

ALGORITMO ETAPA A ETAPA PARA LA SIMULACIÓN DE CASCADAS DE EXTRACCIÓN EN FASE LÍQUIDA APLICANDO EL MODELO DE EQUILIBRIO

CÉSAR A. SÁNCHEZ*
JAIME E. ARTURO**
ANDRÉS C. CÁRDENAS***

RESUMEN

Se presenta un método de solución etapa a etapa para el conjunto de ecuaciones de balance de masa, relaciones de equilibrio, suma de composiciones y entalpía (MESH, *mass equilibrium sum enthalpy*) que representan el modelo de equilibrio para un arreglo a contracorriente de etapas de extracción en fase líquida. El fundamento teórico se encuentra en la termodinámica: equilibrio líquido-líquido, flash isotérmico y flash adiabático. El algoritmo supera los alcances de los métodos gráficos e isotérmicos típicos en el estudio de los procesos de extracción y es aplicable a situaciones adicionales muy comunes: transferencia de calor en las etapas, etapas adiabáticas, temperaturas diferentes para los flujos de alimentación y solvente. El algoritmo se ilustra en tres ejemplos, los dos primeros en operación isotérmica con tres componentes (agua, ácido acético y acetato de butilo) y diez etapas, y un tercero más elaborado que involucra transferencia de calor con cuatro componentes (agua, ácido acético, butanol y acetato de butilo) y quince etapas.

PALABRAS CLAVE: ecuaciones MESH; equilibrio líquido-líquido; extracción líquida; transferencia de masa.

* Ingeniero Químico, Candidato a Magíster en Ingeniería Química e Investigación. Docente Investigador, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de América, Bogotá, Colombia. cesar.sanchez@profesores.uamerica.edu.co

** Ingeniero Químico, Magíster en Ingeniería Química. Docente Investigador, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de América, Bogotá, Colombia. jaime.arturo@profesores.uamerica.edu.co

*** Ingeniero Químico. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de América, Bogotá, Colombia. cheandrescardenas@gmail.com

STAGE-BY-STAGE ALGORITHM FOR SIMULATION OF LIQUID PHASE EXTRACTION CASCADES APPLYING THE EQUILIBRIUM MODEL

ABSTRACT

It is shown a stage-by-stage solution method for the group of mass balances, equilibrium relationships, sum of compositions and enthalpy equations (MESH equations) that represents the equilibrium model for a countercurrent multistage liquid-liquid extraction arrangement. The theoretical foundation is in thermodynamics: liquid-liquid equilibrium, isothermal flash, and adiabatic flash. The algorithm exceeds the scope of graphics and isothermal methods used in the study of extraction processes, which is applicable to very common typical situations: heat transfer by stage, adiabatic stages, and different temperatures in feed and solvent streams. The algorithm is illustrated in three examples, the first two in isothermal operation with three components (water, acetic acid and butyl acetate) and ten stages, and a third one more elaborated involving heat transfer with four components (water, acetic acid, butanol, butyl acetate) and fifteen stages.

KEY WORDS: MESH equations, liquid-liquid equilibrium, liquid extraction, mass transfer.

ALGORITMO ETAPA A ETAPA PARA A SIMULAÇÃO DE CASCATAS DE EXTRAÇÃO EM FASE LÍQUIDA APLICANDO O MODELO DE EQUILÍBRIO

RESUMO

Apresenta-se um método de solução etapa a etapa para o conjunto de equações de balanço de massa, relações de equilíbrio, soma de composições e entalpia (MESH *mass equilibrium sum enthalpy*) que representam o modelo de equilíbrio para um arranjo em contracorrente de períodos de extração em fase líquida. O fundamento teórico se encontra na termodinâmica: equilíbrio líquido-líquido, flash isotérmico e flash adiabático. O algoritmo supera os alcances dos métodos gráficos e isotérmicos típicos no estudo dos processos de extração e é aplicável a situações adicionais muito comuns: transferência de calor nas etapas, etapas adiabáticas, temperaturas diferentes para os fluxos de alimentação e solvente. O algoritmo se ilustra em três exemplos, os dois primeiros em operação isotérmica com três componentes (água, ácido acético e acetato de butila) e dez etapas, e um terceiro mais elaborado que envolve transferência de calor com quatro componentes (água, ácido acético, butanol e acetato de butila) e quinze etapas.

PALAVRAS CÓDIGO: equações MESH; equilíbrio líquido-líquido; extração líquida; transferência de massa.

1. INTRODUCCIÓN

El cálculo de secuencias de separación del proceso de extracción en fase líquida por etapas de equilibrio puede llevarse a cabo gráficamente para sistemas de tres componentes con relativa facilidad como lo describe Treybal (1968), haciendo uso de los diagramas de equilibrio líquido-líquido. Sin embargo, cuando el número de componentes aumenta,

la representación gráfica adquiere un componente dimensional que dificulta el cálculo de estas secuencias; adicionalmente, en los métodos gráficos es imposible considerar situaciones no isotérmicas, por ejemplo, la situación sencilla cuando la corriente de alimentación y el solvente se encuentran a diferente temperatura.

Reconocida la dificultad de los métodos gráficos cuando el número de componentes aumenta,



aparecen algoritmos que permiten la simulación de secuencias de separación para sistemas multicomponente en multietapa; el algoritmo más representativo de este tipo es el desarrollado por Tsuboka y Kata-yama (1976), también denominado método de la suma de flujos isotérmico (ISR, *isothermic sum rate*); en este algoritmo se consideran cascadas isotérmicas, lo cual puede tener dos explicaciones: 1) en el caso de ser adiabáticas, no se tienen en cuenta los calores de disolución y las entalpías se suponen como las de la solución ideal en el sentido de Lewis y Randall; 2) puede considerarse que se transfiere la cantidad de calor necesaria para mantener la etapa isotérmica, esta cantidad de calor puede obtenerse a partir de los resultados del algoritmo ISR por la realización de los balances de energía.

La simulación del proceso de extracción en fase líquida en condiciones en las que pueda transferirse una cantidad de calor específica en cada etapa o puedan considerarse etapas adiabáticas o, por ejemplo, la situación probable de que las corrientes de alimentación y solvente fresco se encuentren a distinta temperatura convierten el perfil de temperatura en una variable dependiente; por esta razón, los algoritmos que consideren cascadas isotérmicas sólo serán aplicables a casos con cascadas adiabáticas donde los calores de disolución puedan considerarse insignificantes.

En el presente trabajo se propone un algoritmo de solución para el conjunto de ecuaciones MESH que representan una cascada en contracorriente de etapas de equilibrio para un proceso de extracción en fase líquida. El fundamento de este algoritmo son los cálculos de flash isotérmico y flash adiabático.

