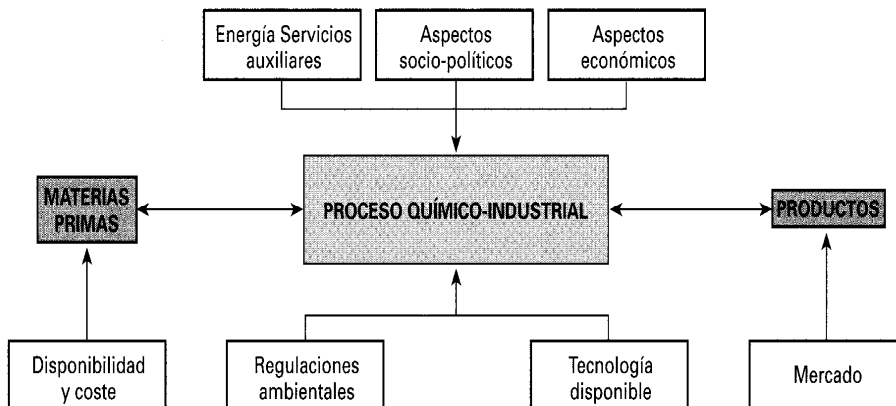


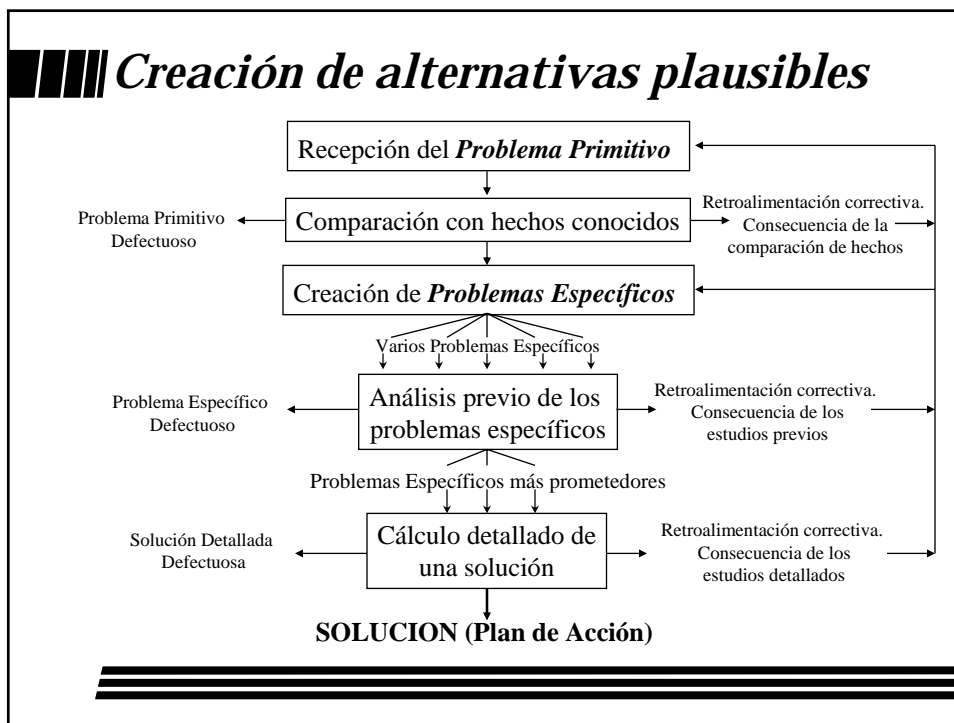
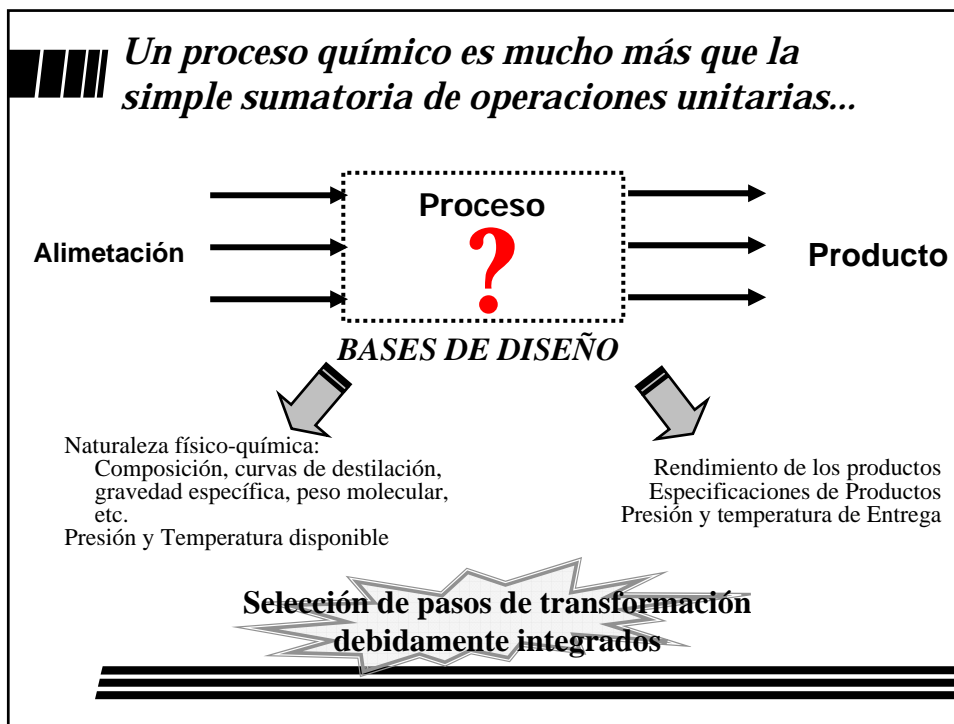
Síntesis de Procesos Químicos.

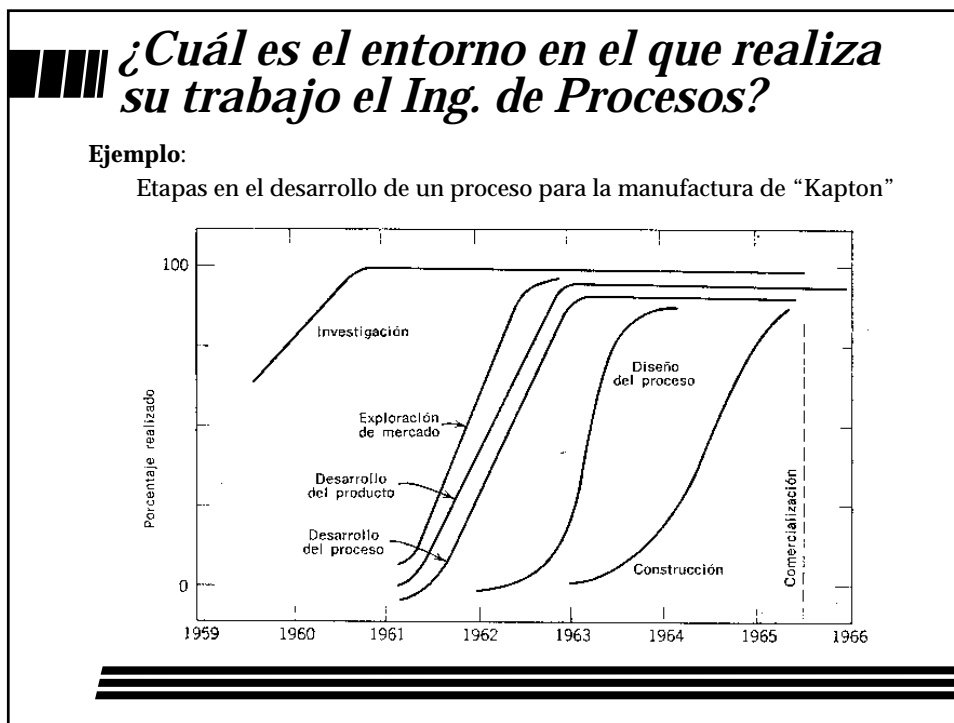
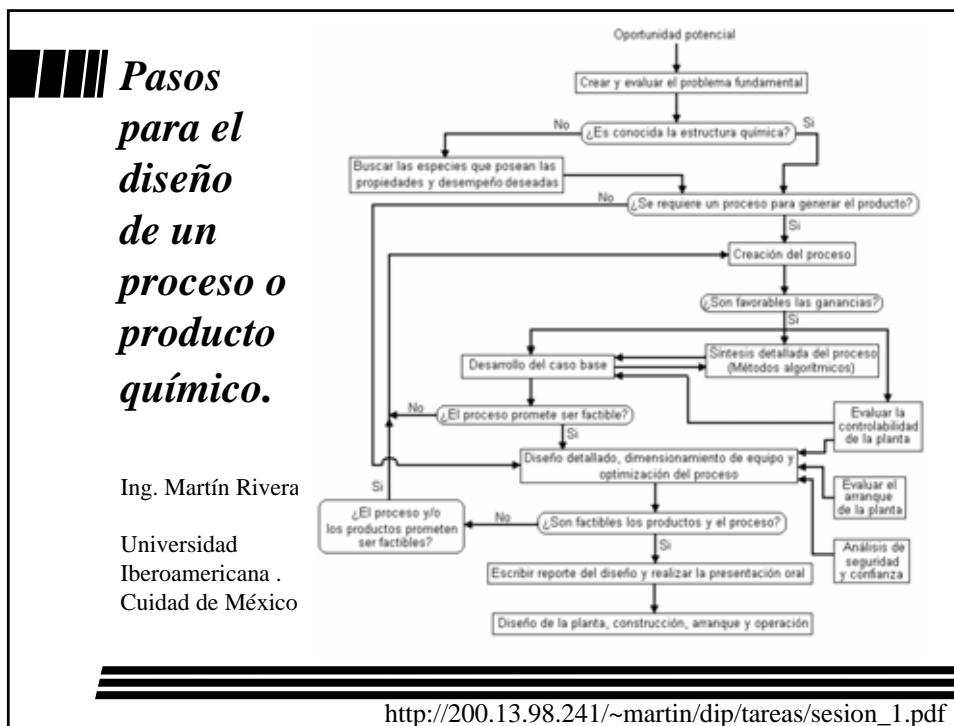
La SÍNTESIS de PROCESOS QUÍMICOS es la combinación de elementos separados para la integración en un todo coherente

