

## Integración de modelado molecular y simulación de procesos, aplicados a la Ingeniería Química

Patricia Flores-Reyes<sup>1</sup>, Paula Valeria González-García<sup>1</sup>, Santiago Monsalve-Silva<sup>2</sup>, Gregor Hassel Rangel-Almedarez<sup>1</sup>, José Antonio Reyes-Aguilera<sup>1</sup>, Julio Cesar Armas-Perez<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Guanajuato, División de Ciencias e Ingenierías, Depto. de Ingenierías Química, Electrónica y Biomédica. León, México. [p.floresreyes@ugto.mx], [pv.gonzalezgarcia@ugto.mx], [gh.rangelalmendarez@ugto.mx], [ja.reyes@ugto.mx], [jc.armas@ugto.mx].

<sup>2</sup>Universidad de La Sabana, Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Licenciatura en Ciencias Naturales, Facultad de Educación. Grupo de Investigación CAPSAB. Bogotá D. C., Colombia. [santiagososi@unisabana.edu.co]

### Resumen

El presente trabajo ilustra la simulación del proceso de producción de cumeno, utilizando software propio desarrollado bajo el lenguaje de programación Python 3. Los resultados obtenidos se compararon con datos reportados en la literatura, así como una comparación con los datos obtenidos del simulador de procesos Aspen Plus V.10. Durante el desarrollo del proyecto, diversos métodos se emplearon para la modelación de las diversas operaciones unitarias involucradas en el proceso propuesto. Para la simulación de los intercambiadores de calor, se utilizó el método de Kern que nos proporciona el número y largo de los tubos para cumplir con el proceso. En el caso de la separación Flash se realizó considerando un sistema isotérmico y empleando la ley de Raoult, de tal forma se obtenga la composición del líquido y del vapor provenientes del equipo. Las torres de destilación se simularon con el método de McCabe-Thiele, en la primera torre se toma la mezcla de benceno-cumeno y para la segunda torre se toma en cuenta la mezcla de cumeno-p-diisopropilbenceno (DIPB). Como resultado de la simulación, se obtuvo un flujo final de 91.76 kmol/h de cumeno a la salida de la segunda torre de destilación y con una pureza de 99.99% molar. A la par, se llevaron a cabo diversas simulaciones numéricas de modelado molecular, empleando la técnica de Dinámica Molecular, que permitió calcular algunas propiedades termodinámicas que eran necesarias para la simulación de proceso y que se dificultaba encontrar en literatura, principalmente en mezclas multicomponentes. Estas propiedades termodinámicas fueron comparadas con las propiedades obtenidas usando métodos predictivos del software Aspen Plus V.10.

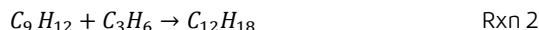
**Palabras clave:** Cumeno; Python; Aspen Plus V.10; Kern; McCabe Thiele; p-DIPB; simulación molecular.

### Introducción

El sistema de estudio propuesto en este proyecto es una planta de producción de cumeno, el cual es descrito por Turton *et al.*<sup>[1]</sup>, este proporciona datos esenciales para realizar la simulación de dicho proceso. De igual forma se utiliza la técnica de simulación molecular para determinar algunas propiedades de los compuestos de estudio, ya que esta ayuda a predecir resultados experimentales de manera confiable. Las materias primas que se alimentan a la planta son benceno y una mezcla de propileno-propano, en la que hay exceso de benceno, donde el propano es un compuesto inerte. La síntesis de cumeno se realiza mediante la reacción de propileno y el benceno como se muestra en la siguiente reacción:



El cumeno obtenido presenta una reacción no deseada con el propileno para formar p-diisopropilbenceno (DIPB), como se muestra continuación:



El proceso comúnmente utilizado en la actualidad para la producción de cumeno es la alquilación catalítica de benceno con propileno empleando catalizadores basados en zeolita en lugar de catalizadores basados en ácidos normales<sup>[2]</sup>.

