregando color y olor indeseables al producto final. En la tabla 3-1 se presentan los valores iniciales de las variables de estado para cada una de las relaciones de alimentación butanol:ácido que se evaluaron.

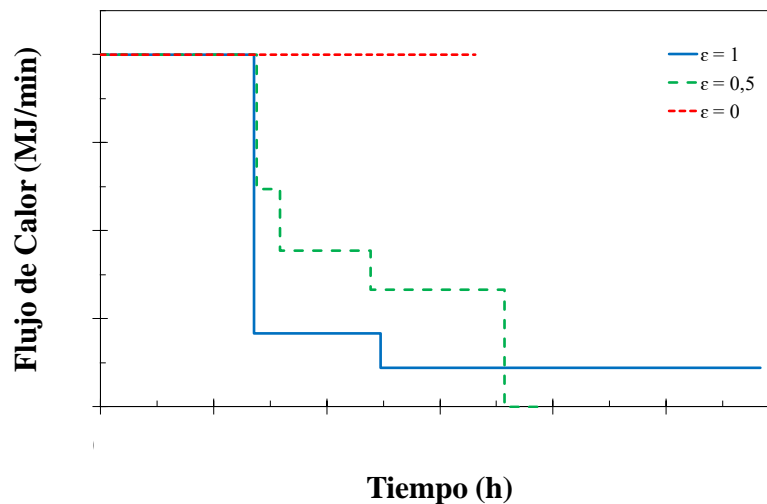
Tabla 3-1: Condiciones iniciales de las variables de estado.

Condición Inicial	3,5 : 1	4 : 1	4,5 : 1
$x_{1,0}$	2,7	2,4	2,1
$x_{2,0}$	14,5	13,8	13,2
$x_{3,0}$	21,3	22,0	22,6
$x_{4,0}$	3,2	3,4	3,7
$x_{5,0}$	79,3	98,4	117,9
$x_{6,0}$	66,5	68,2	69,4
$x_{7,0}$	103,3	103,3	103,5

3.3.2 Resultados

Se resolvió el problema de optimización dinámica multiobjetivo formulado en la ecuación 51, con el propósito de obtener el perfil de flujo de calor y de alimentación de butanol que minimicen el consumo de energía y/o el tiempo requeridos para un lote de producción de TBC. Además de los perfiles de las variables de control y de las variables de estado, que representan el comportamiento dinámico del proceso, se obtuvo el conjunto de soluciones óptimas que conforman el frente de Pareto, para cada una de las relaciones de alimentación evaluadas.

A continuación, se presentan los perfiles obtenidos en tres escenarios diferentes: optimizando solamente el consumo de energía ($\varepsilon = 1$), la energía y el tiempo con igual ponderación ($\varepsilon = 0,5$), y la minimización del tiempo de procesamiento ($\varepsilon = 0$) para cada condición de alimentación.



(a)

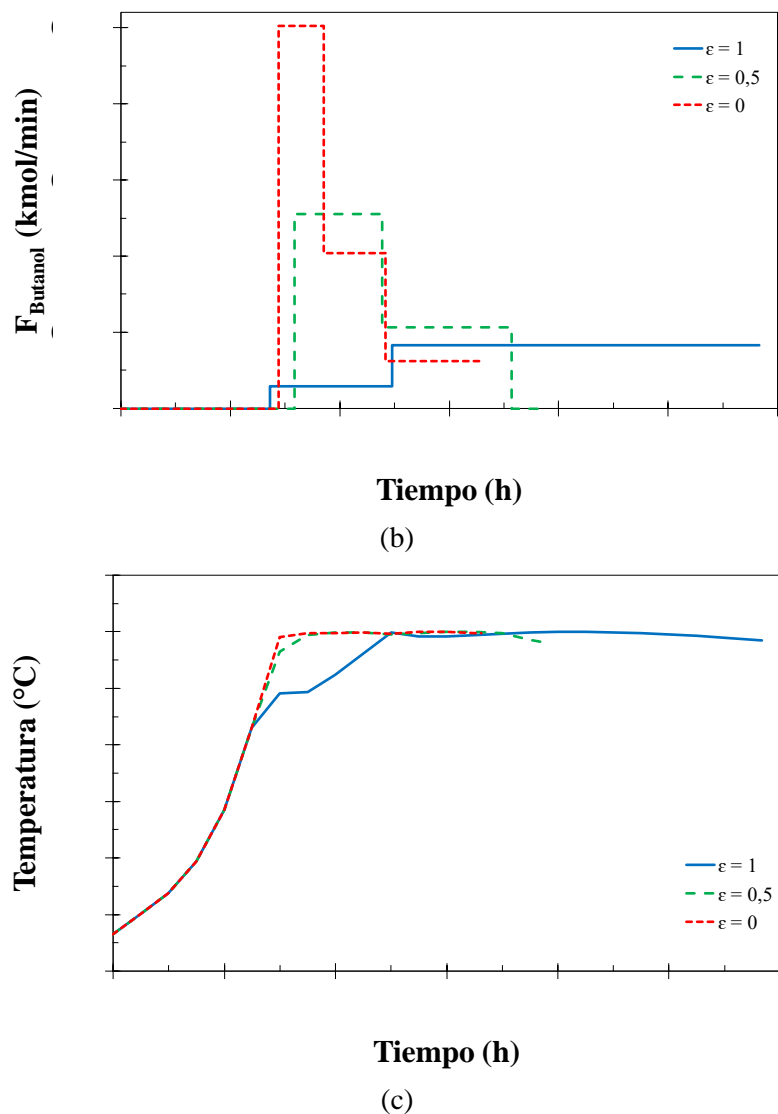
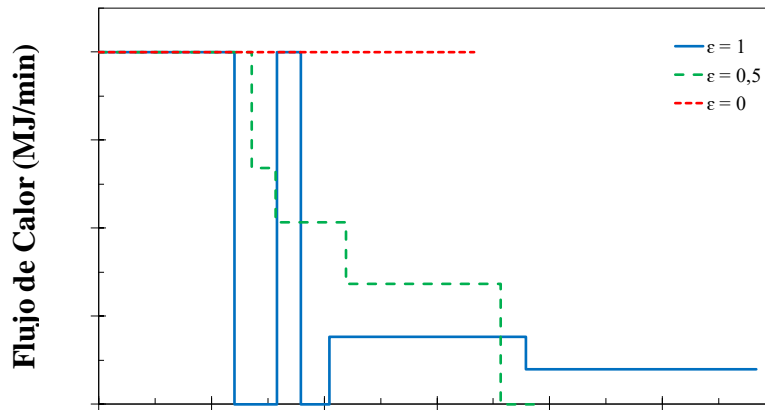


Figura 3-2: Perfiles de flujo de calor (a), de flujo de butanol (b) y de temperatura (c) para una relación de alimentación butanol:ácido 3,5:1

En todos los casos, el comportamiento del proceso sugiere que la mejor alternativa es operar durante las primeras horas del lote utilizando el mayor flujo de calor posible (figura 3-2). Esto se debe principalmente a la necesidad de retirar el agua producida, y que se encuentra acumulada en el reactor, lo antes posible, con el objetivo de reducir las limitaciones del equilibrio químico y promover el avance de las reacciones. Adicionalmente, se evidencia el efecto del factor de peso en cada uno de los objetivos de la optimización, por ejemplo, cuando la solución corresponde a la minimización del tiempo de operación exclusivamente, el resultado indica que se debe operar durante todo el

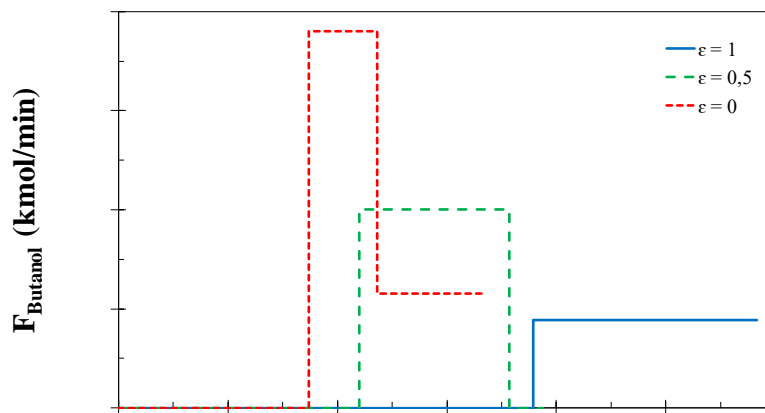
horizonte de tiempo con la máxima capacidad de calentamiento disponible, esto se fundamenta en que una vez alcanzado el punto de ebullición de la mezcla, el flujo de la corriente de vapor generada en el reactor es directamente proporcional a la carga de calor suministrada. Por lo tanto, en el caso tomado como ejemplo ($\varepsilon = 0$), lo que se busca es retirar el agua con la mayor velocidad posible (durante todo el tiempo de procesamiento) sin tener en cuenta el gasto energético que esto implica.

Los perfiles de las adiciones de butanol (literales b) representan la respuesta a dos necesidades fundamentales del proceso: mantener exceso de los reactivos (butanol en este caso), para sopesar las limitaciones del equilibrio presentes en el sistema reactivo; y regular la temperatura del reactor, para prevenir la descomposición de las especies críticas.



Tiempo (h)

(a)



Tiempo (h)

(b)

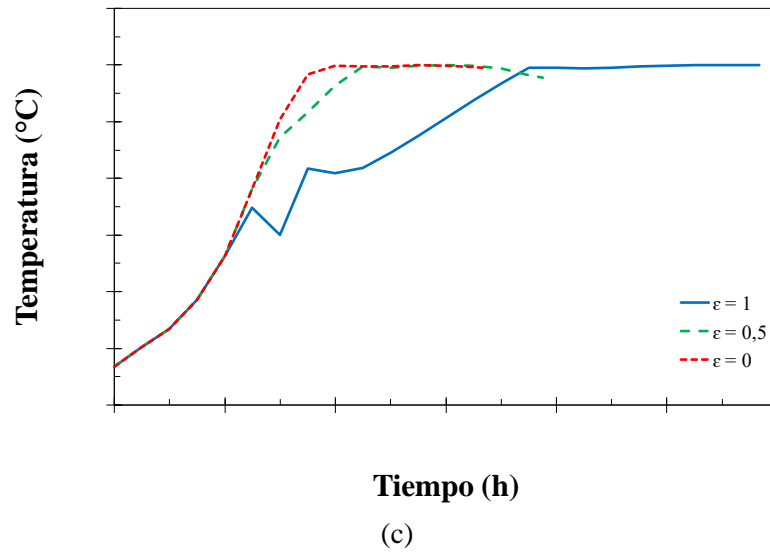
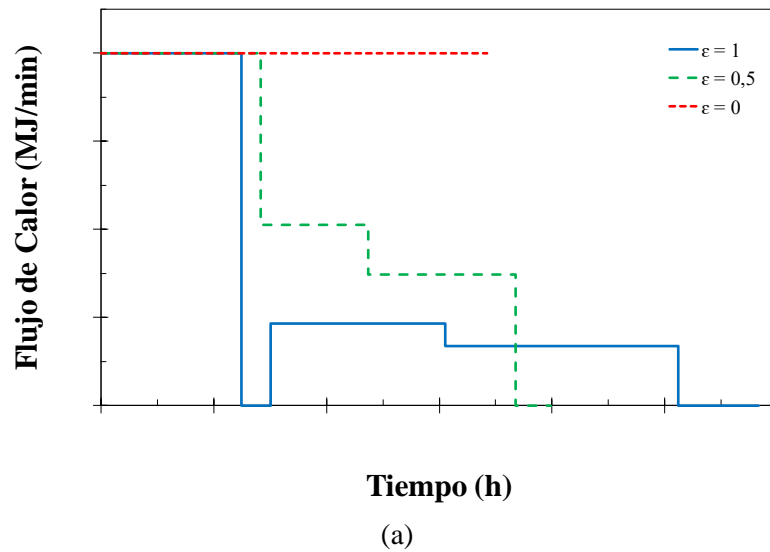


Figura 3-3: Perfiles de flujo de calor (a), de flujo de butanol (b) y de temperatura (c) para una relación de alimentación butanol:ácido 4:1

En general, se observa una relación directa entre las dos variables de control. Los resultados indican que en los casos en donde se utilizó la mayor carga de calor, también fue necesario adicionar cantidades de butanol más grandes. Lo anterior, se debe primordialmente a que suministrando flujos de calor más elevados ($\epsilon = 0$), no sólo aumenta la velocidad en la remoción de agua, sino también la cantidad de alcohol evaporada, y por lo tanto, la que debe reponerse al reactor.