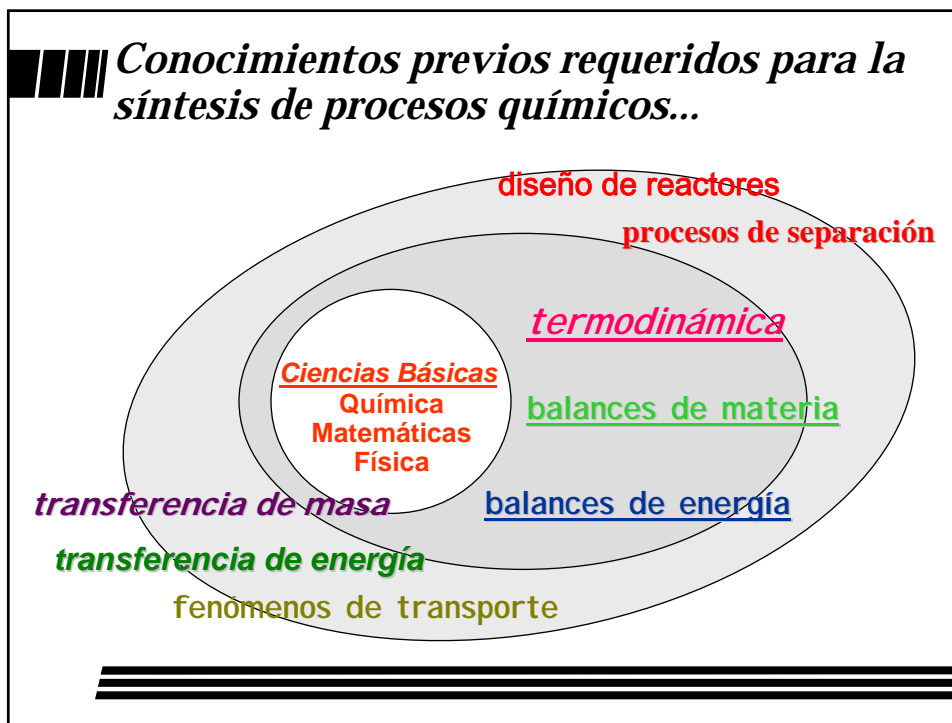
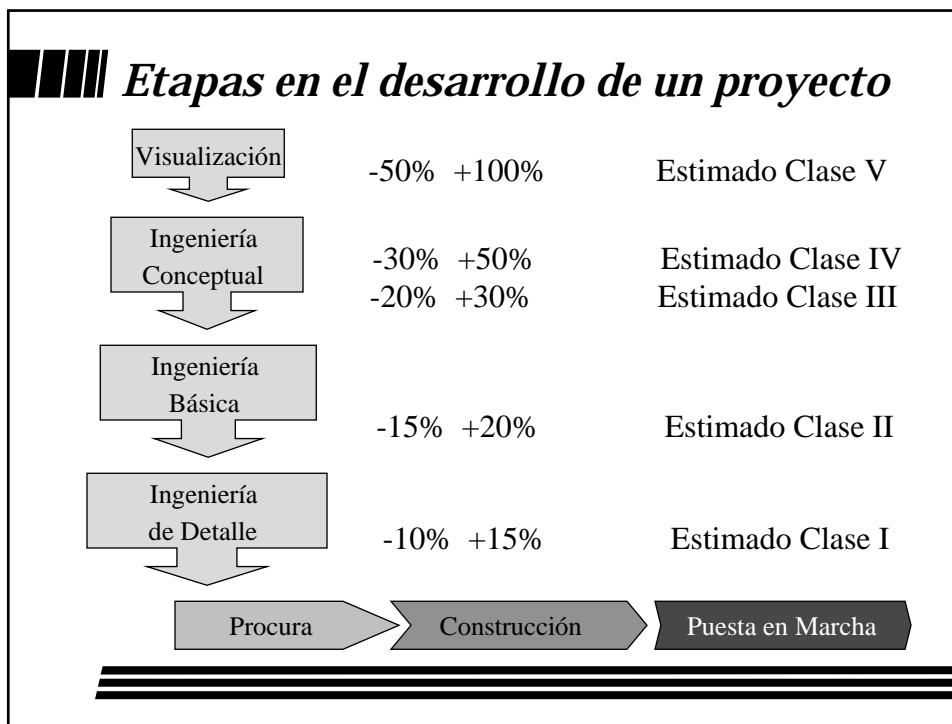
El ANÁLISIS de PROCESOS QUÍMICOS es la separación de un todo coherente en sus elementos para su estudio individual

Consideraciones para el desarrollo de un proceso químico









■■■■ *La Síntesis se inicia con el Diseño Heurístico.*

Se basa en el análisis de alternativas desarrolladas en experiencias anteriores para situaciones similares, lo que permite la deducción de una serie de reglas empíricas o heurísticas que conducen a una rápida y confiable selección de la mejor alternativa.

■■■■ *Heurísticas.*

Son métodos de estimación o diseño rápido basados en la experiencia.

Sin embargo debe tenerse en cuenta que...

- Son útiles para reducir el tiempo de resolución del problema.
 - No garantizan una solución.
 - Distintas heurísticas pueden ser contradictorias entre sí.
 - Su aceptación está condicionada por el contexto mas que por estándares absolutos.
-
-

Recopilando información...

Propiedades físico-químicas

Gravedad específica

Peso Molecular

Capacidad Calorífica

Entalpías

Conductividad Térmicas

Viscosidad

Datos de Equilibrio

Punto de Ebullición

Punto de Fusión

Temp. Cristalización

Solubilidad

Tamaño Partícula

¿Dónde?