Aproximadamente el 98% del isopropilbenceno, conocido popularmente como cumeno, es el principal químico utilizado en la producción de fenol, y su coproducto acetona, a escala industrial. También es el material de partida en la producción de acetofenona, metilestireno, diisopropilbenceno y dicumil peróxido. Los usos menores de cumeno lo incluyen como diluyente para pinturas, esmaltes y lacas; como un constituyente de algunos disolventes a base de petróleo, como la nafta; en la mezcla de gasolina diésel combustible y combustible de aviación de alto

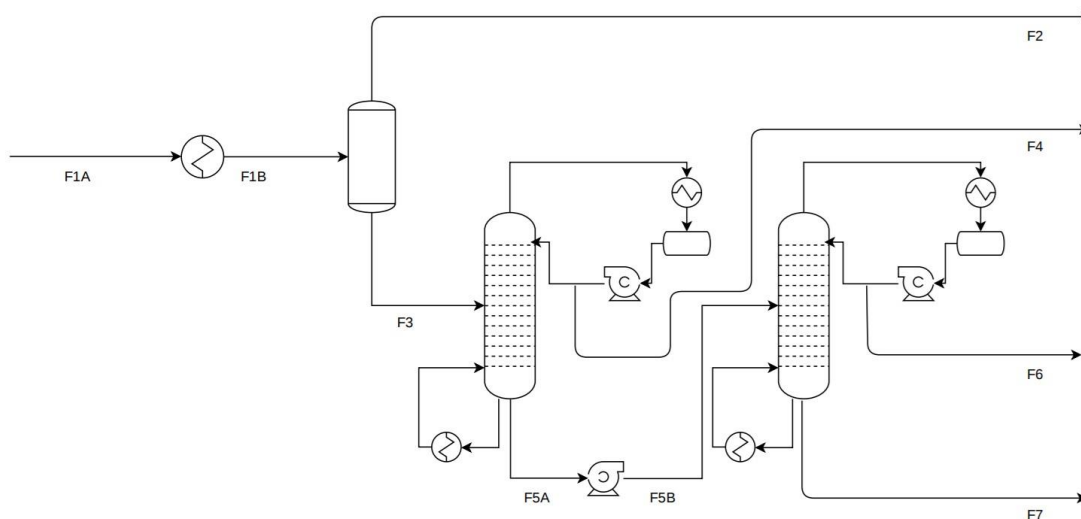
octanaje. También es un buen solvente para grasas y resinas y ha sido sugerido como reemplazo del benceno en muchas de sus aplicaciones industriales. Sin embargo, el requerimiento de cumeno depende en gran medida del uso de derivados del fenol lo que incrementó la tasa de producción de cumeno. El derivado de fenol más importante es bisfenol-A (BPA) que abastece al sector del policarbonato (PC) [3]. El bisfenol-A por su parte es el derivado del fenol de mayor importancia y se emplea en la fabricación de plásticos, que se utilizan para la fabricación de envases de productos tan cotidianos como botellas de agua, latas de comida y bebidas o electrodomésticos [4].

Por otra parte, en los últimos años ha tenido gran auge la simulación y diseño de procesos mediante herramientas que permitan elucidar la viabilidad y operatividad de procesos industriales. En este sentido, la simulación es una técnica muy poderosa debido a su capacidad de estudiar, comprender y analizar las características de sistemas complejos, así como determinar propiedades fisicoquímicas de sustancias cuando éstas no se conocen, empleando para ello métodos predictivos. Su importancia radica en que es posible conocer los resultados de algún proceso sin tener que llevarlo a cabo de forma física, de esta forma se puede determinar la factibilidad técnica y económica sin necesidad de invertir dinero y tiempo. Una vez determinado la factibilidad técnica, es posible llevar a cabo un proceso de optimización para tener un proceso viable desde el punto de vista técnico y económico.

## Materiales y Métodos

### Descripción del proceso de producción de Cumeno

En la Figura 1 se muestra un diagrama de flujo del proceso de separación del cumeno una vez que se llevaron las reacciones de síntesis (Rxn 1 y 2). Para nuestro caso de estudio se tomó en cuenta los procesos de separación del cumeno, el producto secundario y los reactivos que no reaccionaron.



**Figura 1.** Diagrama de flujo para la separación/purificación del sistema de reacción de síntesis del cumeno.

Por lo que al intercambiador de calor de tubos y coraza tiene como línea de entrada una mezcla gaseosa reaccionante proveniente de un reactor que es enfriada en un intercambiador de tubos y coraza previo, obteniéndose una coexistencia vapor-líquido a la salida. El intercambiador de calor emplea como agente enfriante agua (que podría ser agua de servicio). Esta mezcla es enviada a un tanque de separación flash, donde se separan los gases (propileno y propano) de la composición líquida. Dicha composición líquida es enviada hacia la primera columna de destilación (columna de benceno) donde el benceno y algunos remanentes del propileno y el propano son separados del cumeno y el DIPB. La corriente de los domos que es rica en benceno es enfriada por otro intercambiador de calor y recirculada al proceso, mientras que la corriente de fondos es enviada hacia la segunda columna de destilación del cumeno, en la cual se lleva a cabo la purificación del mismo, separándola del DIPB. En esta columna se produce cumeno por los domos con una pureza del 99.9%, mientras que el DIPB es enviada por fondos. Dado que las temperaturas de ebullición

del propileno, benceno, cumeno y DIPB varían considerablemente entre ellas, las separaciones de los componentes en las columnas de destilación se obtienen de manera fácil y eficientemente<sup>[1]</sup>.

