

Acercamiento a las Condiciones Óptimas de Operación en la Síntesis del Cloruro de Alilo

López-Herrera, Jorge Amador^{1,*} ; Castillo-Picón, Heraclio Fernando² ; Figueroa-Cornejo, Clara Gabina³ ; Valencia-Fajardo, Rafael Alonso⁴ ; Tamara-Tamariz, Stalein Jackson⁵ 

¹Universidad Le Cordon Bleu, Facultad Ciencias de los Alimentos, Lima, Perú

²Universidad Nacional Santiago Antúnez de Mayolo, Facultad de Ciencias Ambientales, Huaraz, Ancash, Perú

³Universidad Nacional Agraria la Molina, Facultad de Ciencias, Lima, Perú

⁴Universidad Le Cordon Bleu, Facultad de Administración y Negocios, Lima, Perú

⁵Universidad Nacional Autónoma de Tayacaja "Daniel Hernández Morillo", Tayacaja, Perú

Resumen: El cloruro de alilo es un producto químico usado como intermediario en la obtención de gran cantidad de valiosos derivados. Se sintetiza fundamentalmente por cloración directa del propileno, pero aún existe gran diversidad de criterios en cuanto a las condiciones más adecuadas de operación del reactor de síntesis. El objetivo de este trabajo es realizar un análisis conceptual que permita un mejor acercamiento a las condiciones óptimas de operación. Primeramente, se realizaron valoraciones cualitativas y cuantitativas que permitieron evaluar el efecto que tiene un grupo de variables seleccionadas como variables de diseño sobre la factibilidad del proceso. Las variables respuestas que se consideraron en la comparación fueron el volumen del reactor, la productividad volumétrica y los rendimientos fraccionales instantáneo y global. Mediante técnicas de modelación matemática, se realizó una comparación entre los modos de operación isotérmico y adiabático para un reactor de flujo en pistón. Con este trabajo, se demostró la mayor factibilidad técnica del empleo del reactor isotérmico. En este modo de operación, se logra mayor productividad volumétrica, con menor volumen del reactor y mayores rendimientos. También se comprobó que para una misma relación molar de alimentación propileno:cloro en la operación isotérmica se logra mayor selectividad.

Palabras clave: Cloruro de alilo, propileno, simulación, optimización, modelo cinético, condiciones operativas

Approach to the Optimal Operating Conditions in the Synthesis of Allyl Chloride

Abstract: Allyl chloride is a chemical product used as an intermediate in the production of a large number of valuable derivatives. It is synthesized mainly by direct chlorination of propylene, but there is still a great diversity of criteria about the most suitable operating conditions of the synthesis reactor. The objective of this work is to conduct a conceptual analysis that allows a better approach to the optimal operating conditions. First, qualitative and quantitative evaluations were carried out to assess the effect of a group of variables selected as design variables on the feasibility of the process. The response variables considered in the comparison were reactor volume, volumetric productivity and instantaneous and global fractional yields. Mathematical modeling techniques were used to compare the isothermal and adiabatic modes of operation for a plug flow reactor. This work demonstrated the greater technical feasibility of using the isothermal reactor. In this mode of operation, higher volumetric productivity is achieved with lower reactor volume and higher yields. It was also proved that for the same propylene: chlorine feed molar ratio, greater selectivity is achieved with the isothermal operation.

Keywords: Allyl chloride, propylene, simulation, optimization, kinetics model, operational conditions

1. INTRODUCCIÓN

El cloruro de alilo es un valioso producto de la industria química con múltiples aplicaciones como reactivo en la

síntesis orgánica. Antes de la segunda guerra mundial fue empleado en la producción de alcohol alílico y glicerol, pero con la aparición de las resinas epoxi, y a partir de la segunda mitad del siglo pasado, su uso se ha reorientado básicamente

*jorge.lopez@ulcb.edu.pe

Recibido: 16/09/2024

Aceptado: 29/04/2025

Publicado en línea el 31/05/2025

10.33333/tp.vol55n2.10

CC BY 4.0

hacia la producción de epíclorhidrina, un compuesto muy empleado en la síntesis de epóxidos (Meng et al., 2021).

En los últimos años, se ha elevado significativamente la producción del cloruro de alilo a nivel mundial y se ha diversificado su empleo en la industria química. En el año 2022, el volumen del mercado de cloruro de alilo fue estimado en alrededor de 2 014,54 millones de USD y en la presente década se proyecta una tasa de crecimiento anual en la producción de este compuesto entre 5,00 y 6,72 % (Transparency Market Research, 2023). Además de la epíclorhidrina como principal derivado, se fabrica una gran gama de productos derivados del cloruro de alilo, entre los que destacan los ésteres glicídicos, polímeros, plásticos, fármacos, recubrimientos protectores y aislantes, agentes floculantes, detergentes, selladores, elastómeros, pesticidas, ésteres y éteres alílicos (Mordor Intelligence, 2023).

El emergente desarrollo de la industria del cloruro de alilo demanda el perfeccionamiento de las tecnologías de fabricación de este producto. Hoy se reconocen tres vías fundamentales para la síntesis de este compuesto. Estas son la cloración del propileno, la oxícloración de este compuesto y la vía de deshidrocloración del dicloropropano previamente obtenido por cloración del propano. Las dos últimas de estas vías de obtención requieren el empleo de sistemas catalíticos sólido-gas (Kneupper & Saathoff, 2000).

Entre las tres vías de síntesis empleadas, la más extendida internacionalmente es la de cloración del propileno. Esta vía tiene ventajas que condicionan la preferencia de los productores. La más importante de esas ventajas está relacionada con el carácter homogéneo de la reacción y la posibilidad de operar el reactor en condiciones adiabáticas, sin necesidad de un sistema de calefacción y con el aprovechamiento de la generación de calor que se produce por el desarrollo de las reacciones exotérmicas que tienen lugar en el reactor. Por esa vía, se logra una alta selectividad en la formación del cloruro de alilo, en un sistema reaccionante en el que también se obtienen otros compuestos deseados y no deseados. Entre las principales desventajas de la cloración directa del propileno están los requerimientos de pureza de los reactantes y la elevada temperatura que demanda el desarrollo de las reacciones químicas del sistema reaccionante (Romero, 2015).