Perry Cropley

McKetta Kirk

Kerk Maxwell

SIMULADORES

Datos de cinetica de reacción

Cinética de reacción principal

Cinética de reacciones colaterales Deseadas o NO

Termodinámica en función de temperatura, presión y composición

Tareas para la síntesis de proceso

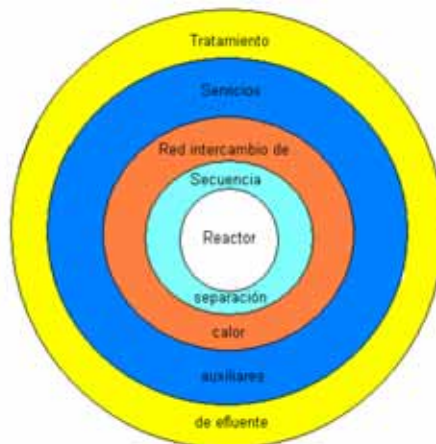
- Camino de la reacción:
- Localización o asignación de especies:
- Separación:

- Diferencias de volatilidad de la sal y el agua
 - Diferencias en la movilidad de las moléculas de agua y sal a través de una membrana
 - Formación de hielo libre de sal
 - Diferencias en la reactividad química del agua y la sal

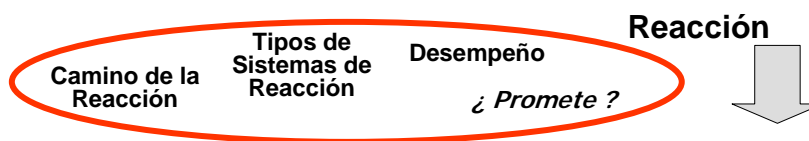
Agua de mar 60 °F → Agua fresca
- Integración:

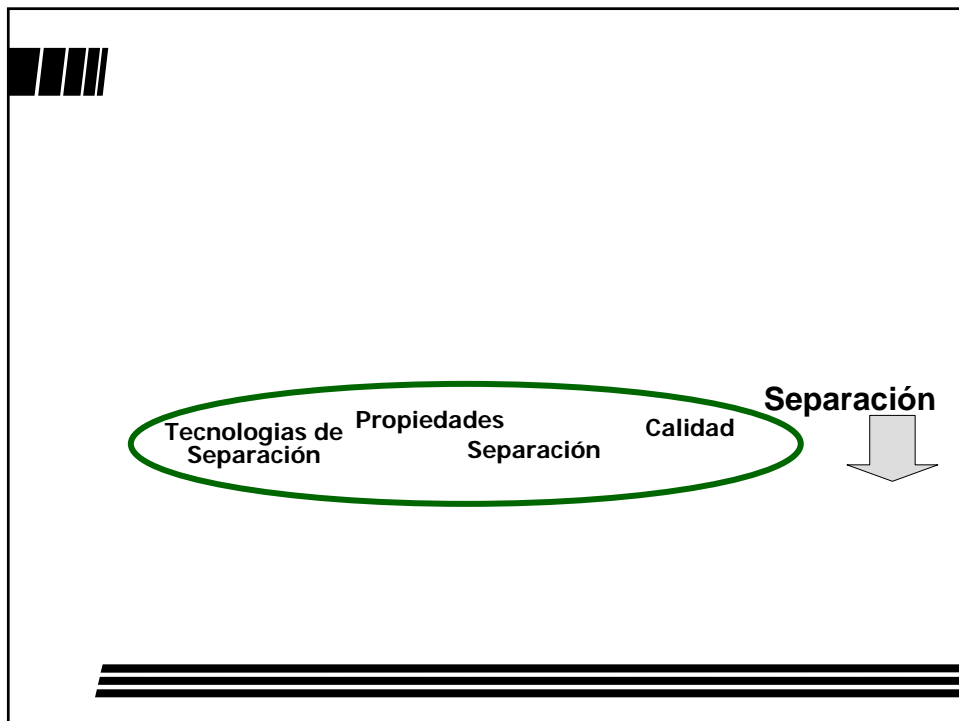
Propuesta holística para el diseño de procesos químicos.

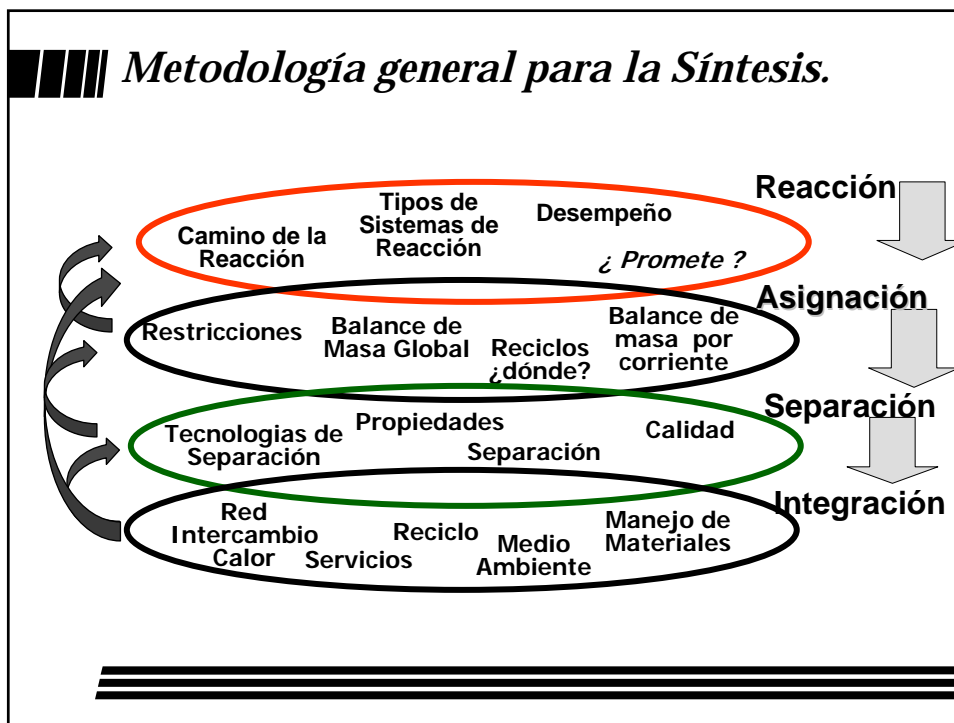
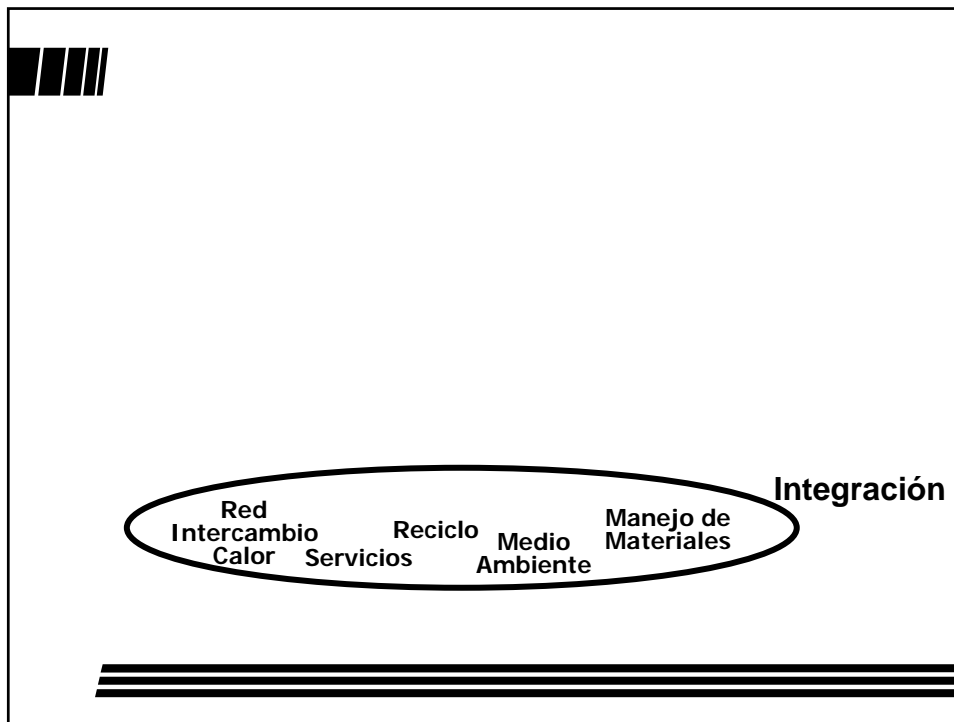
El modelo de “la cebolla” es utilizado por algunos autores para explicar la importancia jerárquica de las distintas etapas en la síntesis de un proceso químico.



Metodología para la Síntesis.





