



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**BASES GENERALES DE DISEÑO PARA
PROCESOS DE COMPLEJACION MODULADA
POR ELECTROQUÍMICA**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA
P R E S E N T A :
JANINA ORTIZ SANCHEZ



MÉXICO, D. F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

2002



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO

Presidente	Prof.	Celestino Montiel Maldonado
Vocal	Prof.	Francisco Javier Garfías Vasquez
Secretario	Prof.	Pedro Roquero Tejeda
1er. suplente	Prof.	José Fernando Barragán Aroche
2do. suplente	Prof.	Martín Rivera Toledo

Lugares donde se desarrollo este trabajo:

Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química, UNAM, Laboratorio de Ingeniería Electroquímica y Laboratorio de Simulación y Optimización, Edificio E.

Asesor del tema:

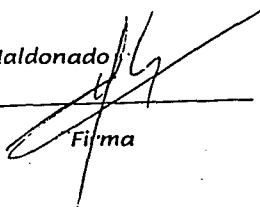
Dr. Pedro Roquero Tejeda.



Firma

Supervisor Técnico:

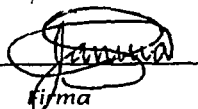
Ing. Celestino Montiel Maldonado



Firma

Sustentante:

Janina Ortiz Sanchez



Firma

Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar a Dios, por haberme permitido llegar hasta este punto y terminar esta etapa tan importante de mi vida, a lo largo de la cual he aprendido mucho, tanto con errores como con aciertos.

En segundo lugar a todos mis maestros, sin que ello incluya solamente a aquellos que alguna vez encontré en las aulas, sino también a aquellas personas que me enseñaron a vivir, disfrutar y aprender de la vida, tanto como de la ciencia. Dentro de ellos quiero agradecer especialmente a mi asesor, el Dr. Pedro Roquero, gracias por todo tu apoyo, sabes que todo este trabajo jamás lo hubiera terminado hoy, sin tu valiosa ayuda, estoy en deuda contigo; al Profesor Celestino Montiel, que tanto tiempo ha compartido conmigo su experiencia, su laboratorio y sobretodo que me ha tenido mucha paciencia, mil gracias; también agradezco al QFB. Raúl Garza, al Dr. Reynaldo Sandoval, al Dr. Raymundo Cruz, al IQ. León Coronado a Ma. Paz y a Yazmín, ya que todos ellos me han ayudado mucho a lo largo de estos 5 años de trabajo.

Quisiera poner a mis Amigos, todos los que en algún momento estuvieron conmigo y compartieron algo, ya sea durante mucho o poco tiempo, pero son tantos que la lista sería interminable y tendría que hacer otra tesis agradeciéndole a cada uno de ellos; de manera que solo les digo gracias a todos, de todos me llevo algo y espero que algo de mí se haya quedado en ustedes; todos han sido en algún momento esos maestros fuera del aula. Por nombrar a algunos: Elisa, Ethel, Wendy, Adriana, Pilar, Toña, Itzel, Rocío, Mario, José Manuel, Carlos E., Andrés, Benjamín, Mauricio H., Samuel, Aaron, A. en fin..., no puedo ponerlos a todos, pero ustedes saben bien quienes son y de que les hablo.

No se me puede olvidar la UNAM, Máxima Casa de Estudios y mi Alma Mater, que, junto con la Facultad de Química me abrieron sus puertas y me brindaron la posibilidad de formarme como profesional y a las que siempre recordaré con cariño y respeto.

Por último, pero no por eso menos, agradezco a mi familia, a Felipe Ortiz, mi Papá y Gloria Sanchez, mi Mamá, por todas esas noches de desvelo acompañándome a terminar mis tareas, por las madrugadas de escuela, por enseñarme, regañarme y consentirme; a mis hermanas Abril y Romina, con quienes he compartido toda mi vida y que han estado en las buenas y en las malas. Todo lo que soy y lo que llegue a ser se lo debo a ustedes, ya que son la razón y la causa por la que yo puedo estar aquí ahora.

A todos ustedes les dedico esta Tesis y todo el trabajo que necesité para llegar hasta aquí.

POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU
México, D.F. 30 de Noviembre de 2001

Con amor y cariño

Janina

Índice

Introducción	1
Notación	3
Capítulo I Antecedentes	
1.1 Marco Teórico	8
1.2 Nociones de extracción Líquido-Líquido	10
1.3 Diagramas ternarios	
1.3.1 Descripción del diagrama	11
1.3.2 Tipos de diagramas	13
1.4 Regla de la palanca	16
1.5 Equipos de extracción	17
Capítulo II Descripción del proceso	
2.1 Proceso continuo.	19
2.2 Análisis por etapas de equilibrio	22
2.2.1 Una fase de contacto.	22
a) Coeficientes de distribución	24
b) Expresiones de concentración	26
2.2.2 Dos fases de contacto	29
Capítulo III Selección del sistema	
3.1 Agente complejante	34
3.2 Solutos	36
3.3 Fases	38
3.4 Otros sistemas.	38

Capítulo IV Cálculos termodinámicos de equilibrio

4.1 Equilibrio Líquido-Líquido.	41
4.1.1 Cálculos termodinámicos	42
4.1.2 Construcción de diagramas ternarios.	44
4.2 Equilibrio químico.	55
4.2.1 Tioéter	58
4.2.2 DBT.	59
4.2.3 Piridina	59

Capítulo V Cálculos de diseño

5.1 Requerimientos de energía	60
5.2 Balances combinados de materia y energía	62
5.3 Cálculo de etapas de equilibrio.	64
5.3.1 Tioéter.	65
5.3.2 DBT.	68
5.3.2 Piridina.	72
5.4 Diseño del reactor electroquímico.	75

Capítulo VI Conclusiones

6.1 Resultados y conclusiones.	82
6.2 Posibles aplicaciones	84

Referencias bibliográficas.	86
-------------------------------------	----

Apéndice A Ecuaciones de estado	88
---	----

Apéndice B Modelos para la energía libre de Gibbs en exceso	91
---	----

AB.1 NRTL	91
---------------------	----

<i>AB.2 UNIQAC</i>	<i>.93</i>
<i>AB.3 UNIFAC</i>	<i>.96</i>

Introducción

En este trabajo se presentan las bases generales de diseño para procesos de Complejación Modulada por Electroquímica. El proceso estudiado en este trabajo tiene como fin realizar extracciones líquido-líquido de una manera eficiente, para solutos de difícil extracción (compuestos heterocíclicos que contienen Nitrógeno y Azufre) presentes en derivados del petróleo. Muchos de estos solutos son contaminantes y su extracción no es sencilla. En el Capítulo I de este trabajo se presentan los antecedentes de este tipo de proceso, así como una breve descripción de los fundamentos de la extracción líquido-líquido.

Este proceso se basa en la reacción de complejación del soluto con un agente complejante. La reacción se puede modular electroquímicamente, ya que una de las características del agente complejante que se utilice, es que pueda ser oxidado y reducido fácilmente; es por esto que el proceso se conoce como Complejación Modulada Electroquímicamente (CME o EMC por sus siglas en inglés). El soluto contaminante es removido de la fase a tratar y concentrado en una fase receptora.

La descripción completa y detallada de este proceso, así como la descripción del funcionamiento de un proceso CME que opera de manera continua se presentan en el Capítulo II.

El Capítulo III tiene como fin elegir un sistema para trabajar este proceso, justificando la elección del agente complejante, del soluto y de cada una de las fases, de acuerdo con las características necesarias para que la extracción se lleve a cabo de manera eficiente. Al final de este capítulo, se presenta un ejemplo de otros sistemas que pueden ser utilizados para el diseño de procesos CME.

Para demostrar la utilidad de un CME es necesario hacer una serie de cálculos termodinámicos y construir diagramas de equilibrio ternarios. En la primera parte del Capítulo IV se describe cómo se hicieron los cálculos y se presentan los diagramas ternarios que representan el equilibrio que hay entre las dos fases que se utilizan, sin la intervención del agente complejante; en la segunda parte se presentan los diagramas ternarios para el equilibrio con reacción que se establece entre el soluto y el agente complejante, así como los cálculos que se realizaron para la construcción de dichos diagramas.

En el Capítulo V se realizan los cálculos de diseño para un proceso que opera de manera continua, se calculan los coeficientes de distribución m , K , y K_0 , el número de etapas requeridas para la extracción del soluto, la concentración final de cada fase, así como algunas consideraciones sobre los balances de energía.

Las conclusiones y las posibles aplicaciones de este tipo de proceso se encuentran en el Capítulo VI.

Las referencias bibliográficas utilizadas para este trabajo se encuentran al terminar el Capítulo VI, seguido del Apéndice A, el cual hace referencia a las Ecuaciones de Estado y el Apéndice B, que trata de los Modelos para la Energía Libre de Gibbs. En estos dos Apéndices se da una breve explicación de las ecuaciones usadas en el Capítulo IV.

Notación

A	<i>Inerte o diluyente.</i>
A_e	<i>Área real del electrodo .</i>
A_x	<i>Área de sección transversal.</i>
B	<i>Soluto.</i>
$[B]$	<i>Concentración de soluto libre en la fase de contacto.</i>
$[B']$	<i>Concentración de soluto libre en la fase de contacto en el compartimento de extracción.</i>
m	<i>Coefficiente de distribución.</i>
c	<i>Concentración de soluto en la fase de contacto</i>
$c_{l,n}$	<i>Concentración de soluto en el compartimento izquierdo de la etapa n para el proceso con dos fases de contacto.</i>
$c_{r,n}$	<i>Concentración de soluto en el compartimento derecho de la etapa n para el proceso con dos fases de contacto.</i>
c_n	<i>Concentración de soluto en la fase de contacto después del equilibrio con la fase de alimentación en la etapa n.</i>
c'_n	<i>Concentración de soluto en la fase de contacto después del equilibrio con la fase receptora en la etapa n.</i>
c_0	<i>Concentración inicial de soluto en la fase de contacto.</i>
$[C_{ox}]$	<i>Concentración de agente complejante en forma oxidada.</i>
$[C_{ox}B]$	<i>Concentración de complejo agente complejante en forma oxidada - soluto.</i>
C'_{ox}	<i>Concentración del agente complejante en la forma oxidada en el compartimento de extracción.</i>
$[C_{red}]$	<i>Concentración de agente complejante en forma reducida.</i>
$[C_{red}B]$	<i>Concentración de complejo agente complejante en forma reducida - soluto.</i>

C'_{red}	Concentración del agente complejante en la forma reducida en el compartimento de extracción.
C_T	Concentración total de agente complejante.
d	Diámetro del electrodo
E	Potencial del electrodo.
E^0	Potencial estándar de reducción.
E_a	Potencial del ánodo.
E_c	Potencial del cátodo.
E_e	Energía de electrólisis.
E_n	Potencia requerida
E_x	Extracto.
F	Alimentación.
$[f]$	Concentración de soluto en la alimentación.
$FeTPPS$	Tetrakis(p-sulfonatofenil) porfirina.
fem	Fuerza electromotriz.
f_g	Fugacidad.
f_n	Concentración de soluto en la etapa n.
f_o	Concentración inicial de soluto en la fase de alimentación.
F_c	Máxima fracción de soluto concentrada.
F_r	Máxima fracción de soluto removida
f_r	Fracción de soluto removida.
F_{rn}	Fracción de soluto removida en la etapa n.
G	Energía libre de Gibbs.
I	Corriente.
K	Constante de equilibrio.
K_1	Constante de equilibrio para la reacción de complejación agente complejante en forma reducida - soluto.
K_2	Constante de equilibrio para la reacción de complejación agente complejante en forma oxidada - soluto

K_m	Constante de transferencia de masa.
K_o	Coefficiente de distribución para el estado oxidado del agente complejante.
K_r	Coefficiente de distribución para el estado reducido del agente complejante.
L	Longitud del electrodo.
L_1	Fase líquida 1.
L_2	Fase líquida 2.
M	Composición de una mezcla en un diagrama ternario.
m	Coefficiente de distribución
n	Número de etapa para los procesos.
n_i	Número de moles para las ecuaciones
n'	Número de electrones que participan en la reacción.
q	Carga eléctrica
P	Presión.
Q_v	Flujo volumétrico del reactor.
R_f	Refinado.
R	Constante universal de los gases.
$[r]$	Concentración de soluto en la fase receptora.
r_o	Concentración inicial de soluto en la fase receptora.
r_n	Concentración de soluto en la fase receptora en la etapa n .
S	Entropía.
$Sol.$	Solvente.
T	Temperatura.
U	Energía interna.
U_r	Voltaje de celda.
V	Volumen.
V_c	Volumen de la fase de contacto.
V_e	Volumen del electrodo.