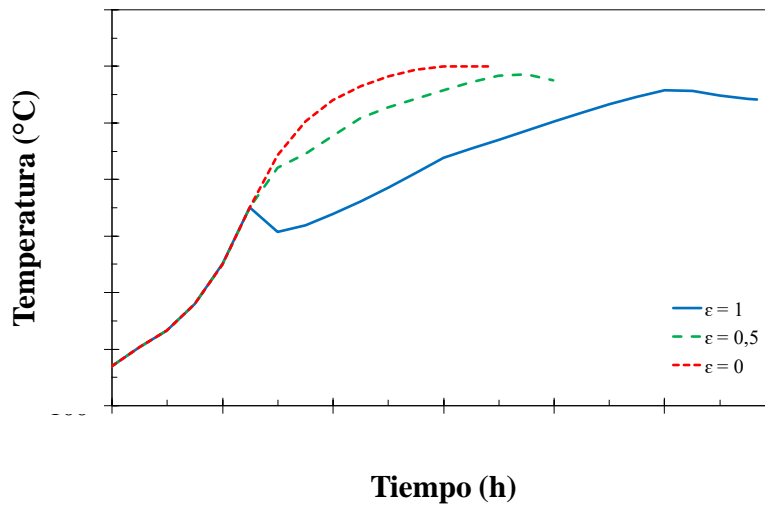
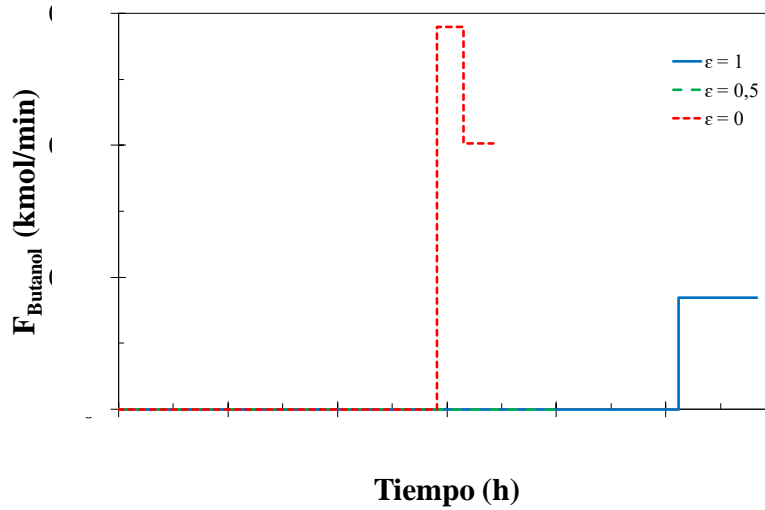


Figura 3-4: Perfiles de flujo de calor (a), de flujo de butanol (b) y de temperatura (c) para una relación de alimentación butanol:ácido 4,5:1

Los resultados obtenidos para el perfil de temperatura en el reactor (literales c), indican que cuando se privilegia la reducción del tiempo de operación, la temperatura tiende a aumentar hasta alcanzar el valor máximo permitido lo antes posible, para después continuar operando de modo aproximadamente isotérmico. Este comportamiento, es debido a que cada una de las etapas que involucra la reacción de esterificación del ácido cítrico es más demandante en términos energéticos con respecto a la anterior [18], por lo que la formación de TBC, que es el producto del último paso de la reacción (tiene la energía de activación más alta), se favorece con el aumento de la temperatura.

Como se mencionó previamente, el perfil de temperatura en el reactor corresponde a la temperatura de ebullición de la mezcla en cada instante de tiempo, el cual a una presión dada, se encuentra definido por la concentración de la mezcla reactiva. En este sentido, se puede identificar la relación de la temperatura con las dos variables de control, puesto que la velocidad de remoción del agua, que es el componente más volátil del sistema, es directamente proporcional a la tasa de aumento de la temperatura en el reactor. Mientras que las adiciones de butanol, corresponden, no solamente a la necesidad de reponer la cantidad perdida por evaporación, sino también, a la regulación de la temperatura, por medio de la composición de la mezcla.

En la figura 3-5 se presentan los frentes de Pareto obtenidos resolviendo el problema de optimización multiobjetivo, para la minimización del consumo de energía y el tiempo de procesamiento por lote de producción de TBC. Allí se evidencia el carácter contradictorio de los objetivos planteados, es decir, que la mejora de uno de ellos, implica el detrimento del otro. Estos resultados indican que los mejores conjuntos de soluciones se obtienen cuando se utiliza una relación de alimentación 3,5:1 ó 4:1 butanol:ácido cítrico, e incluso, se observa que en la mayoría de los puntos óptimos, los resultados son semejantes cuando se emplea alguna de estas dos condiciones de alimentación.

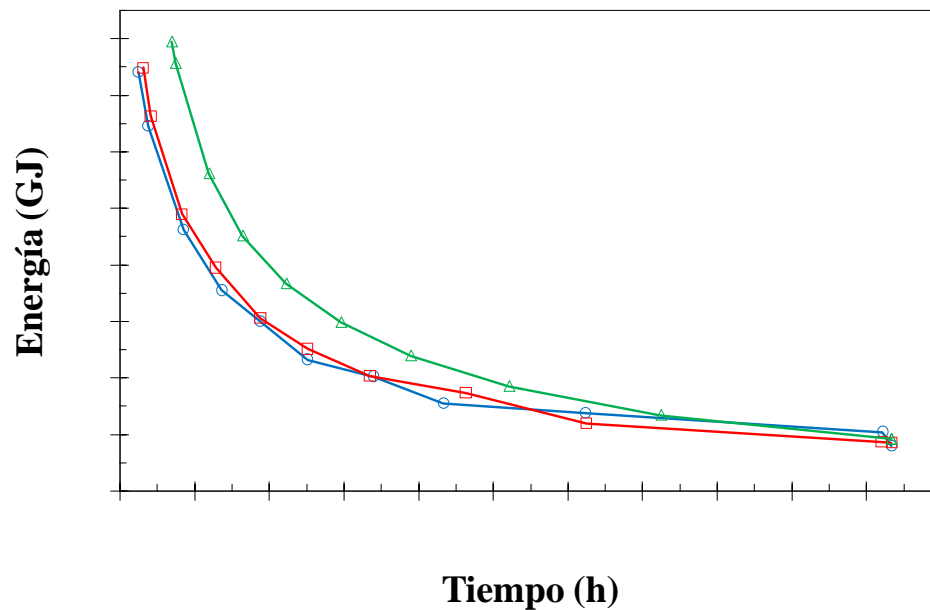
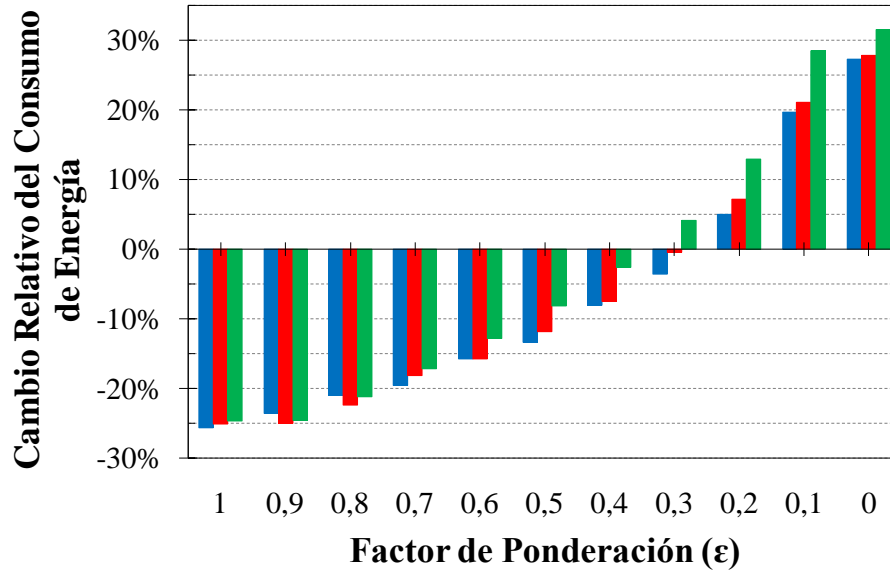
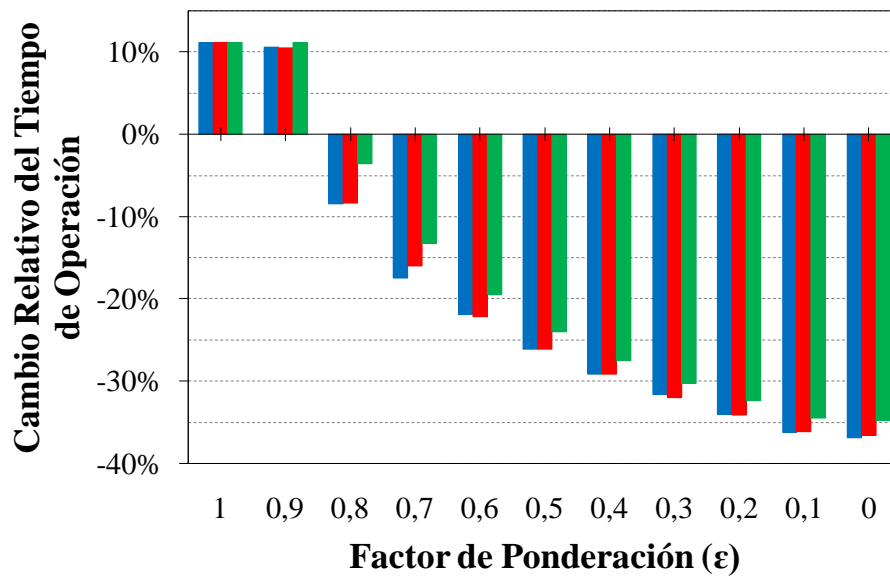


Figura 3-5: Frentes de Pareto para diferentes relaciones de alimentación butanol:ácido.