## Métodos empleados para la simulación del proceso y desarrollo de softwares

Para la implementación de la simulación del proceso en el programa Aspen Plus v.10, se tomaron los flujos y composiciones molares otorgados por Turton *et al.*<sup>[1]</sup>, así como las especificaciones reportadas para cada equipo. Como paso inicial, se llevó a cabo el balance de masa y se verificó que estuviese correcto. Posteriormente, se planteó y se implementó el desarrollo de un software propio, empleando como lenguaje de programación Python 3, y se compararon los resultados obtenidos con un simulador de procesos comercial llamado Aspen Plus, para cada uno de los equipos mostrados en la Figura 1.

Para los intercambiadores de calor se empleó el método de Kern<sup>[5]</sup> para obtener el número de tubos y el largo de estos para cumplir con las especificaciones del área mínima para el intercambio de energía térmica y obtener las temperaturas deseadas de entrada y salida de los flujos molares, a la par también se obtuvo la temperatura media logarítmica y otras especificaciones de diseño de interés para este tipo de equipos, como la distancia entre baffles, el claro entre los tubos, factores de incrustación, etc.

En el caso del tanque flash, se considera un sistema isotérmico para determinar las composiciones de la fase líquida y gaseosa. Este equipo se realizó mediante la Ley de Raoult, para lo cual se necesita especificar la composición molar de la alimentación del equipo, la presión y temperatura del mismo; y con el método de Newton-Raphson se determina la composición molar de las fases líquida y gaseosas provenientes del tanque.

Para las torres de destilación se utilizó el método gráfico de McCabe-Thiele<sup>[6]</sup>, en este método se requieren las fracciones molares de la alimentación, el destilado y el residual. Sirve para determinar el número de etapas de equilibrio necesarias para lograr una separación específica a lo largo de columna. Es importante remarcar que el método toma en cuenta un intercambiador tipo rehervidor en fondos como parte del número de platos teóricos necesarios para la separación de fases.

## Parametrización de la Simulación de Dinámica Molecular

Se realizó para todas las simulaciones clásicas de Dinámica Molecular (DM)<sup>[7]</sup> con el paquete GROMACS.<sup>[8]</sup> Para la descripción de las interacciones intra e intermoleculares, se empleó el campo de fuerza denotado como OPLS-AA.<sup>[9]</sup> El sistema propuesto estuvo conformado de 106 moléculas de p-diisopropilbenceno y 5403 moléculas de la mezcla entrante a la primera columna de destilación. Se generó una caja cubica de 36.0 Å, con condiciones de frontera periódica. En primer lugar, el sistema se minimizó energéticamente durante los primeros 1000 pasos (aproximadamente 10 picosegundos) utilizando el método de descenso. Posteriormente, se realizó un proceso de simulación de dinámica molecular de una duración de 20 nanosegundos (ns), en el conjunto a presión constante (NPT) y a volumen constante (NVT), con  $P = 1.75$  bar y  $T = 363$ K, 451.65K y 493.15K con pasos de 1 fs para equilibrar el sistema. Finalmente, se llevó a cabo simulaciones de DM de 10 ns en el conjunto de NPT con un paso de 1 fs para la simulación del cálculo de las propiedades termodinámicas de interés. Para regular la temperatura, se utilizó el termostato de Berendsen. El baróstato isotrópico de Berendsen se utilizó para imponer una presión constante en el sistema. La distancia de corte para las interacciones de van de Waals fue de 1.0 nm, aconsejable para las moléculas involucradas, con una corrección de dispersión de largo alcance aplicada para la energía. Se empleó el Método de Partículas de Ewald (PME) para tratar las interacciones de Coulomb, utilizando un límite de 1.0 nm para el espacio real.