$V_{\text{electrolito}}$	<i>Velocidad del electrolito</i>
V_f	<i>Volumen de la fase de alimentación.</i>
V_r	<i>Volumen de la fase receptora.</i>
W_{id}	<i>Trabajo ideal.</i>
x	<i>Fracción mol.</i>
X_n	<i>Fracción de soluto en la fase de alimentación en la tapa n.</i>
X_o	<i>Fracción de agente complejante en forma oxidada que asocia soluto.</i>
x_p	<i>Fracción de agente complejante en forma reducida en el compartimento de extracción.</i>
X_r	<i>Fracción de agente complejante en forma reducida que asocia soluto.</i>
Y_n	<i>Fracción de soluto en la fase receptora en la etapa n.</i>
Y_p	<i>Fracción de agente complejante en forma oxidada en el compartimento de extracción.</i>

Letras Griegas

α	<i>Actividad</i>
β	<i>Selectividad.</i>
ε	<i>Avance de reacción.</i>
ζ	<i>Fracciones de inerte o de solvente.</i>
γ	<i>Coefficiente de actividad.</i>
μ	<i>Potencial químico.</i>
Γ_i	<i>Constante de integración</i>
θ	<i>Tiempo de residencia</i>
ν_i	<i>Coefficiente estequiométrico de la especie i.</i>
Π	<i>Producto de todas las especies químicas</i>

Superindices

α, β, φ

Fases.

Capítulo I

Antecedentes

1.1 Marco Teórico

A lo largo de los últimos años se ha reconocido que una gran variedad de compuestos heteroatómicos poliaromáticos de hidrocarburos asociados con combustibles fósiles o productos de su uso, pueden actuar como genotoxinas. Los combustibles derivados del petróleo suelen contener una gran variedad de compuestos químicos no volátiles con azufre y nitrógeno. Muchos de estos compuestos presentan actividades mutagénicas o cancerogénicas⁽¹⁾. Por eso este tipo de compuestos son contaminantes no deseados que deben ser removidos de los combustibles y de otros productos relacionados.

Algunas clases de compuestos de azufre, incluyendo tioles, tioéteres y compuestos heterocíclicos de azufre están presentes en los combustibles líquidos, que tienen también un mayor contenido de compuestos de nitrógeno que otros productos derivados del petróleo. La combustión de productos derivados del petróleo que contienen estos compuestos produce óxidos volátiles de nitrógeno y azufre, los cuales son tóxicos y constituyentes de la lluvia ácida.

Adicionalmente a los combustibles líquidos, la necesidad de una remoción selectiva de moléculas orgánicas heterocíclicas de otros hidrocarburos líquidos puede ser importante en otras áreas. Algunos combustibles sintéticos derivados de fracciones pesadas del petróleo también pueden contener cantidades importantes de estos compuestos heterocíclicos. Muchos sitios de desperdicios peligrosos contienen solventes de hidrocarburos contaminados que requieren la extracción de compuestos orgánicos heterocíclicos y otros materiales tóxicos⁽²⁾.

Los procesos de separación y purificación son de central importancia en las industrias químicas. Algunas de las tecnologías actuales para remover estos contaminantes se basan en la hidrogenación catalítica a alta presión. Sin embargo, compuestos como el dibenzotiofeno (DBT) y el 2,4-dimetildibenzotiofeno (2,4-DMDBT) son difíciles de remover por hidrodesulfuración. Además se introduce energía al proceso en forma de calor, así como trabajo para alcanzar las especificaciones planteadas. A veces el mayor consumo de energía en estos procesos se debe a los compresores, rehervidores y condensadores que utiliza. Los requerimientos de energía pueden minimizarse con el diseño de la trayectoria apropiada de operación. Sin embargo una alternativa es remover selectivamente los compuestos de azufre y nitrógeno del líquido a tratar y concentrarlos en una fase de hidrocarburos para su tratamiento posterior.

Recientemente se ha puntualizado la alta necesidad de investigar y buscar oportunidades en las separaciones químicas. Las técnicas clásicas de separación tales como la extracción juegan un papel muy importante en muchas áreas y en un futuro los procesos de separación serán críticos en áreas como la protección ambiental.

Existen procesos que hacen uso un agente separador el cual facilita el transporte del contaminante o que acelera la separación. Se han desarrollado técnicas que usan agentes complejantes que remueven los solutos selectivamente y este es uno de los campos de investigación más prometedores en el área de separación. Además existen agentes químicos complejantes reversibles para el transporte y concentración de solutos⁽³⁾.

El mejoramiento de la eficiencia energética de las técnicas de separación es considerado generalmente como un área de investigación con prioridad; las

separaciones efectuadas por vía electroquímica representan un área de investigación prometedora y que ha recibido relativamente poca atención.

Los procesos electroquímicos en combinación con reacciones de complejación (a través de agentes complejantes) pueden ser usados para varias separaciones químicas, debido a que así se facilita el transporte del contaminante y se puede, para revertir la reacción, hacer uso de energía eléctrica, la cual es barata y eficiente.

Algunas áreas donde la eficiencia de los procesos de separación es crítica y en donde puede ser usado un proceso como el que se propone son: biotecnología, refinación de metales, ultrapurificación y energía, así como la ya mencionada área ambiental. En estas es pertinente generar mejoras en la selectividad de los solutos en las separaciones, concentrar los solutos a partir de soluciones diluidas, aumentar la rapidez y la capacidad de las separaciones, desarrollar mejoras en las configuraciones de los procesos para los equipos de separación y mejorar la eficiencia energética en los sistemas de separación⁽⁴⁻⁵⁾.

1.2 Nociones de extracción Líquido-Líquido

El equilibrio de dos fases líquidas se da de la siguiente manera: supongamos que se tiene un líquido 1 (L1), constituido por dos componentes, agua y ácido acético, el cual se mezcla con un líquido 2 (L2) que consiste de metil-isobutilcetona únicamente. Si se ponen en contacto estas dos fases líquidas, L1 y L2, se agitan durante un tiempo suficiente y se deja reposar el sistema hasta la segregación de ambas fases, el ácido acético será transferido de la fase L1 a la fase L2 hasta que las concentraciones en ambas fases correspondan a las concentraciones de equilibrio, como se representa en la figura 1.

El componente que se transfiere de una fase a otra se denomina soluto. La fase L1 que es de la que se extrae el soluto, se le llama Refinado; mientras que a la fase L2, por ser la que extrae el soluto se le denomina Extracto.

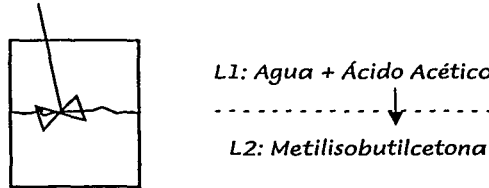


Figura 1
Equilibrio Líquido-Líquido

Los balances de materia para una etapa de equilibrio dentro de una extracción líquido-líquido se pueden esquematizar como se presenta en la figura 2:

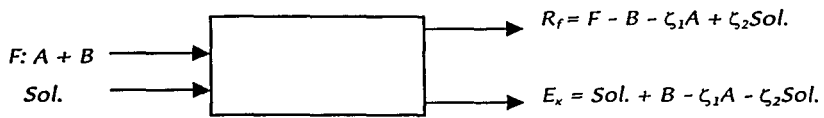


Figura 2
Extracción Líquido-Líquido

Donde $Sol.$ es el flujo másico de solvente que se utiliza para extraer el soluto, F es el flujo másico de alimentación y B es el soluto, A se denomina al inerte o diluyente en el que se encuentra el soluto al inicio de la extracción, R_f y E_x son los flujos de refinado y extracto respectivamente; ζ_1 y ζ_2 son las fracciones de inerte y de solvente mutuamente solubles.

La selectividad (β) es un índice de la separabilidad relativa de dos especies químicas y se puede definir de la siguiente manera:

$$\beta = \frac{\left[\begin{array}{c} \text{conc. soluto} \\ \text{conc. inerte} \end{array} \right]_E}{\left[\begin{array}{c} \text{conc. soluto} \\ \text{conc. inerte} \end{array} \right]_R} = \underbrace{\left(\frac{[\text{conc. soluto}]_E}{[\text{conc. soluto}]_R} \right)}_{m=\text{coeficiente de distribución}} \left(\frac{[\text{conc. inerte}]_R}{[\text{conc. inerte}]_E} \right) \dots\dots(2.1)$$

De acuerdo con la ecuación anterior, para que una extracción líquido-líquido sea viable, β debe de ser mayor que 1, lo que implica que m debe ser mayor que 1 también.

1.3 Diagramas ternarios

1.3.1 Descripción del diagrama

Los sistemas líquido-líquido que se utilizan para la extracción generalmente se representan con un diagrama en forma de triángulo equilátero. Cada uno de los vértices de este triángulo representa un componente puro. Este diagrama tiene la propiedad de que la suma de las longitudes de las perpendiculares trazadas desde un punto interior hasta los lados es igual a la altura del triángulo; por tanto, cada una de las perpendiculares representa el porcentaje de los componentes; así, para un punto cualquiera, el porcentaje del componente es simplemente la longitud de la línea perpendicular hasta la base opuesta al vértice correspondiente del componente puro. En la figura 3 se muestra un ejemplo de este diagrama⁽⁶⁾.

Las líneas paralelas al vértice denominado B representan el porcentaje que hay de B en la mezcla, mientras que el eje que va de B a Sol. indica la fracción mol de B. Lo mismo aplica para los vértices A y Sol.

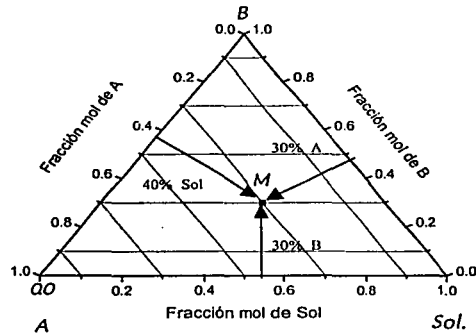


Figura 3
Composición de una mezcla ternaria

De esta manera se puede determinar la composición de una mezcla, por ejemplo, si tomamos el punto marcado con M dentro del triángulo, siguiendo cada una de las líneas que se cruzan, podemos decir que se trata de 40% mol de Sol, 30% mol de A y 30% mol de B. En este caso se trata de fracción mol, sin embargo puede representarse también fracción peso o fracción volumen.