2. FLASH BIFÁSICO ISOTÉRMICO, EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

El flash bifásico isotérmico es una operación de una única etapa isobárica en la cual, si las condiciones de temperatura, presión y composición son adecuadas, se generan dos fases líquidas en equilibrio por la mezcla de otras dos corrientes líquidas.

Una representación esquemática del flash bifásico isotérmico se muestra en la figura 1.

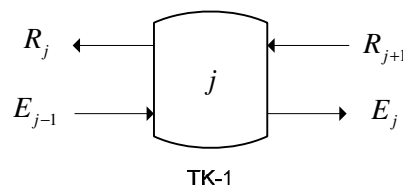


Figura 1. Representación esquemática del flash bifásico isotérmico

Un análisis de grados de libertad puede derivarse a partir de la figura 1, el cual se establece por el conteo de variables y ecuaciones que las relacionan de manera independiente. Las variables por corriente son composición (c), flujo (1), temperatura (1) y presión (1). Se puede resumir que cada corriente tiene un número de variables igual a $c + 3$, dando un total para la operación igual a $4(c + 3)$.

Las ecuaciones que restringen la operación de flash bifásico isotérmico de la figura 1 se presentan en la tabla 1.

Un conteo de las ecuaciones desde (1.1) hasta (1.5) da como resultado un total de $2c + 10$. Los grados de libertad se obtienen por diferencia entre el número total de variables y ecuaciones que las relacionan de manera independiente, lo que conduce al valor de $2c + 2$; este es el número de variables que se especifican para resolver el problema de flash bifásico isotérmico; el conjunto típico de variables se presenta en la tabla 2.

La función objetivo (llamada función de Rachford y Rice) que da solución al problema de flash bifásico isotérmico se obtiene por combinación de las ecuaciones (1.1) a (1.3) para obtener

$$f(\psi, x_i^{E_j}, x_i^{R_j}) = \sum_{i=1}^c \frac{z_i^F (K_i - 1)}{1 + \psi (K_i - 1)} = 0 \quad (1.6)$$

Donde K_i es el coeficiente de distribución definido por la relación de coeficientes de actividad

Tabla 1. Ecuaciones que restringen la operación de flash bifásico isotérmico

Ecuación	Número de ecuaciones
<p>Balance de masa por componente</p> $E_{j-1}x_i^{E_{j-1}} + R_{j+1}x_i^{R_{j+1}} = E_jx_i^{E_j} + R_jx_i^{R_j} \quad (1.1)$	c
<p>Relaciones de equilibrio</p> $x_i^{E_j} = K_i x_i^{R_j} \quad (1.2)$	c
<p>Restricción de sumatoria</p> $\sum_{i=1}^c x_i = 1 \quad (1.3)$	4
<p>Equilibrio térmico</p> $T^{E_j} = T^{R_j} = T^{E_{j-1}} = T^{R_{j+1}} \quad (1.4)$	3
<p>Equilibrio mecánico</p> $P^{E_j} = P^{R_j} = P^{E_{j-1}} = P^{R_{j+1}} \quad (1.5)$	3
Total	2c + 10

Tabla 2. Variables características por especificar del flash bifásico isotérmico

Variables por especificar (conteo)			
Composición	Temperatura	Presión	Flujos molares
$x_i^{E_{j-1}} (c - 1)^*$	$T^{E_{j-1}} (1)$	$P^{E_{j-1}} (1)$	$E_{j-1} (1)$
$x_i^{R_{j+1}} (c - 1)^*$			$R_{j+1} (1)$
Total (2c - 2)	Total (1)	Total (1)	Total (2)

* Se especifican únicamente c - 1 composiciones, dada la restricción de suma, que debe ser la unidad para las fracciones molares.



$K_i = \gamma_i^{R_j} / \gamma_i^{E_j}$; ψ es la fracción de extractos definida por el cociente E_j/F y z_i^F es la composición seudoinicial dada por la siguiente ecuación

$$z_i^F = \frac{E_{j-1}x_i^{E_{j-1}} + R_{j+1}x_i^{R_{j+1}}}{F} \quad F = E_{j-1} + R_{j+1}$$

La solución de la ecuación (1.6) se lleva a cabo por medio del algoritmo de Rachford y Rice descrito por Henley y Seader (2000) mediante iteraciones separadas sobre ψ , $x_i^{E_j}$ y $x_i^{R_j}$.

3. FLASH BIFÁSICO ADIABÁTICO, EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

El flash bifásico adiabático, al igual que el flash bifásico isotérmico, es una operación de separación de una única etapa isobárica en la cual, si las condiciones de temperatura, presión y composición son adecuadas, se generan dos fases líquidas en equilibrio por la mezcla de otras dos corrientes líquidas. Una representación esquemática del flash bifásico adiabático se muestra en la figura 2.

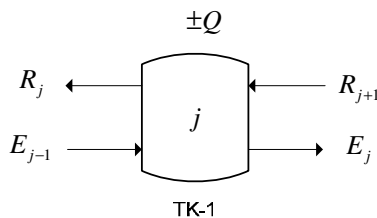


Figura 2. Representación esquemática del flash bifásico adiabático

Un análisis de grados de libertad para la figura 2 es similar al caso del flash bifásico isotérmico y los resultados se muestran a continuación.

El número de variables por corriente corresponde a $c + 3$, y dado que intervienen cuatro corrientes en la operación de flash bifásico adiabático, se cuentan parcialmente $4(c + 3)$ variables; sin embargo, existe una variable adicional correspondiente al flujo de calor ($\pm Q$) que intercambia la etapa

con los alrededores, lo cual totaliza un número de variables igual a $4(c + 3) + 1$. Por la introducción de esta nueva variable, el conjunto de ecuaciones se modifica y el resultado se muestra en la tabla 3.

Los grados de libertad establecidos por la diferencia entre el número total de variables y ecuaciones que las relacionan de manera independiente para la figura 2 es de $2c + 4$; este es el número de variables que deben ser especificadas para resolver un problema de flash bifásico adiabático. El conjunto típico de variables por especificar se muestra en la tabla 4.

La solución al problema de flash bifásico adiabático se lleva a cabo mediante el algoritmo mostrado en la figura 3.

La regla de decisión establece que el valor absoluto de la función objetivo $f(T^{E_j})$ que corresponde al balance de energía sea del orden de 10^{-6} para que se considere resuelto el problema de flash bifásico adiabático; en tanto no se cumpla la regla de decisión, se continúa con la corrección de la temperatura supuesta inicialmente.

La corrección de la temperatura supuesta $T_0^{E_j}$ se lleva a cabo mediante una única iteración en la ecuación de balance de energía (1.9) empleando el método de Newton-Raphson. La nueva temperatura corregida es entonces

$$T_1^{E_j} = T_0^{E_j} - \frac{f(T_0^{E_j})}{df(T^{E_j})/dT^{E_j}}$$

Donde la derivada $df(T^{E_j})/dT^{E_j}$ se calcula preferiblemente mediante un método numérico; el escogido aquí es el de diferencias centrales que tiene la siguiente forma

$$\frac{df(T^{E_j})}{dT^{E_j}} = \frac{f(T^{E_j} + h) - f(T^{E_j} - h)}{2h}$$

Siendo h un valor positivo y pequeño del orden de 10^{-3} .