## Resultados

Para el tanque flash y las torres de destilación, se utilizó el método termodinámico ideal. En el caso de las torres de destilación también se consideraron mezclas binarias, para la primera torre es la mezcla de benceno-cumeno y para la segunda torre la mezcla fue cumeno-p-DIPB, determinando así el número de platos teóricos ideales y el porcentaje de recuperación deseado. En el caso de las columnas de destilación se han considerado mezclas binarias por simplicidad para aplicar el método de McCabe-Thiele para determinar el diseño de las columnas, esta simplificación del método de cálculo está justificada al tomar en cuenta que las fracciones de los otros componentes restantes son mínimas y no se involucran en el proceso de separación líquido-vapor.

Para el caso del tanque flash se obtuvieron las composiciones de la fase líquida y gaseosa con el método mencionado, los cuales representan el flujo de entrada a la primera columna de destilación (fase líquida) y al primer flujo de salida (fase gaseosa) esto se puede observar en el diagrama de flujo. En la Tabla 1, se presentan las composiciones obtenidas para el tanque flash y las consideradas para la determinación de los platos para las columnas de destilación con las simplificaciones antes descritas. De igual forma, se presentan en la Tabla 2 los resultados empleando el simulador comercial Aspen Plus V.10., y se puede apreciar que se tiene una gran concordancia entre los resultados obtenidos de nuestro código numérico realizado por el grupo de trabajo y el software comercial especializado.

Por otro lado, para los intercambiadores de calor se tuvo una serie de especificaciones de diseño con ayuda de las relaciones de flujos molares del agente enfriante (agua) y de la mezcla entrante en cada intercambiador, esto con el fin de cumplir con el área mínima que satisfaga la energía térmica para calentar las corrientes deseadas, de acuerdo a lo descrito en la literatura<sup>[1]</sup>. En la Tabla 3 se presentan las especificaciones para cada uno de los intercambiadores siguiendo el diagrama de flujo.

Otro aspecto interesante es el diseño de las columnas de destilación ya que en el proceso descrito por Turton *et al.*<sup>[1]</sup> se tienen diseños de columnas con 27 y 37 platos; al llevar a cabo el desarrollo del proceso de simulación se pudo observar que se puede obtener un diseño óptimo para las columnas con un menor número de platos, requiriendo así una potencia menor en las bombas y un menor flujo de energía térmica en los intercambiadores. Este resultado daría un ahorro energético y económico en la planta, si bien el número de platos considerado por el método de McCabe-Thiele hace varias simplificaciones en el proceso de destilación, pero para procesos con un comportamiento que puede ser descrito de manera ideal en el equilibrio, el diseño obtenido empleando el método de McCabe-Thiele es bastante aceptable.

Como se puede observar en las tablas de resultados antes mencionadas, es importante reiterar que los valores de flujos molares obtenidos y utilizados en los códigos realizados en Python 3 muestran congruencia con los reportados por el simulador comercial Aspen Plus. Así mismo, al comparar la pureza del cumeno reportada en ambos simuladores es mayor a 99% en masa como se requiere en la planta de producción de cumeno descrita por Turton *et al.*<sup>[1]</sup> Es importante tomar en cuenta que para este trabajo se ha utilizado el método termodinámico ideal para determinar el equilibrio de fases y, si bien el equilibrio entre los componentes parece acercarse bastante al comportamiento ideal, el cálculo de algunas propiedades como la densidad, la entalpía y la entropía puede tener un error más significativo, por lo que la mejora en la exactitud de los cálculos podría darse cambiando este aspecto del desarrollo del proceso de simulación.

Tabla 1. Balance de materia de la producción de cumeno, obtenido con códigos empleando Python 3.

Número de flujo	F1A	F1B	F2	F3	F4	F5A	F5B	F6	F7
Temperatura (°C)	350	90	90	90	57	19	179	178	222
Presión (bar)	30.25	30.25	1.75	1.75	1.75	1.9	1.9	1.9	2.1
Fración de vapor	1	0	1	0	0	0	0	0	0
Entalpía (kcal/mol)	22.44	3.33	3.87	3.67	7.59	0.06	0.02	0.06	0.01
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	55.06	789.51	3.45	828.59	841.59	715.33	715.33	716.45	649.61
Peso molecular	94.31	94.31	59.56	97.76	78.53	119.83	119.83	119.84	151.75
Caudal (kmol/h)									
Benceno	108.96	108.96	7.81	101.15	100.27	0.81	0.81	0.81	0
Propileno	8.86	8.86	6.21	2.66	0	0	0	0	0
Propano	8.06	8.06	5.36	2.7	0	0	0	0	0
Cumeno	94.39	94.39	0.76	93.63	1.01	92.61	92.61	91.76	0.92
p.-DIBP	2.79	2.79	0	2.79	0	0	0	0.03	2.76
Total (kmol/h)	223.06	223.06	20.13	202.93	101.28	93.42	93.42	91.79	3.68

Tabla 2. Balance de materia de la producción de cumeno, obtenido de Aspen V.10.

