



**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA**

---

---

**Departamento de Ingeniería Química**

**“Análisis del catalizador y sistema de separación  
empleados en la producción de aminas terciarias”**

**Por:**

**Cesar Alejandro López Serrano**

**Tesis presentada al departamento de  
Ingeniería Química como requisito  
parcial para obtener el grado de:**

**Maestro en Ciencias en Ingeniería Química**

**Dirigida por:**

**Dr. Richart Vázquez Román**

**Dr. Juan Carlos Fierro González**

**Celaya, Gto. Julio 2010**

"2013, Año de la Lealtad Institucional y Centenario del Ejército Mexicano"

Celaya, Gto., **2013-JUNIO-28**  
DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA  
Oficio No.185 /2013

**Asunto: Aprobación de Impresión  
Tesis de MAESTRIA**

**DR. RAMIRO RICO MARTÍNEZ**  
JEFA DE DEPARTAMENTO DE ING. QUÍMICA  
PRESENTE

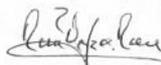
De acuerdo con la convocatoria hecha por esa Jefatura a su cargo, con el fin de determinar la Aprobación de Impresión del Proyecto de **MAESTRÍA**, titulado:

**ANÁLISIS DEL CATALIZADOR Y SISTEMA DE SEPARACIÓN EMPLEADOS EN LA PRODUCCIÓN DE AMINAS TERCIARIAS**

El (la) **C. CESAR ALEJANDRO LÓPEZ SERRANO**, comunica a usted que esta Comisión Revisora de Tesis ha tenido a bien aprobar la impresión de este trabajo.

Lo anterior, para los efectos consiguientes.

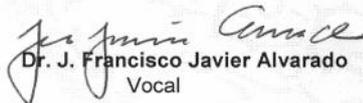
Atentamente  
"La Técnica por un México Mejor"



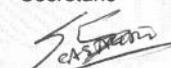
**Dr. Richard Vázquez Román**  
Presidente



**Dr. Juan Carlos Fierro González**  
Secretario



**Dr. J. Francisco Javier Alvarado**  
Vocal



**Dr. Edgar Omar Castrejón González**  
Vocal suplente



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
DIRECCIÓN GENERAL DE  
INSTITUTOS TECNOLÓGICOS  
DEPTO DE ING QUÍMICA  
TECNOLÓGICO DE CELAYA

c.c.p. expediente  
/crl\*



# RESUMEN

## Análisis del catalizador y sistema de separación empleados en la producción de aminas terciarias

Por: Cesar Alejandro López Serrano

El proceso de producción de aminas terciarias posee múltiples equipos para su funcionamiento; sin embargo, los equipos primordiales (económicamente) en dicho proceso son el reactor de síntesis y el sistema de separación. A nivel industrial el principal sistema de separación empleado son columnas de destilación, mientras que los reactores de síntesis empleados principalmente en la industria son catalíticos heterogéneos. Este trabajo analiza una columna de destilación utilizada en un caso industrial real. La estrategia para analizar dicho caso de estudio consiste en emplear el simulador comercial ASPEN One ® para simular el caso de estudio, optimizar condiciones de operación y rediseñar la columna de destilación. El rediseño de la columna de destilación se realizó mediante la metodología de la curva de costo total anual.

Durante la producción de aminas terciarias mediante alquilación de aminas secundarias en reactores catalíticos heterogéneos, son los productos deshidrogenados de dietilamina y 2-propanol los compuestos que reaccionan para producir dietilisopropilamina. Existen reportes previos del rol del oro como sustractor de hidrógenos, por lo cual en el presente trabajo se muestra un análisis de la interacción entre los reactivos (dietilamina y 2-propanol) empleados durante la producción de dietilisopropilamina y los catalizadores ( $\text{Au/TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ ). La estrategia empleada para analizar dicha interacción consiste en caracterizar (mediante espectrofotometría IR y espectrometría de masas) las muestras ( $\text{Au/TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ ) mientras funcionan como catalizadores en las reacciones de descomposición térmica para dietilamina y 2-propanol.

Dirigido por: Dr. Richart Vázquez Román

Dr. Juan Carlos Fierro González

# Agradecimientos

A mi familia. Sin su apoyo y comprensión, nada de esto hubiera sido posible.

A Natalí, por su apoyo incondicional.

A mis asesores, Dr. Richart Vázquez Román y Dr. Juan Carlos Fierro González; por compartir sus conocimientos conmigo y su paciencia.

Al Dr. Francisco Javier Alvarado, por haber aceptado ser parte de este comité y sus valiosas observaciones.

A mis amigos y compañeros de los Grupos de Catálisis Heterogénea y Optimización, Simulación y Seguridad de Procesos, mis segundos maestros.

A mis amigos, con quienes compartí el estrés, los desvelos y las alegrías de esta etapa de mi vida.

Al CONACyT y al personal del Departamento de Ingeniería Química por toda la ayuda brindada.

# CONTENIDO

Resumen .....	iii
Contenido .....	v
Índice de Tablas .....	x
Introducción .....	1
1.1. Relevancia.....	1
1.2. Contenido de la tesis .....	2
Antecedentes.....	3
2.1. Proceso de producción de aminas terciarias.....	3
2.2. Catalizadores empleados en la producción de aminas terciarias.....	4
2.3. Columna de destilación empleada en la producción de aminas terciarias .....	7
Metodología.....	10
3.1. Experimental .....	10
3.1.1. Síntesis de muestras de oro soportado en TiO <sub>2</sub> .....	10
3.1.2. Caracterización de muestras de TiO <sub>2</sub> y Au/TiO <sub>2</sub> mediante determinación de área superficial BET.....	10
3.1.3. Caracterización mediante IR in-situ durante la descomposición térmica de 2-propanol y dietilamina catalizada por muestras de Au/TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> .....	11
3.2. Simulación.....	12
3.2.1. Determinación del Modelo termodinámico. ....	12
3.2.2. Simulación de la columna de destilación. ....	12
3.2.3. Evaluación económica de las simulaciones para la columna de destilación. ....	13
Resultados y Discusión .....	14
4.1. Descomposición térmica de 2-propanol y dietilamina en muestras de TiO <sub>2</sub> y Au/TiO <sub>2</sub> .....	14
4.1.1. Caracterización de TiO <sub>2</sub> y Au/TiO <sub>2</sub> : Determinación de área superficial BET. ....	14
4.1.2. Resultados de descomposición térmica de 2-propanol.....	14
4.1.2.1. Adsorción de 2-propanol a temperatura ambiente en muestras de TiO <sub>2</sub> y Au/TiO <sub>2</sub> .....	14
4.1.2.2. Descomposición térmica de 2-propanol en la superficie de muestras de TiO <sub>2</sub> y Au/TiO <sub>2</sub> . ....	16

4.1.3. Resultados de descomposición térmica para dietilamina.....	21
4.1.3.1 Adsorción de Dietilamina a temperatura ambiente en muestras de TiO <sub>2</sub> y Au/TiO <sub>2</sub> .....	21
4.1.3.2 Descomposición térmica de dietilamina en la superficie de muestras de TiO <sub>2</sub> y Au/TiO <sub>2</sub> . .....	24
4.2. Simulación, análisis y diseño de una columna industrial empleada en la producción de dimetiletilamina. ....	33
4.2.1. Parámetros y modelos de propiedades.....	33
4.2.2. Análisis del modelo termodinámico.....	34
4.2.3. Integración de parámetros faltantes.....	36
4.2.4 Simulación y optimización de la columna de destilación para producir dimetiletilamina. ....	37
4.2.5. Diseño óptimo económicamente de una columna de destilación para producir dimetiletilamina. ....	42
Conclusiones y Recomendaciones.....	48
5.1. Análisis del Catalizador empleado en la producción de aminas terciarias. ....	48
5.2. Simulación, análisis y diseño de una columna empleada en la producción de aminas terciarias. ....	49
Referencias .....	51

# Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Amonólisis de halogenuros.....	3
<b>Figura 2.</b> Alquilación de aminas.....	4
<b>Figura 3.</b> Ciclo catalítico heterogéneo.....	5
<b>Figura 4.</b> Metodología convencional para el diseño de una nueva columna.....	9
<b>Figura 5.</b> Espectros IR de A)TiO <sub>2</sub> y B) 5% Au/TiO <sub>2</sub> en flujo de Helio; C) TiO <sub>2</sub> y D) 5% Au/TiO <sub>2</sub> en flujo de Helio con 2-propanol.....	15
<b>Figura 6.</b> Especies adsorbidas de 2-propanol en Au/TiO <sub>2</sub> . A) 2-propanol interactuando mediante puentes de hidrogeno, B) especie 2-propoxi enlazada linealmente, C) especie 2 propoxi enlazada de manera puenteada.....	16
<b>Figura 7.</b> Monitoreo de señales en espectrometría de masas, efluentes de la celda DRIFTS durante el tratamiento térmico de TiO <sub>2</sub> en flujo de 2-propanol/Helio.....	17
<b>Figura 8.</b> Espectros IR de TiO <sub>2</sub> durante el tratamiento térmico de la muestra en flujo de 2-propanol/Helio.....	18
<b>Figura 9.</b> Monitoreo de señales en espectrometría de masas de efluentes de la celda DRIFTS durante el tratamiento térmico de 5% Au/TiO <sub>2</sub> en flujo de 2-propanol/Helio.....	19
<b>Figura 10.</b> Espectros IR durante de 5% Au/TiO <sub>2</sub> durante el tratamiento térmico de la muestra en flujo de 2-propanol/Helio.....	20
<b>Figura 11.</b> Esquema representativo para la descomposición térmica del 2-propanol en TiO <sub>2</sub> y 5% Au/TiO <sub>2</sub> .....	21
<b>Figura 12.</b> Espectros IR de : A1) TiO <sub>2</sub> en flujo de helio; A2)Au/TiO <sub>2</sub> en flujo de helio; A3) TiO <sub>2</sub> después de adsorber dietilamina y evacuar 4 hrs en flujo de Helio y A4) Au/TiO <sub>2</sub> después de adsorber dietilamina y evacuar 4 hrs en flujo de Helio. Espectros IR restados de: B1)TiO <sub>2</sub> después de adsorber dietilamina y evacuar 4 hrs en flujo de Helio y B2)Au/TiO <sub>2</sub> después de adsorber dietilamina y evacuar 4 hrs en flujo de Helio.....	22
<b>Figura 13.</b> Especies adsorbidas de Dietilamina: A) Dietilamina interactuando mediante puentes de hidrogeno, B) Dietilamina interactuando a través de electrones libres de nitrógeno.....	24

<b>Figura 14.</b> Monitoreo de señales en espectrometría de masas, efluentes de la celda DRIFTS durante el tratamiento térmico de dietilamina adsorbida en TiO <sub>2</sub> .....	25
<b>Figura 15.</b> Reacción de deshidrogenación para dietilamina.....	25
<b>Figura 16.</b> Espectros IR de TiO <sub>2</sub> (A) en la region 3800- 2750 cm <sup>-1</sup> y espectros IR restados de TiO <sub>2</sub> (B) en la región 1800-1000 cm <sup>-1</sup> ; durante el tratamiento térmico de la muestra con dietilamina adsorbida.....	27
<b>Figura 17.</b> Espectros IR restados de TiO <sub>2</sub> en la región 2300-2100 cm <sup>-1</sup> , durante el tratamiento térmico de la muestra con dietilamina adsorbida.....	28
<b>Figura 18.</b> Monitoreo de señales en espectrometría de masas, efluentes de la celda DRIFTS durante el tratamiento térmico de dietilamina adsorbida en Au/TiO <sub>2</sub> .....	29
<b>Figura 19.</b> Espectros IR de Au/TiO <sub>2</sub> (A) en la región 3800- 2750 cm <sup>-1</sup> y espectros IR restados de TiO <sub>2</sub> (B) en la región 2200-1000 a cm <sup>-1</sup> durante el tratamiento térmico de la muestra con dietilamina adsorbida.....	30
<b>Figura 20.</b> Espectros IR restados de Au/TiO <sub>2</sub> en la región 2300-2100 cm <sup>-1</sup> , durante el tratamiento térmico de la muestra con dietilamina adsorbida.....	31
<b>Figura 21.</b> Esquema representativo para la descomposición térmica de la dietilamina en TiO <sub>2</sub> y Au/TiO <sub>2</sub> .....	32
<b>Figura 22.</b> Diagramas de equilibrio para la mezcla TEA-Agua usando diversos modelos termodinámicos. A) Aminas, B) Redlich-Kwong-Soave, C)NRTL-Electrolito, D) NRTL-Redlich-Kwong, E)Peng-Robinson, F) Wilson-Redlich-Kwong.....	35
<b>Figura 23.</b> Perfil de composiciones para la columna existente en la industria usando diversos modelos termodinámicos, A) Wilson-Redlich-Kwong y B)NRTL-Electrolito.....	37
<b>Figura 24.</b> Perfil de temperatura para la columna existente en la industria usando diversos modelos termodinámicos, A) Wilson-Redlich-Kwongy B)NRTL-Electrolito.....	38
<b>Figura 25.</b> Perfil de porcentaje de inundación y Eficiencia, calculados para la columna existente en la industria. Modelos termodinámicos: A) Wilson-Redlich-Kwong y B)NRTL-Electrolito.....	39
<b>Figura 26.</b> Perfil de composiciones para la columna existente en la industria usandoel reflujo mínimo requerido para cumplir especificaciones. A) Wilson-Redlich-Kwong y B)NRTL-Electrolito.....	40

<b>Figura 27.</b> Algoritmo para determinar los parámetros de los casos que conforman la curva de costo total anual. ....	42
<b>Figura 28.</b> Grafica de: Costo total anual, Costo anual de energía y Costo fijo anual.....	44
<b>Figura 29.</b> Perfiles de composición (empleando el modelo Wilson-RK) para la columna de diseño optimo económicamente.....	45
<b>Figura 30.</b> Perfiles de temperatura (empleando el modelo Wilson-RK) para la columna de diseño optimo.económicamente.....	46
<b>Figura 31.</b> Perfiles de eficiencia y porcentaje de inundación (empleando el modelo Wilson-RK) para la columna de diseño optimo económicamente.....	46

# ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Composiciones de Efluentes.....	7
<b>Tabla 2.</b> Información de los componentes en la mezcla.....	34
<b>Tabla 3.</b> Consumo Energético de la columna.....	41
<b>Tabla 4.</b> Costo Anual de la columna.....	41
<b>Tabla 5.</b> Datos de simulación para los casos de simulación que constituyen la curva de costo total anual.....	43
<b>Tabla 6.</b> Comparación de resultados obtenidos para las diferentes columnas.....	47

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. RELEVANCIA

Las aminas terciarias son productos intermediarios de diversas aplicaciones (aceleradores de gomas, precursores de fármacos, precursores de herbicidas, recubrimientos metalúrgicos, etc.). Uno de los principales usos de las aminas terciarias es el recubrimiento metalúrgico, ya que existe una gran cantidad de empresas metalúrgicas que las emplea como inhibidor de corrosión. Algunas de las principales aminas terciarias empleadas en recubrimientos metalúrgicos son: dimetiletilamina, dimetilpropilamina, dimetilisopropilamina, trietilamina y dietilmetilamina.

Debido a la presencia de grandes grupos de la industria metalúrgica (DeAcero, MaxiAceros del Bajío, Bronces Finos de Queretaro, Metalindustria, etc.), existe una creciente demanda de aminas terciarias en la región bajío de México. Esto ofrece una ventana de oportunidad y crecimiento a empresas productoras de estas materias primas.

Las empresas productoras de estas aminas las sintetizan típicamente mediante procesos catalíticos. Los catalizadores empleados en estos reactores son típicamente sólidos y consisten de partículas de un metal soportadas en óxidos metálicos de alta área superficial. A pesar de que el uso de catalizadores en la industria química se remonta muchos años atrás, es prácticamente imposible predecir cuáles son los mejores metales u óxidos metálicos que se deben emplear en la síntesis de aminas terciarias.

Desconocer el funcionamiento de los catalizadores empleados en la alquilación de aminas, es una condición limitante que impide el desarrollo y mejora de estos procesos. Esto se traduce en rezagos tecnológicos, los cuales pueden representar un riesgo económico para las empresas. Debido a esto, existe la motivación de investigar el funcionamiento del catalizador empleado en la síntesis de aminas (a través de alquilación de aminas secundarias). Para entender el

funcionamiento de dicho catalizador, una primera aproximación requiere del conocimiento del modo en que los reactivos reaccionan de manera individual.

Paralelamente, la economía de un proceso se ve afectada importantemente por el sistema de separación a pesar de que el reactor de síntesis es uno de los principales equipos en los procesos de producción. Esto es atribuido a que las columnas de destilación representan uno de los principales gastos energéticos dentro del proceso. Por ello, determinar si una columna industrial empleada en la producción de dimetiletilamina está diseñada correctamente, es una de las motivaciones para el análisis presentado en este trabajo.

## **1.2. CONTENIDO DE LA TESIS**

El objetivo de este trabajo consiste en investigar las interacciones individuales de los reactivos empleados en la alquilación de dietilisopropilamina (dietilamina y 2-propanol) y un catalizador ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$ ) empleado en la producción de dietilisopropilamina. Paralelamente, una meta adicional de este trabajo es analizar el caso de estudio correspondiente a una columna de destilación existente en la industria, la cual es empleada en el proceso de producción de dimetiletilamina.

El Capítulo II muestra un resumen de trabajos previos concernientes al empleo de catalizadores en la descomposición térmica de aminas además de presentar de manera sintetizada, la metodología para el diseño óptimo de una columna de destilación. El Capítulo III describe el procedimiento empleado durante la simulación, análisis y rediseño de una columna de separación empleada en la producción de dimetiletilamina. Simultáneamente, el Capítulo III presenta la metodología empleada en los experimentos para descomposición térmica de dietilamina y 2-propanol. Los resultados concernientes a dichos experimentos y al análisis, simulación y rediseño de una columna, son presentados y discutidos durante el Capítulo IV de este trabajo. Para finalizar, el Capítulo V presenta las conclusiones resultantes del trabajo.

# CAPÍTULO 2

## ANTECEDENTES

### 2.1. PROCESO DE PRODUCCIÓN DE AMINAS TERCIARIAS

La síntesis de aminas terciarias se puede llevar a cabo mediante diversas maneras, algunas de ellas son: aminación reductora, amonólisis de halogenuros y alquilación de aminas secundarias[1, 2]. La producción a nivel industrial se realiza principalmente mediante alquilación de aminas y amonólisis de halogenuros.

Típicamente, la síntesis a través de la amonólisis de halogenuros emplea halogenuros de alquilo y aminas (o amoniaco) como reactivos. En este caso, el producto de la reacción es una mezcla de aminas primarias, secundarias y terciarias. Uno de los subproductos de la reacción son los ácidos halogenados, lo cual la hace agresiva con el ambiente (Figura 1).

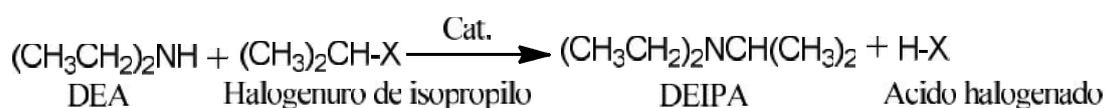


Figura 1. Amonólisis de halogenuros

Por otra parte, la síntesis a través de alquilación de aminas emplea diversos alcoholes y aminas secundarias como reactivos. Esto propicia que los productos de la reacción sea una mezcla de aminas, además de obtener como subproducto agua (Figura 2).

La creciente preocupación de las grandes empresas por la preservación ambiental y su regulación ha conllevado a que las empresas productoras de aminas terciarias opten por implementar procesos de producción que reduzcan su impacto ambiental. Dichas empresas, han optado por llevar a cabo la síntesis de aminas terciarias a través de alquilación de aminas. Sin embargo, las empresas productoras de aminas terciarias emplean una metodología de síntesis que Lin He *et al.* [3, 4] llama reacción en una etapa (*One-pot reacción*).