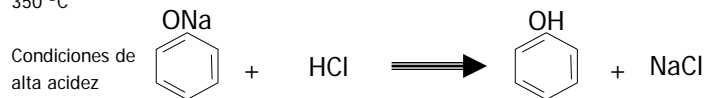
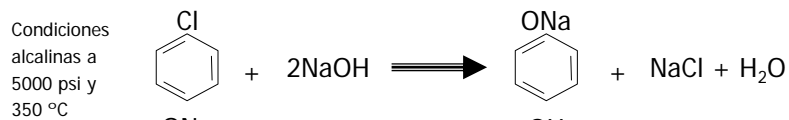


■■■■ *A manera de resumen...*

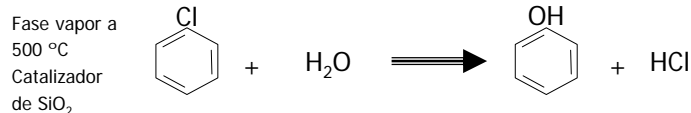
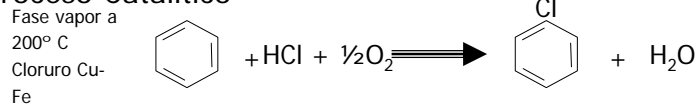
- **Definir reacciones involucradas**
 - Reacción(es) que relacionan la(s) entrada con la(s) salida(s).
- **Distribución de especies**
 - Establecer conexiones primarias entre reactores y necesidad de separación entre componentes.
- **Diseño de sistemas de separación**
 - Selección de operación(es) unitaria para la(s) separación(es).
- **Diseño de sistema con integración energética**
- **Incorporar criterios de seguridad de procesos y análisis ecológicos pertinentes**

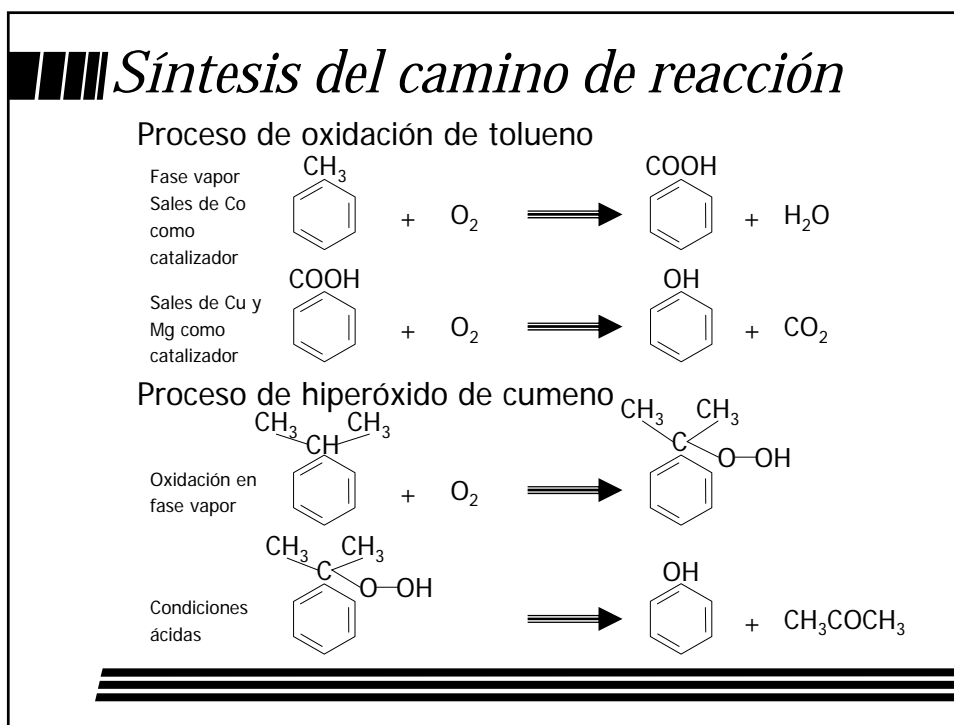
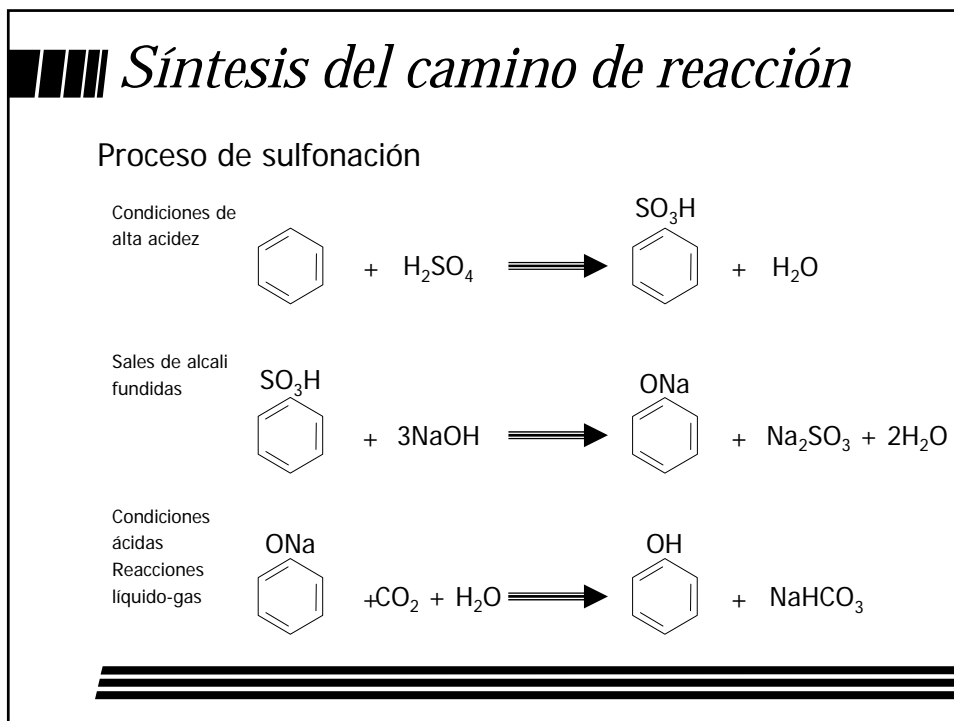
■■■■ *Síntesis del camino de reacción*

Proceso de clorobenceno



Proceso Catalítico







Criterios para síntesis del camino de la reacción.

- **Análisis de generación-consumo**

- Método sistemático para sintetizar rutas de reacción que impliquen reacciones químicas múltiples.

- **Criterio de economía del átomo**

$$\text{economía fraccional del átomo} = \frac{\text{masa de producto deseado}}{\text{masa total de reactivos}}$$

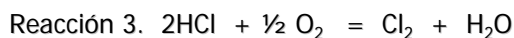
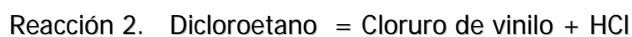
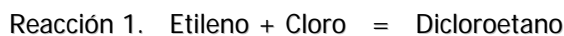
- **Criterio de economía del proceso**

- Combinación de los criterios anteriores con aspectos económicos (costos de reactivos, productos y subproductos)



Economía del proceso

Beneficio anual = Valor anual del producto manufacturado – Costo anual de materias primas – Costo anual de amortización, mantenimiento, operación, servicios, mano de obra y otros factores. } **Beneficio Bruto**



Reacción	Especies						
	Etileno	Cloro	Dicloroetano	Cloruro de vinilo	HCl	O ₂	H ₂ O
1	-1(2)	-1(2)	+1(2)				
2			-1(2)	+1(2)	+1(2)		
3		+1			-2	-½	+1
Neto	-2	-1	0	+2	0	-½	+1

//// Economía del proceso (Cont...)

Reacción	Especies						
	Etileno	Cloro	Dicloro etano	Cloruro de vinilo	HCl	O ₂	H ₂ O
1	-1(2)	-1(2)	+1(2)				
2			-1(2)	+1(2)	+1(2)		
3		+1			-2	-½	+1
Neto	-2	-1	0	+2	0	-½	+1

Especies	Peso Molecular	\$/lb*	\$/lbmol
Etileno	28	0.03	0.84
Cloro	70	0.04	2.80
Cloruro de Vinilo	62	0.05	3.10

$$3.10 - 0.84 - \frac{1}{2} \cdot 2.80 = \$ 0.86/\text{lbmol de cloruro de vinilo}$$

//// Tipos de sistemas de reacción

● Reacciones simples:

