

Extracción reactiva en procesos controlados por la cinética

Reactive extraction for kinetically controlled processes

págs. 97-107

Grupo de Investigación: Procesos de separación no convencionales (GPS)

Línea de investigación: Procesos de reacción separación

Jaime Arturo*, Yovanny Morales**, Daniela Valencia***

Recibido: 2 de marzo de 2016 Aceptado: 4 de mayo de 2016

Resumen

Se presenta una ampliación inicial del algoritmo etapa a etapa (MSEQ) para la simulación de cascadas de extracción reactiva líquido-líquido, desarrollado en el grupo de Procesos de Separación no Convencionales para incluir procesos controlados por la cinética, con la incorporación del número de Damköhler como parámetro clave. El algoritmo propuesto permite realizar el proceso en arreglos en paralelo y contracorriente, en condición isotérmica y no isotérmica, para todos los casos con número de Damköhler constante. Se ilustran dos ejemplos de aplicación relacionados con la producción de acetato de butilo y acetato de amilo.

Palabras clave: Algoritmo etapa a etapa, Extracción reactiva, Control cinético, Flash reactivo controlado por la cinética.

Abstract

Stage to stage flash algorithm (MSEQ) is extended to solve kinetically controlled reactive extraction processes. The Non-Conventional Separation Processes research group developed the algorithm based on the introduction of a key parameter called Damköhler number, it allows to extend such an algorithm to model kinetically controlled processes. The algorithm is suited to solve several configurations in an extraction process. Parallel and countercurrent operations are presented under isothermal condition and constant or variable Damköhler number. Two application examples are presented, butyl acetate and amyl acetate reactive extraction processes.

Keywords: Step by step algorithm, reactive extraction, kinetic control, flash reactive controlled kinetics.

* Docente Investigador, Fundación Universidad de América jaime.arturo@profesores.uamerica.edu.co

** Docente Investigador, Fundación Universidad de América jaime.arturo@profesores.uamerica.edu.co

*** Co-investigador, Fundación Universidad de América. daniela.valencia1322@gmail.com

Introducción

Durante las últimas décadas se han desarrollado e implementado nuevas tecnologías industriales que incorporan los procesos de reacción separación, los cuales son únicos ya que integran la reacción química y la separación física en una misma unidad de proceso. Algunos de éstos esquemas tecnológicos son la destilación reactiva, la extracción reactiva, la adsorción reactiva y la absorción reactiva, entre otras (Cardona & Gutiérrez, 2007; Kulprathipanja, 2002).

La extracción reactiva es la combinación de la extracción en fase líquida y la reacción química para mejorar la capacidad de un solvente o para efectuar reacciones limitadas por el equilibrio, mediante un proceso de integración sinérgica de operaciones de separación y reacción en una misma unidad de proceso, lo cual ofrece las siguientes ventajas: (a) incremento de la selectividad, el rendimiento y la conversión; (b) disminución del número de corrientes de ciclo, costos de procesamiento y capital; (c) supresión de reacciones laterales (Krishna, 2002; Kulprathipanja, 2002; Gutiérrez, 2008; Górak, 2011; Prieto, Arturo & Sánchez, 2014).

En este trabajo se extendió el algoritmo de cálculo para cascadas de extracción reactiva en equilibrio total propuesto por Sánchez, Arturo & Cárdenas (2009, 2010) y Prieto et al. (2014), a cascadas de extracción reactiva bajo control cinético. El algoritmo propuesto puede tratar especificaciones como el tipo de arreglo (paralelo, cruzado y contracorriente), la variación del número de Damköhler entre etapas (constante) y la transferencia de calor (etapas isotérmicas, adiabáticas y con transferencia de calor).

El método se fundamenta en el cálculo del equilibrio líquido-líquido reactivo (ELLR), el flash reactivo controlado por la cinética (FRCC) y el flash reactivo controlado por la cinética con transferencia de calor (FRCCT). El desempeño del algoritmo se ilustra mediante ejemplos relacionados con la producción de acetato de butilo y acetato de amilo por extracción reactiva.

1. Materiales y métodos

En esta sección se presenta inicialmente el modelamiento matemático del flash reactivo controlado por la cinética, con y sin transferencia de calor; esta implementación es una modificación al algoritmo de Rachford y Rice sugerido por Henley et al. (2010), cuyo tratamiento para el caso sin reacción y con reacción es descrito en detalle en Sánchez et al. (2009 y 2010) y Prieto et al. (2014) respectivamente.