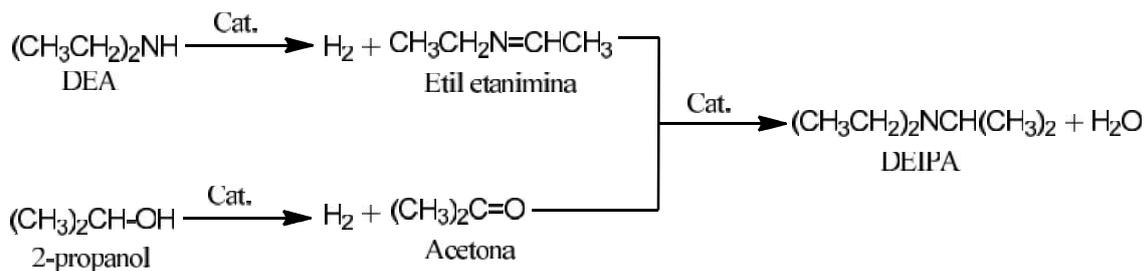


Figura 2. Alquilación de aminas

Este tipo de reacciones consiste en llevar a cabo múltiples reacciones en secuencia dentro de un solo reactor. Es decir, las empresas productoras de aminas terciarias emplean aminas secundarias y alcoholes como reactivos. Al ser admitido el alcohol en el reactor, este sufre reacciones de deshidrogenación (lo cual produce cetonas). Al tiempo que el alcohol sufre reacciones de deshidrogenación, la amina secundaria sufre reacciones de deshidrogenación para producir iminas. Conforme son producidas iminas y cetonas, estas son consumidas en la reacción de alquilación de aminas (Figura 2) para obtener el producto final (amina terciaria).

## 2.2 CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA PRODUCCIÓN DE AMINAS TERCIARIAS

Actualmente más del 90% de los procesos químicos industriales hacen uso de catalizadores (principalmente heterogéneos), la síntesis de aminas terciarias forma parte de este conjunto de procesos químicos. El uso de catalizadores heterogéneos en procesos químicos elimina la necesidad de un sistema de separación diseñado para la recuperación del catalizador. Debido a esto, los reactores comúnmente empleados en la producción de aminas terciarias son de tipo tubular y en fase heterogénea. La mayoría de los catalizadores empleados en estos reactores consiste en partículas de metales de transición (Au, Ag, Ni, Pd, Pt, etc.) soportados sobre la superficie de óxidos metálicos (TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, etc.) [5].

Este tipo de catalizadores presentan estructuras generalmente complicadas ya que contienen partículas de múltiples tamaños y formas dispersas de manera aleatoria sobre la superficie. Por esta razón se requiere de técnicas para investigar su estructura y su funcionamiento. La caracterización de dichos catalizadores se hace mediante técnicas incisivas como: reducción/oxidación a temperatura programada, determinación de área superficial BET, microscopía electrónica de

transmisión (TEM), espectrofotometría infrarrojo (IR), Raman, ultravioleta, así como espectrometría de masas (MS) entre otras [6].

Jiménez Lam *et al.*[5] remarcan la importancia de la caracterización de los catalizadores en condiciones de reacción ya que, simultáneamente a la reacción, ocurren fenómenos de adsorción y desorción en la superficie del catalizador. Esto complica su estudio ya que la reacción forma parte de un ciclo catalítico que es afectado por cambios estructurales y propiedades fisicoquímicas del catalizador, Figura 3.

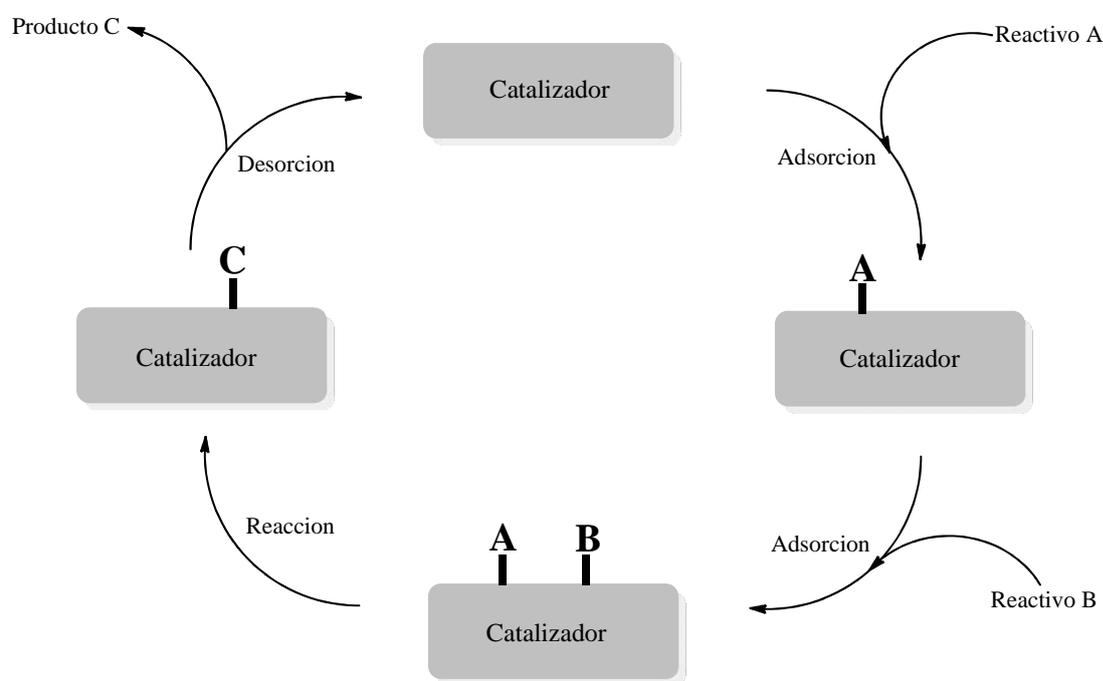


Figura 3. Ciclo catalítico heterogéneo.

Para determinar el funcionamiento de un catalizador es necesario que, previo a la reacción, se determinen las especies presentes en la superficie del catalizador. Posteriormente se requiere determinar las reacciones que sufren los reactivos, de manera individual, durante el incremento de temperatura. El análisis previo de las especies adsorbidas y las reacciones, permite distinguir entre los cambios atribuidos a la descomposición térmica de los compuestos puros y los cambios atribuidos a la reacción de alquilación de aminas.

El énfasis en los experimentos de este trabajo fue caracterizar catalizadores en condiciones de reacción, lo que podría permitir aproximarse a comprender de qué manera funcionan los catalizadores de metales soportados en el proceso de producción de aminas terciarias. La reacción analizada en el presente trabajo es la producción de dietilisopropilamina empleando 2-propanol y dietilamina como reactivos.

En la literatura se han reportado múltiples trabajos acerca de las reacciones que sufren el 2-propanol y la dietilamina de manera individual y durante tratamiento térmico. Martínez-Ramírez *et al.*[7, 8] estudiaron las reacciones que presenta el 2-propanol (en muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) durante tratamiento térmico. Los autores encontraron que la formación de acetona (producto de la deshidrogenación de 2-propanol) era favorecida por la presencia de partículas de oro a bajas temperaturas. El trabajo presentó evidencia de espectrofotometría IR y espectrometría de masas que permitió concluir que especies estaban presentes en la superficie del catalizador antes y durante el tratamiento térmico. Además, los autores concluyeron que las partículas de oro jugaban un papel como sustractores de hidrógenos (enlace  $-\text{C}-\text{H}$ ) del 2-propanol.

En 1990, Sokoll *et al.*[9] estudiaron el tratamiento térmico de muestras ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{CaO}$ ) con diversas aminas adsorbidas. El trabajo presenta espectros IR de las muestras con dietilamina adsorbida, a múltiples temperaturas. Los resultados sugieren que la dietilamina presenta reacciones de deshidrogenación para formar hidrogeno y etiletanimina, la cual a su vez sufre reacciones de deshidrogenación para formar acetonitrilo y etileno. Dichas reacciones son presenciadas en todas las pruebas con los diversos óxidos metálicos.

Por otra parte, Wu *et al.*[10] estudiaron la descomposición térmica de dietilamina en muestras de  $\text{SiO}_2$  a través de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) y experimentos de desorción a temperatura programada. El trabajo presenta los perfiles de desorción para los múltiples productos de la descomposición térmica de dietilamina (acetonitrilo, hidrogeno, etileno, etiletanimina y dióxido de carbono). Los resultados obtenidos por Wu[10] son congruentes con los resultados obtenidos previamente por Sokoll[9]. Sin embargo, Wu propone un mecanismo para

la descomposición térmica de la dietilamina con base en los resultados obtenidos en su trabajo. Wu sugiere que la deshidrogenación de la dietilamina se lleva a cabo mediante una  $\beta$ -H eliminación.

Análogo a los resultados obtenidos por Martínez-Ramírez *et al.*[7, 8], Zotova *et al.*[11] sugiere que la presencia de partículas en el tratamiento térmico de aminas favorece que las reacciones de deshidrogenación se lleven a cabo a menor temperatura. Los autores presentan los perfiles de composición determinados mediante cromatografía de gases.

### 2.3 COLUMNA DE DESTILACIÓN EMPLEADA EN LA PRODUCCIÓN DE AMINAS TERCIARIAS

Posterior al reactor de síntesis, las empresas productoras de aminas terciarias emplean un sistema de separación que permita recircular los reactivos remanentes, además de separar el producto principal de los sub productos.

El presente trabajo utilizó como caso de estudio una columna de destilación empleada en el proceso de producción de dimetiletilamina. Los efluentes de reactores empleados en la síntesis de dimetiletilamina a partir de etanol y dimetilamina típicamente presentan composiciones como las que se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composiciones de Efluentes

Abreviatura	Componente	Composición Másica
<b>Agua</b>	Agua	0.2242
<b>Etanol</b>	Etanol	0.673
<b>DMEA</b>	Dimetiletilamina	0.0018
<b>DEMA</b>	Dietilmetilamina	0.0017
<b>TEA</b>	Trietilamina	0.0993

Dichos efluentes del reactor se separan mediante una columna de destilación, la cual tiene como propósito principal eliminar la mayor cantidad de agua posible. Es importante remarcar que es necesario minimizar la pérdida de reactivos (etanol y

DMEA) y productos (DEMA y TEA) en los efluentes del fondo de la columna. Esto conlleva como requisito de diseño a demandar un porcentaje mayor al 99% de agua en la corriente de efluentes en el fondo de la columna.

Durante el estudio del presente trabajo se tomó como base el diseño de una columna existente en la industria la cual cuenta con 65 platos perforados, un diámetro de 0.9144 m y espaciamiento entre etapas de 0.3038 m. Dicha columna opera a una presión de 2.2 Kg cm<sup>-2</sup> y reflujo de 4 Kg min<sup>-1</sup>. Adicionalmente se cuenta con el perfil de temperaturas de la columna para asegurar que la simulación sea representativa del caso real. Esta columna en realidad es usada para diversas separaciones por lo que resulta importante determinar su eficiencia en esta separación.

Así pues, el énfasis de las simulaciones en este trabajo es la simulación, análisis y diseño de una columna de destilación empleada en la producción de dimetiletilamina. Se simuló y analizó el caso propuesto, posteriormente se propuso un nuevo diseño basado en la metodología convencional de diseño para una nueva columna. La metodología convencional[12] para el diseño de una nueva columna de destilación se presenta a continuación en la Figura 4.

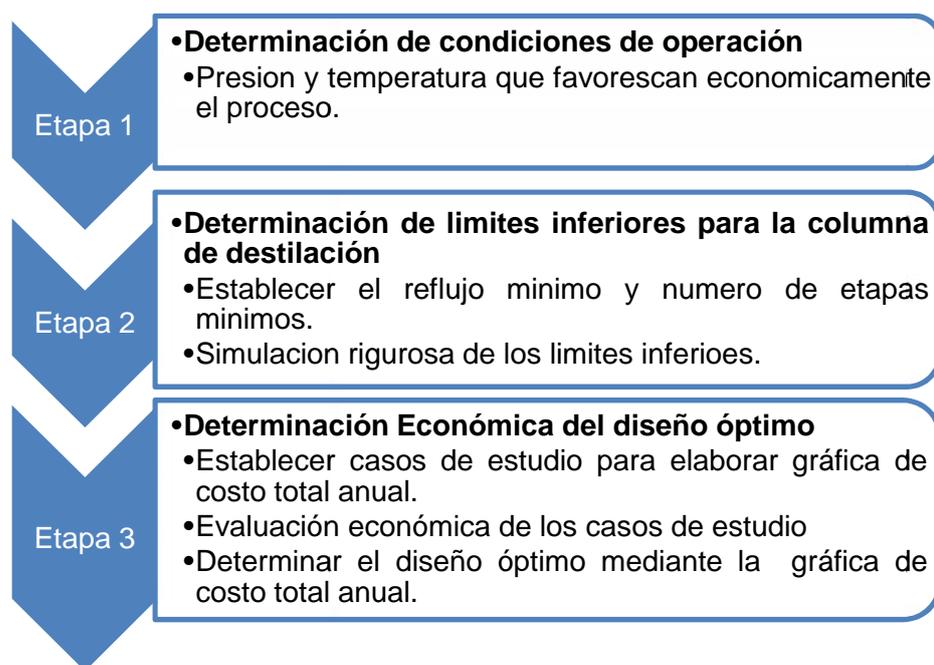


Figura 4. Metodología convencional para el diseño de una nueva columna

Como se observa en la Figura 4, el proceso convencional para el desarrollo de una nueva columna requiere de una gran cantidad de cálculos cíclicos en cada etapa del proceso. El uso de paquetes de simuladores comerciales como ASPEN One ® reduce el tiempo requerido en cada etapa del diseño de una nueva columna, ya que este tipo de simuladores comerciales permite al usuario evaluar, modificar e incluso introducir modelos empleados en procesos de separación, reactores, propiedades termodinámicas y de transporte, etc.

# CAPÍTULO 3

## METODOLOGÍA

### 3.1. EXPERIMENTAL

#### 3.1.1. SÍNTESIS DE MUESTRAS DE ORO SOPORTADO EN $\text{TiO}_2$ .

Las muestras utilizadas en este trabajo se sintetizaron mediante el método deposición-precipitación a las mismas condiciones reportadas por Martinez-Ramirez *et al.*[8]. Para sintetizar el oro soportado en  $\text{TiO}_2$ , una solución de  $\text{HAuCl}_4$  (Sigma-Aldrich) se calentó a 60 °C en agitación constante y se le agregó un volumen suficiente de una solución de 1 M de NaOH (Sigma-Aldrich) hasta que el pH de la mezcla resultante fue 6.0. La concentración de la solución de  $\text{AuHCl}_4$  fue la necesaria para obtener una carga teórica de 5 % p/p de Au en las muestras. Posteriormente, el soporte ( $\text{TiO}_2$  P-25, Evonick) fue agregado en polvo a la mezcla para formar un lodo, que se mantuvo en agitación y a 60 °C durante una hora. Entonces, el lodo se lavó con agua destilada a 60 °C para eliminar la mayor cantidad posible de iones cloruro. La determinación de iones cloruro remanentes en la muestra se realizó mediante titulaciones del agua resultante de los lavados con una solución de  $\text{AgNO}_3$ . Se dejó de lavar las muestras cuando resulta imposible detectar la formación de  $\text{AgCl}$  por medio de las titulaciones. El sólido fue entonces secado en un horno a 120 °C durante 24 horas.

#### 3.1.2. CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DE $\text{TiO}_2$ Y $\text{Au/TiO}_2$ MEDIANTE DETERMINACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL BET.

Las muestras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$  se caracterizaron mediante la determinación de área superficial BET (ChemBET TPR/TPO 3000). En los experimentos, 0.2 g de muestra se colocaron en una celda de cuarzo a la cual se hizo fluir una mezcla de 30% nitrógeno en helio ( $80 \text{ mL min}^{-1}$ ). Posteriormente, la celda se sumergió en un recipiente con nitrógeno líquido para favorecer la condensación del nitrógeno gaseoso en los poros de la muestra. Una vez condensado, el nitrógeno fue evaporado nuevamente (al sumergir la celda en un recipiente con agua) y cuantificado mediante un detector de conductividad térmica (TCD).

### **3.1.3. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE IR IN-SITU DURANTE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE 2-PROPANOL Y DIETILAMINA CATALIZADA POR MUESTRAS DE Au/TiO<sub>2</sub> Y TiO<sub>2</sub>**

Con la finalidad de monitorear las reacciones superficiales del 2-propanol y de la dietilamina sobre las muestras de TiO<sub>2</sub> y Au/TiO<sub>2</sub>, se realizaron experimentos en los que se midieron espectros IR de las muestras al tiempo que estas funcionaban como catalizadores para la descomposición térmica de 2-propanol y dietilamina. En los experimentos, las muestras se colocaron en una celda ambiental (ThermoSpectra-Tech Modelo 0030-102) que funciona como reactor de lecho fijo, permitiendo la entrada y salida de gases y el control de temperatura. La celda se alineó en un espectrofotómetro de IR con transformada de Fourier (FTIR, Nicolet 6700) y se midieron espectros en modo de reflectancia difusa (DRIFT) utilizando un detector MCT (HgCdTe).

Durante las pruebas realizadas para la descomposición térmica de 2-propanol, 40 mL min<sup>-1</sup> de helio se hicieron pasar a través de un saturador que contenía 2-propanol líquido. Cuando el helio burbujeó en el saturador, el gas arrastró parte del 2-propanol hacia la celda/reactor. Espectros IR fueron medidos a temperatura ambiente durante la exposición de las muestras (Au/TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>) al flujo de 2-propanol/helio. La presión parcial de 2-propanol fue de 45mmHg.

En las pruebas de tratamiento térmico, espectros IR de las muestras (Au/TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>) fueron medidos mientras se mantuvo un flujo constante de 2-propanol/helio. Las muestras fueron tratadas desde temperatura ambiente hasta 400 °C con una rampa aproximadamente lineal de 5 °C min<sup>-1</sup>. De manera simultánea a la medición de espectros IR, los efluentes gaseosos de la celda/reactor fueron analizados mediante espectrometría de masas (Omnistar Pfeiffer Vacuum). Los cambios en la intensidad de los principales fragmentos para hidrogeno ( $m/e=1, 2$ ), acetona ( $m/e=15, 27, 43, 59$ ) y propeno ( $m/e=27, 39, 41, 42, 43$ ) fueron monitoreados durante el tratamiento térmico.

Previo a las pruebas de dietilamina, muestras de Au/TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> fueron tratadas a 100 °C durante 1 h. Se hizo el tratamiento previo para reducir el contenido de humedad en las muestras. Posteriormente, se expusieron las muestras (Au/TiO<sub>2</sub> y

TiO<sub>2</sub>) al flujo de dietilamina/helio, proveniente del saturador descrito anteriormente. Después de la exposición al flujo dietilamina/helio, las muestras fueron evacuadas en flujo de helio durante 4 h. Espectros IR de las muestras (Au/TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>) fueron medidos a temperatura ambiente para determinar las especies presentes en la superficie del catalizador.

Espectros IR fueron medidos a las muestras (Au/TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>) en flujo de helio, mientras fueron tratadas desde temperatura ambiente hasta 400 °C con incrementos de 5 °C min<sup>-1</sup>. Al igual que en los experimentos en presencia de 2-propanol, los efluentes gaseosos de la celda/reactor durante los tratamientos en dietilamina fueron analizados mediante espectrometría de masas (Omnistar Pfeiffer Vacuum). En este caso, cambios en la intensidad de los principales fragmentos para hidrogeno ( $m/e=1, 2$ ), dietilamina ( $m/e= 30, 44, 58, 73$ ), etileno ( $m/e=28, 27, 26, 25$ ), acetato de etilo ( $m/e= 41, 43$ ), dióxido de carbono ( $m/e=28,44$ ) y acetonitrilo ( $m/e=38, 39, 40, 41$ ) fueron monitoreados durante el tratamiento térmico.

## **3.2. SIMULACIÓN**

### **3.2.1. DETERMINACIÓN DEL MODELO TERMODINÁMICO.**

Previo al desarrollo de las simulaciones para la columna de destilación, se realizó un análisis (utilizando ASPEN Properties®) que permitiera determinar el modelo termodinámico que se utilizará. Determinar el modelo termodinámico que se empleara, es una etapa importante que asegura la convergencia de los módulos empleados durante la simulación de la columna de destilación. Además, permite corroborar los resultados obtenidos de dicha simulación. La alta no idealidad de los componentes contenidos en la mezcla que se analiza, es un punto predominante que induce al usuario a explorar las múltiples opciones que ASPEN Properties® ofrece para introducir los diversos parámetros empleados en los modelos termodinámicos.