1.3.2 Tipos de diagramas

Los diagramas ternarios pueden ser de tres tipos, los cuales se pueden representar por la notación C/N, en donde C representa el número de componentes y N el número de parejas parcialmente miscibles. El diagrama Tipo 1 es el 3/1, donde hay tres componentes y una pareja parcialmente miscible, que es como el presentado en la figura 4, donde sólo hay una región donde se forman dos fases. El símbolo ϕ representa las fases ⁽⁶⁾.

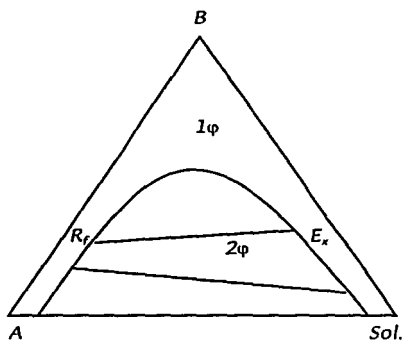


Figura 4
Diagrama ternario Tipo 1

En la figura 5 se representan tres formas diferentes de diagramas Tipo II, las cuales corresponden a 3/2, en las cuales hay dos parejas parcialmente miscibles. En el diagrama 5a existen dos regiones donde se forman dos fases, mientras que en los diagramas 5b y 5c existen dos regiones de una sola fase y una región de dos fases.

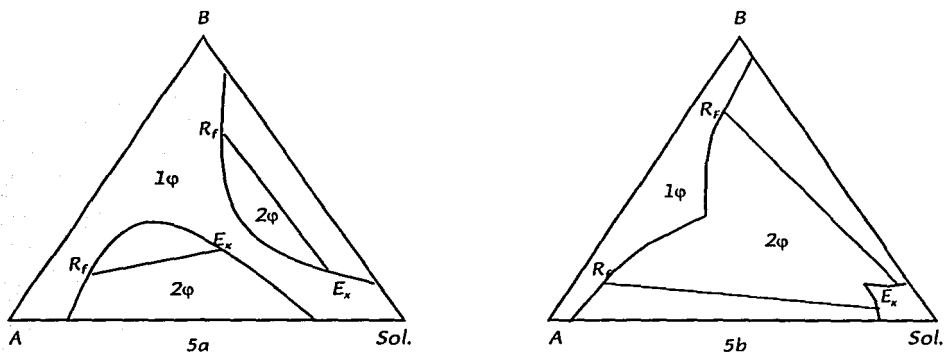
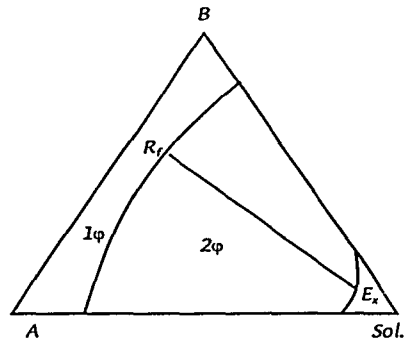


Figura 5
Diagrama ternario tipo II



5C

Figura 5

Diagrama ternario Tipo II

Los Diagramas tipo 3 corresponden a 3/3, es decir que existen 3 parejas parcialmente miscibles y están representados en la figura 6. La figura 6a representa un diagrama en donde hay tres regiones en las que se forman dos fases. Si se aumenta la temperatura de este sistema tenemos un diagrama como el 6b, en el cual en triángulo del centro es una región donde se forman tres fases y cualquier punto que escojamos dentro de este triángulo siempre se va a separar en tres fases que tienen la misma composición, representada por los puntos C_1 , C_2 y C_3 ; también existen tres regiones donde se forman dos fases y tres regiones donde solo existe una fase.

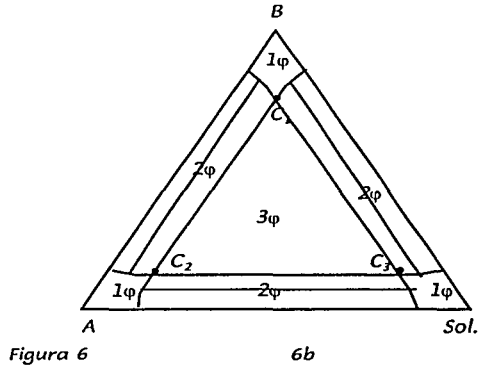
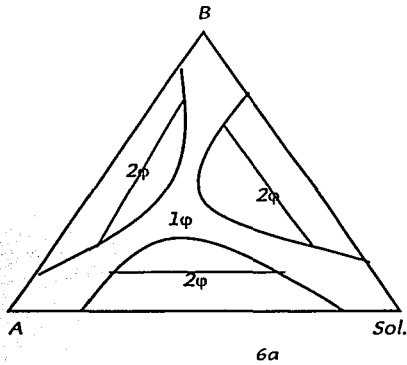
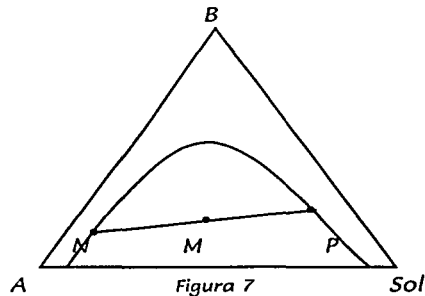


Figura 6
Diagramas ternario Tipo III

1.4 Regla de la palanca

Para establecer las proporciones de cada una de las fases que se forman una vez que se ha alcanzado el equilibrio se utiliza la regla de la palanca. Se tiene un diagrama ternario como el de la figura 7, en donde se mezclan A, B y Sol., en una composición representada por el punto M; se tiene la curva de equilibrio entre las dos fases y el punto M cae en una de las líneas conodales que unen dos puntos, N y P, los cuales representan las composiciones de cada una de las dos fases que se van a formar una vez que se establezca el equilibrio.



La regla de la palanca consiste en que la proporción de N con respecto a P es igual a la proporción de la distancia que hay de M a P con respecto a la distancia que hay de N a M ; esto se puede representar con la siguiente ecuación:

$$\frac{N}{P} = \frac{MP}{NM} \quad (2.2)$$

1.5 Equipos de extracción

Un equipo para extracción es como el que se presenta en la figura 8, el cual corresponde a un equipo de contacto simple conocido como Mezclador-Decantador. Tanto la alimentación (F) como el solvente ($Sol.$) entran a un costado del equipo, el cual está siendo agitado constantemente; del otro lado del equipo se separan las dos fases de Extracto (E) y Refinado (R). Para un gran número de sistemas ternarios este tipo de equipo puede ser considerado como una etapa de equilibrio.

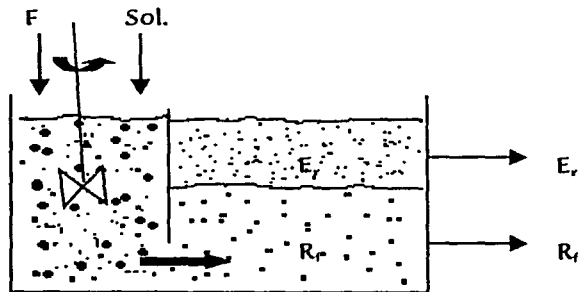


Figura 8
Mezclador-Decantador

Existen varias configuraciones para equipos de extracción, en la figura 9 se presenta un arreglo de corriente cruzada, mientras que las figuras 10 y 11 presentan arreglos a contracorriente.

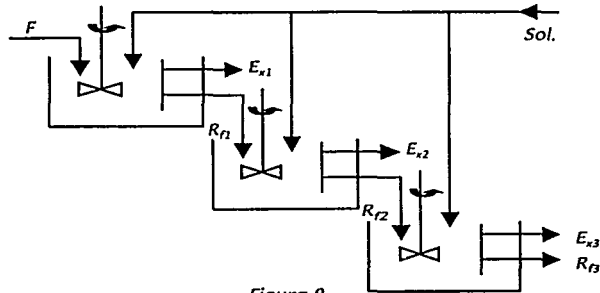


Figura 9
Arreglo a Corriente Cruzada

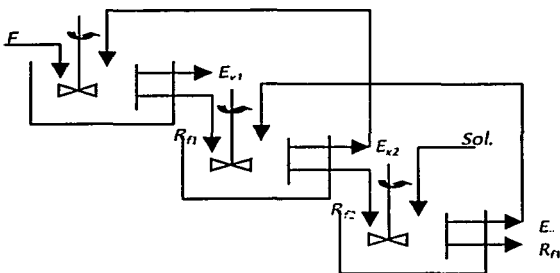


Figura 10
Arreglo a Contra-corriente

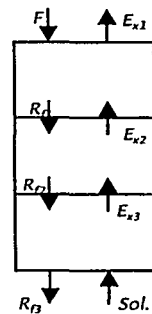


Figura 11
Arreglo a Contra-corriente

Capítulo II

Descripción del proceso CME

2.1 Proceso continuo

Un proceso CME es una estructura cíclica que permite que ciertos solutos (por ejemplo compuestos heterocíclicos de Nitrógeno o Azufre) sean removidos selectivamente de una fase de alimentación y sean concentrados subsecuentemente en una fase receptora. El proceso pasa por una extracción reactiva en una tercera fase que contiene un agente complejante para los heterociclos. La magnitud de la interacción entre el agente complejante y el heterociclo para formar complejos, puede ser modulada controlando el estado de oxidación del agente complejante seleccionado. Es por esto que se puede referir al proceso completo como Complejación Modulada Electroquímicamente.

En la figura 12 se muestra un diagrama de flujo de un proceso CME continuo.

En este proceso intervienen tres fases: una orgánica, denominada fase de alimentación, la cual tiene disueltos compuestos contaminantes que contienen Nitrógeno o Azufre (solutos), una fase acuosa que se denomina fase de contacto, en la cual se encuentra disuelto el agente complejante y por último otra fase orgánica receptora en la cual se va a concentrar el soluto removido. Tanto la fase de alimentación como la fase receptora son inmiscibles en la fase de contacto.

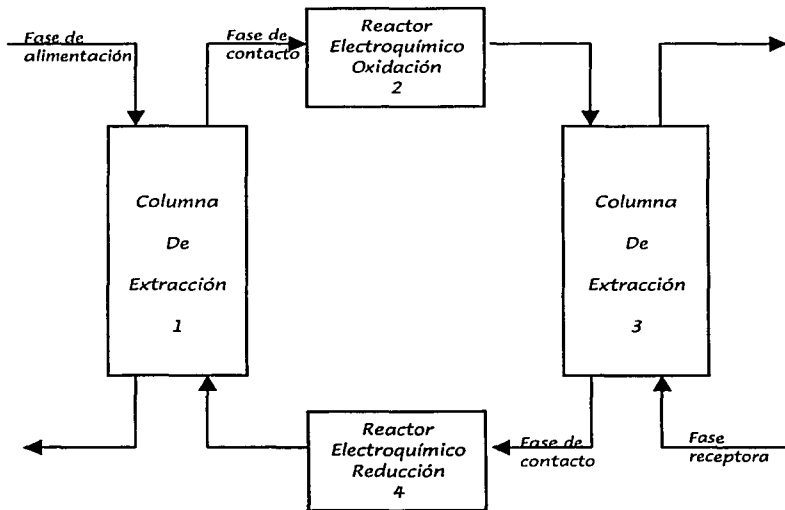


Figura 12

Proceso CME Continuo

El agente complejante debe de presentar las siguientes 4 características⁽⁵⁾:

- 1.- Debe de ser soluble únicamente en la fase de contacto (acuosa) para evitar pérdidas.
- 2.- Debe tener sitios de asociación y poder ser reducido y oxidado en presencia y ausencia del soluto.
- 3.- Debe de existir una diferencia considerable, en la afinidad por el soluto, entre los dos estados (oxidado y reducido).