Tabla 3. Ecuaciones que restringen la operación de flash bifásico adiabático

Ecuación	Número de ecuaciones
Balance de masa por componente $E_{j-1}x_i^{E_{j-1}} + R_{j+1}x_i^{R_{j+1}} = E_jx_i^{E_j} + R_jx_i^{R_j} \quad (1.7)$	c
Relaciones de equilibrio $x_i^{E_j} = K_i x_i^{R_j} \quad (1.8)$	c
Balance de energía $E_{j-1}H^{E_{j-1}} + R_{j+1}H^{R_{j+1}} - E_jH^{E_j} - R_jH^{R_j} \pm Q = 0 \quad (1.9)$	1
Restricción de sumatoria $\sum_{i=1}^c x_i = 1 \quad (1.10)$	4
Equilibrio térmico $T^{E_j} = T^{R_j} \quad (1.11)$	1
Equilibrio mecánico $P^{E_j} = P^{R_j} = P^{E_{j-1}} = P^{R_{j+1}} \quad (1.12)$	3
Total	$2c + 9$

Tabla 4. Variables características por especificar del flash bifásico adiabático

Variables para especificar (conteo)				
Composición	Temperatura	Presión	Flujos molares	Flujo de calor
$x_i^{E_{j-1}} (c-1)^*$	$T^{E_{j-1}} (1)$	$P^{E_{j-1}} (1)$	$E_{j-1} (1)$	$\pm Q (1)$
$x_i^{R_{j+1}} (c-1)^*$	$T^{R_{j+1}} (1)$		$R_{j+1} (1)$	
Total ($2c - 2$)	Total (2)	Total (1)	Total (2)	Total (1)

* Se especifican únicamente $c - 1$ composiciones, dada la restricción de suma, que debe ser la unidad para las fracciones molares.

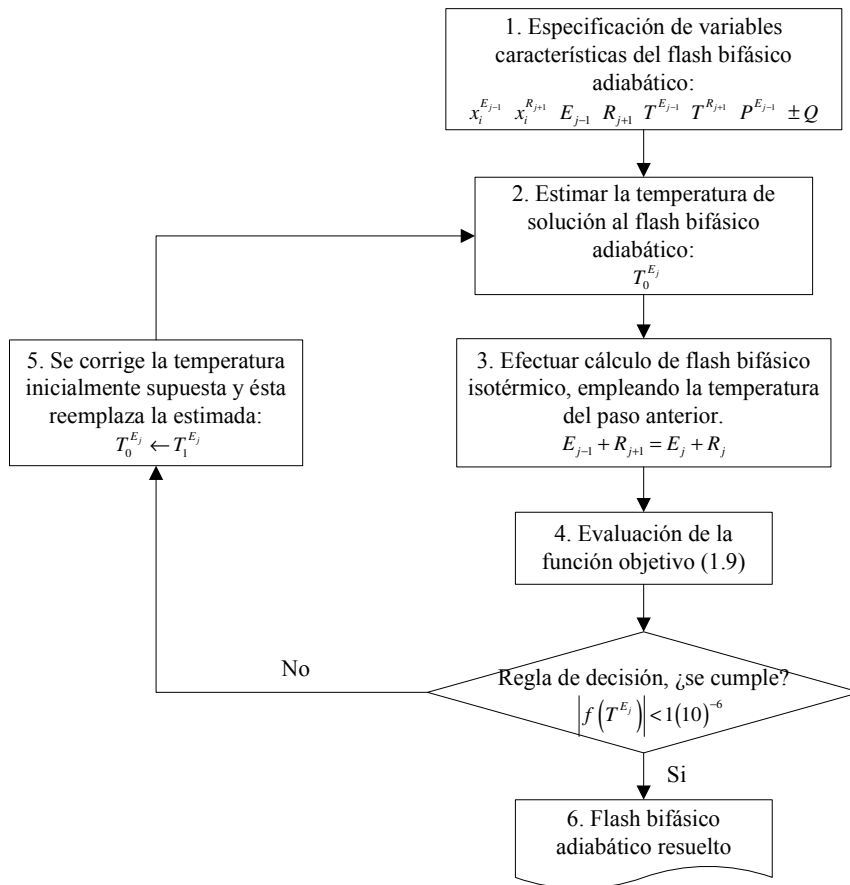


Figura 3. Algoritmo para la solución del flash bifásico adiabático

La evaluación del balance de energía (1.9) requiere el cálculo de las entalpías de cada corriente que interviene en la operación de flash bifásico adiabático; para tal fin, la entalpía se calcula a partir de la siguiente ruta termodinámica.

$$H(T, P, x_i) = \sum_{i=1}^c x_i H_i(T, P) + H^{Exc}(T, P, x_i)$$

La presión es una de las variables del proceso de extracción en fase líquida que no aparece en los modelos de actividad que permiten el cálculo de la energía libre de Gibbs en exceso; por esta razón, la entalpía de una corriente líquida se reduce a la siguiente expresión, sin introducir mayor error en ésta.

$$H(T, x_i) = \sum_{i=1}^c x_i H_i(T) + H^{Exc}(T, x_i) \quad (1.13)$$

Donde

$$H_i(T) = \Delta H_{i,f}^l(T_0) + \int_{T_0}^T C_{p,i}^l dT \quad \frac{d(g^{Exc}/RT)_P}{dT} = -\frac{H^{Exc}}{RT^2} \quad \frac{g^{Exc}}{RT} = \sum_{i=1}^c x_i \ln \gamma_i$$

El calor de formación como líquido $\Delta H_{i,f}^l$ de cada componente se encuentra a la temperatura de referencia T_0 , el calor específico $C_{p,i}^l$ es variable en función de la temperatura. Contando con la descripción de los problemas de flash bifásico isotérmico y flash bifásico adiabático, se procede a la formulación de un algoritmo que permita la solución de cascadas de extracción en fase líquida por etapas de equilibrio en un arreglo a contracorriente.

4. SOLUCIÓN ETAPA A ETAPA DEL MODELO DE EQUILIBRIO PARA UNA SECUENCIA DE EXTRACCIÓN

La representación esquemática de una cascada de extracción en fase líquida por etapas de equilibrio a contracorriente se presenta en la figura 4.