1.01 Modelamiento matemático flash isotérmico líquido – líquido reactivo controlado por la cinética

El punto de partida es el algoritmo etapa a etapa para procesos de reacción descrito en Prieto et al. (2014), el cual aquí es extendido para incluir procesos de extracción reactiva controlados por la cinética, con la incorporación del número de Damköhler. Cada flash reactivo (ver figura 1) es considerado como un reactor-extractor CSTR donde se encuentran dos fases líquidas parcialmente miscibles. Los supuestos para realizar el modelo son los siguientes: (Prieto et al., 2014).

- Se considera que solo ocurre una reacción equimolar ($\Delta v = 0$). Sin embargo, es necesario aclarar que el modelo puede incluir también reacciones con cambio en el número de moles. Esta integración se presentará en trabajos posteriores.
- La reacción solo ocurre en la fase acuosa (fase reactiva β).
- No se tienen en cuenta los efectos de calor. Para cada etapa la temperatura T y la presión P son constantes.
- Las dos corrientes de salida de cada etapa se encuentran en equilibrio de fases, es decir, que las composiciones de la fase acuosa y la fase orgánica se encuentran en equilibrio líquido-líquido.
- Se asume holdup molar de la fase reactiva y Damköhler constantes.

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN: PROCESOS DE REACCIÓN SEPARACIÓN

El balance global y por componente de cada etapa es:

$$F = \alpha + \beta \quad (1)$$

$$Fz_i + H\vartheta_i r = \alpha x_i^\alpha + \beta x_i^\beta \quad (2)$$

donde:

F = Flujo molar del alimento.

α y β = Flujos molares de extractos y refinados respectivamente.

z_i, x_i^α y x_i^β = Fracciones molares del componente i en el alimento, extracto y refinado respectivamente.

r = Velocidad de reacción

ϑ_i = Coeficiente estequiométrico para el componente i .

H = Holdup molar de la fase reactiva.

la velocidad de reacción y el holdup (Minotti, Malone y Doherty, 1998).

$$\vartheta_i \varepsilon = H\vartheta_i r \quad (3)$$

Dividiendo la ecuación 1 por el alimento F se obtiene

$$z_i + \frac{H}{F} \vartheta_i r = \frac{\alpha}{F} x_i^\alpha + \frac{\beta}{F} x_i^\beta \quad (4)$$

Definiendo la fracción de extractos y la relación de equilibrio respectivamente: (Ecuaciones 5 y 6)

$$\varphi = \frac{\alpha}{F} \quad (5)$$

$$x_i^\alpha = K_i x_i^\beta \quad (6)$$

Reemplazando las ecuaciones 5 y 6 en 4, factorizando y organizando:

$$z_i + \frac{H}{F} \vartheta_i r = x_i^\beta (\varphi(K_i - 1) + 1) \quad (7)$$

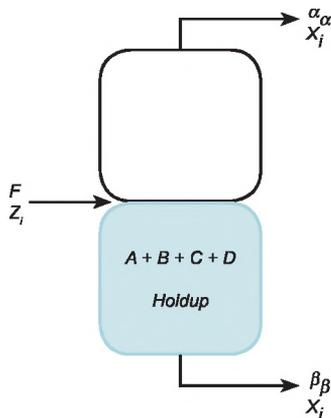
El efecto del control cinético se incorpora en el modelo mediante la introducción del número de Damköhler (ecuación 8), donde $k_{f,ref}$ es la constante de velocidad a una temperatura de referencia T_{ref} . Los límites para Da son desde cero (no hay reacción química) hasta infinito (equilibrio químico), por conveniencia se introduce el número a dimensional D (ecuación 9), el cual varía desde cero (caso sin reacción) hasta uno (límite de la reacción en el equilibrio) (Venimadhavan, 1999).

$$Da = \frac{Hk_{f,ref}}{F} \quad (8)$$

$$D = Da(1 + Da) \quad (9)$$

Reemplazando las ecuaciones 8 y 9 en 7, mediante manipulaciones simples se encuentra la fracción molar de refinados (ecuación 10). Teniendo presente la relación de equilibrio se obtiene la expresión matemática para la fracción molar de extractos (ecuación 11).

