

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

MÉTODOS DE DISEÑO DE LA EXTRACCIÓN
REACTIVA

POR

MARÍA DE LOS ÁNGELES OLÁN ACOSTA

TESIS PRESENTADA AL DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA
COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

CELAYA, GTO., JUNIO DE 2014

Resumen

Métodos de Diseño de la Extracción Reactiva

María de los Ángeles Olán Acosta
Edgar Omar Castrejón González

En esta investigación se desarrollaron métodos de diseño fundamentados en conceptos teóricos utilizados en la destilación reactiva y en la extracción líquido-líquido. El diseño de la extracción reactiva se abordó desde los enfoques del diseño conceptual y del equilibrio termodinámico, usando reacciones reversibles hipotéticas y reales.

Una de las líneas de investigación de gran relevancia en el diseño conceptual es la visualización del proceso, sobretodo cuando se busca determinar la ventana de operación que permita el acoplamiento de los procesos como es el caso de los procesos híbridos y reactivos, por lo que se generó un método de diseño gráfico basado en proyecciones de Cruickshank el cual permite determinar: el número de etapas, los límites de la relación D/F, el avance de reacción y el perfil de composiciones. El método gráfico permitió aplicar conceptos usados en la destilación reactiva (como es el caso de la pseudomezcla inicial, la regla de la palanca reactiva y el punto de diferencia) a la extracción reactiva en los diagramas de proyecciones. La regla de la palanca reactiva representó un concepto de gran interés en este proceso debido a que sólo se ha encontrado referenciada para el proceso de destilación reactiva.

El segundo método de diseño corresponde a un método aproximado basado en la adaptación de las correlaciones de las líneas de reparto y curva de solubilidad del equilibrio líquido líquido al equilibrio líquido reactivo mediante el uso de las variables transformadas. Este método tiene las particularidades de permitir evaluar el proceso de la extracción reactiva en forma rápida, fácil y confiable y si se parte de datos experimentales no requiere del uso de parámetros termodinámicos.

Índice general

Resumen	I
Lista de Figuras	VI
Lista de Tablas	XI
1. Introducción	1
1.1. Potencial de la Extracción Reactiva	1
1.2. Motivación y Objetivos de la Investigación	3
1.3. Contribución	3
1.4. Divulgación	4
1.5. Publicación	4
1.6. Estructura de la Tesis	4
2. Fundamentos de la Extracción Reactiva	6
2.1. Proceso de Integración Reacción-Extracción	6
2.2. Ventajas y Desventajas de la Extracción Reactiva	7
2.3. Características de la Extracción Reactiva	8
2.4. Clasificación de la Extracción Reactiva de Acuerdo al Proceso	9
3. Aspectos Termodinámicos de la Extracción Reactiva	12
3.1. Comportamiento de los Sistemas Líquido Líquido Reactivo	12
3.1.1. Sistemas Binarios	14
3.1.2. Sistemas Ternarios	14
3.1.3. Sistemas Cuaternarios	16
3.2. Representación de Sistemas Cuaternarios Reactivos	19
3.2.1. Representación usando coordenadas en fracción mol	19
3.2.2. Representación usando coordenadas transformadas	20
3.2.3. Representación usando proyecciones y cortes	22

3.3. Equilibrio Termodinámico	23
3.3.1. Equilibrio Líquido Líquido	24
3.3.2. Equilibrio Químico	26
3.3.3. Equilibrio Líquido Líquido Reactivo	27
3.4. Estrategia propuesta para la determinación y representación de los equilibrios termodinámicos	27
3.4.1. Esquema general para la determinación de los equilibrios termodinámicos en sistemas cuaternarios.	28
3.4.2. Caso de aplicación: Esterificación del Acetato de Butilo	29
4. Métodos para Análisis y Diseño de la Extracción Reactiva	36
4.1. Métodos Gráficos	36
4.1.1. Método McCabe-Thiele	36
4.1.2. Método Análisis de la Estática	37
4.1.3. Método para Síntesis del Proceso	37
4.2. Métodos Numéricos	38
4.2.1. Método para Simular un Proceso de Reacción-Extracción en Contracorriente y Multietapas	38
4.2.2. Método de Diseño para la Simultánea Extracción Líquido Líquido y Reacción	39
4.2.3. Método de Diseño Multietapas para Procesos de Reacción Extractiva	39
4.2.4. Modelo Genérico para el Estudio de la Cinética Química y de la Transferencia de Masa en Procesos de Reacción Extractiva	40
4.2.5. Método para el Diseño de Sistemas de Extracción Reactiva	41
4.3. Descripción Cualitativa de los Métodos de Diseño de la Extracción Reactiva	41
5. Método de Diseño Gráfico para Procesos de Reacción-Extracción en Sistemas Cuaternarios	44
5.1. Resumen	44
5.2. Introducción	45
5.3. Método	47
5.3.1. Representación del ELLR en diagramas de proyecciones (X-Y, X'-Y')	48
5.3.2. Consideraciones del método de diseño	50
5.3.3. Procedimiento para el arreglo en ES	51

5.3.4. Procedimiento para el arreglo de multiples etapas en contracorriente (MECC)	53
5.3.5. Análisis de grados de libertad	55
5.3.6. Límites factibles de operación	55
5.4. Resultados y discusiones	58
5.4.1. Caso A1. Esterificación del Ácido Acético con Butanol	59
5.4.2. Caso A2. Hidrólisis del Octanoato de Metilo	64
5.4.3. Caso T1. $A \leftrightarrow B + C$	67
5.4.4. Caso T1. $B + C \leftrightarrow D$	70
5.5. Conclusiones	73
6. Método de Diseño Aproximado para Extractores Líquidos Reactivos basado en Correlaciones del Equilibrio Termodinámico	74
6.1. Resumen	74
6.2. Introducción	75
6.3. Análisis y adaptación de las correlaciones empíricas	76
6.3.1. Variables transformadas	77
6.3.2. Correlación de las LRR	77
6.3.3. Correlación de las CSR	78
6.3.4. Cálculo del equilibrio líquido líquido usando las correlaciones modificadas	80
6.4. Diseño de extractores líquido líquido reactivo	81
6.4.1. Balance de materia en variables transformadas	81
6.4.2. Acoplamiento de las correlaciones del equilibrio termodinámico con el cálculo del diseño de los extractores liquido liquido reactivo	82
6.5. Resultados y discusiones	82
6.5.1. Correlaciones de las líneas de reparto reactivas	82
6.5.2. Correlaciones de la curva de solubilidad	85
6.5.3. ELLR usando correlaciones de LRR y Curva binodal	85
6.5.4. Diseño de extractores líquido líquido reactivo	87
6.6. Conclusiones	89
7. Conclusiones	91
Referencias	92

A. Característica de los Sistemas Reactivos	99
A.1. Esterificación del Ácido Acético con Butanol	99
A.1.1. Descripción del sistema	99
A.1.2. Modelo y parámetros termodinámico	100
A.1.3. Expresión de la velocidad de reacción	101
A.2. Hidrólisis del Octanoato de Metilo	101
A.2.1. Descripción del sistema	101
A.2.2. Modelo y parámetros termodinámico	102
A.2.3. Equilibrio químico	102
A.3. Sistema reactivo hipotético $A \leftrightarrow B + C$	103
A.3.1. Descripción del sistema	103
A.3.2. Equilibrio químico	103
A.4. Sistema reactivo hipotético $B + C \leftrightarrow D$	104
A.4.1. Descripción del sistema	104
A.4.2. Equilibrio químico	104
B. Transformación de Coordenadas	105
B.1. Coordenadas Cartesianas de los Vértices del Tetraedro	105

Lista de Figuras

2.1. Esquemas de los procesos de la Extracción Reactiva. a) Convencional, b) Homogéneo conjugado y c) Homogéneo simultáneo.	10
3.1. Representación de los equilibrios químico y líquido-líquido (como una función de la T) para diferentes valores de presión en sistema binario reactivo. La línea sólida representa la curva del equilibrio líquido líquido y la línea punteada el desplazamiento del equilibrio químico con la temperatura a diferentes presiones (Toikka y Toikka, 2009).	15
3.2. Curva del equilibrio químico (línea sólida) en el espacio de composiciones del triángulo (Toikka y Toikka, 2009).	15
3.3. Diagrama del sistema reactivo ternario con intersección de las curvas del equilibrio químico y binodal: caso de única línea de reparto reactiva (línea punteada). Línea sólida: curva del equilibrio químico, curva ab: curva binodal, líneas rectas: líneas de reparto y K: punto crítico (Toikka y Toikka, 2009).	16
3.4. Diagrama del sistema reactivo ternario con intersección de las curvas del equilibrio químico y binodal: caso de dos únicas líneas de reparto reactivas(líneas punteadas). Línea sólida: curva del equilibrio químico, curva ab: curva binodal, líneas rectas: líneas de reparto y K: punto crítico (Toikka y Toikka, 2009).	16
3.5. Diagrama del sistema reactivo ternario: la curva del equilibrio químico pasa a través del punto crítico. Línea sólida: curva del equilibrio químico, curva ab: curva binodal, líneas rectas: líneas de reparto y K: punto crítico (Toikka y Toikka, 2009).	17
3.6. Superficie del equilibrio químico de la reacción de la síntesis del acetato de propilo (Toikka y Toikka, 2009).	18
3.7. Superficie binodal del sistema ácido acético-n-propanol-agua-aceto de propilo a una T=313.15 K (Toikka y Toikka, 2009).	18

3.8. Área del equilibrio simultáneo para el sistema ácido acético-n-propanol-agua-acetato de propilo a $T=313.15$ K (área blanca) (Toikka y Toikka, 2009).	18
3.9. Cuerpos geométricos utilizados en la representación del equilibrio líquido-líquido. a) tetraedro regular, b) prisma triangular (adaptadas de Harjo et al. (2004)) y c) tetraedro trirrectángulo (Toikka y Toikka, 2009).	20
3.10. Tipos de mezclas cuaternarias. a) Tipo I formación de un par de líquidos parcialmente miscibles A-B y b) Tipo II formación de dos pares de líquidos parcialmente miscibles A-B, B-C, c) Tipo III formación de tres pares de líquidos parcialmente miscibles A-B, B-C y B-D (Harjo et al., 2004).	21
3.11. Diagramas de fases para el sistema cuaternario $B + C \rightleftharpoons D$ con A como inerte. a) Tipo I (par parcialmente miscibles D-C), b) Tipo II (dos pares de líquidos parcialmente miscibles D-A, D-C), c) Tipo III (tres pares de líquidos parcialmente miscibles D-A, D-B y D-C) (Samant y Ng, 1998a).	21
3.12. Diagramas de fases para el sistema cuaternario $B + C \rightleftharpoons D$ con A como inerte, en coordenadas transformadas. a) Tipo I (par parcialmente miscibles D-C), b) Tipo II (dos pares de líquidos parcialmente miscibles D-A, D-C), c) Tipo III (tres pares de líquidos parcialmente miscibles D-A, D-B y D-C) (Samant y Ng, 1998a).	22
3.13. Diferentes proyecciones para el ELL. a) Rayos de las proyecciones de Jänecke, de agrupamiento y de Cruickshank para un diagrama con un par parcialmente miscible, b) Proyección Jänecke de B c) Proyección del agrupamiento CD, d) Proyección de Cruickshank de AB (Harjo et al., 2004).	23
3.14. Reduciendo la dimensionalidad, cortes seccionales de la superficie de solubilidad. b) superficie de solubilidad del tipo I y b) superficie de solubilidad del tipo II (Olaya, 1996).	24
3.15. Energía de Gibbs de mezclado para un sistema binario (Olaya et al., 2007).	26
3.16. Integración y distribución de los cuatro sistemas ternarios que forman el tetraedro regular (Walas, 1985).	29
3.17. Esquema de la superficie del equilibrio físico, tomando como referencia el comportamiento de la curva de las combinaciones ternarias.	31
3.18. Superficie del equilibrio químico del sistema cuaternario acetato de butilo-butanol-agua-acetato de butilo. a) Distribución de los componentes, b) Bosquejo del equilibrio químico y c) Superficie calculada.	32

3.19. Perspectivas de los Equilibrios Líquido-Líquido (puntos azules), Equilibrio Químico (diamantes naranjas) y Equilibrio Líquido Líquido Reactivo (asteriscos verdes).	33
3.20. Dos perspectivas diferentes del Equilibrio Líquido Líquido Reactivo para el Acetato de Butilo.	33
3.21. Esquema para la determinación cualitativa y cuantitativa de los equilibrios termodinámicos.	34
5.1. a) Representación cuaternaria el punto M usando el tetraedro regular (coordenadas en fracción mol x_A, x_B, x_C, x_D), b) Proyección de Cruickhank de la composición cuaternaria dada del punto M (X_0, Y_0) sobre un plano paralelo a los ejes AB Y CD (coordenadas $X_0 = \sqrt{2}/2(x_A - x_B)$ y $Y_0 = \sqrt{2}/2(x_D - x_C)$) y c) Coordenadas modificadas por Ruíz y Prats (1983) para el punto M(X,Y) obtenidas cambiando el origen y la rotación de los ejes (coordenadas $X = x_B + x_D$ y $Y = x_A + x_D$)(Harjo et al., 2004).	49
5.2. Representación del ELLR para el sistema cuaternario ABCD. a) Diagramas tetraédrico con perspectiva de las aristas opuestas AB y CD, b) Diagrama de proyección X-Y sobre planos paralelos a los ejes que no se intersectan AB y CD, c) Diagramas tetraédrico con perspectiva de las aristas opuestas CB y AD y d) Diagrama de proyección X-Y sobre planos paralelos a ejes que no se intersectan CB y AD.	50
5.3. Diagrama conceptual para el arreglo en ES del proceso extracción-reacción. La secciono A representa la mezcla inicial, la secciono B es la mezcla que ha reaccionado (mezcla pseudoinicial M^*) y que puede ser separada y la sección C es el proceso (reacción-separación).	51
5.4. Representación esquemática del arreglo en múltiples etapas en contracorriente (MECC) para el proceso de reacción-extracción.	53
5.5. Condiciones límites de operación para el arreglo en ES. El punto G representa máxima relación de solvente a alimentación $(D/F)_{max}$ y el punto H representa la mínima relación de solvente a alimentación que garantizan una operación factible.	56
5.6. Condiciones límites de operación para el arreglo en MECC. El punto G representa $(D/F)_{max}$, el punto H representa $(D/F)_{inf}$ y el punto I la relación $(D/F)_{min}$. La región factible se localiza entre los puntos G-I y la no factible entre H-I.	57

5.7. Diagrama de proyección para localizar P_{min} , el punto de diferencia neta de los flujos. Este punto determina la mínima relación de solvente a alimentación $(D/F)_{min}$ 59

5.8. . Diagrama de proyección para el Diseño 1, sistema $A + B \leftrightarrow C + D$ a una $P=1$ atm y $T=293.15$ K. a) Diagrama X-Y para el arreglo en ES representao por las corrientes que salen de cada etapa E_1 y R_1 , estas corrientes están en equilibrio simultáneo de reacción-extracción y b) Diagrama X'-Y'donde son proyectados los puntos E_1 y R_1 a sus respectivas fases conjugadas. En el diagrama X-Y $M = M^*$ y en el diagrama X'-Y', M y M^* están conectados a través del avance de reacción. 62

5.9. . Diagrama de proyecciones para el Diseño 2, sistema $A + B \leftrightarrow C + D$ a una $P=1$ atm y $T=293.15$ K. a) Diagrama X-Y para el arreglo en EMCC para las dos etapas en equilibrio y b) Diagrama auxiliar X'-Y'para determinar las composiciones de todos los componentes. E_1-R_1 determina las composiciones del extracto y el refinado en la etapa 1, y E_2-R_2 determina las composiciones del extracto y el refinado en la etapa 2. 63

5.10. . Línea de puntos pinch y composiciones en la fase del extracto para la esterificación del Acetato de Butilo. La relación $(D/F)_{min}$ es controlada por el *feed pinch control* para las condiciones especificadas en las Tablas 5.2 y 5.3. 65

5.11. . Diagrama de proyecciones para el Diseño 3, sistema $A + B \leftrightarrow C + D$ a una $P=1$ atm y $T=321.65$ K. a) Diagrama X-Y para el arreglo MECC para las cinco etapas en equilibrio y b) diagrama auxiliar para determinar las composiciones de todos los componentes. La líneas LO-FD y LO-FE₁ representan el balance de mateira. Para visualizar mejor el diagrama no se representan las líneas completas. 66

5.12. . Arreglo en ES para el Diseño 4, $A \leftrightarrow B + C$ a una $P=1$ atm y $T=298.15$ K. a) Diagrama X-Y para el arreglo en ES representada por las corrientes de salida E_1 y R_1 , estas corrientes están en equilibrio simultáneo y b) Diagrama X'-Y'con lon puntos E_1 y R_1 proyectados del diagrama X-Y. En el diagrama X-Y $M=M^*$ y en el diagrama X'-Y' M y M^* están conectados por el avance de reacción. 68

5.13. . Etapas de la cascada en MECC para el diseño 5, sistema reactivo $A \leftrightarrow B + C$ a una $P=1$ atm y $T=298.15$ K. a) Diagrama X-Y para el arreglo de seis etapas en equilibrios y b) Diagrama X'-Y'para determinar las composiciones de todos los componentes. 69

5.14. . Etapa en ES para el diseño 6, sistema reactivo $B + C \leftrightarrow D$ a una $P=1$ atm y $T=298.15$ K. a) Diagrama X-Y para el arreglo en ES representado por las corrientes que salen de la etapa E_1 y R_1 , y b) Diagrama X'-Y' con los puntos E_1 y R_1 proyectado de sus respectivas fases conjugadas. En el diagrama X-Y $M=M^*$ y en el diagrama X'-Y' M y M^* están conectados por el avance de reacción.	71
5.15. . Etapas de la cascada en ECCM para el diseño 7, sistema reactivo $B + C \leftrightarrow D$ a una $P=1$ atm y $T=298.15$ K. a) Diagrama X-Y para el arreglo de cuatro etapas en equilibrios y b) Diagrama X'-Y' para determinar las composiciones de todos los componentes.	72
6.1. Algoritmo para la estimación del equilibrio líquido líquido reactivo basado en correlaciones empíricas y en composiciones transformadas. . . .	80
6.2. Esquema de la columna de extracción en contracorriente. F: alimentación, D: solvente R: refinado, E: extracto, 1,j,N: número de etapas . . .	81
6.3. Algoritmo para el cálculo de los extractores líquido líquido reactivo, basado en las correlaciones de las LRR y CSR.	83
6.4. Comportamiento de los datos y la línea de ajuste para los sistemas reactivos de la Tabla ???. a) Correlación de Hand, b) Correlación de Othmer-Tobias y c) Correlación de Bachman-Brown.	84
6.5. Comportamiento de las curvas de solubilidad reactiva para la correlación de Hlavatý a)SR1, b)SR2, c)SR3 y d)SR4.	86
6.6. Equilibrio líquido líquido reactivo estimados y reportados. a) SR1, b) SR2 y c) SR3 estimados por Bachman-Brown-Hlavatý y c) SR4 estimado por Hand-Hlavatý	88
6.7. Perfiles de composición en la fase del refinado para las etapas reactivas expresadas en composición en coordenadas transformadas.	89
A.1. Esquema de la distribución de los componentes en la producción del acetato de butilo en un reactor-extractor	100
A.2. Sistema de reacción sólido-líquido-líquido para la hidrólisis del octanoato de metilo.	102
B.1. Vértices del teraedro regular y su representación en coordenadas cartesianas.	106

Lista de Tablas

1.1. Métodos de la extracción reactiva para el análisis de factibilidad (AF), síntesis (S) y diseño (D) en equilibrio (Eq.) y no equilibrio (No Eq.). Clave: ■ Aplicable, □ No aplicable / No menciona	2
3.1. Comportamiento y representación de los sistemas en el ELLR de acuerdo a los grados de libertad y a las variables que se fijan. 2D y 3D se refiere a representaciones en dos y tres dimensiones	13
3.2. Comportamiento y representación de los sistemas en el equilibrio químico de acuerdo a los grados de libertad y a las variables que se fijan. 2D y 3D se refiere a representaciones en dos y tres dimensiones	14
3.3. Clasificación de los sistemas binarios	30
3.4. Clasificación de los sistemas ternarios de acuerdo a su solubilidad	30
3.5. Características de los sistemas binarios	31
4.1. Características cualitativa de los métodos para el análisis, síntesis y diseño de la extracción reactiva. Nomenclatura: MD1: McCabe-Thiele, MD2: Análisis de la estática, MD3: Coordenadas transformadas, MD4: Etapa a etapa, MD5: Valor inicial, MD6: Propiedades geométricas, MD7: Modelo genérico y MD8: Modelo con TM y cinética química. Clave: ■ Aplicable, □ No aplicable / No menciona	42
5.1. Grados de libertad para los arreglos en ES y MECC.	55
5.2. Características y condiciones de P y T para los casos analizados. A1/A2 son casos reales y T1/T2 son casos teóricos.	60
5.3. Parámetros termodinámicos para el modelo NRTL, de Rivera y Cardona (2004). Caso A1. Esterificación del Ácido Acético con Butanol A: Ácido Acético, B:Butanol, C: Agua, D: Acetato de Butilo, T=293.15K	60
5.4. Especificaciones para los siete problemas de diseño. Las composiciones x_F , x_D y Y_N están expresadas en fracción mol	60

5.5. Resultados de las composiciones para el diseño 1 obtenidos por el método gráfico propuesto y el simulador de procesos Aspen Plus. Las composiciones están expresadas en fracción mol.	64
5.6. Resultados de las composiciones para el diseño 2 ontenidos por el método gráfico prupuesto y por el simulador de procesos Aspen Plus. Las composiciones están expresadas en fracciones mol	64
5.7. Resultados obtenidos para el método gráfico propuesto para el diseño 3. Las composiciones están expresadas en fracciones mol	65
5.8. Comparación de los resultados del método de diseño propuesto y el reportado en la literatura para el MECC (Diseño 3). Para propósitos de comparación las composiciones reportadas por Krause et al. (2010) se convirtieron a fracción mol.	67
5.9. Resultados del método gráfico propuesto para el arreglo en ES (Diseño 4). Las composiciones están expresadas en fracción mol.	67
5.10. Resultados obtenido para el método gráfico propuesto para el arreglo en contracorriente (Diseño 5). Las composiciones están expresadas en fracción mol.	70
5.11. Resultados del método gráfico propuesto para la etapa simple (Diseño 6). Las composiciones están expresadas en fracción mol.	70
5.12. Resultados del método gráfico propuesto para el arreglo en contracorriente (Diseño 7). Las composiciones están expresadas en fracción mol.	72
6.1. Adecuación de las correlaciones del ELL a sistemas líquido-líquido reactivos, en términos de coordenadas transformadas.	79
6.2. Correlaciones para la curva de solubilidad reactiva. Las composiciones X_1 y X_2 están dadas en coordenadas transformadas.	79
6.3. Sistemas reactivos con separación de fases LL a las condiciones de 1 atm y 25 °C	83
6.4. Parámetros y valores estadísticos del ajuste lineal de las ecuaciones de Hand, Othmer-Tobias, y Bachman-Brown para los cuatro sistemas reactivos. σ_A y σ_B son los errores asociados a los parámetros A y B, r es el coeficiente de correlación, σ es la desviación estándar, n el número de datos ajustados y p es la probabilidad obtenida.	85
6.5. Parámetros y desviaciones estándar para las correlaciones de la curva binodal reactiva	87

6.6. Comparación de datos reportado por Krause et al. (2010) y las obtenidas por el método aproximado para las composiciones de las corrientes del refinado para el sistema en cascada en contracorriente con N=5 etapas y una relación masa de D/F de 8.4. Las composiciones están expresadas en [g/g].	88
A.1. Parámetros termodinámicos para el modelo UNIQUAC, de Minotti et al. (1998) para la esterificación del ácido ccético con butanol a T=293.15K	100
A.2. Parámetros termodinámicos para el modelo UNIQUAC, de Krause et al. (2010) para la hidrólisis del octanoato de metilo a T=48.5 C	102
A.3. Energía libre de Gibbs de formación estándar y entalpía de formación estándar para los componentes puros	103
A.4. Parámetros termodinámicos para el modelo UNIQUAC, de Samant y Ng (1998b) para la reacción $A \leftrightarrow B + C$ a T=298.15K	103
A.5. Parámetros termodinámicos para el modelo UNIQUAC, de Samant y Ng (1998b) para la reacción $B + C \leftrightarrow D$ a T=298.15K	104

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo, primero se describe en forma breve el potencial que presenta el proceso de la extracción reactiva para ser objeto de estudio, luego se explica la motivación y los objetivos que se siguieron en la investigación, posteriormente se presentan: la contribución, la divulgación y ~~la publicación~~, derivadas ~~durante el desarrollo de la~~ investigación. Además, en la parte final de este capítulo se hace una descripción del contenido de cada uno de los capítulos de esta tesis.

1.1. Potencial de la Extracción Reactiva

La extracción reactiva es una operación que combina dos de las tareas claves en ingeniería química: reacción y separación. La extracción reactiva es un término general que puede ser usado tanto para la *reacción extractiva* como para la ~~*reaction-enhanced extraction*~~. En la *reacción extractiva* se combina la reacción y separación en una misma unidad de separación para propósitos de facilitar una reacción deseada, mientras que en la *reaction-enhanced extraction* se pretende el **enriquecimiento del coeficiente de distribución** de la extracción a través del uso de extractantes reactivos que forma un complejo molecular con el soluto deseado (Perry y Green, 2007). Con la finalidad de evitar confusión en los términos empleados, en este trabajo se usa el término general. La extracción reactiva involucra tener a la reacción en presencia de dos fases líquidas, tomando ventajas en la distribución de reactantes, productos y catalizadores homogéneos (si ~~este~~ se encontrará presente) entre las dos fases para mejorar el desarrollo de la reacción.

Las clases de reacciones que pueden beneficiarse de un esquema de reacción extractiva incluye ~~a~~: a) las reacciones limitadas por el equilibrio químico (tales como esterificaciones, transesterificaciones y reacciones de hidrólisis), donde es importante

Tabla 1.1: Métodos de la extracción reactiva para el análisis de factibilidad (AF), síntesis (S) y diseño (D) en equilibrio (Eq.) y no equilibrio (No Eq.). **Clave:** ■ Aplicable, □ No aplicable / No menciona

Enfoque	Autor	A.F.	S	D	Eq.	No Eq.	Determina
Método geométrico- Etapa a etapa	Minotti et al. (1998)	□	□	■	■	□	Influencia del solvente holdups en fase reactiva
Método geométrico- Método continuación	Samant y Ng (1998b)	□	□	■	□	□	Rango de operación factibles, número etapas
Sobreposición del ELL y EQ	Pai et al. (2004)	□	□	■	□	■	Tiempo de residencia, número etapas, pH
Método corto	Gutiérrez (2008)	■	□	□	■	□	Configuración del proceso
Balance de población	Bart et al. (2008)	□	□	■	□	□	Hidrodinámica del sistema
Análisis del equilibrio termodinámico	Samant y Ng (1998a)	■	■	□	■	□	Variables claves del proceso y rangos factibles
McCabe-Thiele	Machhammer (1994)	□	□	■	■	□	Número de etapas y cantidad de reactantes
Transferencia de masa y cinética	Samant y Ng (1998a)	□	□	■	□	■	Configuración de extractores

eliminar un producto o subproducto de la zona de reacción para mejorar la conversión, y b) reacciones consecutivas o secuenciales (tales como nitraciones, sulfonaciones y alquilaciones), donde el objetivo puede ser producir el producto mono o difuncional y minimizar la formación de subsecuentes productos adicionales.

Un ejemplo de extracción reactiva limitada por el equilibrio químico es la transesterificación de aceites triglicéridos y grasas para la producción de biodiesel (Canakci y Van Gerpen, 2003; Gutiérrez, 2008). Otro ejemplo es la esterificación del ácido acético acuoso por reacción con butanol que involucra la extracción del acetato de butilo como producto, estudiada por Minotti et al. (1998). Para el caso de las reacciones consecutivas o secuenciales Samant y Ng (1998a) realizaron análisis teóricos utilizando este tipo de reacciones.

En las últimas décadas se ha visto un incremento significativo en el número de investigaciones experimentales referidas a la extracción reactiva, que van desde la separación o producción de sustancias químicas hasta las del tipo biológicas (Bart et al., 2008; Datta et al., 2009; Kahya et al., 2001; Kumar y Babu, 2008; Kumar et al., 2011; Malinowski, 2000; Patnaik, 1992). Estas investigaciones tienen potencialmente su aplicación en el campo de la metalurgia, la conservación ambiental, la química, la farmacéutica y la biotecnológica.

La extracción reactiva es más compleja para diseñar que un reactor o una columna de extracción líquido-líquido. Sin embargo, se tienen investigaciones teóricas relacionadas con métodos y herramientas para el análisis de factibilidad, síntesis y diseño del proceso. En la [Tabla 1.1](#) se presenta un resumen de estos métodos encontrados en la literatura.

A partir de la literatura revisada, se puede inferir que a pesar de que se han desarrollado métodos y herramientas en el proceso de extracción reactiva que involucran

el equilibrio y el no-equilibrio, el marco conceptual para la evaluación preliminar del proceso todavía es susceptible de desarrollo en la obtención de suficiente base teórica que permita potencializar más el proceso. A este respecto, se tiene referencias de que las separaciones reactivas de destilación, adsorción, absorción y extracción tienen una gran similitud y sus modelos deben estar basados en gran medida bajo el mismo marco de desarrollo (Pisarenko et al., 2001; Stankiewicz y Moulijn, 2003).

1.2. Motivación y Objetivos de la Investigación

La motivación de esta investigación proviene de aportar conceptos fundamentales al marco teórico conceptual del diseño de la extracción reactiva. Para ello se consideró como punto de referencia el supuesto de la similitud entre los otros procesos, en particular con los de la destilación reactiva y la extracción líquido líquido.

En la destilación reactiva existe una gran variedad de métodos con diferentes enfoques, los cuales se agrupan en tres grupos principales: a) gráficos (análisis de la estática, mapas de curvas residuales, técnicas de región factibles, algoritmos de punto fijo, cascadas reactivas, McCabe-Thiele y Ponchon Savarit), b) basados en la optimización (MINLP, OCFE y MIDO) y c) los métodos heurísticos (Almeida-Rivera, 2005). Para el caso de la extracción líquido líquido no se tiene tal variedad, pero también se pueden agrupar en: a) métodos gráficos (McCabe-Thiele y punto de diferencia), b) método aproximado (método de grupo) y c) métodos rigurosos (métodos de flujo isotérmicos, algoritmos etapa-etapa). Tomando como referencia estos métodos se considera que existe un área de oportunidad de desarrollo para que éstos sean extendidos a la extracción reactiva.

El objetivo general de este trabajo fue el desarrollo e implementación de métodos de diseño para la extracción reactiva que permitan la identificación y análisis de regiones factibles de operación fundamentados y validados en la teoría. Entre los objetivos específicos se contempló: la obtención de valores iniciales de las variables de diseño (tales como: avance de reacción, número de etapas), la determinación de las condiciones límites de operación de la columna de extracción reactiva y su aplicación al análisis de casos de estudio para diversos tipos de reacciones.

1.3. Contribución

Entre las contribuciones de este trabajo se encuentra la generación de nuevos conocimientos en la extracción reactiva. A partir del marco conceptual reportado en la

literatura se planteó una metodología que permite determinar cualitativamente y cuantitativamente el equilibrio de fases, el equilibrio químico y el equilibrio líquido líquido reactivo. Esta metodología es importante en la etapa inicial del análisis de un proceso, pues ayuda a decidir si éste es posible o no. Los desarrollos de un método de diseño gráfico y un método de diseño aproximado constituyen los aportes más importantes de este trabajo. Estos métodos de diseño fueron aplicados, entre otros casos, a reacciones reales como la hidrólisis enzimática del octanoato de metilo y la esterificación de ácido acético con butanol de gran aplicación en el área química, lo que representa aplicaciones de interés en esta área.

1.4. Divulgación

Los resultados parciales obtenidos en el desarrollo de este trabajo se han presentado en tres congresos académicos:

- XXXV Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química. Herramientas Conceptuales de la Extracción Reactiva. Mayo 2014.
- XXII International Materials Research Congress. Preliminary Design of Extractive Reaction Process for the Hydrolysis of Methyl Octanoate. Agosto 2013.
- XXXIII Encuentro Nacional y II Congreso Internacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química. Superficies de Equilibrios Físicos y Químicos en el Diseño Conceptual de la Extracción Reactiva. Mayo 2012.

1.5. Publicación

Se tiene un artículo en aceptación en la revista Chemical Engineering Research and Design y se está trabajando en la redacción de otro.

1.6. Estructura de la Tesis

El presente trabajo está dividido en seis capítulos y dos anexos. En el capítulo 1 se presenta el potencial que tiene el proceso de la extracción reactiva, la motivación y los

objetivos que originaron este trabajo. Así mismo, se muestra la contribución, divulgación y publicación de los resultados obtenidos de la investigación. Los fundamentos de la extracción reactiva tales como la definición, los fenómenos que se dan en la interacción reacción-separación, las ventajas, características y tipos de funcionalidades se explican en el capítulo 2. Para complementar el marco teórico se presta especial atención a los capítulos 3 y 4. En el capítulo 3 se mencionan algunos aspectos termodinámicos de los equilibrios involucrados en este proceso, se destaca la importancia de los sistemas cuaternarios y se explica la estrategia propuesta para un análisis cualitativo y cuantitativo de estos sistemas. En el capítulo 4 se hace una reseña de los métodos de análisis, síntesis y diseño publicados en la literatura. El método gráfico desarrollado para sistemas cuaternarios se describe en el capítulo 5 y se ilustra para varios casos de diseño. En el capítulo 6 se presenta el método aproximado basado en correlaciones del equilibrio líquido líquido. Posteriormente, se presentan las conclusiones generales del trabajo de investigación. Como complemento a este trabajo se presentan dos ~~anexos.~~ Uno de la descripción de los sistemas reactivos utilizados y otro de las coordenadas útiles para la representación gráfica del tetraedro en 3D.

Capítulo 2

Fundamentos de la Extracción Reactiva

El objetivo de este capítulo es presentar la importancia ~~que presentan~~ los sistemas que combinan la reacción con la extracción desde el punto de vista del grado de integración, de las ventajas, desventajas y características del proceso.

2.1. Proceso de Integración Reacción-Extracción

La mayoría de los procesos químicos impactan sobre los costos globales de producción debido a los costos de separación y purificación. La integración reacción-separación es considerada como la clave para mejorar la eficiencia del proceso y disminuir los costos relacionados con estas etapas. En algunos procesos industriales se tienen transformaciones químicas que involucran reacciones reversibles, las cuales se pueden llevar a condiciones adecuadas para lograr incrementar la conversión de reactantes, el rendimiento y la productividad. En este tipo de reacciones, la remoción del producto de la zona de reacción permite mejorar la conversión de las materias primas aumentando el rendimiento y la productividad. Esta mejora en el desempeño hace posible la intensificación de procesos y la reducción del volumen del reactor, lo que implica una significativa reducción en los costos operativos y de capital (Gutiérrez, 2008).