### **3.2.2. SIMULACIÓN DE LA COLUMNA DE DESTILACIÓN.**

Con el fin de analizar el diseño de una columna de destilación empleada en el proceso de producción de dimetiletilamina, se realizó la simulación de la misma en el simulador comercial ASPEN Plus ® V7.1.

El análisis se llevó a cabo en tres etapas: En la primera se consideró el diseño real para hacer un análisis y determinar si el diseño de la columna empleada favorecía la economía del proceso. En una segunda etapa se optimizaron las condiciones de operación de la columna empleada, considerando el diseño predefinido del caso real. Una última etapa constó de determinar el diseño óptimo que minimice el costo total anual asociado a la columna de destilación.

### **3.2.3. EVALUACIÓN ECONÓMICA DE LAS SIMULACIONES PARA LA COLUMNA DE DESTILACIÓN.**

Las evaluaciones económicas presentadas en nuestro trabajo, fueron determinadas mediante el simulador comercial ASPEN Economic Evaluation®. ASPEN Economic Evaluation® utiliza los índices de precios correspondientes al primer bimestre del año 2013. La vida útil del proyecto fue proyectada a 10 años, por lo cual los valores de costo por inversión fija y costo de operación fueron ajustados a periodos anuales para construir la gráfica de costo total anual.

Es importante remarcar que todos los costos evaluados, mediante ASPEN Economic Evaluation®, durante este trabajo se encuentran en dólar estadounidense. Otro punto importante es que la evaluación económica de los equipos cuenta con factores de ajuste correspondientes a traslado e instalación de equipos; sin embargo, no cuenta con la evaluación de los sueldos correspondientes a los trabajadores necesarios para su operación.

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE 2-PROPANOL Y DIETILAMINA EN MUESTRAS DE $\text{TiO}_2$ Y $\text{Au/TiO}_2$ .

#### 4.1.1. CARACTERIZACIÓN DE $\text{TiO}_2$ Y $\text{Au/TiO}_2$ : DETERMINACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL BET.

Previo a las pruebas en condiciones de reacción, las muestras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$  fueron caracterizadas mediante la determinación de área superficial BET. La muestra de  $\text{TiO}_2$  presentó un área superficial de  $68.53 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , mientras que la muestra de oro soportado en  $\text{TiO}_2$  presentó un área de  $61.10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . La reducción en el área superficial de la muestra con oro soportado puede ser atribuida a que, durante la deposición de las partículas de oro, algunos poros fueron cubiertos por estas.

#### 4.1.2. RESULTADOS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE 2-PROPANOL.

##### 4.1.2.1. Adsorción de 2-propanol a temperatura ambiente en muestras de $\text{TiO}_2$ y $\text{Au/TiO}_2$

La Figura 5 muestra espectros IR de las muestras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$  cuando estas fueron expuestas a un flujo de helio (Figura 5.A,B) y al flujo de una mezcla de 2-propanol en Helio (Figura 5.C,D) a temperatura ambiente.

En los espectros de ambas muestras, en presencia de helio, (Figura 5.A, B) se observan bandas a  $3692$ ,  $3380$  y  $1640 \text{ cm}^{-1}$ . La banda a  $3692 \text{ cm}^{-1}$  puede atribuirse a vibraciones de estiramiento O–H ( $\nu_{\text{OH}}$ ) de grupos hidroxilo aislados en la superficie del  $\text{TiO}_2$ [7, 8] mientras que la banda ancha centrada a  $3380 \text{ cm}^{-1}$  puede deberse tanto a vibraciones  $\nu_{\text{OH}}$  de grupos OH estabilizados por puentes de hidrógeno o agua fisisorbida[7, 8]. Finalmente, la banda a  $1640 \text{ cm}^{-1}$  se debe a la flexión O–H ( $\delta_{\text{OH}}$ ) de agua fisisorbida en las muestras [7, 8].

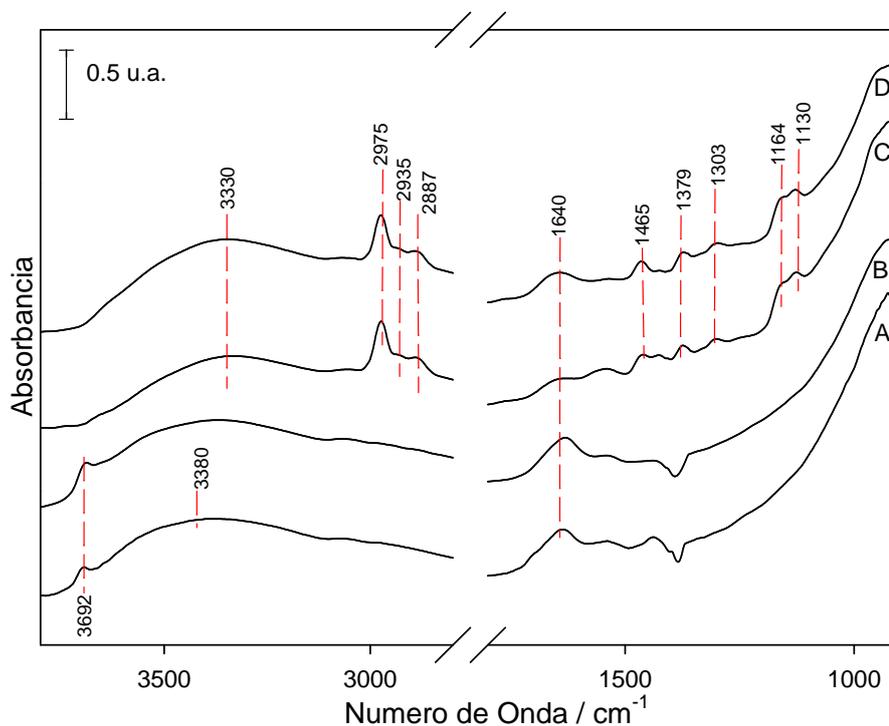


Figura 5. Espectros IR de A)TiO<sub>2</sub> y B) 5% Au/TiO<sub>2</sub> en flujo de Helio; C) TiO<sub>2</sub> y D) 5% Au/TiO<sub>2</sub> en flujo de Helio con 2-propanol.

Cuando se admitió 2-propanol a la celda de IR, en los espectros de ambas muestras se observó la desaparición de la banda a 3692 cm<sup>-1</sup> y el desplazamiento de la banda de 3380 cm<sup>-1</sup> a 3330 cm<sup>-1</sup>(Figura 5.B,C). Estos cambios sugieren que los grupos hidroxilo aislados en las muestras originales formaron puentes de hidrógeno con el 2-propanol adsorbido. Simultáneamente, se observa la aparición de bandas a 2975, 2935 y 2887cm<sup>-1</sup> correspondientes a las vibraciones  $\nu_{\text{CH}_{3\text{as}}}$ ,  $2\nu_{\text{CH}_{3\text{as}}}$ ,  $\nu_{\text{CH}_3}$  de 2-propanol adsorbido [7, 8]. Así pues, los resultados indican que parte del 2-propanol se adsorbió de manera molecular mediante la interacción (por puentes de hidrógeno) con grupos OH del TiO<sub>2</sub>(Figura 6.A) en ambas muestras.

Bandas a 1465, 1379 y 1303 cm<sup>-1</sup> correspondientes a vibraciones  $\nu_{\text{CH}_{3\text{as}}}$ ,  $\nu_{\text{CH}_3}$  y  $\nu_{\text{CH}}$  se observan en los espectros de la Figura 5.C,D. Estas bandas han sido atribuidas a la presencia de especies de 2-propoxi [7, 8] enlazadas vía el átomo de oxígeno a sitios de óxidos metálicos, por lo que nosotros ahora las atribuimos a dichas especies enlazadas a sitios de Ti<sup>4+</sup> en nuestras muestras.

Las bandas a  $1164\text{ cm}^{-1}$  y  $1130\text{ cm}^{-1}$  indican la presencia de especies 2-propoxi enlazadas de manera lineal (Figura 6.B) y puenteada (Figura 6.C) respectivamente a sitios de  $\text{Ti}^{4+}$  [7, 8].

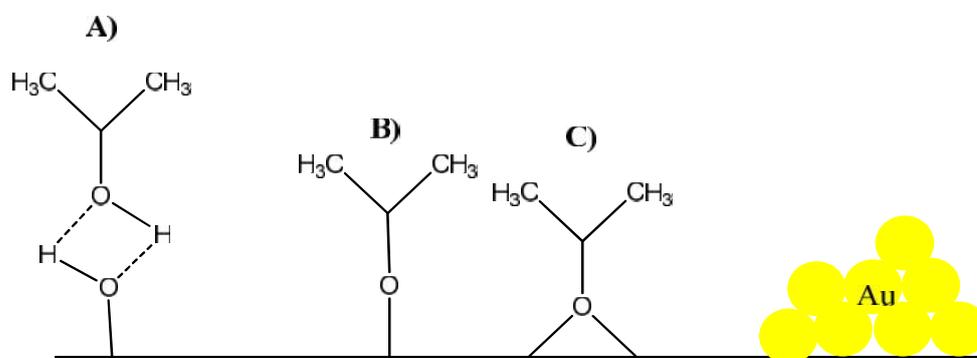


Figura 6. Especies adsorbidas de 2-propanol en  $\text{Au/TiO}_2$ . A) 2-propanol interactuando mediante puentes de hidrógeno, B) especie 2-propoxi enlazada linealmente, C) especie 2 propoxi enlazada de manera puenteada.

Nuestros resultados entonces sugieren que el 2-propanol se adsorbió en las muestras tanto en forma molecular (estabilizado por puentes de hidrógeno) como disociada (en forma de isopropóxidos enlazados a sitios de  $\text{Ti}^{4+}$ ). Se puede además distinguir entre dos tipos de especies de isopropóxidos linealmente enlazados a sitios de  $\text{Ti}^{4+}$  y enlazados de manera bidentada a dos sitios de  $\text{Ti}^{4+}$  mediante el átomo de oxígeno (Figura 6). Comparando los espectros C y D de la Figura 5 se determina que no existen diferencias substanciales entre ambos, lo cual sugiere que el 2-propanol se encuentra enlazado a sitios de  $\text{Ti}^{4+}$  en el soporte y no a las partículas de oro.

#### 4.1.2.2. Descomposición térmica de 2-propanol en la superficie de muestras de $\text{TiO}_2$ y $\text{Au/TiO}_2$ .

Posterior a la adsorción de 2-propanol, las muestras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$  fueron tratadas en flujo de 2-propanol/helio al tiempo que la temperatura se incrementaba linealmente de temperatura ambiente a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . La Figura 7 presenta los cambios en la intensidad de los distintos fragmentos de masas, monitoreados para el efluente de la celda/reactor, como función de la temperatura durante el tratamiento térmico a la muestra de  $\text{TiO}_2$ . Los resultados indican que la intensidad del fragmento de acetona

( $m/e = 58$ ) aumentó a partir de que la celda alcanzó aproximadamente 180 °C (Figura 7). Aunque la señal del hidrógeno ( $m/e = 2$ ) incluye variaciones debidas a la desorción de agua, puede observarse que el incremento de su intensidad es similar al observado en la señal de la acetona. Dado que acetona e hidrogeno son productos de la deshidrogenación de 2-propanol [7, 8, 13, 14], se sugiere que el 2-propanol presenta reacciones de deshidrogenación en la superficie de  $\text{TiO}_2$  a temperaturas mayores a 180 °C. A mayor temperatura, aproximadamente a partir de 260 °C, se observan incrementos en el fragmento de masa correspondiente al propeno (producto de la deshidratación de 2-propanol) [7, 8, 13, 14].

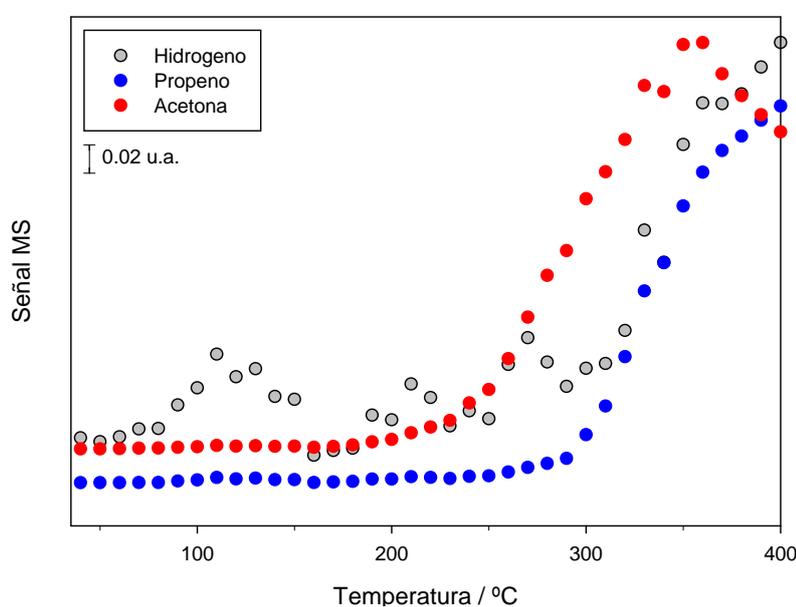


Figura 7. Monitoreo de señales en espectrometría de masas, efluentes de la celda DRIFTS durante el tratamiento térmico de  $\text{TiO}_2$  en flujo de 2-propanol/Helio.

Espectros de IR medidos simultáneamente durante el tratamiento térmico del  $\text{TiO}_2$  con 2-propanol (Figura 8) muestran la aparición de una banda a  $1690 \text{ cm}^{-1}$  a aproximadamente 180 °C. Esta banda puede atribuirse a la vibración de estiramiento ( $\nu_{\text{CO}}$ ) de acetona enlazada a sitios de  $\text{Ti}^{4+}$ , pues bandas en la región entre  $1690$  y  $1705 \text{ cm}^{-1}$  han sido atribuidas a esta vibración para acetona adsorbida en sitios del soporte [7, 8, 13, 14]. A mayor temperatura (a partir de 230 °C), aparecieron bandas a  $1435$  y  $1575 \text{ cm}^{-1}$  en los espectros de IR. Estas bandas pueden atribuirse a vibraciones  $\nu_{\text{AsCOO}^-}$  y  $\nu_{\text{COO}^-}$  [15] de acetatos. Durante el tratamiento térmico, las

bandas características de isopropóxidos enlazados a  $Ti^{4+}$  (1164 y 1130  $cm^{-1}$ ) fueron disminuyendo su intensidad hasta prácticamente desaparecer a temperaturas por encima de los 320 °C.

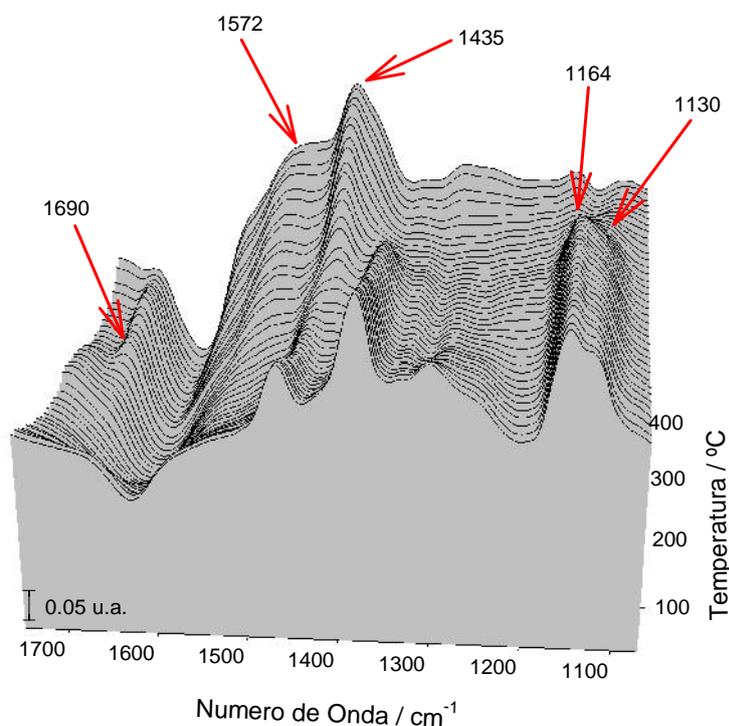


Figura 8. Espectros IR de  $TiO_2$  durante el tratamiento térmico de la muestra en flujo de 2-propanol/Helio.

Cuando el mismo experimento se realizó en presencia de la muestra de oro soportado en  $TiO_2$ , los espectros de masas del efluente de la celda (Figura 9) indican el aumento en la intensidad de las señales de hidrógeno y acetona a partir de aproximadamente 90 $^{\circ}C$ , mientras que la señal del propeno aumentó a aproximadamente 270 $^{\circ}C$ .

La formación de acetona e hidrógeno se observa a menor temperatura que cuando el experimento se realizó en presencia del soporte puro (Figura 7), lo que indica que la presencia de partículas de oro depositadas en el soporte favorece la deshidrogenación del 2-propanol a menor temperatura.

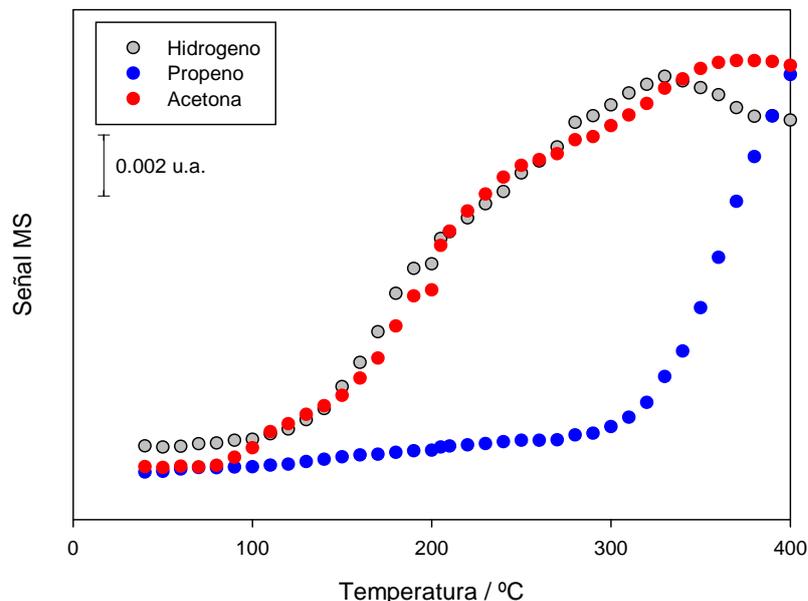


Figura 9. Monitoreo de señales en espectrometría de masas de efluentes de la celda DRIFTS durante el tratamiento térmico de 5% Au/TiO<sub>2</sub> en flujo de 2-propanol/Helio

Otros autores [16-18] han sugerido que la presencia de partículas de metales de transición en óxidos metálicos promueve la substracción de hidrógeno de enlaces C-H. Nuestros resultados obtenidos en espectrometría de masas concuerdan con dichas propuestas, ya que muestran un claro desplazamiento en la temperatura para la formación de acetona, propiciado por la presencia de partículas de oro en dióxido de titanio [16-18].

Los espectros IR medidos durante tratamiento térmico de Au/TiO<sub>2</sub> con 2-propanol, Figura 10, muestran la aparición de bandas a 1690, 1570 y 1463 cm<sup>-1</sup>. La banda a 1690 cm<sup>-1</sup> ha sido discutida previamente y asignada a la vibración  $\nu_{\text{C=O}}$  de acetona adsorbida en sitios del soporte. Sin embargo, esta banda aparece aproximadamente a una temperatura de 90 °C en la muestra de Au/TiO<sub>2</sub>. Dicha temperatura es consistente con los incrementos observados en el fragmento de la acetona del efluente del reactor.