Figura 1. Flash reactivo



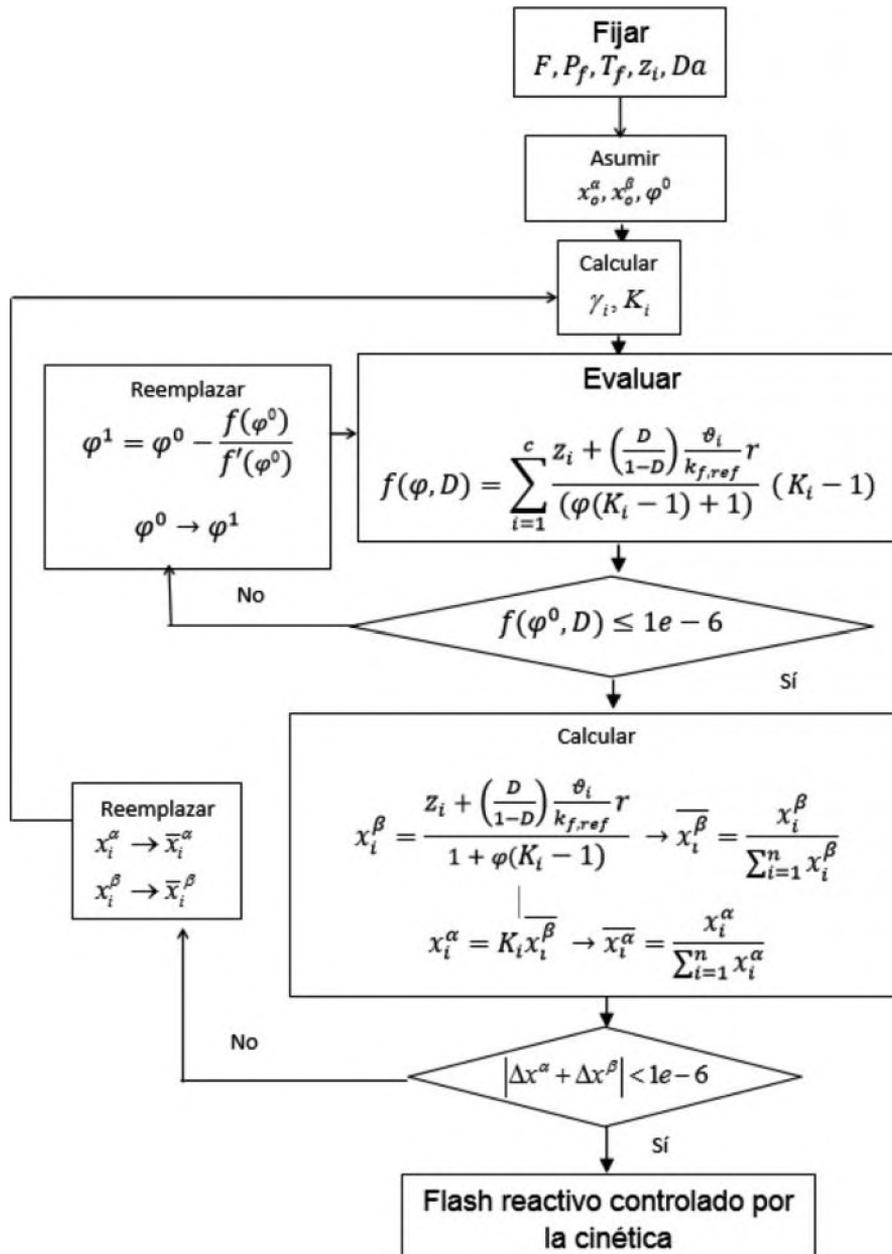
Fuente. Prieto et al. (2014)

El término de generación está dado por la ecuación 6, donde se relaciona el avance (ε),

$$x_i^\beta = \frac{z_i + \left(\frac{D}{1-D}\right) \frac{\vartheta_i}{k_{f,ref}} r}{[\varphi(K_i - 1) + 1]} \quad (10)$$

$$x_i^\alpha = K_i \frac{z_i + \left(\frac{D}{1-D}\right) \frac{\vartheta_i}{k_{f,ref}} r}{(\varphi(K_i - 1) + 1)} \quad (11)$$

Figura 2.
 Algoritmo de solución flash reactivo controlado por la cinética



Fuente. Los autores

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN: PROCESOS DE REACCIÓN SEPARACIÓN