(○) 3,5:1 ; (□) 4:1 ; (△) 4,5:1



(a)



(b)

Figura 3-6: Cambio relativo de los objetivos de optimización, para diferentes relaciones de alimentación butanol:ácido (■) 3,5:1 ; (■) 4:1 ; (■) 4,5:1

Los resultados que se presentan en la figura 3-6 se obtuvieron utilizando los puntos óptimos del frente de Pareto (figura 3-5) y tomando como referencia para la comparación un lote típico de producción. El factor de ponderación $\epsilon = 1$ y $\epsilon = 0$ corresponden, en su orden, a la solución del problema de optimización cuando se realiza la minimización del consumo de energía y del tiempo de procesamiento de forma individual. Uno de los aspectos más importantes que se pueden apreciar

en la figura 3-6, consiste en la identificación de un rango para el factor de peso ($0,3 < \varepsilon < 0,8$), en donde se puede obtener potencialmente una mejora de los dos objetivos de manera simultánea. Si bien, desde el punto de vista matemático todas las soluciones son igualmente óptimas, y generalmente la selección de la mejor alternativa se realiza con base en la experiencia y el conocimiento del proceso particular, los resultados que se muestran en la figura 3-6 podrían ser considerados una herramienta de ayuda en este proceso de decisión. En este caso se logró reducir la cantidad de soluciones posibles, acotando el intervalo del factor de peso dentro de un rango en el que se obtenga beneficio para los dos objetivos de forma conjunta.

A manera de resumen, en este capítulo se realizó la optimización dinámica del proceso de producción de TBC con el objetivo de reducir el consumo de energía y el tiempo de operación simultáneamente (optimización multiobjetivo) utilizando el método de ponderación de objetivos. Se identificó el efecto de la relación de alimentación butanol:ácido y la influencia del perfil de calentamiento y las adiciones de butanol en el tiempo y requerimiento energético del proceso. Adicionalmente, se encontró un rango para el factor de peso ($0,3 < \varepsilon < 0,8$), en donde se pueden obtener simultáneamente reducciones en el consumo de energía y el tiempo de operación con respecto a un lote de producción típico de Sucroal S.A. Por otra parte, si se optimizaran de manera independiente ($\varepsilon=0$ o $\varepsilon=1$), se logra una reducción del 35% en el tiempo de procesamiento y 25% en el consumo de energía, sin embargo, estos escenarios tienen como desventaja que la minimización de uno de los criterios representa el detrimento del otro. En general, los resultados muestran que el mejor conjunto de soluciones (frente de Pareto) se obtiene cuando se utiliza una relación de alimentación 3,5:1 butanol:ácido cítrico, y que las adiciones de butanol, no son solo una respuesta ante la necesidad de recuperar el alcohol perdido por evaporación, sino también una herramienta que emplea el proceso para regular la temperatura en el reactor.

4. Capítulo 4: Purificación

Una vez finalizada la etapa de reacción en el proceso de producción de tributil citrato (TBC), el exceso de butanol que se utilizó para disolver el ácido cítrico y para reducir las limitaciones del equilibrio químico que involucra el proceso, se debe retirar y recuperar por evaporación. Sin embargo, la inestabilidad térmica del ácido cítrico y demás especies cítricas [37,38] representa una gran dificultad en el proceso de purificación, debido a que al ser sometidos a altas temperaturas durante largos tiempos de operación, el ácido cítrico y sus ésteres se oxidan y descomponen, generando color y olor indeseable en el producto. Lo anterior, implica que se deba emplear un tratamiento adicional con carbón activado para alcanzar las especificaciones que demanda el mercado.

Teniendo en cuenta la problemática en la purificación del TBC, en este capítulo se presenta una revisión de las principales tecnologías de evaporación, sus características y aplicaciones, con el objetivo de identificar y evaluar una alternativa de procesamiento que permita la concentración del producto sin afectar sus características organolépticas (color y olor).

4.1 Evaporación

La evaporación es una operación cuyo objetivo es concentrar una solución por medio de la vaporización de alguno(s) de sus componentes. Usualmente el producto deseado hace parte de la solución concentrada, mientras que el vapor removido es considerado un sub-producto de la operación. Sin embargo, si es requerido, este vapor se condensa y recupera para recircularlo al proceso [39].

Los evaporadores son básicamente intercambiadores de calor, donde se da la vaporización del solvente por medio de la adición de energía térmica a través de una superficie de transferencia de

calor. A continuación se enuncian algunos criterios para el diseño y operación de este tipo de unidades [39,40].

- Transferencia de calor: Es el factor más importante en el diseño de un evaporador debido a que el área de transferencia está asociada al costo del equipo, además constituye un factor determinante en la selección del tipo de evaporador. Por lo tanto, el diseño del equipo se basa en conseguir la mayor transferencia de energía a la solución, utilizando la menor área posible.
- Separación vapor-líquido: En ocasiones, algunas pequeñas cantidades de líquido son arrastradas por el vapor que está siendo retirado. Esto implica pérdida del producto y por lo tanto disminución en el rendimiento del proceso. Por esta razón, el diseño del evaporador debe reducir al máximo posible el arrastre de líquido.
- Eficiencia energética: Un evaporador se debe diseñar para hacer el mejor uso de la energía disponible. Por ejemplo, una manera de calificar el rendimiento de un equipo en términos del consumo de energía, es cuantificando la cantidad de vapor removido con respecto a la cantidad de fluido de calentamiento empleado. Una de las maneras de reducir el consumo energético de la evaporación es la utilización de la solución concentrada o del vapor generado en la operación, para pre-calentar al corriente del alimento.

Debido a la gran variedad de tecnologías de evaporación disponibles, se hace necesario realizar la elección del sistema más adecuado teniendo en cuenta los requerimientos particulares del producto, y las características y propiedades de la mezcla que se desea procesar. Estos elementos influyen directamente sobre la selección del tipo de equipo, su material, el diseño mecánico, entre otras. Algunas de las propiedades más importantes del líquido que se deben considerar a la hora de seleccionar una tecnología de evaporación son [39,41]:

- Formación de espuma: Algunas sustancias tienden a formar espuma durante la evaporación, y si bien dicha espuma puede ser retirada junto con el vapor del sistema, esto produce arrastre del líquido. Por lo tanto, cuando se trabaja con este tipo de compuestos puede ser necesario incluir agentes anti-espumantes, o utilizar algún método mecánico para suprimir la formación de espuma.
- Concentración: De acuerdo con su concentración, algunas propiedades de la solución pueden cambiar como es el caso de la viscosidad y el punto de ebullición. Incluso se puede

alcanzar el punto de saturación de la mezcla, dando inicio a la formación de cristales, los cuales se deben retirar para evitar el ensuciamiento de la superficie de transferencia de calor.

- *Sensibilidad a la temperatura:* Muchos productos químicos, alimenticios o farmacéuticos se pueden degradar al ser sometidos a temperaturas moderadas durante periodos de tiempo relativamente largos. Por esta razón, cuando se procesan este tipo de sustancias, se deben emplear equipos que regulen la relación temperatura/tiempo de manera que no se afecten negativamente las características del producto. Esto se puede realizar mediante una combinación de diferentes estrategias, como por ejemplo, minimizando el volumen de líquido en el evaporador, disminuyendo el tiempo de residencia del proceso, o reduciendo la temperatura de ebullición de la solución operando a presiones reducidas [41].

Otras de las características que se deben considerar en el diseño y selección de un sistema de evaporación están relacionadas con la toxicidad, corrosividad, posibles riesgos de explosión, capacidad calorífica y la presencia de sólidos en el alimento, entre otras.

4.2 Tipos de Evaporadores

En general, los sistemas de evaporación se clasifican de acuerdo con la forma de contacto que existe entre el medio de calentamiento y el líquido que se desea concentrar de la siguiente manera.

- Medio de calentamiento separado del líquido por medio de superficies tubulares.
- Medio de calentamiento confinado en chaquetas, paredes dobles, placas, etc.
- Medio de calentamiento en contacto directo con el líquido.

4.2.1 Tanques enchaquetados

Este tipo de equipos se utilizan principalmente en procesos por lotes, cuando el producto es muy viscoso, o cuando se requiere mantener un buen mezclado. Estos operan removiendo el vapor de solvente por medio de calentamiento, hasta alcanzar la concentración deseada en la solución.

Los tanques enchaquetados no son muy adecuados para la purificación de productos que son sensibles a la temperatura debido a que usualmente se requieren tiempos de residencia prolongados, los coeficientes de transferencia de calor son bajos y a que el área de transferencia de calor es pequeña en relación al volumen ocupado por la mezcla. Una alternativa para mejorar los coeficientes

de transferencia y reducir el ensuciamiento en estos equipos puede ser la implementación de un agitador dentro del tanque [41].

4.2.2 Evaporador de tubos horizontales

Estos evaporadores están conformados por una coraza y un arreglo horizontal de tubos, en donde el medio de calentamiento fluye por los tubos, los cuales se encuentran sumergidos en la solución que se debe procesar. Este tipo de tecnología presenta algunas limitaciones cuando se trabaja con líquidos altamente viscosos, que tienden a formar espuma, o que se depositan sobre la superficie de transferencia por efecto del cambio de temperatura [39,41].

Una modificación de los evaporadores de tubos horizontales, es el equipo de película en spray que se muestra en la figura 4-1. En este tipo de unidades el líquido se mantiene en recirculación y se rocía sobre los tubos que contienen el fluido de calentamiento. Se utiliza principalmente para la evaporación de agua de mar [42].

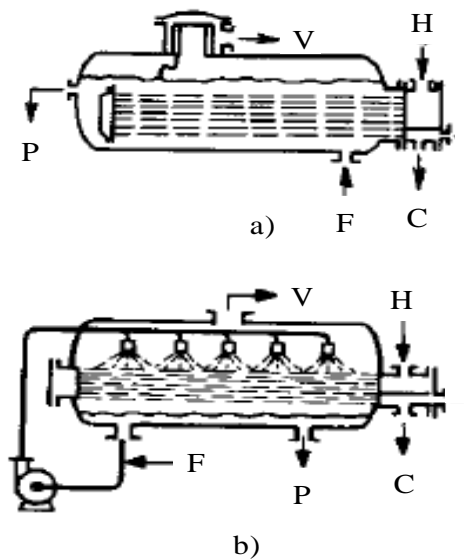


Figura 4-1: Evaporadores de tubos horizontales a) tipo rehervidor b) película en spray. (F) alimento, (P) producto, (V) vapor, (H) vapor de calentamiento, (C) condensado. Tomado de [42].

4.2.3 Evaporadores de circulación forzada

El uso de una bomba para asegurar la circulación de la solución, más allá de la superficie de calentamiento en los evaporadores de circulación forzada, hace posible independizar los fenómenos de transferencia de calor y vaporización [39,42].

Las principales ventajas que ofrecen este tipo de sistemas están asociadas a la reducción del ensuciamiento y a la obtención de coeficientes de transferencia de calor elevados, los cuales se pueden mejorar al permitir la vaporización del líquido en los tubos (figura 4-2 (a)). Sin embargo, esto ocasiona un aumento de la posibilidad de ensuciamiento del equipo. Por esta razón, la mayoría de los evaporadores de éste tipo, están diseñados de manera que la vaporización no ocurra en los tubos (tubo sumergido figura 4-2 (b,c)). En este caso, el elemento de calentamiento se ubica por debajo del nivel del líquido, de manera que la cabeza de presión hidrostática evita la vaporización en los tubos [42].