La Figura 10 muestra la aparición de bandas a 1463 y 1570 cm<sup>-1</sup> aproximadamente a 230 °C. Estas bandas han sido reportadas previamente por otros autores [13, 14] y atribuidas a vibraciones ( $\nu_{\text{AsCOO-}}$  y  $\nu_{\text{COO-}}$ ) de grupos acetato enlazados a Ti<sup>4+</sup>. Las bandas a 1164 y 1130 cm<sup>-1</sup>, características de isopropóxidos

enlazados a sitios del soporte, desaparecen prácticamente a temperaturas mayores de 320 °C.

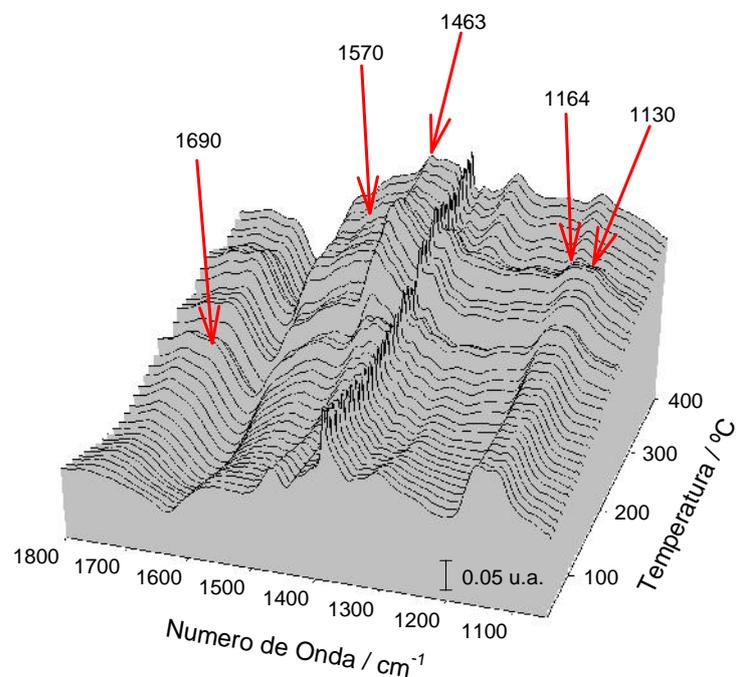


Figura 10. Espectros IR durante de 5% Au/TiO<sub>2</sub> durante el tratamiento térmico de la muestra en flujo de 2-propanol/Helio.

Es importante remarcar que, así como ha sido reportado por otros autores [16-18], la presencia de partículas de metales de transición en nuestras muestras (Au/TiO<sub>2</sub>) promovió la reacción de deshidrogenación de 2-propanol a temperaturas menores que la prueba con el soporte (TiO<sub>2</sub>). La Figura 11 presenta de manera esquemática un resumen de los resultados obtenidos en las pruebas realizadas para la descomposición térmica del 2-propanol. Estos resultados son análogos a otros recientemente obtenidos por nuestro grupo de investigación para las reacciones de etanol en muestras de oro soportado en TiO<sub>2</sub>[19]. Además, son análogos a los resultados de Martínez-Ramírez *et al.*[7, 8] quien investigó la deshidrogenación de 2-propanol en catalizadores de oro soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, nuestras muestras (Au/TiO<sub>2</sub>) favorecen la formación de acetona a una temperatura menor (90 °C) que las muestras de Martínez-Ramírez (Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

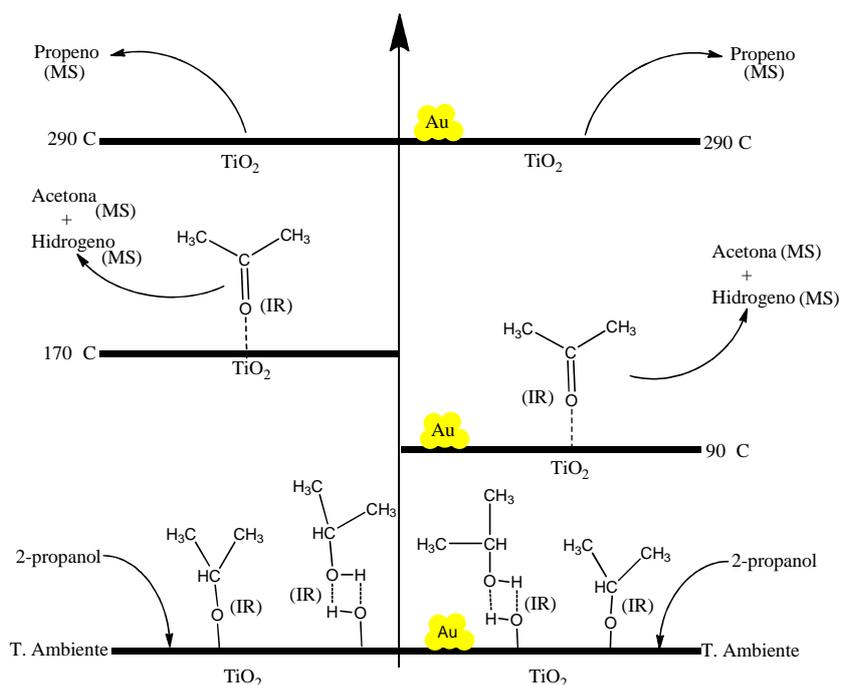


Figura 11. Esquema representativo para la descomposición térmica del 2-propanol en  $\text{TiO}_2$  y  $5\% \text{Au}/\text{TiO}_2$ .

### 4.1.3. RESULTADOS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA PARA DIETILAMINA.

#### 4.1.3.1 Adsorción de Dietilamina a temperatura ambiente en muestras de $\text{TiO}_2$ y $\text{Au}/\text{TiO}_2$

Todas las muestras empleadas en las pruebas de descomposición térmica de dietilamina fueron tratadas previamente a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h en flujo de helio. El tratamiento previo se realizó para reducir la humedad contenida en las muestras y observar de manera clara las bandas en los espectros IR de ambas muestras.

Tras el tratamiento térmico, las muestras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  fueron expuestas a un flujo de una mezcla de dietilamina/helio a temperatura ambiente durante 30 min, tiempo suficiente para adsorber la amina. Posteriormente se removió la dietilamina en fase gaseosa que se encontraba dentro de la celda/reactor mediante un flujo de helio a temperatura ambiente. La Figura 12.A presenta los cambios importantes en la región de  $3900$  a  $2700\text{ cm}^{-1}$  de los espectros IR para ambas muestras tras la adsorción de la amina.

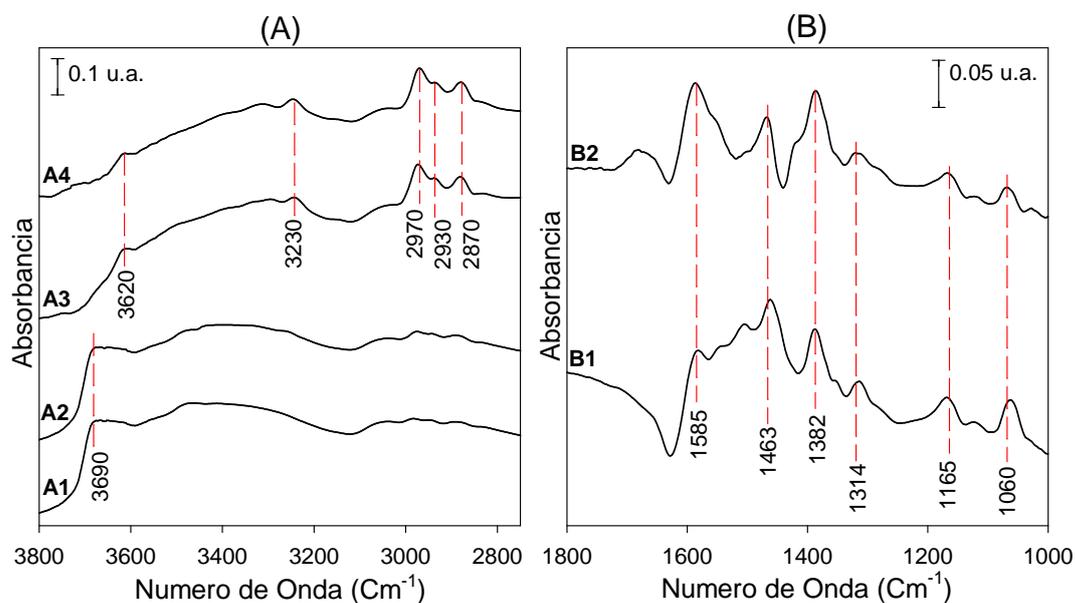


Figura 12. Espectros IR de : A1)  $\text{TiO}_2$  en flujo de helio; A2)  $\text{Au/TiO}_2$  en flujo de helio; A3)  $\text{TiO}_2$  después de adsorber dietilamina y evacuar 4 hrs en flujo de Helio y A4)  $\text{Au/TiO}_2$  después de adsorber dietilamina y evacuar 4 hrs en flujo de Helio. Espectros IR restados de: B1)  $\text{TiO}_2$  después de adsorber dietilamina y evacuar 4 hrs en flujo de Helio y B2)  $\text{Au/TiO}_2$  después de adsorber dietilamina y evacuar 4 hrs en flujo de Helio

Debido a que las bandas presentes en la región  $1800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  son de poca intensidad, se requiere llevar a cabo una substracción. La Figura 12.B presenta los espectros IR de las muestras (después de ser tratadas, expuestas al flujo de dietilamina/Helio y evacuadas durante 4 h en flujo de Helio) una vez que fue restado el espectro de la muestra tratada ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$  respectivamente) en flujo de helio.

Los espectros IR de ambas muestras ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$ ) en flujo de Helio (Figura 12.A1,A2) presentan bandas a  $3690$  y  $3380\text{ cm}^{-1}$ . Dichas bandas fueron discutidas durante la adsorción de 2-propanol a temperatura ambiente (sección 4.1.2.1.) y demuestran la presencia de grupos OH en la superficie de las muestras.

Cuando se admitió dietilamina a la celda de IR, en los espectros de ambas muestras se observa la desaparición de la banda a  $3692\text{ cm}^{-1}$  y el desplazamiento de la banda de  $3380\text{ cm}^{-1}$  a  $3320\text{ cm}^{-1}$ . Estos cambios sugieren que grupos hidroxilo aislados en la superficie de las muestras originales formaron puentes de hidrogeno con la dietilamina adsorbida. Este comportamiento es similar al observado durante la adsorción de 2-propanol (sección 4.1.2.1.).

Mientras ocurrían los cambios descritos anteriormente, se observó la aparición de bandas a 2975, 2930, 2880, 1463 y 1382 $\text{cm}^{-1}$ . Vibraciones a estas frecuencias han sido atribuidas por otros autores [20, 21] a vibraciones  $\nu_{\text{CH3as}}$ ,  $\nu_{\text{CH3}}$ ,  $\nu_{\text{CH2}}$ ,  $\nu_{\text{CH3as}}$  y  $\nu_{\text{CH3}}$  de dietilamina en fase gaseosa; sin embargo, Sokoll *et al.*[9] observaron las vibraciones  $\nu_{\text{CH3as}}$ ,  $\nu_{\text{CH3}}$ ,  $\nu_{\text{CH2}}$ ,  $\nu_{\text{CH3as}}$  y  $\nu_{\text{CH3}}$  de dietilamina molecularmente adsorbida en la superficie de óxidos metálicos a estas mismas frecuencias (2975, 2930, 2880, 1463 y 1382 $\text{cm}^{-1}$ ). Así pues, las bandas presentes en la Figura 10 B pueden ser atribuidas a las vibraciones  $\nu_{\text{CH3as}}$ ,  $\nu_{\text{CH3}}$ ,  $\nu_{\text{CH2}}$ ,  $\nu_{\text{CH3as}}$  y  $\nu_{\text{CH3}}$  de dietilamina molecularmente adsorbida. Entonces, nuestros resultados sugieren que parte de la dietilamina fue adsorbida de manera molecular en ambas muestras (mediante interacción por puentes de hidrogeno con grupos hidroxilo del  $\text{TiO}_2$ , Figura 13.A. Es decir, tanto el 2-propanol como la dietilamina pueden adsorberse de manera molecular en las muestras.

La aparición de la banda a 3230  $\text{cm}^{-1}$  en ambas muestras puede ser atribuida a la vibración de estiramiento N H ( $\nu_{\text{NH}}$ ), pues bandas en la región entre 3292 y 3182  $\text{cm}^{-1}$  han sido atribuidas a esta vibración para dietilamina adsorbida a través del par de electrones libres del nitrógeno en sitios activos de múltiples óxidos metálicos[9]. El amplio intervalo en que aparece esta banda es debido a que diversos autores [20, 22-25] han reportado desplazamientos en esta banda atribuidos a la naturaleza del metal en que es adsorbida la dietilamina. Entonces, nosotros sugerimos que la banda a 3230  $\text{cm}^{-1}$  puede ser atribuida a la vibración N H ( $\nu_{\text{NH}}$ ) adsorbida en sitios de  $\text{Ti}^{4+}$ . Las bandas a 1585, 1165, 1315 y 1057  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 12.B1,B2) de igual manera, pueden ser atribuidas a vibraciones  $\nu_{\text{NH}}$ ,  $\nu_{\text{CH3}}$ ,  $\nu_{\text{CH2}}$  y  $\nu_{\text{CN}}$  de dietilamina adsorbida en sitios de  $\text{Ti}^{4+}$  a través de la interacción con los electrones libres del nitrógeno [20, 23, 26].

Yamazoe *et al.*[24, 25] sugiere que, durante la adsorción de amoníaco o grupos amino, se ve debilitado el enlace N H, por lo que átomos de oxígeno aledaños al sitio de adsorción ( $\text{Ti}^{4+}$ ) atraen parcialmente al átomo de hidrogeno formando una interacción O H débil (Figura 12.B). Nosotros proponemos que la banda a 3620  $\text{cm}^{-1}$  que aparece en la Figura 12.A3, A4 puede ser atribuida a vibraciones ( $\nu_{\text{OH}}$ ) de dicha interacción.

Nuestros resultados sugieren que la dietilamina fue adsorbida en las muestras tanto en forma molecular (estabilizada mediante puentes de hidrogeno, Figura 13.A) como a través de la interacción entre los electrones libres del nitrógeno y los sitios de  $Ti^{4+}$  (Figura 13.B). Dado que no existe diferencia substancial entre los espectros IR del de ambas muestras ( $TiO_2$  y  $Au/TiO_2$ ), nuestros resultados sugieren que ambas especies se encuentran interactuando con el soporte. Este comportamiento ha sido observado por diversos autores [9, 23-26], quienes sugieren la formación de dichas especies durante la exposición de catalizadores heterogéneos a grupos amino.

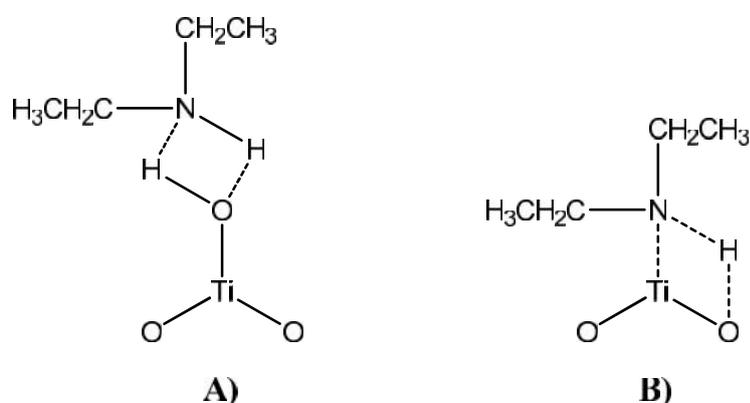


Figura 13. Especies adsorbidas de Dietilamina: A) Dietilamina interactuando mediante puentes de hidrogeno, B) Dietilamina interactuando a través de electrones libres de nitrógeno.

#### 4.1.3.2 Descomposición térmica de dietilamina en la superficie de muestras de $TiO_2$ y $Au/TiO_2$ .

Posterior a la adsorción de dietilamina a temperatura ambiente, las muestras de  $TiO_2$  y  $Au/TiO_2$  fueron tratadas térmicamente (la temperatura se incrementó linealmente hasta 400 °C a razón de 5 °C  $min^{-1}$ ) en flujo de helio. La Figura 14 presenta los cambios en intensidad de los distintos fragmentos de masas monitoreados para el efluente de la celda/reactor como función de la temperatura durante el tratamiento térmico de  $TiO_2$ .

Los resultados muestran incrementos en la intensidad de los fragmentos de hidrogeno ( $m/e=2$ ), etileno ( $m/e=25$ ) y acetonitrilo ( $m/e= 39$ ) a partir de que la celda alcanzó aproximadamente los 200 °C. Ya que dichos compuestos son productos de la deshidrogenación de la dietilamina[10, 23], nuestros resultados sugieren que la

dietilamina presenta reacciones de deshidrogenación a temperaturas mayores a 200°C.

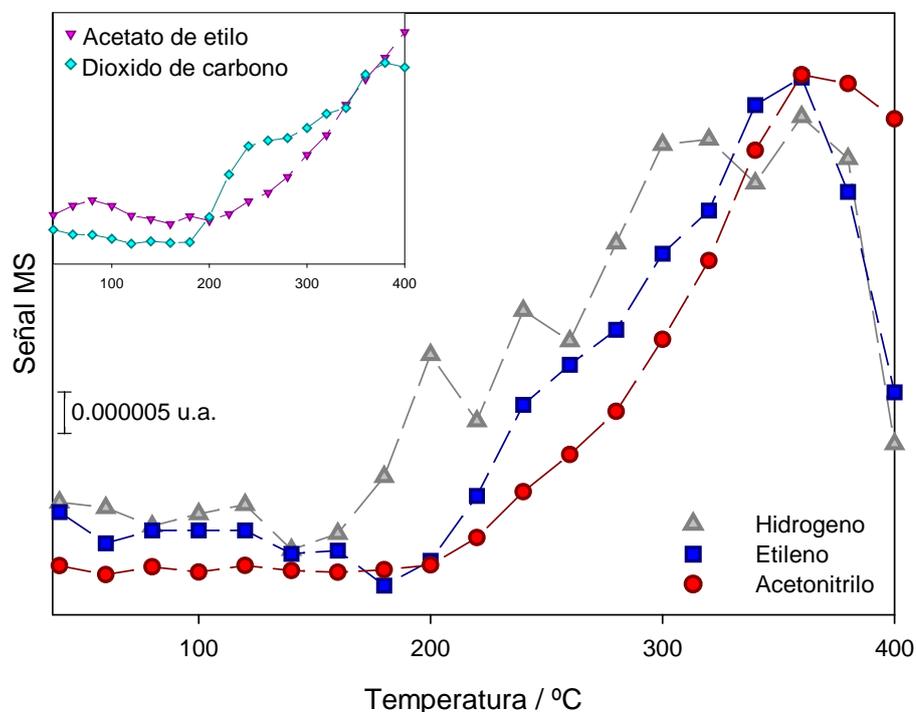


Figura 14. Monitoreo de señales en espectrometría de masas, efluentes de la celda DRIFTS durante el tratamiento térmico de dietilamina adsorbida en TiO<sub>2</sub>.

La Figura 15 presenta la reacción de deshidrogenación propuesta por Sokoll[9] para la descomposición térmica de dietilamina. Sin embargo, en nuestros resultados no se obtuvo evidencia de la formación de etil etanimina durante las pruebas de TiO<sub>2</sub>.

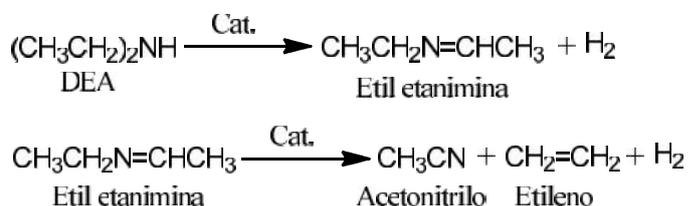


Figura 15. Reacción de deshidrogenación para dietilamina.