En la práctica industrial, basándose en un conjunto de criterios técnicos, se han establecido las condiciones operacionales para la síntesis del cloruro de alilo por cloración del propileno. Esta reacción se desarrolla generalmente en un reactor tubular y en fase gaseosa a presiones entre 69 y 240 kPa (Romero, 2015). A pesar de que se conoce que las altas temperaturas favorecen la formación del producto deseado y minimizan el volumen del reactor, con el fin de abaratar los costos de fabricación de este equipo, se emplea frecuentemente la operación adiabática en lugar de la operación isotérmica.

En cualquiera de los casos anteriores, la temperatura de operación del reactor no debe sobrepasar los 510 °C, ya que por encima de este valor ocurre la formación de productos indeseados, el depósito de coque y alquitrán en las superficies internas de los equipos y se reduce el rendimiento del proceso (Kneupper & Saathoff, 2000; Romero, 2015). Cuando se opera

de manera adiabática, se debe cuidar que la temperatura, con la carencia de sistemas de intercambio térmico, no alcance ese límite de 510 °C, algo que se realiza con la manipulación adecuada del caudal y de la temperatura de alimentación al reactor.

Otras de las variables de importancia en el diseño de este sistema reaccionante es la proporción molar entre el propileno y el cloro en la corriente de alimentación. Se prefiere que el propileno se encuentre en exceso por su acción como diluyente y sumidero de calor, pero una proporción muy elevada de este reactante y su posterior reciclaje elevaría los costos de transporte y el tamaño de los equipos. Esta proporción se ha estudiado en un rango entre 2 y 6 (Kneupper & Saathoff, 2000; Li et al., 2021), pero son más empleados los valores entre 4 y 6, que ha sido reportado como un intervalo en el que se logra alta selectividad y buenos resultados desde el punto de vista técnico-económico (Li et al., 2021).

Aunque la producción industrial del cloruro de alilo por la vía de cloración del propileno es exitosa y rentable, se ha observado que las condiciones de operación del reactor durante el diseño son establecidas a partir de experiencias prácticas, y aunque siguen algunos fundamentos teóricos, aún existen rangos muy amplios para el establecimiento de las variables de diseño. En este sentido, no abundan en la literatura especializada reportes de resultados que induzcan a reducir la búsqueda en el intervalo de aceptación de dichas variables de diseño, aunque Van Der Helm (1997) abordó este tema y junto con la selección de dichas variables estableció rangos de aceptación para cada una de ellas. El enfrentamiento y la solución de esta problemática pudiera elevar la eficiencia del proceso y reducir significativamente los costos de producción.

Para acercar las variables de diseño hacia valores óptimos, o cercanos a estos, se han empleado de manera creciente los análisis *in silico* con el auxilio de simuladores digitales y diversas técnicas de modelación matemática. Estas técnicas han sido ya empleadas por algunos autores en la evaluación y diseño del sistema productivo de cloruro de alilo (Fitriani, 2022; Li et al., 2021; Manokaran et al., 2019; A. Pérez et al., 2025; Van Der Helm, 1997).

El empleo de algunos de los modelos ya reportados en la literatura pudiera contribuir a tal propósito. Bajo esta problemática, el objetivo de este trabajo es realizar un análisis conceptual que permita un mejor acercamiento a las condiciones óptimas de operación del reactor de síntesis del cloruro de alilo por cloración directa del propileno, con el empleo de técnicas de modelación y simulación computacional.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El análisis realizado incluyó, como resultado de las simulaciones obtenidas, una comparación entre los modos de operación isotérmico y adiabático en un reactor de flujo en pistón (RFP). Las variables respuestas que se consideraron en la comparación fueron: el volumen del reactor necesario, la productividad volumétrica y los rendimientos fraccionales instantáneo y global, variables que tienen alta influencia en la factibilidad económica del proceso.

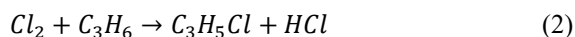
En el referido análisis, se realizaron valoraciones cualitativas y cuantitativas sobre el efecto que tienen sobre las variables respuestas un grupo de posibles variables de diseño, entre las que se incluyeron la temperatura de alimentación y la temperatura de operación del reactor, el modo de operación, la presión de trabajo y la relación molar propileno:cloro en la alimentación. Para definir las condiciones que garantizan la formación prioritaria del producto deseado se realizó también un análisis de selectividad. Esto permitió definir las condiciones de temperatura y composición en la corriente de alimentación que favorecen la formación del cloruro de alilo.

Para realizar las simulaciones, se emplearon los datos, el sistema reaccionante y el modelo cinético utilizado por Manokaran et al. (2019). El modelo matemático empleado fue desarrollado a partir de los balances de masa y energía en un reactor tubular cilíndrico de diámetro constante, que opera en estado estacionario y como un RFP, condiciones en las que las variables del sistema permanecen constantes en el tiempo y solo cambian en la dirección axial del reactor. Los balances de masa por componentes están constituidos por un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, que expresados en forma molar se representan como indica la Ecuación 1.

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i \quad (1)$$

La Ecuación 1 es la ecuación general que expresa como cambia el flujo molar del componente i (F_i) con el volumen del reactor (V). El término r_i se refiere a las velocidades netas de reacción para cada componente i expresadas en mol/m³ s.

A pesar del considerable número de reacciones que tienen lugar en el reactor durante la cloración del propileno, se conoce que alrededor del 96 % de la masa total obtenida corresponde a la formación del cloruro de alilo como producto principal y los productos secundarios 1,2 dicloropropano y 1,3 dicloropropeno (Li et al., 2021). En el trabajo desarrollado por Manokaran et al. (2019), el modelo cinético considera únicamente la formación del producto deseado cloruro de alilo y del 1,2 dicloropropano como producto no deseado. Bajo esta consideración, el sistema reaccionante tomó la siguiente forma, expresada en las Ecuaciones 2 y 3.



Este es un sistema de reacciones competitivas en paralelo y cada una de las reacciones genera los productos cloruro de alilo (Ecuación 2) y 1,2 dicloropropano (Ecuación 3), respectivamente. Este tipo de sistemas de reacciones múltiples es muy común en la industria química, en las que generalmente ocurren de manera simultánea un grupo importante de reacciones dentro del reactor químico, algunas deseadas y otras no deseadas. Uno de los factores clave para el éxito económico en una planta química es la minimización de las reacciones secundarias no deseadas que ocurren junto con la reacción deseada (Fogler, 2008). Las Ecuaciones 4 y 5 conforman el modelo cinético propuesto por Manokaran et al. (2019).

$$r_1 = k_1 p(Cl_2) \cdot p(C_3H_6) \quad (4)$$

$$r_2 = k_2 p(Cl_2) \cdot p(C_3H_6) \quad (5)$$

donde: r_1 y r_2 son las velocidades de las reacciones representadas por las Ecuaciones 4 y 5, respectivamente, expresadas en mol de Cl₂/m³ s. Los términos $p(Cl_2)$ y $p(C_3H_6)$ se refieren a las presiones parciales de cada componente en la mezcla reaccionante expresadas en Pascales (Pa), mientras que k_1 y k_2 (mol/(m³·s·Pa²)) son las constantes cinéticas de las respectivas reacciones.