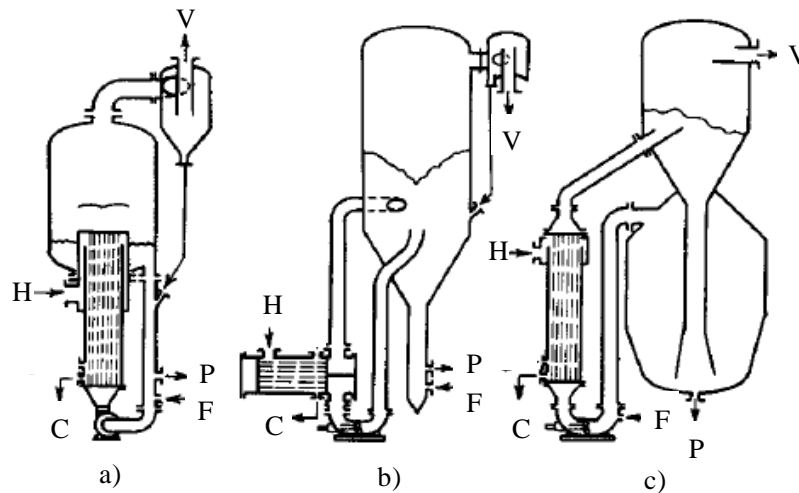


Figura 4-2: Evaporadores de circulación forzada, b-c) evaporador de tubo sumergido. (F) alimento, (P) producto, (V) vapor, (H) vapor de calentamiento, (C) condensado. Tomado de [42].

Aunque los sistemas de circulación forzada son generalmente más costosos que los de circulación natural, son los equipos preferidos cuando la corriente de alimento contiene sólidos o cuando se utilizan en procesos de cristalización. Algunas aplicaciones de los evaporadores de circulación forzada son la purificación de sulfato de sodio, urea, cloruro de sodio, sulfato de amonio, cloruro de magnesio y ácido cítrico [41].

4.2.4 Evaporador de tubos verticales cortos

Este tipo de equipos se utiliza cuando hay grandes diferencias de temperatura entre la solución y el fluido calefactor. En este caso, se logran altos coeficientes de transferencia cuando el nivel del líquido cubre aproximadamente la mitad de la altura de los tubos. Sin embargo, si hay reducción en el nivel de líquido y no se humedecen adecuadamente las paredes de los tubos, hay tendencia al ensuciamiento y pérdida de capacidad del equipo. Por esta razón, cuando se trabaja con soluciones que pueden formar depósitos por efecto de la temperatura, se debe operar con un nivel de líquido que cubra por completo los tubos. Actualmente, la principal aplicación de los evaporadores de tubos verticales cortos (figura 4-3) es en la evaporación del jugo de la caña de azúcar [42].

Las principales desventajas que poseen este tipo de evaporadores son los bajos coeficientes de transferencia que se obtienen cuando se opera con pequeñas diferencias de temperatura o con líquidos viscosos.

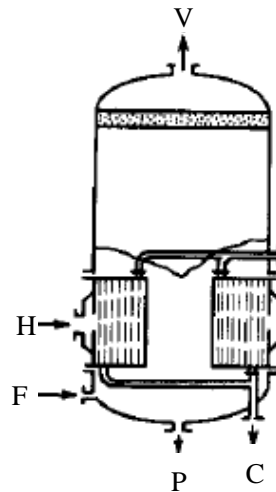


Figura 4-3: Evaporador de tubos verticales cortos. (F) alimento, (P) producto, (V) vapor, (H) vapor de calentamiento, (C) condensado. Tomado de [42].

4.2.5 Evaporador de tubos verticales largos

Son el sistema de evaporación más comúnmente utilizado debido a que es el tipo de evaporador más barato por unidad de capacidad [42]. Los evaporadores de tubos verticales largos (figura 4-4) son básicamente un intercambiador de tubos y coraza acoplado a un separador vapor-líquido. En ellos, la mezcla diluida entra por la parte inferior y fluye de forma ascendente a través de los tubos, mientras que el fluido de calentamiento se encuentra del lado de la coraza. Las principales ventajas

que poseen este tipo de evaporadores son la capacidad para manipular líquidos con tendencia a formar espuma y los elevados coeficientes de transferencia [41,42].

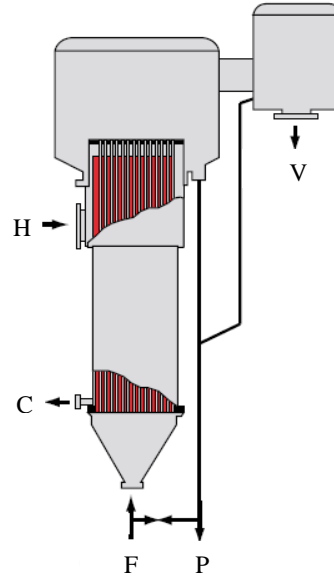


Figura 4-4: Evaporador de tubos verticales largos. (F) alimento, (P) producto, (V) vapor, (H) vapor de calentamiento, (C) condensado. Tomado de [41].

4.2.6 Evaporadores de película

Dentro de los sistemas de evaporación de película existen dos alternativas, los evaporadores de película líquida descendente y los de película agitada. Los equipos de película descendente son una variación de los evaporadores de tubos verticales largos (figura 4-5). En estos equipos, la corriente de alimentación ingresa por la parte superior, en donde el líquido se distribuye en cada uno de los tubos, de manera que fluya como una película por efecto de la gravedad. Este tipo de evaporadores se emplean usualmente en aquellas aplicaciones donde la diferencia de temperatura entre el medio de calentamiento y el líquido es menor a 15°F. Una de las principales características de los evaporadores de película descendente es que combinan la capacidad de operar con elevados coeficientes de transferencia (aun con pequeñas diferencias de temperatura) y cortos tiempos de residencia. Esto los convierte en los sistemas más adecuados para el procesamiento de productos sensibles a la temperatura [39–42].

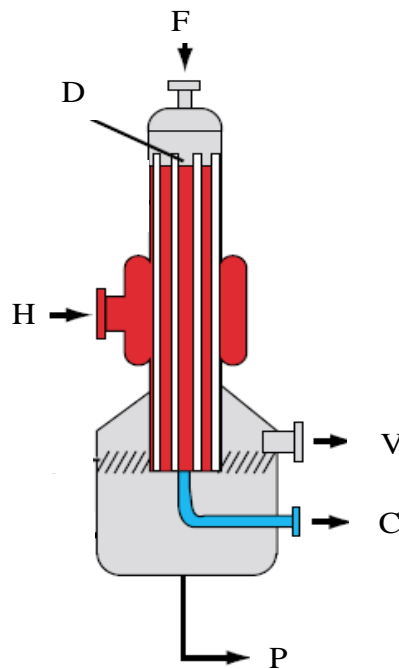


Figura 4-5: Evaporador de película fina descendente. (F) alimento, (D) distribuidor de líquido, (P) producto, (V) vapor, (H) vapor de calentamiento, (C) condensado. Tomado de [41].

Por su parte, los evaporadores de película agitada, normalmente operan en condiciones de vacío para maximizar el diferencial de temperatura entre el medio de calentamiento y la mezcla. Además, esto permite mantener el producto en un nivel de temperatura que no deteriore sus características. La mayoría de los evaporadores de película agitada son de tipo vertical en donde el alimento ingresa por la parte superior y es distribuido en forma de espiral sobre la pared por el rotor (figura 4-6). Los componentes volátiles evaporados pueden fluir tanto en contra-corriente como en paralelo con el alimento para su posterior condensación. Por su parte, el componente no-volátil se obtiene por el fondo del equipo [41,42].

Debido al corto tiempo de residencia requerido y los elevados coeficientes de transferencia de calor generados por la turbulencia impartida por el rotor, los evaporadores de película agitada se emplean frecuentemente en la purificación de sustancias químicas sensibles a la temperatura y para la concentración de productos en la industria farmacéutica y de alimentos.

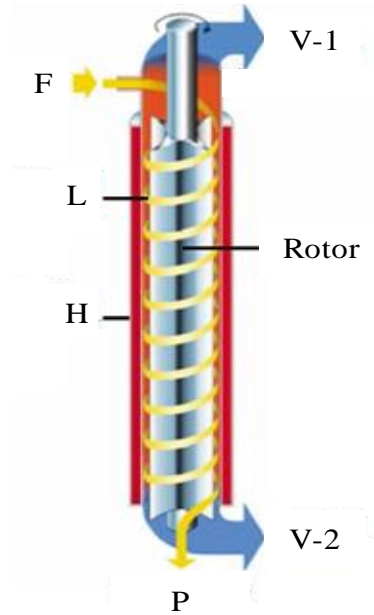


Figura 4-6: Esquema de un evaporador de película agitada. (F) alimento, (P) producto, (L) flujo de líquido en espiral, (V-1) vapor en contra-corriente, (V-2) vapor en paralelo, (H) vapor de calentamiento. Tomado de [41].

Además de permitir procesar productos termosensibles, y la posibilidad de concentrar líquidos viscosos y/o con tendencia a formar espuma, los evaporadores de película fina poseen un amplio rango de flexibilidad de procesamiento. Esto permite que este tipo de unidades se pueda utilizar para la purificación de diferentes productos modificando las condiciones de operación [41].

4.3 Purificación de tributil citrato

El proceso de purificación del tributil citrato (TBC) implementado por Sucroal S.A. es una evaporación por lotes, que se lleva a cabo en un tanque enchaquetado. En este se utiliza vapor como medio de calentamiento, además de vacío con el objetivo de reducir la temperatura de ebullición de la mezcla. Sin embargo, como se señaló previamente, este tipo de sistemas de evaporación no es adecuado para la purificación de productos que presentan inestabilidad térmica como el ácido cítrico y sus ésteres [37,38]. En general, los citratos sufren oxidación y descomposición térmica generando color y olor indeseables cuando son sometidos a altas temperaturas ($>130^{\circ}\text{C}$) durante tiempos prolongados (6-8 horas en el proceso actual). Por esta razón, en el proceso industrial actualmente

implementado, una vez terminada la remoción del butanol, se requiere un tratamiento con carbón activado con el objetivo de ajustar el producto a las especificaciones del mercado.

Considerando la revisión previa sobre las diferentes tecnologías de evaporación, se identificó que los sistemas de evaporación en película agitada son comúnmente utilizados para la purificación de sustancias orgánicas poco volátiles y sensibles a la temperatura como es el caso del TBC [43]. Por lo anterior, esta tecnología se presenta como la mejor alternativa de procesamiento con el objetivo de evitar la degradación térmica del producto. Sin embargo, además del mayor costo que implican los sistemas de evaporación en película en comparación con otras tecnologías, la evaluación de la factibilidad de este tipo de equipos para una aplicación particular requiere de ensayos experimentales [44,45]. Por lo tanto, a continuación se propone una metodología experimental, que permita, no solo establecer la factibilidad técnica del sistema de evaporación en película agitada, sino también estimar las condiciones de operación necesarias para alcanzar las especificaciones demandadas para el TBC. Según los reportes del fabricante se requiere una pureza $\geq 98\%$ y un color ≤ 30 según la escala Pt/Co.

4.4 Propuesta para la purificación de tributil citrato

La metodología propuesta para la evaluación de un sistema de evaporación de película agitada para la purificación de TBC consta de tres etapas: evaluación de la evaporación en película estática, evaporación en escala de laboratorio y evaluación en planta piloto. Con esta aproximación experimental se busca conocer el comportamiento del fluido al ser sometido a diferentes condiciones (temperatura, tiempo de residencia, espesor de película) y escalas (laboratorio y piloto). Con los ensayos se busca establecer la viabilidad del proceso y las condiciones de operación que se deben utilizar en la concentración del producto.

La mezcla utilizada para todos los ensayos que se describen a continuación se obtuvo directamente del proceso industrial desarrollado por Sucroal S.A. Dicha mezcla, compuesta principalmente por TBC y butanol (con algunas trazas de dibutil citrato) corresponde al producto obtenido al final de la etapa de reacción.