En la extracción reactiva se integra en forma simultánea la reacción química con la extracción líquido líquido. En este proceso, la separación de las fases es la que permite retirar los productos de la reacción química, esto se logra mediante la formación de una segunda fase líquida selectiva al producto, el producto se transfiere a la segunda fase y ésta a su vez es inmisible a la fase donde la reacción se lleva a cabo. La segunda fase, al separarse, produce un desequilibrio químico, lo que favorece la conversión de más

reactivos a productos. La inmiscibilidad de las fases puede ocurrir naturalmente en el sistema reactivo o puede ser inducido deliberadamente por la adición de un disolvente (Samant y Ng, 1998b).

El proceso reacción-extracción simultáneo no sólo implica la realización de la reacción química y la separación de la mezcla reaccionante en un solo aparato, también incluye encontrar las condiciones adecuadas que garantizen la realización simultánea de ambos procesos. Considerando estos aspectos, el grado con el cual se superen las limitantes ~~del proceso~~ determina el campo de aplicación del proceso simultáneo reacción-extracción donde se tendrán ventajas distintivas comparados con los procesos convencionales.

2.2. Ventajas y Desventajas de la Extracción Reactiva

La extracción reactiva ofrece ventajas comparada con los procesos convencionales, permite aumentar la conversión de los reactantes y consecuentemente la productividad. Este incremento en la conversión se explica al considerar que algunos componentes claves formados durante la conversión de los reactantes son removidos simultáneamente de la zona de reacción y esto produce una aceleración de la reacción directa en reacciones reversibles. En reacciones múltiples, paralelas o consecutivas, donde hay un aumento en los subproductos la extracción reactiva permite aumentar la selectividad y disminuir este efecto indeseado. La selectividad se ve favorecida por la velocidad de la reacción objetivo (reacción de la que se obtiene el producto deseado) y la disminución de la velocidad de las reacciones secundarias (Gutiérrez, 2008).

El incremento de la conversión hace posible una mejor utilización de las materias primas, y el incremento en la selectividad conduce a una reducción en la cantidad de subproductos o productos no deseados, lo que implica una reducción de las corrientes de desecho. Desde el punto de vista económico, la extracción reactiva permite el desarrollo de procesos más compactos debido a la reducción en la cantidad y tamaño de las unidades de procesamiento (Samant y Ng, 1998b).

La extracción reactiva, por ser un proceso integrado, puede presentar las mismas desventajas que éstos cuando son comparados con los procesos convencionales. Entre las posibles desventajas se encuentra el control del proceso, el cual puede ser más complejo en un proceso integrado que uno convencional. Frecuentemente, la integración conduce a la existencia de múltiples estados estables en el sistema, es decir, pequeñas variaciones

en los parámetros de operación hacen que el sistema cambie a un nuevo estado estable con alta productividad o conversión a otro con menores valores de eficiencia. Por esta razón, los procesos integrados requieren de lazos de control robustos.

2.3. Características de la Extracción Reactiva

Algunos sistemas reactivos no necesitan de la adición de un solvente para formar dos fases líquidas. Este tipo de sistemas se denominan *autoinducidos*. Es decir los compuestos químicos del sistema tienen las propiedades necesarias para formar naturalmente dos fases líquidas en equilibrio. Las fases líquidas se pueden formar entre los productos de la reacción o entre los reactivos y/o productos. Esta característica es fundamental para explotar los beneficios de la extracción reactiva

Los sistemas autoinducidos son muy importantes porque permite prescindir de las etapas subsecuentes de recuperación y purificación del solvente. La principal ventaja de la extracción reactiva autoinducida es la disminución de los costos operativos ya que los solventes que generalmente son compuestos orgánicos son muy costosos y se van agotando dentro del proceso haciendo necesaria la adición de solvente fresco para mantener el nivel de concentración del solvente dentro del sistema de extracción.

Las reacciones que presentan esta característica son: a) las reacciones de esterificación, usadas para la obtención de productos como el acetato de butilo (Minotti et al., 1998), acetato de amilo (Gutiérrez, 2008) y oleato de metilo (Chen et al., 2004). b) las reacciones de hidrólisis como la del octanoato de metilo (Krause et al., 2010) y c) las reacciones de transesterificación como la utilizada para la producción del biodiesel (Gutiérrez, 2008).

Los sistemas *inducidos* en extracción reactiva necesitan la adición de un tercer componente líquido denominado solvente para formar las dos fases líquidas en equilibrio. La selección de las propiedades del solvente es muy importante en este tipo de sistemas. Además de las propiedades requeridas para la extracción líquido líquido (Treybal, 1963) se debe prestar especial atención a la miscibilidad requerida (parcialmente o completamente miscible) y a la capacidad para reaccionar químicamente con respecto a los productos y/o reactivos para que se cumpla el objetivo del proceso.

Los sistemas inducidos necesitan de una unidad de separación adicional donde se recupera el solvente que se recircula al proceso de extracción reactiva. A pesar de este inconveniente, los sistemas inducidos son la solución para mejorar el rendimiento y la selectividad del producto deseado.

Los sistemas inducidos también pueden ser utilizados en sistemas reaccionantes que

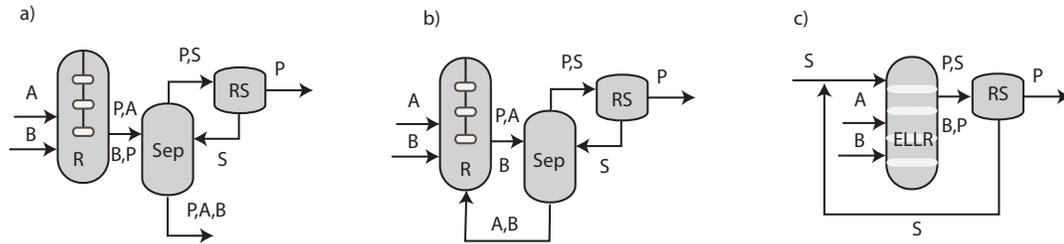
presentan una alta complejidad para su separación como en el caso de procesos que contienen impurezas que son difíciles de separar por técnicas convencionales o el caso de presencia de azeótropos que sólo pueden ser separados con técnicas costosas como destilación por cambio de presión, destilación azeotrópica o destilación extractiva que aumentan los costos de producción y el valor del producto final. En este tipo de sistemas reaccionantes el uso de la extracción reactiva inducida puede ser la clave para aumentar la eficiencia del proceso y disminuir los costos de producción y son una alternativa para sistemas que exhiben dificultades operativas.

Las reacciones que presentan este tipo de característica tienen mayor aplicación en el área de biotecnología y bioprocesos y son los más referenciados en la literatura científica. Ejemplo de ello, son los encontrados para la obtención de penicilina G (Gaidhani, 2002), producción de ácido láctico (Pai et al., 2004), obtención de ácido giberélico (Hollmann, 1995) y producción de ácido salicílico (Haensel, 1986). Samant y Ng (1998a) presentan reacciones hipotéticas más generales donde muestran como la adición del solvente ayuda a mejorar la separación de compuestos, aumentar el rendimiento y la selectividad en el proceso.

2.4. Clasificación de la Extracción Reactiva de Acuerdo al Proceso

La extracción reactiva se puede clasificar de acuerdo a la interacción propiciada entre la reacción y la separación. De acuerdo a Cardona y Gutiérrez (2007a) se distinguen tres clases principales de procesos: el *convencional*, el *homogéneo conjugado* y el *homogéneo simultáneo*.

- a. El *proceso convencional* consiste en tener separadas la zona de reacción de la sección de separación. Generalmente, la reacción tiene origen en el reactor hasta alcanzar el equilibrio, el producto, más los productos indeseados y los reactivos que no reaccionaron ingresan al proceso de separación. Allí se extrae el producto de interés y se desechan las otras sustancias. En este esquema de proceso (Fig. 2.1a) no existe interacción entre la separación y la reacción. La separación contempla todas las dificultades inherentes a la mezcla. Se tiene un proceso de bajo rendimiento y conversión, grandes cantidades de corrientes de desecho y una inversión económica inicial elevada, al requerirse varias unidades de separación para obtener un producto con las características deseadas.
- b. En el *proceso conjugado* (Fig. 2.1b) la interacción se realiza al retirar parte de la



R: Reactor A,B: Reactivos P: Producto S: Disolvente Sep: Separación L-L RS: Recuperación disolvente ELLR: Extractor L-L Reactivo

Figura 2.1: Esquemas de los procesos de la Extracción Reactiva. a) Convencional, b) Homogéneo conjugado y c) Homogéneo simultáneo.

mezcla reaccionante en el momento en que la reacción sucede en el reactor. La mezcla es conducida al sistema de separación líquido-líquido, en la cual selectivamente con la ayuda de un disolvente se retira el producto. Como consecuencia, en el reactor se rompe el equilibrio termodinámico de la reacción, debido a la continua retirada de producto, lo que hace que el sistema trate de volver al equilibrio, consumiendo más reactivo y obteniendo más producto. Esta interacción conduce a obtener mayores conversiones, menos corrientes de desecho, disminución en los costos de inversión (reducción del número de equipos). Estas ventajas transforman un proceso costoso e ineficaz en un proceso más eficiente y económico.

- c. En el proceso *homogéneo simultáneo* (Fig. 2.1c) el proceso de separación líquido líquido se realiza en el mismo equipo donde se lleva a cabo la reacción. El disolvente se adiciona junto con los reactivos a la unidad de proceso, y continuamente se retira la fase rica en producto para llevarla a la etapa de recuperación de disolvente. En muchas ocasiones es necesario contar con un sedimentador entre la etapa de recuperación del disolvente y la unidad de proceso simultáneo. En la unidad de proceso suceden fenómenos importantes: la reacción es afectada por el disolvente, ya que continuamente se extrae selectivamente el producto generado, rompiendo el equilibrio de reacción y provocando la formación de más producto. Por otra parte, la transferencia de masa del soluto hacia el extractante se encuentra afectada por la resistencia que aportan los reactivos. Es importante contar con una buena agitación para garantizar la correcta distribución de la fase dispersa en la totalidad del sistema. Además de lograr los beneficios contemplados en el fenómeno homogéneo conjugado (selectividad, conversión, etc.), la interacción alcanzada por la reacción-separación es mucho mayor que la conseguida en el fenómeno anterior.

La elección del tipo de fenómeno que más convenga al sistema reaccionante depende mucho de sus condiciones de operación. Así para procesos en los cuales se desea

aprovechar al máximo la interacción de la extracción-reacción, es preferible (siempre y cuando sea posible), utilizar el fenómeno homogéneo simultáneo (Gutiérrez, 2008). En este trabajo se hace referencia a este tipo de fenómeno dado que representa la mayor integración e intensificación del proceso.

Capítulo 3

Aspectos Termodinámicos de la Extracción Reactiva

El objetivo de este capítulo es presentar una breve descripción de los aspectos termodinámicos y representaciones gráficas del equilibrio líquido líquido reactivo. Se presenta el comportamiento de sistemas binarios, ternarios y cuaternarios de donde se puede comprender porque los sistemas cuaternarios son de gran interés de estudio.

3.1. Comportamiento de los Sistemas Líquido Líquido Reactivo

El equilibrio líquido líquido reactivo (ELLR) se analiza representando el diagrama de equilibrio de fases en forma conjunta con el equilibrio de reacción para definir los puntos de intersección. El diagrama con estos puntos de intersección se le conoce como diagrama de equilibrio líquido líquido reactivo o diagrama de fases con reacción química. En este diagrama es posible identificar las regiones de concentración donde el sistema en equilibrio químico también presenta dos fases líquidas.

Para el análisis del comportamiento del equilibrio termodinámico se emplea la regla de la fase de Gibbs. En el estado simultáneo de equilibrio químico y de fases esta regla esta dada por la Ec. 3.1.

$$\mathcal{F} = C - F - R + 2 \quad (3.1)$$

donde \mathcal{F} es el número de grados de libertad, C es el número de componentes (especies químicas distintas), F el número de fases presentes en el equilibrio y R es el número de reacciones químicas en equilibrio. Para una reacción química con dos fases líquidas la

Tabla 3.1: Comportamiento y representación de los sistemas en el ELLR de acuerdo a los grados de libertad y a las variables que se fijan. 2D y 3D se refiere a representaciones en dos y tres dimensiones

Sistema	Grados de Libertad	Variable Fija	Estado del Sistema	Comportamiento	Representación
Binario	1	T o P	Invariante	—	2D
Ternario	2	T y P	Invariante	—	2D
Ternario	2	T o P	Monovariante	Curva	2D
Cuaternario	3	T y P	Monovariante	Curva	3D

regla de las fases está dada por la Ec. 3.2

$$\mathcal{F} = C - P - R + 2 = C - 2 - 1 + 2 = C - 1 \quad (3.2)$$

De acuerdo a la Tabla 3.1 para variar la P y T, el sistema binario en el estado de equilibrio simultáneo tiene un grado de libertad (equilibrio monovariante), el ternario tiene dos grados de libertad (equilibrio bivariante) y el cuaternario tiene tres grados de libertad (equilibrio polivariante). De esto se deriva que de acuerdo a la variable que se fije se tendrá un estado del sistema que determina el comportamiento y su representación en los diagramas de fases. Por ejemplo, en un sistema binario no se debe considerar a T y P constante debido a que a P=cte (o T=cte) existe un estado invariante $\mathcal{F} = 0$ (Toikka y Toikka, 2009; Walas, 1985).

En el análisis termodinámico es necesario considerar la posible geometría del equilibrio químico. En el caso de una reacción química en equilibrio en solución homogénea (sistema en una fase), la regla de las fases sigue la Ec. 3.3:

$$\mathcal{F} = C - P - R + 2 = C - 1 - 1 + 2 = C \quad (3.3)$$

En la Tabla 3.2 se muestran los grados de libertad de acuerdo al número de componentes del sistema. En esta misma Tabla se indica el estado del sistema que se alcanza dependiendo de las variables que se fijan. La separación de fases reduce los grados de libertad y en consecuencia cambia la geometría del equilibrio químico. Por ejemplo, para un sistema cuaternario a condiciones isotérmicas e isobáricas el estado del sistema es bivariante por lo que se tiene una superficie el equilibrio químico pero en el equilibrio simultáneo es monovariante y su comportamiento es una curva, ambas representaciones en el espacio de composiciones del tetraedro.

Si el sistema se encuentra en un estado de equilibrio no químico la regla de las fases se considera como la de los sistemas no reactivos. Las representaciones de estos comportamientos se ejemplifican en las siguientes secciones.

Tabla 3.2: Comportamiento y representación de los sistemas en el equilibrio químico de acuerdo a los grados de libertad y a las variables que se fijan. 2D y 3D se refiere a representaciones en dos y tres dimensiones

Sistema	Grados de Libertad	Variable Fija	Estado del Sistema	Comportamiento	Representación
Binario	2	T y P	Invariante	—	2D
Binario	2	T o P	Monovariante	Curva	2D
Ternario	3	T y P	Monovariante	Curva	2D
Cuaternario	4	T y P	Bivariante	Superficie	3D

3.1.1. Sistemas Binarios

Si se considera un sistema binario que sigue la siguiente reacción $v_1 R_1 \rightleftharpoons v_2 R_2$, donde R_1 y R_2 son las especies químicas diferentes, v_1 y v_2 son los valores arbitrarios de los coeficientes estequiométricos. La posición de los equilibrios químico y de fases se pueden representar para diferentes valores de presión como una función de la T. En los diagramas de la Fig. 3.1 se muestran las posiciones de ambos equilibrios. La línea sólida representa la curva del equilibrio líquido líquido y las líneas punteadas muestran la dependencia del equilibrio químico con la temperatura. La posición de ambas curvas dependen del valor de la presión (Toikka y Toikka, 2009).

A una presión $P=P'$ (Fig. 3.1a) la temperatura desplaza al equilibrio químico de un área homogénea al área del equilibrio simultáneo (equilibrio de fases y químico) correspondiente a una $T=T'$. Por lo tanto, a esta temperatura el estado del equilibrio químico de la reacción también pertenece al área de separación de la fase líquida (línea ab) a un cambio de temperatura mayor el equilibrio químico vuelve a estar en un área homogénea.

A una presión $P=P''$ (Fig. 3.1b) el estado de equilibrio químico pertenece a la región homogénea para cualquier cambio de temperatura. La región de separación de fases no corresponde a la del equilibrio químico al valor de presión dado P'' . Por lo tanto, el proceso simultáneo a estas condiciones no se puede llevar a cabo.

A una presión de $P=P'''$ (Fig. 3.1c) la temperatura desplaza al equilibrio químico de la región homogénea a una $T=T'''$ la cual resulta en el punto crítico del equilibrio químico y líquido líquido. Es decir, la fase crítica del equilibrio líquido líquido corresponde también a la del equilibrio químico.

3.1.2. Sistemas Ternarios

La curva del equilibrio químico depende del número de componentes (especies) y de los valores estequiométricos. En un sistema ternario que sigue la siguiente reacción química reversible en fase líquida $v_1 R_1 + v_2 R_2 \rightleftharpoons v_3 R_3$, a una T y P constante, el estado

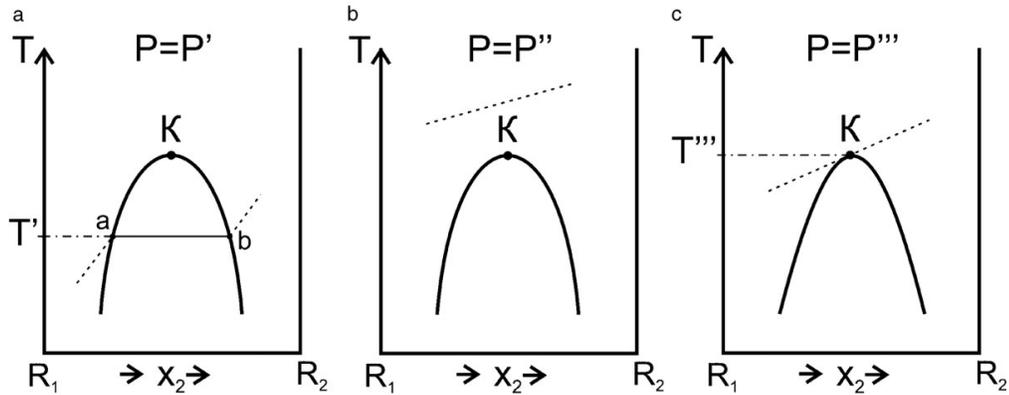


Figura 3.1: Representación de los equilibrios químico y líquido-líquido (como una función de la T) para diferentes valores de presión en sistema binario reactivo. La línea sólida representa la curva del equilibrio líquido líquido y la línea punteada el desplazamiento del equilibrio químico con la temperatura a diferentes presiones (Toikka y Toikka, 2009).

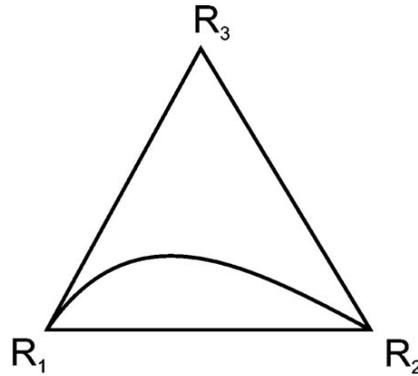


Figura 3.2: Curva del equilibrio químico (línea sólida) en el espacio de composiciones del triángulo (Toikka y Toikka, 2009).

del equilibrio corresponde a una curva en el espacio de composiciones del triángulo (Fig. 3.2). Cada punto de composición sobre la curva corresponde a una afinidad química igual a cero, es decir la velocidad de reacción también es cero.

La curva del equilibrio líquido líquido (curva binodal) en sistemas ternarios presenta diferentes comportamientos de acuerdo al tipo de miscibilidad entre los componentes. Sorenson et al. (1979b) muestran una clasificación y frecuencia con la que se presentan estos sistemas. Para ejemplificar de una manera sencilla se presenta el caso de sistemas con miscibilidad limitada y con un par parcialmente miscible.

Las Figs. 3.3 y 3.4 presentan dos ejemplos de sistemas reactivos ternarios donde la intersección del equilibrio químico y la curva binodal existe. La diferencia entre los diagramas está determinada por la posición de la única línea de reparto reactiva. El cambio

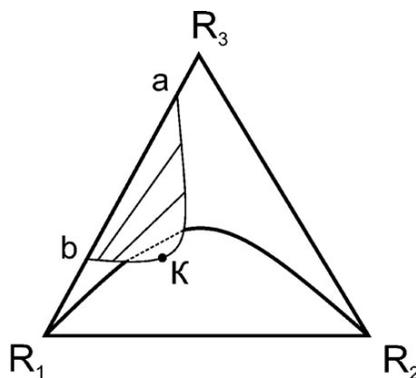


Figura 3.3: Diagrama del sistema reactivo ternario con intersección de las curvas del equilibrio químico y binodal: caso de única línea de reparto reactiva (línea punteada). Línea sólida: curva del equilibrio químico, curva ab: curva binodal, líneas rectas: líneas de reparto y K: punto crítico (Toikka y Toikka, 2009).

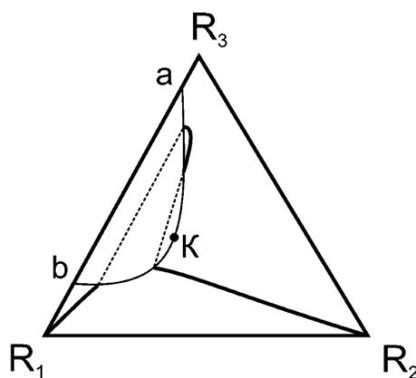


Figura 3.4: Diagrama del sistema reactivo ternario con intersección de las curvas del equilibrio químico y binodal: caso de dos únicas líneas de reparto reactivas (líneas punteadas). Línea sólida: curva del equilibrio químico, curva ab: curva binodal, líneas rectas: líneas de reparto y K: punto crítico (Toikka y Toikka, 2009).

en las condiciones externas (por ejemplo, temperatura) permite desplazar el equilibrio químico y transformar la curva binodal, por esta razón en la Fig. 3.4 se puede presentar dos únicas líneas de reparto reactivas. Dependiendo de la naturaleza fisicoquímica del sistema, estos cambios pueden generar comportamiento como el mostrado en la Fig. 3.5 donde la curva del equilibrio químico pasa a través del punto crítico del equilibrio líquido líquido (Toikka y Toikka, 2009).

3.1.3. Sistemas Cuaternarios

En los sistemas cuaternarios al igual que en los ternarios es importante considerar la variedad de posibles tipos de diagramas de equilibrio líquido líquido. En esta sección

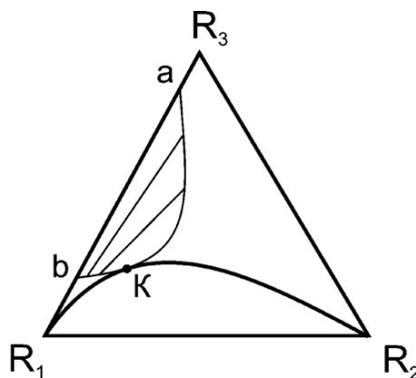


Figura 3.5: Diagrama del sistema reactivo ternario: la curva del equilibrio químico pasa a través del punto crítico. Línea sólida: curva del equilibrio químico, curva ab: curva binodal, líneas rectas: líneas de reparto y K: punto crítico (Toikka y Toikka, 2009).

sólo se hace referencia a un tipo de sistema cuaternario con solubilidad limitada y con un par de subsistemas binarios y dos subsistemas ternarios.

Uno de los sistemas cuaternarios reactivos más importante en la práctica son las reacciones de esterificación $\text{alcohol}(R_1) + \text{ácido}(R_2) \rightleftharpoons \text{agua}(R_3) + \text{éster}(R_4)$. Debido a la inmiscibilidad del *agua* con el *éster*, estos sistemas cuaternarios (*alcohol-ácido-agua-éster*) tienen un área de solubilidad limitada en el espacio de concentraciones del tetraedro.

En la Fig. 3.6 se presenta una superficie típica del equilibrio químico para la reacción de la síntesis del acetato de propilo a una $T=313.15$ K. En el tetraedro se presentan las composiciones de los sistemas con la reacción directa (esterificación) y la reacción indirecta (hidrólisis del éster). Las composiciones del equilibrio químico pertenece a la superficie dentro del tetraedro. De acuerdo a la reacción los cuatro subsistemas ternarios del sistema cuaternario están en estado de equilibrio no químico. Dos sistemas binarios ($R_1 - R_2$ y $R_3 - R_4$) están también en estado de equilibrio no químico, pero los otros cuatro subsistemas binarios ($R_1 - R_3$, $R_1 - R_4$, $R_2 - R_3$ y $R_2 - R_4$) son no reactivos. Estos cuatro subsistemas binarios deben ser considerados como la frontera de la superficie del equilibrio químico en el tetraedro (Toikka y Toikka, 2009).

La superficie de solubilidad (binodal) en el tetraedro de composiciones es presentado en la Fig. 3.7. La intersección de la superficie del equilibrio químico con la superficie del equilibrio de fases da el área de intersección del ELLR la cual es presentada en la Fig. 3.8. Por lo tanto esa región se encuentra en equilibrio simultáneo de reacción y de fase.

Las gráficas en 3D de las Figs. 3.6, 3.7 y 3.8 dan una descripción principalmente cualitativa del diagrama de fases. Los sistemas cuaternarios pueden ser representados

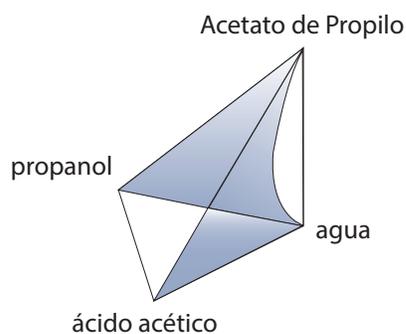


Figura 3.6: Superficie del equilibrio químico de la reacción de la síntesis del acetato de propilo (Toikka y Toikka, 2009).

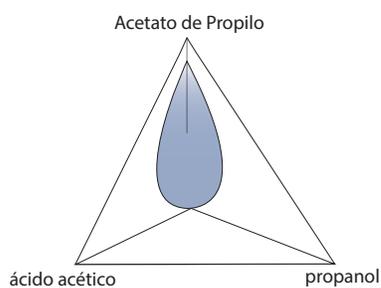


Figura 3.7: Superficie binodal del sistema ácido acético-n-propanol-agua-aceto de propilo a una $T=313.15\text{ K}$ (Toikka y Toikka, 2009).

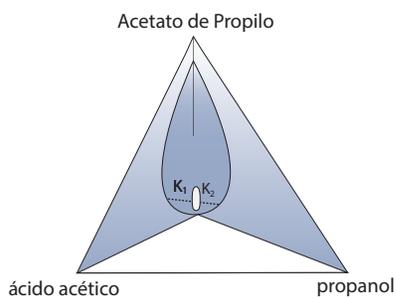


Figura 3.8: Área del equilibrio simultáneo para el sistema ácido acético-n-propanol-agua-acetato de propilo a $T=313.15\text{ K}$ (área blanca) (Toikka y Toikka, 2009).

en diagramas de 2D realizando algunas proyecciones y transformaciones en las composiciones, este tema es descrito en las siguientes secciones.

3.2. Representación de Sistemas Cuaternarios Reactivos

En la extracción reactiva es frecuente que se presente alguna de estas situaciones: a) la mezcla que contiene el soluto a separar está formada por más de dos sustancias, b) para conseguir una buena separación es preciso utilizar una mezcla de disolventes y c) la reacción química tiene diferentes componentes a los involucrados en la extracción (Olaya, 1996). Esto puede implicar sistemas de cuatro, cinco o más componentes. La representación gráfica de los datos del ELLR en sistemas más complejos que los cuaternarios es complicado. Sin embargo, en muchos de estos casos, es posible agrupar los componentes respecto a su tipo químico y considerar la mezcla compleja como formada por mezcla de grupos. En las siguientes secciones se mencionan algunas de las formas para representar el ELLR de sistemas cuaternarios y sobre los cuales se hace referencia en este trabajo.

3.2.1. Representación usando coordenadas en fracción mol

Los cuerpos geométricos que se toman como modelo para representar tanto el ELL como el ELLR de sistemas cuaternarios son: el tetraedro regular, el prisma triangular y el tetraedro trirrectángulo. La diferencia entre las representaciones de estos dos equilibrios se presenta en la forma del equilibrio. De acuerdo a la regla de la fase de Gibbs a T y P constante un sistema en ELL tiene $4(C)-2(F)=2$ grados de libertad, para estas condiciones la región es una superficie y para un sistema en ELLR se tiene un grado de libertad como se mostró en la Tabla 3.1 por lo que la región es representada por una curva. En la Fig. 3.9 se muestran las representaciones para el ELL, la más utilizada es la del tetraedro regular o equilátero.

En el tetraedro regular los cuatro componentes puros del sistema se sitúan en los vértices. Así, las aristas representan las seis posibles combinaciones binarias, las caras triangulares los cuatro ternarios y el interior del tetraedro la zona cuaternaria del sistema.

Los tres tipos más comunes de diagramas de fase líquido líquido que se presentan en sistemas cuaternarios son: Tipo I, II y III, con uno, dos y tres pares parcialmente miscibles, respectivamente. En la Fig. 3.10 se representa la superficie del ELL para los

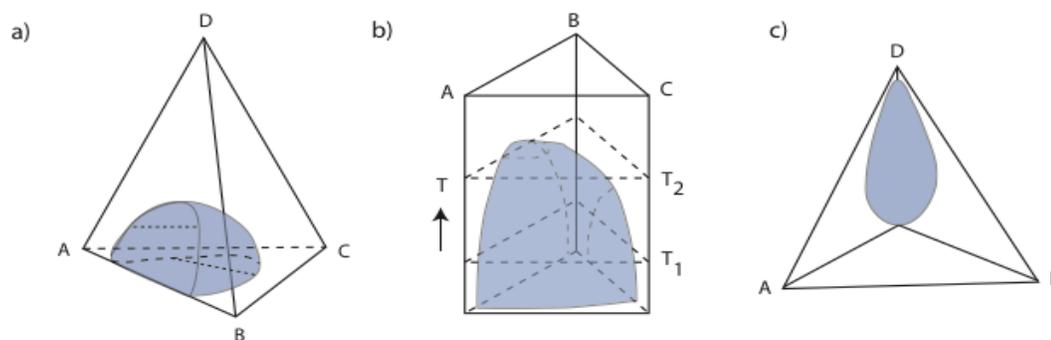


Figura 3.9: Cuerpos geométricos utilizados en la representación del equilibrio líquido-líquido. a) tetraedro regular, b) prisma triangular (adaptadas de Harjo et al. (2004)) y c) tetraedro trirrectángulo (Toikka y Toikka, 2009).

diferentes tipos de mezclas.

Si se considera que estos tipos de mezclas se combinan con la reacción $B + C \rightleftharpoons D$ (donde D sea parcialmente miscible con C para un tipo I, parcialmente miscible con A y C para un tipo II y parcialmente miscible con A, B y C para un tipo III). El ELLR estará dado por la intersección de las superficies del equilibrio de fases y del equilibrio químico. La región de intersección representa las composiciones donde el sistema se separa en dos fases, en el resto de las composiciones del espacio, el sistema estará en una sola fase con composiciones que caen en la superficie del equilibrio químico. Los diagramas de fases del ELLR a condiciones isotérmicas e isobáricas para cada uno de estos tipos se muestran en la Fig. 3.11 La curva apb representa la curva binodal reactiva y las líneas discontinuas las líneas de reparto reactivas (Samant y Ng, 1998a).

Identificar y tratar de conocer las composiciones que satisfacen ambos equilibrios no es fácil si se utilizan estos diagramas en coordenadas en fracción mol. Existen otros tipos de representaciones basados en cortes y proyecciones que simplifican más esta tarea.

3.2.2. Representación usando coordenadas transformadas

En coordenadas transformadas el diagrama de fases se puede graficar en dos dimensiones debido a la reducción del número de coordenadas independientes. El desarrollo completo de las coordenadas transformadas y sus aplicaciones a diagramas de fase vapor-líquido de sistemas reaccionantes fueron propuestos por Ung y Doherty (1995). En los sistemas de extracción reactiva las coordenadas transformadas han sido utilizadas por Samant y Ng (1998a).

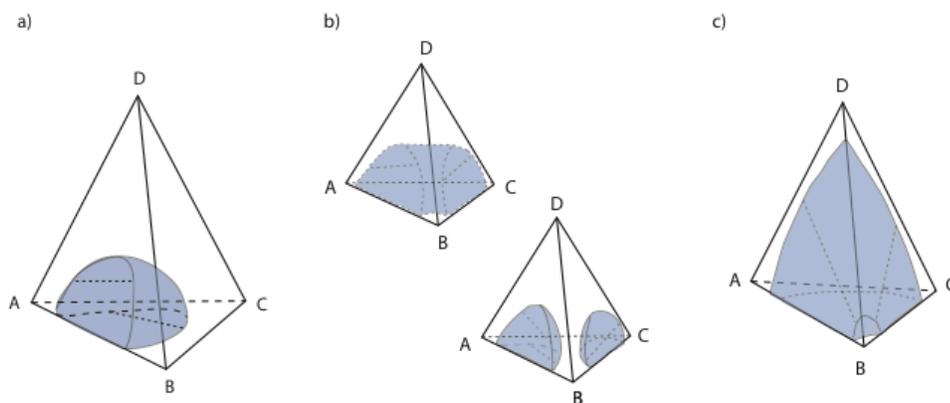


Figura 3.10: Tipos de mezclas cuaternarias. a) Tipo I formación de un par de líquidos parcialmente miscibles A-B y b) Tipo II formación de dos pares de líquidos parcialmente miscibles A-B, B-C, c) Tipo III formación de tres pares de líquidos parcialmente miscibles A-B, B-C y B-D (Harjo et al., 2004).