Número de flujo	F1A	F1B	F2	F3	F4	F5A	F5B	F6	F7
Temperatura (°C)	350	90	90	90	64	175	175	177	233
Presión (bar)	30.25	30.25	1.75	1.75	1.75	1.75	3.43	1.9	1.9
Fración de vapor	1	0	1	0	0	0	0	0	0
Entalpía (kcal/mol)	22.14	3.14	3.86	3.45	11.59	-1.36	-1.35	-0.65	-13.15
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	55.07	778.92	3.45	791.18	817.35	720.12	719.99	716.88	679.93
Peso molecular	94.31	94.31	59.56	97.89	77.13	121.17	121.17	120.02	160.07
Caudal (kmol/h)									
Benceno	108.96	108.96	8.08	100.88	100.32	0.57	0.57	0.57	0.00
Propileno	8.86	8.86	6.42	2.44	2.44	0.00	0.00	0.00	0.00
Propano	8.06	8.06	5.55	2.51	2.51	0.00	0.00	0.00	0.00
Cumeno	94.39	94.39	0.79	93.60	1.62	91.99	91.99	91.84	0.14
p.-DIBP	2.79	2.79	0.00	2.79	0.00	2.79	2.79	0.19	2.60
Total (kmol/h)	223.06	223.06	20.83	202.23	106.89	95.34	95.34	92.60	2.74

Tabla 3. Especificaciones de los intercambiadores de calor.

Flujos	F1A		C1		C2		R1		R2	
	Mezcla	Agua	Mezcla	Agua	Mezcla	Agua	Mezcla	Agua	Mezcla	Agua
Caudal (Kg/h)	210136.92	261300	14624.7988	85860	29991.6754	87500	22015.81	3560	226904046	3250
Q(MJ/h)	16400		5390		5490		7100		5520	
U(W/m <sup>2</sup> K)	58.61		302.5		450		95.27		284.72	
Área (m <sup>2</sup> )	533		151		24		405		64	
Número tubos	463		540		647		475		497	
Número pasos	2		2		2		2		2	
Largo de los Tubos (m)	28.84		9.36		0.93		21.38		3.22	
BWG	18		20		18		18		18	
Diámetro Interno (m)	0.02291		0.01656		0.02291		0.02291		0.02291	
Diámetro interno de la Coraza(m)	0.7874		0.7874		0.9398		0.889		0.9398	
DMTL (K)	150.68		35.24		140.88		51.11		84.16	

Con la parametrización antes mencionada para la simulación de Dinámica Molecular, se observó que se los valores obtenidos fueron muy cercanos de las propiedades termodinámicas calculadas con los programas desarrollados durante el proyecto, así como por el simulador Aspen Plus, considerando que el termostato y baróstato empleado (Berendsen) no ocupa tanto tiempo de cómputo, ya que se corrió una simulación de un 10 ns, aun con esta consideraciones se logró un error cercano al 1% en los resultados con respecto a Aspen y los códigos desarrollados, por lo que se puede tener una gran confianza en que las Simulaciones de dinámica Molecular arroja resultados muy cercano, cuando la parametrización es correcta.

Tabla 4. Propiedades termodinámicas calculadas con DM

Propiedades de DM	Códigos		Aspen Plus v.10
Mezcla (propano-propileno-cumeno-benceno-DIBP)			
T=363K			
P=1.75bar			
Densidad (Kg/m <sup>3</sup> )	816.028	828.59	791.18
Entalpia (Kcal/mol)	7.78	3.67	3.45
p-Diisopropil benceno con DM			
T=451.65 K			
Densidad (Kg/m <sup>3</sup> )			
694.5			
T=493.15K			
Densidad (Kg/m <sup>3</sup> )			
877.906			