4.- La cinética de la reacción entre el soluto y el agente complejante debe de ser más rápida que la transferencia de masa interfacial.

Cada etapa en un proceso continuo consiste de 4 pasos. Se puede ver en la figura 4 que el primer paso es poner en contacto la fase de alimentación con la fase de contacto (equipo 1), en esta etapa el agente complejante se encuentra en su estado reducido. El contaminante generalmente no es soluble en la fase acuosa, por lo cual la extracción, si no estuviera presente el agente complejante, no podría llevarse a cabo. Sin embargo el agente en su forma reducida tiene gran afinidad por el soluto y se lleva a cabo una reacción de complejación agente-soluto; la formación del complejo incrementa la distribución del soluto en la fase de contacto, y es posible extraer el soluto de la fase de alimentación.

Una vez que se establece el equilibrio entre las dos fases, se separan, la fase de contacto es sometida a una electrólisis (equipo 2), de manera que una conversión electroquímica transforma al agente complejante a su forma de menor afinidad por el soluto (estado oxidado).

El tercer paso consiste en poner en contacto la fase acuosa con la fase receptora (equipo 3), esto hace que el soluto pase a la fase receptora y deje libre la fase acuosa. Es de esta manera que el soluto se va concentrando en la fase receptora.

El cuarto y último paso consiste en someter la fase acuosa a otra electrólisis (equipo 4), para convertir el agente complejante de nuevo a su forma reducida, terminando así un ciclo completo del proceso. Al estar de nuevo, el agente complejante, en su forma reducida, la fase de contacto puede ser recirculada al equipo 1 para seguir extrayendo soluto de la fase de alimentación.

El corazón de este proceso de separación es la reacción reversible entre el agente complejante y los contaminantes. Una ventaja de estos procesos electroquímicos es que tienen la capacidad de transportar el soluto aún contra el gradiente de presión o de concentración.

2.2 Análisis por etapas de equilibrio

Para un análisis por etapas de equilibrio se proponen dos casos, el primero consiste en una fase de contacto que se conjunta con una fase de alimentación y una fase receptora; el segundo caso consiste en dos fases de contacto que se intercambian, combinándose cada una con una fase de alimentación y una fase receptora.

2.2.1 Una fase de contacto

Este proceso sigue la secuencia que se muestra en la figura 13, en la cual una fase de alimentación se pone en contacto sucesivamente con una sola fase acuosa, que contiene al agente complejante. El soluto es concentrado en una sola fase receptora, alternando el contacto de la fase acuosa entre la fase de alimentación y la fase receptora, después de las correspondientes electrólisis.

Asimismo se propone un balance de materia con base en los coeficientes de distribución del soluto. Esto es con el fin de establecer las ecuaciones que nos permitan conocer cómo varía la concentración del soluto en la fase de alimentación conforme se va realizando la extracción⁽³⁾.

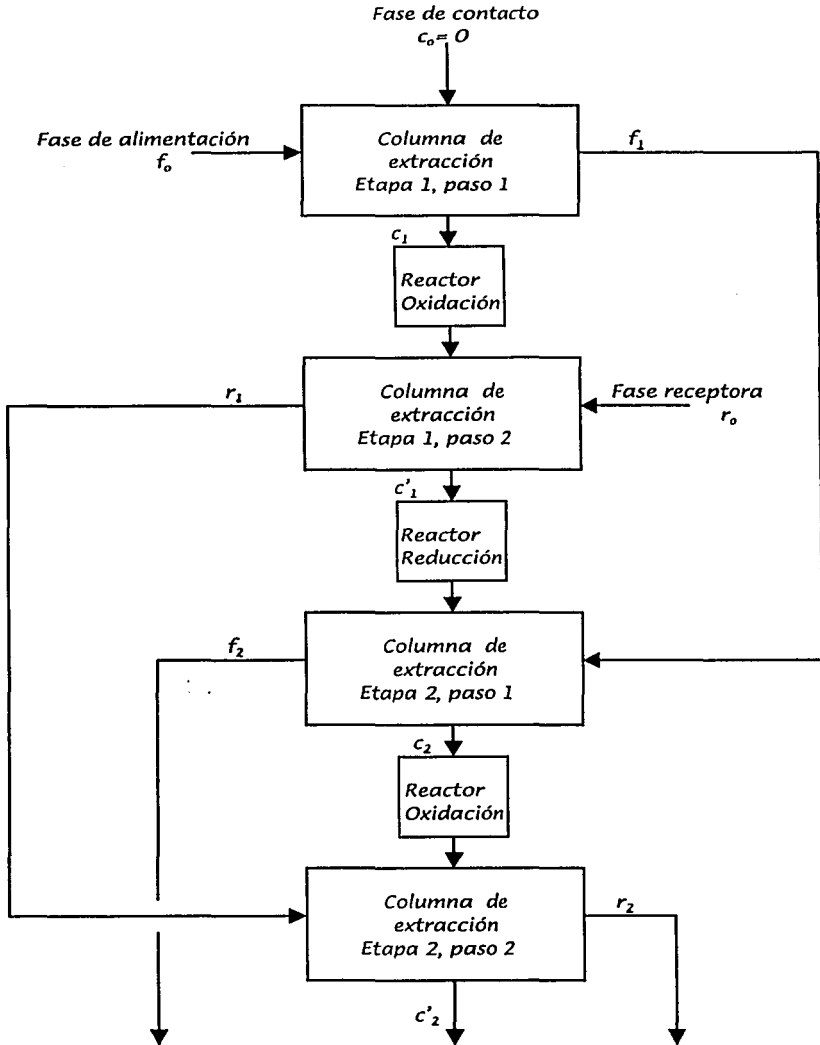


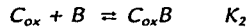
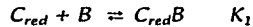
Figura 13

Proceso CME de una fase de Contacto

Donde f_0 es la concentración de soluto de la alimentación al inicio del proceso, f_n es la concentración del soluto en la alimentación después de la etapa n (1,2,3...); c_n es la concentración del soluto en la fase de contacto después del equilibrio con la fase de alimentación en la etapa n ; r_0 es la concentración del soluto en la fase receptora al inicio del proceso mientras que r_n es la concentración del soluto en la fase receptora después de la etapa n ; c'_n es la concentración del soluto en la fase de contacto después del equilibrio con la fase receptora en la etapa n .

a) Coeficientes de distribución

Este proceso se basa en las siguientes reacciones de complejación que tienen lugar en la fase de contacto:



El soluto se denomina B , mientras que C_{red} y C_{ox} son el agente complejante en su forma reducida y oxidada respectivamente. K_1 y K_2 son las constantes de equilibrio asociadas con estas reacciones. El coeficiente de distribución K , se define como la proporción de la concentración de soluto en la fase de contacto con respecto de la que hay en la fase de alimentación cuando el agente complejante se encuentra en su forma reducida; asimismo, el coeficiente de distribución K_0 se define como la proporción de la concentración del soluto en la fase de contacto, con respecto de la que hay en la fase receptora cuando el agente complejante se encuentra en su forma oxidada. Los solutos son extraídos de la fase de alimentación disolviéndose en la fase de contacto y asociándose con el agente complejante. Cuando todo el agente complejante está en su forma reducida la concentración de soluto en la fase de contacto c después del equilibrio con la fase de alimentación es:

$$c = mf + [C_{red}B] \quad (2.1)$$

Donde m es el coeficiente de distribución en la ausencia de un agente complejante y f es la concentración de soluto en la fase de alimentación. El segundo término de la ecuación está dado por la expresión de la constante de equilibrio de la primera reacción:

$$[C_{red}B] = K_1 [C_{red}] [B] = K_1 [C_{red}] mf \quad (2.2)$$

La concentración total del agente complejante es C_T . X_r denota la fracción de agente complejante en forma reducida que asocia al soluto. De la definición de K_r sigue que:

$$K_r = m [1 + K_1 C_T (1 - X_r)] \quad (2.3)$$

Cuando el agente complejante está en la forma oxidada K_o puede derivarse de la misma manera (equilibrio de las fases de contacto y receptora):

$$K_o = m [1 + K_2 C_T (1 - X_o)] \quad (2.4)$$

X_o es la fracción del agente complejante, en la forma oxidada, que asocia al soluto.

En este análisis se asume que ha pasado suficiente corriente, de tal manera que todo el agente complejante está siempre en su forma reducida u oxidada al tiempo en que se establece el equilibrio entre la fase de contacto y la fase de alimentación o receptora. X_r y X_o se han supuesto constantes cuando el número de etapas varía. De aquí que los coeficientes de distribución sean constantes durante todo el proceso. K_2 es menor que K_1 puesto que el agente complejante en

su estado oxidado tiene menos afinidad para asociar el soluto. Para condiciones similares las ecuaciones (2.3) y (2.4) predicen que K_r será mayor que K_o .

b) Expresiones de concentración

En este caso, se pueden repetir etapas adicionales hasta que se alcance la concentración mínima de soluto deseada en la alimentación. Después de cada etapa la expresión de la concentración en las diferentes fases puede derivarse. La concentración de la fase de contacto cambia dos veces en cada etapa. Se denomina con c_n y c'_n después del primer y segundo paso en la etapa n respectivamente. Así, f_o , c_o y r_o serán las concentraciones iniciales del soluto en la alimentación, en la fase de contacto y en la fase receptora, cada una. Después de que se establece el equilibrio en el paso 1, f_1 y c_1 están dadas por:

$$f_1 = \frac{f_o + \frac{V_c}{V_f} c_o}{1 + \frac{V_c}{V_f} K_r} \dots \dots \dots (2.5)$$

$$c_1 = K_r f_1 \dots \dots \dots (2.6)$$

$$r_1 = \frac{r_o + \frac{V_c}{V_r} c_1}{1 + \frac{V_c}{V_r} K_o} \dots \dots \dots (2.7)$$

$$c_1' = K_o \frac{r_o + \frac{V_c}{V_r} c_1}{1 + \frac{V_c}{V_r} K_o} \dots \dots \dots (2.8)$$