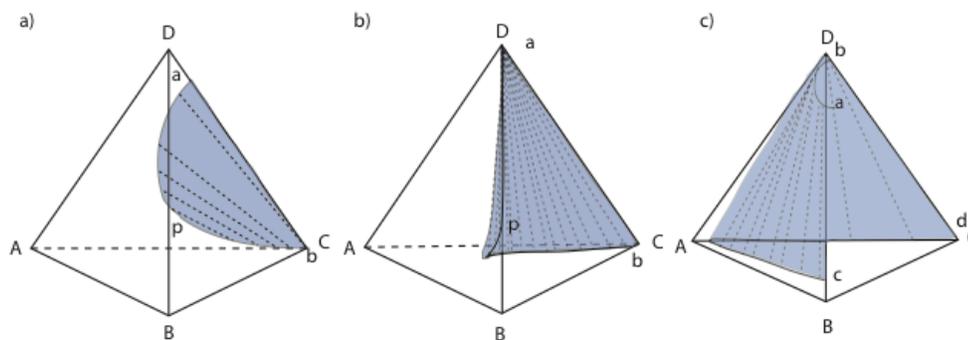


Figura 3.11: Diagramas de fases para el sistema cuaternario $B + C \rightleftharpoons D$ con A como inerte. a) Tipo I (par parcialmente miscibles D-C), b) Tipo II (dos pares de líquidos parcialmente miscibles D-A, D-C), c) Tipo III (tres pares de líquidos parcialmente miscibles D-A, D-B y D-C) (Samant y Ng, 1998a).

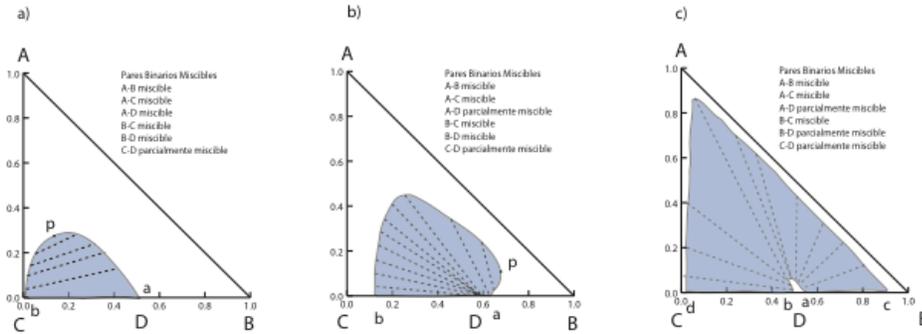


Figura 3.12: Diagramas de fases para el sistema cuaternario $B + C \rightleftharpoons D$ con A como inerte, en coordenadas transformadas. a) Tipo I (par parcialmente miscibles D-C), b) Tipo II (dos pares de líquidos parcialmente miscibles D-A, D-C), c) Tipo III (tres pares de líquidos parcialmente miscibles D-A, D-B y D-C) (Samant y Ng, 1998a).

Considerando el mismo sistema reactivo que en el punto anterior y usando el componente D como componente de referencia, las coordenadas transformadas quedan expresadas por: $X_A = \frac{x_A}{1+x_D}$, $X_B = \frac{x_B+x_D}{1+x_D}$ y $X_C = \frac{x_C+x_D}{1+x_D}$. Los diagramas de fases en coordenadas transformadas se muestran en la Fig. 3.12. Los vértices corresponden a los componentes puros A, B y C. El punto $X_A = 0$ y $X_B=0.5$ corresponde al componente puro D, así como también a una mezcla de equilibrio de B, C y D. La curva *apb* representa la curva binodal reactiva y las líneas punteadas dentro de la curva binodal reactiva representan a las líneas de reparto. En la Fig. 3.12c, la curva binodal reactiva se encuentra formada por las curvas *ab* y *cd*.

3.2.3. Representación usando proyecciones y cortes

Los sistemas con alta dimensionalidad se pueden visualizar mediante proyecciones y cortes. Con estas representaciones la dimensión se reduce en uno, para disminuir la dimensionalidad en más de uno hay que realizar otra proyección que puede ser del mismo tipo o diferente y puede ser desarrollada secuencialmente o en cualquier combinación. Así mismo, para tener una información más completa del comportamiento del equilibrio es necesario examinar más de una proyección o corte. Entre las proyecciones mas utilizadas se encuentran las siguientes:

- a) *Proyección de Jänecke o de normalización.* Esta definida por la selección de un componente de referencia de la cual emanan los rayos de proyección (Fig. 3.13a). El efecto total es la normalización de la composición con respecto al componentes de referencia. Esta proyección es adecuada para eliminar componentes que se esperan

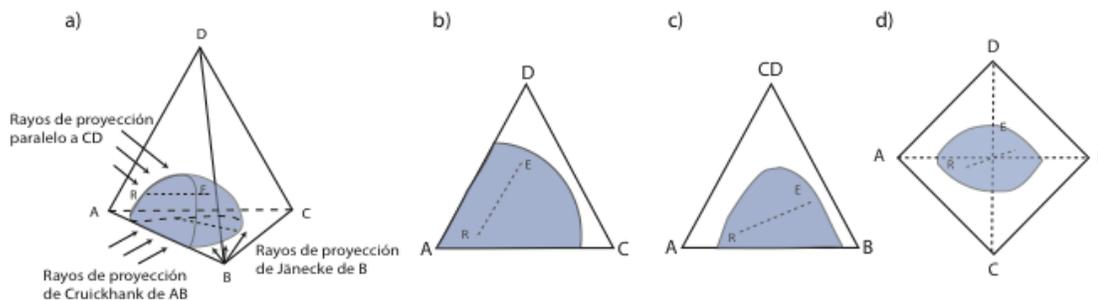


Figura 3.13: Diferentes proyecciones para el ELL. a) Rayos de las proyecciones de Jänecke, de agrupamiento y de Cruickshank para un diagrama con un par parcialmente miscible, b) Proyección Jänecke de B c) Proyección del agrupamiento CD, d) Proyección de Cruickshank de AB (Harjo et al., 2004).

que no afecten al ELL, tal como impurezas menores e inertes o para obtener una proyección libre de solvente (Fig. 3.13b).

- b) *Proyección de agrupamiento o en paralelo.* Los rayos de proyección son paralelos a la arista que conecta a dos componentes de referencia, que aparecen agrupados en la proyección (Fig. 3.13a). Esta proyección es útil para agrupar dos o más componentes, los cuales necesitan ser representados en la proyección aunque sus composiciones individuales no son tan importantes (Fig. 3.13c).
- c) *Proyección de Cruickshank.* En esta proyección se escoge la dirección de los rayos de proyección de acuerdo a la necesidad especial. El tetraedro es proyectado sobre un plano paralelo a dos ejes que no se intersectan (Fig. 3.13a). La proyección aparece como un cuadrado con los componente de los ejes que no se intersectan como diagonales. La proyección de Cruickshank es utilizada para visualizar el comportamiento del ELL de sistemas cuaternarios del tipo I (Fig. 3.13d).

El uso de cortes es útil para determinar superficies, como es el caso de la curva binodal. Para obtener la superficie de solubilidad de un sistema cuaternario se trazan planos al tetraedro para que intersecten la superficie. El corte trazado tiene una representación análoga a los sistemas ternarios. En la Fig. 3.14 se muestran los cortes seccionales a mezclas del tipo I y II.

3.3. Equilibrio Termodinámico

El equilibrio simultáneo reacción-extracción se puede delinear mediante las superficies de equilibrio químico y de equilibrio de fases. Rivera y Cardona (2004) recomiendan

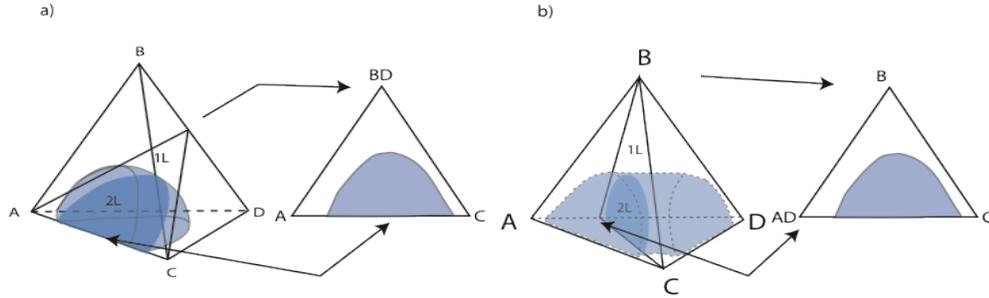


Figura 3.14: Reduciendo la dimensionalidad, cortes seccionales de la superficie de solubilidad. b) superficie de solubilidad del tipo I y b) superficie de solubilidad del tipo II (Olaya, 1996).

determinarlas en forma preliminar de manera independiente. En esta sección primero se describen en forma separada y luego se explica el equilibrio en forma simultánea.

3.3.1. Equilibrio Líquido Líquido

El estudio del equilibrio líquido-líquido de un sistema implica la determinación de:

- curvas binodales para sistemas ternarios o superficies de solubilidad para sistemas cuaternarios. Los puntos que integran dichas curvas o superficies representan composiciones en equilibrio.
- líneas de reparto en las zonas heterogéneas. Los extremos de estas líneas conectan las composiciones de las fases en equilibrio, y se sitúan sobre las curvas binodales o superficies de solubilidad, según sea el caso.

El equilibrio entre fases se puede resolver mediante dos principales enfoques: el método K, que resulta de la solución de las ecuaciones del balance de materia en forma conjunta con las ecuaciones del equilibrio de las fases líquidas y el método de minimización de la energía de Gibbs (Iglesias-Silva et al., 2003).

3.3.1.1. Método K

A temperatura T y presión P constante, un sistema cerrado heterogéneo que contiene F fases y C componentes se encuentra en equilibrio cuando se satisface la siguiente condición:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^F \quad (3.4)$$

Donde μ_i^p es el potencial químico del componente en la fase F .

Para dos fases líquidas (I y II) la Ec. (3.4) puede escribirse como:

$$a_i^I = a_i^{II} \quad (3.5)$$

o

$$\gamma_i^I x_i^I = \gamma_i^{II} x_i^{II} \quad (3.6)$$

Donde a_i^F , γ_i^F , x_i^F son la actividad, el coeficiente de actividad y la fracción molar del componente i en la fase F , respectivamente. La Ec. (3.6) puede escribirse como

$$K_i = \frac{x_i^{II}}{x_i^I} = \frac{\gamma_i^I}{\gamma_i^{II}}, \quad (3.7)$$

donde K_i es la constante del equilibrio de fases para el componente i .

Para la determinación de las composiciones de las fases líquidas en equilibrio de una mezcla multicomponente heterogénea M, se debe resolver las ecuaciones del balance de masa de un separador instantáneo en forma conjunta con las condiciones de equilibrio, Ec. (3.5).

El método K puede presentar problemas de convergencia si el vector de los valores iniciales de las fases conjugadas no se encuentra cercana a la solución o puede converger con valores de equilibrio falsos debido a las múltiples soluciones que pueden existir y que satisfacen la igualdad del potencial químico. Diversos autores han desarrollado estrategias de convergencia para evitar esta situación (Barragán y Bazúa, 1996; Mueses y Machuca, 2010; Olaya et al., 2007).

Los coeficientes de actividad se pueden determinar mediante los modelos termodinámicos. Los modelos NRTL y UNIQUAC presentan un buen balance entre sencillez y predicción, y además han sido probados en muchos sistemas mostrando un buen desempeño y fiabilidad (Rivera et al., 2007). Una descripción de estos modelos es dada por Walas (1985) y Prausnitz et al. (2000).

3.3.1.2. Método Minimización de la Energía de Gibbs

El problema de las dos fases líquidas en equilibrio y de los C componentes se puede interpretar geoméricamente mediante la representación de la energía de Gibbs de mezclado (adimensional) contra el espacio de composición, como se muestra en la Fig. 3.15. En esta Figura se representa un sistema binario pero aplica para los sistemas con más de dos componentes considerando los tipos de comportamiento que se presenten. En este contexto, la solución requiere determinar la línea (plano tangente o hiperplano) a la curva (superficie o hipersuperficie) en dos puntos de composiciones sin intersecciones

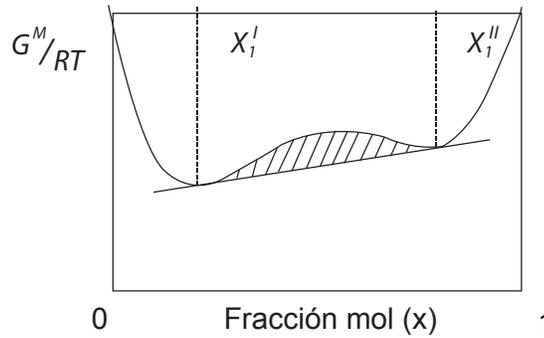


Figura 3.15: Energía de Gibbs de mezclado para un sistema binario (Olaya et al., 2007).

con las curvas (superficies o hipersuperficies). Esta condición asegura un mínimo global para la solución del equilibrio líquido-líquido.

Los principales algoritmos que se han propuesto para resolver el equilibrio líquido líquido mediante el método de la minimización de la energía de Gibbs son: El método de línea/plano tangente, el método del área máxima y el método de igualdad de áreas (Iglesias-Silva et al., 2003).

3.3.2. Equilibrio Químico

En el equilibrio químico, para una mezcla de C componentes y R reacciones, se debe cumplir la condición de

$$\sum_{i=1}^C \nu_{i,j} \mu_i = 0 \quad \text{para } j = 1, 2, \dots, R \quad (3.8)$$

Donde:

μ_i es el potencial químico de la especie i

$\nu_{i,j}$ es el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción j . Por convención, $\nu_i < 0$ para reactantes, $\nu_i > 0$ para productos y $\nu_i = 0$ si el componente i no participa en la reacción, por ejemplo: componentes inertes o solventes.

La condición expresada en la Ec. (3.8) también se puede representar como:

$$K_{eq} = \prod_{i=1}^C a_i^{\nu_i} \quad (3.9)$$

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (3.10)$$

$$K_{eq} = \prod_{i=1}^C \gamma_i x_i^{\nu_i} \quad (3.11)$$

Donde:

K_{eq} es la constante de equilibrio de la reacción y a_i es la actividad. Esta ecuación de equilibrio se puede expresar en la siguiente forma, que resulta más conveniente, presentando ventajas numéricas para valores de la K_{eq} grandes y pequeños evitando de esta forma la división entre cero.

$$\left(\frac{K_{eq}}{K_{eq} + 1} \right) \prod_{i=1}^{nR} (\gamma_i x_i)^{-\nu_i} - \left(\frac{1}{K_{eq} + 1} \right) \prod_{i=1}^{nP} (\gamma_i x_i)^{\nu_i} = 0 \quad (3.12)$$

Donde nR es el número de reactantes y nP es el número de productos.

3.3.3. Equilibrio Líquido Líquido Reactivo

El ELLR se define para sistemas en los cuáles se presenta reacción química e inmiscibilidad de fases. En este estado del sistema las dos fases líquidas se encuentran tanto en el subespacio de equilibrio químico como en el de equilibrio líquido líquido (Rivera y Cardona, 2004). Al igual que el equilibrio de fases, el equilibrio ELLR puede clasificarse como métodos que resuelven ecuaciones de flash reactivo (Bonilla et al., 2008; Rivera et al., 2007) o métodos enfocados a la minimización de energía de Gibbs (Iglesias-Silva et al., 2006).

En el ELLR es factible reducir el problema de dimensionalidad y favorecer el desarrollo numérico de estos algoritmos usando la técnica de variables transformadas (Samant y Ng, 1998a). Esta técnica se ha aplicado a los dos métodos de solución del ELLR.

3.4. Estrategia propuesta para la determinación y representación de los equilibrios termodinámicos

La máxima integración y funcionalidad de un proceso extracción-reacción se puede lograr con la integración de la reacción y separación en un solo equipo. Para determinar si esto es posible, en la parte inicial del diseño, se requiere hacer un análisis termodinámico del equilibrio físico y del equilibrio químico. Rivera y Cardona (2004) recomiendan que los equilibrios se determinen en forma preliminar y de manera independiente.

En esta sección se propone un esquema para la determinación del a) equilibrio de fases líquido líquido, b) equilibrio químico y c) equilibrio simultáneo (líquido líquido-reacción), los cuales permitirán analizar la factibilidad del proceso. El esquema consta de una parte cualitativa (para deducir el tipo de comportamiento del sistema reactivo) y una parte cuantitativa (para determinar las composiciones de las mezclas globales de los equilibrios LL y LLR). El esquema presentado puede ser utilizado para la obtención de datos de equilibrio tanto experimentales como teóricos. La reacción de esterificación del sistema ácido acético-butanol-acetato de butilo-agua, a una $T=293.15$ K y $P=1$ atm fue utilizada para ejemplificar el esquema propuesto.

3.4.1. Esquema general para la determinación de los equilibrios termodinámicos en sistemas cuaternarios.

Basado en las descripciones de las secciones anteriores se planteó un esquema que permita determinar en una forma más sistematizada el bosquejo de las superficies de los equilibrios y la determinación de las mezclas globales para el cálculo de los equilibrios.

3.4.1.1. Determinación cualitativa

La deducción de la forma general que presenta el diagrama de equilibrio se deduce del comportamiento de los cuatro equilibrios ternarios que incluye el sistema cuaternario. En el equilibrio líquido líquido es necesario determinar las miscibilidades mutuas entre los pares binarios. Posteriormente, se realiza una distribución de los componentes como se muestra en la Fig. 3.16 y sobre cada sistema ternario se representan las solubilidades de cada uno de los cuatro sistemas ternarios. Para el bosquejo de la superficie en el tetraedro, se dobla a lo largo de los bordes del triángulo interior y se unen los tres vértices del triángulo exterior formado por los sistemas ternarios de tal forma que las curvas trazadas en cada sistema ternario den una representación aproximada del mismo (Walas, 1985). Para el equilibrio químico la representación se hace de igual forma sólo que en este caso se requiere determinar si los sistemas binarios son reaccionantes o no.

3.4.1.2. Determinación cuantitativa

En esta determinación es necesario conocer los algoritmo de cálculo para los equilibrios (físico, químico y simultáneo) y el modelo termodinámico que reproduce los datos experimentales de forma adecuada con sus respectivos parámetros para el cálculo de los coeficientes de actividad.

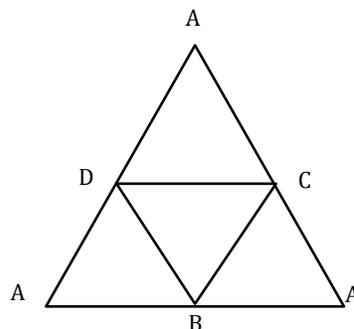


Figura 3.16: Integración y distribución de los cuatro sistemas ternarios que forman el tetraedro regular (Walas, 1985).

Para el equilibrio líquido líquido se toma como referencia las composiciones del límite de miscibilidad de los sistemas binarios y el punto crítico de los sistemas ternarios. Una aproximación cuando no se tiene el punto crítico se puede realizar tomando la línea de reparto con más alta composición del soluto en los sistemas ternarios, lo cual implica la reproducción incompleta de la superficie de solubilidad. Dentro del rango de miscibilidad se traza una malla en el tetraedro para determinar las composiciones de la mezcla global. Posteriormente, para cada punto de la malla se calcula el equilibrio líquido líquido del sistema cuaternario.

En el equilibrio químico y en el equilibrio líquido líquido reactivo, además del modelo termodinámico se requiere del valor de la constante de equilibrio K_{eq} . Los cálculos de la superficie para el equilibrio químico y la curva para el equilibrio líquido líquido reactivo se realizan mediante cortes al tetraedro considerando constante la relación de composición de los productos de la reacción. Cada corte seccional sólo reproduce una parte de la superficie por lo que se requiere realizar varios cortes para cubrir la superficie o la curva en forma completa.

Las composiciones calculadas se encuentran en coordenadas triangulares, para su representación gráfica en el tetraedro es necesario transformarla a coordenadas rectangulares, en el apéndice A se describen las coordenadas de los vértices del tetraedro utilizados para la transformación.

3.4.2. Caso de aplicación: Esterificación del Acetato de Butilo

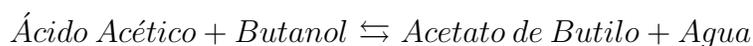
La esterificación del ácido acético con butanol se utilizó como caso para ejemplificar el esquema de la determinación de los equilibrios termodinámicos. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:

Tabla 3.3: Clasificación de los sistemas binarios

Componente 1	Componente 2	Característica 3
Ácido Acético	Butanol	Miscible
Ácido Acético	Acetato de Butilo	Miscible
Butanol	Acetato de Butilo	Miscible
Butanol	Agua	Inmiscible
Acetato de Butilo	Agua	Ligeramente soluble

Tabla 3.4: Clasificación de los sistemas ternarios de acuerdo a su solubilidad

Componente 1	Componente 2	Componente 3	Tipo de mezcla
Ácido Acético	Agua	Acetato de Butilo	I
Ácido Acético	Agua	Butanol	I
Ácido Acético	Butanol	Acetato de Butilo	No presenta
Butanol	Agua	Acetato de Butilo	II



El butanol es considerado como solvente debido a que presenta la característica de ser parcialmente miscible con agua y extraer al acetato de butilo de la fase acuosa. Esta característica permite que el proceso de extracción reactiva sea de tipo autoinducido. La no idealidad de las fases se determinó mediante el modelo NRTL y UNIQUAC, empleando los parámetros reportados por Rivera y Cardona (2004) y (Minotti et al., 1998) y se verificaron con los reportados por Aspen Plus. Una descripción más detallada de este sistema reactivo y los datos de los parámetros termodinámicos se presentan en el Apéndice A.

3.4.2.1. Diagramas del Equilibrio de Fases. Cualitativo y Cuantitativo

El comportamiento de la mezcla cuaternaria se determinó mediante la solubilidad que presentan los sistemas binarios (Tabla 3.3). En la Tabla 3.4 se presentan los tipos de mezcla que se forman para cada sistema ternario. De esta Tabla se determina que el sistema presenta dos comportamientos ternarios del tipo I (un par parcialmente miscible) y uno del tipo II (dos pares parcialmente miscible) por lo que se infirió que la mezcla cuaternaria puede presentar un comportamiento del Tipo II.

El bosquejo del comportamiento se realizó representando en forma cualitativa las curvas binodales de los sistemas ternarios sobre las cuatro caras laterales del tetraedro regular (Fig. 3.17a).

La deducción del tipo de mezcla que se puede formar se visualizó uniendo los vértices

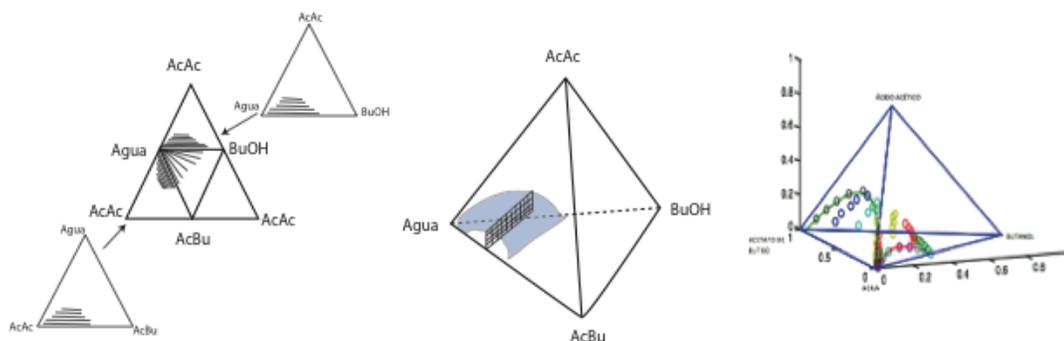


Figura 3.17: Esquema de la superficie del equilibrio físico, tomando como referencia el comportamiento de la curva de las combinaciones ternarias.

Tabla 3.5: Características de los sistemas binarios

Componente 1	Componente 2	Características
Ácido Acético	Butanol	No equilibrio químico
Ácido Acético	Agua	No reactivos
Ácido Acético	Acetato de Butilo	No reactivos
Agua	Acetato de Butilo	No equilibrio químico
Butanol	Agua	No reactivos
Butanol	Acetato de Butilo	No reactivos

del triángulo externo, tomando como base del tetraedro el sistema ternario ubicado en el centro (Fig. 3.17a). La malla de composiciones se realizó utilizando las líneas de reparto inferiores y superiores de los sistemas binarios. Para cada una de las composiciones formada por los nodos de la malla (mezclas globales) se determinaron las líneas de reparto del sistema cuaternario. La distribución de los componentes, el bosquejo de la superficie del equilibrio físico y la superficie calculada para el sistema cuaternario se muestra en la Fig. 3.17. El cálculo se realizó utilizando el método K acoplado con el método de convergencia propuesto por Barragán y Bazúa (1996). Para este cálculo se utilizaron 25 nodos de la malla.

3.4.2.2. Diagramas del Equilibrio Químico. Cualitativo y Cuantitativo

El bosquejo del equilibrio químico se determinó clasificando los sistemas binarios (de los lados del triángulo) en reaccionantes o no reaccionantes. La Tabla 3.5 muestra las características de los pares binarios que se forman en el sistema cuaternario.

Los cuatro diagramas ternarios se acoplaron formando un diagrama del triángulo equilátero (Fig. 3.18a). De igual forma que en el equilibrio físico, el bosquejo del com-

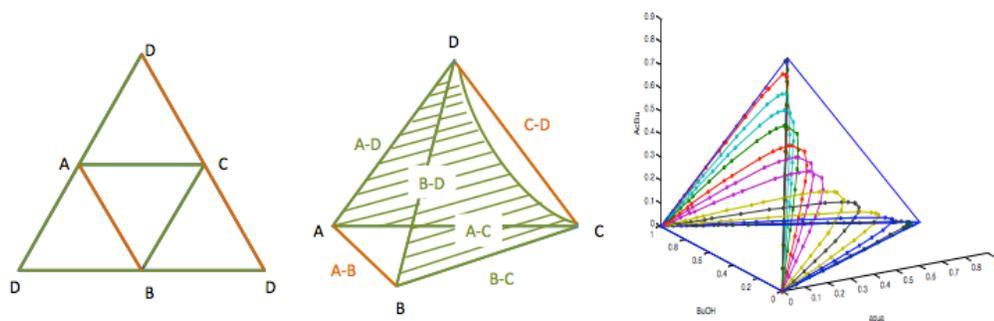


Figura 3.18: Superficie del equilibrio químico del sistema cuaternario acetato de butilo-butanol-agua-acetato de butilo. a) Distribución de los componentes, b) Bosquejo del equilibrio químico y c) Superficie calculada.

portamiento del equilibrio químico se visualizó tomando como base el triángulo interior y uniendo los vértices del triángulo externo, en la Fig. 3.18b se presenta el bosquejo esperado para la reacción de esterificación del acetato de butilo. Para el equilibrio químico la superficie se obtuvo realizando cortes al tetraedro. Para cada curva, se mantuvo constante la relación de la composición de los componentes del producto de la reacción, la superficie calculada se presenta en la Fig. 3.18c. En el cálculo de esta representación se realizaron 12 cortes donde cada corte estuvo formado por 20 composiciones.

3.4.2.3. Diagramas del Equilibrio Simultáneo. Cualitativo y Cuantitativo

La intersección de la superficie del equilibrio físico y químico determinan el equilibrio simultáneo, de forma preliminar se pueden sobreponer los dos diagramas de equilibrio (físico y químico) y visualizar si hay intersección entre los dos equilibrios. En la Fig. 3.19 se muestran diversas proyecciones de los tres equilibrios termodinámicos. En esta Figura se puede apreciar que el equilibrio químico ocupa una gran parte del espacio de composiciones del tetraedro, en el equilibrio líquido líquido el espacio es más reducido que el del equilibrio químico pero un poco más grande que el de equilibrio simultáneo. El equilibrio simultáneo se calculó mediante el algoritmo de Samant y Ng (1998b), determinando las composiciones globales mediante la delimitación de las composiciones dada por la intersección de los dos equilibrios. En la Fig. 3.20 se muestran diferentes perspectivas para el equilibrio simultáneo, para la representación de esta curva se utilizaron 25 puntos de la mezcla global.

En la Fig. 3.21 se presenta el esquema general contemplando la parte cuantitativa y cualitativa de las superficies.

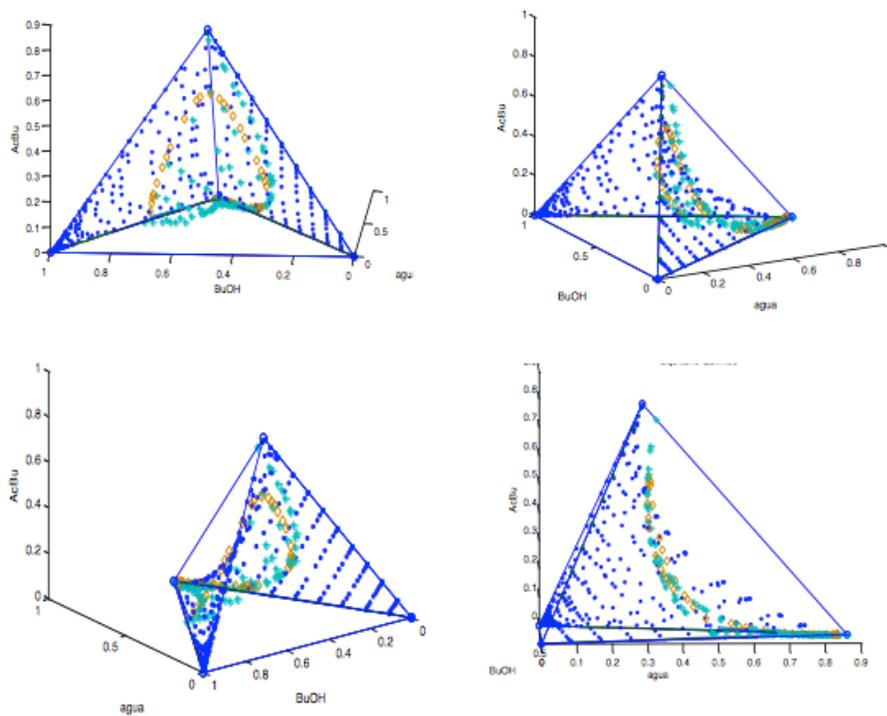


Figura 3.19: Perspectivas de los Equilibrios Líquido-Líquido (puntos azules), Equilibrio Químico (diamantes naranjas) y Equilibrio Líquido Líquido Reactivo (asteriscos verdes).

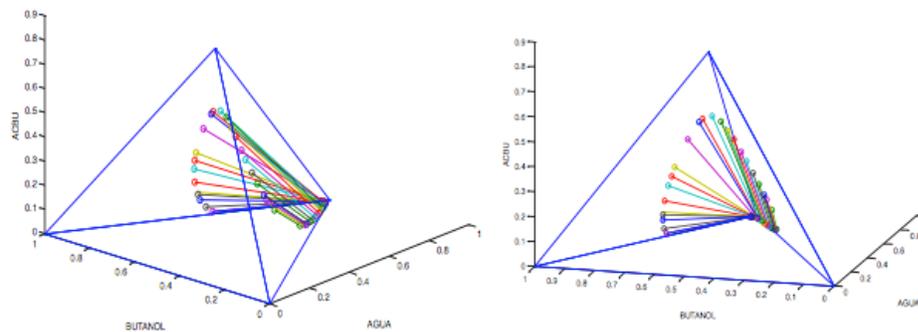


Figura 3.20: Dos perspectivas diferentes del Equilibrio Líquido Líquido Reactivo para el Acetato de Butilo.

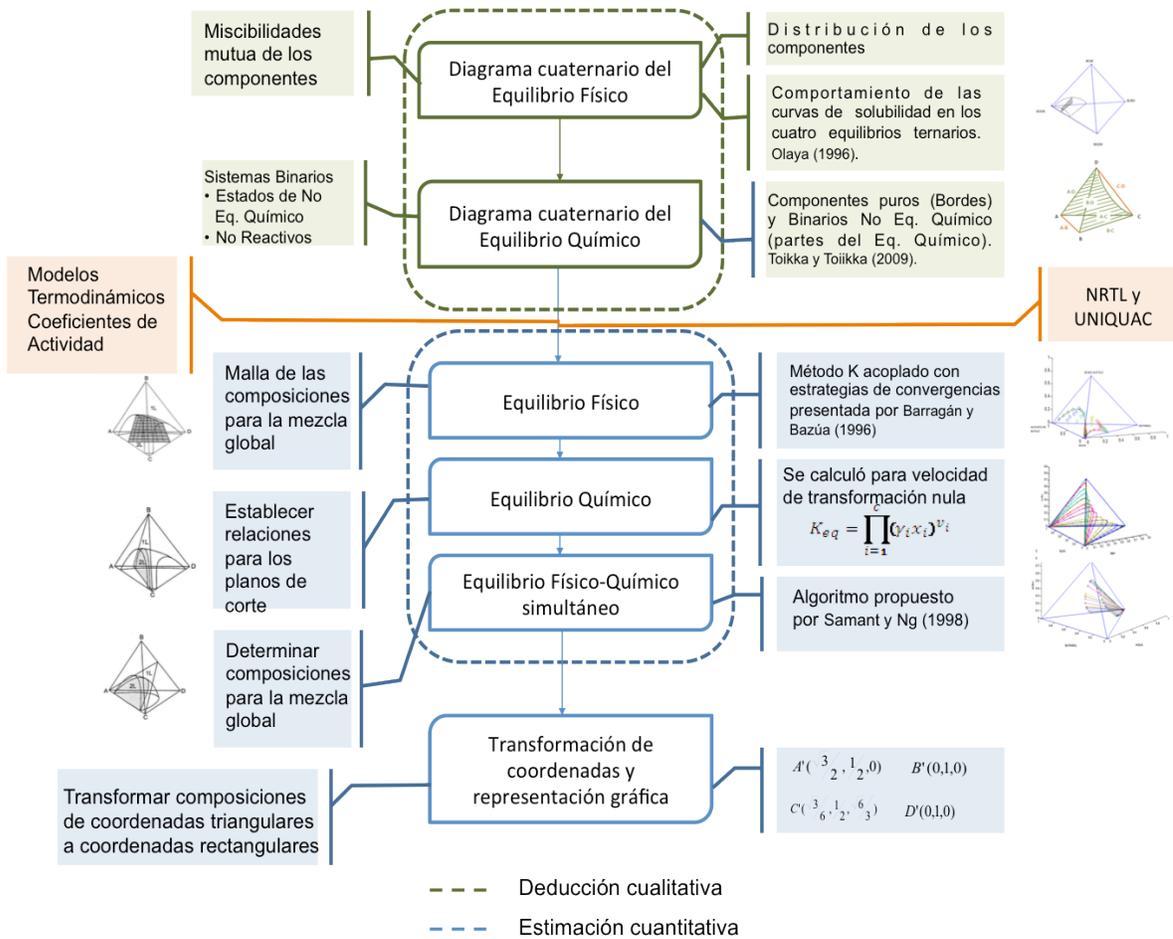


Figura 3.21: Esquema para la determinación cualitativa y cuantitativa de los equilibrios termodinámicos.