Cascada isotérmica. El esquema de la figura 4 puede representar una cascada de extracción que opera isotérmicamente sólo si el conjunto de ecuaciones restringe el proceso de manera adecuada; para efectuar una clara descripción de la secuencia en operación isotérmica, un análisis de grados de libertad se lleva a cabo. El número de corrientes que intervienen en una secuencia de separación a contracorriente de N etapas igual a la figura 4 es de $2(N + 1)$, por otra parte, las variables por corriente de una operación de flash isotérmico es de $c + 3$

variables, de esta manera se totaliza un valor de $2(N + 1)(c + 3) + 1$ contando como variable adicional el número de etapas de la cascada.

Las ecuaciones que restringen la cascada de extracción en operación isotérmica se cuentan en la tabla 5.

Por diferencia entre el número total de variables y ecuaciones, los grados de libertad resultantes adquieren el valor de $2c + 3$. El conjunto de variables que se especifica para reducir convenientemente los grados de libertad a cero se muestran en la tabla 6.

El algoritmo de solución para la especificación de la cascada isotérmica se presenta en la figura 5; el algoritmo indicado permite la evaluación de una cascada de extracción en fase líquida por etapas de equilibrio en operación isotérmica; los métodos de diseño de tipo gráfico o aquellos que utilizan las propiedades geométricas de los perfiles de composición requieren una especificación de variables diferente, como lo señalan Treybal (1968) y Minotti, Doherty y Malone (1996), respectivamente.

La formulación de la regla de decisión se da por las ecuaciones indicadas en la figura 5, donde k hace referencia al número de iteración y $\Delta x_{i,j}$ es una matriz de N por c elementos. En tanto no se cumpla la regla de decisión establecida, no se considera el problema resuelto.

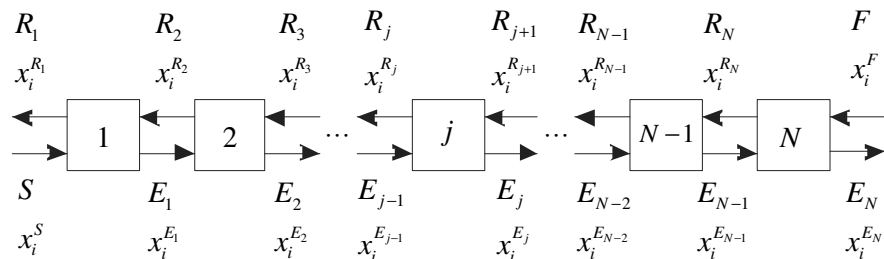


Figura 4. Cascada de extracción en fase líquida por etapas de equilibrio a contracorriente



Tabla 5. Ecuaciones que restringen la cascada de extracción de la figura 4 en operación isotérmica

Ecuación	Número de ecuaciones
Balance de masa por componente $E_{j-1}x_i^{E_{j-1}} + R_{j+1}x_i^{R_{j+1}} = E_jx_i^{E_j} + R_jx_i^{R_j}$	Nc
Relaciones de equilibrio $x_i^{E_j} = K_i x_i^{R_j}$	Nc
Restricción de sumatoria $\sum_{i=1}^c x_i = 1$	$2(N+1)$
Equilibrio térmico $T^{E_j} = T^{R_j} = T^{E_{j-1}} = T^{R_{j+1}}$	$2N+1$
Equilibrio mecánico $P^{E_j} = P^{R_j} = P^{E_{j-1}} = P^{R_{j+1}}$	$2N+1$
Total	$2Nc + 6N + 4$

Tabla 6. Variables por especificar para la cascada de extracción de la figura 4 en operación isotérmica

Variables por especificar (conteo)				
Composición	Temperatura	Presión	Flujos molares	Número de etapas
$x_i^F (c-1)^*$	$T^F (1)$	$P^F (1)$	$F (1)$	$N (1)$
$x_i^S (c-1)^*$			$S (1)$	
Total $(2c-2)$	Total (1)	Total (1)	Total (2)	Total (1)

* Se especifican únicamente $c - 1$ composiciones, dada la restricción de suma, que debe ser la unidad para las fracciones molares.

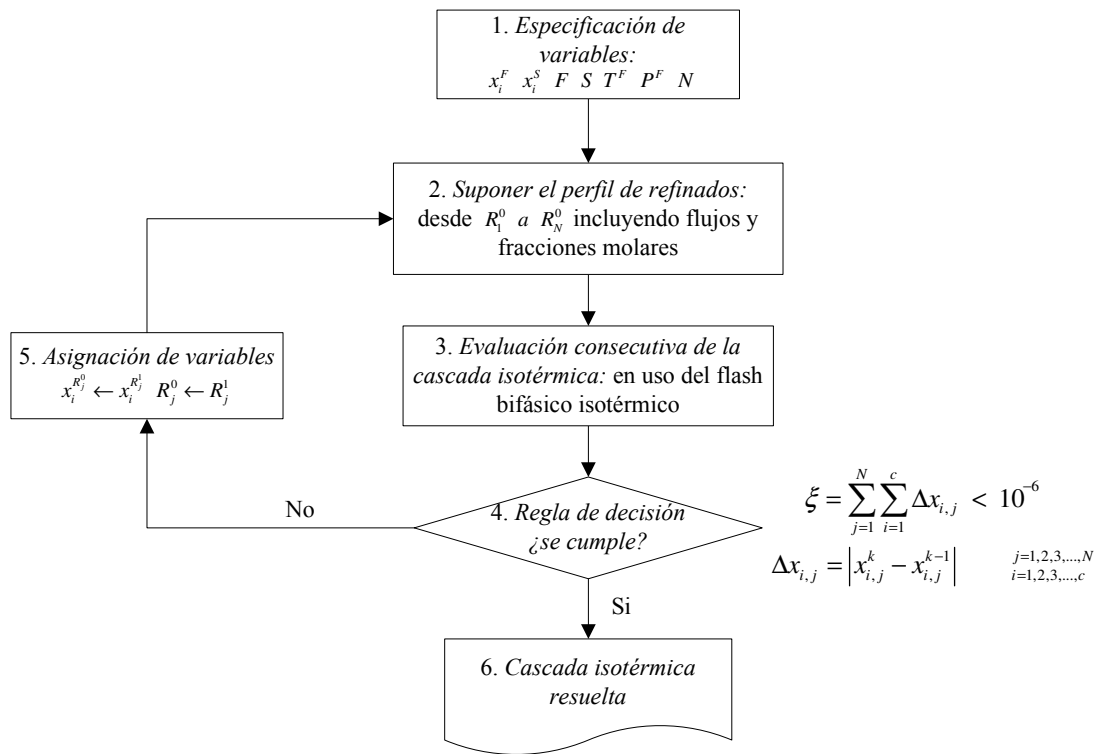


Figura 5. Algoritmo de solución para la cascada de extracción isotérmica por etapas de equilibrio

Cascada con transferencia de calor. Si el esquema de la figura 4 representa una cascada de extracción que puede transferir calor con los alrededores, un análisis de grados de libertad se efectúa para limitar la secuencia a las condiciones de este tipo. El número de variables parcial que se cuenta del proceso de extracción en condiciones de transferencia de calor es de $2(N+1)(c+3)$, adicionalmente, el número de etapas y la cantidad de calor que se transfiere de cada una corresponde a una nueva variable, por lo tanto, se totaliza un valor de $2(N+1)(c+3)+1+N$ variables.