Donde r_1 es la concentración del soluto en la fase receptora. Esto describe las concentraciones de la 1ª etapa. Las relaciones del siguiente ciclo se derivan de la misma manera. En general después de n etapas de equilibrio se obtienen las siguientes expresiones:

$$f_n = \frac{f_{n-1} + \frac{V_c}{V_f} c'_{n-1}}{1 + \frac{V_c}{V_f} K_r} \quad \dots \dots \dots (2.9)$$

$$r_n = \frac{r_{n-1} + \frac{V_c}{V_r} c_n}{1 + \frac{V_c}{V_r} K_o} \quad \dots \dots \dots (2.10)$$

$$K_r = \frac{c_n}{f_n} \quad \dots \dots \dots (2.11)$$

$$K_o = \frac{c'_n}{r_n} \quad \dots \dots \dots (2.12)$$

Un balance de masa se puede escribir en cualquier punto del proceso; su expresión al final de la etapa n con ($r_o=c_o=0$) es:

$$V_f f_o = V_f f_n + V_r r_n + V_c c'_n \quad \dots \dots \dots (2.13)$$

La concentración de la fase de contacto después del equilibrio con la alimentación y la fase receptora en la etapa n está dada por:

$$c_n = c'_{n-1} + \frac{V_f}{V_c} (f_{n-1} - f_n) \quad \dots \dots \dots (2.14)$$

$$c'_n = \frac{\frac{V_f}{V_c} f_o}{1 + \frac{V_r}{V_c} \frac{1}{K_o}} - \frac{\frac{V_f}{V_c} f_n}{1 + \frac{V_r}{V_c} \frac{1}{K_o}} \quad \dots \dots \dots (2.15)$$

La ecuación (2.14) se puede escribir como función de las concentraciones de la etapa n-1 usando la relación (2.9):

$$c_n = \frac{\frac{V_c}{V_f} K_r}{1 + \frac{V_r}{V_c} K_r} c'_{n-1} + \frac{\frac{V_c}{V_f} K_r}{1 + \frac{V_r}{V_c} K_r} f_{n-1} \dots \dots \dots (2.16)$$

Si se conoce f_n , c'_n y r_n pueden ser determinadas usando las relaciones (2.12) y (2.15). Cuando el número de etapas se vuelve alto, la fase receptora se satura y la transferencia de masa puede detenerse. La concentración de la fase de contacto permanece constante ($c_n=c'_n$).

La máxima fracción de soluto que puede ser removida y la máxima fracción que puede concentrarse en la fase receptora son, respectivamente:

$$F_r = \frac{1 + \frac{V_r}{V_c} \frac{1}{K_o}}{1 + \frac{V_r}{V_c} \frac{1}{K_o} + \frac{V_f}{V_c} \frac{1}{K_r}} \dots \dots \dots (2.17)$$

$$F_c = \frac{\frac{V_r}{V_c} \frac{1}{K_o}}{1 + \frac{V_r}{V_c} \frac{1}{K_o} + \frac{V_f}{V_c} \frac{1}{K_r}} \dots \dots \dots (2.18)$$

La diferencia entre las dos últimas ecuaciones es la fracción del soluto que permanece en la fase de contacto. Las magnitudes de K_r y K_o juegan un papel importante en este tipo de separación. Si K_o es pequeña en comparación con K_r , entonces la ecuación (2.17) se aproxima a la unidad. Así si K_o es menor que 1 entonces la ecuación (2.18) será cercana a 1. En otras palabras el soluto es removido de la fase de contacto y totalmente concentrado en la fase receptora.

K_r y K_o , dadas por las ecuaciones (2.3) y (2.4) son funciones de la solubilidad del soluto en la fase de contacto, la concentración total del complejante, la fracción de agente complejante que se asocia con el soluto y de las constantes de equilibrio de las reacciones.

2.2.2 Dos fases de contacto

Este proceso es similar al anterior, sólo que se usan dos fases de contacto simultáneamente, como se representa en el diagrama de la figura 14. Inicialmente la fase de contacto que contiene el agente complejante en la forma oxidada (corriente izquierda) se pone en contacto con la fase receptora, mientras que la alimentación se mezcla con la corriente que tiene el agente complejante en su forma reducida (corriente derecha). Después del equilibrio en ambos compartimentos, y la separación de todas las fases, la alimentación y la fase receptora se intercambian. Se aplica un potencial eléctrico en cada cascada (reducción en el lado izquierdo y oxidación en el derecho) de manera que el soluto es liberado en un compartimento y extraído en otro. Esto completa una etapa entera del proceso.

La razón para considerar este caso diferente del segundo es que sólo se aplica una sola vez un potencial para llevar a cabo la oxidación y la reducción, asumiendo que las dos fases de contacto están conectadas por un puente salino. Así es posible una reducción en el número de etapas, comparada con la que sólo usa una fase de contacto⁽³⁾.

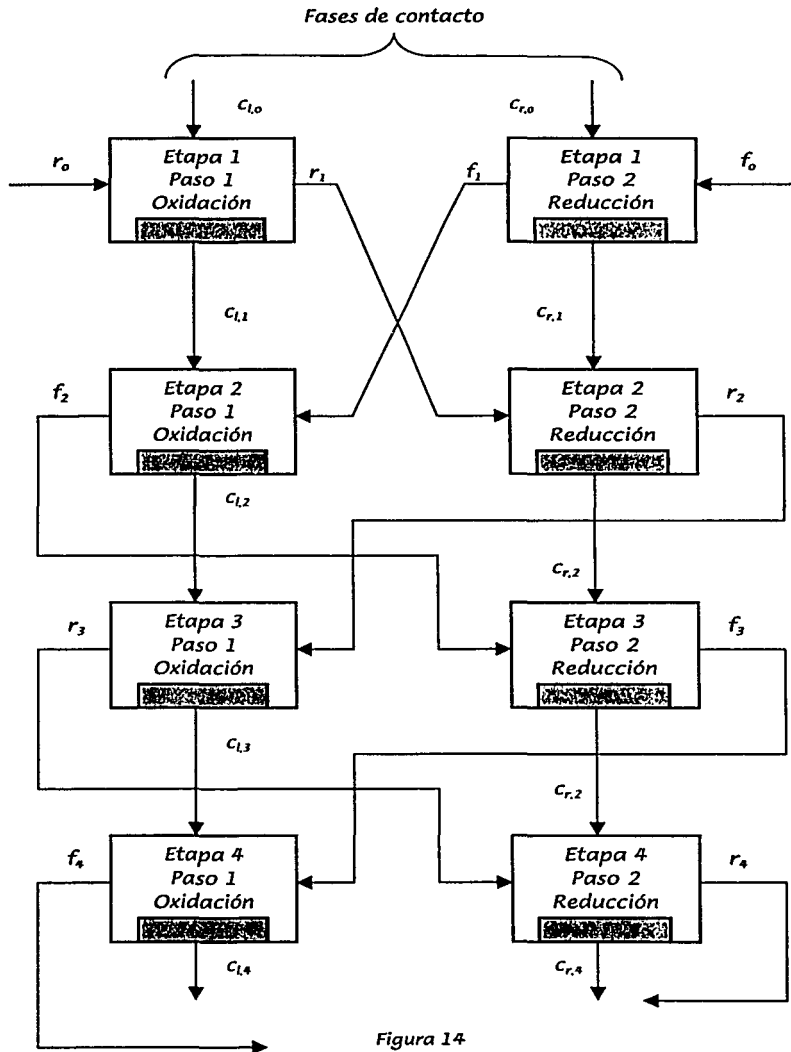


Figura 14
Proceso CME de dos fases de contacto

a) Expresiones de concentración

Se guarda la misma notación que antes para las fases de alimentación y receptora. La concertación de la fase de contacto en la etapa n se denota como $c_{i,n}$ para la del lado izquierdo y $c_{r,n}$ para la del lado derecho. En general para la etapa n tenemos:

$$f_n = \frac{f_{n-1} + \frac{V_c}{V_f} c'_{p,n-1}}{1 + \frac{V_c}{V_f} K_r} \dots \dots \dots (2.19)$$

$$r_n = \frac{r_{n-1} + \frac{V_c}{V_w} c_{Q,n-1}}{1 + \frac{V_c}{V_w} K_o} \dots \dots \dots (2.20)$$

$$c_{i,n} = \frac{\frac{V_c}{V_z} K_s c_{i,n-1} + c_{r,n-1}}{1 + \frac{V_c}{V_z} K_s} \dots \dots \dots (2.21)$$

$$c_{r,n} = \frac{\frac{V_c}{V_t} K_u c_{r,n-1} + c_{i,n-1}}{1 + \frac{V_c}{V_t} K_u} \dots \dots \dots (2.22)$$

Donde para las etapas impares: $P=r, Q=l, s=o, u=r, z=r, t=f$

Y para las etapas pares: $P=l, Q=r, s=r, u=o, z=f, t=r$

El balance de masa para cualquier etapa con $r_o=0$ es:

$$V_i f_o = V_c c_{i,n} + V_c c_{r,n} + V_f f_n + V_r r_n \dots \dots \dots (2.23)$$

Usando la ecuación (2.23) y las expresiones de K_r y K_o se puede demostrar que

Para etapas impares

$$c_{l,n} = \frac{\frac{V_f}{V_c} f_o}{1 + \frac{V_c}{V_c} \frac{1}{K_o}} - \frac{\frac{V_f}{V_c} + K_r}{1 + \frac{V_c}{V_c} \frac{1}{K_o}} f_n \quad \dots \dots \dots (2.24)$$

$$c_{r,n} = \frac{K_r}{1 + \frac{V_c}{V_f} K_r} r_{n-1} + \frac{\frac{V_c}{V_f} K_r}{1 + \frac{V_c}{V_f} K_r} c_{r,n-1} \quad \dots \dots \dots (2.25)$$

Para etapas pares

$$c_{r,n} = \frac{\frac{V_f}{V_c} f_o}{1 + \frac{V_c}{V_c} \frac{1}{K_o}} - \frac{\frac{V_f}{V_c} + K_r}{1 + \frac{V_c}{V_c} \frac{1}{K_o}} r_n \quad \dots \dots \dots (2.26)$$

$$c_{l,n} = \frac{K_r}{1 + \frac{V_c}{V_f} K_r} f_{n-1} + \frac{\frac{V_c}{V_f} K_r}{1 + \frac{V_c}{V_f} K_r} c_{l,n-1} \quad \dots \dots \dots (2.27)$$

Cuando el número de etapas es alto, la transferencia de masa entre la alimentación y la fase de contacto se vuelve insignificante. Como resultado $c_{l,n}$ y $c_{r,n}$ serán constantes e iguales. La máxima fracción de soluto removido está dada por la ecuación (2.28). La máxima fracción de soluto en la fase receptora está dada por la ecuación (2.29) los valores deseados de K_r y K_o son similares a los encontrados en el caso de una sola fase de contacto:

$$F_r = \frac{2 + \frac{V_r}{V_c} \frac{1}{K_o}}{1 + \frac{V_r}{V_c} \frac{1}{K_o} + \frac{V_f}{V_c} \frac{1}{K_r}} \quad \dots \dots \dots (2.28)$$

$$F_c = \frac{\frac{V_r}{V_c} \frac{1}{K_o}}{1 + \frac{V_r}{V_c} \frac{1}{K_o} + \frac{V_f}{V_c} \frac{1}{K_r}} \quad \dots \dots \dots (2.29)$$

Capítulo III

Selección del sistema

3.1 Agente complejante

Las porfirinas metálicas tienen numerosas funciones biológicas, desde cargar oxígeno en la sangre hasta funcionar como centros catalíticos en muchas proteínas⁽²⁾; las porfirinas metálicas solubles en agua satisfacen los criterios antes mencionados para los agentes complejantes. Específicamente las porfirinas de hierro ya han sido utilizados como agentes complejantes modulados electroquímicamente ya que son estables en diversos estados de oxidación y tienen propiedades electroquímicas bien definidas⁽²⁾.