El cuadro con líneas verdes discontinuas presenta la parte cualitativa que permite visualizar el bosquejo de la superficie que se forma, en los cuadros verdes del lado derecho del diagrama se presentan las características que se deben de conocer del sistema en estudio y del lado izquierdo del diagrama se presentan las acciones que se deben realizar para determinar el bosquejo. Los cuadros amarillos indican los modelos termodinámicos usado para evaluar los coeficientes de actividad involucrados en los cálculos de los equilibrios. La sección en color azul indica la parte cuantitativa, los cuadros azules del lado derecho del esquema presentan las estrategias para determinar las composiciones globales de la mezcla, éstas permitirán conocer las composiciones en equilibrio simultáneo y los cuadros del lado izquierdo del esquema presentan los métodos de cálculo que permiten la determinación cuantitativa de cada equilibrio termodinámico.

Capítulo 4

Métodos para Análisis y Diseño de la Extracción Reactiva

En este capítulo se presenta una visión general de la metodologías de diseño actuales aplicados a los sistemas de extracción reacción. Se describen y se presentan en forma clasificada los métodos para el análisis, síntesis y diseño que se han desarrollado hasta este momento. Se han clasificado en dos categorías: gráficos y numéricos y se presta especial atención a los siguientes puntos: descripción del método, suposiciones, ventajas y limitaciones.

4.1. Métodos Gráficos

Los métodos gráficos son llamados así porque las determinaciones y cálculos están basados en la información gráfica. Esta información, generalmente es generada usando modelos. Estas aproximaciones se pueden realizar en el espacio de concentraciones de fracción mol o de coordenadas transformadas.

4.1.1. Método McCabe-Thiele

Descripción del Método: El método de diseño McCabe-Thiele es diferente al utilizado en las separaciones sin reacción. Para el caso de reacciones en equilibrio este método se representa en un diagrama con cuatro cuadrantes en escala logarítmica (cuadrante McCabe-Thiele, cuadrante de carga, cuadrante auxiliar y cuadrante de agua) cada cuadrante representa una carga iónica. El método determina mediante un proceso iterativo el número de etapas y la cantidad de agente de extracción (solvente) (Machhammer, 1994).

Suposiciones: considera un sistema en cascada formado por un mezclador-sedimentador que está en equilibrio químico y de fases simultáneo.

Ventajas: a) permite una visualización de los cálculos etapa a etapa b) es una herramienta valiosa para un análisis inicial c) permite reconocer la esencia del problema de separación de inmediato.

Limitaciones: a) únicamente se ha aplicado a la extracción de sales de metal que involucra reacciones reversibles en equilibrio con intercambio iónico y en soluciones diluidas. b) está limitado por su naturaleza gráfica a sistemas con pocos componentes

4.1.2. Método Análisis de la Estática

Descripción del Método. Es un método basado en el análisis de estados estables para generar trayectorias tentativas del proceso. El objetivo del método es que a partir de las representaciones del equilibrio líquido líquido reactivo se generen diagramas de flujo que permitan identificar si se alcanzan o no los propósitos del proceso, como pueden ser: el aumento de rendimiento, selectividad o facilidad de la separación. El método usa como parámetros de operación la relación (D/F) y el grado de avance de la reacción (ξ) (Gutiérrez, 2008).

Suposiciones: está basado en el alcance del equilibrio termodinámico, considera que las composiciones de las fases separadas se encuentran en equilibrio químico y físico simultáneo.

Ventajas: a) es un método útil para análisis de factibilidad del proceso, b) requiere de pocos datos iniciales como los parámetros del equilibrio de fases, equilibrio químico y estequiometría de la reacción c) proporciona información sobre la configuración del proceso.

Limitaciones: a) sólo está desarrollada la parte inicial del método, b) restringido para reacciones reversibles en equilibrio y c) es un método cualitativo que utiliza las representaciones en el tetraedro para indicar la trayectoria que puede seguir el proceso en arreglo de cascada en contracorriente.

4.1.3. Método para Síntesis del Proceso

Descripción del Método. Es un método que permite sintetizar diagramas de flujo de procesos que aprovechen más plenamente el beneficio potencial de los sistemas reactivos. El método está basado en el análisis termodinámico de equilibrio. El método usa como herramienta visual los diagramas de fase en el espacio de coordenadas transformadas e identifica las variables de diseño usando un análisis de grados de libertad

(Samant y Ng, 1998a).

Suposiciones: a) el método está basado en el análisis del equilibrio termodinámico de sistemas reactivos multicomponentes en presencia de dos fases líquidas.

Ventajas: a) identifica las características claves de los diagramas de fases para que se alcance el objetivo deseado del proceso, b) se puede usar para seleccionar solventes con propiedades deseables c) también puede ser utilizado para determinar los datos necesarios y la región del espacio de composición donde se deben centrar los esfuerzos experimentales d) puede ser usado en reacciones simples, o múltiples en serie o en paralelo.

Limitaciones: a) el método está limitado para sistemas que no incluyen la cinética de la reacción ni la transferencia de masa, b) solo presenta caso de sistemas con reacciones hipotéticas b) al usar coordenadas transformadas el análisis está limitado para sistemas que cumplan con la restricción de $C - R = 3$.

4.2. Métodos Numéricos

Los métodos de diseños numéricos están basados en la solución matemática de los modelos del proceso que describen como ocurre éste en cuanto a espacio o a tiempo. En ocasiones se dispone de ecuaciones que describen directamente el problema de estudio (método riguroso), mientras que en otras es necesario recurrir a modelos aproximados para describir los fenómenos que intervienen (métodos cortos o aproximados). En cualquier caso, y aún cuando se disponga de ecuaciones que describan con un elevado grado de aproximación dichos fenómenos, su resolución detallada puede llegar a ser extraordinariamente complicada, y en estos casos resulta necesario introducir modelos aproximados que permiten resolver numéricamente el problema.

4.2.1. Método para Simular un Proceso de Reacción-Extracción en Contracorriente y Multietapas

Descripción del Método. Es un algoritmo para la simulación de un proceso multietapa a contracorriente del proceso acoplado de reacción-extracción. Es un algoritmo de etapa a etapa que requiere especificar variables iniciales de diseño como es el número de etapas y el perfil de valores iniciales. El algoritmo permite investigar los efectos de la alimentación, el número de etapas en el rendimiento y la pureza del producto (Chen et al., 2004).

Suposiciones: a) el equilibrio de la reacción y el equilibrio líquido líquido es al-

canzado en cada etapa (considerada como la combinación de un mezclador con un sedimentador), b) la constante de equilibrio está dada a la temperatura de la reacción y c) el tiempo de residencia es el suficiente para permitir la formación de las dos fases en cada etapa.

Ventajas: permite analizar el rendimiento y la pureza.

Limitaciones: sólo presentan la aplicación para la esterificación del ácido oleico con metanol catalizado por una resina de intercambio catiónico, para el cual el algoritmo propuesto presenta buena convergencia.

4.2.2. Método de Diseño para la Simultánea Extracción Líquido Líquido y Reacción

Descripción del Método. Método para el diseño en cascadas de la extracción líquido-reacción que operan en flujos a contracorriente y en paralelo. El método permite evaluar alternativas del proceso ser usado en el diseño conceptual. Los perfiles de composición son determinados resolviendo las ecuaciones del modelo en cascada, los holdups de las fases reactivas se analizan en función de la conversión del reactante, el número de reactores-extractores y el flujo del solvente. El diseño en cascada en flujo paralelo es resuelto mediante un problema de valor inicial y el diseño en contracorriente requiere de una técnica iterativa para determinar un perfil factible (Minotti et al., 1998).

Suposiciones: a) la reacción ocurre en una sola fase, b) las dos corrientes de salidas de cada reactor-extractor están en equilibrio de fases y c) cada reactor-extractor están a T y P constante.

Ventajas: a) método para evaluar alternativas del proceso y usados en el diseño conceptual, b) es aplicable a casos donde la transferencia de masa en la interfase es significativamente más rápida que la velocidad de la reacción química c) puede ser aplicado a cualquier número de componentes y de reacciones.

Limitaciones: hay que proporcionar valores dentro de los límites de la relación (D/F) para encontrar perfiles de cascadas factibles.

4.2.3. Método de Diseño Multietapas para Procesos de Reacción Extractiva

Descripción del Método. Método de diseño basado en las propiedades geométricas de las superficies del equilibrio de fases y de reacción. Usa coordenadas transformadas para una mejor visualización del proceso. Una característica importante de este

procedimiento es el análisis de las propiedades geométricas del sistema en cascada. El análisis se realiza mediante un rastreo de los puntos fijos del perfil en cascada usando un método de continuación que determina la ventana de operación. El rastreo de los puntos fijos no requiere del cálculo etapa a etapa. Una vez que la ventana de operación se determina se pueden calcular las etapas de equilibrio y el comportamiento del desarrollo del proceso (Samant y Ng, 1998b).

Suposiciones. La cascada opera a P y T constante. Las fases líquidas que salen de cada etapa están en equilibrio de fase y de reacción.

Ventajas: a) identifica variables de diseño claves b) determina la ventana de operación que garantiza perfiles factibles para el proceso. c) permite en una forma rápida determinar la factibilidad del proceso y evaluar diagramas de flujos de proceso ajustando los grados de libertad.

Limitaciones: está restringido a sistemas limitados por el equilibrio.

4.2.4. Modelo Genérico para el Estudio de la Cinética Química y de la Transferencia de Masa en Procesos de Reacción Extractiva

Descripción del Método. Es un modelo para analizar las características esenciales de la no idealidad y la transferencia de masa. El desarrollo de los extractores reactivos es parametrizado por el número de Damköhler. Los efectos de la cinética y de la transferencia de masa son descritos en términos de las matrices del número de Damköhler para la reacción y la transferencia de masa, respectivamente (Samant y Ng, 1998c).

Suposiciones: a) las ecuaciones del modelo son desarrollados para una celda agitada que representa el reactor extractivo en etapa simple, b) las fases del extracto y del refinado están perfectamente mezcladas excepto en las películas delgadas cercana a la interfase, c) la resistencia a la transferencia de masa en cada fase está concentrada en las películas delgadas y d) la reacción química puede llevarse en una fase o en ambas.

Ventajas: a) aplicado a sistemas reactivos donde la transferencia de masa y la cinética química son importantes en el proceso, b) permite determinar los atributos del reactor basado en las heurísticas desarrolladas por el modelo.

Limitaciones: es un método aproximado.

4.2.5. Método para el Diseño de Sistemas de Extracción Reactiva

Descripción del Método. El método cuantifica la viabilidad del proceso de la extracción reactiva, estima rangos para las variables de diseño e incluye la influencia de la configuración de la cascada, número de etapas extractor-reactor, relación solvente-alimentación, composición del solvente, el pH de la extracción y el número de Damköhler. El método consiste en analizar por separado el equilibrio de fases para la mezcla portador-agua y la reacción de las otras especies para posteriormente sobreponer los dos equilibrios (Pai et al., 2004). El modelo es resuelto por el método geométrico de Minotti et al. (1996).

Suposiciones: a) supone que la distribución de los componentes reactivos entre las fases orgánica y acuosa no altera el equilibrio líquido líquido de los componentes portador-agua, b) los productos no disociados pueden extraerse físicamente b) el modelo se considera en estado estable, c) los efectos del calor de la reacción de complejos es despreciable por lo que la T y P son constantes y d) La velocidad de la transferencia de masa de los componentes en la internase es mucho más rápida que la velocidad de reacción interfacial.

Ventajas: a) es aplicado a la recuperación de bioproductos, donde la reacción en equilibrio esta formado por la formación de complejos y b) estima rango para las variables del diseño.

Limitaciones: es exacto para pequeñas cantidades de los componentes reactivos.

4.3. Descripción Cualitativa de los Métodos de Diseño de la Extracción Reactiva

Tanto los métodos gráficos como los numéricos han demostrado su potencial para el análisis, síntesis y diseño de este proceso. Los métodos gráficos son bastantes flexibles y son una herramienta fundamental en la generación de alternativas ya que permiten definir límites en una forma clara. Su naturaleza gráfica aclara la comprensión de cuestiones fundamentales en la extracción reactiva. Por otra parte, los métodos gráficos están limitados para sistemas que involucran multicomponentes, multirreacciones y múltiples unidades. Los métodos numéricos superan estas limitantes. Sin embargo, se requiere precaución adicional en la formulación de problemas debido a que valores iniciales inadecuados de las variables pueden provocar dificultades de convergencia por ser sistemas altamente ideales y no lineales. En la Tabla 4.1 se presentan en forma

De esta Tabla se pueden obtener las siguientes conclusiones: (i) la mayoría de los métodos gráficos proporcionan fundamental puntos de vista sobre la viabilidad del proceso y definición de la estructura inicial proceso, ii) la mayor parte de los procesos se han desarrollado en estado estable y para sistemas cuaternarios y iii) el esfuerzo inicial requerido por los métodos numéricos es más significativa que el de las aproximaciones gráficas, pero los datos de salida son más completos.

Teniendo en cuenta estas características en el Capítulo 5 se presenta el desarrollo y la aplicación del método gráfico y en el Capítulo 6 se muestra un método numérico aproximado.

Capítulo 5

Método de Diseño Gráfico para Procesos de Reacción-Extracción en Sistemas Cuaternarios

La descripción realizada en este capítulo corresponde al artículo: *A graphical design method for reaction-extraction processes in quaternary systems*, aceptado en la revista *Chem. Eng. Res. Des.* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.12.026> y desarrollado durante el presente trabajo de investigación.

5.1. Resumen

En este trabajo se propone un método gráfico de diseño para sistemas cuaternarios en equilibrio simultáneo de reacción y separación líquido-líquido (proceso reacción-separación). La representación de los datos del equilibrio líquido líquido reactivo y el trazado de las etapas en equilibrio se realizan en dos diagramas en coordenadas rectangulares. El método gráfico se aplicó a reacciones reversibles con coeficientes estequiométricos iguales. El método permite la estimación del número de etapas reactivas, límites de la relación solvente a alimentación (D/F), avance de reacción y conversión. Los resultados obtenidos para los siete problemas de diseño están de acuerdo con el estado del arte de la simulación y con la literatura.

Palabras claves: reacción-extracción, diagrama de proyección, cálculo de etapas, sistemas cuaternarios reactivos, equilibrio líquido líquido reactivo.

5.2. Introducción

Los procesos de reacción-separación tienen gran importancia, debido al efecto de integración, lo que produce mejoras en el rendimiento y en la selectividad; por lo cual en algunos sistemas puede facilitar la separación (Moulijn and Stankiewicz, 2003). Las ventajas de esta integración es que presentan un esquema tecnológico más compacto, conversiones y selectividades mayores a las obtenidas en el equilibrio; en ese sentido, estas ventajas deben considerarse en el diseño conceptual y en el diseño de procesos (Zimmerman et al., 2007).

En el caso particular del proceso reacción-extracción se da una interacción entre la reacción y la separación de dos fases líquidas. La separación de las fases, causada por la inmiscibilidad, puede ocurrir naturalmente (al actuar uno de los componentes del sistema como solvente) o puede ser inducido mediante la adición de un solvente (Samant y Ng, 1998a). El proceso de reacción-separación ha sido clasificado de acuerdo a su objetivo principal. Si la finalidad es la síntesis de productos químicos se denomina reacción extractiva y si el propósito es la separación de sustancias químicas se refiere a la extracción reactiva (Cardona y Gutiérrez, 2007a; Samant y Ng, 1998a). En este trabajo no se hará alguna distinción en particular entre estos procesos.

La reacción-extracción es utilizada para la purificación de solventes, la extracción de productos o la separación selectiva de componentes físicamente similares. Se ha aplicado para separar metales o farmacéuticos, en el tratamiento de aguas residuales y en la purificación de mezclas orgánicas (Schmidt-Traub and Grak, 2010). La mayoría de estas aplicaciones son de tipo experimental, en donde las investigaciones se limitan a verificar las ventajas del proceso en la separación de ciertos productos (Cardona y Gutiérrez, 2007b). Teóricamente, en el área de diseño de procesos, la reacción-extracción se ha analizado con reacciones de: esterificación (Gutiérrez, 2008; Minotti et al., 1998), hidrólisis de éster (Krause et al., 2010), polimerización de alquenos (Schmidt-Traub and Grak, 2010) y reacciones hipotéticas con fines específicos (Samant y Ng, 1998a).

Para el análisis, síntesis y diseño de procesos de reacción-extracción existen métodos cualitativos y cuantitativos. Los cualitativos sólo requieren de datos termodinámicos y del equilibrio químico y representan trayectorias tentativas del proceso en diagramas de tetraedro o en gráficas de coordenadas transformadas (Gutiérrez, 2008; Krause et al., 2010; Samant y Ng, 1998a). Los cuantitativos se aplican a sistemas multicomponentes y requieren información adicional como avance de reacción, número de etapas reactivas y regiones factibles de operación (Minotti et al., 1998; Pai et al., 2004; Samant y Ng, 1998b). De estos métodos solo los cualitativos permiten determinar en forma sistemática

si un sistema reaccionante tiene posibilidades de ser implementado como un proceso de reacción-extracción.

Algunos investigadores como (Samant y Ng, 1998b), (Harjo et al., 2004) y (Rivera y Cardona, 2004) argumentan que la visualización del comportamiento de las fases sirve como un elemento clave para el desarrollo del proceso ya que permite la construcción de esquemas factibles de operacin para alcanzar el objetivo deseado.

En sistemas multicomponentes, dibujar las superficies del equilibrio de fases y de reacción e identificar las composiciones que satisfacen ambas fases son difíciles cuando se usan coordenadas en fracción mol. La dificultad resulta cuando se trata de visualizar de una manera más efectiva la relación funcional de las variables del sistema. Sin embargo, es posible usar cortes o proyecciones que describen el supespacio proyectado y la representación es más simple (Harjo et al., 2004; Ung y Doherty, 1995; Wibowo and Ng, 2002).

Entre los métodos gráficos aplicados a los sistemas de reacción-extracción se tienen los métodos que determinan el número de etapas reactivas y los métodos usados como herramientas para la síntesis y diseño de los sistemas reactivas. En la primera categoría, Machhammer (1994) propuso un método basado en el McCabe-Thiele y lo aplicó a la remoción de sales. El diagrama lo realiza en cuatro cuadrantes en escala logarítmica. Cada cuadrante representa las carga iónicas de la reacción en equilibrio.

En la segunda categoría, Rivera y Cardona (2004) representaron el equilibrio líquido líquido en el espacio de composicin en fracción mol en el diagrama del tetraedro. El diagrama es usado para para trazar la trayectorías y generar diagramas de flujo que ayuden a identificar si se alcanzan o no los propósitos del proceso (incrementar el rendimiento, la selectividad y la facilidad de separación). Además, Samant y Ng (1998a) usan las coordenadas transformadas para reducir el tamao del sistema y el proceso es analizado en el diagrama de fases en el espacio de coordenadas transformadas.

Lee et al. (2000) señalan que en los diagramas basados en coordenadas en fracción mol es difícil de analizar como procede la reacción. Hasta el momento no se ha reportado, un método gráfico que sea representado en el tetraedro regular o a través de proyecciones que permita visualizar y encontrar: i) número de etapas reactivas, ii) el avance de reacción, iii) la región factible de operación y iv) la relación mínima de solvente para mezclas de más de tres componentes.

En este trabajo se presenta un método para el diseño de columnas extracción-reacción. El método está basado en diagramas de proyecciones dados por Ruíz et al. (1984) para procesos no reactivos. El trabajo ha sido aplicado a dos tipos de reacciones: a) reacciones donde no hay cambio en el número de moles y b) reacciones donde el número

de moles cambia. Particular atención se le ha dado a las reacciones con coeficientes estequiométricos iguales, debido a que en este caso, el avance de reacción esta implícito en una de las proyecciones y no necesita ser especificado.

Los resultados obtenidos por el método propuesto son comparados con los obtenidos por el estado del arte de los software de simulación y de la literatura (donde esté la información disponible).

5.3. Método

El diseño de los equipos basados en el equilibrio son desarrollados usando las ecuaciones MESH (balance de masa, relaciones de equilibrio, sumatoria de las fracciones de la composiciones y balance de energía). El sistema de ecuaciones resultante es resuelto a través de un cálculo de etapa por etapa. Para el caso de extracción líquido líquido reactiva se considera que los efectos de calor son despreciables. Las ecuaciones del balance de masa son utilizadas para relacionar las corrientes que fluyen entre las etapas consecutivas (líneas de operación) y las relaciones de equilibrio son usadas para conectar las dos fases en equilibrios (químico y físico) que salen de cada etapa (líneas de reparto reactivas). Información previa es requerida para la representación del equilibrio líquido líquido reactivo (ELLR) e implementación del método de diseño.

1. Datos del equilibrio líquido-líquido reactivo (ELLR). Estos datos se pueden obtener experimentalmente (Maeda, 1997) o mediante algoritmos que usan modelos termodinámicos tales como NRTL, UNIQUAC o UNIFAC (Avami and Yadollah, 2011; Bonilla et al., 2008; Gutiérrez, 2008; Iglesias-Silva et al., 2006; Samant y Ng, 1998a). Pero se debe tener en cuenta que los resultados obtenidos con los modelos dependen del ajuste hecho a los datos experimentales para obtener los parámetros termodinámicos y que finalmente van a incidir en los resultados del diseño de los extractores.
2. Un método para interpolar o calcular las líneas de equilibrio líquido líquido reactivo (LELLR). De acuerdo con la regla de las fases de Gibbs para sistemas reactivos con 4 componentes, 2 fases y 1 restricción (por la reacción) se tiene un grado de libertad, por lo que la región generada es una curva. Esto hace posible que se puedan utilizar los métodos de interpolación empleados para el equilibrio líquido-líquido no reactivo y que están reportados en los textos clásicos (Ocon and Barreiro, 1963; Treybal, 1963; Wankat, 1988).

5.3.1. Representación del ELLR en diagramas de proyecciones (X-Y, X'-Y')

Para visualizar los diagramas de fases de sistemas cuaternarios se requieren tres dimensiones. Usar esta representación espacial para el diseño de procesos de reacción-extracción en sistemas cuaternarios no es tarea fácil. Por lo que es conveniente para manejar los datos del ELLR proyectarlos sobre un plano. Estas proyecciones reducen en uno la dimensión pero alguna información puede no estar explícita en tal representación.

Ung y Doherty (1995), Minotti et al. (1998) y Samant y Ng (1998b) han mostrado que cualquier sistema donde el número de componentes (C) menos el número de reacciones (R) es igual a 3 puede ser representados en un diagrama de dos dimensiones. Sin embargo, más de una proyección debe ser examinada para entender el comportamiento de las fases con reacción. Una selección adecuada de un conjunto de proyecciones permitirá que el comportamiento sea observado claramente (Harjo et al., 2004; Lee et al., 2001). El mínimo número de proyecciones (N_p) requerido para representar el comportamiento de la fase de un sistema de $(C - R)$ componentes en un diagrama de dos dimensiones puede ser determinado por la ecuación propuesta por (Wibowo and Ng, 2002).

$$N_p = \left(\frac{(C - R) - 1}{2} \right)^2 + k; \quad k = \begin{cases} 0 & \text{si } (C - R) \text{ es impar} \\ \frac{3}{4} & \text{si } (C - R) \text{ es par} \end{cases} \quad (5.1)$$

Hay diferentes tipos de proyecciones y cortes, (Ruíz et al., 1984) utilizan un método modificado de la proyección de Cruickshank para analizar sistemas cuaternarios de procesos de extracción líquido-líquido sin reacción. La proyección de Cruickshank consiste en proyectar el tetraedro sobre un plano paralelo a dos ejes que no se intersectan, tal como lo muestra (Wibowo and Ng, 2002). (Ruíz y Prats, 1983) modifican la proyección de Cruickshank mediante la rotación y traslación de los ejes hacia el origen de las coordenadas de uno de los vértices del cuadrado. La Fig. 5.1 ilustra esta idea.

La Fig. 5.1a muestra la representación de la mezcla M de composición x_A, x_B, x_C y x_D , donde x_i es la fracción mol del componente i que pertenece al sistema cuaternario ABCD en el tetraedro regular. La Fig. 5.1b muestra la proyección de Cruickshank de la mezcla; el punto M ahora se localiza en la proyección usando la relaciones $X_0 = \sqrt{2}/2(x_A - x_B)$ y $Y_0 = \sqrt{2}/2(x_D - x_C)$. La Fig. 5.1c muestra la representación del mismo punto pero ahora usando la versión modificada de la proyección por Ruíz y Prats (1983); la nueva coordenada del punto M es expresada por $X = x_B + x_D$ y $Y = x_A + x_D$. Para los cálculos cuantitativos de las composiciones de la mezcla se

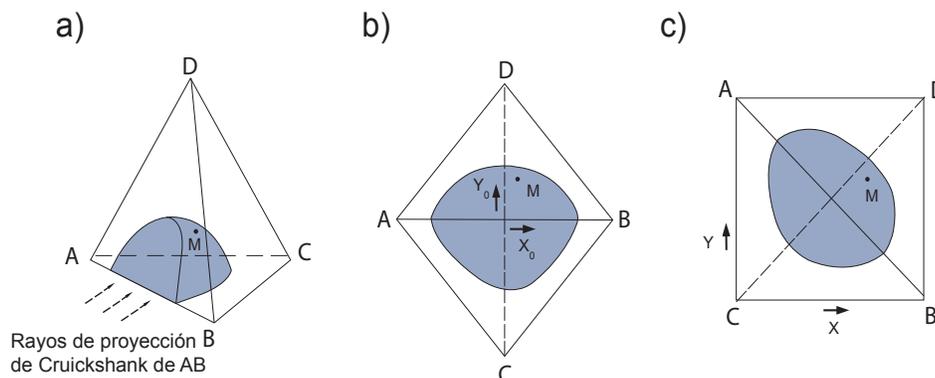


Figura 5.1: a) Representación cuaternaria el punto M usando el tetraedro regular (coordenadas en fracción mol x_A, x_B, x_C, x_D), b) Proyección de Cruickshank de la composición cuaternaria dada del punto M (X_0, Y_0) sobre un plano paralelo a los ejes AB y CD (coordenadas $X_0 = \sqrt{2}/2(x_A - x_B)$ y $Y_0 = \sqrt{2}/2(x_D - x_C)$) y c) Coordenadas modificadas por Ruíz y Prats (1983) para el punto $M(X, Y)$ obtenidas cambiando el origen y la rotación de los ejes (coordenadas $X = x_B + x_D$ y $Y = x_A + x_D$) (Harjo et al., 2004).

utilizan simultáneamente dos proyecciones de Cruickshank sobre planos distintos (Ruíz et al., 1984), que dan origen a los diagramas cuadrados X-Y y X'-Y'. En el presente trabajo, se utiliza dicho método de proyecciones para la representación y análisis del ELLR.

Un ejemplo de la representación de un sistema reactivo $A + B \rightleftharpoons C + D$ con separación simultánea de fases, originada por dos pares de componentes parcialmente miscibles (B-C y B-D), se muestra en la Fig. 5.2. En las Fig.s 5.2a y 5.2c se tienen dos perspectivas tetraédricas de la zona de inmiscibilidad del ELLR. El límite de inmiscibilidad está representando por la curva del equilibrio líquido-líquido reactivo (CELLR) y los extremos de las LELLR representan las composiciones de las fases conjugadas de Extracto (E) y de Refinado (R). Las proyecciones de los elementos mostrados en las perspectivas se presentan en las Figs 5.2b y 5.2d. La Fig. 5.2b corresponde al diagrama de proyección X-Y con AB y CD como diagonales, el origen de las coordenadas esta situado en el vértice del componente A y las coordenadas están dadas por $X = x_D + x_B$ y $Y = x_C + x_B$. En el diagrama de proyección X'-Y' (Fig. 5.2d) el origen se localiza en el vértice del componente C y sus coordenadas están definidas por $X' = x_D + x_B$ y $Y' = x_A + x_B$. Las composiciones de x_A, x_B, x_C y x_D están expresadas en fracción mol.

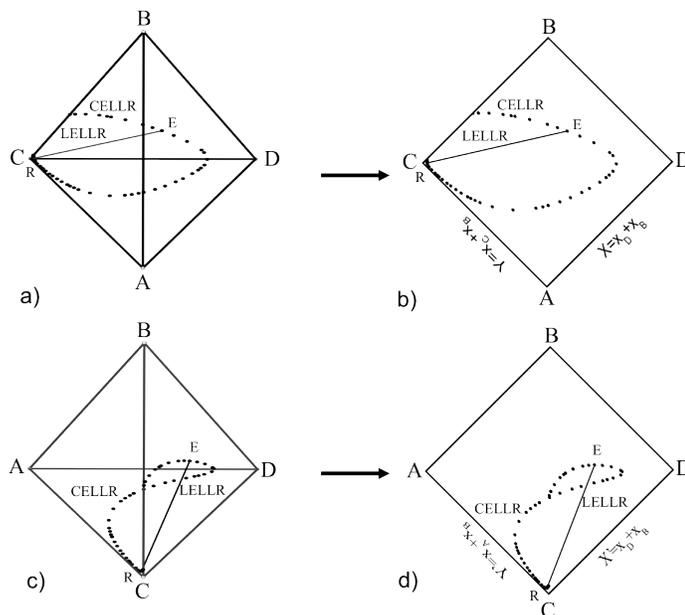


Figura 5.2: Representación del ELLR para el sistema cuaternario ABCD. a) Diagramas tetraédrico con perspectiva de las aristas opuestas AB y CD, b) Diagrama de proyección X-Y sobre planos paralelos a los ejes que no se intersectan AB y CD, c) Diagramas tetraédrico con perspectiva de las aristas opuestas CB y AD y d) Diagrama de proyección X-Y sobre planos paralelos a ejes que no se intersectan CB y AD.

5.3.2. Consideraciones del método de diseño

Las proyecciones presentadas en la sección anterior se combinan con los conceptos de los métodos gráficos de etapa por etapa. Se pueden utilizar diferentes arreglos para el desarrollo de las operaciones en etapas en equilibrio, tales como etapa simple (ES), etapas repetidas con solvente fresco en cada etapa, etapas en contracorriente (ECC) y ECC con reflujo de solvente. En este trabajo, los cálculos se desarrollaron solamente para los arreglos ES y ECC.

Las suposiciones realizadas para el método de diseño aproximado son:

1. Etapas reactivas ideales. Las dos corrientes que salen de cada una de ellas se encuentran en equilibrio químico y físico y que las composiciones están dadas por la CELLR, ya sea en continuo o batch.
2. Las composiciones y flujos de las dos corrientes de alimentación al proceso se conocen, así como la composición de una de las corrientes de salida (para el caso de múltiples etapas).
3. Las etapas se encuentran a condiciones isotérmicas e isobáricas.

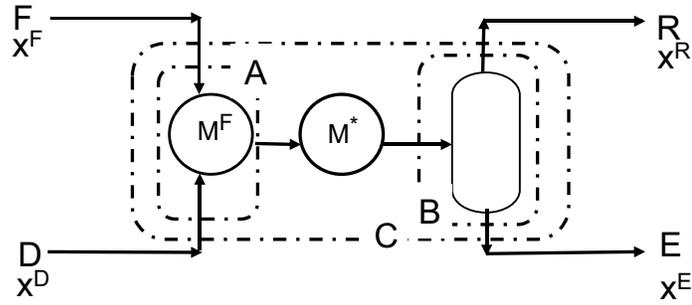


Figura 5.3: Diagrama conceptual para el arreglo en ES del proceso extracción-reacción. La sección A representa la mezcla inicial, la sección B es la mezcla que ha reaccionado (mezcla pseudoinicial M^*) y que puede ser separada y la sección C es el proceso (reacción-separación).

5.3.3. Procedimiento para el arreglo en ES

El arreglo en ES es usado como un modelo conceptual para entender el proceso de reacción-extracción. (Gutiérrez, 2008) define dos tipos de mezcla para este proceso: la mezcla inicial (M^F) y la pseudomezcla inicial (M^*). La M^F es la mezcla virtual de todas las corrientes de alimentación al procesos reacción-extracción y es usada para determinar la relacion adecuada de solvente a alimentacin (D/F). La M^* es la mezcla virtual de todos los productos del sistema y corresponde a la composición de la mezcla que ha reaccionada hasta cierto avance de la reacción y que esta lista para ser separada en dos fases líquidas. La Fig. 5.3 muestra estos conceptos. La composición de la mezcla inicial (x_{Mi}^F) y pseudoinicial (x_{Mi}^*) están relacionadas por el avance de reacción.

De acuerdo al balance de materia y a las configuraciones representadas en las secciones A y B de la Fig. 5.3, las composiciones x_{Mi}^F y x_{Mi}^* se pueden expresar como:

$$x_{Mi}^F = \frac{F x_i^F + D x_i^D}{F + D} \quad (5.2)$$

$$x_{Mi}^* = \frac{E x_i^E + R x_i^R}{E + R} \quad (5.3)$$

donde F y D son las corrientes alimentadas al proceso de extracción-reacción. F corresponde al flujo de alimentación que contiene a los componentes reactantes y D es el solvente que por sus propiedades fisicoquímicas, puede o no participar en la reacción; x_i^F y x_i^D son las composiciones del componente i , expresadas como fracción mol, en las corrientes de alimentación F y D, respectivamente, x_i^E y x_i^R son las composiciones del componente i de las fases E y R (en equilibrio líquido líquido reactivo).

Para el diagrama presentado en la Fig. 5.3, el balance de materia total y por componente es expresado por las Ecs. (5.4) y (5.5).

$$F + D + v_{tot}\xi = E + R = M \quad (5.4)$$

$$FX^F + DX^D + v_X\xi = EX^E + RX^R = MX^M \quad (5.5)$$

$$FY^F + DY^D + v_Y\xi = EY^E + RY^R = MY^M \quad (5.6)$$

donde v_{tot} es la suma de los coeficientes estequiométricos de la reacción, ξ es el avance de reacción, v_X es la sumatoria de los coeficientes estequiométricos de los componentes proyectados en la abscisa del diagrama X-Y, y v_Y es la sumatoria de los coeficientes estequiométricos de los componentes proyectados en la ordenada del diagrama X-Y.

Un caso particular son los sistemas para los cuales se tienen los mismos coeficientes estequiométricos, el término $v_X\xi$ y $v_Y\xi$ es eliminado (dado que v_X y v_Y están dado por un producto y un reactivo) y si v_{tot} es cero, las Ecs. (5.5) y (5.6) se pueden representar geoméricamente en el diagrama de proyección. Estas restricciones permiten que la composición inicial y la composición pseudoinicial sean iguales y estén representadas por el mismo punto M . Las restricciones también permiten que el diagrama de proyección X-Y sea usado como base para la representación del balance de materia y el diagrama X'-Y' sea usado como diagrama auxiliar para determinar la composición de las fases E y R.