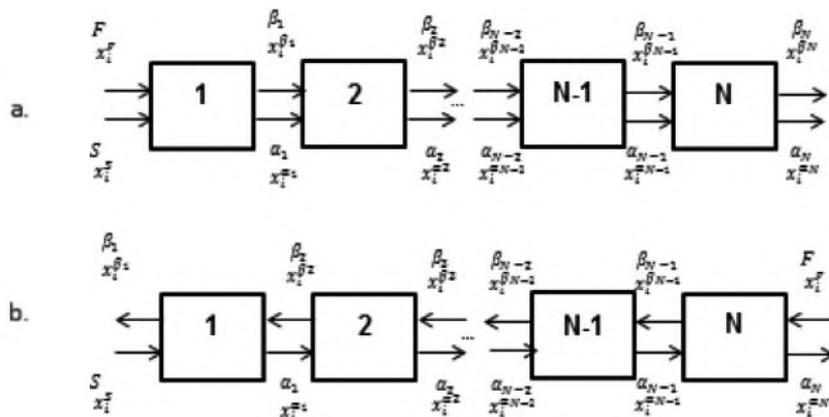
Finalmente, por medio de la manipulación de los balances de materia y las relaciones de equilibrio (ecuaciones anteriores), y las restricciones a la suma de las fracciones molares, se obtiene la ecuación 12, la cual corresponde a una función modificada de la función de Rachford y Rice (Henley et al. 2010), ésta expresión permite incluir el efecto del control cinético en el modelo matemático del flash reactivo. Cabe resaltar que si el parámetro D es cero se obtiene la función de Rachford y Rice original para resolver un equilibrio líquido- líquido sin reacción; si el parámetro D es muy cercano a 1, se obtiene una función objetivo para resolver un flash reactivo en equilibrio total, por lo que en la misma expresión (ecuación 8) se pueden analizar todos los casos hasta ahora desarrollados por Sánchez et al. (2009, 2010) y Prieto et al. (2014).

$$f(\varphi, D) = \sum_{i=1}^c \frac{z_i + \left(\frac{D}{1-D}\right) \frac{v_i}{K_{f,ref}} r}{(\varphi(K_i - 1) + 1)} (K_i - 1) \quad (12)$$

El algoritmo para resolver el flash reactivo controlado por la cinética se presenta en la figura 2, consta de dos lazos de iteración, el cual es resuelto por un Newton Raphson multivariado. El algoritmo aplica para mezclas materialmente inestables y por lo tanto es muy sensible a los estimados iniciales. Su implementación es aplicable tanto para procesos en co-corriente como contra-corriente (figura 4).

La convergencia del algoritmo se ve fuertemente influenciada por los estimados iniciales- Sánchez et al. (2011), Prieto et al. (2014). Para generar los estimados se utiliza una adaptación al análisis de estabilidad material propuesto por Michelsen (1982) y descrita en detalle por Sánchez et al. (2011).

Figura 3. Cascadas de extracción arreglo paralelo (a) y contracorriente (b)



Fuente. Los autores

1.02 Algoritmo cascadas de extracción reactiva controlada por la cinética

Una cascada de extracción es la unión de dos o más etapas en equilibrio, que opera a flujo contra-corriente, cruzado o paralelo. Un reactor extractor contiene dos fases líquidas

parcialmente miscibles una rica en solvente, fase extractiva (extractos), y una pobre en solvente, fase reactiva (refinados), como se muestra en la figura 3, donde F es el flujo de alimentación, S el flujo de solvente, α el flujo de extractos, β el flujo de refinados y x la composición de cada flujo.