## Conclusiones

En este proyecto de investigación, se propuso el desarrollo de herramientas numéricas, para el estudio de la simulación de un proceso industrial, específicamente para la purificación de cumeno, a partir de la reacción de benceno con propileno. El lenguaje de programación que se escogió para el desarrollo del software fue Python 3, debido a su versatilidad y a su amplio catálogo de librerías. El conjunto de subrutinas permite que este proyecto pueda ser un semillero para el desarrollo de programas más sofisticados con un uso directo en la simulación de procesos industriales de mayor complejidad. Es importante remarcar que los modelos termodinámicos fueron ideales para el caso de la separación líquido-vapor. Para un proyecto futuro, se tiene planeado implementar otros modelos termodinámicos que describan de mejor manera el comportamiento de los sistemas estudiados, para ello se podrían tener diversas opciones para que el usuario elija el modelo que mejor se ajuste al sistema de interés.

Como una manera de comprobar que nuestros resultados son factibles, se llevaron a cabo simulaciones empleando el software comercial Aspen Plus V.10. y se obtuvieron resultados de gran concordancia con los resultados obtenidos con el software desarrollado durante este proyecto.

Por otro lado, como una manera de calcular ciertas propiedades termodinámicas que son de gran utilidad en el desarrollo del proyecto, principalmente para las mezclas multicomponentes, se empleó el método de modelación molecular como una herramienta numérica para el cálculo de dichas propiedades. Para este caso, se consideró a la Dinámica Molecular como el método adecuado, debido a la naturaleza de las especies químicas. De los resultados obtenidos de las simulaciones moleculares, ciertas propiedades como la densidad y la entalpia de mezcla tienen gran concordancia comparando con lo obtenido mediante los métodos termodinámicos tradicionales, así como los métodos predictivos empleados en el software Aspen Plus. Es importante remarcar que los estudiantes involucrados en este proyecto tuvieron una participación equitativa durante el desarrollo del trabajo.

## Referencias

1. Turton R., Bailie R. C., Whiting W. B. & Shaeiwitz J. A. (2009). Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall. Third Edition.
2. Pérez Sánchez, A., Ranero González, E., Pérez Sánchez, E. J., & Liaño Abascal, N. (2020). Simulación del proceso de producción del cumeno mediante el simulador ChemCAD. Revista de Ciencia y Tecnología, 33, 38-46. <https://doi.org/10.36995/j.recyt.2020.33.006>
3. Mahapatra, N. (2010). Design and simulation of cumene plant using Aspen Plus. (Bachelor of Technology in Chemical Engineering), National Institute of Technology Rourkela, India.
4. Crespo Ramos, Cristina (2017). Diseño y control de un proceso de producción de cumeno. Proyecto Fin de Carrera / Trabajo Fin de Grado, E.T.S.I. Industriales (UPM), Madrid.
5. Meneses Fernández Josafat. (2014). Material didáctico para la enseñanza sobre Intercambiadores de calor de tubos y coraza. Tesis para obtener el título de ingeniero Químico. UNAM (Facultad de Ingeniero). Mexico,DF.
6. E. J. Henley & J. D. Seader . (1990). Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química. Barcelona, España: Reverté.
7. Leach, Andrew R. (1996). Molecular modelling principles and applications. 2da Ed. Prentice Hall.
8. The GROMACS. (2001). Development teams at the Royal Institute of Technology and Uppsala University, Sweden.
9. OPLS/CM1A. (2021). Parameter Generator for Organic Ligands. LigParGen. <http://zarbi.chem.yale.edu/ligpargen/>
10. Robert H. Perry. (2008). Perry's chemical engineers' handbook. New York: McGraw-Hill.
11. William L. Luyben. (1996). Process modeling, simulation, and control for chemical engineers. New York: William L. Luyben. 2nd ed.
12. William L. Luyben. (2010). Design and Control of the Cumene Process. Ind. Eng. Chem., 49, 719-734.
13. Hydrocarbon Processing, 68(10), p65-68, 1989. (Yaws, C. L. and Yang, H. C.)
14. W. V. Steele, R. D. Chirico, A. B. Cowell, S. E. Knipmeyer, and A. Nguyen. (2002). Thermodynamic Properties and Ideal-Gas Enthalpies of Formation for 1,4-Diisopropylbenzene, 1,2,4,5-Tetraisopropylbenzene, Cyclohexanone Oxime, Dimethyl Malonate, Glutaric Acid, and Pimelic Acid. J. Chem. Eng, 47, 725-739.
15. Warren, M. (2007). Operaciones Unitarias En ingeniería Química (7.a ed.). MCGRAW HILL EDUCATION.