El trazado de la ES en el diagrama de proyección del ELLR se realiza siguiendo los siguientes pasos:

1. Use la fracción de la alimentación para calcular las coordenadas (X^F, Y^F) para los puntos F y las coordenadas (X^D, Y^D) para el punto D . Use las Ecs. (5.5) y (5.6) para calcular las coordenadas (X^M, Y^M) para el punto M . Localice estos puntos en el diagrama de proyección X-Y.
2. Usando la curva de interpolación encuentre la línea que pasa a través del punto M para determinar las composiciones de las fases conjugadas E y R .
3. Los pares de puntos de las fases conjugadas en el diagrama X-Y son proyectados hacia la curva del ELLR del diagrama X'-Y' para encontrar las coordenadas de las composiciones restantes. Con los valores de las coordenadas (X, Y) y (X', Y') para cada fase y usando la sumatoria de las fracciones $\sum_{i=1}^C x_i = 1$, las composiciones se convierten a fracción mol. Los flujos totales para las fases E y R son obtenidos del balance de materia, calculando previamente el avance de la reacción.

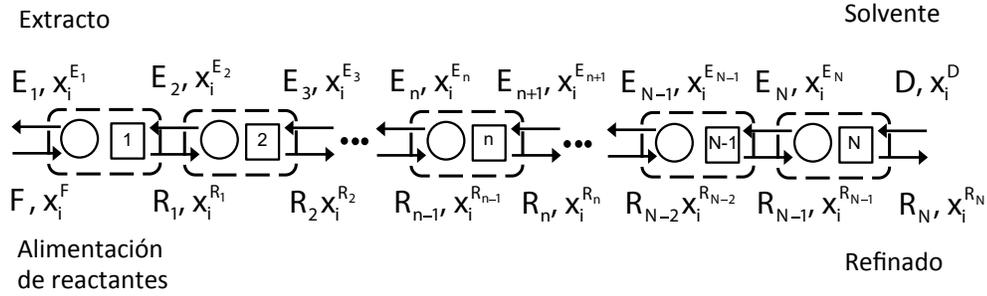


Figura 5.4: Representación esquemática del arreglo en múltiples etapas en contracorriente (MECC) para el proceso de reacción-extracción.

5.3.4. Procedimiento para el arreglo de multiples etapas en contracorriente (MECC)

Este arreglo es usado para varios procesos de separación (tal como la destilación, absorción y adsorción). En este arreglo, una de las corrientes de la alimentación entra en la primera etapa y la otra en la etapa final. Dos productos finales son obtenidos. La Fig. 5.4 muestra este arreglo para la extracción líquido líquido con reacción.

En este trabajo se considera el diseño del arreglo MECC sin unidades de separación externa y/o reflujo. Esta consideración en el arreglo tiene algunas implicaciones desde el punto de vista conceptual. Por ejemplo, en el caso de la destilación reactiva, Lee et al. (2001) implementaron un método grafico representando la curva residual, la curva del punto de burbuja y la curva del equilibrio químico para definir la región donde es posible desarrollar el proceso de reacción-separación. Sin embargo, estas curvas no pueden ser usadas en la reacción extractiva porque están basadas a condiciones de reflujo total y el arreglo que se está considerando no incluye una corriente de reflujo. La principal restricción de la extracción reactiva está dada por el equilibrio líquido líquido reactivo. Sin embargo, la regla de la palanca reactiva y el punto de diferencia son conceptos de la destilación reactiva que pueden ser incorporados al proceso que se está considerando.

El balance de materia es representado gráficamente para la cascada de MECC. E_N y R_1 no están en equilibrio, pero sí están en equilibrio con las corrientes de salida de sus correspondientes etapas. Por lo tanto, estos puntos caen sobre la curva del ELLR. El balance de materia puede ser representado ya sea usando la suma de la corrientes de entrada y las de corrientes de salida del arreglo MECC (Ec. 5.7) o a través de las diferencias entre las corrientes de entrada y salida de la cascada en (Ec. 5.8):

$$F + D + v_{tot}\xi = E_1 + R_N = M \quad (5.7)$$

$$F - E_1 + v_{tot}\xi = R_N - D = P \quad (5.8)$$

El punto P es un punto constante para cualquier etapa n y puede ser usado como punto de referencia para el trazado de las etapas. Las coordenadas del punto P son determinadas del balance de materia por componentes (ver Ec. (5.9) y (5.10)) que resultan en las Ecs. (5.11) y (5.12).

$$FX^F - E_1X_1^E + v_X\xi = R_NX_N^R - DX_N^D = PX^P \quad (5.9)$$

$$FY^F - E_1Y_1^E + v_Y\xi = R_NY_N^R - DY_N^D = PY^P \quad (5.10)$$

$$X^P = \frac{FX^F - E_1X_1^E + v_X\xi}{F - E + v_{tot}\xi} \quad (5.11)$$

$$Y^P = \frac{FY^F - E_1Y_1^E + v_Y\xi}{F - E + v_{tot}\xi} \quad (5.12)$$

Una vez que el punto P se ha localizado, las etapas pueden ser construidas alternado las líneas de operación del balance de materia (LO) con la curva del ELLR hasta que la especificación requerida es obtenida. El procedimiento del cálculo de etapa por etapa es desarrollado de manera similar a la extracción líquido líquido sin reacción y es el siguiente ?:

1. Tomando como base la composición de la fase del extracto E_1 determine la composición del equilibrio R_1 (con la curva de interpolación).
2. Con las composiciones de R_1 encuentre E_2 . Esto se realiza con la intersección de la línea R_1P y la curva del equilibrio reactivo
3. Con las composiciones de E_2 y la curva de interpolación reactiva determine la composición R_2 .
4. Determine las composiciones de E_3 en la intersección de la línea R_2P (línea de operación) con la curva de equilibrio reactiva.

Este procedimiento de alternar las líneas de reparto reactivas con el balance de materia se continua hasta alcanzar la composición deseada. El trazado de etapa por etapa es desarrollado en el diagrama X-Y. El diagrama X'-Y' es usado para determinar las composiciones de todos los componentes en fracción mol.

Tabla 5.1: Grados de libertad para los arreglos en ES y MECC.

	ES ($\nu_X = \nu_Y$)	ES ($\nu_X \neq \nu_Y$)	MECC ($\nu_X = \nu_Y$)	MECC ($\nu_X \neq \nu_Y$)
No. de ecuaciones	2C+4	2C+4	2NC+2(N+1)	2NC+2(N+1)
No. de variables	4C+6	4C+6+R	2C(N+1)+2(N+1) + 3	2C(N+1)+2(N+1)+3
Grados de libertad	2C+2	2C+R+2	2C + 3	2C+3+R
Variables especificadas	F,D (2)	F,D (2)	F,D (2)	F,D (2)
	$X^D, X^F, 2(C-1)$	$X^D, X^F, 2(C-1)$	$X^D, X^F, 2(C-1)$	$X^D, X^F, 2(C-1)$
	P, T (2)	P, T (2)	P, T, Y_N (3)	P, T, Y_N (3)
		ϵ (R)		ϵ (R)

5.3.5. Análisis de grados de libertad

El problema de diseño de la extracción reactiva el cuál incluye la determinación del número de etapas, el perfil de composición, el avance de reacción y los límites factibles de operación es descrito por las ecuaciones del balance de materia, equilibrio de fases, equilibrio de reacción y las restricciones de la sumatoria de los componentes. Un análisis de grados de libertad para la ES y EMCC está dado en la Tabla 5.1. En esta tabla se muestran las variables que deben ser especificadas para cada diagrama (X-Y, X'-Y')

5.3.6. Límites factibles de operación

La extracción-reacción solo es factible para un cierto rango de relación solvente a alimentación (D/F). En general, los límites máximos y mínimos están regidos por el comportamiento del equilibrio del sistema (Samant y Ng, 1998b). En ES es posible determinar estos límites ubicando la mezcla global sobre la intersección de la LBM con CELLR, tal y como se muestra con los puntos G y H en la Fig. 5.5. En la relación $(D/F)_{mn}$ la cantidad de extracto es infinitesimal y la del refinado es máxima, para la relación $(D/F)_{mx}$ ocurre lo contrario, se obtiene una cantidad infinitesimal en el refinado y máxima en el extracto.

Los valores de $(D/F)_{min}$ y $(D/F)_{max}$ son calculados aplicando la regla de la palanca inversa, utilizando los puntos respectivos a cada relación, Ec. (5.13) y (5.14).

$$\left(\frac{D}{F}\right)_{min} = \frac{X^F - X^H}{X^H - X^D} \quad (5.13)$$

$$\left(\frac{D}{F}\right)_{max} = \frac{X^F - X^G}{X^G - X^D} \quad (5.14)$$

En sistemas de MECC, la operación factible no está garantizada para estas condiciones límites debido a que se encuentra controlada por la composición de salida en el refinado Y_N .

El rango de operación para el arreglo MECC está dado por $(D/F) \in [(D/F)_{inf},$

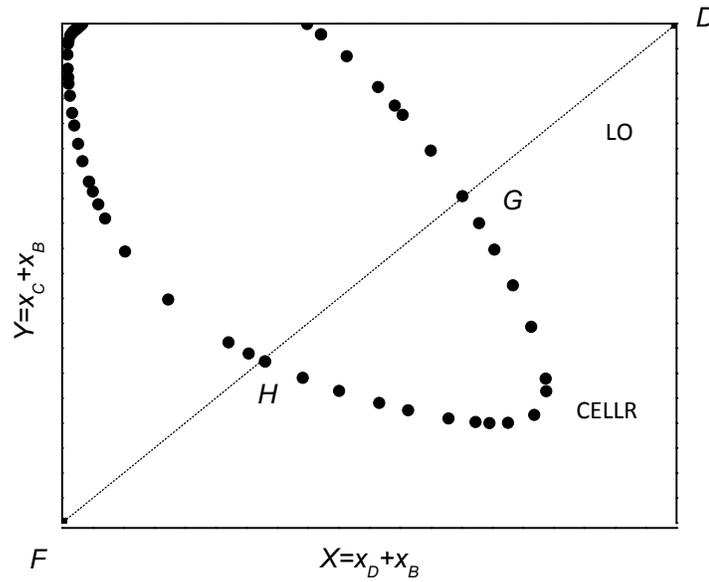


Figura 5.5: Condiciones límites de operación para el arreglo en ES. El punto G representa máxima relación de solvente a alimentación $(D/F)_{max}$ y el punto H representa la mínima relación de solvente a alimentación que garantizan una operación factible.

$(D/F)_{max}$] y está especificado por las variables de diseño mostradas en la Tabla 5.1. Los límites superior e inferior para el rango de operación está determinado por el comportamiento del ELLR del sistema. Se debe considerar que una operación factible para todos los valores dentro de estos límites no está garantizada. Por esta razón, en este rango se debe encontrar el valor de $(D/F)_{min}$ que límite la operación a condiciones factibles. Samant y Ng (1998b) suponen que para $(D/F)_{max} \geq (D/F) > (D/F)_{min}$ la composición deseada (Y_N) es alcanzada en un número finito de etapas y para $(D/F)_{inf} \leq (D/F) \leq (D/F)_{min}$ la composición deseada (Y_N) no es alcanzada a pesar de tener un número infinito de etapas. Esto ocurre cuando la curva de equilibrio y la línea de operación se intersectan en uno o más puntos (pinch). El valor de $(D/F)_{inf}$ es determinado por el punto crítico. De acuerdo a la Fig. 5.6 la intersección de $P_C R_N$ y la línea DF determina el punto I. Esto representa la relación $(D/F)_{inf}$.

Gráficamente, la aproximación del punto crítico P_C puede ser determinado por la intersección de la curva de interpolación con la del ELLR (Treybal, 1963). En la Fig. 5.6 se representa el punto G (intersección de FD y línea de ELLR) y el punto I (intersección de línea FD con línea $R_N E_{max}$, la localización de este punto está detallado en la siguiente sección). El punto G representa la relación $(D/F)_{max}$ y el punto I corresponde a la relación $(D/F)_{min}$. Estas relaciones se calculan utilizando las Ecs. 5.12 y 5.12. a región

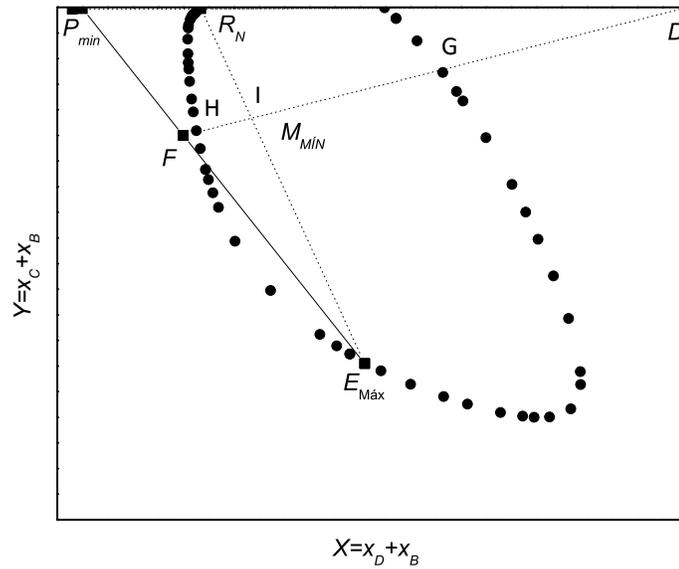


Figura 5.6: Condiciones límites de operación para el arreglo en MECC. El punto G representa $(D/F)_{max}$, el punto H representa $(D/F)_{inf}$ y el punto I la relación $(D/F)_{min}$. La región factible se localiza entre los puntos $G-I$ y la no factible entre $H-I$.

factible y la relación $(D/F)_{min}$ deben ser evaluadas antes de calcular las etapas de equilibrio.

5.3.6.1. Estimación de $(D/F)_{min}$ para el arreglo MECC

La relación $(D/F)_{min}$ es la relación para la cuál la separación puede ser alcanzada en un número infinito de etapas. Esto ocurre cuando una línea de operación coincide con una línea reactiva, las composiciones sucesivas en las corrientes de E y R permanecen constante. En este caso, hay un área de contacto (pinch). Se debe determinar todos los valores de D/F , dentro del rango de operación para los cuales hay puntos pinch. El valor más alto de (D/F) en un punto pinch corresponde a $(D/F)_{min}$.

Minotti et al. (1998) hace referencia a dos puntos pinch. El *feed pinch control* que ocurre en la etapa de alimentación y el *tangent pinch control* que ocurre en la tangencia entre las curvas de equilibrio y la de operación. Un *tangent pinch* normalmente ocurre fuera de la etapa de alimentación, pero puede ocurrir en esta etapa.

El *pinch control* puede ser calculado numéricamente usando una técnica de homotopía como la usada por Minotti et al. (1998), Samant y Ng (1998b), y Wallert (2008). Para una aproximación gráfica, el rastreo se puede desarrollar como en los sistemas no reactivos (Henley, 1981; Treybal, 1963; Wankat, 1988).

La estrategia para encontrar P_{min} que permite determinar la relación $(D/F)_{min}$ es la siguiente:

1. Trace y extienda la línea $R_N D$
2. Trace una serie de líneas de reparto reactivas arbitrarias en la región de operación factible (entre los puntos F y R_N). Extienda las líneas reactivas hasta que cruce la línea $R_N D$
3. El punto P_{min} está dado por la intersección de la línea de reparto reactiva más cercano al diagrama en el lado donde está el solvente o más lejano del diagrama si el solvente está el otro lado del diagrama.
4. Trace una línea de P_{min} a F , en la intersección de esta línea con la curva del ELLR. se localiza la composición E_{max}
5. Trace una línea de la composición E_{max} hasta la composición deseada en el refinado. La intersección de $E_{max} R_N$ y la línea FD localiza la composición de M_{min} X_{min}

Los valores de $(D/F)_{min}$ son calculados usando la regla de la palanca inversa dada por la Ec. (5.15)

$$\left(\frac{D}{F}\right)_{min} = \frac{X^F - X_{min}}{X_{min} - X^D} \quad (5.15)$$

En la Fig. 5.7 se muestran D , F , R_N , E_{max} , M_{min} y P_{min} correspondientes a las composiciones de X_D , X_F , X_N y X_{min}

Se debe tener en cuenta que los sistemas de extracción-reacción incorporan nuevos elementos que se han incorporado en este análisis. Tal es el caso del avance de reacción. Este puede ser visualizado en el diagrama auxiliar $X'-Y'$. También, se ha observado que en esta aproximación gráfica permite el uso del concepto de la regla de la palanca reactiva (Lee et al., 2000). La regla de la palanca reactiva ha sido aplicada a la destilación reactiva pero no se ha aplicado a la extracción reactiva. Nuestros esfuerzos de investigación actuales incluyen la aplicación de este concepto a los sistemas de extracción-reacción.

5.4. Resultados y discusiones

La viabilidad del método gráfico propuesto se determinó mediante su aplicación a cuatro procesos de reaccin-extracción: dos casos reales A1 y A2 (reacciones donde no

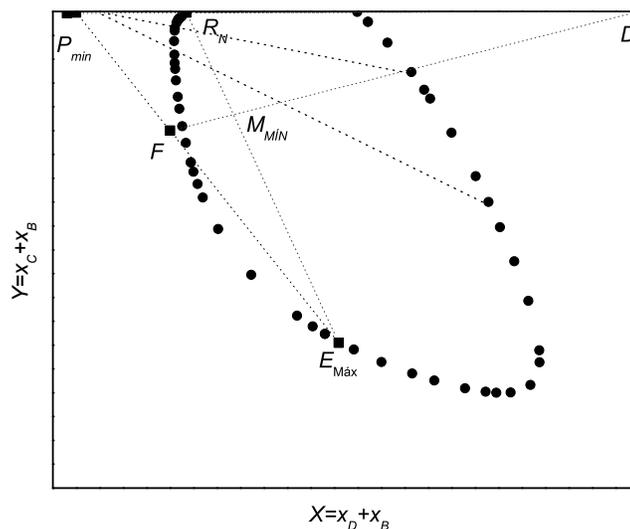


Figura 5.7: Diagrama de proyección para localizar P_{min} , el punto de diferencia neta de los flujos. Este punto determina la mínima relación de solvente a alimentación $(D/F)_{min}$.

hay cambio en número total de moles) y dos casos teóricos (reacciones donde hay cambio en el número total de moles). Se usaron los dos arreglos discutidos en la sección 5.3, ES y EMCC. En la Tabla 5.2 se muestra la información requerida para los cálculos del equilibrio termodinámico y del equilibrio químico de cada uno de los casos analizados. La Tabla 5.3 muestra los parámetros para el modelo termodinámico NRTL para el sistema reactivo del acetato de butilo. Los datos para los otros sistemas reactivos pueden ser tomados de las referencias proporcionadas en la Tabla 5.2. El ELLR se calculó usando el algoritmo propuesto por Samant y Ng (1998a). Las especificaciones para los siete problemas de diseño analizado en este trabajo se presentan en la Tabla 5.4.

5.4.1. Caso A1. Esterificación del Ácido Acético con Butanol

Las reacciones de esterificación constituyen una clase importante de sistemas cuaternarios en el ELLR, sobre estos sistemas reactivos se pueden encontrar datos experimentales sobre el equilibrio de fases (Toikka y Toikka, 2009; Trofimova et al., 2012), modelamiento y consideraciones teóricas (Minotti et al., 1998; Rivera y Cardona, 2004). La esterificación del acetato de butilo se utilizó como caso real en la aplicación del método gráfico propuesto.

La validez de los resultados obtenidos en los diseños 1 y 2 se determinó usando

Tabla 5.2: Características y condiciones de P y T para los casos analizados. $A1/A2$ son casos reales y $T1/T2$ son casos teóricos.

	Casos			
	A1	A2	T1	T2
Sistema Reactivo	$A + B \leftrightarrow C + D$ A: Ácido Acético B: Butanol C: Agua D: Acetato de Butilo	$A + B \leftrightarrow C + D$ A: Octanoato de Metilo B: Agua C: Ácido Octanoico D: Metanol	$A \leftrightarrow B + C$ D: Solvente	$B + C \leftrightarrow D$ A: Inerte
$T(K)$	293.15	321.65	298.15	298.15
$P(atm)$	1	1	1	1
K_{eq}	66.1	0.00123	2.0	2.0
Modelo Termodinámico	NRTL ^a	UNIQUAC ^b	UNIQUAC ^c	UNIQUAC ^c
Tipo de mezcla	II	II	I	I
Pares parcialmente miscible	$B - D/B - C$	$B - D/B - C$	$B - D$	$C - D$
Característica	Autoinducido	Inducido	Inducido	Inducido
Parámetros tomados de:	^a Rivera y Cardona (2004), ^b Krause et al. (2010) y ^c Samant y Ng, (1998a)			

Tabla 5.3: Parámetros termodinámicos para el modelo NRTL, de Rivera y Cardona (2004). Caso A1. Esterificación del Ácido Acético con Butanol A: Ácido Acético, B:Butanol, C: Agua, D: Acetato de Butilo, $T=293.15K$

i/j	B/D	D/C	B/C	B/A	A/D	A/C
$a_{i,j}$	204.2347	168.1173	0	0	-1.9763	0
$a_{j,i}$	90.5263	147.1602	0	0	3.3293	0
$b_{i,j}$	-9291.7021	-8343.605	313.8322	-381.5959	609.8886	17.3333
$b_{j,i}$	-4983.1548	-5855.2847	-40.8184	550.1623	-723.8881	261.2017
$e_{i,j}$	-30.5804	-23.5386	0	0	0	0
$e_{j,i}$	-12.0592	-22.1771	0	0	0	0
α	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3
$\tau_{i,j} = a_{i,j} + b_{i,j}/T + e_{i,j} \log(T) \quad T(K)$						

Tabla 5.4: Especificaciones para los siete problemas de diseño. Las composiciones x_F , x_D y Y_N están expresadas en fracción mol

	Diseños						
	1	2	3	4	5	6	7
Caso	A1	A1	A2	T1	T1	T2	T2
Arreglo	ES	EMCC	EMCC	ES	EMCC	ES	EMCC
Coordenadas del diagrama	$X = x_D + x_B$	$X = x_D + x_B$	$X = x_D + x_B$	$X = x_B + x_A$	$X = x_B + x_A$	$X = x_C + x_D$	$X = x_C + x_D$
de proyección	$Y = x_C + x_B$	$Y = x_C + x_B$	$Y = x_C + x_B$	$Y = x_C + x_A$	$Y = x_C + x_A$	$Y = x_B + x_D$	$Y = x_B + x_D$
	$X' = x_D + x_B$	$X' = x_D + x_B$	$X' = x_D + x_B$	$X' = x_B + x_A$	$X' = x_B + x_A$	$X' = x_C + x_D$	$X' = x_C + x_D$
	$Y' = x_A + x_B$	$Y' = x_A + x_B$	$Y' = x_A + x_B$	$Y' = x_D + x_A$	$Y' = x_D + x_A$	$Y' = x_A + x_D$	$Y' = x_A + x_D$
$(x_A^F, x_B^F, x_C^F, x_D^F)$	(0.25,0,0.75,0)	(0.25,0,0.75,0)	(1,0,0,0)	(1,0,0,0)	(1,0,0,0)	(0,1,0,0)	(0,1,0,0)
$(x_A^D, x_B^D, x_C^D, x_D^D)$	(0,1,0,0)	(0,1,0,0)	(0,1,0,0)	(0,0,0,1)	(0,0,0,0)	(0,0,0,0)	(0,0,1,0)
F (mol/h)	1	1	1	1	1	1	1
D (mol/h)	0.5	0.5	73.62	4.0	5.66	4.0	3.0
Y_N	N.A	0.99	0.99	N.A	0.39	N.A	0.39

el módulo RGIBBS del simulador de procesos Aspen Plus. Este módulo emplea la minimización de la energía libre de Gibbs para calcular el ELLR.

En la Fig. 5.8 se muestran los diagramas de proyecciones del ELLR. El sistema reactivo es una mezcla del tipo II, lo que origina el comportamiento de la curva del ELLR. En esta Figura se representan: las proyecciones de E_1 y R_1 , la curva de interpolación CI utilizada para obtener las composiciones en las fases conjugadas, el balance de materia representado por la línea LBM y el punto M tomado como referencia para el trazado de la etapa (E_1R_1) en ELLR. En la Fig. 5.8b se presentan las proyecciones de estos puntos en el diagrama X'-Y'.

Las composiciones de cada uno de los componentes de las fases conjugadas E_1 y R_1 se muestran en Tabla 5.5. Se determinó por el método gráfico propuesto una conversión de 85.14 %. En la misma Tabla se puede observar que se tiene cierta similitud entre los resultados obtenidos por el método gráfico propuesto y el simulador de procesos Aspen Plus. En los componentes B y C se nota una mayor diferencia entre los dos métodos. Para la fase del refinado se tiene una diferencia en el orden de magnitud de 10^{-3} y en la fase del extracto de 10^{-2} para estos componentes. Se infiere que esto se debe al método mediante el cual se obtuvieron los datos del equilibrio líquido-líquido reactivo. La región factible para la operación en etapa simple se encontró para valores de relación $(D/F)_{min} = 0.0266$ y $(D/F)_{max} = 1.0618$.

Aplicando el método gráfico propuesto al diseño 2, se determinó que se requieren dos etapas en ELLR para alcanzar la especificación deseada. En la Fig. 5.9a se muestra la proyección en las coordenadas X-Y para las dos etapas (E_1-R_1 y E_2-R_2) y del punto de referencia P utilizado para el trazado de las mismas, en la Fig. 5.9b se observan las proyecciones en las coordenadas X-Y de las dos etapas en ELLR.

La simulación en el Aspen Plus se realizó mediante dos reactores Gibbs en contracorriente, especificando el número de etapas y el avance de reacción obtenidos por el método gráfico propuesto. Los resultados de las composiciones obtenidas por el método gráfico propuesto y por el simulador de procesos Aspen Plus, para cada una de las etapas, se muestra en la Tabla 5.6. En el refinado se tienen diferencias en el orden de magnitud de 10^{-3} para las dos etapas, excepto para el componente D que es de 10^{-4} en R_2 . Para las fases del extracto E_1 y E_2 se tienen diferencias en el orden de magnitud de 10^{-3} para los componentes A y D y de 10^{-2} para los componentes B y C. Al igual que en el diseño 1 la mayor diferencia se vuelve a tener en estos dos componentes. La conversión total del sistema en cascada es de 89.7 % y la relación $(D/F)_{min}$ de 0.1574.

Para propósitos de comparación, se aplicó la estrategia propuesta por Samant y Ng (1998b) y Wallert (2008) para determinar el punto pinch para sistemas reactivos. La

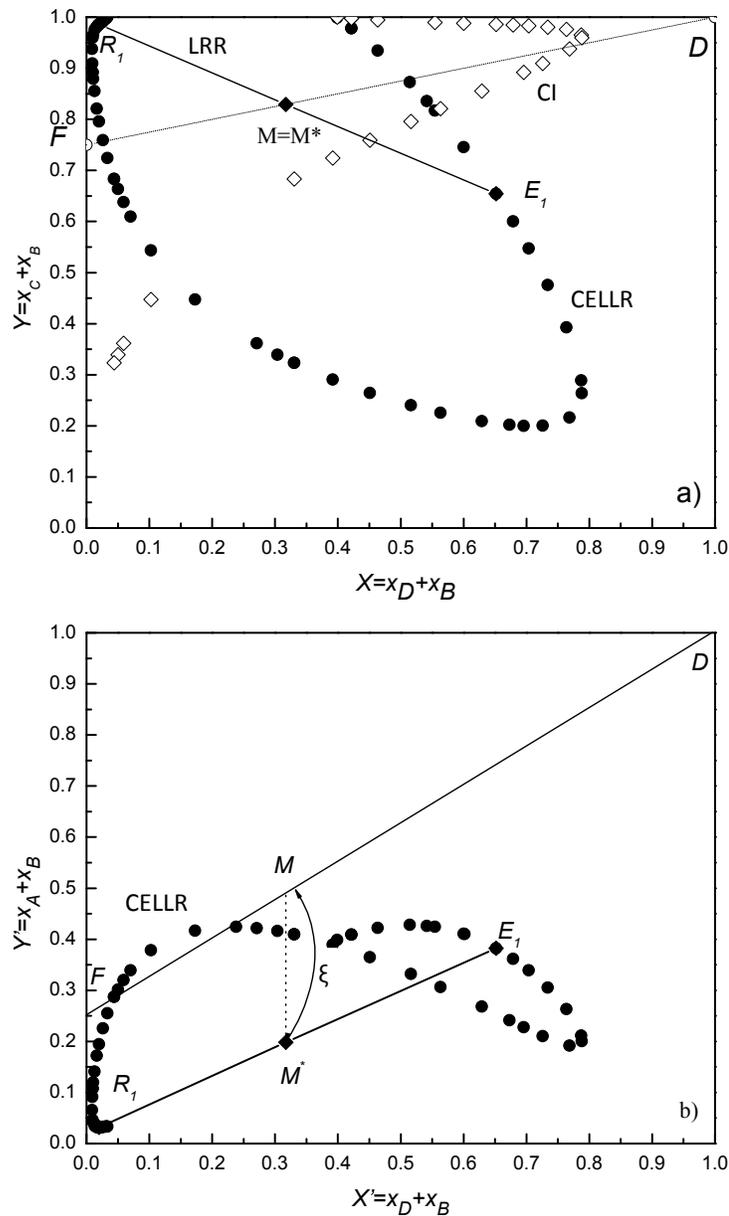


Figura 5.8: . Diagrama de proyección para el Diseño 1, sistema $A + B \leftrightarrow C + D$ a una $P=1$ atm y $T=293.15$ K. a) Diagrama $X-Y$ para el arreglo en ES representado por las corrientes que salen de cada etapa E_1 y R_1 , estas corrientes están en equilibrio simultáneo de reacción-extracción y b) Diagrama $X'-Y'$ donde son proyectados los puntos E_1 y R_1 a sus respectivas fases conjugadas. En el diagrama $X-Y$ $M = M^*$ y en el diagrama $X'-Y'$, M y M^* están conectados a través del avance de reacción.

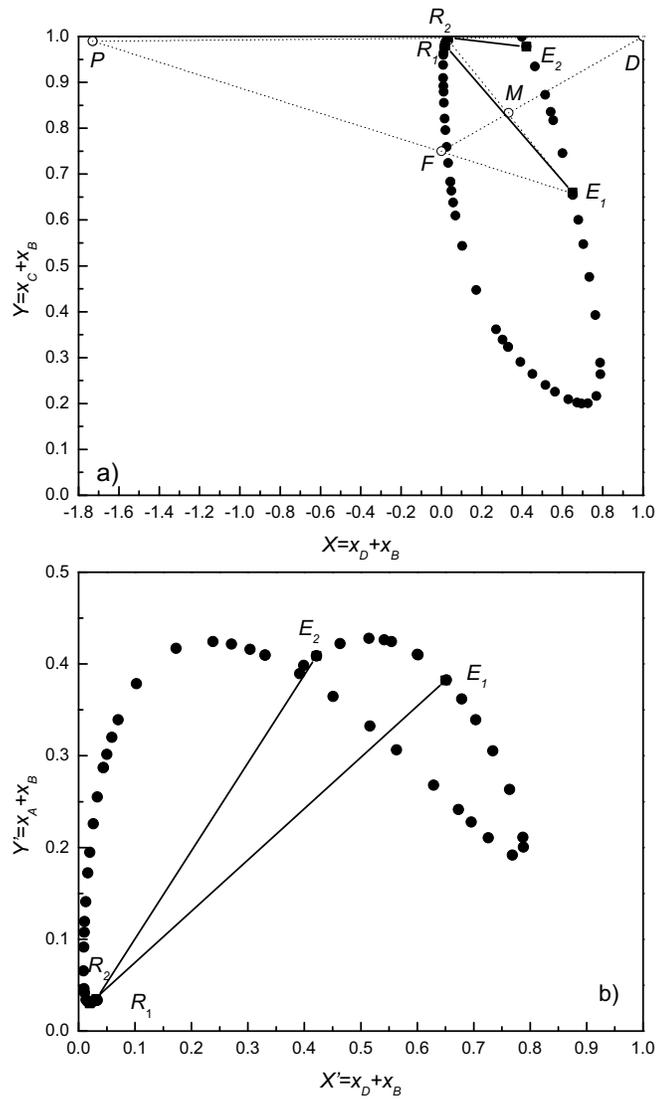


Figura 5.9: . Diagrama de proyecciones para el Diseño 2, sistema $A + B \leftrightarrow C + D$ a una $P=1$ atm y $T=293.15$ K. a) Diagrama X-Y para el arreglo en EMCC para las dos etapas en equilibrio y b) Diagrama auxiliar X'-Y' para determinar las composiciones de todos los componentes. E_1-R_1 determina las composiciones del extracto y el refinado en la etapa 1, y E_2-R_2 determina las composiciones del extracto y el refinado en la etapa 2.

Tabla 5.5: Resultados de las composiciones para el diseño 1 obtenidos por el método gráfico propuesto y el simulador de procesos Aspen Plus. Las composiciones están expresadas en fracción mol.

Composiciones	Método gráfico propuesto		Simulador Aspen Plus	
	R_1	E_1	R_2	E_2
x_A	0.0127	0.0383	0.0127	0.0381
x_B	0.0188	0.3442	0.0166	0.3741
x_C	0.9671	0.3101	0.9701	0.2887
x_D	0.0014	0.3074	0.0010	0.2989
Avance de reacción (mol/h) para la ES $\xi_1 = 0,2128$				

Tabla 5.6: Resultados de las composiciones para el diseño 2 obtenidos por el método gráfico propuesto y por el simulador de procesos Aspen Plus. Las composiciones están expresadas en fracciones mol .

Composiciones	Método Gráfico Propuesto				Simulador Aspen Plus			
	R_1	R_2	E_1	E_2	R_1	R_2	E_1	E_2
x_A	0.0150	0.0019	0.0360	0.0046	0.0126	0.0002	0.0395	0.0005
x_B	0.0150	0.0311	0.3460	0.4042	0.0162	0.0244	0.3641	0.4476
x_C	0.9650	0.9664	0.3140	0.5737	0.9699	0.9751	0.2866	0.5359
x_D	0.0046	0.0006	0.3040	0.0176	0.0012	0.0002	0.3098	0.0160
Avance de reacción (mol/h) para la ES $\xi_1 = 0,207$ and $\xi_2 = 0,016$								

línea de los puntos pinch se muestra en la Fig. 5.10 para $Y_N=0.99$. Los puntos fijos que controlan el flujo mínimo de solvente corresponde al *feed pinch control*. La relación $(D/F)_{min}$ encontrada por esta estrategia es igual a la determinada por el método gráfico propuesto. El sistema reactivo usado es controlado por la relación $(D/F)_{min} = 0,1574$. De acuerdo al análisis realizado no hay puntos *tangent pinch* Para valores de $(D/F)_{min} < 0.1574$ la curva de equilibrio y la línea de operación se intersectarán en un punto y para $(D/F)_{min} > 0.1574$, la curva de equilibrio y la línea de operación no se intersectarán y por los tanto la composición deseada se alcanzará en un número finito de etapas.