ALIMENTACIÓN → PRODUCTO

ALIMENTACIÓN → PRODUCTO + SUBPRODUCTO

ALIMENTACIÓN1 + ALIMENTACION2 → PRODUCTO

● Reacciones múltiples en paralelo

{ ALIMENTACIÓN → PRODUCTO

{ ALIMENTACIÓN → SUBPRODUCTO

{ ALIMENTACIÓN → PRODUCTO + SUBPRODUCTO1

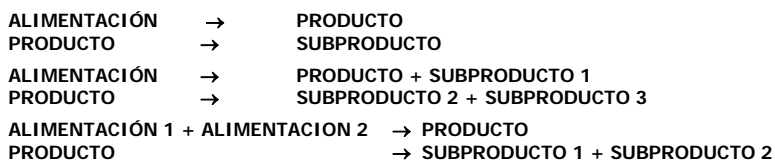
{ ALIMENTACIÓN → SUBPRODUCTO2 + SUBPRODUCTO3

{ ALIMENTACIÓN1 + ALIMENTACION2 → PRODUCTO

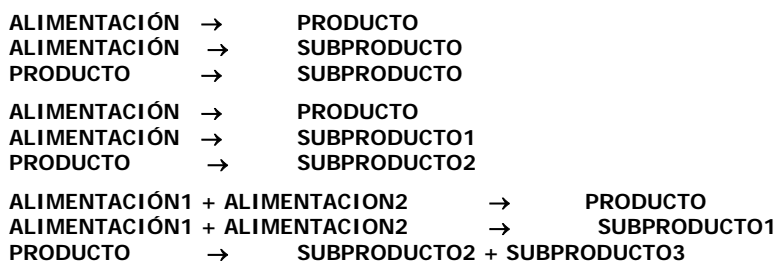
{ ALIMENTACIÓN1 + ALIMENTACION 2 → SUBPRODUCTO

Tipos de sistemas de reacción

Reacciones múltiples en serie



Reacciones múltiple en serie y paralelo



Heurísticas para la selección de reacciones químicas

1. Intente maximizar la incorporación de átomos de los reactivos en el producto final. Elija materias primas que sean tan cercanas como sea posible a la estructura química del producto final. Evite síntesis químicas que utilicen modificación química temporal de los reactivos. Evite introducir elementos que no estén incorporados en el producto final.
2. Elegir reactivos que minimicen riesgos de explosión, incendios o liberación de materiales tóxicos. Si el uso de materiales peligrosos es inevitable, diseñe para un volumen mínimo de reactor. En síntesis que requieran reactores múltiples, evite el almacenamiento de materiales peligrosos.

Heurísticas para la selección de reacciones químicas (Cont...)

3. Utilizar materias primas de alta pureza para minimizar reacciones colaterales no deseadas. Considerar, si es posible, la purificación de las materias primas antes de introducirlas en un reactor.
4. Favorecer los esquemas de reacción que requieran menos etapas.
5. Si fuera posible, utilizar un catalizador.
6. Elegir reacciones que procedan de manera espontánea a temperaturas y presiones tan similares a las condiciones de ambiente como sean posible. Las temperaturas y presiones superiores a las del ambiente son preferibles a las inferiores.

Estrategias relativas a Conversión de especies:

- Identifique la estructura química del producto químico deseado.
- Basándose en analogías estructurales, identifique posible productos de partida y/o que puedan aparecer como intermediarios o productos colaterales.
- Diseñe los caminos de reacción que puedan servir para la obtención de los productos deseados. Elimine aquellos caminos impracticables por consideraciones termodinámicas o cinéticas.
- Establezca el orden de procedencia de las reacciones químicas e identifique las posibles de más de un camino de reacción u orden de precedencia.
- Identifique posibles productos intermedios o finales secundarios
- Jerarquice las alternativas en orden de complejidad y elimine las más complejas.

Variables de diseño del reactor

- Temperatura y presión del reactor
- Volumen del reactor
- Tiempo de residencia
- Adición de reactivos
- Catalizadores
- Modo de operación
- Patrones de mezclado

Reactor: Estableciendo el caso base

- ¿En que fase toma lugar la reacción?
- ¿Cuál es el rango de temperatura y presión requerido por el reactor?
- ¿Quién controla la reacción, la cinética o el equilibrio?
- ¿Se requiere catalizador? ¿Cuáles son sus propiedades? ¿La reacción requiere un catalizador sólido o ésta es homogénea?
- ¿Es la reacción principal exotérmica o endotérmica?
- ¿Cómo son los requerimiento energéticos?
- ¿La reacción principal compite con reacciones que termodinámicamente se mueven en la misma dirección?
- ¿Para qué lado se desplaza la reacción?
- ¿Cuál es la selectividad de la reacción deseada?
- ¿Cuál es la conversión en un paso?
- ¿Cuáles son las propiedades físicas, químicas, de seguridad y toxicidad de todos los materiales involucrados incluyendo especies intermedias?

Desempeño del reactor

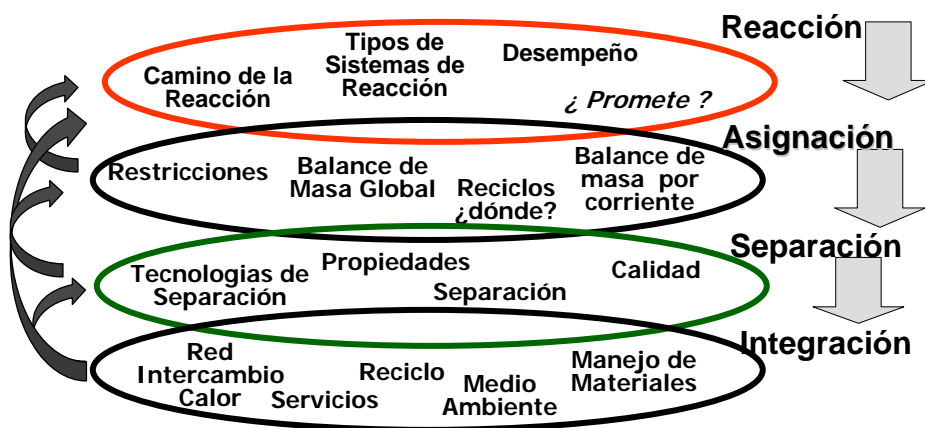
$$\text{Conversión} = \frac{(\text{Reactante consumido en el reactor})}{(\text{Reactante alimentado al reactor})}$$

$$\text{Selectividad} = \frac{(\text{Producto deseado producido})}{(\text{Reactante consumido en el reactor})} \times \delta$$

$$\text{Rendimiento} = \frac{(\text{Producto deseado producido})}{(\text{Reactante alimentado al reactor})} \times \delta$$

$\delta = \text{Factor Estequiométrico}$

Metodología general para la Síntesis.

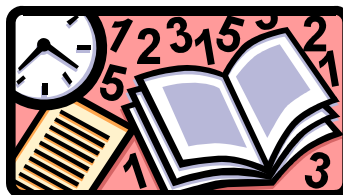


Asignación de especies

Las RESTRICCIONES representan los límites operacionales del proceso, de calidad del producto y del medio ambiente.

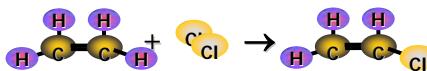
"Checklist"

- ✓ especificaciones de calidad,
- ✓ restricciones ambientales,
- ✓ limitaciones operacionales,
- ✓ limitaciones de servicios,
- ✓ de catalizador
- ✓ cinética,
- ✓ termodinámica,
- ✓ conversión en un paso.

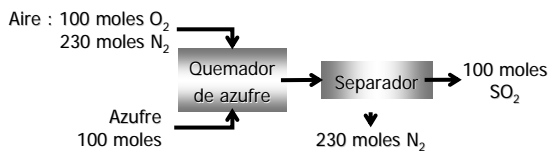


Tareas para la síntesis de proceso

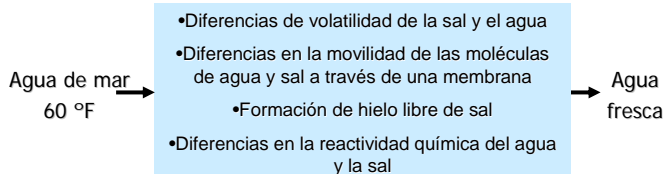
1) Camino de la reacción:



2) Localización o asignación de especies:



3) Separación:



4) Integración:

Balance de masa global

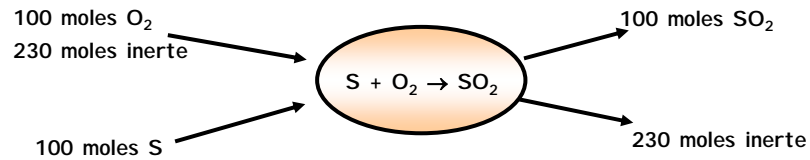
Objetivo:

Establecer cantidad de materia prima para una cantidad de producto.