Las ecuaciones que restringen la cascada de extracción en condiciones de transferencia de calor se muestran en la tabla 7.

Los grados de libertad resultantes son, entonces, de $2c+N+4$. La especificación de variables

para reducir convenientemente los grados de libertad se muestra en la tabla 8.

El algoritmo de solución para la cascada con transferencia de calor descrita se muestra en la figura 6.

La regla de decisión establecida para el algoritmo de solución de la cascada con transferencia de calor tiene la misma forma que la utilizada para la cascada isotérmica. La condición estrictamente adiabática de simulación, en la cual el flujo de calor es cero para todas las etapas en una secuencia de extracción en fase líquida, puede ser de mayor consideración con un análisis de extracción reactiva, como lo muestran Minotti, Doherty y Malone (1998), ya que el calor de reacción debe considerarse como otro aporte a la variación de temperatura del sistema.



Tabla 7. Ecuaciones que restringen la cascada de extracción de la figura 4 en condiciones de transferencia de calor

Ecuación	Número de ecuaciones
Balance de masa por componente $E_{j-1}x_i^{E_{j-1}} + R_{j+1}x_i^{R_{j+1}} = E_jx_i^{E_j} + R_jx_i^{R_j}$	Nc
Balance de energía $E_{j-1}H^{E_{j-1}} + R_{j+1}H^{R_{j+1}} - E_jH^{E_j} - R_jH^{R_j} = \pm Q$	N
Relaciones de equilibrio $x_i^{E_j} = K_i x_i^{R_j}$	Nc
Restricción de sumatoria $\sum_{i=1}^c x_i = 1$	$2(N+1)$
Equilibrio térmico $T^{E_j} = T^{R_j}$	N
Equilibrio mecánico $P^{E_j} = P^{R_j} = P^{E_{j-1}} = P^{R_{j+1}}$	$2N+1$
Total	$2Nc + 6N + 3$

Tabla 8. Variables por especificar para la cascada de extracción de la figura 4 en condiciones de transferencia de calor

Variables por especificar (conteo)					
Composición	Temperatura	Presión	Flujos molares	Flujo de calor	Número de etapas
$x_i^F (c-1)^*$	$T^F (1)$	$P^F (1)$	$F (1)$	$\pm Q_j (N)$	$N (1)$
$x_i^S (c-1)^*$	$T^S (1)$		$S (1)$		
Total $(2c-2)$	Total (2)	Total (1)	Total (2)	Total (N)	Total (1)

* Se especifican únicamente $c - 1$ composiciones, dada la restricción de suma, que debe ser la unidad para las fracciones molares.

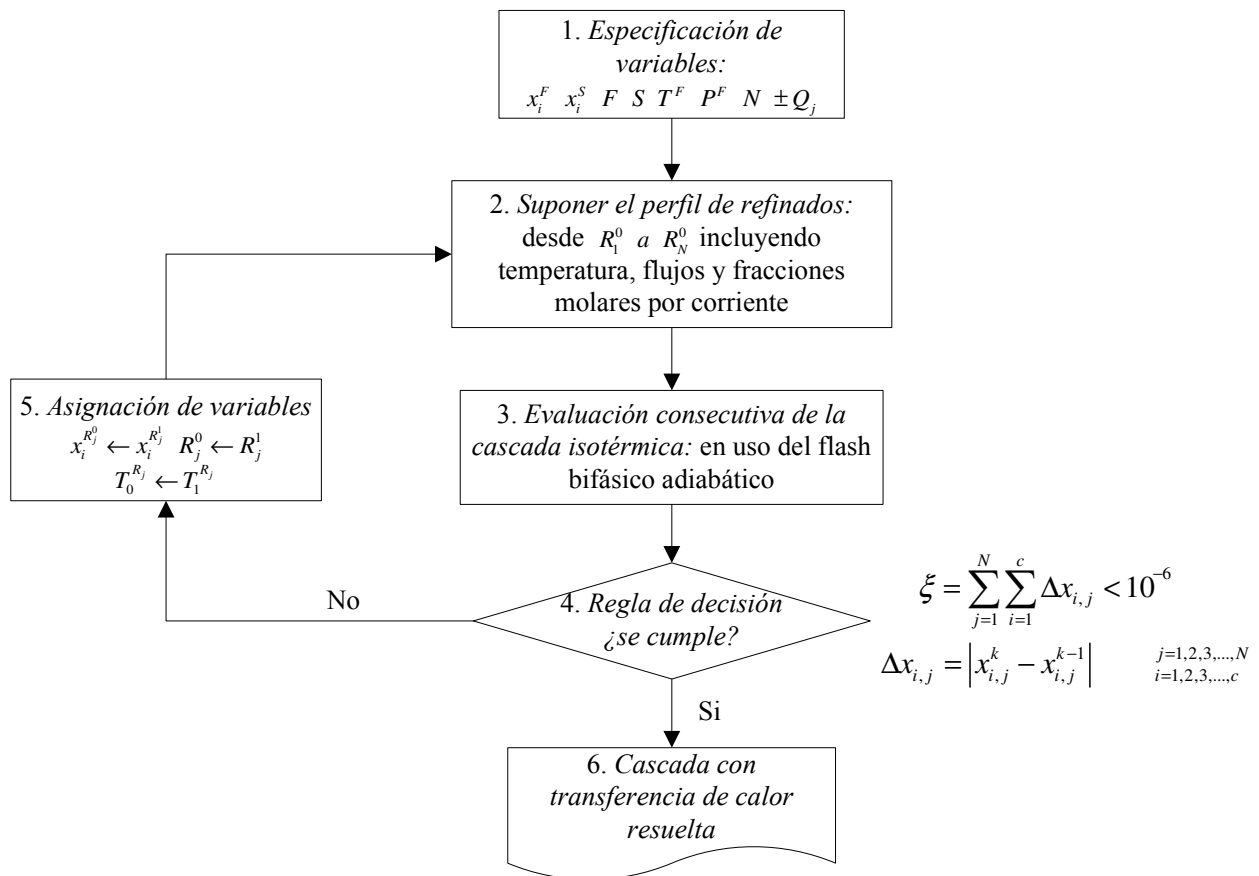


Figura 6. Algoritmo de solución para la cascada de extracción con transferencia de calor por etapas de equilibrio

A continuación se presentan tres ejemplos correspondientes a la solución de cascadas de extracción que operan en condiciones isotérmica y con transferencia de calor, en uso de los algoritmos expuestos. El primer ejemplo corresponde a una situación isotérmica de tres componentes y diez etapas; por otra parte, el segundo ejemplo es la solución del primero en condiciones estrictamente adiabáticas y, por fin, el tercer ejemplo involucra cuatro componentes y quince etapas con transferencia de calor por etapa.