Teniendo en cuenta la diferencia de volatilidad entre el TBC y el butanol, el método de análisis para determinar la cantidad de alcohol presente en las soluciones de trabajo fue la gravimetría. Este se llevó a cabo en una termo-balanza, donde cada muestra se analizó por duplicado a una temperatura

de 130°C de manera que se garantizara que todo el butanol fuese retirado por evaporación. Además de la concentración, el color es otra de las características requeridas en el producto, por lo tanto, se realizó la caracterización usando la escala de color Pt/Co siguiendo la norma ASTM-D1209 [46].

4.4.1 Perfiles de evaporación en película estática

Los perfiles de evaporación en el tiempo, para una película en condiciones estáticas, se obtuvieron a diferentes temperaturas (100 -120 y 135°C) y espesores de película (1 y 2 mm), bajo una presión de -20 inHg. Los tiempos de residencia analizados fueron 0,5-1-2-3-4 y 5 minutos. Los materiales utilizados para este grupo de experimentos fueron una bandeja de acero inoxidable y un horno de vacío. El procedimiento experimental consistió en cargar la cantidad de mezcla necesaria para generar el espesor de película deseado en una bandeja cuadrada de dimensiones específicas. La bandeja se ubicó en un horno de vacío previamente precalentado a la temperatura del ensayo. Una vez se cargó la muestra, el horno se cerró herméticamente y se sometió a vacío durante el tiempo de residencia seleccionado. El tiempo fue contabilizado desde el momento en que se alcanzó la presión de -20 inHg (aproximadamente 10 segundos después de cerrar el horno). Finalmente, una vez cumplido el tiempo de residencia programado en el ensayo, la bandeja se retiró y se tomó una muestra para su posterior análisis. Los demás puntos, para cada una de las condiciones evaluadas, se obtuvieron repitiendo el mismo procedimiento.

En la figura 4-7 se presentan los resultados para los perfiles de evaporación del TBC en un sistema de película estática. Allí se puede evidenciar el gran efecto que tiene el espesor de película en la efectividad de la evaporación. Por ejemplo, tomando como referencia la temperatura de 135°C, si se utilizara una película de 1mm, podría obtenerse un producto con especificaciones comerciales en un tiempo de residencia de 3 minutos. En contraste, a la misma temperatura pero operando con un espesor de 2mm, el producto tendría alrededor de 8% de butanol para un mismo tiempo de residencia.

Otro aspecto importante a resaltar, está relacionado con la combinación de los efectos de la temperatura de operación y el espesor de película. Como se observa, es posible obtener resultados similares trabajando a 135°C y con un espesor de película de 2mm, que operando a 100°C y un espesor de película de 1mm. Si bien con ninguna de las dos condiciones para los tiempos de evaporación evaluados se obtiene un producto que cumple con las especificaciones comerciales (TBC > 98%), es importante entender que en el diseño del equipo se puede hacer un balance entre el espesor de película y la temperatura de operación, que ayude a minimizar los costos de operación y de capital.

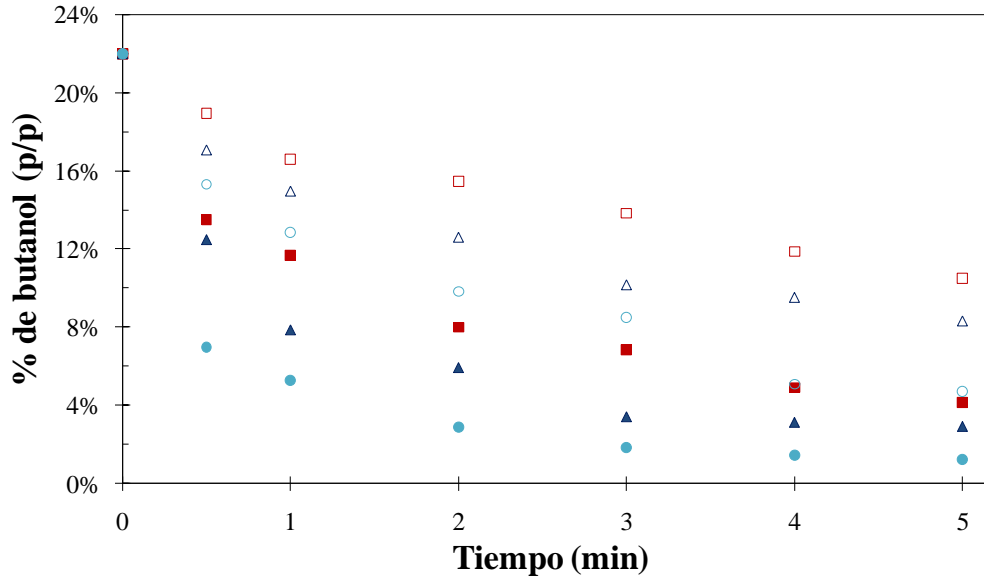


Figura 4-7: Perfiles de evaporación de TBC en un sistema de película estática (□) 100°C-2mm; (■) 100°C -1mm; (▲) 120°C-1mm; (△) 120°C-2mm; (○) 135°C-2mm; (●) 135°C-1mm.

Adicionalmente, en la tabla 4-1 se presentan los resultados de los análisis de color de acuerdo a la escala Pt/Co. En este punto es importante aclarar que solamente se evaluaron las muestras que fueron sometidas a un tiempo de residencia de 5 minutos. Esto indica, que si el producto es capaz de mantener sus características sin sufrir descomposición térmica a estas condiciones, el proceso podría ser implementado con tiempos de residencia menores con la seguridad de que el TBC va a mantener sus características organolépticas dentro de los estándares requeridos.

Tabla 4-1: Condiciones de operación para un lote de producción de TBC.

Color (Pt/Co)	Muestra
5 - 10	100°C - 1mm
5 - 10	100°C - 2mm
5 - 10	120°C - 1mm
5 - 10	120°C - 2mm
11	135°C - 1mm
11	135°C - 2mm

4.4.2 Pruebas a escala laboratorio

Este grupo de experimentos se desarrolló en un destilador molecular de vidrio calentado con manta eléctrica, como el que se describe en la figura 4-8. Allí, el alimento se carga por la parte superior y es distribuido por unas paletas de teflón (acopladas a un rotor), formando una fina película de líquido que desciende por la pared del equipo. Este equipo se diferencia de lo que ocurre en un sistema de evaporación en película agitada industrial, donde el condensador recibe los vapores que salen del evaporador. En el destilador molecular se cuenta con una superficie de condensación ubicada dentro del cuerpo del evaporador y rodeada por las paletas de agitación. Esto ayuda a que la distancia recorrida por el solvente desde la superficie de evaporación hasta la de condensación sea muy corta. Esta distancia es del mismo orden que la que tienen las moléculas en vuelo antes de chocar entre si, por eso el nombre de destilador molecular. Adicionalmente, el equipo cuenta con una bomba de vacío y 4 termocuplas de pared que están instaladas a lo largo del cuerpo de vidrio (20 cm de altura y 2 in de diámetro).

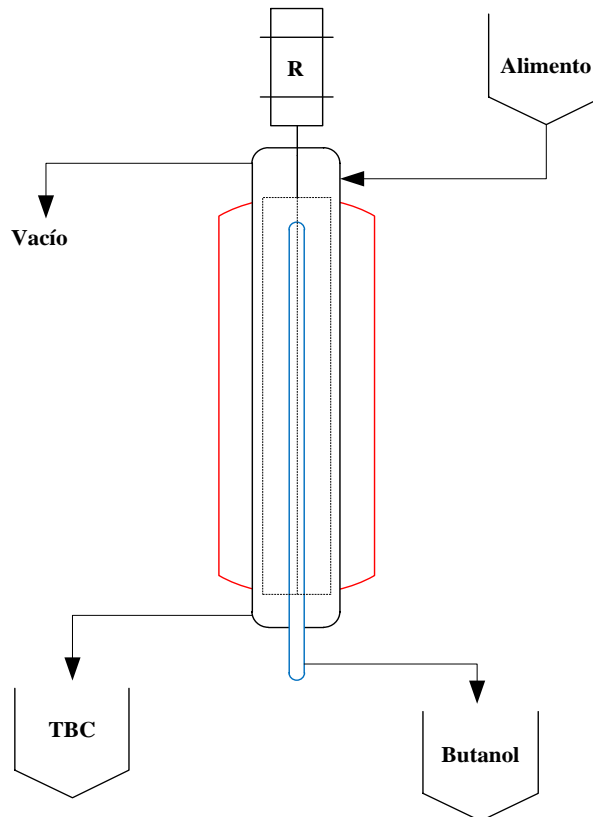


Figura 4-8: Representación esquemática del destilador molecular utilizado en los ensayos de evaporación. (-) Chaqueta de calentamiento; (--) paletas de agitación; (-) superficie de condensación; (R) rotor.

De acuerdo con los resultados de los ensayos de película estática, las temperaturas evaluadas para los ensayos de evaporación en este equipo fueron 100, 110, 120 y 130 °C. Se utilizó un flujo de alimentación de 25 mL/min en procesos por lotes, haciendo varios pasos de la solución a través del equipo. Para esto, el producto (TBC concentrado) obtenido en un primer paso de evaporación, se utilizó como alimento del siguiente paso con el objetivo de simular un equipo de mayor longitud. Este procedimiento se realizó 4 veces, de modo que se obtuvieron resultados (concentración de butanol y color) que simulan la operación en un destilador molecular de 20, 40, 60 y 80 cm de longitud para cada temperatura. Al igual que para los ensayos de perfiles de evaporación en película estática, la mezcla original que se utilizó tenía una concentración 22% (p/p) de butanol. Todos los ensayos se realizaron con una presión de vacío de 19 inHg.

Previo a los ensayos de evaporación en el destilador molecular, se realizaron pruebas para determinar la velocidad lineal del fluido con el fin de calcular posteriormente un espesor de película aproximado de acuerdo al flujo de alimentación. Estas pruebas consistieron en dejar deslizar de forma vertical una gota de fluido sobre una placa de metal, y de este modo, medir la distancia recorrida con respecto al tiempo, obteniendo como resultado una velocidad promedio de 1,5 cm/s. Teniendo en cuenta el flujo de alimentación, la geometría del equipo y la velocidad lineal del fluido, se obtuvo un estimado del espesor de la película de líquido. Este se calcula como,

$$\phi = \frac{A_T}{\pi D} \quad (54)$$

$$A_T = \frac{q}{v} \quad (55)$$

En donde, ϕ corresponde al espesor de la película de líquido, A_T es el área transversal de flujo, D es el diámetro del equipo, q es el flujo volumétrico y v la velocidad lineal. De acuerdo con la geometría del equipo ($D=2$ in) y el flujo de alimentación utilizado en los ensayos ($q=25$ mL/min), y aplicando las ecuaciones 54 y 55, se obtuvo que el espesor de película en operación para el destilador molecular fue de aproximadamente 0,17 mm.

Adicionalmente, el tiempo de residencia (t_r) del líquido en un equipo de altura (L) se puede calcular como:

$$t_r = \frac{\phi \pi D L}{q} \quad (56)$$

Por lo anterior, en un equipo con las dimensiones del destilador molecular ($L=20$ cm), y con un flujo de alimentación de 25mL/min, el tiempo de residencia es de 13 segundos.