Paralelamente, se observaron incrementos en el fragmento de masa correspondiente a acetato de etilo ( $m/e=43$ ). Varios autores [27-30] han sugerido que la formación de acetato de etilo puede llevarse a cabo mediante el acoplamiento de etileno (producido durante la deshidrogenación de dietilamina) con especies

acetato adsorbidas en la superficie de  $\text{TiO}_2$ . Dichas especies acetato pueden ser formadas en la superficie de  $\text{TiO}_2$  mediante la adsorción oxidativa de etileno [9, 31, 32]. Kumar *et al.*[27] sugieren que la principal reacción lateral a la adsorción oxidativa de etileno, es la combustión de etileno. Simultáneamente a la producción de acetato de etilo, nuestros datos presentan incrementos en la señal de dióxido de carbono ( $m/e= 44$ ). Esto permite sugerir que el etileno se encuentra sufriendo reacciones de combustión y adsorción oxidativa a temperaturas mayores de  $200^\circ\text{C}$ . Espectros IR fueron medidos simultáneamente durante el tratamiento térmico de  $\text{TiO}_2$  con dietilamina adsorbida. Cambios importantes fueron observados en las regiones de  $3800\text{-}2750\text{ cm}^{-1}$ ,  $2300\text{-}2100$  y  $1800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ . La Figura 16.A presenta los espectros en la región  $3800\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la Figura 16.B muestra los espectros IR en la región  $1800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  una vez que fue sustraído el espectro de  $\text{TiO}_2$  tratado.

La Figura 16.A muestra la aparición de una banda a  $3690\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente a  $200^\circ\text{C}$ . Dicha banda puede ser atribuida a vibraciones de estiramiento O–H ( $\nu_{\text{OH}}$ ) de grupos hidroxilo aislado. Al tiempo que se forma la banda a  $3690\text{ cm}^{-1}$  se observa la desaparición de la banda a  $3610\text{ cm}^{-1}$ , además de una disminución en la intensidad de la banda a  $3230\text{ cm}^{-1}$ . La desaparición de la banda a  $3610\text{ cm}^{-1}$  (vibraciones  $\nu_{\text{OH}}$  de interacciones entre la dietilamina y oxígenos aledaños al sitio de adsorción, discutidas en la *sección 4.1.3.1*), la disminución de intensidad en la banda a  $3230\text{ cm}^{-1}$  (vibraciones  $\nu_{\text{NH}}$ ) y la regeneración de grupos hidroxilo aislados en la superficie de  $\text{TiO}_2$  (aparición de la banda a  $3690\text{ cm}^{-1}$ ) sugiere que las especies que se encontraban inicialmente adsorbidas (Figura 13) han sufrido reacciones en la superficie del  $\text{TiO}_2$ .

Aproximadamente a esta misma temperatura ( $200^\circ\text{C}$ ), bandas a  $1525$  y  $1440\text{ cm}^{-1}$  aparecieron en los espectros de IR (Figura 16.B). Múltiples autores [9, 33-36] han atribuido estas bandas ( $1525$  y  $1440\text{ cm}^{-1}$ ) a las vibraciones simétrica y asimétrica de especies acetato adsorbidas en la superficie de  $\text{TiO}_2$ .

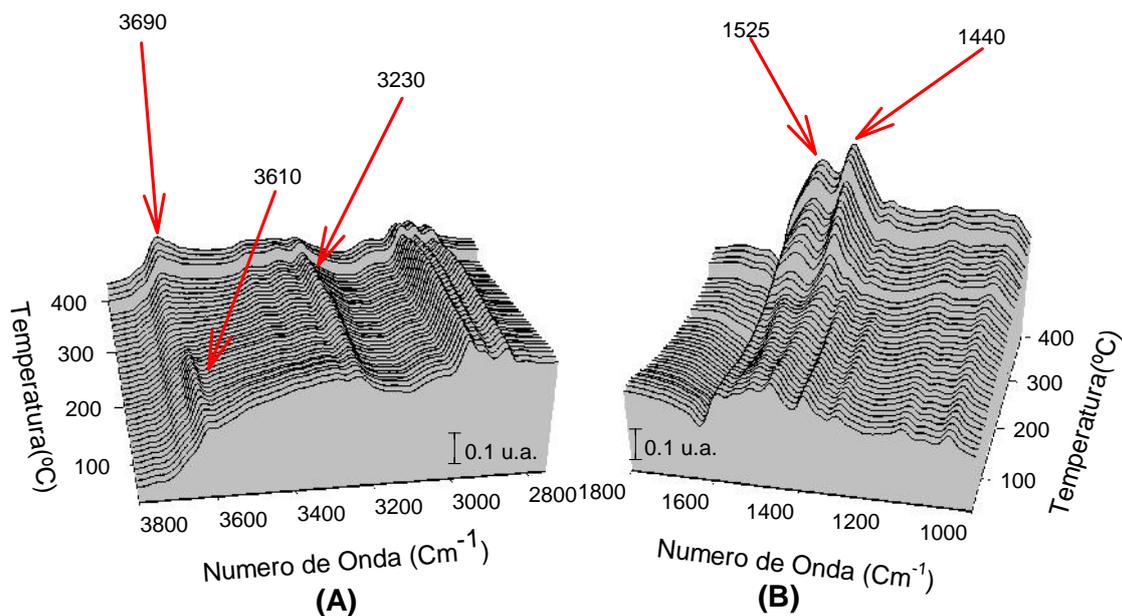


Figura 16. Espectros IR de  $\text{TiO}_2$  (A) en la región  $3800\text{-}2750\text{ cm}^{-1}$  y espectros IR restados de  $\text{TiO}_2$  (B) en la región  $1800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ; durante el tratamiento térmico de la muestra con dietilamina adsorbida.

Kung *et al.* [9, 31, 32] sugieren que, en el caso de descomposición térmica de dietilamina en catalizadores de óxidos metálicos, el etileno formado o sus precursores (radicales o iones etilo) representa el principal partícipe en la formación de especies acetato mediante oxígenos aledaños o grupos hidroxilo enlazados a lo que Kung llama sitios de combustión. Así pues, la acumulación de especies acetato en la superficie del  $\text{TiO}_2$  durante el tratamiento térmico es consistente con la formación de etileno observada por espectrometría de masas, pues parte del etileno que no es desorbido de la muestra puede reaccionar para producir las especies acetato.

Debido a que la intensidad de los cambios de la región  $2300\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$  es considerablemente menor a los cambios producidos en la región  $1800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , es necesario presentarlos de manera individual y realizando un ajuste de escala. La Figura 17 presenta los espectros IR en la región  $1800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , una vez que el espectro de la muestra tratada fue substraído.

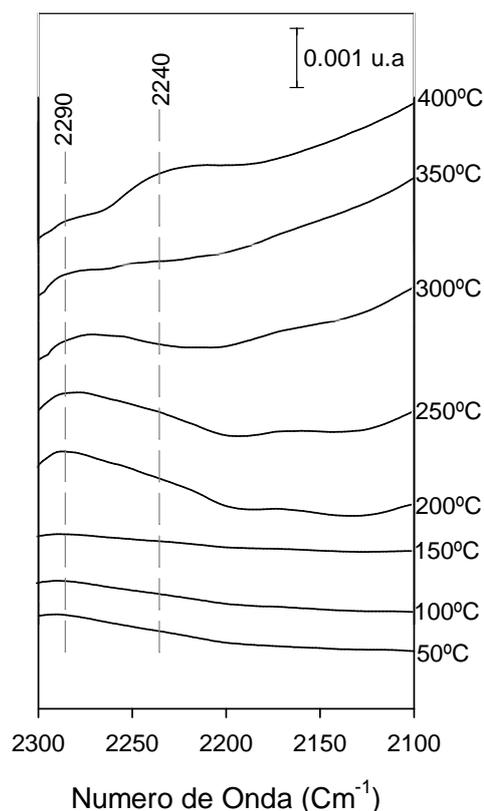


Figura 17. Espectros IR restados de  $\text{TiO}_2$  en la región  $2300\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ , durante el tratamiento térmico de la muestra con dietilamina adsorbida.

Aproximadamente a  $200^\circ\text{C}$ , se observó la formación una banda a  $2290\text{cm}^{-1}$ . Algunos autores[37-39] han atribuido dicha banda a la resonancia de Fermi correspondiente a la vibración de estiramiento ( $\nu_{\text{C N}}$ ) de acetonitrilo adsorbido molecularmente a través del par de electrones libres del nitrógeno en sitios ácidos de Lewis débiles. Por otra parte, la banda a  $2235\text{cm}^{-1}$  ha sido atribuida a vibraciones  $\nu_{\text{C N}}$  de acetonitrilo en fase gaseosa[39]. La presencia de bandas atribuidas a acetonitrilo en fase gaseosa y adsorbido molecularmente (bandas a  $2290$  y  $2235\text{ cm}^{-1}$ ) a partir de  $200^\circ\text{C}$ , es consistente con nuestros resultados obtenidos en espectrometría de masas.

Cuando se realizó el mismo experimento en la muestra de oro soportado en  $\text{TiO}_2$ , los espectros de masas del efluente de la celda (Figura 18) indican el aumento en la intensidad de las señales de hidrógeno, acetonitrilo y etileno a partir de aproximadamente  $150^\circ\text{C}$ . Por otra parte, incrementos en la señal de acetato de

etilo y dióxido de carbono permanecieron presentes a la misma temperatura que la observada cuando el experimento se realizó con el soporte puro (200°C).

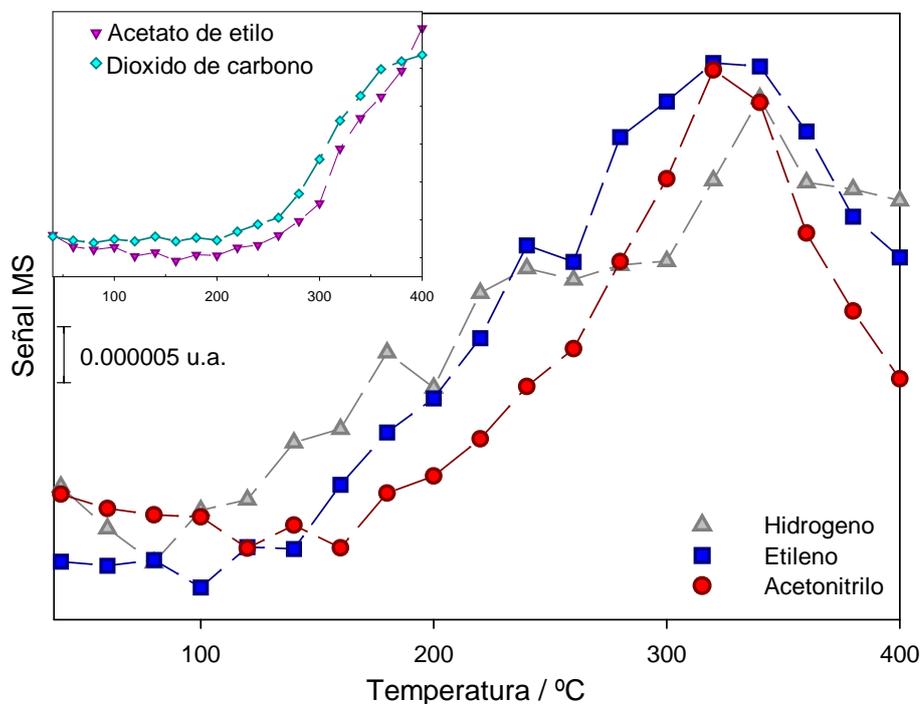


Figura 18. Monitoreo de señales en espectrometría de masas, efluentes de la celda DRIFTS durante el tratamiento térmico de dietilamina adsorbida en Au/TiO<sub>2</sub>.

Wu *et al.*[10] sugieren que la formación de acetonitrilo durante la descomposición térmica de dietilamina en óxidos metálicos se puede llevar a cabo mediante reacciones de deshidrogenación. Wu *et al.*[10] y Zotova *et al.*[11] han propuesto que dichas reacciones suceden a través de una -H eliminación de hidrógenos, lo cual conlleva a la formación de etiletanimina y posteriormente la formación de acetonitrilo. Múltiples autores[3, 4, 7, 8, 37, 40, 41] han propuesto que la presencia de partículas de metales de transición en óxidos metálicos promueve la substracción de hidrógenos de enlaces C-H. Entonces, nuestros resultados sugieren que la presencia de partículas de oro depositadas en TiO<sub>2</sub> favorecen las reacciones de deshidrogenación de la dietilamina a menores temperaturas que cuando se realizó el experimento en presencia de TiO<sub>2</sub> puro. Por otra parte, la formación de acetato de etilo y dióxido de carbono no se ve afectada por la presencia de partículas de oro depositadas en el TiO<sub>2</sub>. Esto puede ser atribuido a que Kumar *et*

al.[27] han reportado que aun en presencia de partículas de metales de transición, la temperatura a la cual se obtiene una mayor producción de acetato de etilo es 200°C.

Los espectros IR (región 3800-2750  $\text{cm}^{-1}$ ) medidos durante el tratamiento térmico de la muestra  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  con dietilamina adsorbida (Figura 19A) muestran la desaparición de la banda a 3610  $\text{cm}^{-1}$ . Paralelamente se observa la formación de una banda a 3690  $\text{cm}^{-1}$ , la cual puede ser atribuida a vibraciones de estiramiento O-H( $\nu_{\text{OH}}$ ) de grupos hidroxilo aislados. Al mismo tiempo en que la banda a 3610  $\text{cm}^{-1}$  decrece y la banda a 3690  $\text{cm}^{-1}$  incrementa se presentan decrementos en la banda a 3230  $\text{cm}^{-1}$ . El comportamiento de dichas bandas (3610, 3690 y 3230  $\text{cm}^{-1}$ ) sugiere que las especies de dietilamina adsorbidas en  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ (Figura 13) presentan reacciones aproximadamente a 150 °C.

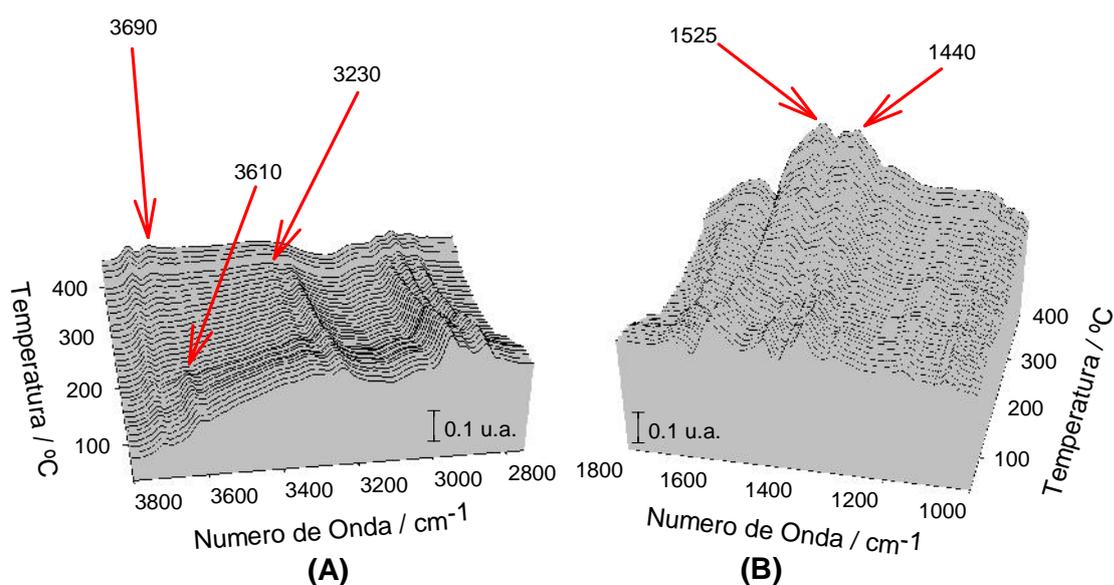


Figura 19. Espectros IR de  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  (A) en la región 3800- 2750  $\text{cm}^{-1}$  y espectros IR restados de  $\text{TiO}_2$  (B) en la región 2200-1000  $\text{cm}^{-1}$  durante el tratamiento térmico de la muestra con dietilamina adsorbida.

A una temperatura mayor (200°C aproximadamente), la Figura 19.B muestra la aparición de dos bandas (1525 y 1440  $\text{cm}^{-1}$ ) que han sido atribuidas a las vibraciones simétrica y antisimétrica de grupos acetato adsorbidos en la superficie de  $\text{TiO}_2$ . Anteriormente se discutió la formación de dichas bandas. No obstante, su aparición no se ve alterada por la presencia de partículas de oro en  $\text{TiO}_2$ .

La Figura 20 presenta los espectros IR (región 2300-2100  $\text{cm}^{-1}$ ) de  $\text{Au/TiO}_2$  durante el tratamiento térmico, una vez que el espectro de la muestra tratada fue sustraído y la escala fue ajustada. A temperaturas mayores a 150  $^\circ\text{C}$ , la Figura 20 muestra la aparición de una banda a 2135  $\text{cm}^{-1}$ . Raskó *et al.*[37, 38] sugieren que bandas entre 2180 y 2000  $\text{cm}^{-1}$  pueden ser atribuidas a vibraciones ( $\nu_{\text{C N}}$ ) de CN formado en la disociación de acetonitrilo en sitios de  $\text{Ti}^{3+}$  o en las partículas de oro.

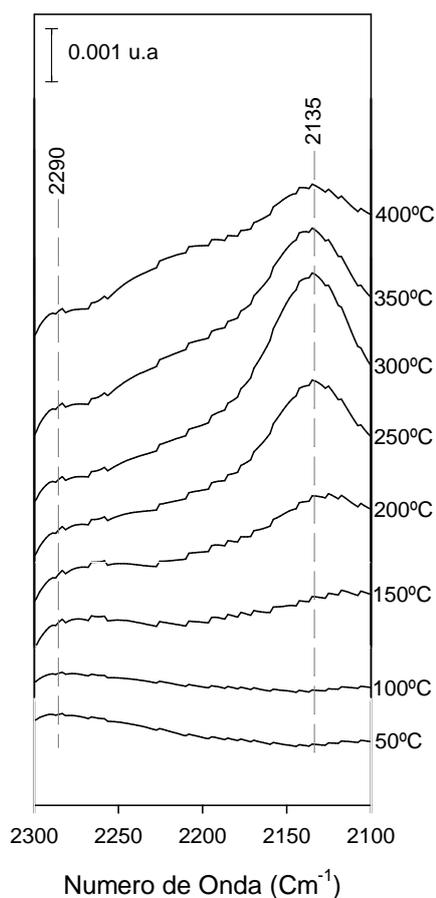


Figura 20. Espectros IR restados de  $\text{Au/TiO}_2$  en la región 2300-2100  $\text{cm}^{-1}$ , durante el tratamiento térmico de la muestra con dietilamina adsorbida.

Simultáneamente a la banda a 2135  $\text{cm}^{-1}$ , los espectros IR de la muestra ( $\text{Au/TiO}_2$ ) presentan la formación de una banda a 2290  $\text{cm}^{-1}$ . Dicha banda fue discutida durante las pruebas de  $\text{TiO}_2$  puro. La banda a 2290  $\text{cm}^{-1}$  ha sido atribuida a la resonancia de Fermi para la vibración de estiramiento ( $\nu_{\text{C N}}$ ) de acetonitrilo adsorbido molecularmente a través del par de electrones libres del nitrógeno. Por otra parte, la banda a 2235  $\text{cm}^{-1}$  no es apreciable en la Figura 20. Esto puede ser

atribuido a que la intensidad de la banda a  $2135\text{ cm}^{-1}$  considerablemente mayor, así pues es probable que la intensidad banda a  $2135\text{ cm}^{-1}$  opaque la aparición de la banda a  $2235\text{ cm}^{-1}$ .

Es importante remarcar que, así como ha sido reportado por diversos autores [3, 4, 11, 41], la presencia de partículas de metales de transición (en nuestro caso Au) promovió la reacción de deshidrogenación de dietilamina a temperaturas menores en comparación con el soporte puro ( $\text{TiO}_2$ ). Por otra parte, la formación de acetato de etilo no se ve afectada por la presencia de partículas de oro en  $\text{TiO}_2$ . La Figura 21 presenta de manera esquemática, un resumen de los resultados obtenidos en las pruebas para la descomposición térmica de dietilamina.