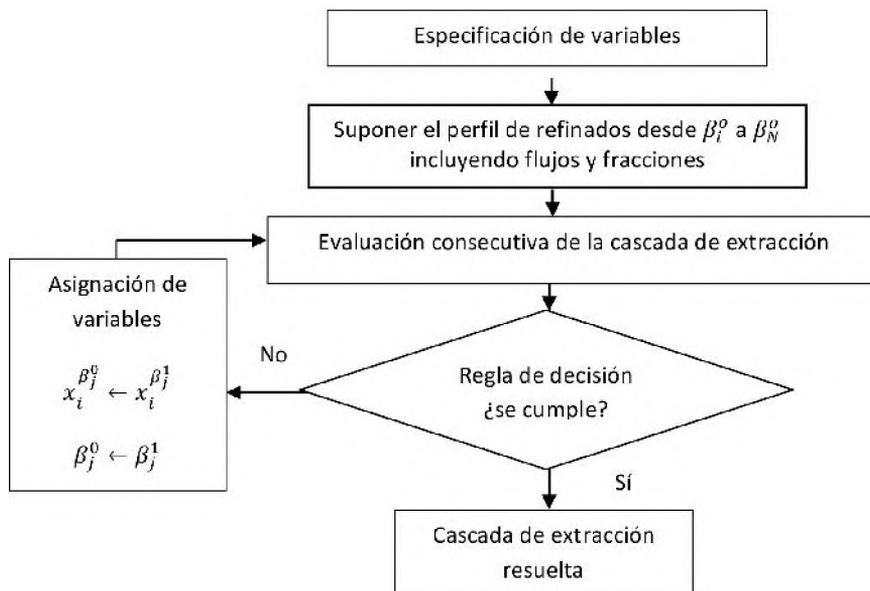
En la figura 4, se presenta el algoritmo para solucionar cascadas de extracción reactiva. Este cuenta solo con un lazo iterativo, en el cual primero se especifican variables de la cascada, posteriormente se supone el perfil de refinados en todas las etapas y se hace la evaluación consecutiva de la cascada, en este caso del flash reactivo controlado por la cinética en cada una de las etapas (Sánchez, 2009, 2010 y Prieto, 2014). La metodología propuesta permite el manejo de una operación en co-corriente y en contra corriente. La regla de decisión τ (ecuación 13) verifica el error cometido al

suponer el perfil de refinados, comparando los valores supuestos con los calculados en cada etapa, si no se cumple se realiza una reasignación de variables (Sánchez, 2009, 2011 y Prieto, 2014).

$$\tau = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^c \Delta x_{i,j} \leq 1 * 10^{-6} \quad (13)$$

$$\Delta x_{i,j} = |x_{i,j}^k - x_{i,j}^{k-1}| \quad j = 1,2,3, \dots, N \quad i = 1,2,3, \dots, c \quad (14)$$

Figura 4.
Algoritmo de solución Cascadas de extracción reactiva controlada por la cinética



Fuente. Los autores

2. Resultados y discusión

Para mostrar la utilidad del algoritmo propuesto se ilustran dos ejemplos de aplicación: la producción de acetato de butilo y otro la producción de acetato de amilo, para ambos se muestran solo los resultados a contracorriente por ser los más representativos; el estudio se realiza para dos enfoques, el primero con números de Damköhler constantes e iguales

entre las etapas, y el segundo con números de Damköhler constantes pero diferentes entre las etapas. Para el acetato de amilo se incluye el análisis del efecto de la temperatura.

La simulación de los ejemplos presentados a continuación se lleva a cabo empleando como programa intérprete Matlab R2012b en un procesador Intel Inside CPU N2830 2.16 GHz y memoria RAM de 2 GB.

2.01 Casos de estudio

La producción de acetato de butilo se realiza a través de la reacción de esterificación entre el ácido acético y butanol de la cual se obtiene como subproducto agua, dicho proceso se puede realizar por medio de extracción reactiva. El modelo de actividad empleado para el cálculo de las propiedades termodinámicas es UNIQUAC, y los parámetros termodinámicos y cinéticos son tomados de Minotti et al. (1998) y Prieto et al. (2014).

La producción de acetato de amilo se lleva a cabo a través de la reacción de esterificación entre el ácido acético y alcohol amílico, teniendo como subproducto agua. El modelo de actividad empleado para el cálculo de las propiedades termodinámicas es NRTL, y los parámetros son tomados de Chiang, Kuo, Yu & Wong(2002). La expresión de velocidad de reacción y los parámetros cinéticos son tomados de Lee,Wu, Kang & Lin (1999).