En la tabla 4-2 se presentan los resultados de las pruebas que se realizaron en el destilador molecular para la purificación de TBC. Estos indican, que a todas las temperaturas evaluadas, excepto a 110°C fue posible alcanzar la pureza deseada (butanol $\leq 2\%$) manteniendo el producto dentro de los estándares de color requeridos. Los mejores resultados en términos de tiempo de residencia o altura del equipo se alcanzaron operando a una temperatura de 130°C, puesto que en estas condiciones se obtuvo un producto con 0,5% de butanol en un equipo con 40 cm de altura ($t_r= 26$ segundos). Otra característica interesante de los resultados está relacionada con la afectación del color del producto por efecto de la temperatura. Si bien el aumento de la temperatura de operación permite obtener un producto con la concentración deseada más rápidamente (equipo de menor altura), esto tiene un impacto negativo en su color.

Tabla 4-2: Resultados obtenidos en los ensayos de evaporación en película agitada a escala laboratorio.

Temperatura	Altura (cm)	% de butanol (p/p)	Color (Pt/Co)
100°C	20	12,9	8
	40	2,8	8
	60	1,5	10
	80	1,2	25
110°C	20	8,4	9
	40	2,5	25
	60	0,9	35
	80	0,8	35
120°C	20	7,4	20
	40	1,5	25
	60	0,8	35
	80	0,7	35
130°C	20	2,1	20
	40	0,5	25
	60	0,4	35
	80	0,4	40

Adicionalmente, estos resultados coinciden con los obtenidos en los perfiles de evaporación en película estática, y se observó que operando con espesores de película más pequeños, aumenta la velocidad de remoción de butanol y la eficiencia del proceso.

4.4.3 Pruebas a escala piloto

El equipo utilizado para la purificación de TBC a escala piloto (figura 4-9) está compuesto por un pre-calentador para el alimento, el cuerpo del evaporador acoplado a un rotor, un condensador, tanques para recolección del producto, tanque de recolección de impurezas y una bomba de vacío. El medio de calentamiento del equipo es vapor vivo, mientras que el fluido de enfriamiento para el condensador es agua. El cuerpo del evaporador tiene 1 m de altura y 3 in de diámetro.

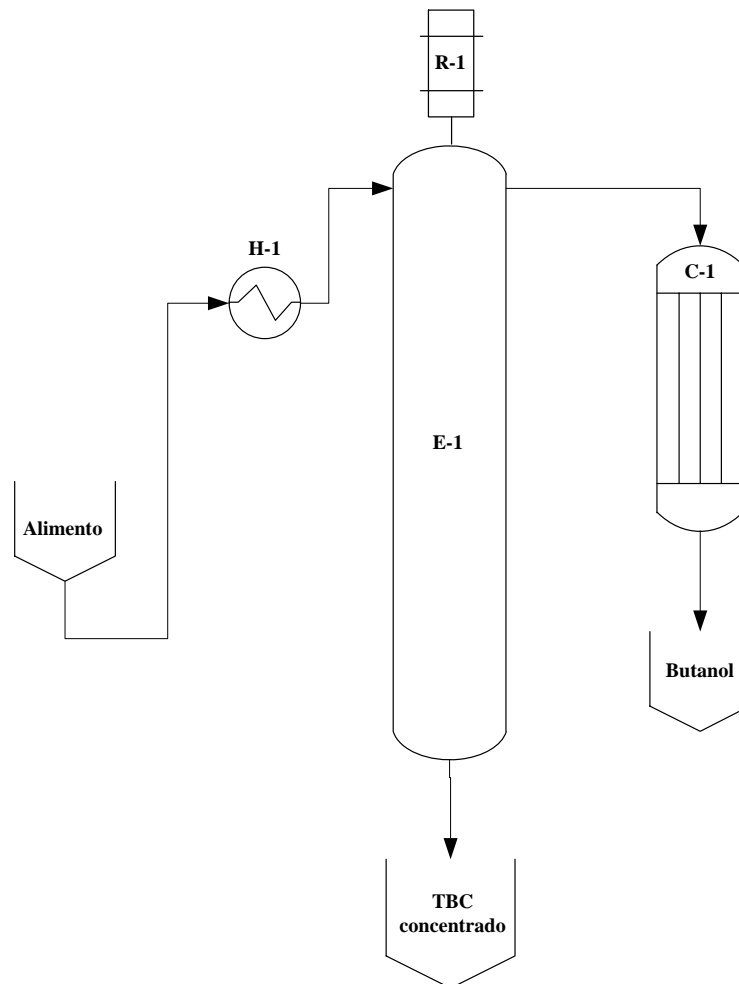


Figura 4-9: Representación esquemática del equipo piloto para evaporación en película agitada.
(E-1) evaporador; (C-1) condensador; (H-1) pre-calentador y (R-1) rotor.

Se realizaron ensayos a diferentes condiciones de operación (temperaturas y tiempos de residencia) en procesos por lotes con el objetivo de evaluar el desempeño en términos de pureza y color del producto. Los flujos de alimentación evaluados fueron 180 y 300 mL/min, mientras que las presiones de vapor empleadas fueron 20 y 30 psi. Estas presiones, a las condiciones de Bogotá corresponden a temperaturas de 122 y 131°C respectivamente. Además, al igual que en el equipo de laboratorio, se hicieron pruebas simulando un equipo de longitud mayor. Para esto, se tomó el producto de fondos de un primer paso por el equipo, como el alimento del siguiente lote a procesar. Esto permitió evaluar el desempeño de la operación que se obtendría con un equipo de 2 m de longitud. Todos los ensayos se realizaron a una presión de vacío de 15 inHg, y la concentración de butanol en el producto de cada uno de los lotes fue determinada gravimétricamente al igual que en los ensayos previos.

A continuación se presentan las condiciones y los resultados para los cuatro lotes procesados en el equipo piloto de evaporación en película agitada.

- **Lotes 1 y 2:** Para este caso el flujo de alimentación fue de 180 mL/min con una temperatura de vapor de 122°C (lote 1) y 131°C (lote 2). Resolviendo las ecuaciones 54-56, el espesor de película aproximado que se utilizó para el procesamiento de estos lotes fue de 0,84 mm, mientras que el tiempo de residencia corresponde a 67 segundos por cada 100 cm de altura.

Tabla 4-3: Resultados del proceso de evaporación en película agitada a escala piloto para los lotes 1 (122°C) y 2 (131°C).

Temperatura (°C)	Longitud (m)	% de butanol (p/p)	Color (Pt/Co)
122	1	13,8%	20-25
	2	8,9%	30-40
131	1	9,2%	25-30
	2	6,3%	40-50

- **Lotes 3 y 4:** Para este caso el flujo de alimentación fue de 300 mL/min con una temperatura de vapor de 122°C (lote 3) y 131°C (lote 4). Resolviendo las ecuaciones 54-56, el espesor

de película aproximado que se utilizó para el procesamiento de estos lotes fue de 1,4 mm, mientras que el tiempo de residencia corresponde a 67 segundos por cada 100 cm de altura.

Tabla 4-4: Resultados del proceso de evaporación en película agitada a escala piloto para los lotes 3 (122°C) y 4 (131°C).

Temperatura (°C)	Longitud (m)	% de butanol (p/p)	Color (Pt/Co)
122	1	12,7%	20-25
	2	9,9%	30-40
131	1	10,1%	25-30
	2	6,8%	40-50

Los resultados de las pruebas en el sistema de evaporación en película a escala piloto permitieron complementar y corroborar las observaciones a menor escala. Las variables de operación que más influyen la velocidad de evaporación y la estabilidad térmica del producto son la temperatura del medio de calentamiento, el espesor de película, el tiempo de residencia y la presión de vacío. Los resultados obtenidos de estos ensayos confirman que las mejores condiciones de operación se dan a temperaturas por debajo de 120°C y espesores de película menores a 2mm. Si bien la velocidad de evaporación en estas condiciones es más lenta que al aumentar la temperatura, trabajar a menores temperaturas permite garantizar la estabilidad del producto final.

5. Conclusiones

5.1 Conclusiones

Este trabajo fue desarrollado en respuesta a la necesidad de ampliar el conocimiento sobre el proceso de producción del tributil citrato, en particular con el objetivo de mejorar las condiciones de operación del proceso industrial implementado por Sucroal S.A. El estudio de la operación permitió identificar que el alto consumo de energía y materiales utilizado en la actualidad está relacionado principalmente con la necesidad de retirar el sub-producto del proceso (agua). Lo anterior, manteniendo un exceso de butanol para reducir las limitaciones del equilibrio químico y favorecer la formación del tributil citrato.

Para tener un mejor entendimiento del comportamiento del proceso en el tiempo se construyó un modelo matemático en estado dinámico, que es capaz de reproducir adecuadamente el desempeño de la operación industrial. El modelo está compuesto por un sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas en las que se encuentran incluidos los balances de materia y energía, así como las relaciones cinéticas y termodinámicas que gobiernan el sistema. La verificación del modelo se realizó para dos lotes de producción utilizando las condiciones de operación del proceso industrial que fueron suministradas por Sucroal S.A. La concordancia de los resultados obtenidos con el modelo con respecto a los datos que fueron tomados en planta para la temperatura y la acidez en el reactor en el tiempo, indica que el modelo puede reproducir el proceso bajo diferentes condiciones de operación. Lo anterior indica que el modelo desarrollado en este trabajo puede ser utilizado como una herramienta práctica tanto para la optimización del proceso, como para evaluar la influencia de distintas variables en su desempeño.

Como parte del estudio, se analizó el comportamiento del sistema modificando la política de admisión de butanol. Los resultados obtenidos muestran que en general el rendimiento del proceso es superior si se evita la adición de butanol durante la reacción. Lo anterior constituye un resultado de suma importancia, pues indica que, no solo se está utilizando un exceso de alcohol innecesario,

sino que también se están generando dificultades adicionales en la posterior purificación del producto, lo que se traduce en tiempos de operación más y consumos de energía excesivos.

Con base en el modelo validado, se realizó la optimización dinámica del proceso con el objetivo de encontrar un perfil de calentamiento y alimentación de butanol que permitan minimizar el consumo de energía y el tiempo de procesamiento (optimización multiobjetivo). Se evaluaron diferentes escenarios y se identificó la influencia de la relación de alimentación butanol:ácido y de las variables de control en el desempeño del proceso. El problema de optimización multiobjetivo se resolvió utilizando el método de ponderación de objetivos, y se encontró un rango para el factor de peso ($0,3 < \varepsilon < 0,8$), en donde se pueden obtener simultáneamente reducciones en el consumo de energía y el tiempo de operación con respecto a un lote de producción típico. Como resultado de la optimización se logró una reducción hasta del 30% en el tiempo de procesamiento. Igualmente, se obtuvo un ahorro en consumo de energía hasta del 20%.

Con respecto a la purificación del TBC, se identificó que los sistemas de evaporación en película agitada son la mejor alternativa para la purificación de este tipo de sustancias orgánicas poco volátiles y sensibles a la temperatura. Se desarrolló una metodología experimental que contempla pruebas de evaporación en película estática, y la evaluación de un proceso en película agitada a escala laboratorio y en planta piloto. Los resultados indican que las variables de operación más influyentes sobre la velocidad de evaporación y la estabilidad térmica del producto son la temperatura del medio de calentamiento, el espesor de película, el tiempo de residencia y la presión de vacío. De acuerdo a esto, se encontró que si bien la velocidad de evaporación aumenta conforme lo hace la temperatura, las mejores condiciones de operación que garantizan la estabilidad del producto, corresponden a temperaturas por debajo de 120°C y a espesores de película menores a 2mm.