5.4.2. Caso A2. Hidrólisis del Octanoato de Metilo

La hidrólisis enzimática del octanoato de metilo es una reacción reversible en la cual se obtiene como productos al ácido octanoico y al metanol. La reacción se desarrolla utilizando lipasa inmovilizada como catalizador. El agua se utiliza como reactante y como solvente para remover el metanol resultante. La composición de las dos fases líquidas está definida por el ELLR (Krause et al., 2010). En la Fig. 5.8 se muestran los diagramas de proyecciones con el trazado de las cinco etapas reactivas para las

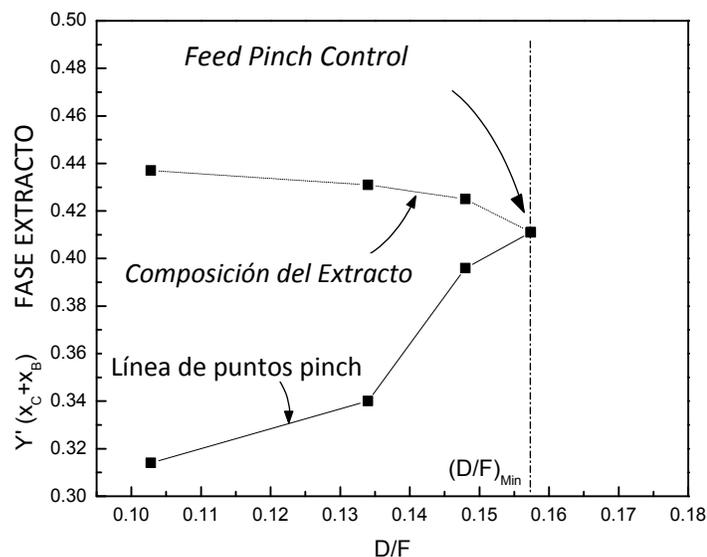


Figura 5.10: . Línea de puntos pinch y composiciones en la fase del extracto para la esterificación del Acetato de Butilo. La relación $(D/F)_{min}$ es controlada por el feed pinch control para las condiciones especificadas en las Tablas 5.2 y 5.3.

Tabla 5.7: Resultados obtenidos para el método gráfico propuesto para el diseño 3. Las composiciones están expresadas en fracciones mol

	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5
x_A	0.2560	0.1200	0.0480	0.0215	0.0073	0.0017	0.0002	0.0018	0.0020	0.0005
x_B	0.1698	0.2120	0.2050	0.2480	0.2576	0.9843	0.9938	0.9933	0.9960	0.9985
x_C	0.5470	0.6560	0.7140	0.7345	0.7453	0.0007	0.0002	0.0022	0.0037	0.0005
x_D	0.0190	0.0100	0.0040	0.0025	0.0016	0.0153	0.0078	0.0041	0.0036	0.0005

Avance de reacción (mol/h) para cada etapa: $\xi_1 = 0,695$, $\xi_2 = 0,148$, $\xi_3 = 0,093$, $\xi_4 = 0,036$, $\xi_5 = 0,017$

especificaciones del diseño 3. En estos diagramas se observa que la fase que tiene mayor importancia por el contenido del ácido octanoico es la del refinado. La conversión total del sistema en cascada es del 99 %.

En la Tabla 5.7 se muestran los perfiles de composición. Se observaron pequeños cambios en la fase del extracto. Los resultados obtenidos para el método de diseño propuesto se comparó con los resultados reportados por Krause et al. (2010). Las fracciones masa del ácido octanoico en la fase orgánica se muestra en la Tabla 5.7. Una comparación para ambos estudios muestran que las composiciones presentan una buena aproximación.

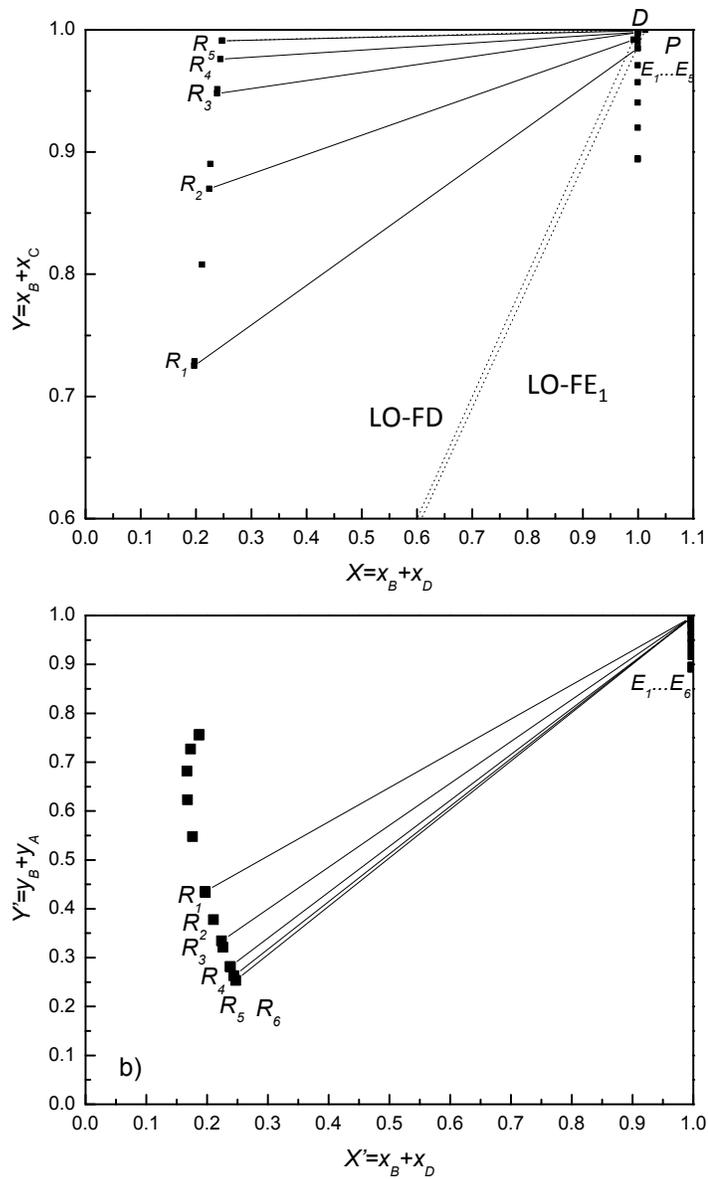


Figura 5.11: . Diagrama de proyecciones para el Diseño 3, sistema $A + B \leftrightarrow C + D$ a una $P=1$ atm y $T=321.65$ K. a) Diagrama X-Y para el arreglo MECC para las cinco etapas en equilibrio y b) diagrama auxiliar para determinar las composiciones de todos los componentes. La líneas LO-FD y LO-FE₁ representan el balance de materia. Para visualizar mejor el diagrama no se representan las líneas completas.

Tabla 5.8: Comparación de los resultados del método de diseño propuesto y el reportado en la literatura para el MECC (Diseño 3). Para propósitos de comparación las composiciones reportadas por Krause et al. (2010) se convirtieron a fracción mol.

	Ácido Octanoico en la fase orgánica, fracción masa				
	etapa 1	etapa 2	etapa 3	etapa 4	etapa 5
Método Gráfico Propuesto	0.64	0.80	0.89	0.93	0.95
Krause et al. (2010)	0.62	0.81	0.89	0.93	0.95

Tabla 5.9: Resultados del método gráfico propuesto para el arreglo en ES (Diseño 4). Las composiciones están expresadas en fracción mol.

Composiciones	R_1	E_1
x_A	0.069	0.016
x_B	0.451	0.020
x_C	0.291	0.102
x_D	0.189	0.862

5.4.3. Caso T1. $A \leftrightarrow B + C$

Este sistema reactivo es útil para separar dos productos que son difíciles de separar B y C. Se adiciona un solvente D que sea parcialmente miscible con el producto deseado B y que sea completamente miscible con el otro reactante A y producto C, favoreciendo de esta forma la separación. Con este sistema se puede mejorar el rendimiento del producto deseado (Samant y Ng, 1998a).

El ELLR mostrado por la curva CELLR para el diseño 4 (Fig. 5.12) presenta el comportamiento cóncavo de las mezclas tipo I. En la Fig. 5.12a se muestra el trazado de la etapa del equilibrio líquido líquido reactivo y se puede apreciar la similitud con el equilibrio líquido-líquido no reactivo y en la Fig. 5.12b la proyección de las fases conjugadas.

Los resultados de las composiciones de la etapa simple, para el diseño 4, se muestran en la Tabla 5.9. El diseño 5 requiere de 6 etapas en ELLR, la representación del trazado de las etapas se muestran en la Fig. 5.13a. El punto P es el punto de referencia para el trazado de las etapas y M es la línea que une a las dos corrientes de salida del sistema en contracorriente. En la Fig. 5.13b se muestran las proyecciones de las etapas en las coordenadas X-Y. En la Tabla 5.10 se muestran las composiciones de cada una de las etapas en ELLR.

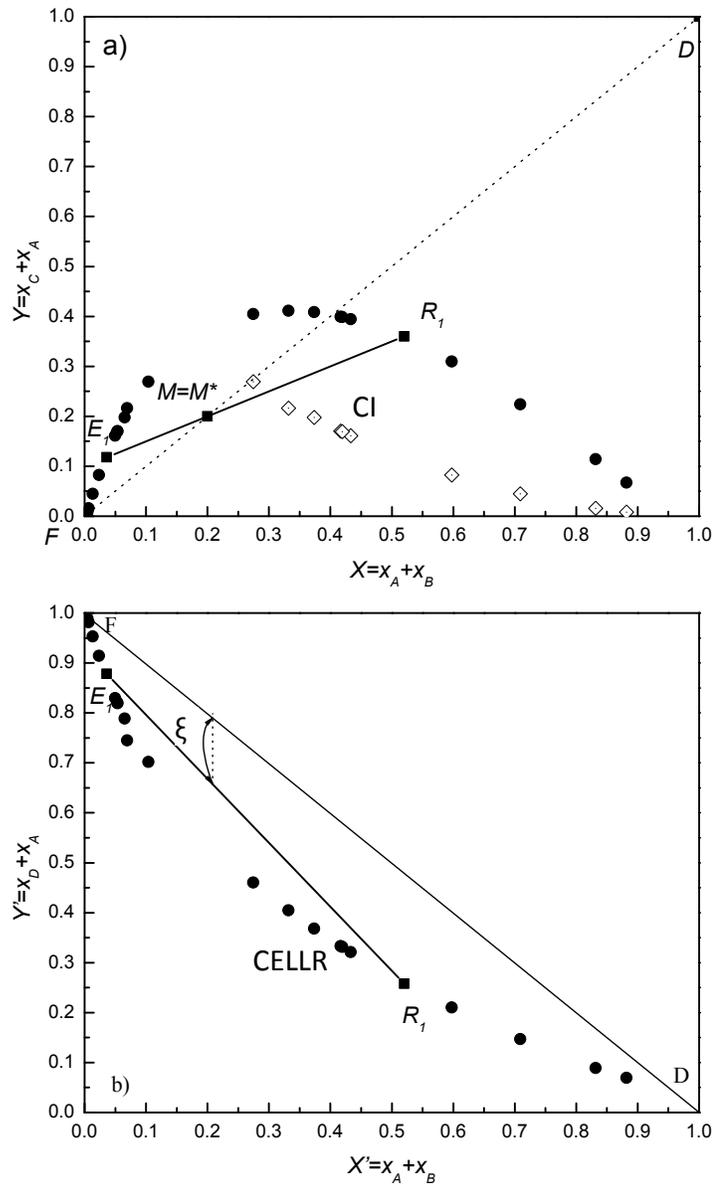


Figura 5.12: . Arreglo en ES para el Diseño 4, $A \leftrightarrow B+C$ a una $P=1$ atm y $T=298.15$ K. a) Diagrama X - Y para el arreglo en ES representada por las corrientes de salida E_1 y R_1 , estas corrientes están en equilibrio simultáneo y b) Diagrama X' - Y' con los puntos E_1 y R_1 proyectados del diagrama X - Y . En el diagrama X - Y $M=M^*$ y en el diagrama X' - Y' M y M^* están conectados por el avance de reacción.

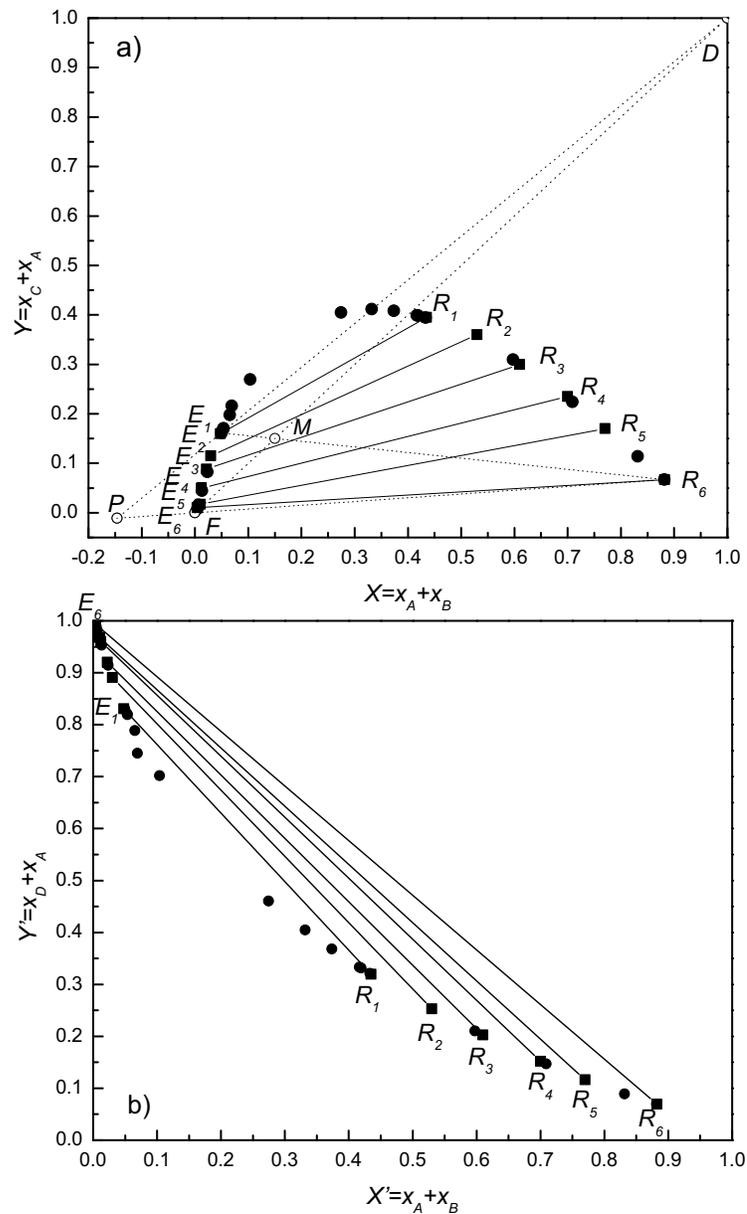


Figura 5.13: . Etapas de la cascada en MECC para el diseño 5, sistema reactivo $A \leftrightarrow B + C$ a una $P=1 \text{ atm}$ y $T=298.15 \text{ K}$. a) Diagrama X - Y para el arreglo de seis etapas en equilibrios y b) Diagrama X' - Y' para determinar las composiciones de todos los componentes.

Tabla 5.10: Resultados obtenido para el método gráfico propuesto para el arreglo en contracorriente (Diseño 5). Las composiciones están expresadas en fracción mol.

	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6
x_A	0.0093	0.0281	0.0433	0.0563	0.0714	0.0748	0.0036	0.0040	0.0109	0.0153	0.0180	0.0194
x_B	0.8728	0.7419	0.6567	0.5537	0.4586	0.3602	0.0004	0.0060	0.0011	0.0068	0.0120	0.0286
x_C	0.0576	0.1419	0.1917	0.2437	0.2886	0.3202	0.0064	0.0260	0.0391	0.0728	0.0970	0.1406
x_D	0.0603	0.0881	0.1083	0.1464	0.1814	0.2448	0.9896	0.9640	0.9489	0.9053	0.8730	0.8114

Tabla 5.11: Resultados del método gráfico propuesto para la etapa simple (Diseño 6). Las composiciones están expresadas en fracción mol.

Composiciones	R_1	E_1
x_A	0.047	0.162
x_B	0.079	0.279
x_C	0.864	0.269
x_D	0.012	0.274

5.4.4. Caso T1. $B + C \leftrightarrow D$

Este sistema ejemplifica la manera de retirar una impureza que es difícil de separar. Si se considera que se tiene un sistema A-B donde A es el componente deseado y B una impureza que es difícil de separar por técnicas convencionales. La separación se puede realizar convirtiendo a B en otro compuesto D, que puede ser fácilmente separado. Esto se puede lograr agregando un solvente que reaccione con B. Los componentes C y D se pueden separar de A. Se debe escoger C tal que D sea parcialmente miscible con A, B y C (Samant y Ng, 1998a). La representación del equilibrio líquido líquido reactivo mediante la curva CELLR se muestra en la Fig. 5.14. En este caso, se tiene una mezcla del tipo I y el comportamiento de la CELLR es cóncavo. En la Fig. 5.14a se muestra el trazado de la etapa del equilibrio líquido líquido reactivo para el diseño 6 y en la Fig. 5.14b la proyección de las fases conjugadas de la etapa. Los resultados de las composiciones de las fases conjugadas de la etapa en equilibrio líquido líquido reactivo se presenta en la Tabla 5.1.

El diseño 7 requiere de 4 etapas en ELLR. El trazado de las etapas se representan en el diagrama X-Y de la Fig. 5.15a y en el diagrama X-Y de la Fig. 5.15b se muestran sus proyecciones. En la Tabla 5.12 se muestran las composiciones del ELLR para cada una de las etapas y de las fases.

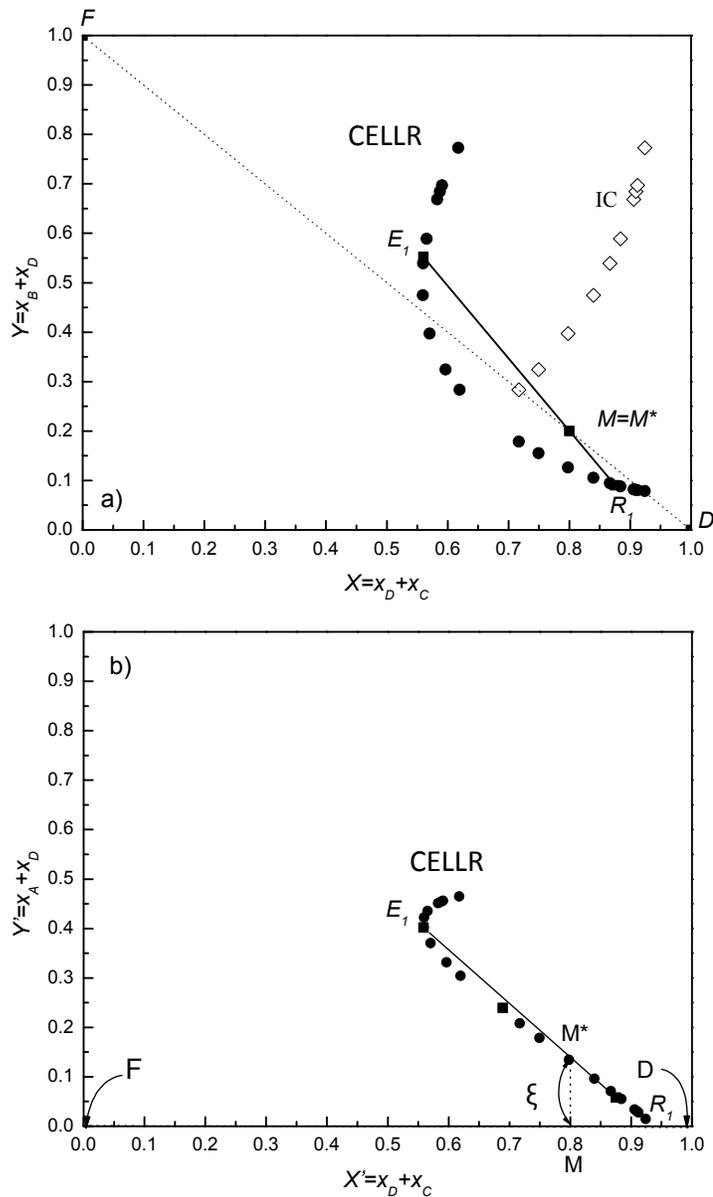


Figura 5.14: . Etapa en ES para el diseño 6, sistema reactivo $B + C \leftrightarrow D$ a una $P = 1 \text{ atm}$ y $T = 298.15 \text{ K}$. a) Diagrama X - Y para el arreglo en ES representado por las corrientes que salen de la etapa E_1 y R_1 , y b) Diagrama X' - Y' con los puntos E_1 y R_1 proyectado de sus respectivas fases conjugadas. En el diagrama X - Y $M = M^*$ y en el diagrama X' - Y' M y M^* están conectados por el avance de reacción.

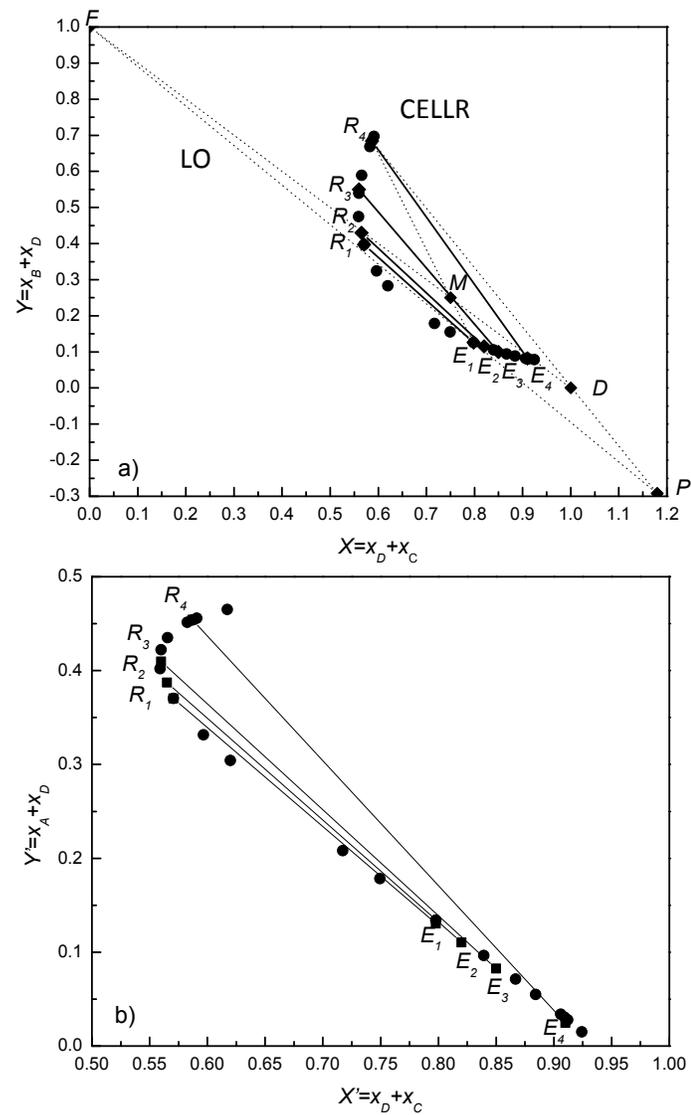


Figura 5.15: . Etapas de la cascada en ECCM para el diseño 7, sistema reactivo $B + C \leftrightarrow D$ a una $P=1 \text{ atm}$ y $T=298.15 \text{ K}$. a) Diagrama X - Y para el arreglo de cuatro etapas en equilibrios y b) Diagrama X' - Y' para determinar las composiciones de todos los componentes.

Tabla 5.12: Resultados del método gráfico propuesto para el arreglo en contracorriente (Diseño 7). Las composiciones están expresadas en fracción mol.

Composición	R_1	R_2	R_3	R_4	E_1	E_2	E_3	E_4
x_A	0.0914	0.1498	0.1961	0.2012	0.0163	0.0663	0.0876	0.1032
x_B	0.3214	0.2902	0.2390	0.2282	0.0737	0.0837	0.0924	0.0988
x_C	0.2243	0.3002	0.3740	0.4016	0.9017	0.8337	0.7974	0.7707
x_D	0.3628	0.2598	0.1911	0.1690	0.0083	0.0163	0.0023	0.0272

5.5. Conclusiones

El método gráfico propuesto es fácil de implementar ya que involucra conceptos geométricos que son extensiones directas de los métodos clásicos y puede ser aplicado a mezclas del tipo I y II. Con este método es posible estimar el número de etapas reactivas, el avance de reacción, perfil de composiciones en cada fase, condiciones límites de la relación D/F. El método está restringido a reacciones reversibles. A pesar de que el método se aplicó a sistemas con coeficientes estequiométricos iguales, esto no es una restricción.

Este método se recomienda utilizarlo en las etapas iniciales del diseño de los extractores líquido-líquido reactivos, ya que proporciona valores de entrada para las variables de diseño y puede ayudar a depurar los resultados de una simulación. Debido a que la curva del ELLR está localizada en una región de composición más pequeña que la del equilibrio líquido-líquido no reactivo y a que las coordenadas en los diagramas de proyecciones son las mismas tanto para el sistema reactivo como para el no reactivo, el método gráfico propuesto es factible para acoplarse con el método de etapas en equilibrio para extracción líquido líquido. Arreglando las ecuaciones del balance puede ser empleado con modos de operación a corriente cruzada. Las composiciones en fracción mol se obtienen en forma directa sin necesidad de cálculos adicionales como sucede con los diagramas en coordenadas transformadas.

Capítulo 6

Método de Diseño Aproximado para Extractores Líquidos Reactivos basado en Correlaciones del Equilibrio Termodinámico

6.1. Resumen

Los métodos de diseño aproximado son adecuados para una rápida inspección de las alternativas del diseño durante la fase conceptual del proceso. Pocos métodos aproximados se han publicado para la extracción líquido líquido y escasos estudios teóricos se han conducido en este tema para extractores líquidos reactivos. El objetivo de este trabajo es proporcionar un método aproximado sencillo, fiable y rápido para el diseño de columnas de separación de mezclas líquidas que han reaccionado y que se encuentran en equilibrio simultáneo de fases y de reacción. El método de diseño se desarrolló en dos etapas: a) análisis y adaptación de las correlaciones del ELL sin reacción a sistemas reactivos y b) acoplamiento de las correlaciones con el método de diseño etapa a etapa. Se utilizaron las correlaciones de Hand, Othmer-Tobias y Bachman-Brown para las líneas de reparto y las de Hlavatý, $\log \gamma$ y función β para las curvas de solubilidad. Las correlaciones en términos de variables transformadas se aplicaron a cuatro sistemas reactivos presentando ajustes adecuados para realizar el diseño de los extractores líquidos reactivos. La hidrólisis del octanoato de metilo se utilizó como caso para comparar los resultados del método de diseño aproximado con el reportado por la literatura, encontrándose una muy buena aproximación.

6.2. Introducción

La integración del proceso de extracción con la reacción presenta una serie de ventajas debido a los efectos de interacción obtenidos de la combinación reacción-extracción. Las clases de reacciones que pueden beneficiarse por este proceso son: a) las reacciones limitadas por el equilibrio químico (tales como esterificaciones, transesterificaciones y reacciones de hidrólisis), donde es importante eliminar un producto o subproducto de la zona de reacción para mejorar la conversión, y b) reacciones consecutivas o secuenciales donde el objetivo puede ser minimizar la formación de subproductos adicionales (Green y Perry, 2008) En estas clases de reacciones, los efectos de interacción son evaluados mediante el comportamiento del equilibrio termodinámico.

Los métodos de análisis (Gutiérrez, 2008), síntesis (Samant y Ng, 1998b) y diseño de extractores líquidos reactivos (Chen et al., 2004; Minotti et al., 1998; Samant y Ng, 1998a) usan los modelos termodinámicos NRTL y UNIQUAC para predecir el equilibrio líquido líquido reactivo de una manera razonablemente bien. Sin embargo, se pueden presentar casos donde estos modelos no posean flexibilidad suficiente para reproducir la marcada asimetría de algunas curvas binodales (Pedraza, 2012), por lo que resulta conveniente recurrir a los modelos empíricos. En la literatura no se han encontrado investigaciones sobre el uso de correlaciones para la extracción líquido líquido con reacción. No obstante, investigaciones como las de Ung y Doherty (1995), Samant y Ng (1998a) y Wasylkiewicz y Ung (2000) han mostrado que el uso de composiciones en variable transformadas, además de reducir la dimensión del espacio de composición, hace que los diagramas de fases sean muy similares a los sistemas líquido líquido no reactivos. Por lo que los procedimientos usados para mezclas no reactivas pueden ser extendidos a mezclas reaccionantes.

En la extracción líquido líquido los modelos empíricos se han utilizado para validar la consistencia de los datos experimentales y para el cálculo del diseño de extractores. A pesar de que la mayoría de las publicaciones relacionadas con datos del equilibrio líquido líquido sustentan que las correlaciones empíricas pueden ser utilizadas para el diseño de extractores, sólo se han encontrado dos referencias sobre este tipo de método. El primero de ellos desarrollado por Bogdanov y Rudneva (1974) es un método de diseño para la extracción líquido líquido de sistemas ternarios que utiliza en forma acoplada la correlación de Hand y Othmer-Tobias para la determinación de la distribución de los componentes entre las fases y los polinomios de tercer grado, en cada una de las fases, para la correlación de la curva binodal. El segundo método fue propuesto por Marcilla (1999) y es un método etapa a etapa para sistemas cuaternarios que ajusta la correlación

de Marcilla para las composiciones de las fases en equilibrio y las correlaciones de las proyecciones de Cruickshank para la superficie de solubilidad. Estos métodos se pueden clasificar como métodos aproximados.

Sobre esta misma clasificación, en la extracción líquido líquido sin reacción, sólo se tiene el método de grupos (Henley, 1981) el cuál no siempre resulta adecuado para cascadas de extracción debido a que el coeficiente de distribución es una relación de coeficientes de actividad que puede variar drásticamente con la composición.

Los objetivos de este trabajo es adaptar y analizar las correlaciones del equilibrio líquido líquido para ser usadas en la determinación del equilibrio líquido líquido reactivo y proporcionar un método de diseño para extractores líquidos reactivos que sea sencillo, seguro y rápido. Es sencillo porque sólo usa las ecuaciones del balance de materia y los datos de las composiciones del equilibrio líquido líquido reactivo, la característica de seguro se atribuye a que usa correlaciones ampliamente aceptadas y empleadas para datos experimentales del equilibrio líquido líquido. Es rápido porque se parte de los datos experimentales se puede evitar la determinación de los parámetros utilizados en los modelos termodinámicos (NRTL o UNIQUAC) y de no requerir de cálculos iterativos para el ELLR, pero sí para la resolución del sistema de ecuaciones no lineales derivados del balance de materia y de las correlaciones.

6.3. Análisis y adaptación de las correlaciones empíricas

El diseño del proceso de reacción-extracción requiere de datos precisos que permitan determinar los objetivos esperados en el proceso (por ejemplo, altos rendimientos y/o altas purezas de soluto). En este trabajo el fundamento teórico se encuentra en la adaptación de las correlaciones usadas en el equilibrio líquido líquido al equilibrio líquido líquido reactivo mediante el uso de las variables transformadas propuestas por Ung y Doherty (1995) por lo que una breve descripción y las propiedades importantes de estas variables se presentan en esta sección.

El ajuste de los datos del equilibrio líquido líquido reactivo se realizó mediante el procedimiento de mínimos cuadrados que permitió reproducir los datos en el espacio de concentración donde se lleva a cabo el proceso simultáneo de reacción-separación. Los modelos de correlación utilizados son de fácil integración con el método de diseño del proceso. Para la incorporación de los datos del equilibrio líquido líquido reactivo al método de diseño del extractor líquido reactivo se correlacionaron las líneas de reparto

reactivas (LRR) y la curva de solubilidad reactiva (CSR).

6.3.1. Variables transformadas

La energía libre de Gibbs de mezclas reaccionantes se expresa como una función restringida por las fracciones molares de las especies presentes. Ung y Doherty (1995) demostraron que las restricciones de equilibrio se pueden incorporar directamente en la expresión de la energía libre, lo que conduce a un nuevo conjunto de variables de composición transformadas. Estas variables tienen la finalidad de restringir el espacio de solución a las composiciones que están en equilibrio químico y disminuir la dimensión del problema por el número de reacciones independientes. Las composiciones transformadas han sido utilizadas para diferentes procesos de separación reactivos. En la extracción líquido líquido, Samant y Ng (1998b) aplicaron las coordenadas transformadas a sistemas reactivos multicomponentes y caracterizaron cualitativamente el comportamiento de las mezclas líquidas.

Las composiciones transformadas (X_i) definidas por Ung y Doherty (1995) se expresan como:

$$X_i = \frac{x_i - v_i^T V^{-1} x_{ref}}{1 - v_{TOT}^T V^{-1} x_{ref}} \quad i = 1, 2, \dots, c - r \quad (6.1)$$

y tienen las siguientes propiedades:

$$\sum_{i=1}^{c-r} X_i = 1 \quad (6.2)$$

$$X_i(0) = X_i(\xi) \quad \forall \xi \quad i = 1, 2, \dots, c - r \quad (6.3)$$

donde x_i es la fracción mol del componente i , v_i^T es el vector fila del coeficiente estequiométrico del componente i de cada reacción, v_{TOT}^T es el vector fila de la suma de los coeficientes estequiométricos de cada reacción, x_{ref} es el vector columna de las composiciones molares de los r componentes de referencia, V es la matriz cuadrada de los coeficientes estequiométricos de los r componentes de referencia en las r reacciones y ξ es el vector columna de los r avances de reacción.

6.3.2. Correlación de las LRR

Los diagramas del equilibrio líquido líquido reactivo en coordenadas transformadas son muy similares a los no reactivos en coordenadas en fracción mol. La principal di-

ferencia es la curva de espacio de composición, la cual depende del tipo de reacción en el sistema y puede cambiar considerablemente si diferentes componentes de referencias son seleccionados (Wasytkiewicz y Ung, 2000). Esta característica se ha tomado como base para expresar las correlaciones del equilibrio líquido líquido en coordenadas transformadas y ser aplicadas a la extracción reactiva.

Las LRR permiten la distribución de los componentes entre las dos fases en equilibrio y corresponden a la composición en la cual la energía libre de Gibbs tiene un mínimo y la velocidad de reacción es nula, satisfaciendo las condiciones del equilibrio termodinámico. En el diagrama de fases las LRR se localizan en la región de dos fases.

Las líneas de reparto en la extracción líquido líquido se han correlacionado mediante dos tipos de modelos: 1) los modelos empíricos que describen la distribución de los componentes como función de la composición. Pertenecen a esta clase, los modelos de Hand (Hand, 1930), Othmer-Tobias (Othmer y Tobias, 1942) y Bachman-Brown (Brown, 1948) y debido a su naturaleza empírica sólo pueden ser usados para propósitos de interpolación y 2) los modelos que se basan en la termodinámica del equilibrio de fases. La mayoría de estos modelos describe la energía de Gibbs como una función de la composición, estos modelos, podrían ser utilizados para propósitos de extrapolación e interpolación (?). En este trabajo sólo se consideran los modelos del primer tipo.