2.02 Número Damköhler igual entre etapas

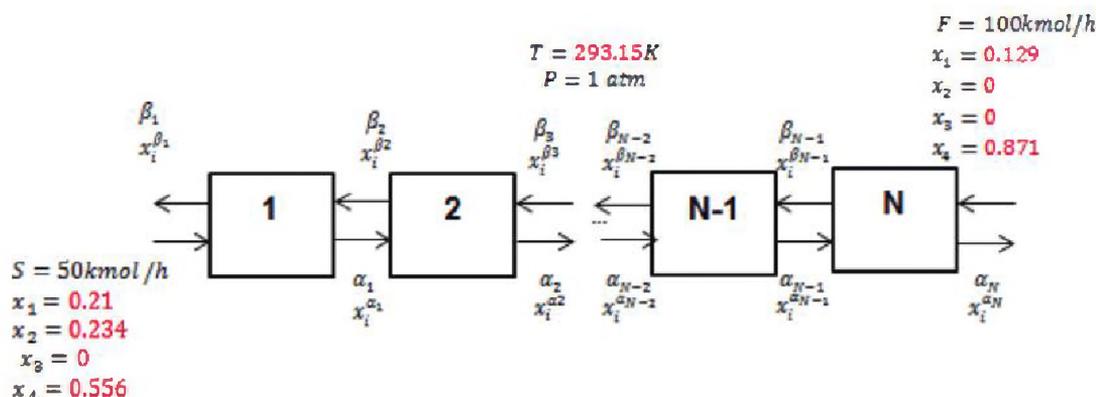
La figura 6 muestra las condiciones iniciales de la CERCC para la producción de acetato de butilo a flujo contracorriente. La figura

7, muestra el efecto del número de Damköhler en la solución de la CERCC, los valores de la variable D analizados son 0.33, 0.28 y 0.16, con los cuales se observa que la conversión del ácido aumenta al aumentar D , las máximas conversiones se encuentran en la segunda etapa para 0.33 y 0.28, para 0.16 corresponde la tercera etapa. Después de estas etapas la conversión no cambia de forma apreciable, con lo cual un aumento en el número de etapas no sería aconsejable ni tampoco rentable económicamente. Las conversiones alcanzadas en los tres casos son 13,73%, 1.24% y 7.24% respectivamente.

Las condiciones iniciales de la CERCC para la producción de acetato de amilo son presentadas en la figura 8 y los casos estudiados son para $D = 0.41, 0.33$ y 0.28 . Los resultados se muestran en la figura 9, donde se puede apreciar el mismo comportamiento encontrado para la producción de acetato de butilo, es decir, la conversión del ácido aumenta al aumentar el número de Damköhler. Las conversiones máximas obtenidas para los casos estudiados son para la etapa ocho de 37%, etapa 7 del 36% y etapa 8 del 35% respectivamente. Incrementar el número de etapas no es requerido.

Figura 6.

Condiciones de operación sistema ácido acético (1) + butanol (2) + acetato de butilo (3) + agua (4)



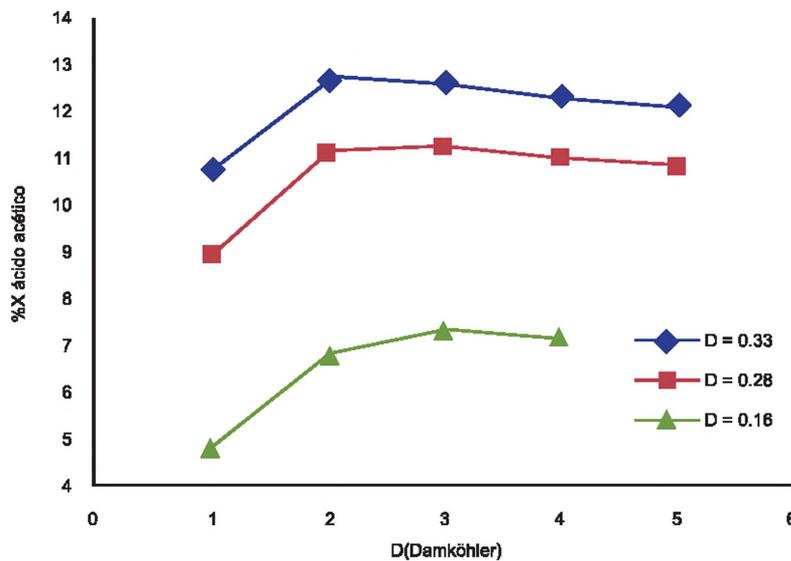
Fuente. Los autores

2.03 Número de Damköhler diferente entre etapas

Para la producción de acetato de butilo, la tabla 1 presenta los resultados obtenidos al variar el número de Damköhler para la primera etapa, para la segunda etapa el número de Damköhler es igual en ambas configuraciones.