El análisis de selectividad se realizó sobre la base de la determinación de los rendimientos fraccionales instantáneo (φ) y global ($\emptyset$). El primero de ellos expresa de forma porcentual, en un instante infinitesimal de tiempo, la relación entre las velocidades de formación del producto deseado y de consumo del reactante limitante (Cl₂). Este se determinó a lo largo de la dirección axial del reactor y parte de las ecuaciones estequiométricas y cinéticas del sistema reaccionante. Su expresión matemática, obtenida de la combinación del modelo cinético y las ecuaciones estequiométricas se presenta en la Ecuación 6.

$$\varphi = \frac{r_{C_3H_5Cl}}{r_{Cl_2}} = \frac{k_1 p(Cl_2) \cdot p(C_3H_6)}{k_1 p(Cl_2) \cdot p(C_3H_6) + k_2 p(Cl_2) \cdot p(C_3H_6)} \quad (6)$$

Para tener un mejor criterio sobre las condiciones que más favorecen la selectividad, se calculó el rendimiento fraccional global ($\emptyset$) a partir de la Ecuación 7. Este rendimiento es más importante que el rendimiento fraccional, ya que representa un valor de rendimiento asociado a la operación del reactor a lo largo de toda su longitud.

$$\emptyset = \frac{1}{\Delta C_{Cl_2}} \int_{C_{Cl_2_0}}^{C_{Cl_2_f}} \varphi dC_{Cl_2} \quad (7)$$

donde:

$C_{Cl_2_0}$ y $C_{Cl_2_f}$ (mol/m³) son las concentraciones de cloro a la entrada y salida del reactor, respectivamente y ΔC_{Cl_2} es la diferencia entre ambas concentraciones. La integral definida de la Ecuación 7 se resolvió como el área bajo la curva φ vs. C_{Cl_2} . Este cálculo se realizó por el método de los trapecios a partir de la función *trapz* del software MATLAB R2020a (The MathWorks Inc., 2020).

A partir de las Ecuaciones 2 y 3 y de las Ecuaciones 4 y 5, se dedujeron las velocidades netas de reacción (r_i), que combinadas con la Ecuación 1, permiten obtener las expresiones del balance de masa para cada componente presentes en el sistema de reacciones que se presentan en las Ecuaciones 8 a 12.

$$\frac{df_{Cl_2}}{dx} = r_{Cl_2} = -(r_1 + r_2) \quad (8)$$

$$\frac{df_{C_3H_6}}{dx} = r_{C_3H_6} = -(r_1 + r_2) \quad (9)$$

$$\frac{df_{C_3H_5Cl}}{dx} = r_{C_3H_5Cl} = r_1 \quad (10)$$

$$\frac{df_{HCl}}{dx} = r_{HCl} = r_1 \quad (11)$$

$$\frac{df_{C_3H_6Cl_2}}{dx} = r_{C_3H_6Cl_2} = r_2 \quad (12)$$

donde: cada uno de los f_i corresponde al flujo molar del componente i /m² de sección transversal del reactor. Estos se determinaron como la relación entre el flujo molar del componente i (F_i) y el área de la sección transversal del reactor (S), expresada en m².

El elemento diferencial de longitud en la dirección axial del reactor (dx), expresado en m, se determinó como la relación entre el elemento diferencial de volumen (dV) y S. En este trabajo, se consideró un diámetro del reactor de 50 mm, un flujo molar de alimentación de 1 kmol/h de reactivos y se emplearon varias relaciones molares de alimentación propileno:cloro para la evaluación y comparación entre las variantes de operación isotérmica y adiabática.

Para determinar las constantes cinéticas de las reacciones (k_1 y k_2), se empleó la ecuación de Arrhenius, representada en la Ecuación 13.

$$k_i = k_{0i} e^{\left(\frac{-E_i}{RT}\right)} \quad (13)$$

donde: k_{0i} es el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius para la reacción i ; E_i la energía de activación; R la constante de los gases (8,31 J/mol·K) y T la temperatura del sistema (K). En la Tabla 1, se presentan las constantes de la ecuación de Arrhenius determinadas por Manokaran et al. (2019), es decir, los valores de la energía de activación y el factor pre-exponencial determinados experimentalmente.

Para determinar el cambio de la temperatura de la mezcla reaccionante en la dirección axial del reactor, se desarrolló el balance de energía. Para un sistema de reacciones múltiples este balance, se representa la Ecuación 14 (Fogler, 2008):

$$\frac{dT}{dx} = \frac{-S(\sum_{i=1}^q (r_i) \cdot [\Delta H_{Rxi}(T)] + Q)}{\sum_{j=1}^m F_j C_{pj}} \quad (14)$$

Tabla 1. Parámetros cinéticos del modelo propuesto por Manokaran

	E_i (J/mol)	k_{0i} (mol/(m ³ ·s·Pa ²))
Caso Isotérmico		
k_1	64 432,20	$8,93 \times 10^{-5}$
k_2	15 567,15	$5,05 \times 10^{-9}$
Caso Adiabático		
k_1	64 615,86	$8,85 \times 10^{-5}$
k_2	15 841,34	5×10^{-9}

Fuente: (Manokaran et al., 2019)

donde: q es el número de reacciones del sistema de reacciones múltiples y m el número de especies químicas involucradas. El término Q (J/mol) es el calor que se cede al medio de

enfriamiento, cuyo valor es cero para el caso de la operación adiabática. Los C_{pj} (J/kmol·K) son los calores específicos de cada especie química involucrada que fueron determinados según la temperatura de trabajo a partir de un polinomio que se ajustó previamente a los datos experimentales obtenidos de la base de datos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de los Estados Unidos (NIST, 2023). Los polinomios obtenidos fueron del tipo representado por la Ecuación 15.

$$C_p = a \cdot T^3 + b \cdot T^2 + c \cdot T + d \quad (15)$$

Los coeficientes de los polinomios obtenidos para cada especie química se presentan en la Tabla 2.