5. EJEMPLOS

La solución de los siguientes ejemplos muestra la implementación de los algoritmos descritos para la solución de cascadas de extracción que operan isotérmicamente y con transferencia de calor en un procesador Intel(R) Pentium(r) Dual CPU T2330 1.60 GHz y memoria RAM de 1014 MB, empleando como programa intérprete MATLAB 2007b.

Ejemplo 1. Se desea evaluar una secuencia de extracción en fase líquida que opera isotérmicamente, para la extracción de ácido acético de la mezcla de ácido acético y agua empleando como



solvente de extracción n-butil acetato. Los componentes se numeran de la siguiente manera: acetato de butilo (1), agua (2), ácido acético (3). El modelo de actividad UNIQUAC desarrollado por Abrams y Prausnitz (1975) se emplea para el cálculo de los coeficientes de actividad, y los parámetros del modelo necesarios se muestran en la tabla 9.

Siguiendo el algoritmo expuesto en la figura 5, se tiene la especificación de variables que muestra la tabla 10.

Una vez se encuentran especificadas las variables características que reducen los grados de

libertad a cero, se procede a proponer un conjunto de solución para la fase de refinados; las fracciones molares se pueden suponer a partir del diagrama de equilibrio (binodal o curva de solubilidad) para el sistema ternario; por otra parte, los flujos molares supuestos pueden obtenerse mediante variación lineal tomando como referente los flujos de alimentación y solvente especificados. La convergencia del algoritmo que permite que se cumpla la regla de decisión establecida se logra luego de 67 iteraciones en un tiempo de 6,90 minutos; los perfiles de la secuencia de separación se muestran en la tabla 11.

Tabla 9. Parámetros de interacción y constantes de estructura molecular del modelo UNIQUAC; sistema acetato de butilo (1), agua (2), ácido acético (3)

Parámetros de interacción			Constantes de estructura molecular		
(i, j)	$U_{i,j} (K)$	$U_{j,i} (K)$	i	r_i	q_i
(1,2)	849,7	71,5	1	4,83	4,20
(1,3)	193,8	-52,8	2	0,92	1,40
(2,3)	167,4	-116	3	2,30	2,04

Fuente: Ruiz y Gomis (1986).

Tabla 10. Especificación de variables para el ejemplo 1

Composiciones		Flujos $kmol/h$	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Etapas de equilibrio
F	S				
$x_1^F = 0,00$	$x_1^S = 1,00$	$F = 80,0$	$T^F = 30,0$	$P^F = 1,01$	10
$x_2^F = 0,700$	$x_2^S = 0,00$	$S = 20,0$			

Tabla 11. Perfiles de concentración y flujos molares de las fases de refinado y extracto. Resultados del ejemplo 1

N	Flujos R_j kmol/h	Composición fase de refinado			Flujos E_j kmol/h	Composición fase extracto		
		x_1	x_2	x_3		x_1	x_2	x_3
1	33,2	0,0020	0,995	0,0032	20,6	0,972	0,0197	0,0079
2	33,7	0,0021	0,990	0,0080	20,9	0,957	0,0233	0,0195
3	34,1	0,0024	0,983	0,0151	21,4	0,935	0,0290	0,0363
4	34,6	0,0028	0,972	0,0256	22,3	0,902	0,0380	0,0605
5	35,4	0,0035	0,955	0,0410	23,6	0,853	0,0525	0,0943
6	36,7	0,0048	0,932	0,0634	25,8	0,785	0,0755	0,139
7	38,9	0,0074	0,898	0,0950	29,5	0,693	0,111	0,196
8	42,7	0,0125	0,850	0,138	36,6	0,577	0,165	0,259
9	49,7	0,0231	0,785	0,192	52,0	0,440	0,242	0,318
10	65,1	0,0454	0,699	0,255	66,8	0,298	0,344	0,357

Ejemplo 2. La secuencia de extracción del ejemplo 1 se simula nuevamente en condiciones estrictamente adiabáticas; la especificación de variables se presenta en la tabla 12.

Dado que la operación es estrictamente adiabática, el flujo de calor es cero para cada una de las diez etapas. Los datos termoquímicos correspondientes al calor específico y entalpías de formación necesarios se muestran en las tablas 13 y 14, respectivamente.

Tabla 12. Especificación de variables para el ejemplo 2

Composiciones		Flujos $kmol/h$	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Etapas de equilibrio
F	S				
$x_1^F = 0,00$	$x_1^S = 1,00$	$F = 80,0$	$T^F = 30,0$	$P^F = 1,01$	10
$x_2^F = 0,700$	$x_2^S = 0,00$	$S = 20,0$	$T^S = 30,0$		



Tabla 13. Calores específicos empleados en la ecuación (1.21) $T_0 = 298,15K$, n-butil acetato (1), agua (2), ácido acético (3)

i	Calor específico $C_{P,i}^l = A_i + BT_i + CT_i^2 + DT_i^3 + ET_i^4 \text{ J} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$				
	$A_i e^{-5}$	$B_i e^{-3}$	C_i	D_i	$E_i e^5$
1	1,173	0,3522	0	0	0
2	2,7637	-2,0901	8,125	-0,0141	0,937
3	1,3964	-0,3208	0,8985	0	0

Fuente: Perry y Green (1997)

Tabla 14. Entalpías de formación empleadas en la ecuación (1.21) $T_0 = 298,15K$ n-butil acetato (1), agua (2), ácido acético (3)

i	$\Delta H_{f,i}^l \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	-609,6
2	-285,83
3	-483,52

Fuente: Afeefy, Liebman y Stein (2009)

Dadas las condiciones adiabáticas que restringen la secuencia de separación del ejemplo 2, este tipo de problema no es susceptible de ser resuelto por métodos gráficos o por el método de la suma de los flujos y se procede a emplear el algoritmo desarrollado para la cascada de extracción adiabática.

El algoritmo desarrollado empieza por suponer la solución del perfil de refinados de la cascada de extracción adiabática; para tal fin, se emplean los resultados de la secuencia de separación isotérmica del ejemplo 1 y la temperatura supuesta para cada flujo de la fase de refinado es de $30,0^\circ\text{C}$; la convergencia del algoritmo para la regla de decisión establecida se logra luego de 74 iteraciones en un tiempo de cómputo de 25,4 minutos. Los resultados de los

perfiles de la secuencia de separación se muestran en la tabla 15.

Las especificaciones y resultados globales del ejemplo 2 se muestran en la figura 7.