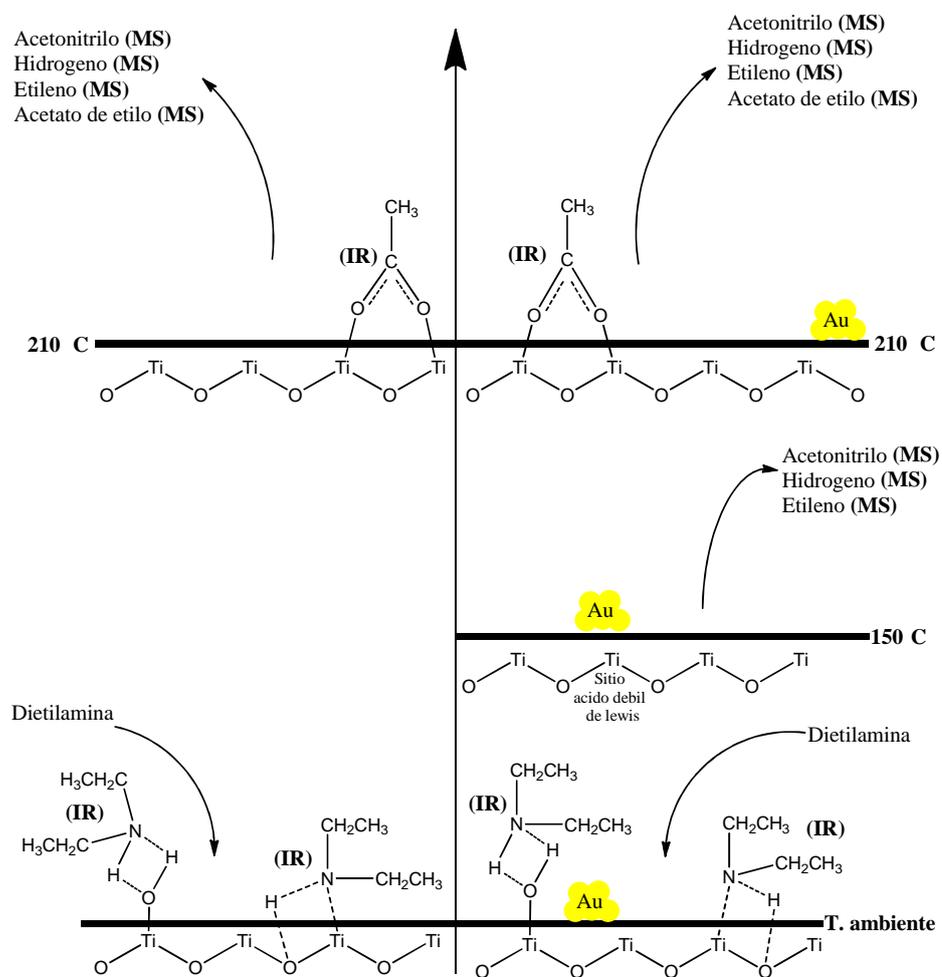


Figura 21. Esquema representativo para la descomposición térmica de dietilamina en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$ .

## **4.2. SIMULACIÓN, ANÁLISIS Y DISEÑO DE UNA COLUMNA INDUSTRIAL EMPLEADA EN LA PRODUCCIÓN DE DIMETILETILAMINA.**

### **4.2.1. PARÁMETROS Y MODELOS DE PROPIEDADES.**

Para los fines de este trabajo es importante explorar las diversas opciones con las que cuenta ASPEN Properties® para determinar y evaluar parámetros así como propiedades requeridas durante la simulación de la columna.

ASPEN Properties® ofrece diversas opciones para obtener los parámetros involucrados en la evaluación de concentraciones en el equilibrio vapor-liquido [42]. Una de las opciones que ASPEN Properties® ofrece, consta de utilizar métodos de contribución por grupos (ej. Lyndersen) [42]. Este método permite determinar parámetros críticos (volumen crítico, presión crítica y temperatura crítica) para un compuesto deseado, mediante su estructura molecular.

La estructura molecular que ASPEN Properties® emplea para determinar los parámetros críticos, puede ser generada mediante diversos programas gratuitos (ej. ChemSketch). Si el usuario opta por emplear estos programas gratuitos para generar y optimizar la estructura molecular, es importante que guarde dichas estructuras en archivos de formato “.mol”. De lo contrario, ASPEN Properties® no reconocerá dichas estructuras.

Si el usuario cuenta con parámetros críticos reportados en la literatura [43] u obtenidos experimentalmente, es posible introducirlos al sistema de ASPEN Properties® [42]. Una vez determinados y/o introducidos los parámetros críticos, ASPEN Properties® permite calcular los parámetros restantes tales como: constantes para ecuaciones de presión de vapor, factor de compresibilidad crítico, factor acéntrico, etc.

ASPEN Properties® también permite al usuario hacer uso de datos experimentales de presión de vapor, para determinar los parámetros empleados en la ecuación de vapor de Antoine extendida mediante ajustes numéricos [42]. Este ajuste de datos experimentales da mayor flexibilidad al usuario ya que permite

emplear datos experimentales precisos. Esto ayuda a que el usuario analice mezclas particularmente complicadas de modelar o altamente no ideales.

Debido a que ASPEN Properties ® cuenta con los compuestos requeridos en la simulación de la columna de destilación, se optó por hacer uso de los parámetros pre definidos para los modelos termodinámicos. A continuación se presenta en la Tabla 2 la información de los compuestos empleados en la simulación, así como la base de datos en que se encuentra.

Tabla 2. Información de los componentes en la mezcla.

Nombre	Formula	CAS Number	Base de datos
Agua	H <sub>2</sub> O	7732-18-5	Pure20
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	64-17-5	Pure20
Dimetiletilamina	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N	598-56-1	NISTV71
Dietilmetilamina	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> N	616-39-7	Pure20
Trietilamina	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	121-44-8	Pure20

Como se muestra, los componentes necesarios para la simulación se encuentran principalmente en las bases de datos Pure20 y NISTV7. Para incorporar la DMEA y DEMA a la simulación, se sugiere al usuario realizar una búsqueda mediante *CAS Number*. La necesidad de realizar la búsqueda mediante el *CAS Number* se debe a que ambos compuestos se encuentran registrados en la base de datos mediante la nomenclatura IUPAC.

#### 4.2.2. ANÁLISIS DEL MODELO TERMODINÁMICO.

Debido a que múltiples componentes de la mezcla a separar contienen grupos amino, se procedió a realizar un análisis del modelo termodinámico (previo a la simulación). Es importante remarcar la necesidad de un análisis de los modelos termodinámicos (previo a la simulación), ya que algunos compuestos presentes en la mezcla son altamente no ideales. La mezcla cuenta con componentes que pueden formar puntos de azeotropía como binarios (Etanol-Agua y TEA-Agua).

Un análisis de los modelos termodinámicos permitió concluir que una gran cantidad de modelos permiten determinar las composiciones en equilibrio vapor-liquido de la mezcla etanol-agua (en regiones cercanas al punto de azeotropía) con variaciones muy pequeñas. Esto se puede atribuir a que el azeótropo etanol-agua ha sido estudiado ampliamente.

En la Figura 22 se muestran los resultados obtenidos, diagramas de equilibrio, al analizar la mezcla TEA–Agua con diferentes modelos termodinámicos. En el diagrama de equilibrio de la Figura 22(A) se observa un comportamiento complicado que desfavorece la convergencia de los módulos ya que presenta discontinuidades, a pesar de ser un modelo para propiedades termodinámicas de aminas. Se observa que los diagramas de la Figura 22(B), (D) y (E) presentan comportamientos que, además de ser altamente irregulares, cuentan con discontinuidades.

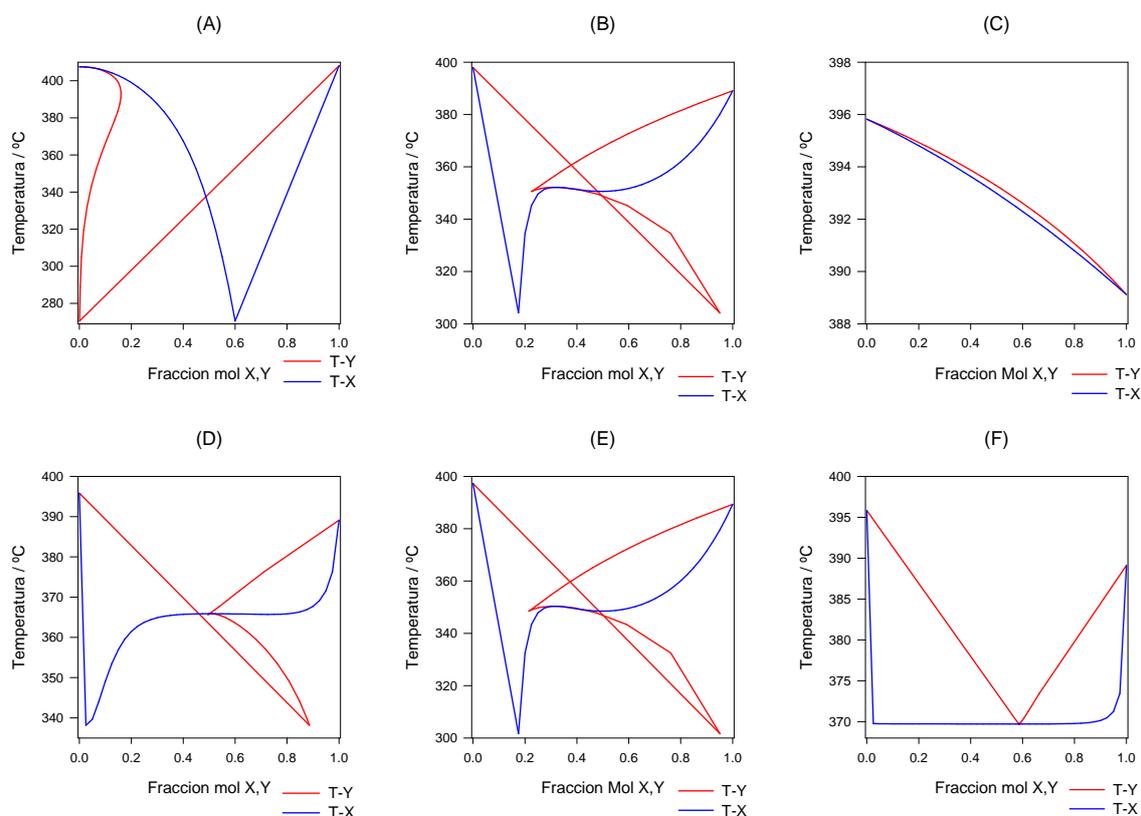


Figura 22. Diagramas de equilibrio para la mezcla TEA-Agua usando diversos modelos termodinámicos. A) Aminas, B) Redlich-Kwong-Soave, C)NRTL-Electrolito, D) NRTL-Redlich-Kwong, E)Peng-Robinson, F) Wilson-Redlich-Kwong.

A pesar de ser gráficamente diferentes, los diagramas C y F de la Figura 22 presentan composiciones y temperaturas con una variación muy pequeña en la región cercana a las composiciones que comprende la mezcla a separar de aminas. Otro factor muy importante que conlleva a la selección de dichos modelos (C y F) es que ninguno presenta discontinuidades en su comportamiento, por lo cual se llega a la conclusión de emplear ambos modelos termodinámicos a fin de comparación.

En el desarrollo del presente trabajo se toma como referencia el modelo Wilson-RedlichKwong y como comparación el modelo NRTL-Electrolito, esto es debido a que el modelo Wilson-RedlichKwong predice de mejor manera composiciones cerca del punto de azeotropía mientras que NRTL-Electrolito simplemente no considera dicho punto. Es importante aclarar que esto se realiza debido a la no existencia de datos para el equilibrio de fases de la mezcla a separar.

#### **4.2.3. INTEGRACIÓN DE PARÁMETROS FALTANTES.**

A pesar de la amplia base de datos de ASPEN One ®, algunos de los compuestos requeridos en la mezcla que se analiza no cuentan con todos los parámetros requeridos para la simulación.

Para llevar a cabo la simulación, es necesario introducir el momento dipolar de la DMEA en Debye y el Volumen molar en  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ . Los parámetros son representados en el Manual de ASPEN Properties ® [42] como las variables MUP y VB, respectivamente. Las variables MUP y VB son requeridas por ASPEN Plus ® para determinar la viscosidad de mezcla mediante la aproximación de Wilke a la ley Chapman-Enskog-Brokaw[44]. Se requiere evaluar dicha aproximación durante el análisis hidrodinámico de la columna para así poder obtener una eficiencia y porcentaje de inundación representativo para cada etapa.

Ambos parámetros fueron determinados mediante simuladores (ChemBio 3D y ChemSketche) usados para generar y optimizar estructuras, determinar parámetros moleculares e interacciones entre compuestos. El valor determinado del momento dipolar (MUP) para la DMEA fue de 1.047317 Debye, mientras que el volumen molar para la DMEA tuvo un valor de  $88.9 \text{ Cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

#### 4.2.4 SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE LA COLUMNA DE DESTILACIÓN PARA PRODUCIR DIMETILETILAMINA.

La simulación de la columna existente en la industria se lleva a cabo en el modulo RADFRAC de Aspen plus ®. Ya que no se cuenta con el parámetro de eficiencia experimental, se optó por utilizar la configuración “*Ratebased*” el cual permite al usuario determinar la eficiencia de cada etapa [44]. Posteriormente se empleó el perfil de eficiencia calculado junto a los parámetros y condiciones mencionados anteriormente, de esta manera se determinó el perfil de composiciones (fase liquida) que muestra la Figura 23.

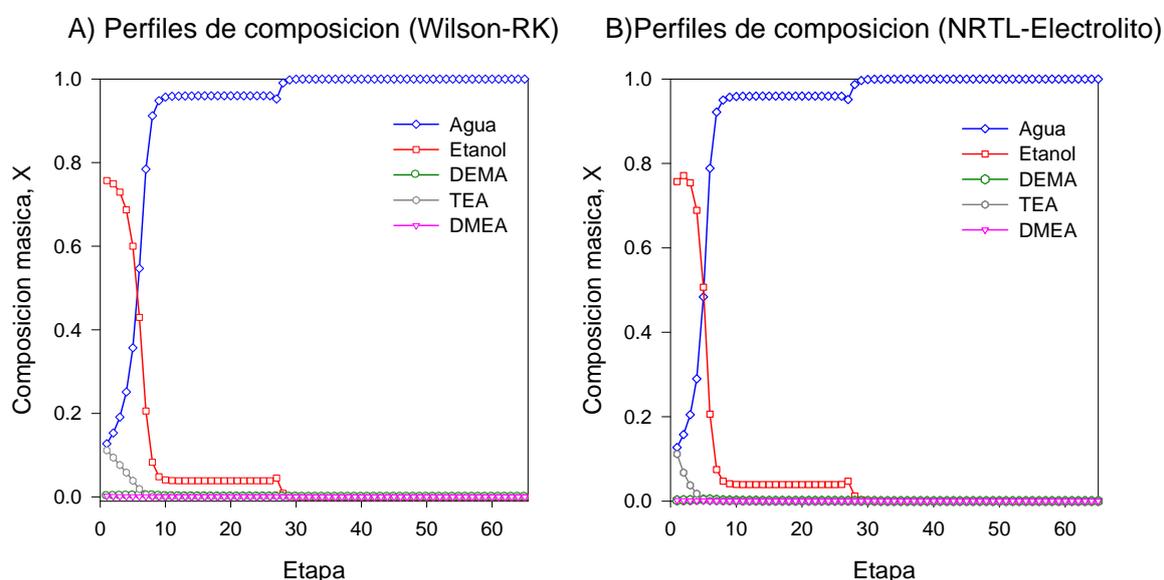


Figura 23. Perfil de composiciones para la columna existente en la industria usando diversos modelos termodinámicos, A) Wilson-Redlich-Kwong y B) NRTL-Electrolito.

Se observó que los perfiles de ambos modelos termodinámicos presentan variaciones muy pequeñas, lo cual permite corroborar el comportamiento del sistema. Al analizar los perfiles de composición se observa que las secciones de las etapas 11-26 y 30-65 presentan perfiles de composición constantes debido a que dichas composiciones se aproximan al punto de azeotropía etanol-agua en presencia de TEA. A pesar de la presencia potencial del azeotropo etanol-agua la columna alcanza la pureza deseada, esto es debido a la perturbación del plato de alimentación en el perfil de composiciones. Como se muestra, generar la perturbación de alimentación en la etapa correcta puede reducir de manera importante las etapas necesarias para realizar la separación.

En la Figura 24 se presenta el perfil de temperaturas obtenido durante la simulación de la columna existente en la industria. El perfil de temperaturas presenta un comportamiento similar a las composiciones; sin embargo, se observa un decremento en la temperatura de la etapa 27. Este comportamiento es atribuido a que la etapa 27 (etapa de alimentación) se encuentra a 113.5 °C. Por otra parte, la alimentación es una corriente a 97°C (condición de líquido sub enfriado). La alimentación en una condición como líquido sub enfriado induce un efecto de enfriamiento en el plato, el cual reduce su eficiencia como etapa de equilibrio.

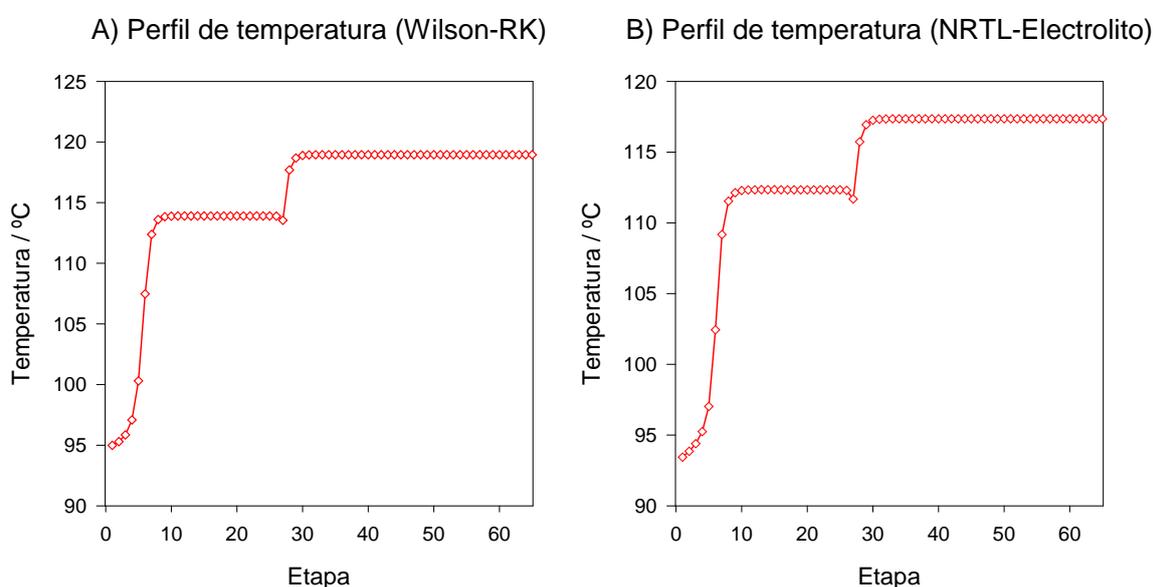


Figura 24. Perfil de temperatura para la columna existente en la industria usando diversos modelos termodinámicos, A) Wilson-Redlich-Kwong y B) NRTL-Electrolito.