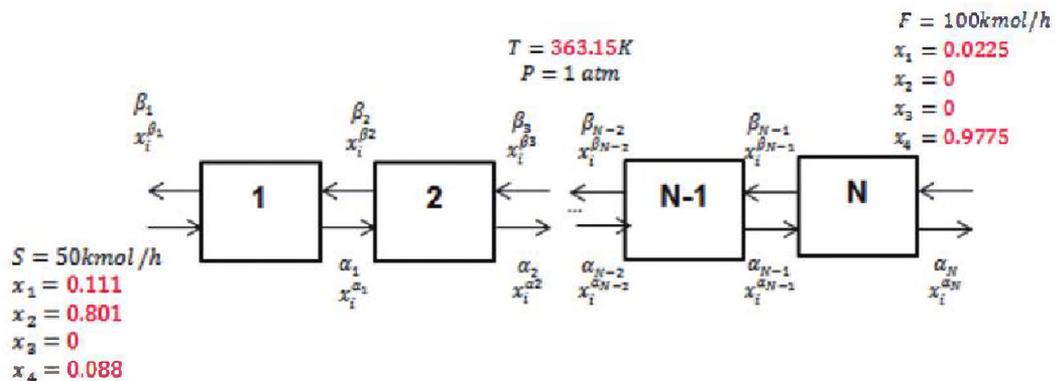
Las especificaciones de la cascada son las mismas de la figura 6 y se muestran resultados sólo para dos etapas debido a los argumentos expuestos anteriormente. Los resultados muestran que en los casos estudiados se obtiene una mayor conversión para el valor más alto del número de Damköhler.

Figura 7.
Incremento en el número de etapas, sistema acetato de butilo



Fuente. Los autores

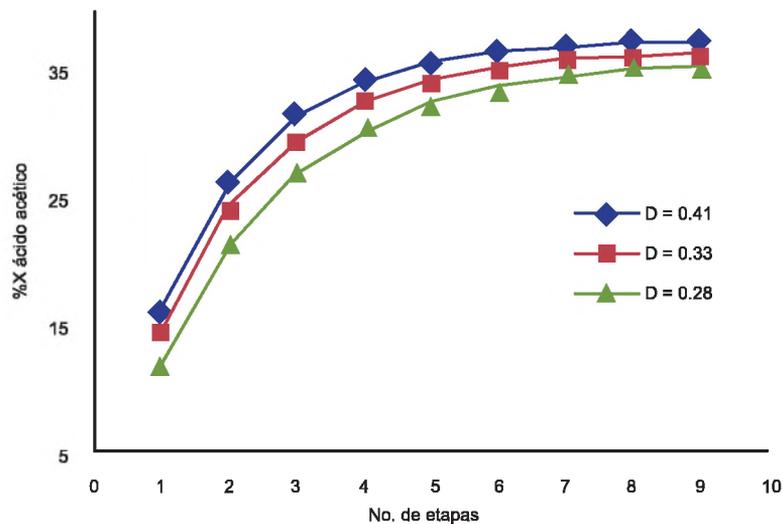
Figura 8.
Condiciones de operación sistema ácido acético (1) + alcohol amílico (2) + acetato de amilo (3) + agua (4)



Fuente. Los autores

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN: PROCESOS DE REACCIÓN SEPARACIÓN

Figura 9.
Incremento en el número de etapas, sistema acetato de amilo



Fuente. Los autores

Los resultados para la producción de acetato de amilo se muestran en la tabla 2 y las especificaciones son las mismas que las de la figura 8, el número total de etapas estudiado es de cuatro. La configuración 2 presenta la mayor

conversión de ácido acético con respecto a las otras configuraciones, donde la etapa 1 tiene un mayor número de D que las etapas 2, 3 y 4 en las cuales D es igual.

Tabla 1.
Efecto del valor de D en la CERCC - Sistema Acetato de butilo

Configuración	D Etapa 1	D Etapa 2	%X ácido
1	0.5833	0.4444	21.12
2	0.3333	0.4444	13.56

Fuente. Los autores

Tabla 2.
Efecto del valor de D en la CERCC - Sistema Acetato de amilo

Configuración	D Etapa 1	D Etapa 2	D Etapa 3	D Etapa 4	%X ácido
1	0.5	0.44	0.41	0.37	36.07
2	0.5	0.41	0.41	0.41	36.29
3	0.28	0.33	0.37	0.41	33.59
4	0.41	0.44	0.37	0.33	34.62

Fuente. Los autores

2.04 Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura sobre la conversión del ácido acético a un mismo número de Damköhler en todas las etapas para el proceso de acetato de amilo se muestra en la tabla 3, las condiciones se especifican en la figura 8, el número

de etapas simulado es de cuatro, todas con un valor de $D = 0.41$. Los resultados muestran que a medida que aumenta la temperatura la conversión es mayor, a partir de 70°C este incremento no es apreciable y no se realiza a una temperatura mayor a 92°C , ya que la temperatura más baja a la cual se presenta un azeótropo es de 94°C .