Para determinar los calores de reacción a la temperatura de trabajo ($\Delta H_{Rxi}(T)$) incluidos en el balance de energía, se utilizó la ecuación de Kirchhoff representada por la Ecuación 16.

$$\Delta H_{Rxi}(T) = \Delta H_{(298)} + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (16)$$

donde: $\Delta H_{(298)}$ es el calor de reacción a 298 K, expresado en J/kmol. El término ΔC_p (J/kmol·K) se determinó según la Ecuación 17 en el intervalo de temperaturas entre 298 K y la temperatura de trabajo T.

$$\Delta C_p = \sum_{\text{productos}} n_{ei} C_{pi} - \sum_{\text{reactivos}} n_{ei} C_{pi} \quad (17)$$

Los números de moles estequiométricos (n_{ei}) son todos iguales a la unidad según las Ecuaciones 2 y 3.

Para cada temperatura de trabajo que cambia en la dirección axial del reactor en el modo de operación adiabática se determinó, con la solución de la integral definida de la Ecuación 16, un valor de ΔC_p y su correspondiente $\Delta H_{Rxi}(T)$. Esta integral fue resuelta para cada temperatura con el empleo de la función polyint del software MATLAB (The MathWorks Inc., 2020).

Tabla 2. Coeficientes de los polinomios obtenidos para determinar el Cp de cada especie química

Especie química	a (J/kmol·K ⁴)	b (J/kmol·K ⁴)	c (J/kmol·K ²)	d (J/kmol·K)
Cloro	2×10^{-5}	-0,0386	33,763	26950,0
Propileno	2×10^{-5}	-0,1158	234,29	3734,2
Cloruro de alilo	8×10^{-5}	-0,2426	326,15	3353,5
Cloruro de hidrógeno	-1×10^{-5}	0,0289	-18,174	32599,0
1,2-dicloropropano	1×10^{-4}	-0,3632	427,83	-1759,7

Fuente: (NIST, 2023)

El sistema de ecuaciones diferenciales constituidos por los balances de masa y energía fue resuelto por el método numérico de Runge-Kutta implícito en la función *ode45* del propio software MATLAB. Las simulaciones también fueron realizadas con el uso de este software (The MathWorks Inc., 2020).

Con el fin de lograr un adecuado criterio sobre el aprovechamiento de las capacidades del reactor, se determinó la productividad volumétrica (P_v), expresada en t/hm^3 para cada modo de operación. La productividad volumétrica es un indicador de efectividad para evaluar el aprovechamiento de las capacidades de los reactores y puede ser empleada como variable respuesta en la optimización de los sistemas reaccionantes. Lograr altos valores de este indicador es importante para el diseño de procesos económicamente viables y sostenibles, especialmente a gran escala y en modo continuo. Una productividad volumétrica alta es un requisito previo para garantizar tamaños de reactores razonables (Naser et al., 2020). Para su determinación se utilizó la Ecuación 18.

$$P_v = \frac{F_{C_3H_5Cl(S)} \cdot MM_{C_3H_5Cl}}{V_R} \quad (18)$$

El flujo molar a la salida del reactor ($F_{C_3H_5Cl(S)}$) se multiplicó por la masa molar para determinar el flujo másico. El cálculo del volumen del reactor (V_R) consideró un 20 % de sobrediseño respecto al obtenido por simulación cuando se alcanza un 99,95 % de conversión. Este sobrediseño se encuentra entre los límites empleados internacionalmente (Bernardo et al., 2003).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El reporte de los resultados de este trabajo se estructuró tomando en consideración a cada una de las variables de diseño que se analizaron: temperatura de alimentación al reactor, modo de operación, presión de trabajo y relación molar propileno:cloro en la alimentación.

3.1 Influencia de la temperatura

Las velocidades de ambas reacciones químicas consideradas en el mecanismo cinético (Ecuaciones 2 y 3) se aceleran a medida que aumenta la temperatura a partir del cambio de los valores de las constantes cinéticas según la ecuación de Arrhenius. Por consiguiente, una alta temperatura permitirá aumentar la capacidad productiva del reactor de síntesis o reducir significativamente el volumen del reactor para una capacidad de producción dada. La anterior afirmación es totalmente cierta para una reacción simple, pero para una reacción múltiple debe considerarse también la distribución de productos y cuáles son las condiciones que favorecen la formación del producto deseado (Fogler, 2008; Pérez et al., 2022).

El análisis de dicha distribución de productos, considerada a partir de la determinación del valor de ϕ según la Ecuación 6, conduce a la conocida conclusión de que las altas temperaturas favorecen la reacción de mayor energía de activación (Fogler, 2008), que se corresponde en este caso de estudio con la reacción de formación del cloruro de alilo (Tabla 1). Según estos resultados, para la síntesis de este producto, el reactor debe ser operado a una temperatura lo más alta posible sin llegar a superar 510 °C para evitar la formación de productos indeseados y la deposición de coque y alquitrán en las paredes internas del equipo. Esta es la temperatura límite que se ha

recomendado tradicionalmente en la literatura especializada (Kneupper & Saathoff, 2000; Romero, 2015).

3.2 Influencia de la presión y la composición en la alimentación

A partir de un análisis cualitativo sobre el ϕ y los factores que lo determinan, también se pueden definir las condiciones más apropiadas en cuanto a la presión de trabajo y la composición en la alimentación. Este análisis conduce a reconocer que las altas concentraciones favorecen la reacción de mayor orden (Fogler, 2008). Si para el análisis se considerara que el sistema se ajusta al modelo de Manokaran et al. (2019), en el que ambas reacciones tienen el mismo orden, entonces se infiere que estas variables no influyen en la distribución de productos, aunque también son determinantes en la velocidad de reacción, el tamaño del reactor y la economía del proceso.

Este análisis, al igual que el de la temperatura, conduce a operar el reactor a una presión lo más alta posible. Sin embargo, en la práctica se usan presiones en el sistema de reacción entre 69 y 240 kPa (Romero, 2015), un rango considerablemente alto, que no se justifica ante criterios asociados a la búsqueda de rendimientos del sistema reaccionante. Por encima de estos valores de presión, se antepone criterios de seguridad asociados a la resistencia de los materiales de construcción de los equipos y al costo de los mismos, que se incrementaría con el espesor necesario de las tuberías y tanques para soportar las elevadas presiones de trabajo.