Tomando en cuenta:

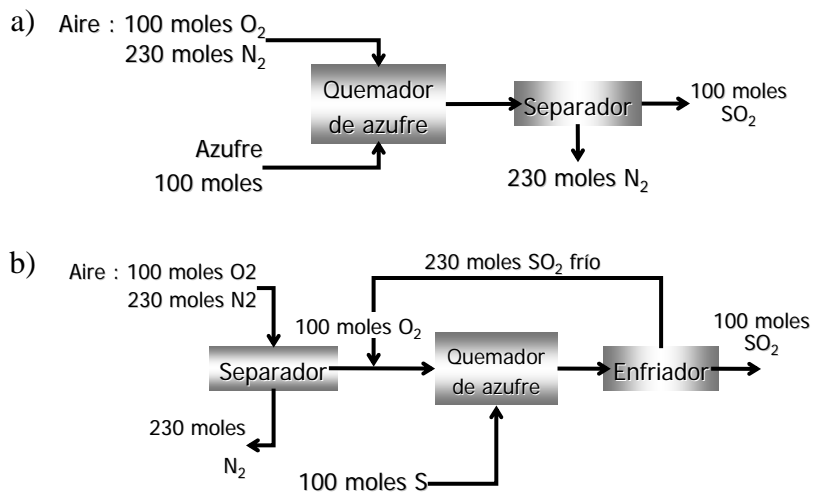
- » Todas las reacciones involucradas en el proceso
- » La cantidad de cada subproducto generado
- » La conversión global para el producto principal

Ejemplo: Obtención de SO₂ por oxidación del azufre



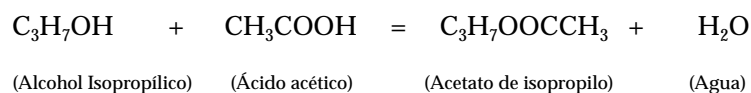
Localización de especies

Ejemplo: $S + O_2 \rightarrow SO_2$



¿Debe colocarse un recicló?

El acetato de isopropilo es un solvente industrial y agente de extracción que puede ser producido por reacción de esterificación entre el alcohol isopropílico y el ácido acético.



Esta reacción es reversible y tiene una conversión del 60%.

¿Es rentable el proceso?

Para el sistema sin recicló...

Alcohol + ácido = 0.6 acetato + 0.6 agua + 0.4 alcohol + 0.4 ácido

Especies						
	Alcohol	Ácido	Acetato	H ₂ O	Alcohol	Ácido
Reacción	-1	-1	0.6	0.6	0.4	0.4
Neto	-1	-1	0.6	0.6	0.4	0.4

Especies	\$/lb*	\$/lbmol
Alcohol Isopropílico	0.07	4.20
Ácido Acético	0.09	5.40
Acetato de isopropilo	0.12	12.25

$$0.6(12.25) - 1.0(4.20) - 1.0(5.40) = -1.25\$/\text{mol de acetato}$$

■■■■ Incorporando un reciclo...

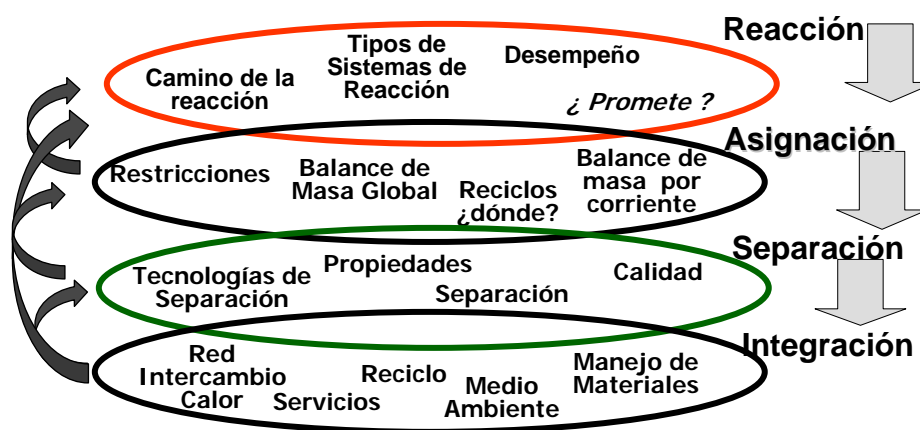
Alcohol + ácido = 0.6 acetato + 0.6 agua + 0.4 alcohol + 0.4 ácido

Reciclando el 80% del material no convertido

Especies						
	Alcohol	Ácido	Acetato	H ₂ O	Alcohol	Ácido
Reacción	-1	-1	0.6	0.6	0.4	0.4
Reciclo	0.32	0.32	0	0	-0.32	-0.32
Neto	-0.68	-0.68	0.6	0.6	0.08	0.08

$$0.6(12.25) - 0.68(4.20) - 0.68(5.40) = +0.63 \text{ \$/mol de acetato}$$

■■■■ Metodología general para la Síntesis.



Separación

¿Es necesaria la separación?

¿Cuáles son las especificaciones de todos los productos?

¿Son peligrosos algunos de los productos, subproductos o impurezas?

¿Qué debo sacrificar de los otros módulos del proceso para ahorrar en el costo de separación?

Secuencia de separación



Clasificación de las técnicas de separación

Técnica	Entrada	Salida	Base de la separación
Mecánica	Dos fases	Dos fases	Diferencias en tamaño o en densidad
Basadas en la velocidad	Una fase	Una fase	Diferencia en la velocidad de transporte a través de un medio
Basada en el equilibrio	Una fase	Dos fases	Diferencias en la composición de dos fases en equilibrio

Heurísticas para selección de las técnicas y secuencia de separación

1. Si ya tiene la alimentación en dos fases, utilice una técnica de separación mecánica.
2. Si la alimentación es una sola fase, primero considere las técnicas de separación basadas en el equilibrio, en particular para productos fabricados en grandes cantidades.
3. Piense en técnicas de separación basada en velocidad para productos de volúmenes pequeños, con alto valor agregado y que requieran alta pureza.

Heurísticas para selección de las técnicas y secuencia de separación (Cont...)

4. Para separaciones basadas en el equilibrio, tome en cuenta (en este orden) las diferencias en:

- Punto de ebullición
- Punto de fusión
- Solubilidad en disolventes comunes
- Unión a las superficies sólidas

Se pueden aprovechar con eficiencia las diferencias de 10°C o menos en el punto de ebullición. Por lo general se necesitan diferencias más grandes en el punto de fusión, en solubilidad o unión.

Heurísticas para selección de las técnicas y secuencia de separación (Cont...)

5. Trabaje a temperaturas y presiones tan cercanas a las del ambiente como sea posible y prefiera temperaturas y presiones superiores a las ambientales más que las inferiores.
6. Evite en lo posible la adición de materia extraña. Si adiciona materia extraña, evite materiales tóxicos o peligrosos y elimínelos tan pronto como sea posible.

Heurísticas para selección de las técnicas y secuencia de separación (Cont...)

7. Para recuperar cantidades en traza, utilice métodos de separación donde el costo aumenta con la cantidad de material a recuperar, no con la cantidad de la corriente que se va a procesar.
8. Para separar cantidades pequeñas de contaminantes que no sea necesario recuperar, piense en el uso de reacciones químicas destructivas más que en separaciones físicas.

Técnicas de separación mecánica frecuentes

Técnica	Fase de la alimentación	Diferencia en la propiedad física	Cómo funciona
Filtración	Sólido y fluido	Tamaño	Bombeo de la mezcla a través de una membrana porosa
Sedimentación	Sólidos y líquidos	Densidad	Los sólidos suspendidos se separan parcialmente del líquido mediante sedimentación por gravedad
Flotación	Sólidos y líquidos Dos líquidos inmiscibles	Densidad	La fase menos densa se reúnen y elevan a la superficie
Expresión	Sólidos y líquidos	Fase de agregación	Compresión del sólido húmedo dejando que el líquido escape
Centrifugación	Sólido y fluido Líquidos inmiscibles	Densidad	La fuerza centrífuga causa que la fase más densa migren hacia afuera

//// Ejemplos de tecnologías de separación

Basadas en el equilibrio y que utilizan energía como agente de separación

	Fase de la Alimentación	Agente de Separación	Fases de los Productos	Propiedad
Evaporación	Líquida	Calor	Líquido + vapor	
Expansión Flash	Líquida	Reducción de presión (energía)	Líquido + vapor	Diferencia de volatilidad (presión de vapor)
Destilación	Líquida y/o vapor	Calor	Líquido + vapor	
Despojamiento	Líquida	Gas no condensable	Líquido + vapor	

//// Ejemplo de tecnologías de separación

Basadas en el equilibrio y que adicionan un material como agente de separación

	Fase de la Alimentación	Agente de Separación	Fases de los Productos	Propiedad
Absorción	Gas	Líquido no volátil	Líquido + vapor	Solubilidad preferencial
Lixiviación	Sólida	Solvente	Líquido + sólido	
Extracción	Líquida	Líquido inmiscible	Dos líquidos	Solubilidades diferentes de distintas especies en las dos fases líquidas

Algunas heurísticas relativas a Separación de especies:

- Identifique todas las técnicas de separación posibles.
- Trate de aligerar las tareas de separación repartiendo corrientes o mezclando.
- Retire primero las sustancias más corrosivas o peligrosas.
- Separe primero los componentes más abundantes y deje las separaciones más difíciles para el final.
- Evite usar técnicas que impliquen el ingreso de una nueva especie; si es inevitable, retire esta nueva especie cuanto antes.
- Al usar destilación retire la especie deseada como un destilado al final de la serie de separaciones. Al separar varios componentes, proceda por orden de volatilidad decreciente.
- Evite las fluctuaciones en la temperatura o en las presiones. Trate de comenzar por los valores más altos y de allí descender.