Los perfiles presentados anteriormente (Figura 23 y 24) sugieren un exceso en las etapas de equilibrio que emplea la columna. Para concluir el análisis se determinaron los perfiles de inundación y eficiencia para ambos modelos termodinámicos, los cuales se presentan en la Figura 25. Ambos modelos presentan tendencias y valores semejantes. Ambos perfiles de inundación de la Figura 25 contienen valores inferiores a los recomendados por Seader[12]. Analizando el perfil de eficiencia en ambas figuras, se observa que presentan el mismo comportamiento pero difieren en valores del plato 10-26. Sin embargo, los valores promedio de la eficiencia en ambos perfiles se encuentran en valores muy bajos:

- Eficiencia promedio de etapa Wilson-RK: 0.4205
- Eficiencia promedio de etapa NRTL-Electrolito: 0.3559

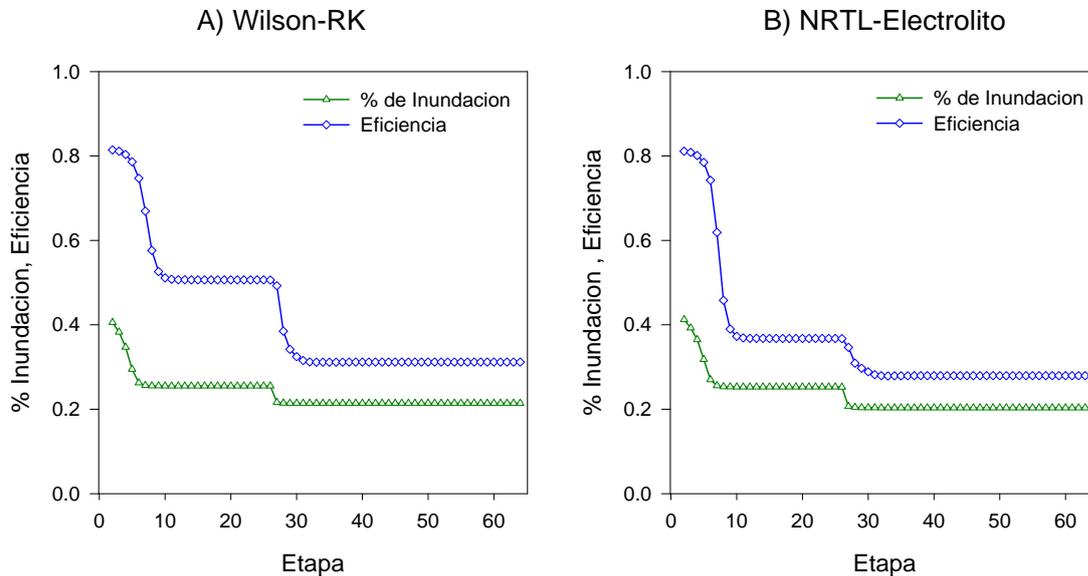


Figura 25. Perfil de porcentaje de inundación y Eficiencia, calculados para la columna existente en la industria. Modelos termodinámicos: A) Wilson-Redlich-Kwong y B)NRTL-Electrolito.

Los valores promedio son bajos debido a que existen dos secciones (11-26 y 30-65) en las cuales el cambio en las concentraciones es mínimo, provocando una reducción en el valor de eficiencia de la etapa y por ende en la eficiencia promedio.

Para concluir el análisis, se observó en todos los perfiles presentados que el trabajo de separación que se realiza en la columna se lleva a cabo en un número menor a las etapas de la columna (las secciones 1-10 y 27-30 realizan la mayor parte de la separación). Las concentraciones, temperaturas, porcentaje de inundación y eficiencia se mantienen constantes en las etapas restantes, lo cual sugiere que el número de etapas y diámetro de la columna pueden ser reducidos o modificados para reducir el consumo energético mediante la optimización de la columna. De igual manera es importante remarcar la importancia del plato de alimentación ya que, al colocar la alimentación en la etapa correcta, se puede reducir el número de etapas necesarias.

Para reducir los costos generados por la operación Seader[12] sugiere garantizar el uso de agua de enfriamiento y vapor de calentamiento. Para determinar

las condiciones de operación que mejoren la economía del proceso, se determinó la presión de operación en base a la presión requerida para obtener una temperatura de 60 °C en el condensador. La presión necesaria para obtener la mezcla efluente de domo en el punto de rocío a 60°C es de 0.4703 atm. Dicha presión es menor a la atmosférica (presión de vacío) a lo cual Seader[12] sugiere que, para reducir costos, se empleó presión atmosférica como condición de operación. A continuación se procedió a determinar el reflujo necesario para obtener el producto deseado en la columna de 65 etapas. En la Figura 26 se presentan los perfiles de concentración al utilizar el reflujo necesario (0.325 con Wilson-RK y 0.401 con NRTL-Electrolito) en el cual, el producto continúe cumpliendo con las especificaciones.

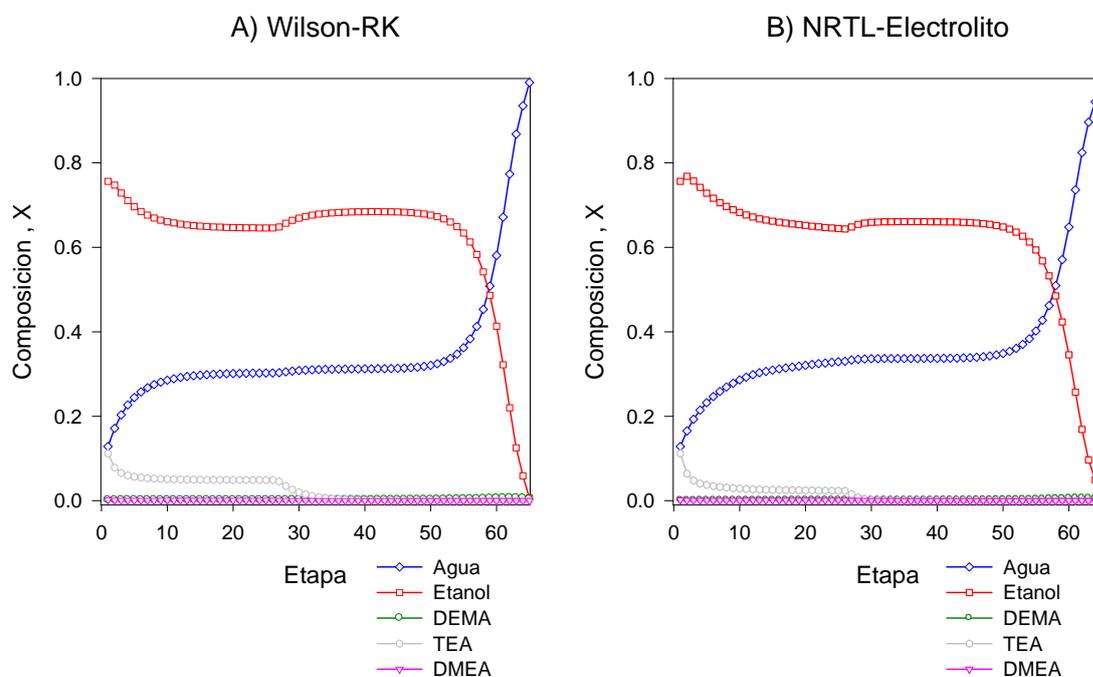


Figura 26. Perfil de composiciones para la columna existente en la industria usando el reflujo mínimo requerido para cumplir especificaciones. A) Wilson-Redlich-Kwong y B) NRTL-Electrolito.

Se observa que los perfiles presentados en la Figura 26 no presentan secciones con composiciones constantes. Esto es debido a que, reducir el reflujo de operación, fuerza a que la columna emplee todas las etapas para llevar a cabo la separación. Al revisar nuevamente la Eficiencia promedio de las etapas se observa que el incremento es poco.

- Eficiencia promedio de etapa Wilson-RK: 0.4466
- Eficiencia promedio de etapa NRTL-Electrolito: 0.4300

Dicho incremento es debido a que, al reducir el reflujo de operación de la columna, la separación requiere de un mayor número de etapas. De esta manera todas las etapas se emplean en la separación; sin embargo, el valor de la eficiencia continúa siendo bajo.

El ajuste de reflujo y condiciones de operación anterior es una manera práctica de reducir el consumo energético de la columna (Tabla 3) en el caso que no se desee realizar modificación alguna a la configuración física de la columna.

Tabla 3 Consumo Energético de la columna.

Columna	Consumo Energético (W)			
	Wilson-RK		NRTL-RK	
	Hervidor	Condensador	Hervidor	Condensador
<b>Existente en la industria</b>	557,249	628,814	537,293	628,359
<b>Modificada</b>	91,799	172,282	82,287	181,756
<b>% Reducción</b>	83.5	72.6	84.7	71.1

A fin de comparación, se evaluó económicamente la columna existente en la industria contra la mejora de reflujo y condiciones de operación propuestas (Tabla 4).

Tabla 4 Costo Anual de la columna.

Columna	Wilson-RK	NRTL-Electrolito
	Costo Anual (dólares)	Costo Anual (dólares)
<b>Existente en la industria</b>	186,579.58	181,021.13
<b>Modificada</b>	49,570.64	47,168.64
<b>% Reducción</b>	82.80	82.14

#### 4.2.5. DISEÑO ÓPTIMO ECONÓMICAMENTE DE UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN PARA PRODUCIR DIMETILETILAMINA.

La determinación del diseño óptimo para una columna de destilación empleada en la producción de dimetiletilamina se obtuvo mediante la minimización de costo total anual. Para asegurar un diseño con el valor de costo total anual mínimo, se optó por utilizar las condiciones optimizadas que fueron presentadas en la sección 4.2.4. Inicialmente se construyó una tabla correspondiente a todos los casos con que será construida la curva de costo total anual. Los parámetros de los casos que construían la curva de costo total anual fueron determinados a través del algoritmo presentado en la Figura 27. Es necesario emplear el algoritmo que se presenta debido a que el modulo *Radfrac* en modo *RateBased* mantiene las dimensiones fijas (en el menú de *TrayRating*) para calcular los valores de eficiencia. Esto impide una variación de estos parámetros utilizando las herramientas del menú *ModelAnalysis Tools*.

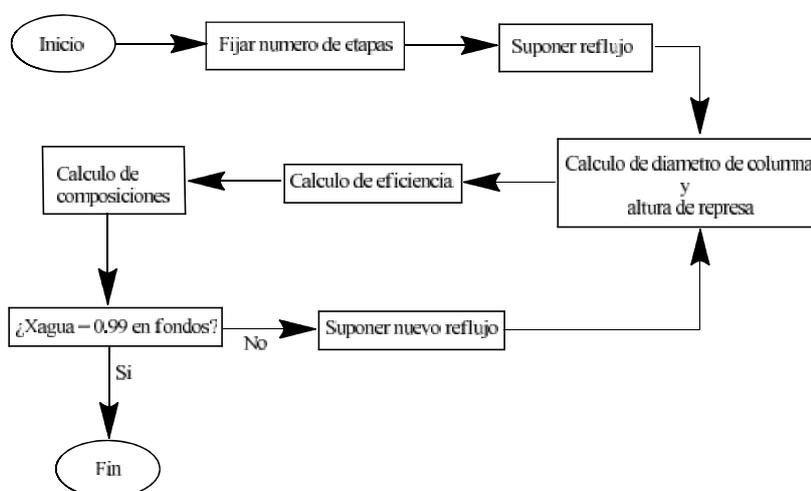


Figura 27. Algoritmo para determinar los parámetros de los casos que conforman la curva de costo total anual.

La Tabla 5 presenta los parámetros resultantes para cada simulación, los cuales fueron empleados para construir la curva de costo total anual utilizando el modelo Wilson-RK. La Tabla 5 presenta casos para simulaciones de columnas de destilación con 6-37 etapas. Se optó por utilizar dicho rango ya que durante las simulaciones de las etapas 37-65, ASPEN Economic Evaluation® notifica que la relación altura-diámetro hace no viable el diseño estructural de la columna.

Tabla 5. Datos de simulación para los casos de simulación que constituyen la curva de costo total anual.

Platos	Reflujo	Etapas de Alimentación	Diámetro (m)	Altura de rebosadero (m)
6	6.8	4	0.731850	0.531796
7	1.4	4	0.395140	0.287127
8	0.8	4	0.335809	0.244014
9	0.57	5	0.309149	0.224642
10	0.48	5	0.298136	0.216639
11	0.425	6	0.290939	0.211410
12	0.395	7	0.286886	0.208465
13	0.374	7	0.283992	0.206362
14	0.36	8	0.282031	0.204937
15	0.35	8	0.280616	0.203908
16	0.343	9	0.284128	0.206271
17	0.339	10	0.283549	0.205851
18	0.335	10	0.282969	0.205430
19	0.333	11	0.282534	0.205114
20	0.331	12	0.282390	0.205006
21	0.33	12	0.282240	0.204903
22	0.329	13	0.281948	0.204688
23	0.328	13	0.281946	0.204687
24	0.327	14	0.281802	0.204582
25	0.327	15	0.281799	0.204581
27	0.326	17	0.281654	0.204475
29	0.3256	18	0.281597	0.204434
31	0.3254	19	0.281568	0.204412
33	0.3253	20	0.281554	0.204402
35	0.3252	22	0.281539	0.204391
37	0.32515	24	0.281533	0.204387

El caso de la columna con 6 etapas se encuentra en una región muy cercana al número de etapas mínimas, lo cual propicia que la relación de reflujo sea un valor grande. Este valor de reflujo provoca que, durante la evaluación económica, el valor de costo total anual sea órdenes de magnitud mayor (opacando los cambios en la región central de la curva de costo total). Debido a esto se omitió dicho caso durante el trazado de la gráfica de costo total anual. Los resultados de las evaluaciones económicas de cada simulación presentada en la Tabla 5 constituyen la curva de costo total anual presentada en la Figura 28.

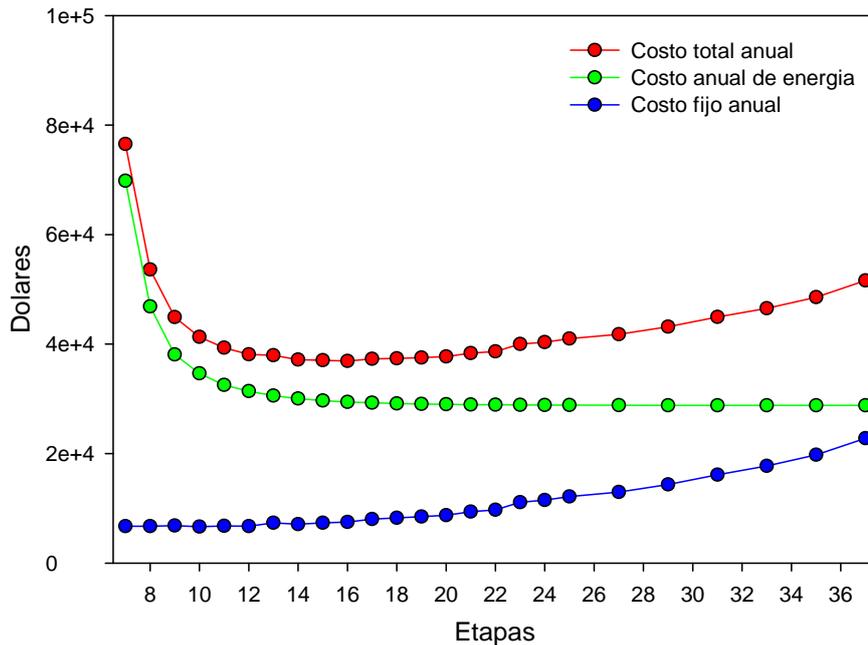


Figura 28. Grafica de: Costo total anual, Costo anual de energía y Costo fijo anual.

En la Figura 28 se puede observar que los costos totales anuales presentan una tendencia similar al costo anual de energía. Esto sugiere que los costos totales anuales son afectados mayormente por el costo anual de energía. El valor de costo total anual en la gráfica se encuentra en el caso de 16 etapas.

Entonces, los resultados de la evaluación económica sugieren que el caso analizado que favorece mayormente la económica del proceso (minimizando gastos anuales) es la columna que cuenta con 16 etapas, un reflujo de 0.343, diámetro y altura de rebosadero de 0.2841 m y 0.2063 m respectivamente y la mezcla a separar es alimentada en la etapa 9.

Para analizar el caso óptimo (determinado mediante evaluación económica), se evaluaron los perfiles de composición. La Figura 29 muestra los perfiles de composición obtenidos durante la simulación del caso óptimo económicamente.

Se puede observar que, a diferencia del perfil correspondiente a la columna existente en la industria (Figura 23), el perfil presentado en la Figura 29 no presenta alteraciones importantes atribuidas a la etapa de alimentación. Esta alteración y/o re mezclado de componentes es minimizada al ubicar de manera óptima la etapa de

alimentación. Por otra parte, el perfil presentado en la Figura 29 no presenta secciones horizontales en el perfil. Esto permite asegurar que la columna cuente con las etapas necesarias, ya que todas son empleadas durante la separación.

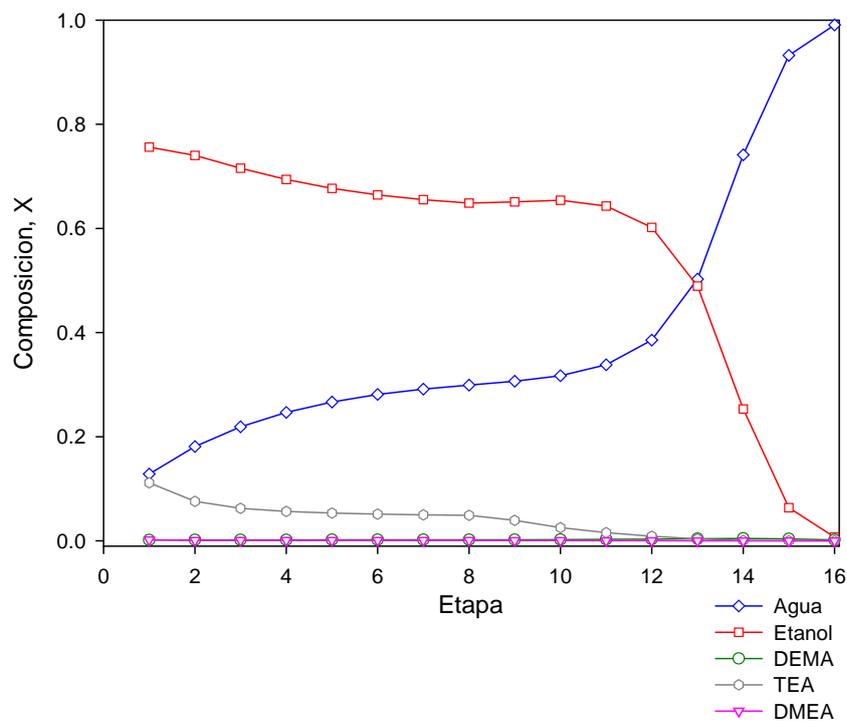


Figura 29. Perfiles de composición (empleando el modelo Wilson-RK) para la columna de diseño óptimo económicamente.

El perfil de temperatura presentado en la Figura 30 no muestra alteraciones por enfriamiento como las que fueron observadas en el perfil de temperatura de la columna existente en la industria(Figura 24). Lo que nos permite sugerir que todas las etapas de la columna óptima económicamente se encuentran operando de manera eficiente.

Los valores de eficiencia que se muestran en la Figura 31 sobrepasan los valores presentados para la columna existente en la industria (Figura 25). El valor de eficiencia promedio obtenido de la columna con diseño óptimo económica mente es de 0.93, muy por encima del valor obtenido para la columna existente en la industria (0.42). La diferencia entre los valores de eficiencia pueden ser atribuidos al perfil de porcentaje de inundación ya que, analizando el perfil de porcentaje de inundación, se observa que los valores se encuentran dentro del rango sugerido [12].

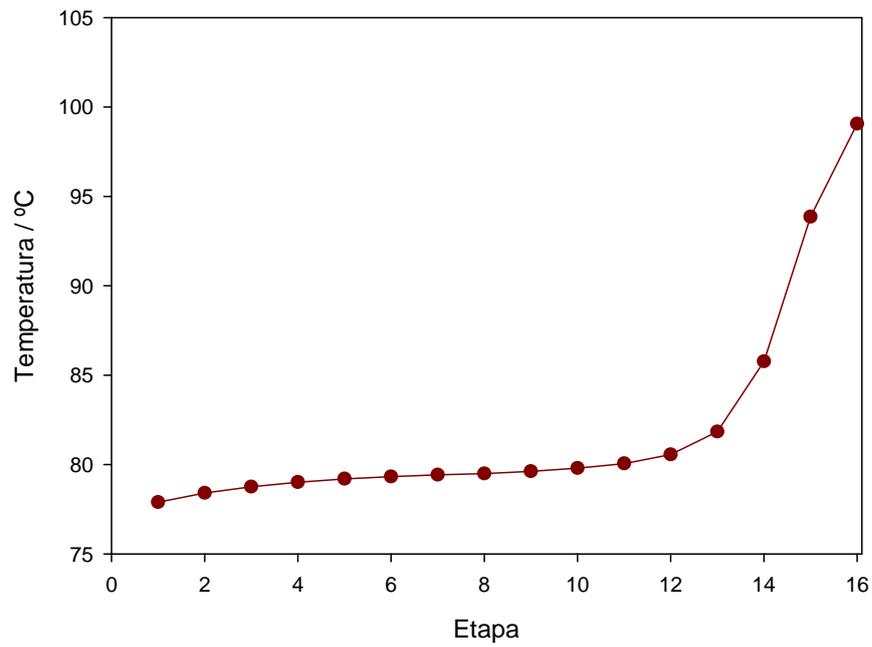


Figura 30. Perfiles de temperatura (empleando el modelo Wilson-RK) para la columna de diseño óptimo económicamente.