Ejemplo 3. La operación de extracción en fase líquida en condiciones adiabáticas para el sistema de cuatro componentes: acetato de butilo (1), agua (2), ácido acético (3), etanol (4) se lleva a cabo teniendo en cuenta la especificación de variables de la tabla 16 que permiten el uso del algoritmo desarrollado en este documento para cascadas de extracción adiabáticas. El modelo de actividad utilizado para el cálculo de las propiedades termodinámicas es UNIFAC LLE y los parámetros de interacción entre grupos son los reportados por Rasmussen y Fredenslund (1981).

El flujo de calor que se establece por cada etapa de equilibrio se halla en una variación lineal desde la etapa 1 en la cual es -1 kJ/h hasta la etapa 15 en la cual es -15 kJ/h .

Teniendo en cuenta la descripción cualitativa del equilibrio líquido-líquido para el sistema de cuatro componentes, se lleva a cabo la suposición inicial del perfil de las fases de refinado para empezar la iteración. Siguiendo el algoritmo de la figura 6, la regla de decisión se establece luego de 86 iteraciones en un tiempo de 1,20 horas; los resultados se muestran en la tabla 17.

Tabla 15. Perfiles de concentración y flujos molares de las fases de refinado y extracto. Resultados del ejemplo 2

N	T (°C)	Flujos R_j kmol/h	Composición fase de refinado			Flujos E_j kmol/h	Composición fase de extracto		
			x_1	x_2	x_3		x_1	x_2	x_3
1	29,2	33,2	0,0020	0,995	0,0032	20,6	0,972	0,0197	0,0079
2	28,7	33,7	0,0021	0,990	0,0080	20,9	0,957	0,0233	0,0195
3	28,0	34,1	0,0024	0,983	0,0151	21,4	0,935	0,0290	0,0363
4	27,1	34,6	0,0028	0,972	0,0256	22,3	0,902	0,0380	0,0605
5	26,2	35,4	0,0035	0,955	0,0410	23,6	0,853	0,0525	0,0943
6	25,7	36,7	0,0048	0,932	0,0634	25,8	0,785	0,0755	0,139
7	24,6	38,9	0,0074	0,898	0,0950	29,5	0,693	0,111	0,196
8	24,6	42,7	0,0125	0,850	0,138	36,6	0,577	0,165	0,259
9	25,3	49,7	0,0231	0,785	0,192	52,0	0,440	0,242	0,318
10	26,6	65,1	0,0454	0,699	0,255	66,8	0,298	0,344	0,357

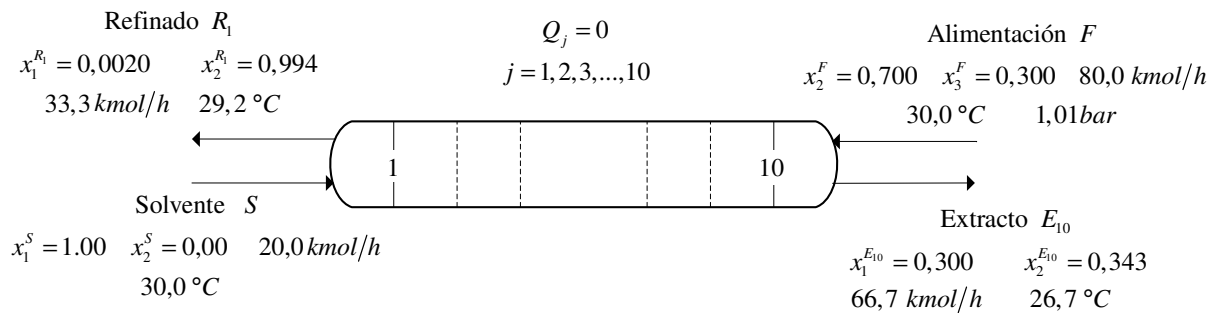


Figura 7. Especificaciones y resultados globales del ejemplo 2



Tabla 16. Especificación de variables para el ejemplo 3

Composiciones		Flujos <i>kmol/h</i>	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Etapas de equilibrio
<i>F</i>	<i>S</i>				
$x_1^F = 0,00$	$x_1^S = 0,800$	$F = 80,0$	$T^F = 20,0$	$P^F = 1,01$	15
$x_2^F = 0,700$	$x_2^S = 0,00$	$S = 20,0$	$T^S = 60,0$		
$x_3^F = 0,300$	$x_3^S = 0,00$				

Tabla 17. Perfiles de concentración y flujos molares de las fases de refinado y extracto. Resultados del ejemplo 3. (a) Fase de refinado; (b) fase de extracto

(a)

N	Flujos <i>kmol/h</i>	T (°C)	Composición fase de refinado			
			x_1	x_2	x_3	x_4
1	30,6	56,6	0,0018	0,950	0,00	0,0485
2	36,0	54,8	0,0018	0,950	0,00	0,0484
3	36,0	52,4	0,0017	0,950	0,00	0,0483
4	35,9	49,5	0,0017	0,950	0,00	0,0481
5	35,9	46,1	0,0016	0,951	0,00	0,0479
6	35,8	42,2	0,0016	0,951	0,00	0,0476
7	35,7	37,7	0,0015	0,951	0,00	0,0472
8	35,6	32,9	0,0014	0,952	0,0001	0,0467
9	35,4	27,7	0,0013	0,953	0,0002	0,0460
10	35,3	22,6	0,0012	0,953	0,0006	0,0450
11	35,1	17,7	0,0011	0,954	0,0017	0,0431
12	35,0	13,9	0,0010	0,954	0,0055	0,0395
13	35,3	12,1	0,0010	0,949	0,0176	0,0328
14	37,2	13,2	0,0015	0,921	0,0544	0,0232
15	45,7	16,9	0,0051	0,831	0,151	0,0129

→

(b)

N	Flujos <i>kmol/h</i>	T (°C)	Composición fase de extracto			
			x_1	x_2	x_3	x_4
1	25,4	56,6	0,630	0,202	0,00	0,168
2	25,4	54,8	0,631	0,201	0,00	0,168
3	25,3	52,4	0,633	0,200	0,00	0,168
4	25,2	49,5	0,634	0,198	0,00	0,168
5	25,1	46,1	0,636	0,196	0,00	0,168
6	25,0	42,2	0,639	0,194	0,00	0,168
7	24,9	37,7	0,642	0,191	0,0001	0,168
8	24,8	32,9	0,645	0,188	0,0003	0,167
9	24,7	27,7	0,648	0,185	0,0008	0,166
10	24,5	22,6	0,652	0,181	0,0025	0,164
11	24,4	17,7	0,655	0,178	0,0079	0,160
12	24,7	13,9	0,648	0,178	0,0252	0,150
13	26,5	12,1	0,603	0,193	0,0762	0,127
14	35,1	13,2	0,461	0,254	0,197	0,0890
15	69,4	16,9	0,230	0,388	0,346	0,0362

Los resultados gráficos de composición del ejemplo 3 se presentan en la figura 8.