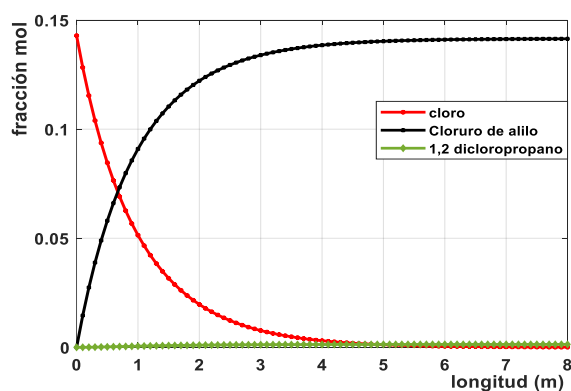
3.3 Comparación entre los modos de operación isotérmico y adiabático

Después del análisis cualitativo anteriormente realizado, y sobre la base de la conveniencia del empleo de altos valores de temperatura y presión, se impone la necesidad de un análisis cuantitativo basado en la simulación de la operación del reactor en los modos isotérmico y adiabático, con el fin de evaluar esos dos modos de operación y la relación molar propileno:cloro en la alimentación, que constituyen las principales variables de decisión en el diseño del sistema reaccionante. En la Figura 1, se presentan las dinámicas de las concentraciones de las especies químicas cloro, cloruro de alilo y 1,2 dicloropropano en la dirección axial del reactor, expresadas como fracción molar, tanto para la operación isotérmica como para la adiabática.

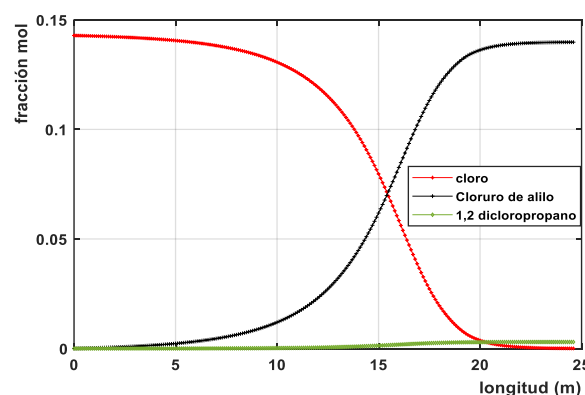
Para la simulación de ambos casos, se empleó una relación molar propileno:cloro en la alimentación (R) igual a seis y una presión de trabajo de 200 kPa. Para el caso isotérmico, se empleó una temperatura de operación de 510 °C y para el caso adiabático una temperatura de la corriente de alimentación de 200 °C, empleada también por Govindarajan (2011), que permitió como resultado de la simulación realizada, que la operación adiabática se desarrollara con un incremento progresivo de la temperatura a través del reactor hasta alcanzar un valor cercano a 510 °C, en el que se mantuvo aproximadamente constante en el tramo final del reactor.

La determinación de la temperatura de alimentación en la operación adiabática es precisamente una de las variables más sensibles e influyentes en los resultados del proceso y más difíciles de establecer (Govindarajan, 2011). El empleo de técnicas de modelación para su establecimiento puede proporcionar amplias ventajas al respecto, sobre todo cuando

son modificadas simultáneamente las variables de diseño de un grupo importante. En la Figura 2, se muestra el resultado de la simulación realizada para la temperatura dentro del reactor en la operación adiabática.



(a). Operación isotérmica.



(b). Operación adiabática.

Figura 1. Dinámicas de las fracciones molares de las especies químicas a lo largo del reactor

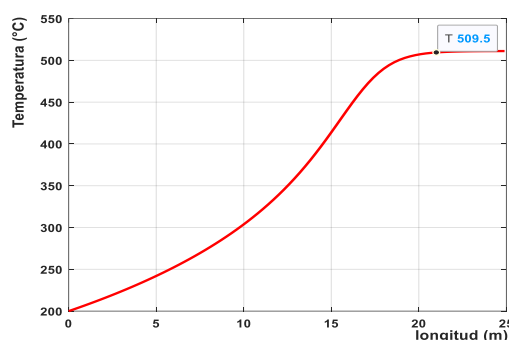


Figura 2. Aumento progresivo de la temperatura dentro del reactor en operación adiabática

En la práctica, se aprovecha el carácter exotérmico de la reacción, y sin el uso de sistemas de calentamiento, se alimenta el reactor con una mezcla de reactivos a una temperatura cercana a 200 °C, que garantiza al final del equipo una temperatura aproximada de 500 °C (Govindarajan, 2011).

Aunque en beneficio del ahorro energético, esto es considerado una práctica acertada para la operación adiabática, limita al sistema reaccionante y lo condena a operar a lo largo de buena parte de la longitud del reactor a una temperatura muy separada de las temperaturas más convenientes, contrario a lo que sucedería cuando se opera en modo isotérmico.

En las dinámicas de la Figura 1, se observa que en la operación adiabática ocurriría inicialmente un retardo en el desarrollo de la reacción debido a las bajas temperaturas lo que provoca que el incremento de la concentración de cloruro de alilo muestre una curva de baja pendiente. Este comportamiento conduce a un desaprovechamiento visible de la capacidad del reactor en el caso adiabático y exige de un reactor de mayor volumen para dicha operación.

En la Figura 1, también se observa que la fracción molar del 1,2 dicloropropano se mantiene en valores muy pequeños. Esto

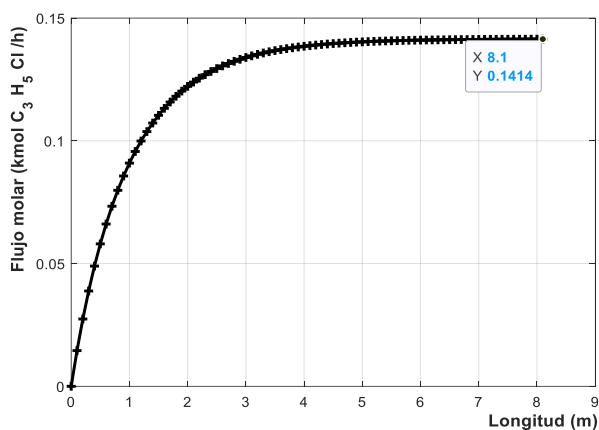
indica que, en ambos modos de operación, en las condiciones establecidas y simuladas, se logra alta selectividad en la síntesis de cloruro de alilo por encima del referido producto no deseado (1,2 dicloropropano), aunque esta selectividad es mayor para el caso de la operación isotérmica.