Los modelos de correlación Hand, Othmer-Tobias y Bachman-Brown difieren entre sí por las coordenadas de solubilidad, que para muchos sistemas ternarios dan como resultado curvas de distribución de soluto casi rectas. Estos modelos continúan vigentes en la extracción líquido líquido y normalmente son utilizados para medir la fiabilidad de los datos experimentales en sistemas ternarios y pseudoternarios (Awwad et al., 2008; Ghanadzadeh et al., 2012; Jae-Kyung y Dong-Won, 2005; Magnussen et al., 1980; Sorenson et al., 1979b; Stoicescu et al., 2011; Zamaro y Campanella, 2002). Las correlaciones se pueden expresar en fracción mol o fracción masa. En este trabajo se modificaron para usarlas en sistemas reactivos expresándolas en coordenadas transformadas (sobre base mol). Las correlaciones modificadas se presentan en la Tabla 6.1.

Los parámetros de las correlaciones y el análisis estadístico se obtuvieron utilizando la herramienta de análisis de datos de Excel.

6.3.3. Correlación de las CSR

Al igual que en las líneas de reparto, para la curva de solubilidad se han desarrollado correlaciones empíricas (Bulatov y Yachmenev, 1971; Hlavatý, 1972; Spalding, 1970) y correlaciones basadas en la termodinámica del equilibrio de fases (Rod, 1976). Las correlaciones para la curva de solubilidad se han expresado de diferentes formas

Tabla 6.1: Adecuación de las correlaciones del ELL a sistemas líquido-líquido reactivos, en términos de coordenadas transformadas.

Modelo	Expresión
Hand	$\log\left(\frac{Y_2}{Y_1}\right) = A + B \log\left(\frac{X_2}{X_3}\right)$
Othmer-Tobias	$\log\left(\frac{1-Y_1}{Y_1}\right) = A + B \log\left(\frac{1-X_3}{X_3}\right)$
Bachman-Brown	$\left(\frac{Y_1}{X_3}\right) = A + B(Y_1)$
	$X_i = \frac{x_i - v_i^T V^{-1} x_{ref}}{1 - v_{TOT}^T V^{-1} x_{ref}} \quad Y_i = \frac{y_i - v_i^T V^{-1} y_{ref}}{1 - v_{TOT}^T V^{-1} y_{ref}}$

A y B son los parámetros de las correlaciones que dependen de la naturaleza del sistema.
 1 y 3: son los componentes claves que originan la separación, y se encuentran en mayor proporción en esa fase.
 2: es el componente que se distribuye entre los dos componentes claves.
 X, Y: Composiciones transformadas en las fases líquidas parcialmente inmiscibles

Tabla 6.2: Correlaciones para la curva de solubilidad reactiva. Las composiciones X_2 y X_2 están dadas en coordenadas transformadas.

Correlación	Ecuación	Parámetros
Hlavatý	$X_2 = A_1 X_A \ln X_A + A_2 X_B \ln X_B + A_3 X_A X_B$	A_1, A_2, A_3, k
Función β	$X_2 = A_1 (1 - X_A)^{A_2} X_A^{A_3}$	
Log γ	$X_2 = A_1 (-\ln X_A)^{A_2} X_A^{A_3}$	
	$X_A = (X_3 + kX_2 - X_3^0) / (X_{33}^0 - X_3^0)$	
	$X_B = (X_{33}^0 - kX_2 - X_3) / (X_{33}^0 - X_3^0)$	
	$X_3^0 \leq (X_3 + kX_2) \leq X_{33}^0$	

X_{22}^0 y X_2^0 son los valores de las composiciones de X_2 de la curva de solubilidad reactiva para cuando el eje $X_3 = 0$, k debe tener valores entre 0-1.

desde ecuaciones lineales, polinomios de diversos grados, funciones exponenciales, funciones logarítmicas hasta funciones hiperbólicas. Así mismo, la curva de solubilidad se ha correlacionado en forma separada (una correlación para cada fase, tomando como referencia el punto crítico para la separación de las fases) y en forma conjunta (considerando las dos fases). En este trabajo se utilizaron correlaciones empíricas que presentan buena precisión con pocas constantes y que pasa a través de las dos fases de la curva de solubilidad.

La CSR fue correlacionada usando las ecuaciones de Hlavatý (Hlavatý, 1972), función β (Letcher et al., 1989) y $\log \gamma$ (Letcher et al., 1986) expresada en variables transformadas.

Para las ecuaciones de la función β y $\log \gamma$, la elección de las variables independientes evita el problema de que las variables sean altamente incorrelacionables. Las tres ecuaciones fueron ajustadas a la curva binodal con la desviación estándar definida por:

$$\sigma = \left\{ \sum_{k=1}^n \frac{[X_{2(est)} - X_{2(rep)]_k^2}{(n-3)} \right\}^{1/2} \quad (6.4)$$

donde n es el número de datos a ajustar y el número 3 representa la cantidad de

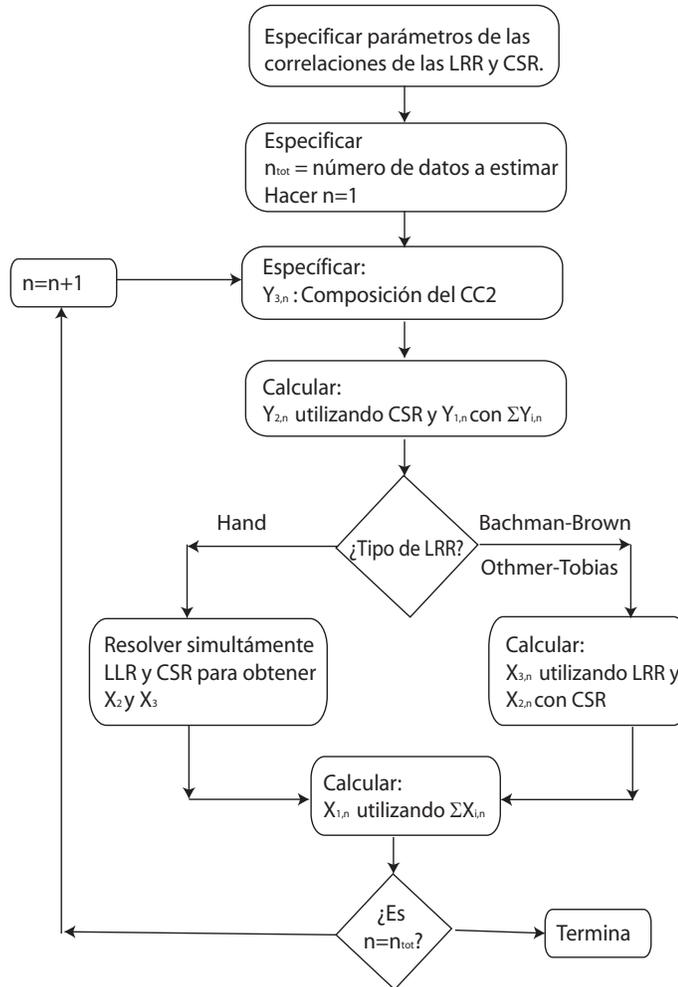


Figura 6.1: Algoritmo para la estimación del equilibrio líquido líquido reactivo basado en correlaciones empíricas y en composiciones transformadas.

coeficientes estimados (Narasigadu et al., 2009).

6.3.4. Cálculo del equilibrio líquido líquido usando las correlaciones modificadas

Para analizar la bondad del ajuste se hizo una reproducción de las composiciones del equilibrio líquido líquido reactivo. En la estimación de las composiciones en equilibrio en cada fase, se usaron como valores iniciales las composiciones de una de las fases y los valores de los parámetros de las correlaciones de las LRR y CSR con mejores valores de R^2 y σ , respectivamente. En la Fig. 6.1 se presenta el algoritmo utilizado para el cálculo de las composiciones en equilibrio.

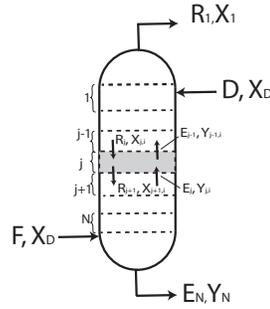


Figura 6.2: Esquema de la columna de extracción en contracorriente. *F*: alimentación, *D*: solvente *R*: refinado, *E*: extracto, *1,j,N*: número de etapas

6.4. Diseño de extractores líquido líquido reactivo

6.4.1. Balance de materia en variables transformadas

La configuración del esquema reactivo considerado es un sistema en cascada sin recirculación y se muestra en la Fig. 6.2. La cascada está formada por etapas en equilibrio líquido líquido reactivo por lo que las fases líquidas que salen de cada etapa están en equilibrio de fases y de reacción. El sistema se considera que se encuentra a condiciones isobáricas e isotérmicas.

Samant y Ng (1998a) hicieron un análisis del balance de materia para sistemas en equilibrio líquido líquido reactivo partiendo de la fracción mol y obtuvieron las ecuaciones del balance de materia para sistemas reactivos en términos de variables transformadas. Estas ecuaciones se retoman en este trabajo.

El balance de materia alrededor del sistema en cascada está dado por:

$$\bar{F} + \bar{D} = \bar{E}_N + \bar{R}_1 = \bar{M} \quad (6.5)$$

$$\bar{F}X_{F,i} + \bar{D}X_{D,i} = \bar{E}Y_{N,i} + \bar{R}X_{1,i} = \bar{M}X_{M,i} \quad i = 1, 2, \dots, c - r - 1 \quad (6.6)$$

Dónde $X_{F,i}$, $X_{D,i}$, $Y_{N,i}$ y $X_{1,i}$ son las fracciones mol transformada del componente i en las corrientes de alimentación, solvente, extracto y refinado, respectivamente, y están definidas por la ecuación 1.

El balance de materia para cada etapa j dentro del sistema en cascada, está dado por:

$$\bar{E}_{j-1}Y_{j-1,i} + \bar{R}_{j+1}X_{j+1,i} = \bar{E}_jY_{j,i} + \bar{R}_jX_{j,i} \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (6.7)$$

El sistema de extractores líquido líquido reactivo tiene solamente un sector y el flujo neto entre etapas adyacentes es constante debido a que sólo hay un punto de diferencia. El punto de diferencia se determina arreglando las ecuaciones (6) y (7).

$$\bar{F} - \bar{E}_N = \bar{R}_1 - \bar{D} = \bar{P} \quad (6.8)$$

$$\bar{F}X_{F,i} - \bar{E}Y_{1,i} = \bar{R}X_{i,N} - \bar{D}X_{D,i} = \bar{P}X_{P,i} \quad i = 1, 2, \dots, c - r - 1 \quad (6.9)$$

Los flujos molar transformados están relacionados con los flujos molares de la alimentación, solvente, extracto y refinado mediante las siguientes expresiones:

$$\bar{F} = F(1 - v_{TOT}^T V^{-1} x_{ref,F}) \quad (6.10)$$

$$\bar{D} = D(1 - v_{TOT}^T V^{-1} x_{ref,D}) \quad (6.11)$$

$$\bar{E} = E(1 - v_{TOT}^T V^{-1} y_{ref,N}) \quad (6.12)$$

$$\bar{R} = R(1 - v_{TOT}^T V^{-1} x_{ref,1}) \quad (6.13)$$

6.4.2. Acoplamiento de las correlaciones del equilibrio termodinámico con el cálculo del diseño de los extractores líquido líquido reactivo

Teniendo las correlaciones que proporcionan un buen ajuste para los sistemas reactivos, estas son acopladas al balance de materia reactivo para realizar el cálculo de los extractores a contracorriente. El esquema de cálculo se presenta en la Fig. 6.3.

6.5. Resultados y discusiones

6.5.1. Correlaciones de las líneas de reparto reactivas

La Tabla 6.3 contiene los sistemas reactivos analizados, las referencias para los datos del equilibrio líquido líquido reactivo y el componente de referencia x_{ref} utilizado para

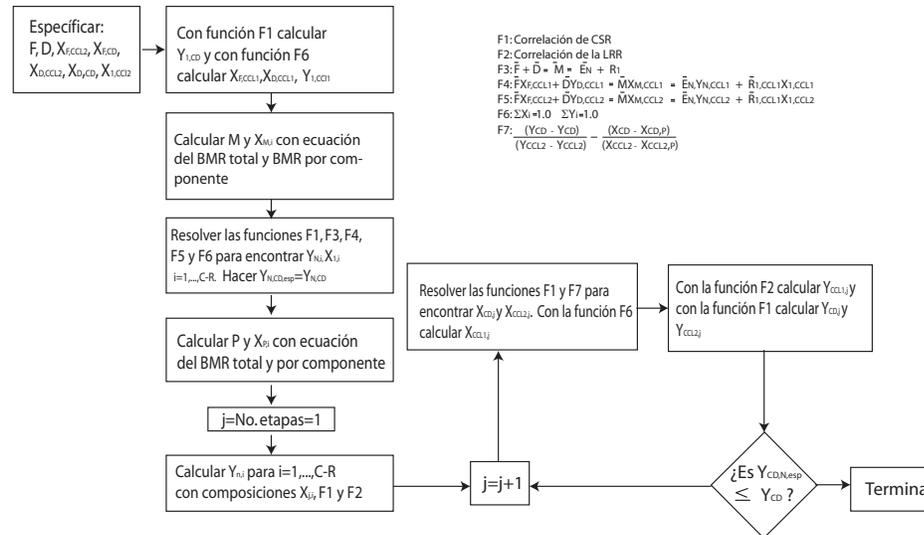


Figura 6.3: Algoritmo para el cálculo de los extractores líquido líquido reactivo, basado en las correlaciones de las LRR y CSR.

Tabla 6.3: Sistemas reactivos con separación de fases LL a las condiciones de 1 atm y 25 °C

Sistema Reactivo	Referencia	x_{ref}
SR1 AcAc + BuOH \rightleftharpoons H ₂ O + AcBu	Bonilla-Petriciolet et al (2008) ^a	AcBu
SR2 A \rightleftharpoons B + C	Samant y Ng (1998b) ^b	A
SR3 B + C \rightleftharpoons D	Samant y Ng (1998b) ^b	D
SR4 MeOc + H ₂ O \rightleftharpoons OcAc + MeOH	Krauze (2010) ^c	MeOc

^a Datos del ELLR en fracción mol tomadas de la referencia

^b Datos del ELLR generados con los parámetros reportados en referencia y con el algoritmo de Samant y Ng (1998b)

^c Datos del ELLR generados con los parámetros reportados en referencia y el simulador de procesos Aspen Plus

el cálculo de las variables transformadas.

Los datos del equilibrio líquido líquido reactivo se correlacionaron con las ecuaciones de Hand, Othmer-Tobias y Bachman-Brown. Los parámetros de las correlaciones y los estadísticos se estimaron mediante una regresión lineal usando la herramienta para análisis de [excel](#). En la Fig. 6.4 se muestra la linealidad que presentan los ajustes en los cuatro sistemas reactivos SR1, SR2, SR3 y SR4. Caso especial se tiene en el sistema SR1, en la Fig. 6.4a correspondiente a la correlación de Hand se puede apreciar que los datos de equilibrio no están distribuidos en forma uniforme. Debido a que esta ecuación considera el componente de distribución cuyas composiciones están muy cercanas a las líneas de reparto inferior y superior, las composiciones se agrupan en los extremos de la línea ajustada por el logaritmo de la ecuación. Para este mismo sistema en la Fig. 6.4b los datos presentan un comportamiento no lineal para la ecuación de Othmer-Tobias (también agrupa al componente de distribución en el numerador del

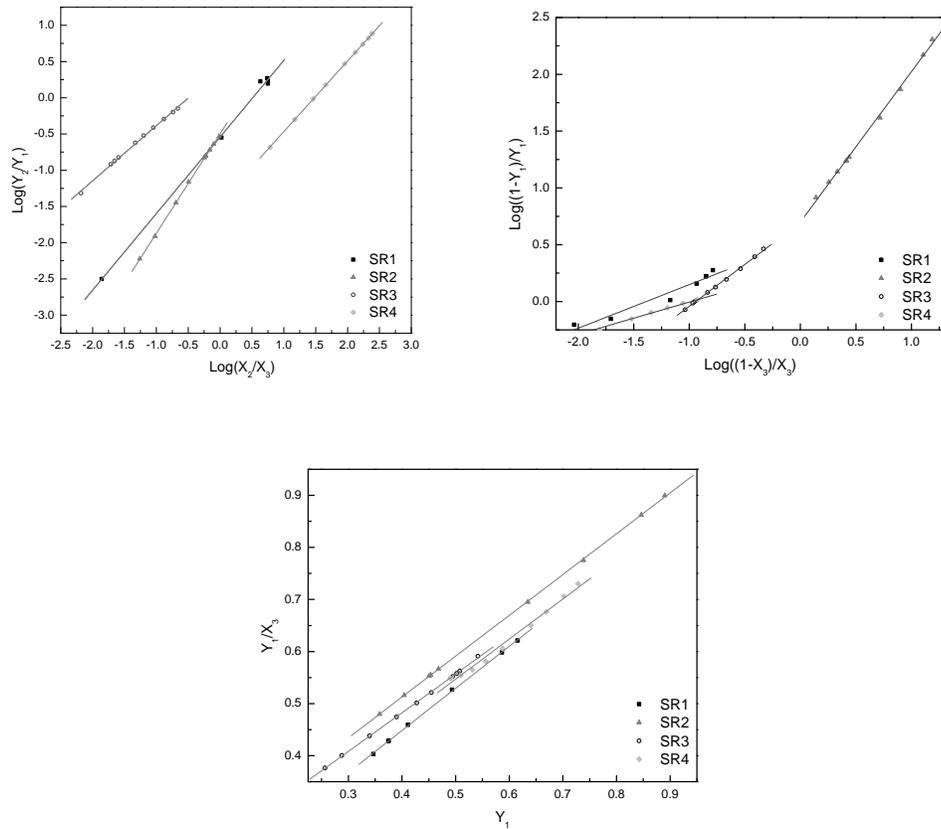


Figura 6.4: Comportamiento de los datos y la línea de ajuste para los sistemas reactivos de la Tabla ???. a) Correlación de Hand, b) Correlación de Othmer-Tobias y c) Correlación de Bachman-Brown.

argumento del logaritmo). A diferencia de los anteriores comportamientos, en la Fig. 6.4c el SR1 muestra una linealidad para la ecuación de Bachman-Brown. Con respecto a los sistemas SR2, SR3 y SR4 se puede observar un buen ajuste lineal en las tres correlaciones analizadas.

La relación significativa entre las variables correlacionadas, se determinó evaluando los errores estándar de los parámetros de ajuste (σ_A y σ_B) y el valor p . La calidad del ajuste se analizó mediante el coeficiente de correlación (r) y la desviación estándar (σ).

Los valores de los parámetros A y B de las correlaciones y los estadísticos del ajuste lineal se muestran en la Tabla 6.4. De acuerdo a esta tabla se observa que las correlaciones son significativas, debido a que los valores de p son menores que 0.05 y los errores estándar de los parámetros de ajuste fluctúan entre valores aceptables de 0.00186 a 0.04933. En cuanto a la calidad del ajuste se puede determinar que exceptuando el valor de 0.975 para el SR1 con Othmer-Tobias, los demás valores de r se encuentran

Tabla 6.4: Parámetros y valores estadísticos del ajuste lineal de las ecuaciones de Hand, Othmer-Tobias, y Bachman-Brown para los cuatro sistemas reactivos. σ_A y σ_B son los errores asociados a los parámetros A y B , r es el coeficiente de correlación, σ es la desviación estándar, n el número de datos ajustados y p es la probabilidad obtenida.

	A	B	σ_A	σ_B	r	σ	n	p
Hand								
SR1	-0.5412	1.0579	0.02206	0.02364	0.99875	0.05612	7	< 0,0001
SR2	-0.4973	1.3740	0.00475	0.00798	0.99987	0.01003	10	< 0,0001
SR3	0.3757	0.7613	0.01641	0.01190	0.99902	0.01738	10	< 0,0001
SR4	-1.4417	0.9746	0.00628	0.00326	0.99996	0.05490	10	< 0,0001
Othmer-Tobias								
SR1	0.0532	0.38379	0.04933	0.03873	0.97547	0.04651	7	1.78×10^{-4}
SR2	0.6995	1.3239	0.01479	0.0216	0.99894	0.02367	10	< 0,0001
SR3	0.6938	0.7358	0.00755	0.00967	0.99931	0.00723	10	< 0,0001
SR4	0.2777	0.2853	0.01367	0.00826	0.99662	0.01437	10	< 0,0001
Bachman-Brown								
SR1	0.1257	0.8068	0.00331	0.00707	0.99981	0.00188	7	< 0,0001
SR2	0.1986	0.7846	0.00186	0.00304	0.99995	0.00172	10	< 0,0001
SR3	0.1851	0.7432	0.0024	0.00556	0.99978	0.00165	10	< 0,0001
SR4	0.162	0.7697	0.01668	0.02797	0.99476	0.00748	10	< 0,0001

por arriba de 0.99, lo cual indica que existe una correlación lineal positiva fuerte, los errores estándar de estimación también se encuentran en valores bajos entre 0.00165 y 0.05612, por lo que se infiere que la calidad de los ajustes de las correlaciones analizadas para los cuatro sistemas reactivos es satisfactoria.

6.5.2. Correlaciones de la curva de solubilidad

La curva de solubilidad fue ajustada mediante las correlaciones de Hlavatý, función β y $\log \gamma$. Los valores de los parámetros de ajuste y la desviación estándar para cada correlación se presentan en la Tabla 6.5.

Se observó que para los sistemas reactivos SR2 y SR3 las tres correlaciones producen desviaciones estándar en el orden de 10^{-3} , por lo que se tiene un buen ajuste. Para el SR4 la ecuación de Hlavatý y la función β producen mejores ajustes que la ecuación $\log \gamma$. Para el sistema R1 se tienen valores en el orden de 10^{-2} en las tres correlaciones. En general, se puede decir que la correlación de Hlavatý presenta mejores σ con respecto a las otras correlaciones. En la Fig. 6.5 se muestra el comportamiento de la CSR para los datos reportados con respecto a los estimados usando la correlación de Hlavatý.

6.5.3. ELLR usando correlaciones de LRR y Curva binodal

Las composiciones del ELLR se estimaron para cada uno de los sistemas reactivos usando las correlaciones que mostraron mejores valores de ajuste para r y σ . En los sistemas reactivos SR1, SR2 y SR3 se usó la combinación de Bachman-Brown(LRR) -

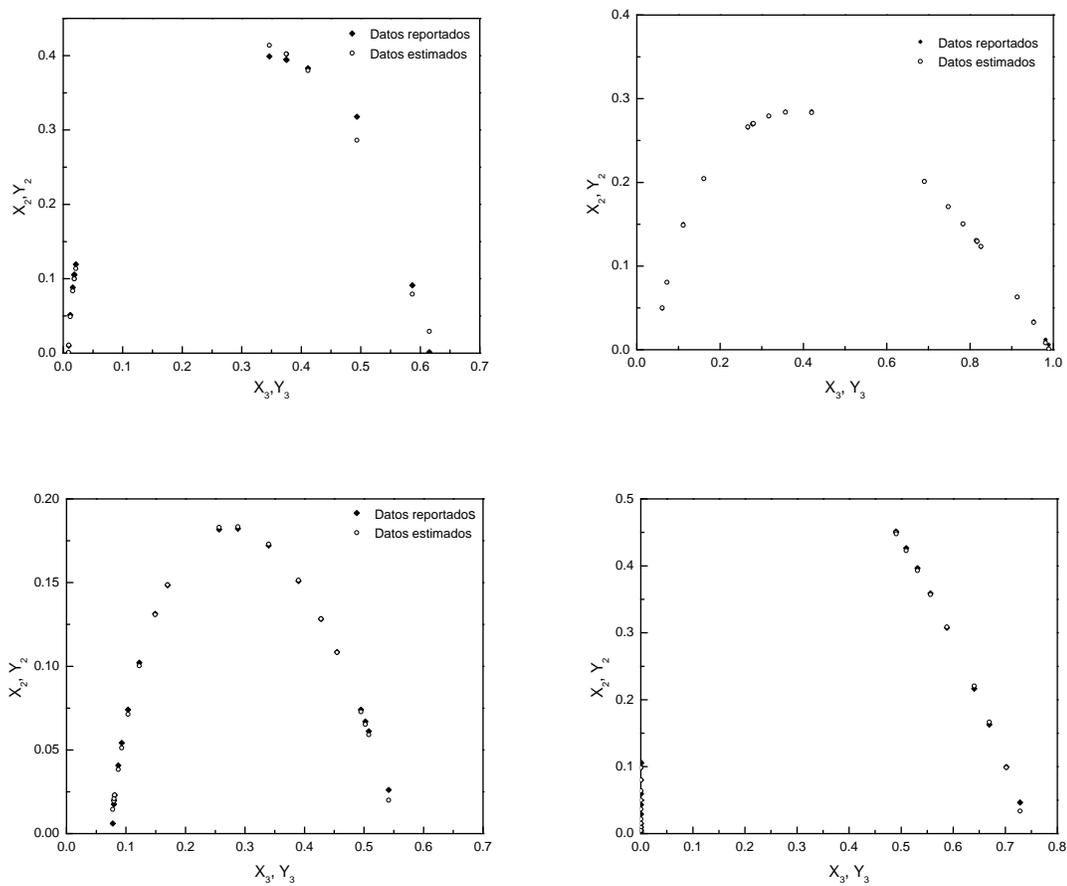


Figura 6.5: Comportamiento de las curvas de solubilidad reactiva para la correlación de Hlavatý a)SR1, b)SR2, c)SR3 y d)SR4.

Tabla 6.5: Parámetros y desviaciones estándar para las correlaciones de la curva binodal reactiva

	A1	A2	A3	k	σ
Hlavatý					
SR1	-0.1032	0.0040	0.3796	0.9	0.0134
SR2	-0.1675	-0.1302	0.7263	0.46	0.0017
SR3	-0.0702	-0.229	0.3158	0.32	0.0030
SR4	-0.5103	-2.6512	-2.4359	0.4	0.0057
Función β					
SR1	4.56668	1.70899	1.31853	0.24	0.01134
SR2	1.31203	1.166422	1.024305	0.5	0.00381
SR3	0.95877	1.031074	1.359255	0.17	0.00546
SR4	2.71373	0.740764	1.108340	0.4	0.00761
Log γ					
SR1	2.323352	0.8850468	1.9777049	0	0.03804
SR2	0.741838	0.8868227	0.9836606	0.26	0.00738
SR3	0.742217	1.3005418	1.3823912	0.05	0.00527
SR4	2.759323	1.1692309	1.1768897	0.13	0.02194

Hlavatý (CSR) y para el sistema reactivo SR4 se utilizó la combinación Hand (LRR)-Hlavatý (CSR). En la Fig. 6.6 se muestra el comportamiento de los datos estimados con respecto a los datos reportados.

6.5.4. Diseño de extractores líquido líquido reactivo

Las correlaciones que proporcionaron un buen ajuste para los sistemas reactivos, se acoplaron al balance de materia reactivo en término de composiciones transformadas para realizar el cálculo de los extractores a contracorriente. Aplicando el algoritmo presentado en la Fig. 6.1 al sistema reactivo SR4 se obtuvo el perfil de composición en coordenadas transformadas. En este sistema reactivo la fase más importante, por los cambios de composiciones que presenta, es la fase orgánica. En la Fig. 6.7 se muestra el perfil de composición, para esta fase, obtenido por el método aproximado y es comparado con el perfil de composición calculado para variables transformadas con los datos de composiciones reportados por Krause et al. (2010). Las líneas continuas corresponden al perfil de Krause y las discontinuas a las estimadas por el método aproximado.

En la Tabla 6.6 se presenta una comparación de las composiciones en fracción mol para cada una de las etapas, en la fase orgánica. Los valores obtenidos por el método aproximado son muy similares a las reportadas por Krause.

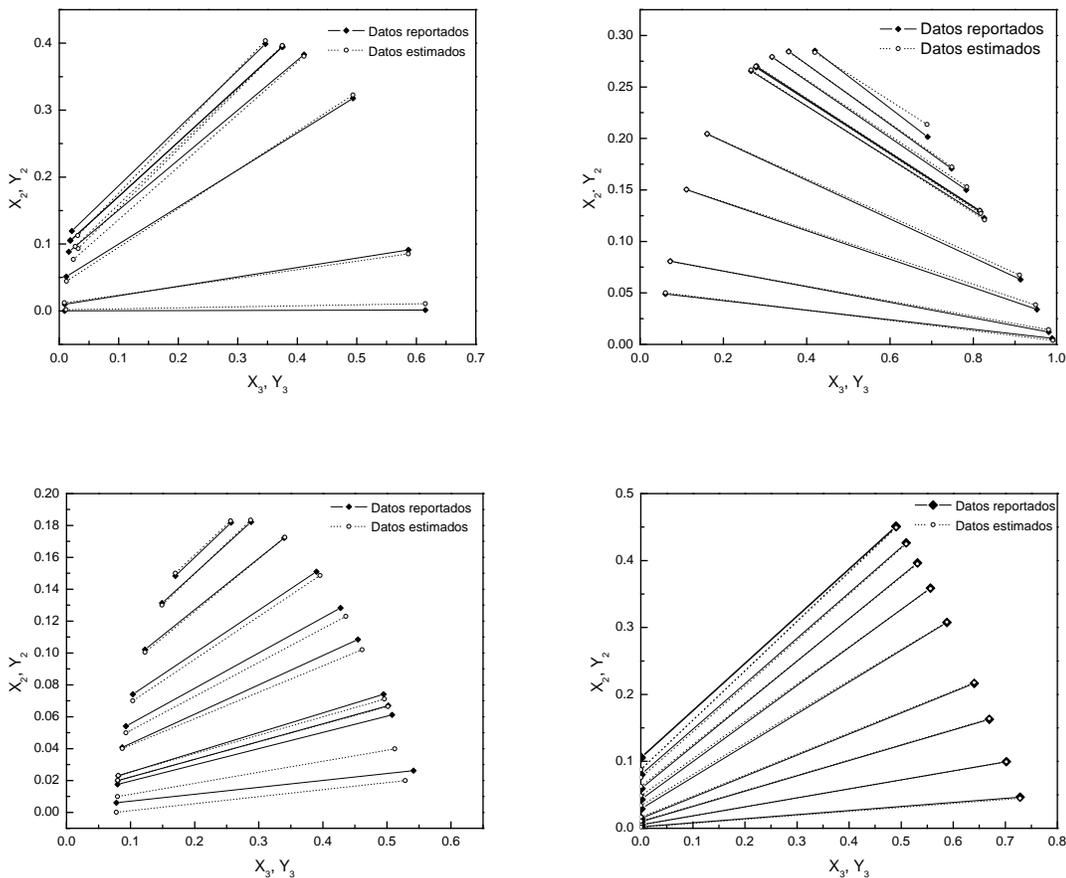


Figura 6.6: Equilibrio líquido líquido reactivo estimados y reportados. a) SR1, b) SR2 y c) SR3 estimados por Bachman-Brown-Hlavatý y c) SR4 estimado por Hand-Hlavatý

Tabla 6.6: Comparación de datos reportado por Krause et al. (2010) y las obtenidas por el método aproximado para las composiciones de las corrientes del refinado para el sistema en cascada en contracorriente con $N=5$ etapas y una relación masa de D/F de 8.4. Las composiciones están expresadas en [g/g].

Etapa	Krause (2010)				Metodo Aproximado			
	OcAc	MeOc	Agua	MeOH	OcAc	MeOc	Agua	MeOH
1	0.62	0.35	0.03	0.004	0.61	0.36	0.02	0.006
2	0.81	0.16	0.03	0.002	0.83	0.34	0.03	0.003
3	0.89	0.07	0.04	0.001	0.88	0.09	0.04	0.000
4	0.93	0.03	0.04	<0.001	0.91	0.05	0.04	0.001
5	0.95	0.01	0.04	<0.001	0.94	0.02	0.04	0.002

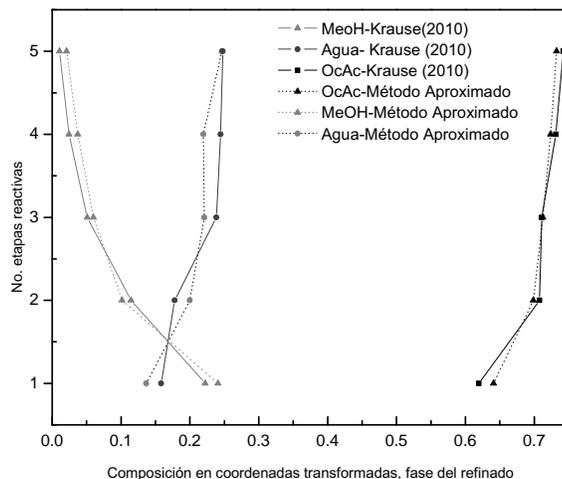


Figura 6.7: Perfiles de composición en la fase del refinado para las etapas reactivas expresadas en composición en coordenadas transformadas.

6.6. Conclusiones

Se desarrolló un algoritmo para el diseño de la extracción líquido líquido reactivo. El método de diseño aproximado está basado en las correlaciones de ELLR y en conceptos geométricos. Para los sistemas reactivos analizados las correlaciones de LRR del ELL (Hand, Othmer-Tobias y Bachman-Brown) proporcionan un buen ajuste al adecuarlas en composiciones de coordenadas transformadas. Así mismo, las correlaciones de las CSR (Hlavatý, función β y $\log \gamma$) también producen una buena aproximación. La reproducción de los datos del ELLR usando las correlaciones de las LRR y CSR en forma combinada y con los mejores valores de r y σ fue posible con un bajo error. La hidrólisis del Octanoato de Metilo se utilizó como caso para la aplicación del método de diseño. Las correlaciones acopladas con el balance de materia reactivo para este sistema reactivo conduce a perfiles de composición muy cercanos a los reportado en la literatura.

El método de diseño aproximado es aplicable a sistemas reactivos con comportamiento del tipo I y que cumplan el criterio de $C - R = 3$. El algoritmo presentado es sencillo, fiable y rápido. Es sencillo porque sólo usa las ecuaciones del balance de materia y los datos del ELLR (experimental o reportados). Es seguro porque usa correlaciones ampliamente aceptadas y empleadas para datos experimentales del ELL y según el análisis realizado en este trabajo las correlaciones de las LRR y CSR expresa-

das en coordenadas transformadas predicen bien el ELLR. Es rápido porque si se parte de datos experimentales se evita la determinación de los parámetros utilizados en los modelos termodinámicos y el cálculo iterativo del ELLR.