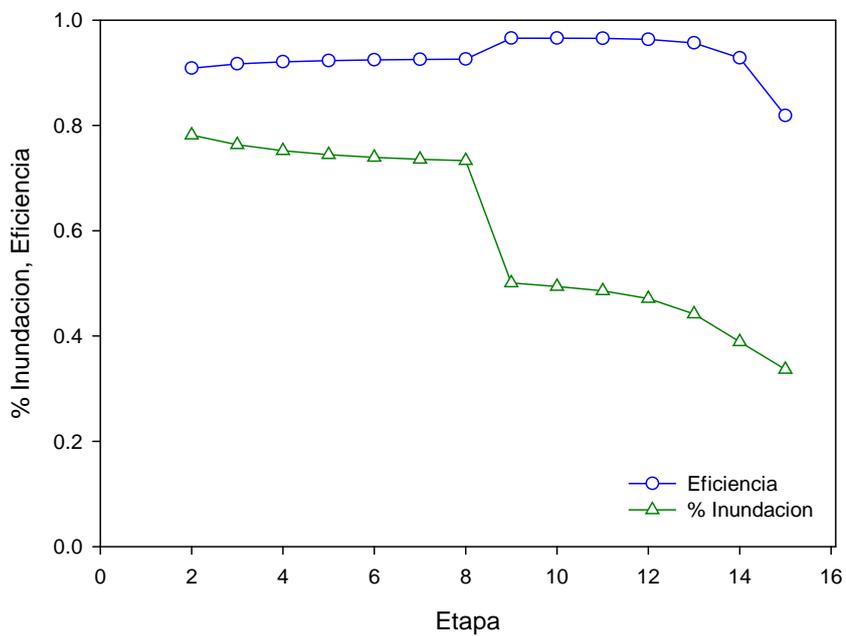


Figura 31. Perfiles de eficiencia y porcentaje de inundación (empleando el modelo Wilson-RK) para la columna de diseño óptimo económicamente.

#### 4.2.6. Comparación de las columnas: Diseño y Real

Tabla 6. Comparación de resultados obtenidos para las diferentes columnas.

Columna	Consumo Energético (Kj/hr)	Inversión Fija (Dólares)	Costo total anual (Dólares)
<b>Diseño original</b>	4,269,825.61	207,600	186,579.57
<b>Diseño original con condiciones optimizadas</b>	950,715.88	207,600	49,570.64
<b>Diseño y condiciones optimizadas</b>	965,394.54	74,800	36,899.02

A fin de comparación, se incluye la Tabla 6 correspondiente a los resultados obtenidos durante la simulación de la columna existente en la industria, la optimización de dicha columna y el diseño completo de una nueva columna para realizar la separación.

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1. ANÁLISIS DEL CATALIZADOR EMPLEADO EN LA PRODUCCIÓN DE AMINAS TERCIARIAS.

Se sintetizaron muestras de oro soportado en  $\text{TiO}_2$  por el método de deposición-precipitación. Las muestras fueron caracterizadas mediante determinación de área superficial BET. Los resultados de área superficial BET indican que la presencia de partículas de oro en  $\text{TiO}_2$  provoca una reducción en el área superficial del material. Sin embargo, durante las pruebas de descomposición térmica se observó que las muestras de  $\text{Au/TiO}_2$  fueron más activas.

Durante la caracterización en espectrofotometría IR y espectrometría de masas a temperatura ambiente, se obtuvo evidencia de las especies presentes en la superficie de las muestras durante la adsorción de 2-propanol. Los resultados indican la presencia de tres especies superficiales en el caso de 2-propanol (dos especies isopropoxi y 2-propanol molecular estabilizado en la superficie por puentes de hidrogeno con hidroxilos aislados). Los datos obtenidos durante el tratamiento térmico de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$  en flujo de 2-propanol demuestran que la presencia de las partículas de oro en  $\text{TiO}_2$  favorece reacciones de deshidrogenación a menor temperatura (se obtuvo evidencia en espectrometría de masas y espectrofotometría IR de acetona, producto de deshidrogenación, tanto en la superficie como en los efluentes). Esto corrobora resultados obtenidos en nuestro grupo de investigación por Matrinez-Ramirez *et al.*[7, 8] y Gonzalez-Yañes *et al.*[19], quienes durante su investigación en catalizadores de oro soportados en óxidos metálicos concluyeron que las partículas de oro tienen un rol como sustractor de hidrógenos en la descomposición térmica de alcoholes.

Por otra parte, la adsorción de dietilamina a temperatura ambiente presentó evidencia de dos especies en la superficie de las muestras (dietilamina molecular adsorbida a través del par de electrones libres del nitrógeno y dietilamina molecular

estabilizada mediante puentes de hidrogeno con grupos hidroxilo aislados). Los resultados del tratamiento térmico demostraron que la presencia de partículas de oro en  $\text{TiO}_2$  favorece reacciones de deshidrogenación a menor temperatura durante la descomposición térmica de dietilamina (se obtuvo evidencia en espectrometría de masas y espectrofotometría IR de acetonitrilo, producto de la deshidrogenación de dietilamina, tanto en la superficie como en los efluentes). Entonces, nuestros resultados sugieren que (de manera analógica a los resultados de 2-propanol) las partículas de oro soportado en  $\text{TiO}_2$  tienen un rol como sustractor de hidrógenos en la descomposición térmica de dietilamina. El desarrollo de este trabajo permite extrapolar a otras moléculas orgánicas (comenzando por aminas), la propuesta de Martinez-Ramirez *et al.*[7, 8] del oro como sustractor de hidrógenos.

Comprender la descomposición térmica de dietilamina y 2-propanol es una etapa necesaria para poder analizar las reacciones de alquilación de aminas secundarias de manera clara y concisa. Una vez habiendo comprendido las reacciones y especies involucradas en la descomposición térmica de cada reactivo, es posible distinguir y analizar los cambios atribuidos a la reacción de alquilación de aminas secundarias. Las pruebas de descomposición térmica para dietilamina y 2-propanol simultáneamente permiten concluir que los catalizadores de oro soportado en  $\text{TiO}_2$  son una buena opción para ser empleados en la alquilación de aminas. Esto es sugerido con base en que los catalizadores de oro soportado en  $\text{TiO}_2$  favorecieron reacciones de deshidrogenación a menor temperatura, reacciones cuyos productos son reactivos de la alquilación de aminas terciarias. Por lo tanto, en un trabajo futuro se pretende analizar la reacción de alquilación de aminas secundarias en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$  de forma In-Situ.

## **5.2. SIMULACIÓN, ANÁLISIS Y DISEÑO DE UNA COLUMNA EMPLEADA EN LA PRODUCCIÓN DE AMINAS TERCIARIAS.**

El propósito de este trabajo fue simular, analizar y rediseñar una columna empleada en la producción de dimetiletilamina. Para caso empleado en este trabajo, se sospechaba de un número de etapas excedentes a las necesarias para realizar la separación. Inicialmente se presentaron múltiples opciones para la integración de parámetros y modelos de propiedades en ASPEN Plus ®(Sección4.2.1). Todo esto

con el fin de facilitar al usuario la evaluación y uso de parámetros y modelos termodinámicos. El análisis de modelos termodinámicos presentado en la *sección 4.2.2* resultó en el uso del modelo Wilson-RK como referencia y el modelo NRTL-Electrolito como validación. Una vez seleccionado el modelo, fue necesario introducir los parámetros  $MUP=1.0473$  Debye y el volumen molar  $= 88.9 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  de la dimetiletilamina. En el análisis del diseño original de la columna, se concluyó que esta se encontraba con un número de etapas excedente al necesario, la alimentación no se lleva a cabo de manera óptima y además, la columna contaba con un diámetro mayor al requerido.

Nuestro trabajo presenta dos opciones de mejora con base en el número excedente de etapas en la columna. La primera opción consta de emplear esta misma columna; sin embargo, se determinaron las condiciones óptimas de operación de la columna. Esto con el fin de reducir el consumo energético de la columna. La segunda opción consiste en el rediseño completo de la columna. Se consideró la mezcla a separar y partiendo de ahí, se determinó el diseño óptimo económicamente (relación de reflujo, número de etapas, diámetro de columna y altura del rebosadero) mediante la elaboración de una curva de costo total anual. El diseño óptimo obtenido de la curva de costo total anual, fue el caso de la torre con 16 etapas.

Al analizar la torre se observó que al eliminar los factores mencionados antes, factores que reducían la eficiencia en el diseño original, el número de etapas requeridas para la separación se ve reducido de manera importante (de 65 a 16). El análisis de este trabajo concluye con una tabla comparativa de los resultados obtenidos en las opciones mencionadas anteriormente. Sin embargo, es necesario remarcar que durante el planteamiento del caso de estudio se menciona que la columna analizada en este trabajo es empleada para la separación de otras mezclas de aminas. Por lo tanto, en un trabajo futuro se planea aplicar esta metodología de simulación, análisis y diseño considerando las múltiples mezclas que son separadas en dicha columna. De esta manera se asegura que el diseño propuesto por este trabajo es aplicable a todas las separaciones realizadas en la columna actual.

# REFERENCIAS

1. Wade, L.G., *Química Orgánica*, ed. P.P. Hall. 2010.
2. McMurry, J., *Química Orgánica*, ed. C. Learning. 2008.
3. He, L., X.-B. Lou, J. Ni, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, y K.-N. Fan, *Efficient and Clean Gold-Catalyzed One-Pot Selective N-Alkylation of Amines with Alcohols*. Chemistry – A European Journal, 2010. **16**(47): p. 13965-13969.
4. He, L., Y. Qian, R.-S. Ding, Y.-M. Liu, H.-Y. He, K.-N. Fan, y Y. Cao, *Highly Efficient Heterogeneous Gold-catalyzed Direct Synthesis of Tertiary and Secondary Amines from Alcohols and Urea*. ChemSusChem, 2012. **5**(4): p. 621-624.
5. Lam, S.A.J., J.P.R. Leyva, y J.C. Fierro-Gonzalez, *Síntesis y Caracterización de Catalizadores de Complejos y Nanopartículas de Metales de Transición Soportados: Ventajas de la Simplicidad Estructural*. Ideas Concyteg, 2006. **9**: p. 8-14.
6. Almanza-Núñez, M.G.A.A.-C.G.M.M.-G. y J.F.L.-H.J.C. Fierro-González, *Síntesis, caracterización y aplicaciones de nanomateriales en catálisis y polímeros*. Ideas Concyteg, 2011. **6**: p. 20.
7. Martínez-Ramírez, Z., J.A. González-Calderón, A. Almendarez-Camarillo, y J.C. Fierro-González, *Adsorption and dehydrogenation of 2-propanol on the surface of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported gold*. Surface Science, 2012. **606**(15–16): p. 1167-1172.
8. Martínez-Ramírez, Z., S.A. Jiménez-Lam, y J.C. Fierro-González, *Infrared spectroscopic evidence of adsorbed species during the oxidation of 2-propanol catalyzed by  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported gold: Role of gold as a hydrogen-subtractor*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011. **344**(1–2): p. 47-52.
9. Sokoll, R., H. Hobert, y I. Schmuck, *Thermal desorption and infrared studies of amines adsorbed on SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, and CaO I. Diethylamine and triethylamine*. Journal of Catalysis, 1990. **121**(1): p. 153-164.
10. Wu, J.-B., Y.-w. Yang, Y.-F. Lin, y H.-T. Chiu, *Adsorption and Decomposition Studies of *t*-Butylamine, Diethylamine, and Methylethylamine on Si(100)-(2 × 1)*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(5): p. 1677-1685.
11. Zotova, N., F.J. Roberts, G.H. Kelsall, A.S. Jessiman, K. Hellgardt, y K.K. Hii, *Catalysis in flow: Au-catalysed alkylation of amines by alcohols*. Green Chemistry, 2012. **14**(1): p. 226-232.
12. Seader, J.D. y E.J. Henley, *Separation Process Principles*, ed. J.W. Sons. 1998.
13. Zaki, M.I., M.A. Hasan, y L. Pasupulety, *In Situ FTIR Spectroscopic Study of 2-Propanol Adsorptive and Catalytic Interactions on Metal-Modified Aluminas*. Langmuir, 2001. **17**(13): p. 4025-4034.
14. Zaki, M.I. y N. Sheppard, *An infrared spectroscopic study of the adsorption and mechanism of surface reactions of 2-propanol on ceria*. Journal of Catalysis, 1983. **80**(1): p. 114-122.
15. Hasan, M.A., M.I. Zaki, y L. Pasupulety, *IR Investigation of the Oxidation of Propane and Likely C<sub>3</sub> and C<sub>2</sub> Products over Group IVB Metal Oxide Catalysts*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(49): p. 12747-12756.
16. Iglesia, E., D.G. Barton, J.A. Biscardi, M.J.L. Gines, y S.L. Soled, *Bifunctional pathways in catalysis by solid acids and bases*. Catalysis Today, 1997. **38**(3): p. 339-360.
17. Kuriacose, J., *ACCELERATION OF THERMAL DECOMPOSITION OF GERMANE BY METAL-GERMANIUM CONTACTS*. Indian Journal of Chemistry, 1967. **5**: p. 2.
18. Meenakshisundaram, S., E. Nowicka, P.J. Miedziak, G.L. Brett, R.L. Jenkins, N. Dimitratos, S.H. Taylor, D.W. Knight, D. Bethell, y G.J. Hutchings, *Oxidation of alcohols using supported gold and gold-palladium nanoparticles*. Faraday Discussions, 2010. **145**(0): p. 341-356.

19. Gonzalez-Yañes, O., G. Fuentes, Hernandez-Terán, y J.C. Fierro-Gonzalez, *Influence of Supported Gold Particles on the Surface Reactions of Ethanol on TiO<sub>2</sub>*, -Submitted-. Applied Catalysis A: General, 2013.
20. Gamer, G. y H. Wolff, *Raman and infrared spectra of gaseous secondary aliphatic amines [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ND, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NHCH<sub>3</sub>]*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1973. **29**(1): p. 129-137.
21. Maiorov, V.D., G.I. Voloshenko, y N.B. Librochich, *Ion-molecular interactions in solutions of methanesulfonic acid in diethylamine according to IR spectroscopy data*. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2011. **5**(2): p. 271-277.
22. Araña, J., A.P. Alonso, J.M.D. Rodríguez, G. Colón, J.A. Navío, y J.P. Peña, *FTIR study of photocatalytic degradation of 2-propanol in gas phase with different TiO<sub>2</sub> catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **89**(1–2): p. 204-213.
23. Lien, C.-F., Y.-F. Lin, Y.-S. Lin, M.-T. Chen, y J.-L. Lin, *Adsorption and Surface Reactions of N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> on Powdered TiO<sub>2</sub>*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(47): p. 18261-18268.
24. Yamazoe, S., T. Okumura, Y. Hitomi, T. Shishido, y T. Tanaka, *Mechanism of Photo-Oxidation of NH<sub>3</sub> over TiO<sub>2</sub>: Fourier Transform Infrared Study of the Intermediate Species*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(29): p. 11077-11085.
25. Yamazoe, S., K. Teramura, Y. Hitomi, T. Shishido, y T. Tanaka, *Visible Light Absorbed NH<sub>2</sub> Species Derived from NH<sub>3</sub> Adsorbed on TiO<sub>2</sub> for Photoassisted Selective Catalytic Reduction*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(38): p. 14189-14197.
26. Ngono, Y., Y. Maréchal, y N. Mermilliod, *Epoxy–Amine Reticulates Obtained by Infrared Spectrometry. I: Hydration Process and Interaction Configurations of Embedded H<sub>2</sub>O Molecules*. The Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(24): p. 4979-4985.
27. Kumar, D., Y.F. Han, y D.W. Goodman, *Ethylene combustion on unsupported and supported Pd: a comparative study*. Topics in Catalysis, 2007. **46**(1-2): p. 169-174.
28. Papaefthimiou, P., T. Ioannides, y X.E. Verykios, *Performance of doped Pt/TiO<sub>2</sub> (W6+) catalysts for combustion of volatile organic compounds (VOCs)*. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. **15**(1–2): p. 75-92.
29. Plata, J.J., M.n. García-Mota, A.A.C. Braga, N.r. López, y F. Maseras, *Vinyl Acetate Synthesis on Homogeneous and Heterogeneous Pd-Based Catalysts: A Theoretical Analysis on the Reaction Mechanisms*. The Journal of Physical Chemistry A, 2009. **113**(43): p. 11758-11762.
30. Rivalta, I., G. Mazzone, N. Russo, y E. Sicilia, *Adsorption of Ethylene, Vinyl, Acetic Acid, and Acetate Species on PdAu(111) and PdAu(100) Surface Alloys: A Cluster Model Study*. Journal of Chemical Theory and Computation, 2009. **5**(5): p. 1350-1360.
31. Kung, M.C., W.H. Cheng, y H.H. Kung, *Study of iron oxide surface by adsorption and temperature-programmed desorption*. The Journal of Physical Chemistry, 1979. **83**(13): p. 1737-1744.
32. Pines, H. y P.B. Weisz, eds. *Advances in Catalysis*. ed. A. Press. Vol. 33. 1985. 409.
33. Chudek, J.A., M.W. McQuire, G.W. McQuire, y C.H. Rochester, *In situ FTIR study of CO-H<sub>2</sub> reactions over Rh/TiO<sub>2</sub> catalysts at high pressure and temperature*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1994. **90**(24): p. 3699-3709.
34. Gonzalez, F., G. Munuera, y J.A. Prieto, *Mechanism of ketonization of acetic acid on anatase TiO<sub>2</sub> surfaces*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1978. **74**(0): p. 1517-1529.
35. Graham, J., C.H. Rochester, y R. Rudham, *Infrared study of the adsorption of hydrocarbons on rutile at the solid-vapour and solid-liquid interfaces*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1981. **77**(11): p. 2735-2745.

36. McQuire, M.W. y C.H. Rochester, *FTIR Study of Co/H<sub>2</sub> Reactions over Ru/TiO<sub>2</sub> and Ru-Rh/TiO<sub>2</sub> Catalysts at High-Temperature and Pressure*. Journal of Catalysis, 1995. **157**(2): p. 396-402.
37. Raskó, J. y J. Kiss, *Interaction of Acetonitrile with Oxygen on TiO<sub>2</sub>-supported Au Catalysts: FTIR-MS Study*. Catalysis Letters, 2006. **109**(1-2): p. 71-76.
38. Raskó, J. y J. Kiss, *Adsorption of acetonitrile and its reaction with oxygen on TiO<sub>2</sub> – supported Au – Rh bimetallic catalysts*. Reaction, Kinetics and Catalysis Letters, 2007. **91**: p. 11.
39. Zhuang, J., C.N. Rusu, y J.T. Yates, *Adsorption and Photooxidation of CH<sub>3</sub>CN on TiO<sub>2</sub>*. The Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(33): p. 6957-6967.
40. Raskó, J. y J. Kiss, *Adsorption and surface reactions of acetonitrile on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported noble metal catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2006. **298**(0): p. 115-126.
41. Shimizu, K.-i., N. Imaiida, K. Kon, S.M.A. Hakim Siddiki, y A. Satsuma, *Heterogeneous Ni Catalysts for N-Alkylation of Amines with Alcohols*. ACS Catalysis, 2013. **3**(5): p. 998-1005.
42. AspenTech, *User's handbook for ASPEN Properties*, in *ASPEN Properties*. 2007.
43. Yaws, C.L., *Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds*. 2003, Knovel.
44. AspenTech, *User's handbook for ASPEN Plus*, in *ASPEN Plus*. 2007.