Con el empleo de las herramientas de simulación referidas anteriormente, también se obtuvieron las dinámicas del incremento del flujo molar de cloruro de alilo a través del reactor para cada modo de operación. Estas gráficas se muestran en la Figura 3.

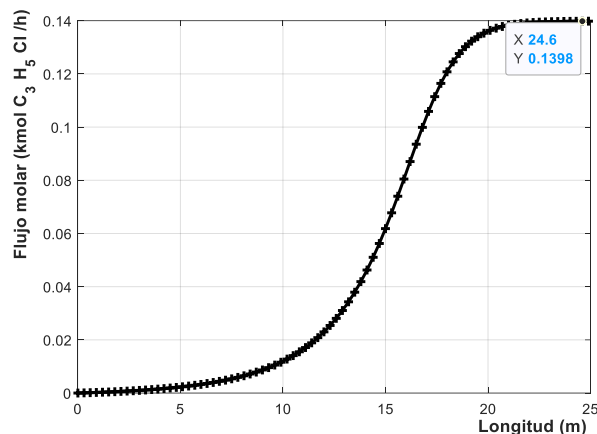
El desaprovechamiento de la capacidad del reactor en el caso adiabático sería de tal magnitud que en la primera mitad de la longitud del reactor solo se alcanzaría el 17,54 % de conversión de cloro, mientras que para el caso isotérmico en la primera mitad se lograría una conversión del 97,86 %. Como longitud total de cada reactor se estableció como referencia aquella en la que se alcanzaría el 99,95 % de conversión de cloro. Bajo ese criterio, la longitud total del reactor en operación adiabática debería ser de 24,6 m; mientras que para la operación isotérmica de 8,1 m.

3.1 Comparación con base en las productividades volumétricas

Con los flujos molares de cloruro de alilo a la salida del reactor, 0,1414 kmol/h y 0,1398 kmol/h para los casos isotérmico y adiabático respectivamente, se determinaron las productividades volumétricas considerando un 20 % de sobrediseño del reactor. En la operación isotérmica se lograría una productividad volumétrica de 0,5671 t/(h·m³), mientras que en condiciones adiabáticas esta alcanzaría 0,1854 t/(h·m³). La productividad que se lograría en el caso isotérmico es más de tres veces superior a la alcanzada en condiciones adiabáticas por unidad de volumen del reactor.



(a). Caso isotérmico.



(b). Caso adiabático.

Figura 3. Dinámicas del incremento del flujo molar de cloruro de alilo a través del reactor

Aunque la optimización económica se realice bajo las condiciones técnico organizativas específicas del contexto en el que se realiza la producción, el valor de la P_p aporta indicios sobre el impacto económico que pudiera traer la mejora o deterioro de este indicador.

En este caso de estudio, la diferencia de P_p entre ambos modos de operación significa que, en una hora de operación, se producirían 0,3817 t/m³ de reactor menos en la operación adiabática en comparación con la operación isotérmica. Si se considera que el cloruro de alilo se cotiza en el mercado internacional a un precio aproximado de 1 750 USD/t (Alibaba Group, 2023), esta diferencia equivale a que, durante 11 meses anuales de operación de una planta productiva, se dejarían de percibir 5,3 MM USD/m³ de reactor, lo que resulta significativo desde el punto de vista económico.

El resultado de este cálculo teórico pudiera tenerse en cuenta en estudios futuros para profundizar en los análisis con vistas a decidir el modo de operación a emplear en este sistema reaccionante. El impacto económico que se lograría pudiera justificar las inversiones necesarias para la adquisición de los reactores más costosos que exige la operación isotérmica.

3.2 Comparación con base en el efecto de la relación molar propileno:cloro en la alimentación

Otra variable tomada en cuenta en las actividades de diseño para este sistema reaccionante es la relación propileno:cloro en la corriente de alimentación al reactor (R). El valor de esta variable, establecida generalmente en un rango entre 2 y 6 (Kneupper & Saathoff, 2000; Li et al., 2021), define en gran medida la selectividad en la formación de cloruro de alilo por encima del producto no deseado. En la Figura 4 se muestran los resultados de las simulaciones realizadas en cuanto al comportamiento del rendimiento fraccional instantáneo (ϕ) a lo largo del reactor para diferentes valores de R y cada uno de los modos de operación isotérmico y adiabático.

En la Figura 4 se observa que para valores de R menores a 2, en la operación adiabática se lograría mayor selectividad. Para valores de R entre 3 y 6, con la operación adiabática se lograría

mayor selectividad solo en un tramo inicial del reactor y luego el rendimiento fraccional instantáneo sería mucho mayor en la operación isotérmica. También se aprecia que en la operación adiabática, independientemente de la relación propileno:cloro empleada, el valor de ϕ tendría una tendencia a valores muy similares y discretamente inferiores al 98,0 %.

En la operación isotérmica ocurriría algo diferente que en la adiabática. Este rendimiento crecería en la medida en que se incrementa el valor de R , hasta alcanzar un valor superior al 99,5 % para valores de R cercanos a 6. Sin embargo, el crecimiento de ϕ ocurriría cada vez en menor medida al incrementar el valor de R . Esto indica que, para altos valores de R , no se justificaría su incremento por el bajo efecto que tendría en la selectividad del sistema reaccionante. En la búsqueda de un óptimo valor de R , desde el punto de vista económico, se contraponen el efecto del incremento de la selectividad con los costos relacionados a la recirculación del propileno excedente en el sistema reaccionante.

El cálculo del rendimiento fraccional global (Φ) confirmó la conveniencia del uso del reactor en operación isotérmica. Para todos los valores de R , con este modo de operación se lograría mayor valor de Φ . Para el caso isotérmico este parámetro cambiaría desde 99,08 % para $R=2$ hasta 99,83 % para $R=6$, mientras que, para el caso adiabático, los valores respectivos de Φ cambiarían entre 98,15 % para $R=2$ y 98,62 % para $R=6$.