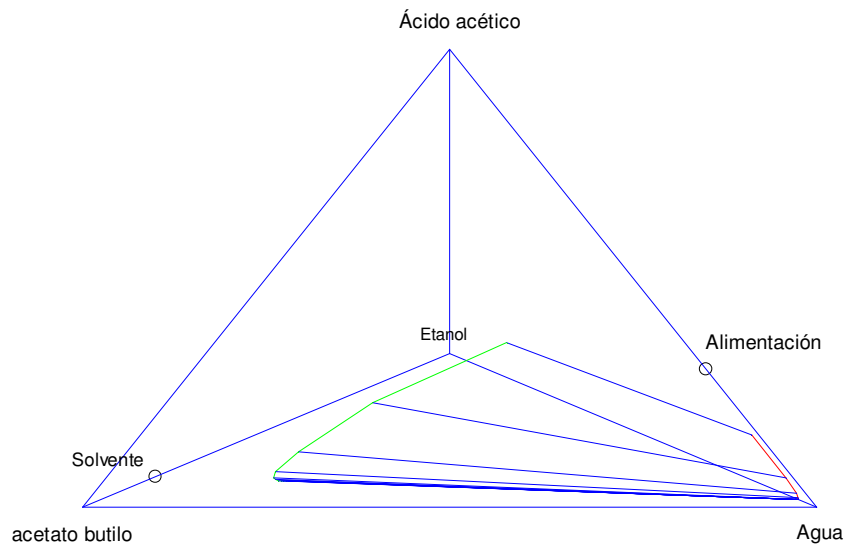


Figura 8. Resultados del ejemplo 3, sistema: acetato de butilo (1), agua (2), ácido acético (3), etanol (4). Modelo de actividad UNIFAC LLE



Las especificaciones y resultados globales del ejemplo 3 se muestran en la figura 9.

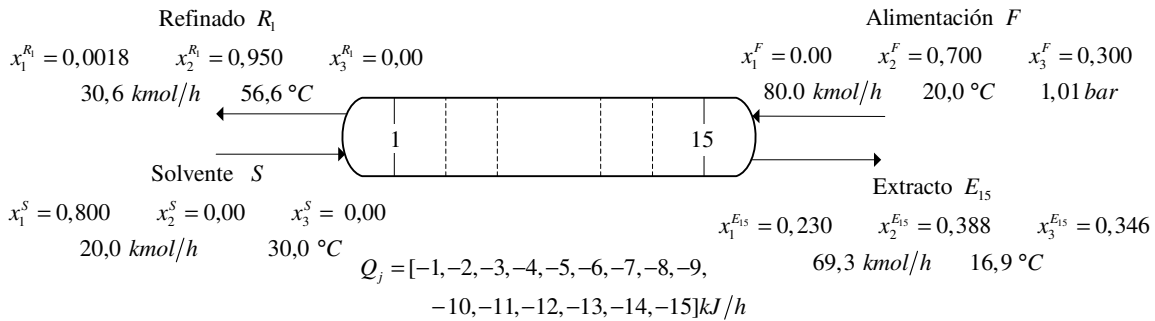


Figura 9. Especificaciones y resultados globales del ejemplo 3

6. CONCLUSIONES

Se desarrolló y empleó de manera satisfactoria un algoritmo etapa a etapa para la solución rigurosa del modelo de equilibrio para secuencias de extracción en fase líquida a contracorriente. El algoritmo permite resolver casos que no pueden ser tratados con los métodos gráficos y tampoco por métodos exclusivos de secuencias isotérmicas. Las condiciones adiabáticas tienen una influencia considerable cuando el aporte a la transferencia de calor no está solamente dado por el calor de mezclado, sino también cuando las corrientes de alimentación y solvente se encuentran a diferente temperatura.

El algoritmo es de fácil implementación en el computador, como lo demuestran los diagramas de bloques correspondientes; además, por pertenecer a los métodos de solución secuencial, no requiere la manipulación simultánea de todas las ecuaciones y, por tanto, no opera grandes matrices: estas son obvias ventajas computacionales.

El algoritmo converge lentamente, por lo general, requiere alrededor de setenta iteraciones. Para problemas isotérmicos no presenta ninguna dificultad en su convergencia; para otro tipo de pro-

blemas que involucren condiciones de transferencia de calor, si las variables de iteración se inician con los resultados del caso isotérmico, tampoco ofrece dificultad. Para los ejemplos propuestos, empleando un lenguaje de programación compilado, el tiempo de cómputo se encuentra alrededor de los 15,0 segundos.

NOMENCLATURA

c = número de componentes

E_j = flujo molar de extracto de la etapa j [kmol/h]

F = flujo molar de alimentación [kmol/h]

K = coeficiente de distribución

N = número de etapas de equilibrio

P = presión [bar]

$\pm Q_j$ = flujo de calor transferido en la etapa j [kJ/mol]

R_j = flujo molar de refinado de la etapa j [kmol/h]

S = flujo molar de solvente [kmol/h]

T = temperatura [°C]

$x_i^{E_j}$ = fracción molar del componente i en el flujo de extracto de la etapa j

x_i^F = fracción molar del componente i en el flujo de alimentación

$x_i^{R_j}$ = fracción molar del componente i en el flujo de refinado de la etapa j

x_i^S = fracción molar del componente i en el flujo de solvente

REFERENCIAS

- Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M. "Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems". *AIChE Journal*, vol. 21, No. 1 (1975), pp. 116-128.
- Afeefy, H. Y.; Liebman, J. F. and Stein, S. E. "Neutral thermochemical data" en NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, P.J. Linstrom and W.G. Mallard (eds.), National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov> (consultado 15 octubre 2009).
- Henley, E. J. y Seader, J. D. *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química*. México: Reverté, 2000, pp. 644-652.
- Minotti, M.; Doherty, M. F. and Malone, M. F. "A geometric method for the design of liquid extractors". *Industrial & Engineering Chemical Research*, vol. 35, No. 8 (1996), pp. 2672-2681.
- Minotti, M.; Doherty, M. F. and Malone, M. F. "Design for simultaneous Reaction and liquid-liquid Extraction". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 37, No. 12 (1998), pp. 4748-4755.
- Perry, R. H. and Green, D. W. *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill, 1997, 2640 p.
- Rasmussen, P. and Fredenslund, A. "UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria". *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 20, No. 2 (1981), pp. 331-339.
- Ruiz, F. and Gomis, V. "Correlation of quaternary liquid-liquid equilibrium data using UNIQUAC". *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 25, No. 1 (1986) pp. 216-220.
- Treybal, R. E. *Extracción en fase líquida*. Mexico: UTEHA, 1968, 729 p.
- Tsuboka, T. and Katayama, T. "General design algorithm based on pseudo-equilibrium concept for multistage multi-component liquid-liquid separation processes". *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 9, No. 1 (1976), pp. 40-45.