5.2 Productos

A continuación se enuncian los productos del desarrollo del proyecto:

Artículo

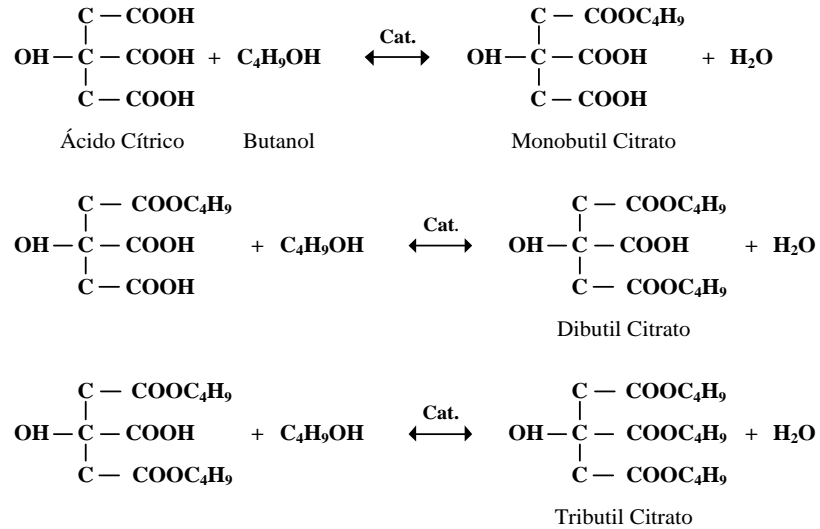
- J.D. Fonseca, A. Latifi, A. Orjuela, I.D. Gil, G. Rodríguez. Dynamic Simulation and Optimization of an Industrial Process for Tributyl Citrate Production. Computed Aided Chemical Engineering. Vol. 38 – 2016.

Presentación en congreso

- Systematic Evaluation of Triethyl and Tributyl Citrate Purification By Using a Falling Film Evaporator System - Presentación oral en el AIChE Annual Meeting 2014.
- Modeling of a Batch Process for Tributyl Citrate Production – Presentación tipo poster en el AIChE Annual Meeting 2015.

A. Anexo A: Parámetros Cinéticos y Modelo de Actividad

La producción de tributil citrato (TBC) se lleva a cabo mediante la esterificación del ácido cítrico con butanol en presencia de un catalizador ácido. La reacción involucra tres reacciones secuenciales de equilibrio, donde se obtienen el mono (MBC) y el di-éster (DBC) como productos intermedios además de agua como subproducto en cada etapa de esterificación.



La cinética de reacción para la esterificación de ácido cítrico con butanol fue modelada con base en expresiones de la forma ley de potencia, ecuaciones (1-3), tal y como se reportan en la literatura [18].

$$r_1 = \left[\left(x_1 + \frac{2}{3}x_2 + \frac{1}{3}x_3 \right) k_1^s + w_c k_1^c \right] \left(x_1 x_5 - \frac{x_2 x_6}{K_{eq,1}} \right) \quad (1)$$

$$r_2 = \left[\left(x_1 + \frac{2}{3}x_2 + \frac{1}{3}x_3 \right) k_2^s + w_c k_2^c \right] \left(x_2 x_5 - \frac{x_3 x_6}{K_{eq,2}} \right) \quad (2)$$

$$r_3 = \left[\left(x_1 + \frac{2}{3}x_2 + \frac{1}{3}x_3 \right) k_3^s + w_c k_3^c \right] \left(x_3 x_5 - \frac{x_4 x_6}{K_{eq,3}} \right) \quad (3)$$

Aquí, r_1 , r_2 y r_3 son las velocidades de reacción (s^{-1}) para la formación de mono-butyl citrato (MBC), di-butyl citrato (DBC) y tri-butyl citrato (TBC) respectivamente, x es la fracción molar, y los subíndices indican cada uno de los componentes involucrados en el proceso (1-ácido cítrico, 2-MBC, 3-DBC, 4-TBC, 5-butanol y 6-agua), w_c es el porcentaje de catalizador, mientras que k_i^s y k_i^c son los factores cinéticos para la reacción auto-catalítica y catalizada respectivamente, los cuales están descritos por expresiones tipo Arrhenius, ecuaciones (4-5).

$$k_i^s = k_{0,i}^s \exp\left(\frac{-E_{a,i}^s}{RT}\right) \quad ; \quad i = 1,2,3 \quad (4)$$

$$k_i^c = k_{0,i}^c \exp\left(\frac{-E_{a,i}^c}{RT}\right) \quad ; \quad i = 1,2,3 \quad (5)$$

En las tablas A-1 y A-2 se encuentran consignados los parámetros cinéticos para la reacción auto-catalítica, y para la reacción catalizada con ácido metanosulfónico (AMS) respectivamente.

Tabla A-1: Parámetros cinéticos para la reacción auto-catalítica [18].

Parámetro	Unidades	Valor
$k_{0,1}^s$	1/s	$3,207 \times 10^6$
$k_{0,2}^s$	1/s	$8,873 \times 10^6$
$k_{0,3}^s$	1/s	$1,166 \times 10^7$
$E_{a,1}^s$	J/mol	71433
$E_{a,2}^s$	J/mol	77346
$E_{a,3}^s$	J/mol	80894

Tabla A-2: Parámetros cinéticos para la reacción catalizada con AMS [18].

Parámetro	Unidades	Valor
$k_{0,1}^c$	1/(%cat*s)	$2,678 \times 10^5$
$k_{0,2}^c$	1/(%cat*s)	$3,103 \times 10^5$
$k_{0,3}^c$	1/(%cat*s)	$4,247 \times 10^5$
$E_{a,1}^c$	J/mol	57917
$E_{a,2}^c$	J/mol	60065
$E_{a,3}^c$	J/mol	66406

Las constantes de equilibrio K_{eq} para la producción del MBC - DBC y TBC son 8,68 – 3,56 y 1,04 respectivamente [18].

Modelo de Actividad

En cuanto al modelo de actividad, es preciso considerar que en la literatura no se encuentran reportados datos de equilibrio para las especies cítricas. Además de esto, y teniendo en cuenta que tanto en la columna de rectificación como en el decantador, solo se encuentran presentes el butanol y el agua, la selección del modelo de actividad se basó en estos dos componentes.

El modelo seleccionado fue NRTL, y los parámetros de interacción binaria que se emplearon para el cálculo de los coeficientes de actividad se obtuvieron de la base de datos del software Aspen Properties®. Con el objetivo de verificar que el modelo NRTL representa adecuadamente el comportamiento de la mezcla butanol-agua, se contrastaron los resultados del diagrama temperatura-composición (a presión constante) que se obtienen implementando el modelo y los parámetros provenientes de Aspen Properties® con un conjunto de datos experimentales de diferentes autores como se muestra en la figura A-1.

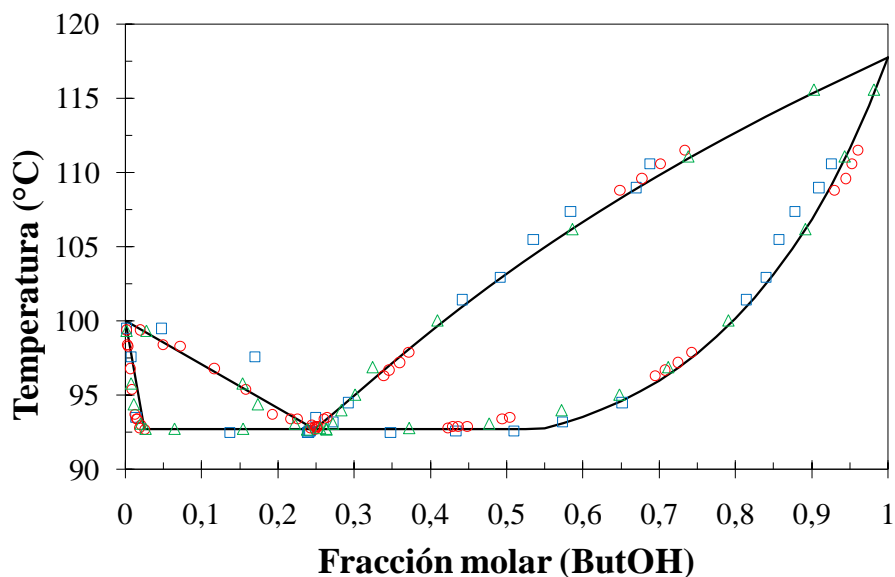


Figura A-1: Diagrama temperatura-composición para la mezcla butanol-agua, $P = 1$ atm.

(-) Aspen Properties®; (□) [47]; (○) [48]; (△) [49].

Los resultados que se presentan en la figura A-2 permiten verificar que el modelo NRTL es capaz de reproducir adecuadamente el comportamiento de la mezcla en todo el rango de composición, además de la identificación del azeótropo heterogéneo de mínimo punto de ebullición. Por otra parte,

la obtención de los parámetros de interacción binaria del modelo NRTL para las especies cítricas se realizó por medio del método de contribución de grupos de UNIFAC en Aspen Properties®.

A continuación se presentan las ecuaciones para el cálculo del coeficiente de actividad de cada especie, y los valores de los parámetros utilizados (tabla A-3).

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (6)$$

$$G_{ij} = \exp(-c_{ij} \tau_{ij}) \quad ; \quad G_{ii} = 1 \quad (7)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad ; \quad \tau_{ii} = 0 \quad (8)$$

$$c_{ij} = c_{ji} = 0,3 \quad (9)$$

Tabla A-3: Parámetros de interacción binaria del modelo NRTL [50].

i	j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij} (K)	b_{ji} (K)
Ac. Cítrico	MBC	0	0	3704,075	125,238
Ac. Cítrico	DBC	0	0	490,894	111,819
Ac. Cítrico	TBC	0	0	866,786	574,848
Ac. Cítrico	Butanol	0	0	114,171	397,770
Ac. Cítrico	Agua	0	0	-3338,954	763,869
MBC	DBC	0	0	78,262	17,892
MBC	TBC	0	0	180,137	258,219
MBC	Butanol	0	0	-215,765	426,929
MBC	Agua	0	0	-400,161	1617,840
DBC	TBC	0	0	-7,309	117,703
DBC	Butanol	0	0	-350,187	546,921
DBC	Agua	0	0	-165,647	2518,776
TBC	Butanol	0	0	-343,967	612,582
TBC	Agua	0	0	125,238	3704,075
Butanol	Agua	-2,041	13,110	763,869	-3338,954

B. Anexo: Propiedades Termodinámicas

Densidad

La densidad molar de la mezcla (ρ_n^L) se calculó con base en la densidad de los componentes puros ($\rho_{n,i}$) como:

$$\rho_n^L = \frac{1}{\sum_i \frac{x_i}{\rho_{n,i}}} \quad (13)$$

$$\rho_{n,i} = \frac{\rho_i}{PM_i} \quad (14)$$

El cálculo de la densidad de la mezcla se realizó despreciando el cambio de la densidad de los componentes puros por efecto de la temperatura. Los pesos moleculares y los valores de las densidades utilizados para cada uno de los componentes del sistema se presentan en la tabla B-4.

Tabla B-4: Densidad y peso molecular de los componentes puros [4,23].