Los resultados de la simulación que se muestran en la Figura 4 revelan que, en el caso de la operación adiabática y, para gran parte de la longitud del reactor, una modificación de los valores de R no provocaría un cambio significativo en el rendimiento fraccional instantáneo que se lograría y este tendría una tendencia hacia un valor constante a lo largo del reactor. No obstante, se justificaría el incremento del valor de R para el sistema isotérmico, cuando se ha demostrado que este traería un aumento paulatino del rendimiento hacia la formación del producto deseado.

Los resultados de este trabajo no solo reafirman aspectos demostrados en la literatura científica acerca de las variables de mayor peso en el diseño del sistema de síntesis de cloruro de alilo y su optimización, también aporta elementos a

considerar en la determinación del modo de operación más conveniente entre el isotérmico y el adiabático.

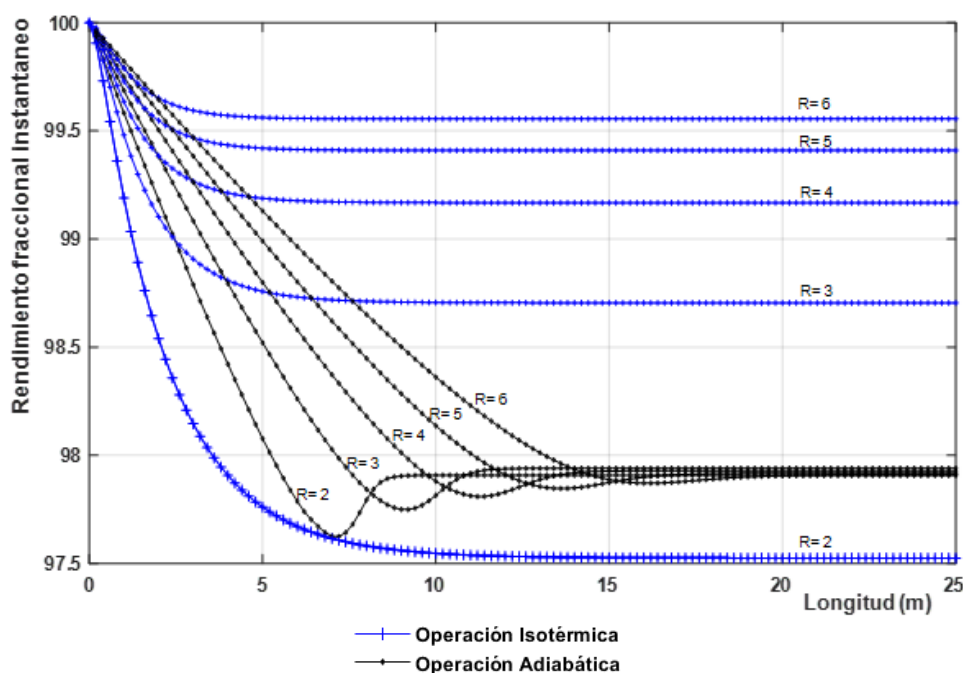


Figura 4. Comportamiento del Rendimiento Fraccional Instantáneo (ϕ) con los cambios de R para ambos modos de operación

El acercamiento definitivo a las condiciones óptimas debe resolver el dilema de la decisión sobre el modo de operación a emplear y establecer la relación de alimentación propileno:cloro óptima. Ambos casos deben resolverse con la solución de problemas de optimización, para lo que se requerirá de la formulación de modelos económicos. El empleo de este tipo de modelos y la referida optimización no puede prescindir de los modelos cinéticos que ya se emplean (Li et al., 2021; Manokaran et al., 2019), su perfeccionamiento o la utilización de modelos más robustos que los existentes. Asimismo, se pudiera emplear la optimización multi-objetivo al tener en cuenta otras variables respuestas relevantes asociadas a la calidad, el cuidado del medio ambiente y la seguridad.

Aunque las decisiones futuras se basen en optimizaciones económicas, los resultados de este trabajo apuntan a favor del reactor en operación isotérmica ya que las variables respuestas P_p y ϕ , mayores en este modo de operación, tienen un alto peso en la factibilidad económica del proceso.

4. CONCLUSIONES

En la síntesis de cloruro de alilo por cloración directa del propileno se logra mayor productividad volumétrica en un reactor en operación isotérmica, por encima del modo adiabático, debido a la mayor velocidad de reacción y selectividad que se consigue en el reactor.

La diferencia entre las productividades volumétricas determinadas en este estudio y su implicación en el aprovechamiento de la capacidad del reactor y en la economía del proceso son suficientemente significativas como para no ser tomadas en cuenta en futuras investigaciones.

Con el empleo de pequeños valores, cercanos a dos en la relación propileno:cloro, la operación adiabática es más conveniente que la operación isotérmica para el logro de alta selectividad. Sin embargo, a medida que crece esta relación se hace más conveniente el empleo de la operación isotérmica debido al crecimiento paulatino de la selectividad, mientras que en la operación adiabática se manifiesta una tendencia hacia a un valor constante de la selectividad con el crecimiento de R.

Para acentuar las ventajas del uso de un reactor isotérmico, ante la alta conveniencia de la simplicidad constructiva de un reactor adiabático, el sistema de intercambio de calor del reactor isotérmico deberá garantizar un aprovechamiento eficiente de la energía calorífica liberada por la reacción y su empleo en el propio calentamiento de los gases de alimentación al reactor.

REFERENCIAS

- Alibaba Group. (2023). Productos: Metalurgia, Químicos, Gomas y Plásticos [Catálogo]. <https://spanish.alibaba.com/products>
- Bernardo, F. P., Saraiva, P. M., & Pistikopoulos, E. N. (2003). Process design under uncertainty: robustness criteria and value of information. *Computer Aided Chemical Engineering*, 16(2003), 175-208. [https://doi.org/10.1016/S1570-7946\(03\)80075-5](https://doi.org/10.1016/S1570-7946(03)80075-5)
- Fitriani, G. (2022). *Prarancangan pabrik allyl chloride dari propylene dan chlorine kapasitas 15.000 ton/tahun*. (Tesis de grado inédita, Universitas Islam Indonesia, Yogyakarta, Indonesia.) <https://dspace.uui.ac.id/handle/123456789/40164>
- Fogler, H. S. (2008). *Elementos de ingeniería de las*