Heurísticas para separación de especies.

- Use destilación como primera opción para separar fluidos cuando se requiera alta pureza en ambos productos*
- Use absorción gaseosa para remover trazas de un componente en una corriente gaseosa*
- Considere membranas para separar gases de punto de ebullición criogénico y flujos pequeños*
- Considere la extracción para purificar un líquido de otro líquido*
- Use cristalización para separar dos sólidos o para purificar un sólido de una solución líquida*

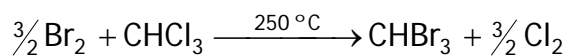
Heurísticas para separación de especies.

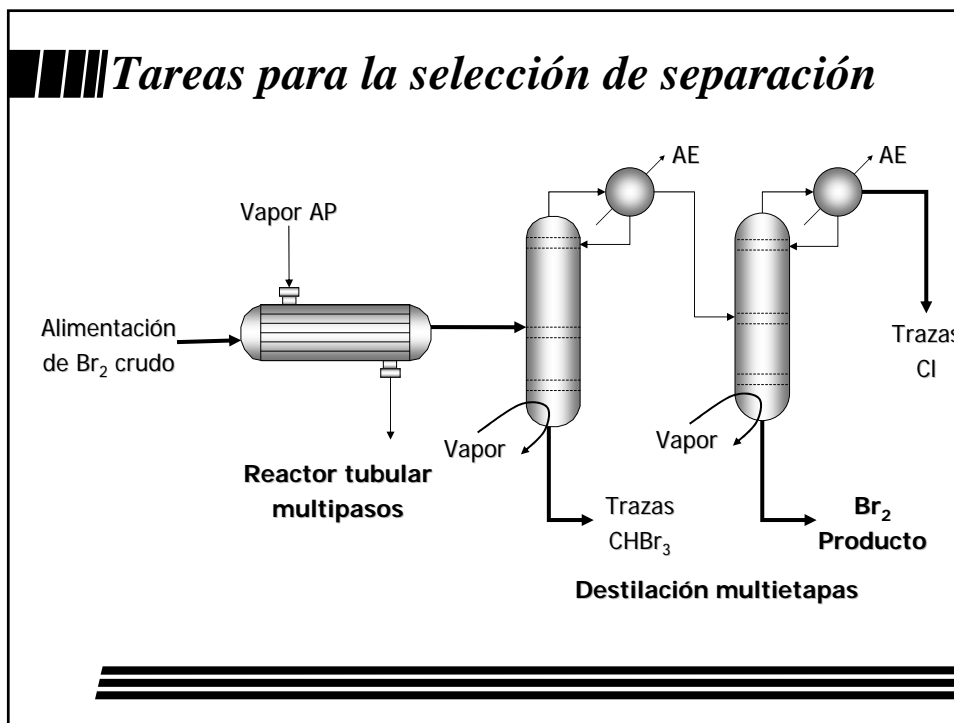
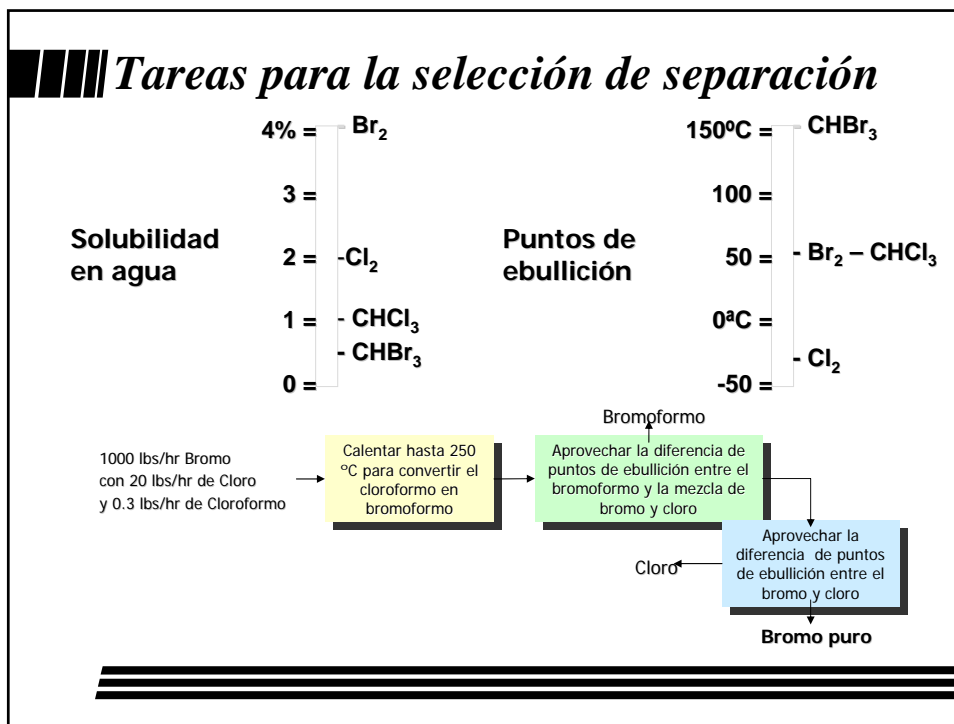
- ⊗ Use evaporación para concentrar la solución de un sólido en un líquido
- ⊗ Use filtración para remover un sólido de un lodo
- ⊗ Use tamizado para separar dos sólidos de diferente tamaño de partícula
- ⊗ Considere la osmosis reversa para purificar un líquido de una solución de sólidos disueltos
- ⊗ Use centrifugación para concentrar un sólido en un lodo
- ⊗ Use lixiviación para remover un sólido de una mezcla de sólidos

Tareas para la selección de separación

300 ppm CHCl_3 y 2% Cl_2

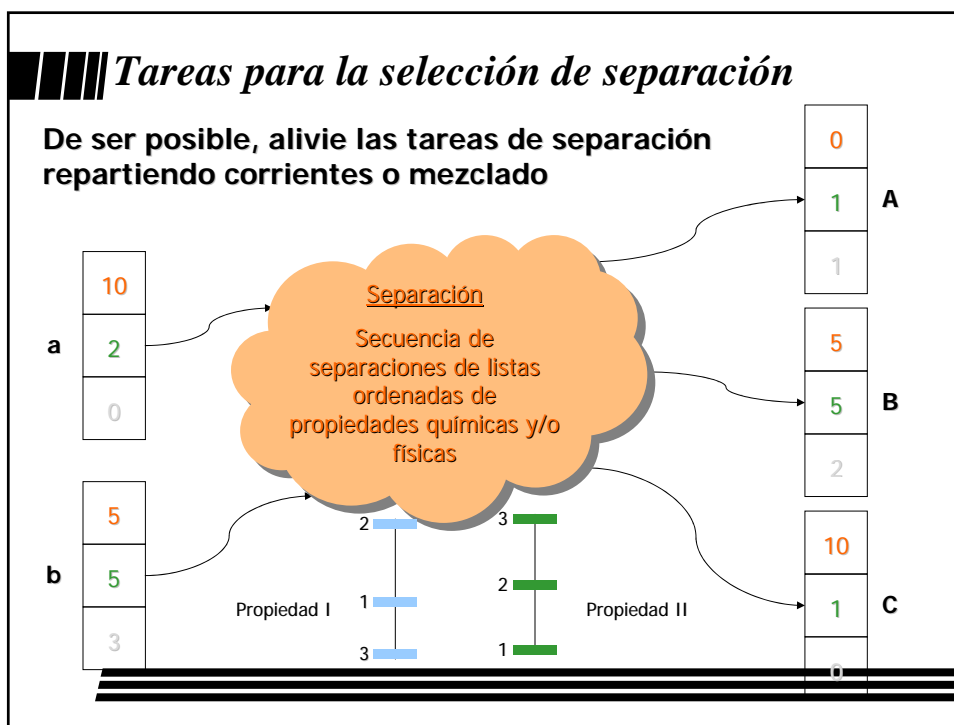
	PM	PE (°C)	Solubilidad					
			Br_2	Cl_2	CHCl_3	CHBr_3	Eter	H_2O (lb100 lb)
Bromo Br_2	160	59	-	s	s	s	s	4
Cloro Cl_2	71	-34	s	-	s	s	s	2
Cloroformo CHCl_3	119	61	s	s	-	s	s	1
Bromoformo CHBr_3	252	150	s	s	s	-	s	0.5