Tabla 3.

Efecto de la temperatura. Sistema Acetato de amilo

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura (K)	%X ácido acético
60	333.15	34.93
70	343.15	35.18
80	353.15	35.38
90	363.15	35.54
92	365.15	35.54

Fuente. Los autores

Comentarios

Se extendió el algoritmo etapa a etapa para cascadas de extracción líquido líquido a procesos reactivos controlados por la cinética, el parámetro clave es el número de Damköhler (Da), el cual es adimensionalizado para facilitar su interpretación y aplicación. El algoritmo propuesto permite trabajar y manipular las siguientes variables:

incremento del número de etapas, Da diferente entre etapas, efecto de la temperatura.

El algoritmo tiene características favorables como ser de fácil implementación (un solo lazo de iteración), pertenecer a los métodos de solución secuencial y no requiere la manipulación simultánea de todas las ecuaciones y por lo tanto de grandes matrices.

Referencias

- Cardona, C. & Gutiérrez, L. (2007). Estado del arte de la extracción reactiva (I): fundamentos. *Ingeniería Química*, 39(446), pp. 156-168.
- Chen, F., Huss, R., Malone, M. & Doherty, M. (2000). Simulation of kinetic effects in reactive distillation. *Computers & Chemical Engineering*, 24, pp. 2457-2472.
- Chiang, S., Kuo, C., Yu, C. & Wong, D. (2002). Design alternatives for the amyl acetate process: Coupled Reactor/ Column and reactive distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41(13), pp. 3233-3246.
- Henley, E., Seader, J. y Roper, D. (2010). *Separation process principles*. 3 ed. USA: John Wiley and Sons.
- Kulprathipanja, S. (2002). *Reactive Separation Process*. New York: Taylor & Francis.

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN: PROCESOS DE REACCIÓN SEPARACIÓN

- Lee, M., Wu, H., Kang, C. & Lin, H. (1999). Kinetic Behavior of Amyl Acetate Synthesis Catalyzed by Acidic Cation Exchange Resin. *J. Chin. Chem. Engrs.* 30(2), pp. 117-122.
- Michelsen, M. (1982a). The Isothermal Flash Problem. Part I. Stability. *Fluid PhaseEquilibria*, 9(1), pp. 1-19.
- Michelsen, M. (1982b). The Isothermal Flash Problem. Part II. Phase-split calculation. *Fluid PhaseEquilibria*, 9(1), pp. 21-40.
- Minotti, M., Malone, M. & Doherty, M. (1998). Design for Simultaneous Reaction and Liquid-Liquid Extraction. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37(12), pp. 4748- 4755.
- Prieto, L., Arturo, J. & Sánchez, C. (2014). Cálculo secuencial de cascadas de extracción reactiva aplicando el modelo de equilibrio. *Revista EIA*, pp. 11(21), 185- 201.
- Sánchez, C., Arturo, J. & Cárdenas, A. (2009). Algoritmo etapa a etapa para la simulación de cascadas de extracción en fase líquida aplicando el modelo de equilibrio. *Revista EIA*, 6(12), pp. 39-58.
- Sánchez, C., Arturo, J. & Cárdenas, A. (2010). Algoritmo etapa a etapa para la simulación de cascadas de extracción en fase líquida. *Revista de investigación, Universidad de América*, 3(1), pp. 7-19.
- Sánchez, C., Arturo, J. & Prieto, L. (2011a). Solución del problema de la estabilidad material aplicando el método de sustituciones sucesivas para mezclas con equilibrios líquido-líquido y líquido-líquido reactivo. *Revista de investigación, Universidad de América*, 4(2), pp. 7-17.
- Sánchez, C., Arturo, J. & Álvarez, E. (2011b). Método flash etapa por etapa para el cálculo de columnas de absorción. *Revista Ingeniería y Universidad*, 15(1), pp. 29- 46.
- Venimadhavan, G., Buzad, M., Doherty, M. & Malone, M. (1994). Effect of kinetic on residue curve maps for reactive distillation. *AIChE Journal*, 40(11), pp. 1814-1824.
- Venimadhavan, G., Malone, M. & Doherty, M. (1999). Bifurcation study of kinetic effects in reactive distillation. *AIChE Journal*, 45(3), pp. 546-556.