En la figura 15 se muestra la estructura de la sal de sodio tetrakis(p-sulfonatofenil) porfirina (Na_3FeTPPS), que es la porfirina que se escogió como agente complejante para este proceso.

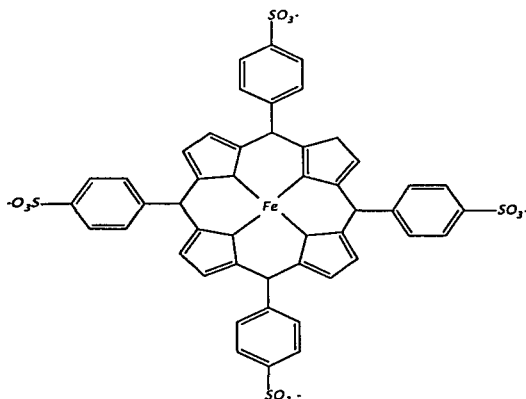


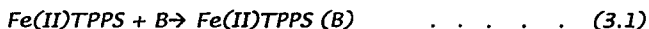
Figura 15

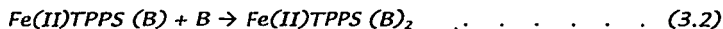
Tetrakis(p-sulfonatofenil) porfirina

Las porfirinas metálicas son muy estables en un sentido químico. En primer lugar, la molécula de la porfirina en sí es estable debido a las dobles ligaduras conjugadas en la periferia del anillo y en segundo, las constantes de formación entre la porfirina y el Fe(II) o el Fe(III) son grandes, ya que la porfirina es un ligando tetradentado, es decir, que forma cuatro ligaduras con el metal, el cual se encuentra en el centro. Por estas razones, estos compuestos tienen un alto grado de estabilidad térmica. El metal a su vez asocia otras moléculas (ligandos) además del esqueleto de la porfirina. Las uniones metal-ligando son perpendiculares al plano de la porfirina, de manera que las moléculas asociadas son llamadas ligandos axiales. Los ligandos que se busca complejar con el Fe de las porfirinas son los solutos que se extraen de la fase de alimentación.

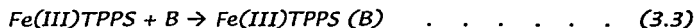
La tetrakis(p-sulfonatofenil) porfirina (FeTPPS) existe tanto en el estado de oxidación Fe(II) como en el Fe(III). La forma Fe(II) puede ser preparada por reducción electroquímica de la porfirina en el estado Fe(III) la cual está disponible a través de fuentes comerciales. Las porfirinas de Fe pueden tener uno o dos ligandos axiales, dependiendo del estado de oxidación del metal, de la naturaleza de los ligandos disponibles para la unión y del pH del medio. En la ausencia de otros ligandos, las posiciones axiales en las porfirinas de Fe están ocupadas por moléculas de solvente o aniones.

En general, este tipo de reacción de complejación tiene una constante de equilibrio mayor cuando el metal está en su estado reducido (en este caso Fe(II)). Además, el número de ligandos axiales unidos al metal también puede ser diferente. Para el Fe(II)TPPS se pueden unir dos ligandos en dos reacciones subsecuentes:





La tendencia para que uno o dos ligandos se unan al Fe(II) depende de la magnitud de la constante de equilibrio de la reacción general y de la concentración de B. Para el Fe(III) la unión de dos ligandos sólo ocurre a grandes concentraciones de B, siendo la reacción predominante:



Estas reacciones reversibles y la electroquímica asociada forman una de las bases del proceso ya descrito. La asociación es mucho más fuerte para la forma Fe(II)TPPS que para la Fe(III)TPPS. Una descripción detallada de las uniones en estos complejos es complicada, sin embargo la diferencia en la reactividad del Fe(III) y el Fe(II) se puede explicar, en parte, diciendo que por el hecho de que el Fe(II) es una base de Lewis débil, tiene una gran afinidad por ácidos de Lewis débiles como los compuestos organosulfurados y los compuestos heterocíclicos de nitrógeno. La habilidad de alterar la afinidad de un complejante por un soluto cambiando su estado de oxidación es la otra base de este proceso de separación⁽¹⁾.

3.2 Solutos

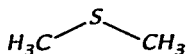
Como ya se mencionó, son compuestos heterocíclicos presentes en el crudo del petróleo y en sus derivados, los principales contaminantes que se desea eliminar a través de un proceso CME continuo. La tabla 1 contiene una lista de la clase de compuestos contaminantes de nitrógeno y azufre que se pueden encontrar en los combustibles líquidos. Debido al alto número de contaminantes individuales que pueden ser estudiados, se hizo una selección, escogiendo al

tioéter, el dibenzotiofeno y la piridina para trabajar con ellos como los solutos que se desea remover de la fase orgánica. Las estructuras de estos compuestos se presentan en la figura 16.

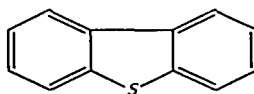
Tionafteno
Isoquinolina
Indol
Acridina
Benzotiazol
Piridina
Tioétercíclico
3-aminoquinolina
Metil-fenil sulfuro
Disulfuro de carbono.
Tioéter
Dibenzotiofeno
2,4-dimetildibenzotiofeno
2-aminonaftaleno

Tabla 1

Adicionalmente a los contaminantes de la tabla 1, la Fe(II)TPPS puede reaccionar con ciertas moléculas gaseosas como el O₂, CO, SO₂ y NO₂. Con la excepción del CO, estas reacciones son reversibles y la presencia de estos compuestos en combustibles líquidos puede ser también nociva.



Tioéter



DBT



Piridina

Figura 16

Solutos utilizados

3.3 Fases

Trabajar con el crudo del petróleo o con uno de sus derivados resulta muy complejo, ya que se necesita una caracterización muy detallada de su composición para calcular todas sus propiedades. Estas son necesarias ya que se deben de hacer cálculos termodinámicos para establecer el equilibrio químico que hay entre las fases y el soluto y cómo es alterado al introducir el agente complejante. Por esto en vez del crudo o algún derivado, se escogió el iso-octano (2,2,4-trimetilpentano) como fase orgánica, tanto de alimentación como receptora, ya que tiene características que se pueden comparar con las del crudo, además de que los solutos seleccionados son solubles en iso-octano.

El agua es un solvente aceptable para la fase de contacto, ya que el agente complejante propuesto es soluble en agua, mientras que el iso-octano y los contaminantes son prácticamente insolubles.

3.4 Otros sistemas

Las antraquinonas son compuestos macrocíclicos formados por poliéteres cíclicos, debido a la apariencia de su estructura molecular a estos compuestos se les conoce como los éteres corona. Estos compuestos son derivados de dioles vecinos aromáticos y contienen átomos de oxígeno en el anillo. Algunos de estos (principalmente los que tienen de 5 a 10 átomos de oxígeno) pueden pasar a través de una reducción de uno y dos electrones de manera que pueden formar radicales aniones o dianiones. Es debido a esto que los éteres corona son capaces de formar complejos con los metales de algunas sales. Los átomos de oxígeno en el anillo, que son grupos donadores de electrones ayudan a formar el complejo.

Al igual que las porfirinas, la reducción de las antraquinonas en la fase de contacto favorece la formación del complejo con los cationes provenientes de la fase de alimentación, mientras que la oxidación de estos compuestos nos lleva a la liberación de los cationes en la fase receptora. Este ciclo de reducción-oxidación se lleva a cabo electroquímicamente. En las figuras 17, 18 y 19 se muestran las estructuras de algunos de estos compuestos.

Los solutos en este caso son cationes. Los elementos que pueden formar complejos más fácilmente con estos poliéteres cíclicos son los siguientes metales: todos los que pertenecen a la familia IA y IB, la mayoría de la familia IIA, algunos de la familia IIB y unos cuantos de las familias IIIA, IIIB y IVB. Sin embargo la mayoría de los estudios que se han llevado a cabo han sido con Li^+ , Na^+ , y K^+ principalmente⁽⁷⁻⁹⁾.

En este caso la fase de alimentación y la fase receptora son acuosas, mientras que la fase de contacto es una fase orgánica. El agente complejante (la antraquinona) se encuentra disuelta en la fase orgánica, mientras que el soluto

(los cationes) se extrae y se concentra en agua, por lo cual el sistema es inverso al de la porfirina.

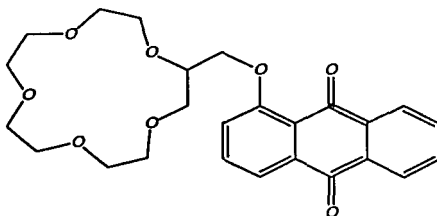


Figura 17

1-((9-10 dioxo 1 oxoantraceni) metil) 15 Corona 6

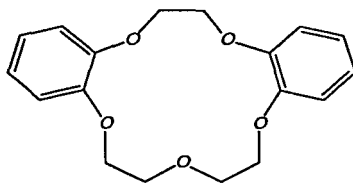


Figura 18

Dibenzo 15 Corona 6

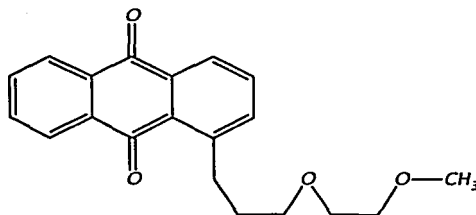


Figura 19

1-(2-(2-(2-n-metoxi etoxi) etoxi) etoxi) Antraceno -9,10 diona

Capítulo IV

Cálculos Termodinámicos de Equilibrio

4.1 Equilibrio Líquido-Líquido

El criterio de estabilidad para un sistema de una sola fase establece que a una temperatura y presión constantes, ΔG y su primera y segunda derivada deben ser funciones continuas de x_1 , (composición del primer componente), y la segunda derivada debe satisfacer siempre la desigualdad $d^2(\Delta G/RT)/dx_1^2 > 0$. Algunos sistemas no pueden satisfacer, en una sola fase los criterios anteriores y se separan, en este intervalo de composición, en dos fases líquidas de composiciones diferentes⁽⁹⁾. Si las fases están en equilibrio termodinámico, el fenómeno es un ejemplo de equilibrio líquido-líquido. Los criterios de equilibrio líquido-líquido son uniformidad de T y P y de la fugacidad f_i , para cada una de las especies químicas a través de ambas fases. Para un sistema de n especies a T y P constantes, se identifican las fases líquidas por medio de los subíndices α y β , y se escriben los criterios de equilibrio como:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad i = 1, 2, 3 \dots n$$

Con la introducción de los coeficientes de actividad tenemos:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha \hat{f}_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \hat{f}_i^\beta$$

Si cada especie pura puede existir como líquido a la temperatura del sistema, las fugacidades son iguales por lo que se pueden anular de la ecuación anterior.