- reacciones químicas (Ed. 4 ed.). Estado de México, México: Pearson Prentice Hall.
- Govindarajan, A. (2011). *Optimization of processes for sustainability*. (Master of science, Oklahoma State University, Stillwater, Oklahoma, USA.) https://core.ac.uk/display/215263172?utm_source=pdf&utm_medium=banner&utm_campaign=pdf-decoration-v1
- Kneupper, C., & Saathoff, L. (2000). Allyl chloride. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 5th Edition*. USA: The Dow Chemical Company.
- Li, M., Han, L., Luo, X., & Luo, H. (2021). The kinetics modeling and reactor simulation of propylene chlorination reaction process. *AIChE Journal*, 2021(e17341), 1-15. <https://doi.org/10.1002/aic.17341>
- Manokaran, V., Sengupta, T., Narasimhan, S., & Bhatt, N. (2019). Analysis of Experimental Conditions, Measurement Strategies, and Model Identification Approaches on Parameter Estimation in Plug Flow Reactors. *Industrial & engineering chemistry process design and development*, 1-39. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00266>
- Meng, Y., Taddeo, F., Aguilera, A. F., Cai, X., Russo, V., Tolvanen, P., et al. (2021). The Lord of the chemical rings: Catalytic synthesis of important industrial epoxide compounds. *Catalysts*, 11(7), 765. <https://doi.org/10.3390/catal11070765>
- Mordor Intelligence. (2023). Allyl chloride market - growth, trends, covid-19 impact, and forecasts (2023 - 2028). <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports>
- Naser, S., Saber, W., El-Metwally, M., Moustafa, M., & El-Kott, A. (2020). Fungal assembly of L-asparaginase using solid-state fermentation: a review. *BIOCELL*, 44(2), 147-155. <https://doi.org/10.32604/biocell.2020.09522>
- NIST. (2023). THERMODYNAMICS RESEARCH CENTER (TRC) [Base de Datos] <https://www.nist.gov/mml/acmd/trc>
- Pérez, A., González, A. d. I. C., Acosta, A., & Alfaro, A. C. (2025). Simulation of an allyl chloride production process via the propylene chlorination route in ChemCAD simulator. *Revista InGenio*, 8(1), 156-173. <https://revistas.uteq.edu.ec/index.php/ingenio/article/view/970>
- Pérez, O., González, E., Martí, C. A., Guzmán, M., & Albernas, Y. (2022). Contribución metodológica de la modelación matemática de reactores químicos y biológicos al desarrollo de procesos. *Universidad y Sociedad*, 14(1), 618-630. <http://scielo.sld.cu/pdf/rus/v14n1/2218-3620-rus-14-01-618.pdf>
- Romero, P. (2015). *Obtención de cloruro de alilo por oxícloración de propileno*. (Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.) <https://eprints.ucm.es/id/eprint/54191/1/5326694743.pdf>
- The MathWorks Inc. (2020). Matlab (Version 9.8.0.1323502 (R2020a)) [Programa de computador]. Natick, MA, USA: The MathWorks Inc.
- Transparency Market Research. (2023). Allyl Chloride Market: Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast, 2019 - 2027. <https://www.transparencymarketresearch.com/industry/chemicals-and-materials/chemicals>
- Van Der Helm, D. U. (1997). *An economic case study of process modification for the allyl chloride process*. (Tesis de Maestría, Oklahoma State University, Oklahoma, USA.) <https://openresearch.okstate.edu/entities/publication/dee679e7-ob77-41f9-ac2d-f8243a81f8e1>

BIOGRAFÍAS



Jorge Amado, López-Herrera, Ingeniero Químico Magister en "Ciencia y Tecnología de Alimentos" y Magister en "Ingeniería Química", experiencia en la asesoría externa para la elaboración de Proyectos en Plantas de Producción, Diseño y construcción de equipos para uso específico en plantas de Alimentos, Agroindustrias y equipos individuales. Docente Universitario involucrado en las Carreras de Ingeniería Química, Industrias Alimentarias, Ambiental y Gastronomía, en el campo de Química General, Termodinámica, Mecánica de Fluidos, Transferencia de calor, Operaciones Unitarias, Tecnología Industrial y Procesos Industriales, cuento con patentes y asesorías en investigaciones y desarrollo para maquinas específicas. Docente de universidad le Cordon Bleu- Lima Perú.



Fernando Castillo-Picón, Egresado como biólogo en la Universidad Nacional de Trujillo; Ing. Agrónomo de la Universidad Nacional "Santiago Antúnez de Mayolo", cursó la Segunda Especialidad en Derecho Ambiental y Recursos Naturales. Maestro en Gestión Ambiental, Doctor en Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible. Experiencia en labores como Director de la Escuela de Postgrado, Decano de la Facultad de Ciencias del Ambiente, Rector de la Universidad Nacional Santiago Antúnez de Mayolo, presidente de la comisión de Orden y Gestión de la Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión, Presidente de la Comisión Organizadora de la Universidad Nacional de Jaén.



Clara, Figueroa-Cornejo,
Doctora en Ingeniería y
Ciencias Ambientales
(Universidad Nacional Agraria-
La Molina, Lima, Perú); MgSc.
en Tecnología de Alimentos;
Ingeniero en Industrias
Alimentarias; Profesora
Principal del Departamento de
Química de la Facultad de
Ciencias de la UNALM-Perú;

Docente de Química General, Orgánica y materias relacionadas con Química Verde. Miembro del Círculo de Investigación en Biogás y Bioenergía. Facultad de Ciencias-UNALM. Miembro de la Red Peruana de biogás, Red de Biodigestores para Latino América y el Caribe. Desarrollo de investigaciones, entre otras: Eficiencia de la desulfuración del biogás, Composición Química. Amplia labor y experiencia en Gestión Universitaria.



Rafael, Valencia-Fajardo,
Profesional en Ingeniería
Química graduado en la
Universidad Nacional del
Callao, Magíster en Química
graduado en la Pontificia
Universidad Católica del Perú.
Docente a tiempo completo en la
Universidad Le Cordon Bleu.



Stalein Tamara-Tamariz,
Doctor en Ciencias Ambientales
(Universidad Nacional José
Faustino Sánchez Carrión); Mo.
En Proyectos y Desarrollo
Empresarial; Licenciado en
Matemática Aplicada. Docente
Auxiliar en el Departamento de
Ingeniería e Industrias
Alimentarias de la Universidad
Nacional Autónoma de Tayacaja

“Daniel Hernández Morillo” – Huancavelica; Docente en el área de matemática y estadística. Desarrollo de Investigaciones como “Biodigestores Tubulares para la Sostenibilidad de los Agrosistemas y Adaptación al Cambio Climático en Zonas Altoandinas de la Región Huancavelica.