A pesar de que las correlaciones utilizadas tanto para las LRR como para las CSR no pueden ser de aplicación general a cualquier sistema ternario expresado en variables transformadas, por su similitud al ELL, se puede aplicar en un porcentaje considerable para sistemas reactivos que presenten comportamiento del tipo I.

Capítulo 7

Conclusiones

La comprensión teórica del fenómeno de la extracción reactiva permitió desarrollar métodos de diseño que ayudan a determinar la factibilidad del proceso.

El esquema para la determinación cualitativa y cuantitativa de los equilibrios termodinámicos permite establecer en que zona es factible el proceso extracción-reacción, y puede ser aplicado a determinaciones experimentales y teóricas.

Los métodos de diseño se fundamentaron en conceptos probados en la destilación reactiva y en la extracción líquido-líquido. El método gráfico propuesto es fundamental para la comprensión preliminar del proceso y constituye una herramienta que permite conocer la esencia del problema en forma inmediata. Especial importancia tiene esta representación gráfica del proceso en la construcción de esquemas factibles de operación, cuando se combinan con otros procesos como en el caso de las separaciones híbridas. El método basado en correlaciones es una herramienta rápida de evaluación del proceso. Los resultados obtenidos comparados con los resultados de otros métodos (Krause, 2010) muestran la confiabilidad del método propuesto.

La naturaleza de esta tesis fue direccionada hacia el equilibrio, pero debe considerarse que esto solo es aplicable a un cierto número de reacciones y no puede ser tan fácilmente extendido a otras, sin verificar la cinética química y la transferencia de masa involucradas en ella. También en la predicción del equilibrio termodinámico es necesario verificar los tipos de singularidades que se pueden presentar debido a que la combinación de estos dos procesos pueden dar origen a otro tipo de singularidades diferentes a los del equilibrio por separado.



Referencias

- Almeida-Rivera, C.P. Designing Reactive Distillation Processes with Improved Efficiency. PhD Thesis, Technische Universiteit Delft. 2005.
- Avami, A. and Yadollah S., 2011. A simultaneous method for phase identification and equilibrium calculations in reactive mixtures. Chem. Eng. Res. and Des. 89(10):1901-1908.
- Awwad, A. M., Al-Dujaili, A. H., Al-Haideri, A. A., Essa, H. M. 2008. Liquid-liquid equilibria for pseudo-ternary systems: (Sulfolane + 2-ethoxyethanol) + octane + toluene at 293.15K. Fluid Phase Equilibria. 270, 10-14.
- Barragán, A.F., Bazúa-Rueda, E. (1996) Estrategias de convergencia para equilibrio líquido-líquido. El problema del flash negativo. Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ), 11,5-16.
- Bart, H.J., Drumm, C., Attarakih, M.M. 2008. Process intensification with reactive extraction columns. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 47(5), 745-754.
- Bogdanov, V. S. y Rudneva, O. N. 1974. Calculation of countercurrent extraction in three-component systems using liquid-liquid equilibrium correlations.
- Bonilla, P.A., Acosta, M.A, Tapia, P.J.C., Segovia, H. J.G. 2008. A method for flash calculations in reactive mixtures. Afinidad LXV, 535,236-242.
- Brown, T. F. 1948. Distribution in Hydrocarbon Solvent Systems. Ind. Eng. Chem. 40(1), 103-106
- Bulatov, S. N. y Yachmenev, L. T., 1971, Approximation of binodal curves of heterogeneous ternary systems. Teor. Osn. Khim. Technol. 5, 644-650.
- Cardona, A.C.A., y Gutiérrez, M.L.F., 2007a. Estado del arte de la extracción reactiva (I): fundamentos. Ingeniería Química, 446: 156-168.

- Cardona, A.C.A., y Gutiérrez, M.L.F., 2007b. Extracción-Estado del arte de la extracción reactiva (y II)-Aplicaciones. *Ingeniería Química*, 39(447), 198-214.
- Canakci, M. y Van Gerpen, J.H., 2003. Comparison of engine performance and emissions for petroleum diesel fuel, yellow grease biodiesel, and soybean oil biodiesel. *Transactions of the ASAE. American Society of Agricultural Engineers*, 46(4), pp.937944.
- Chen, F., Kawasaki, F. y Naka. V. 2004. Computational studies of the countercurrent multistage extraction-coupled esterification process of oleic acid with methanol using excess methanol as extractant. *Chem. Eng. Res. Des.* 82, 599-604.
- Datta, D., Kumar, S., Babu, B.V. 2009. Intensification of Propionic Acid Separation from Aqueous Solution using Reactive Extraction with Tri-n-butyl Phosphate (TBP) Dissolved in n-Decane and 1-Decanol. *Proceedings of International Conference on Separation Process*.
- Gaidhani, H.K., K.L. Wasewar, and V.G. Pangarkar, 2002. Intensification of enzymatic hydrolysis of penicillin G: Part 1. Equilibria and kinetics of extraction of phenyl acetic acid by Alamine 336. *Chemical Engineering Science*. 57
- Ghanadzadeh, H., Ghanadzadeh, A., Janbaz, M., Shekarsaraee, S. 2012. Experimental determination and correlation of tie line data for the system (water+butyric acid + methylcyclohexane) at four temperatures. *Fluid Phase Equilibria*. 332. 151-158.
- Green, D. W. and Perry, R. H. 2008 *Perrys Chemical Engineers Handbook*. Section 15. Liquid Liquid Extraction and Other Liquid Liquid Operations and Equipment by Franck, T. C., Dahuron, L, Holden, B. S., Prince, W. D., Seibert A. F., Wilson, L. C. McGraw-Hill, 8a edition
- Gutiérrez, M.L.F. Estudio y diseño de procesos reacción extracción simultáneos. PhD Thesis, Universidad Nacional de Colombia. Manizales Colombia. 2008.
- Haensel, R., W. Halwachs, and K. Schgerl, Physical And Reactive Extraction Of Salicylic Acid. *Investigations On Fixed, Freely Suspended And Pulsed Droplets. Chemical Engineering Science*, 1986. 41. No. 3: p. 555-565.
- Hand, D. B. 1930. Dimeric distribution. *J. Phys. Chem.*, 34(9), 1961-2000
- Harjo, B., Ng, K.M. y Wibowo, C., 2004. Visualization of high-dimensional liquid-liquid equilibrium phase diagrams. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43(14), 3566-3576.

- Hlavatý, K. 1972. Correlation of the Binodal Curve in a Ternary Liquid Mixture with One Pair of Immiscible Liquids. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 37, 4005-4007.
- Jae-Kyung, K. y Dong-Won, P. 2005. Equilibrium for the Ternary Systems of Solvents+Water+Propionic Acid at 25 C and Atmospheric Pressure. *Korean J. Chem. Eng.* 22(2), 256-263.
- Letcher, T. M.; Heyward, C.; Wooten, S. 1986. Phase Separation in Petrol - Alcohol Blends. *S.A. J. Chem.* 39, 190-222.
- Letcher, T. M.; Siswana, P. M.; van der Watt, P.; Radloff, S. 1989. Phase Equilibria for (an Alcohol + p-Xylene + Water) at 298.2 K. *J. Chem. Thermodyn.* 21, 1053-1060.
- Henley, E.J., Seader, J.D., 1981. *Equilibrium Stage Separation Operations in Chemical Engineering*. Wiley, New York.
- Hollmann, D., et al. 1995. Extractive fermentation of Gibberellic acid by *Gibberella fujikuroi* *Journal of fermentation and bioengineering*, 1995. 79.
- Iglesias-Silva, G.A., Bonilla, P.A., Eubank, P. T., Holste, J. C., Hall, K.R. 2003. An algebraic method that includes Gibbs minimization for performing phase equilibrium calculations for any number of components or phases. *Fluid Phase Equilibria*, 210, 229-245.
- Iglesias-Silva, G.A., Bonilla, P. A., Hall, K.R. 2006. An algebraic formulation for an equal area rule to determine phase compositions in simple reactive systems. *Fluid Phase Equilibria*, 241, 25-30.
- Kahya, E., Bayraktar, E. and Mehmeto, G.U. 2001. Optimization of Process Parameters for Reactive Lactic Acid Extraction. *Turkish Journal of Chemistry*, 25, 223-230.
- Krause, P., Macias, R. and Fieg, G. 2010. Applicability of a Countercurrent Enzymatically Catalyzed Multistage Extractive Reaction Process for the Hydrolysis of Methyl Octanoate. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49(7), 3217-3222.
- Kumar, S. y Babu B.V. 2008. Process intensification for separation of carboxylic acids from fermentation broths using reactive extraction. *Journal on future Engineering and Technology*. 3(3), 21-28.

- Kumar, S. Mavelly, T. y Babu B. 2011. Reactive Extraction of Carboxylic Acids (Butyric-Lactic-Itaconic-Succinic-and Citric Acids) using Tri-n-Butylphosphate (TBP) Dissolved in 1-dodecanol and n-Octane (1:1 v/v). Conference on Recent Advances in Chemical Engineering and Technology (RACET-2011), Annamalai University, Kochin.
- Lee, J.W., Hauan, S., Lien, K.M., Westerberg, A.W., 2000. Difference points in extractive and reactive cascades. II. Generating design alternatives by the lever rule for reactive systems. Chem. Eng. Sci. 55, 31613174. 685
- Lee, J.W., Westerberg, A.W., 2001. Graphical design applied to MTBE and methyl acetate reactive distillation processes. AIChE J. 47 (6), 13331345.
- Machhammer, O., 1994. McCabe-Thiele Diagramm in der Reaktivextraktion. Chemier Ingenieur Technik, 66,393-396.
- Maeda, K., Yamada, S. y Hirota, S. 1997. Binodal curve of two liquid phases and solid-liquid equilibrium for water+fatty acid+etanol systems and water+fatty acid+acetone systems. Fluid Phase Equilib. 130(1), 281-294.
- Malinowski, J. 2000. Reactive Extraction for downstream separation of 1,3-Propanediol. Biotechnol. Prog, 16,76-79.
- Magnussen, T., Sorensen, J.M., Rasmussen, P. and Fredenslund, A., 1980. Liquid-Liquid Equilibrium Data: Their Retrieval, Correlation and Prediction. Part III: Prediction. Fluid Phase Equilibria, 4, 151.
- Marcilla G.A., 1999. Introducción a las operaciones de separación contacto continuo, Universidad de Alicante, España.
- Minotti, M., Doherty, M.F. y Malone, M.F., 1998. Design for simultaneous reaction and liquid liquid extraction. Ind. Eng. Chem. Res., 37(12), 4748-4755.
- Moulijn, J.A. and Stankiewicz, A.I., 2003, Re-engineering the Chemical Processing Plant. Process Intensification. Vol.98. CRC Press
- Mueses, M.A., Machuca, F. 2010. Una solución de la Ecuación de Rachford-Rice para Sistemas Multifases Aplicando el Método Newton-Raphson, un Parmetro de Broyden y el Flash Negativo. Informacin Tecnológica. 21(4), 3-10.

- Narasigadu, C., Raal, J. D., Naidoo, P y Ramjugernath, D. 2009. Ternary Liquid-Liquid Equilibria of Acetonitrile and Water with Heptanoic Acid and Nonanol at 323.15 K and 1 atm. *J. Chem. Eng. Data.* 54, 735-738.
- Ocon, J. y Barreiro, G.T., 1963. Problemas de Ingeniería Química. Operaciones Básicas. Aguilar.
- Olaya, M. M. Estudio de la problemática de la determinación experimental, interpretación y correlación de datos de equilibrio líquido-líquido-sólido y propuesta de una metodología adecuada. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante, España. 1996.
- Olaya, M. M., Ibarra, I., Reyes-Labarta, J.A., Serrano M.D., Marcilla, A. 2007 Computing Liquid-Liquid Phase Equilibria: An exercise for understanding the nature of false solutions and how to avoid them. *Chemical Engineering Education.* 41(3),218-224.
- Othmer, D. F. and Tobias, P. E. 1942. The line correlation. *Ind. Eng. Chem.* 34(6), 693-696
- Pai, R.A., Doherty, M.F. y Malone, M.F., 2004. Design of reactive extraction systems for bioproduct recovery. *AICHE J*, 48, (3), 514-526.
- Patnaik, P.R. 1992. A geometric interpretation of the feasibility of reactive extraction/reextraction of penicillin G. *J. Biotechnology.* 23, 95-102.
- Pedraza, B. R. M. 2012. Deshidratación de etanol mediante destilación azeotrópica con hidrocarburos componentes de la gasolina, estudio de la viabilidad del proceso a escala semi-planta-piloto. Tesis de doctorado, Universidad de Alicante, España.
- Pisarenko, Y.A., Serafimov, L.A., Cardona, C.A., Efremov, D.L., Shuwalov, A.S. 2001. Reactive Distillation Design: Analysis of the Process Statics. *Reviews in Chemical Engineering.* Freund Publishing House. 17(4), 253-327.
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., Gomes de Azevedo, E. 2000, Termodinámica molecular de los equilibrios de fases. 3a. Ed. Prentice Hall
- Rivera, M. and Cardona, C.A.C., 2004. Análisis de procesos simultáneos reacción-extracción a nivel productivo. Generalidades del proceso, equilibrios fásico y químico simultáneos. *Ingeniería y Competitividad.*, 6,(1),17-25.

- Rivera, M., Cardona C. A. y Gutierrez, L. 2007. Análisis de Procesos simultáneos reacción-extracción a nivel productivo. Aplicaciones y trayectoria tentativa. Ingeniería y competitividad.
- Rod, V., 1976, Correlation of equilibrium data in ternary liquid-liquid systems. Chem. Eng. J. 11, 105-110.
- Ruíz, B.F. and Prats, R.D., 1983. Quaternary liquid-liquid Equilibria: Experimental Determination and Correlation of Equilibrium Data. Part I. System Water-Acetone-Acetic Acid-Chloroform. Fluid Phase Equilib. 10(1), 77-93.
- Ruíz, B.F., Prats, R.D. y Marcilla, G.A.F. 1984. Liquid-liquid extraction: a graphical method for equilibrium stage calculations for quaternary systems. Fluid Phase Equilib., 15(3), 257-265.
- Samant, K. y Ng, K.M., 1998a. Synthesis of extractive reaction processes. AICHE J, 44(6), 1363-1381.
- Samant, K.D. y Ng, K.M. 1998a. Design of multistage extractive reaction processes. AICHE J. 44(12), 2689-2702.
- Samant K. D y Ng, Ka. M. 1998c. Effect of Kinetics and Mass Transfer on Design of Extractive Reaction Processes. AICHE Journal. 44(10).2212-2228.
- Schmidt-Traub, H. y Grak A., 2006. Integrated Reaction and Separation Operations. Modelling and experimental validation. (Springer, Berlin, Germany), p. 241.
- Sorensen, J. M., y W. Ark. 1979. Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, DECHEMA Chem. Data Ser., Vol. 5, Parts 2 and 3, DECHEMA, Frankfurt
- Sorensen, J.M., Magnussen, T., Rasmussen, P., and Fredenslund. 1979. Liquid-Liquid equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction. Fluid Phase Equilibria, 3, 47-82.
- Spalding, W. M., 1970, Determination of tie lines in liquid systems. Br. Chem. Engng. 15, 62.
- Stoicescu, C., Iulian, O., Isopescu, R. 2011. Liquid-liquid phase equilibria of (1-propanol + water + alcohol) ternary systems at 294.15 K. I. 1-propanol + water + 1-butanol or 1-pentanol or 1-hexanol. Rev. Roum. Chim. 56(5), 553-560.

- Stankiewicz, A.J., Moulijn, J.A. (2003) Re-engineering the Chemical Processing Plant. Process Intensification. First edition. Marcel Dekker Inc. USA, 368p.
- Toikka, A. y Toikka, M., 2009. Solubility and critical phenomena in reactive liquid-liquid systems. *Pure Appl. Chem.*, 81(9), 1591-1602.
- Treybal, R. E. 1963. *Liquid Extraction*, McGraw-Hill, New York.
- Trofimova, M., Toikka, M. y Toikka, A., 2012, Solubility, liquid-liquid equilibrium and critical states for the quaternary system acetic acid-ethanol-ethyl acetate-water at 293.15 K. *Fluid Phase Equilib.*, 313, 46-51.
- Ung, S., Doherty, M.F., 1995. Vaporliquid phase equilibrium in systems with multiple chemical reactions. *Chem. Eng. Sci.* 50 (1), 2348.
- Walas, S. M. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Boston. 1985
- Wallert, C., 2008. *Konzeptioneller Entwurf und wirtschaftliche Bewertung hybrider Trennprozesse mit Nherungsverfahren*. VDI-Verlag, Dsseldorf.
- Wankat, P.C. 1988. *Equilibrium Staged Separations*. Elsevier. New York.
- Wasylikiewicz, S. K. y Ung, S. 2000. Global phase stability analysis for heterogeneous reactive mixtures and calculation of reactive liquidliquid and vapor-liquid-liquid equilibria. *Fluid Phase Equilibria* 175. 253-272.
- Wibowo, C. and Ng, K.M., 2002. Visualization of high-dimensional systems via geometric modeling with homogeneous coordinates. *Ing. Eng. Chem. Res.*, 41(9), 2213-2225.
- Zamaro, J. M., Campanella, E. A. 2002. An empirical method to correlate and predict solute distribution in ternary liquid-liquid systems. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 19(03). 343-353
- Zimmerman, W.B., Mchedlov-Petrosyan, P.O. and Khomenko, G.A., 2007. Effects of transport and phase equilibrium on fast, nearly irreversible reactive extraction. *Chem. Eng. Sc*, 62(6), 1770-1782.

Apéndice A

Característica de los Sistemas Reactivos

A.1. Esterificación del Ácido Acético con Butanol

A.1.1. Descripción del sistema

La esterificación del ácido acético con butanol produce el acetato de butilo asociado con agua. Este sistema reaccionante está regido por la siguiente reacción reversible



El producto de interés de la reacción es el acetato de butilo, el cuál tiene diversas aplicaciones como: la fabricación de colorantes, bases para lacas y disolventes de pinturas, fragancias y cosméticos entre otras. El proceso de obtención del acetato de butilo es muy complicado debido a la formación de azeótropos lo que dificulta su purificación por técnicas convencionales.

Para el proceso de obtención por extracción reactiva, [Minotti et al. \(1998\)](#) considera que dicho proceso se realiza en un reactor-extractor que sigue una distribución de los componentes como la ejemplificada en la Fig.A.1. La reacción catalizada se lleva a cabo en la fase acuosa de la fase del refinado. El butanol en este sistema reactivo es usado como solvente debido a que es parcialmente miscible con agua y extrae al acetato de butilo de la fase acuosa. En el reactor-extractor hay dos fases: la fase extractiva rica en butanol y la fase reactiva rica en agua. El ácido acético y el butanol deben estar presentes en la fase reactiva para que la reacción ocurra. El butanol que está en mayor proporción en fase extractiva continuamente se transfiere a la fase reactiva, donde es consumido por la reacción. El acetato de butilo es extraído por el butanol de la fase

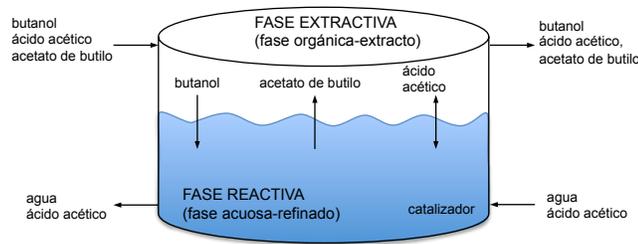


Figura A.1: Esquema de la distribución de los componentes en la producción del acetato de butilo en un reactor-extractor .

Tabla A.1: Parámetros termodinámicos para el modelo UNIQUAC, de Minotti et al. (1998) para la esterificación del ácido acético con butanol a $T=293.15K$

Parámetros Componentes Puros			
Componente	r	q	
ácido acético (1)	2.2024	2.072	
butanol (2)	3.4543	3.052	
agua (3)	0.92	1.40	
acetato de butilo (4)	4.8274	4.8274	
Parámetros Interacción Binaria (K)			
$a_{(1,1)}=0.0$	$a_{(2,1)}=32.777$	$a_{(3,1)}=849.51$	$a_{(4,1)}=-133.146$
$a_{(1,2)}=10.530$	$a_{(2,2)}=0.0$	$a_{(3,2)}=-50.322$	$a_{(4,2)}=239.735$
$a_{(1,3)}=52.442$	$a_{(2,3)}=52.132$	$a_{(3,3)}=0.0$	$a_{(4,3)}=402.400$
$a_{(1,4)}=214.460$	$a_{(2,4)}=239.735$	$a_{(3,4)}=324.755$	$a_{(4,4)}=0.0$

reactiva. El ácido acético se distribuye entre las dos fases.

A.1.2. Modelo y parámetros termodinámico

La no idealidad de la fase líquida de este sistema reactivo ha sido modelada por las ecuaciones de UNIQUAC (Minotti et al., 1998) y NRTL (Rivera et al., 2007). Sobre este último modelo los parámetros se presentan en el capítulo 5 por lo que en este apéndice solo se hace referencia al presentado por Minotti et al. (1998).

Los parámetros termodinámicos para el modelo UNIQUAC reportado a 293 K y una $P=1$ atm son:

Las principales características del comportamiento de la fase son (Bevia et al., 1994): a) butanol y agua son parcialmente miscible, b) acetato de butilo y agua son parcialmente miscible, c) ácido acético se distribuye entre el butanol y el agua, d) ácido acético se distribuye entre el acetato de butilo y el agua y e) butanol, acetato de butilo y ácido acético son completamente miscible.

A.1.3. Expresión de la velocidad de reacción

La velocidad de reacción es expresada mediante el siguiente modelo basado en los coeficientes de actividad:

$$r = k_f \left\{ x_1 \gamma_1 x_2 \gamma_2 - \frac{x_3 \gamma_3 x_4 \gamma_4}{K_{eq}} \right\} \quad (\text{A.1})$$

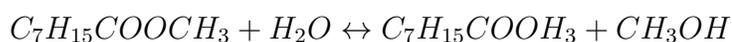
donde r es la velocidad de reacción, k_f es la velocidad de reacción directa, x_j es la fracción mol del componente j en la fase reactiva, γ_j es el coeficiente de actividad del componente j en la fase reactiva y K_{eq} es la constante de equilibrio. Minotti et al. (1998) reportan $K_{eq}=66.1$ y una $k_f=0.064 \text{ min}^{-1}$.

La importancia de la transferencia de masa y la velocidad de reacción química se determina mediante el número de Damköhler. Para este sistema reactivo el número de Damköhler es menor a 0.1 por lo que es apropiado utilizar este sistema considerando el modelo de equilibrio. Para sistemas donde la reacción es más rápida o la transferencia de masa es más lenta hay que utilizar el modelo que considera la transferencia de masa.

A.2. Hidrólisis del Octanoato de Metilo

A.2.1. Descripción del sistema

La síntesis de la hidrólisis del octanoato de metilo usando lipasa inmovilizada sobre partículas sólidas se realiza mediante la siguiente reacción:



Este sistema reactivo se lleva a cabo en procesos biocatalíticos los cuáles están asociados a sistemas heterogéneos. La Fig.A.2 muestra este sistema de reacción en las fases sólido-líquido-líquido. Las composiciones de las dos fase líquidas están determinadas por el equilibrio líquido-líquido y la reacción química.

Krause et al. (2010) estudiaron las características y límites termodinámicos de este sistema reactivo. Las suposiciones realizadas en su estudio son las siguientes: a) la reacción enzimática se lleva a cabo en la superficie catalizada y es controlada por las composiciones de la fase orgánica, b) la fase acuosa es la fase del solvente, el cuál extrae el metanol producido y satura la fase orgánica con agua, c) las partículas catalíticas permanecen en cada etapa de reacción y d) la solubilidad de los ácidos grasos y del octanoato de metilo en la fase acuosa son despreciables.

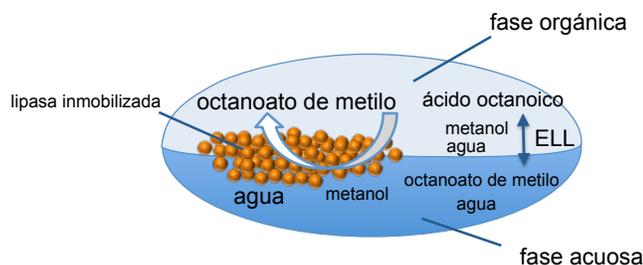


Figura A.2: Sistema de reacción sólido-líquido-líquido para la hidrólisis del octanoato de metilo.

Tabla A.2: Parámetros termodinámicos para el modelo UNIQUAC, de Krause et al. (2010) para la hidrólisis del octanoato de metilo a $T=48.5\text{ C}$

componente i	componente j	Parámetros Interacción Binaria	
		$a_{i,j}$	$a_{j,i}$
agua	metanol	-0.57678	0.84892
ácido octanoico	agua	-0.73918	-0.62083
octanoato de metilo	agua	-1.81081	-0.69045
ácido octanoico	metanol	-0.33880	0.32746
octanoato de metilo	metanol	-0.28215	-0.49210
octanoato de metilo	ácido octanoico	0	0
		Parámetros Componentes Puros	
componente		r	q
metanol		1.4311	1.432
octanoato de metilo		6.8214	5.816
ácido octanoico		6.2340	5.312
agua		0.9200	1.400

A.2.2. Modelo y parámetros termodinámico

El estudio del equilibrio líquido líquido Krause et al. (2010) lo determinaron aplicando el modelo UNIQUAC. Los parámetros reportados en su trabajo se muestra en la Tabla A.2.

Las principales características del comportamiento de la fase son: a) el octanoato de metilo y el ácido octanoico exhiben amplia miscibilidad con el agua a altas concentraciones en fracción masa de metanol, b) la solubilidad de octanoato de metilo y el ácido octanoico en agua es despreciable a bajas fracciones masa de metanol y c) para el octanoato de metilo con el ácido octanoico se puede considerar comportamiento ideal.

A.2.3. Equilibrio químico

Para describir el equilibrio químico se requieren la energía libre de Gibbs de formación estándar (ΔG_f) y la entalpía estándar de formación (ΔH_f). Los valores para componente involucrado en el sistema reactivo se presenta en la Tabla A.3.

Tabla A.3: Energía libre de Gibbs de formación estándar y entalpía de formación estándar para los componentes puros

componente i	ΔG_f [kJ/mol]	ΔH_f [kJ/mol]
ácido octanoico	-325.0	-556.0
octanoato de metilo	-283.0	-620.5
agua	-228.6	-241.8
metanol	-162.3	-200.9

Tabla A.4: Parámetros termodinámicos para el modelo UNIQUAC, de Samant y Ng (1998b) para la reacción $A \leftrightarrow B + C$ a $T=298.15K$

Parámetros Componentes Puros			
Componente	r	q	
A(4)	3.4543	3.052	
B(3)	2.4088	2.248	
C(2)	2.2024	2.072	
I(1)	3.1878	2.400	
Parámetros Interacción Binaria (K)			
$a_{(1,1)}=0.0$	$a_{(1,2)}=41.146$	$a_{(1,3)}=649.05$	$a_{(1,4)}=154.55$
$a_{(2,1)}=56.488$	$a_{(2,2)}=0.0$	$a_{(2,3)}=-229.71$	$a_{(2,4)}=-277.29$
$a_{(3,1)}=113.530$	$a_{(3,2)}=121.110$	$a_{(3,3)}=0.0$	$a_{(3,4)}=7.4068$
$a_{(4,1)}=17.119$	$a_{(4,2)}=157.600$	$a_{(4,3)}=-25.154$	$a_{(4,4)}=0.0$

A.3. Sistema reactivo hipotético $A \leftrightarrow B + C$

A.3.1. Descripción del sistema

Este sistema fue analizado por Samant y Ng (1998a). El sistema reactivo considera



con esta reacción es posible mejorar el rendimiento de B, utilizando un solvente I que sea completamente miscible con A y C pero parcialmente miscible con el producto deseado B

A.3.2. Equilibrio químico

Para describir el equilibrio químico, Samant y Ng (1998b) utilizan una $K_{eq} = 2.0$.

Tabla A.5: Parámetros termodinámicos para el modelo UNIQUAC, de Samant y Ng (1998b) para la reacción $B + C \leftrightarrow D$ a $T=298.15K$

Parámetros Componentes Puros			
Componente	r	q	
A(1)	2.2024	2.072	
B(2)	3.4543	3.0252	
C(3)	3.1878	2.400	
D(4)	2.4088	2.248	
Parámetros Interacción Binaria (K)			
$a_{(1,1)}=0.0$	$a_{(1,2)}=-277.29$	$a_{(1,3)}=56.488$	$a_{(1,4)}=229.71$
$a_{(2,1)}=157.60$	$a_{(2,2)}=0.0$	$a_{(2,3)}=-17.119$	$a_{(2,4)}=-25.154$
$a_{(3,1)}=41.146$	$a_{(3,2)}=154.55$	$a_{(3,3)}=0.0$	$a_{(3,4)}=649.05$
$a_{(4,1)}=121.11$	$a_{(4,2)}=7.4068$	$a_{(4,3)}=113.53$	$a_{(4,4)}=0.0$

A.4. Sistema reactivo hipotético $B + C \leftrightarrow D$

A.4.1. Descripción del sistema

Este sistema fue analizado por Samant y Ng (1998a). Si se considera que se tienen los componentes A y B, donde A es el compuesto deseado y que B sea una impureza difícil de separar usando técnicas convencionales. La separación se puede realizar convirtiendo a B en otro compuesto que sea fácilmente separado usando técnicas convencionales. Esto se puede lograr agregando un solvente C que reaccione con B como se muestra en la siguiente reacción.



C y D pueden separarse fácilmente de A. La separación se mejora si se escoge a C tal que el producto de la reacción sea parcialmente miscible con A, B y C.

A.4.2. Equilibrio químico

Para describir el equilibrio químico se utilizó una $K_{eq}=2.0$.

Apéndice B

Transformación de Coordenadas

B.1. Coordenadas Cartesianas de los Vértices del Tetraedro

Las coordenadas cartesianas de los vértices del tetraedro se determinan utilizando las herramientas del álgebra vectorial.

Considerando que los puntos O, A, B y C son los vértices de un tetraedro regular como el presentado en la Fig. B.1 y cuyas caras son triángulos equiláteros con lados de longitud λ . Los vectores se pueden definir a partir de las aristas del tetraedro, siendo estos:

$$\begin{aligned}\vec{v}_1 &= \overline{OA} & \vec{v}_2 &= \overline{AB} & \vec{v}_3 &= \overline{BO} \\ \vec{v}_4 &= \overline{OC} & \vec{v}_5 &= \overline{AC} & \vec{v}_6 &= \overline{BC}\end{aligned}\tag{B.1}$$

Tomando como referencia el sistema cartesiano OXYZ, se obtienen las coordenadas cartesianas de los vértices del tetraedro. Para ello se considera que la cara OAB del tetraedro está dentro del plano OXY y que el vértice B es un punto del eje OY.

Las coordenadas de los puntos O y B se definen a partir de la Fig. B.1.

$$O(0, 0, 0)\tag{B.2}$$

$$B(0, \lambda, 0)\tag{B.3}$$

Las coordenadas del punto A se obtienen considerando que las caras del tetraedro son triángulos equiláteros por lo cual todos los ángulos están dados por $\pi/3$. El vector \vec{v}_1 expresado en la base cartesiana del triedro está dado por:

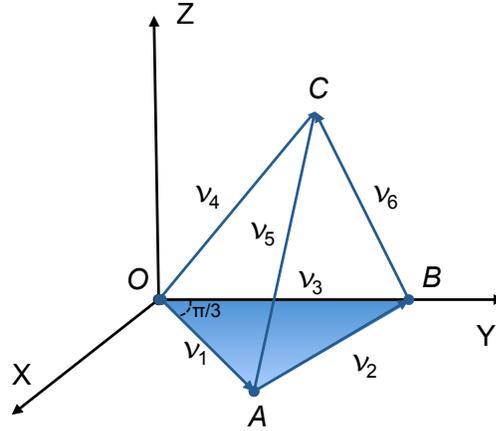


Figura B.1: *Vértices del tetraedro regular y su representación en coordenadas cartesianas.*

$$\vec{v}_1 = \lambda \operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{3}\right)\vec{i} + \lambda \operatorname{cos}\left(\frac{\pi}{3}\right)\vec{j} = \frac{\lambda\sqrt{3}}{2}\vec{i} + \frac{\lambda}{2}\vec{j} \quad (\text{B.4})$$

y las coordenadas del vértice A son:

$$A \left(\frac{\lambda\sqrt{3}}{2}, \frac{\lambda}{2}, 0 \right) \quad (\text{B.5})$$

Los componentes de los vectores \vec{v}_1 y \vec{v}_3 son:

$$\vec{v}_1 = \overline{OA} = \frac{\lambda\sqrt{3}}{2}\vec{i} + \frac{\lambda}{2}\vec{j} \quad (\text{B.6})$$

$$\vec{v}_3 = \overline{BO} = -\vec{j} \quad (\text{B.7})$$

Las coordenadas del punto C (x,y,z) pueden obtenerse calculando el vector

$$\vec{v}_4 = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k} \quad (\text{B.8})$$

De este vector se conoce su módulo

$$|\vec{v}_4|^2 = x^2 + y^2 + z^2 = \lambda^2 \quad (\text{B.9})$$

Debido a que las caras son triángulos equiláteros, todos los ángulos entre las aristas son de $\pi/3$, por lo cual se puede conocer los productos escalares con los vectores \vec{v}_1 y \vec{v}_3

$$\vec{v}_4 \cdot \vec{v}_1 = \lambda^2 \cos(\pi/3) = \lambda^2/2 \quad (\text{B.10})$$

$$\vec{v}_4 \cdot (-\vec{v}_3) = -\lambda^2 \cos(\pi/3) = -\lambda^2/2 \quad (\text{B.11})$$

Expresando los productos escalares en función de los componentes de los vectores

$$\vec{v}_4 \cdot \vec{v}_1 = \frac{\lambda\sqrt{3}}{2}x + \frac{\lambda}{2}y \quad (\text{B.12})$$

$$\vec{v}_4 \cdot (-\vec{v}_3) = -\lambda y \quad (\text{B.13})$$

Estas expresiones proporcionan tres ecuaciones con tres incógnitas

$$x^2 + y^2 + z^2 = \lambda^2 \quad (\text{B.14})$$

$$\frac{\lambda^2}{2} = \frac{\lambda\sqrt{3}}{2}x + \frac{\lambda}{2}y \quad (\text{B.15})$$

$$-\frac{\lambda^2}{2} = -\lambda y \quad (\text{B.16})$$

Resolviendo estas ecuaciones se obtienen las coordenadas del vértice C

$$B \left(\frac{\lambda\sqrt{3}}{6}, \frac{\lambda}{2}, \frac{\lambda\sqrt{6}}{3} \right) \quad (\text{B.17})$$