De aquí, los coeficientes de actividad (γ) derivan de la función GE/RT , así son funcionalmente idénticos y se distinguen matemáticamente sólo por las fracciones mol a las cuales se aplican. Para un sistema líquido-líquido que contiene n especies químicas:

$$\begin{aligned}\gamma_i^a &= \gamma_i(x_i^a, x_i^a, \dots, x_{n-1}^a, T, P) \\ \gamma_i^b &= \gamma_i(x_i^b, x_i^b, \dots, x_{n-1}^b, T, P)\end{aligned}$$

4.1.1 Cálculos termodinámicos

Para el presente trabajo se estudiaron tres sistemas de equilibrio:

1.- Agua - Tioéter - Iso-octano

2.- Agua - Dibenzotiofeno - Iso-octano

3.- Agua - Piridina - Iso-octano

Los cálculos termodinámicos se hicieron con la intención de observar el equilibrio químico de estos sistemas y en qué forma se distribuye el soluto (ya sea el Tioéter, el Dibenzotiofeno o la Piridina) en las fases existentes.

Es bien sabido que la mayoría de los hidrocarburos son poco miscibles en agua, por lo cual esperamos que se formen dos fases, una rica en agua y otra rica en Iso-octano; lo que no sabemos es en qué forma se distribuyen los solutos en cada una de estas. Ambos solutos son prácticamente insolubles en agua y muy solubles en iso-octano, por lo cual sería coherente pensar que el soluto se va en su mayoría a la fase orgánica, sin embargo es posible que un poco permanezca en la fase acuosa. También es de esperarse que, aunque sean inmiscibles, un poco de agua esté presente en la fase orgánica (iso-octano) y viceversa.

Para la construcción de las curvas de equilibrio es necesario conocer esta distribución y por lo tanto la fracción de cada componente presente en cada fase.

Estos cálculos fueron hechos con ayuda del programa Aspen Plus, en el cual se diseñó una rutina que hiciera la separación de las fases y calculara la fracción de cada componente presente en cada una de ellas.

El sistema se estudió a 1 atm de Presión y temperaturas de 25°C y 50°C. En las tablas 2, 3 Y 4 que se presentan a continuación está indicado qué ecuaciones se utilizaron para cada sistema y a qué temperaturas.

Las ecuaciones que no se utilizaron para la construcción de algunos diagramas ternarios se debe a que bajo las condiciones a las que se trabajaron los sistemas, arrojan datos de presencia de una fase de vapor, la cual no existe en una extracción líquido-líquido

<i>T i o é t e r</i>		
<i>Ecuación</i>	<i>25°C</i>	<i>50°C</i>
<i>NRTL</i>	<i>Sí</i>	<i>Sí</i>
<i>Peng-Robinson</i>	<i>Sí</i>	<i>Sí</i>
<i>Soave-Redlich-Kwong</i>	<i>Sí</i>	<i>No</i>
<i>UNIFAC</i>	<i>Sí</i>	<i>Sí</i>
<i>UNIFAC Líquido-Líquido</i>	<i>Sí</i>	<i>No</i>
<i>UNIQUAC</i>	<i>Sí</i>	<i>Sí</i>

Tabla 2

<i>D i b e n z o t i o f e n o</i>		
<i>Ecuación</i>	<i>25°C</i>	<i>50°C</i>
<i>NRTL</i>	<i>Sí</i>	<i>Sí</i>
<i>Peng-Robinson</i>	<i>Sí</i>	<i>No</i>
<i>Soave-Redlich-Kwong</i>	<i>Sí</i>	<i>No</i>
<i>UNIQUAC</i>	<i>Sí</i>	<i>Sí</i>

Tabla 3

<i>P i r i d i n a</i>		
<i>Ecuación</i>	<i>25°C</i>	<i>50°C</i>
<i>NRTL</i>	<i>Sí</i>	<i>No</i>
<i>Peng-Robinson</i>	<i>Sí</i>	<i>No</i>
<i>Soave-Redlich-Kwong</i>	<i>Sí</i>	<i>No</i>
<i>UNIQUAC</i>	<i>Sí</i>	<i>No</i>

Tabla 4

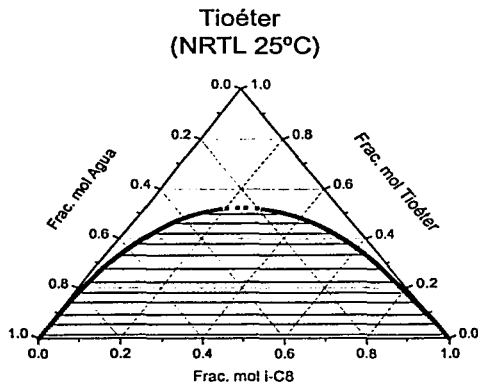
En los apéndices A y B que se encuentran al final de este trabajo, se describe brevemente cada una de estas ecuaciones.

4.1.2 Construcción de Diagramas Ternarios

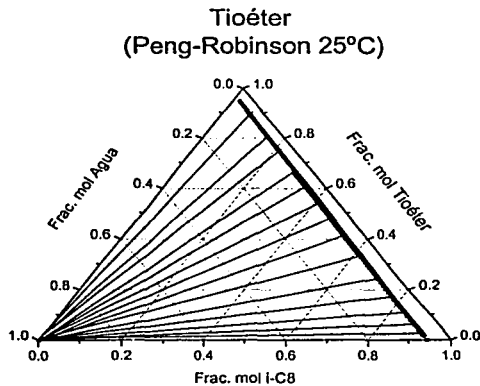
Para la construcción de los diagramas ternarios se utilizó el programa Microcal Origin. Para ello se metieron las fracciones mol que se obtuvieron de

Aspen y se construyeron las curvas de equilibrio, marcando algunas de las líneas conodales.

Se pueden ver estas curvas para el Tioéter de la gráfica 1 a la 10, para el Dibenzotiofeno de la gráfica 11 a la 16 y por último para la Piridina de la gráfica 17 a la 20 que se presentan a continuación.

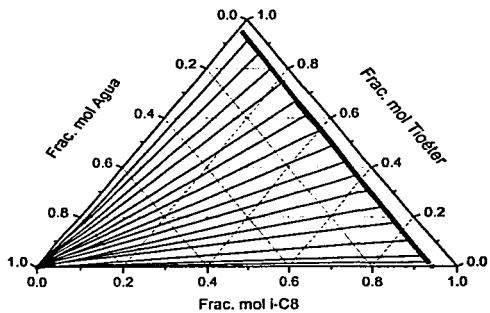


Gráfica 1



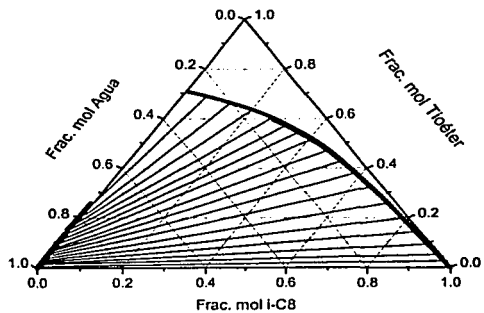
Gráfica 2

Tioéter
(Soave 25°C)

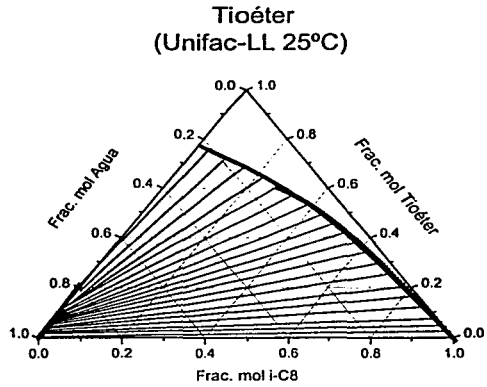


Gráfica 3

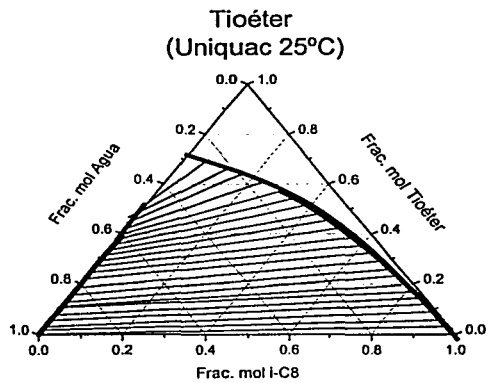
Tioéter
(Unifac 25°C)



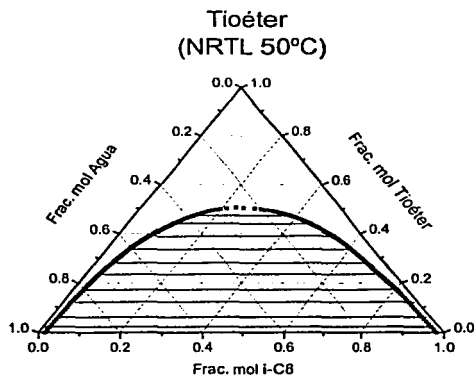
Gráfica 4



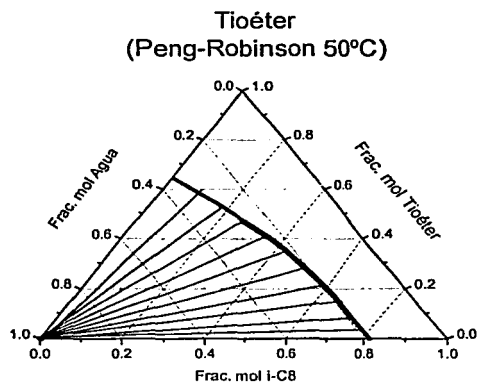
Gráfica 5



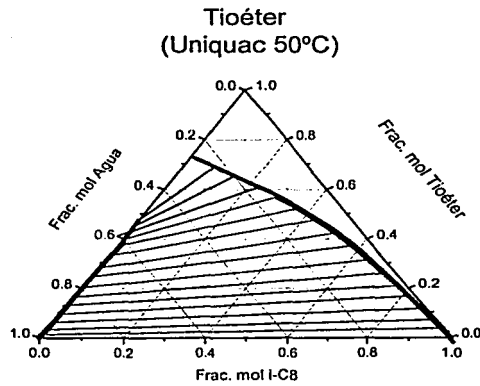
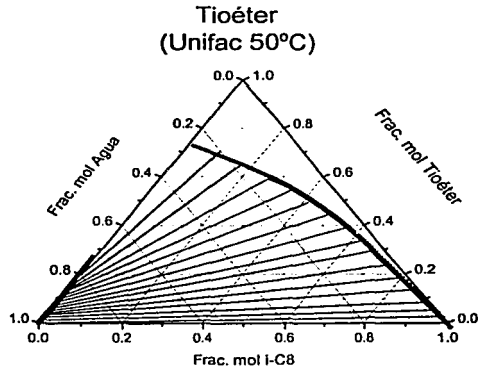
Gráfica 6