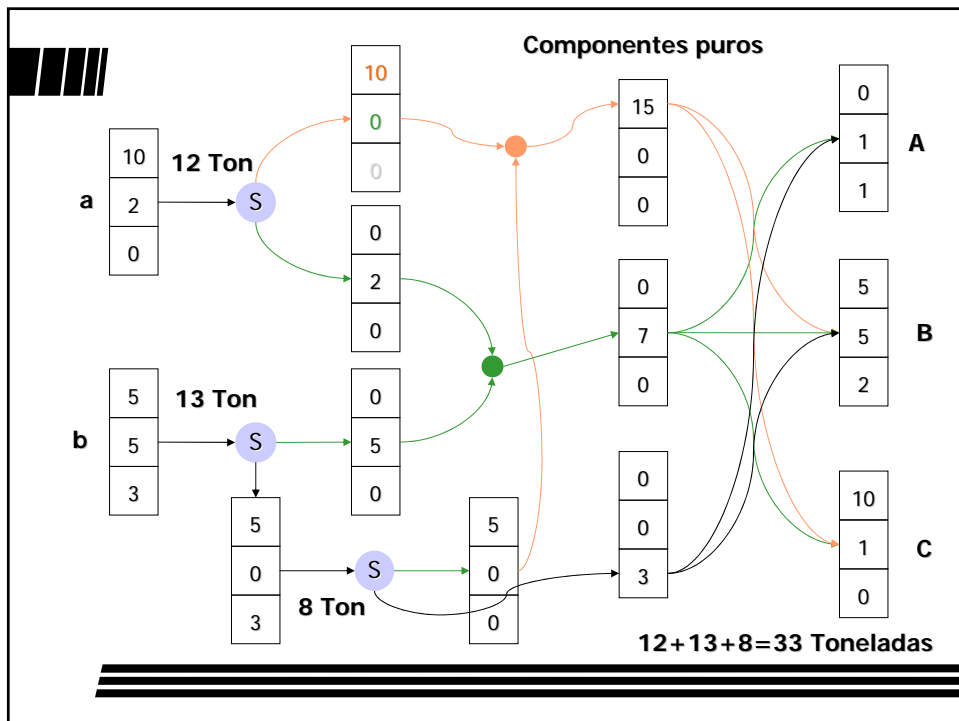
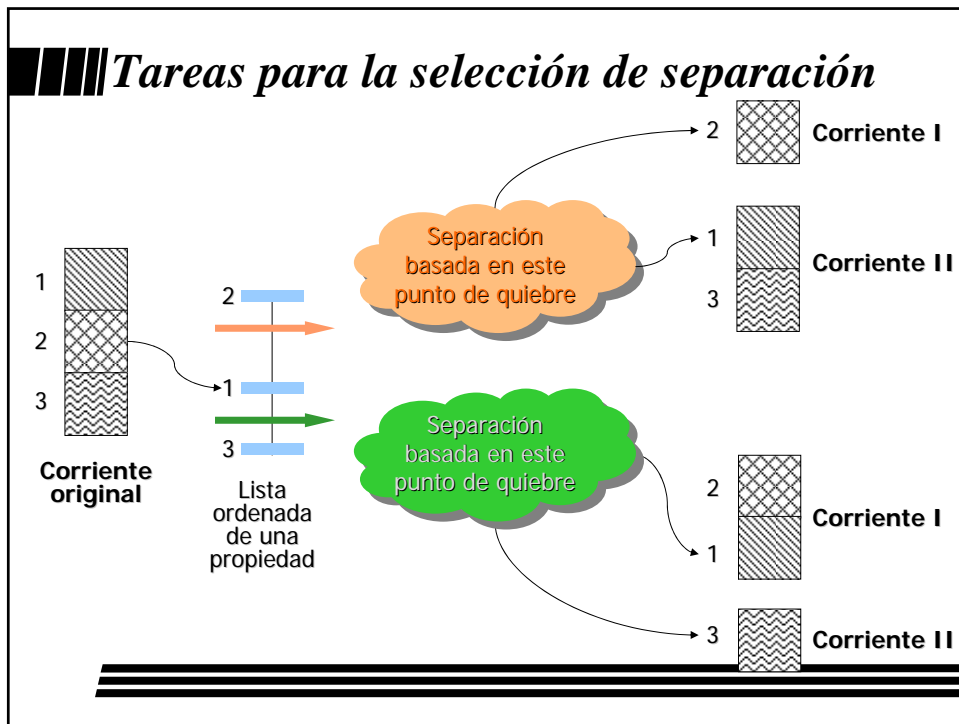


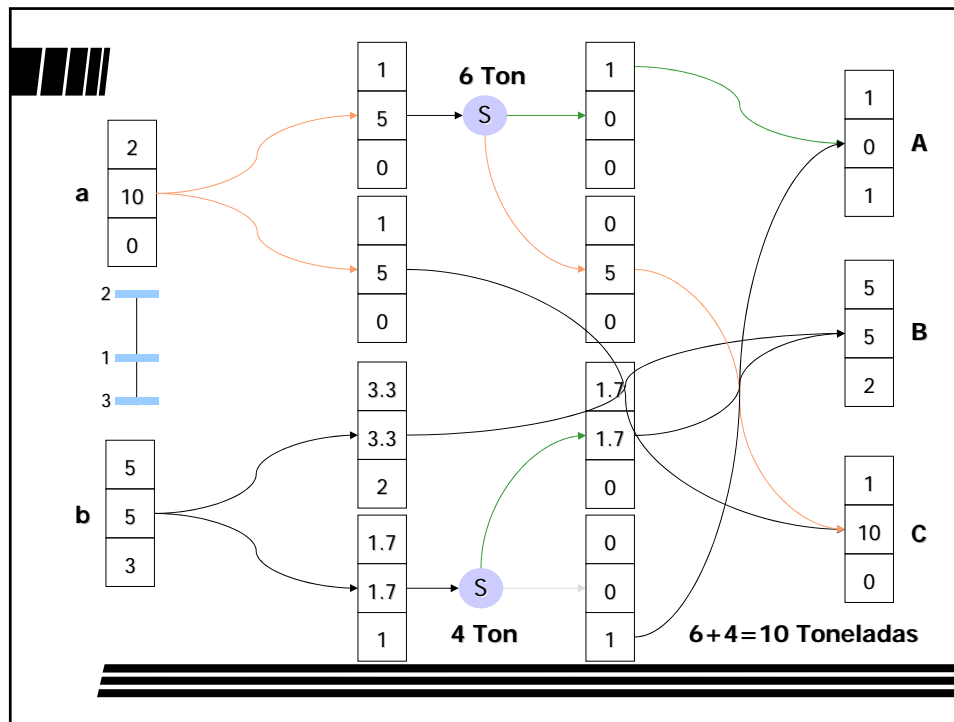


De las muchas diferencias que pueden existir entre la fuente y el destino de una corriente, las diferencias que involucran composiciones dominan. Seleccione las tareas de separación primero

- Posición en la lista ordenada de la propiedad de los materiales a ser separados
- Solapamiento entre las propiedades de especies adyacentes
- Condiciones de presión y temperatura que deben alcanzarse para forzar la diferencia de propiedades
- Condiciones en las cuales el material entra y sale de la etapa de separación
- Estado actual de la tecnología
- Cantidad de las especies a ser separadas







Algunas heurísticas relativas a Manejo de energía:

- Use las corrientes a elevada presión para realizar trabajo directamente.
- Use las corrientes con fluidos a altas temperaturas para generar vapor, en calefacción o para realizar trabajo directamente.
- La calefacción o disipación del calor debe hacer preferiblemente entre corrientes del proceso.
- Los intercambiadores más efectivos son aquellos en el que los fluidos frío y caliente circulan en contracorriente.
- En cascada, el fluido más caliente que debe ser enfriado debe intercambiar calor con el fluido más caliente que dese ser calentado, y el fluido más frío que debe ser calentado debe intercambiar calor con el fluido más frío que debe ser enfriado.

//// *Algunas heurísticas relativas a
Transporte de materiales:*

- El transporte de fluidos debe hacerse en cascada de presiones minimizando los altibajos.
 - El transporte de sólidos debe hacerse en cascada de energía potencial, usando la fuerza de gravedad y minimizando los altibajos.
 - Evite el transporte de materiales en más de una fase.
 - Cuando el transporte requiera la coexistencia de dos o más fases, la segregación de las fases se hará tan pronto sea posible.
-
-
-