Componente	Densidad (kg/L)	Peso molecular
Ácido Cítrico	1,542	192,12
MBC	1,041	248
DBC	1,041	304
TBC	1,041	360,4
Butanol	0,81	74,12
Agua	1	18

Entalpía

El cálculo de las entalpías de las corrientes del proceso se realizó en función de la composición y temperatura de cada una de estas, como se muestra a continuación:

$$h^L = \sum_i^n x_i h_i^L \quad (10)$$

$$h^V = \sum_i^n y_i h_i^V \quad (11)$$

En donde h_i^V y h_i^L corresponden a la entalpía del componente puro i como vapor o líquido respectivamente a una temperatura T , mientras que x_i y y_i representan la composición en la fase líquida y vapor. La determinación de la entalpía de los componentes puros en función de la temperatura se realizó por medio de regresiones sobre los datos entalpía vs temperatura que se obtienen en Aspen Properties®. Las expresiones utilizadas son de la forma:

$$h_i(T) = aT^2 + bT + c \quad (12)$$

Aquí, T es la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y a-b y c son los coeficientes obtenidos de las regresiones. A continuación se presentan los valores de los coeficientes que representan la entalpía como función de la temperatura para las especies cítricas (tabla B-5), para el butanol y para el agua (tabla B-6).

Tabla B-5: Coeficientes para el cálculo de la entalpía de las especies cítricas (como líquidos) en función de la temperatura.

Componente	a	b	c
Ac. Cítrico	0	476,03	1537670
MBC	0	197,41	1498831
DBC	0	330,24	1551750
TBC	-1,86	1184,10	1670806

Tabla B-6: Coeficientes para el cálculo de la entalpía del butanol y el agua (en función de la temperatura).

Componente	a	b	c
Butanol (liq.)	0	247,51	336028
Agua (liq.)	0	79,69	288045
Butanol (vap.)	0	133,26	279523
Agua (vap.)	0	34,308	242767

Bibliografía

- [1] F. Chiellini, M. Ferri, A. Morelli, L. Dipaola, G. Latini, Perspectives on alternatives to phthalate plasticized poly(vinyl chloride) in medical devices applications, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1067–1088. doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.03.001.
- [2] M.G.A. Vieira, M.A. da Silva, L.O. dos Santos, M.M. Beppu, Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review, *Eur. Polym. J.* 47 (2011) 254–263. doi:10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011.
- [3] A.D. Godwin, Plasticizers, in: *Appl. Plast. Eng. Handb.*, ExxonMobil Chemical Company, Texas, USA, 2011: pp. 487–501. doi:10.1016/B978-1-4377-3514-7.10028-5.
- [4] Sucroal, *Plastificantes Libres de Ftalatos*, Palmira - Valle del Cauca, 2014. www.sucroal.com.co.
- [5] A. Orjuela Londoño, *Propuesta de Proyecto - Producción de Plastificantes a partir de Ácido Cítrico*, Bogotá, 2012.
- [6] G. Wypych, *Handbook of Plasticizers*, ChemTec, Toronto - New York, 2004.
- [7] (ECPI) European Council for Plasticisers and Intermediates, *Plasticisers & Flexible PVC Information Centre*, (2015). <http://www.plasticisers.org/> (accessed January 1, 2016).
- [8] European Council for Plasticisers and Intermediates (ECPI), *Información sobre Plastificantes y Ftalatos*, 2015.
- [9] M. Rahman, C.S. Brazel, The plasticizer market: An assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges, *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 1223–1248. doi:10.1016/j.progpolymsci.2004.10.001.
- [10] IHS, *Chemical Economics Handbook : Plasticizers*, (2015) 1–4. <https://www.ihs.com/products/plasticizerschemicaleconomicshandbook>. (accessed November 8, 2015).
- [11] M. Saykali, *Plasticisers update and reputation management within the vinyls value chain*, Johannesburg, 2012.

- [12] S. Cullen, Global Plasticizer Update- Flexible Vinyl Products Conference, 2012.
- [13] Ceresana, Market Study: Plasticizers (3rd edition), (2015).
<http://www.ceresana.com/en/marketstudies/> (accessed February 4, 2015).
- [14] Markets and Markets, Plasticizers Market by Type (Low Phthalates, High Phthalates, and Non-Phthalates), Sub-Type (DOP, DINP/DIDP, DOTP, Bio-Based, & Others) & Geography - Trends and Forecasts to 2019, (2015).
<http://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/plasticizers.asp> (accessed April 25, 2015).
- [15] K.Y. Nandiwale, P. Gogoi, V. V. Bokade, Catalytic upgrading of citric acid to environmental friendly tri-butyl citrate plasticizer over ultra stable phosphonated Y zeolite, *Chem. Eng. Res. Des.* 98 (2015) 212–219. doi:10.1016/j.cherd.2015.04.037.
- [16] L.J. X.U. Junming, Jiang Jianchun, Zuo Zhiyue, Synthesis of tributyl citrate using acid ionic liquid as catalyst, *Process Saf. Environ. Prot.* (2009).
- [17] H. Yang, H. Song, H. Zhang, P. Chen, Z. Zhao, Esterification of citric acid with n-butanol over zirconium sulfate supported on molecular sieves, *J. Mol. Catal. A Chem.* 381 (2014) 54–60. doi:10.1016/j.molcata.2013.10.001.
- [18] O.M. Osorio-Pascuas, M.A. Santaella, G. Rodriguez, A. Orjuela, Esterification Kinetics of Tributyl Citrate Production Using Homogeneous and Heterogeneous Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 12534–12542. doi:10.1021/acs.iecr.5b03608.
- [19] Sucroal S.A., (2015). <http://www.sucroal.com.co/> (accessed April 28, 2016).
- [20] G. Diaz Chaparro, Modelamiento de un reactor discontinuo para la producción de citratos a escala industrial, Bogotá, 2014.
- [21] E. Balsa-Canto, J.R. Banga, A. a. Alonso, V.S. Vassiliadis, Dynamic optimization of chemical and biochemical processes using restricted second-order information, *Comput. Chem. Eng.* 25 (2001) 539–546. doi:10.1016/S0098-1354(01)00633-0.
- [22] L.T. Biegler, A.M. Cervantes, A. Wachter, Advances in simultaneous strategies for dynamic process optimization, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 575–593. doi:10.1016/S0009-2509(01)00376-1.
- [23] B.E. Poling, G.H. Thomson, D.G. Friend, R.L. Rowley, W.V. Wilding, Physical and Chemical Data, in: *Perry's Chem. Eng. Handb.*, 8th ed., 2007: pp. 2–1, 2–517. doi:10.1036/0071511253.
- [24] (Vertellus), Hoja de datos de Seguridad, Tri-n-Butyl Citrate, 2012.
<http://www.vertellus.com/>.
- [25] (PSE) Process Systems Enterprise, gPROMS, (2014). www.psenterprise.com.

-
- [26] B. Srinivasan, D. Bonvin, E. Visser, S. Palanki, Dynamic optimization of batch processes, *Comput. Chem. Eng.* 27 (2003) 27–44. doi:10.1016/S0098-1354(02)00117-5.
- [27] S. Kameswaran, L.T. Biegler, Simultaneous dynamic optimization strategies: Recent advances and challenges, *Comput. Chem. Eng.* 30 (2006) 1560–1575. doi:10.1016/j.compchemeng.2006.05.034.
- [28] I.D. Gil Chaves, Modeling, Simulation, Dynamic Optimization and Control of a Semibatch Emulsion Polymerization Process, Universidad Nacional de Colombia - Université de Lorraine, 2014.
- [29] F. Sun, W. Zhong, H. Cheng, F. Qian, Novel control vector parameterization method with differential evolution algorithm and its application in dynamic optimization of chemical processes, *Chinese J. Chem. Eng.* 21 (2013) 64–71. doi:10.1016/S1004-9541(13)60442-5.
- [30] L.T. Biegler, An overview of simultaneous strategies for dynamic optimization, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 46 (2007) 1043–1053. doi:10.1016/j.cep.2006.06.021.
- [31] X. Liu, L. Chen, Y. Hu, Solution of chemical dynamic optimization using the simultaneous strategies, *Chinese J. Chem. Eng.* 21 (2013) 55–63. doi:10.1016/S1004-9541(13)60441-3.
- [32] B. Benyahia, M. a. Latifi, C. Fonteix, F. Pla, Multicriteria dynamic optimization of an emulsion copolymerization reactor, *Comput. Chem. Eng.* 35 (2011) 2886–2895. doi:10.1016/j.compchemeng.2011.05.014.
- [33] M. Leipold, S. Gruetzmann, G. Fieg, An evolutionary approach for multi-objective dynamic optimization applied to middle vessel batch distillation, *Comput. Chem. Eng.* 33 (2009) 857–870. doi:10.1016/j.compchemeng.2008.12.010.
- [34] G. Pandu Rangaiah, *Multi-objective Optimization: Techniques and Applications in Chemical Engineering*, World Scientific, 2009. doi:10.1007/978-1-84800-382-8_2.
- [35] U. Diwekar, *Introduction to Applied Optimization*, Second Edi, Springer, 2009. doi:10.1007/978-0-387-73669-3.
- [36] H. Yang, J.H. Wang, Solubilities of 3-carboxy-3-hydroxypentanedioic acid in ethanol, butan-1-ol, water, acetone, and methylbenzene, *J. Chem. Eng. Data.* 56 (2011) 1449–1451. doi:10.1021/je101167z.
- [37] D. Wyrzykowski, E. Hebanowska, G. Nowak-Wicz, M. Makowski, L. Chmurzyński, Thermal behaviour of citric acid and isomeric aconitic acids, *J. Therm. Anal. Calorim.* 104 (2011) 731–735. doi:10.1007/s10973-010-1015-2.
- [38] M.M. Barbooti, D. Al-Sammerrai, Thermal decomposition of citric acid, *Thermochim. Acta.* 98 (1986) 119–126. doi:10.1016/0040-6031(86)87081-2.

- [39] P.E. Minton, Handbook of Evaporation Technology, Noyes Publications, New Jersey, 1986. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [40] H.L. Freese, Evaporation, in: Ferment. Biochem. Eng. Handb., 1996.
- [41] W.B. Glover, Selecting evaporators for process applications, 2004.
- [42] R. Shilling, P. Bernhagen, V. Goldschmidt, D. Johnson, K. Timmerhaus, Heat-Transfer Equipment, in: Perry's Chem. Eng. Handb., 8 th, 2007: pp. 110–121. doi:10.1036/0071511342.
- [43] W.B. Glover, W.L. Hyde, Evaporation of Difficult Products, 1997.
- [44] W.B. Glover, Scaleup of Agitated Evaporators, 2004.
- [45] Sulzer chemtech, Film Evaporation Technology, 2012.
- [46] American Society for Testing and Materials - ASTM, Standard Test Method for Color of Clear Liquids (Platinum-Cobalt Scale) 1, D 1209-00 Stand. Test Method Color Clear Liq. (Platinum-Cobalt Scale). 11 (2003) 6–7. doi:10.1520/D1209-05R11.
- [47] Z. Zong, X. Yang, Determination and correlation of vapor-liquid equilibria of alcohol solutions, J. Chem. Eng. Japan. Vol. 16 (1983) 1–6.
- [48] S. Stockhardt, C.M. Hull, Vapor-Liquid Equilibria and Boiling-Point Composition Relations for Systems n-Butanol- Water and Isobutanol-Water, Ind. Eng. Chem. 23 (1930) 1438–1440.
- [49] R.D. Garbett, S.R. Ellis, A New Equilibrium Still for the Study of Partially Miscible Systems, Ind. Eng. Chem. 52 (1960) 385–388.
- [50] (aspentech) Aspen Technology, Aspen Properties, (2014). <https://www.aspentech.com/>.