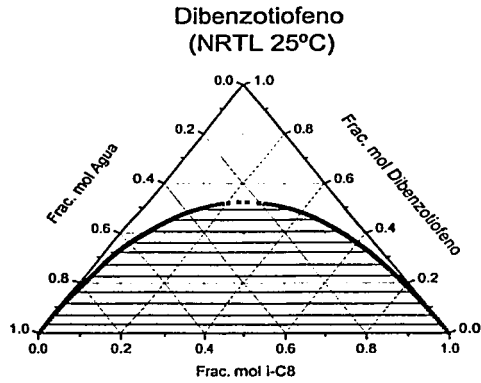


Gráfica 7

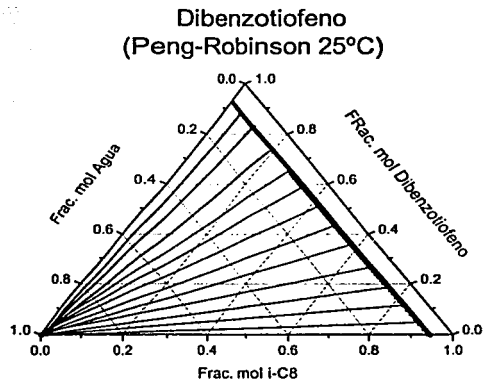


Gráfica 8

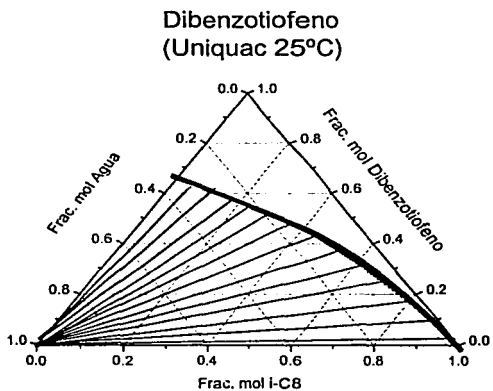
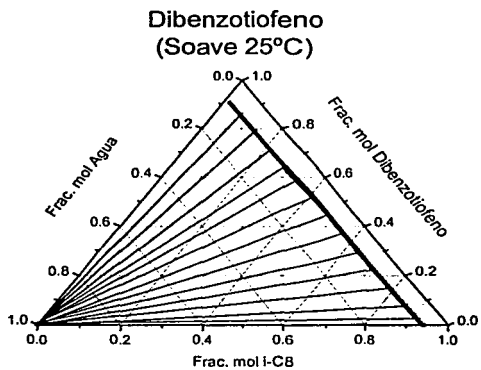


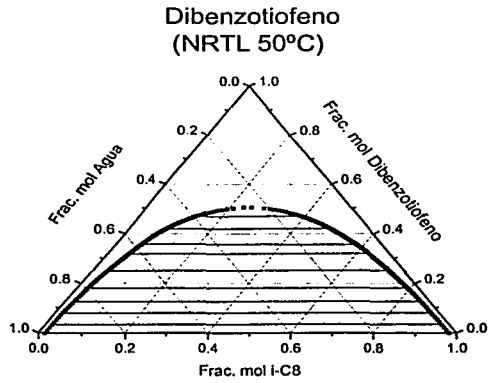


Gráfica 11

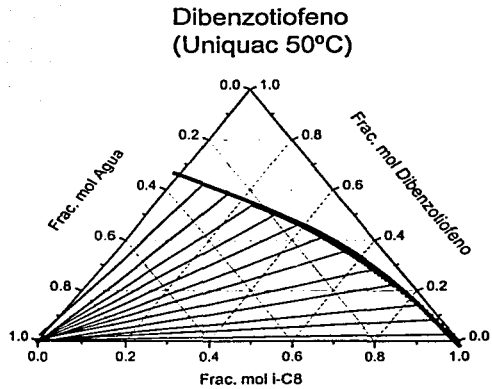


Gráfica 12

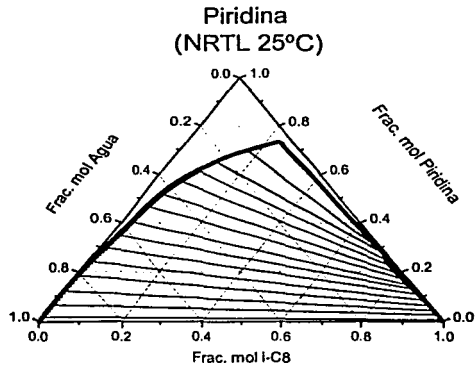




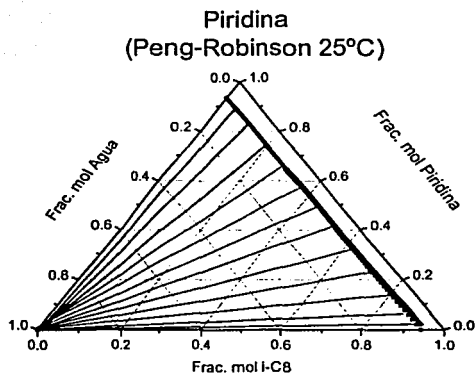
Gráfica 15



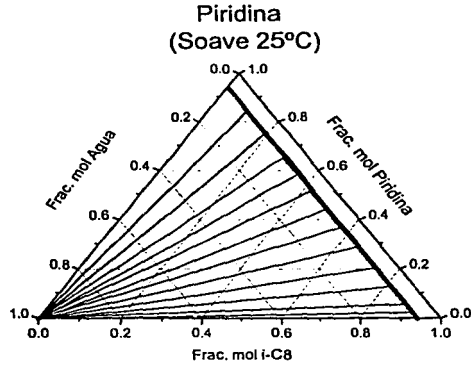
Gráfica 16



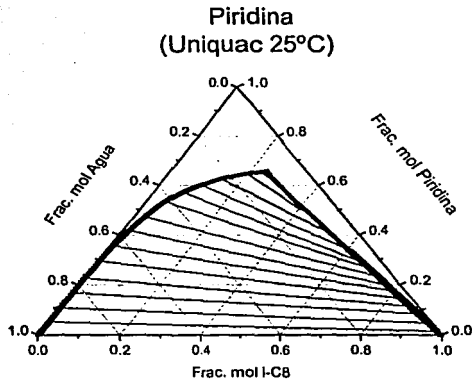
Gráfica 17



Gráfica 18



Gáfica 19



Gráfica 20

Los diagramas generados a partir de la ecuación NRTL para el Tioéter y el Dibenzotiofeno, ya sea a 25°C o a 50°C, no son muy confiables, ya que describen una distribución del soluto igual para el agua que para el iso-octano, lo cual se sabe que en la realidad no sucede. Es por tal motivo que estos diagramas no serán tomados en cuenta. Para el caso de la Piridina los diagramas generados a partir de ecuaciones de estado (Peng-Robinson y Soave-Redlich-Kwong) muestran una distribución mayor en el iso-octano que en el agua, contrario a lo que sucede con las ecuaciones NRTL y UNIQUAC, en donde el soluto tiene preferencia por el agua. En la realidad la piridina es poco soluble en agua, por lo cual estos dos últimos diagramas serán descartados.

4.2 Equilibrio Químico

El estado de equilibrio de un sistema cerrado es aquel estado para el cual la energía total de Gibbs es un mínimo con respecto a todos los cambios posibles a la temperatura y presión dadas. Entre las posibles expresiones que hay para la siguiente desigualdad: $dU^s + PdV^s - TdS^s \leq 0$, la que más se usa es $(dG^s)_{T,P} \leq 0$, ya que la presión y la temperatura se pueden medir con facilidad.

Esta expresión indica que todos los procesos irreversibles que ocurren a temperatura y presión constantes se efectúan en una dirección tal que causan una disminución en la energía de Gibbs del sistema, por lo cual podemos decir que el estado de equilibrio de un sistema cerrado es aquel estado para el cual la energía total de Gibbs es un mínimo con respecto a todos los cambios posibles a la temperatura y presión dadas.

Este criterio de equilibrio proporciona un método general para la determinación de los estados de equilibrio. Se escribe una expresión para G^s como

función de los números de moles de las especies en las diversas fases y, entonces se encuentra el conjunto de valores para los números de moles que minimiza a G^t , sujeta a las restricciones de conservación de masa. Este procedimiento se puede aplicar a problemas de equilibrio de fases, reacción química o equilibrio combinado de fases y reacción química⁽⁹⁾.

En el estado de equilibrio pueden ocurrir variaciones diferenciales en el sistema a T y P constantes, sin producir ningún cambio en G^t , este es el significado de la ecuación: $(dG^t)_{T,P} \leq 0$; por lo que otra forma de escribir esta ecuación es $(dG^t)_{T,P} = 0$.

Si una mezcla de especies químicas no está en equilibrio químico, cualquier reacción que ocurra a T y P constantes debe llevar a una disminución en la energía total de Gibbs del sistema. Existen dos características distintivas del estado de equilibrio en una reacción para T y P dadas: 1) La energía total de Gibbs debe de ser un mínimo y 2) Su diferencial debe de ser cero.

Una vez que se llega a un estado de equilibrio, no ocurren cambios posteriores y el sistema continúa existiendo en este estado a T y P fijas.

Una relación de las propiedades fundamentales para los sistemas de una fase única, proporciona una expresión para la diferencial total de la energía de Gibbs, la cual es:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad \dots \dots \dots (4.1)$$

Donde n representa el número de moles y μ_i representa el potencial químico de la especie i .

Si ocurre una reacción química es posible que el número de moles (n_i) cambie, por lo que dn_i se puede reemplazar por $v_i d\varepsilon$, donde v_i es el coeficiente estequiométrico de la especie i y ε es el avance de la reacción. Con esto tenemos:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i v_i \mu_i d\varepsilon \quad \dots \dots \dots (4.2)$$

Donde $\sum_i v_i \mu_i$ representa la rapidez de cambio de la energía de Gibbs en el sistema con respecto al avance de la reacción a T y P constantes, por lo que el equilibrio de una reacción química se puede escribir como:

$$\sum_i v_i \mu_i = 0 \quad \dots \dots \dots (4.3)$$

Si el potencial químico de una especie en solución se define de la siguiente manera:

$$\mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad \dots \dots \dots (4.4)$$

Para las especies puras i en su estado estándar a la misma temperatura tenemos:

$$G_i^\circ = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^\circ \quad \dots \dots \dots (4.5)$$

Si hacemos la diferencia de estas ecuaciones y conociendo la definición de α , tenemos la ecuación:

$$\mu_i = G_i^\circ + RT \ln \alpha_i \quad \dots \dots \dots (4.6)$$

Combinando 4.6 y 4.3 se llega a la expresión:

$$\prod_i (\alpha_i)^{v_i} = \exp \frac{-\sum_i v_i G_i^\circ}{RT} \equiv K \quad \dots \dots \dots (4.7)$$

Donde K es la constante de equilibrio y de la ecuación anterior se puede ver que sólo depende de la temperatura. Otra forma de escribir la ecuación anterior y la más común es:

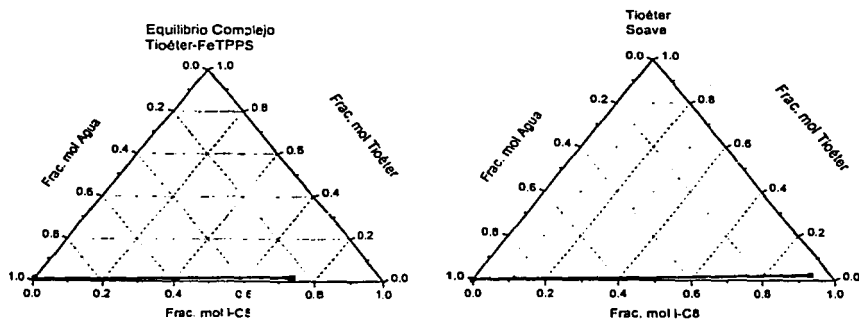
$$-RT \ln K = \sum_i v_i G_i^\circ \equiv \Delta G^\circ \quad \dots \dots \dots (4.8)$$

La función ΔG° , es la diferencia entre las energías de Gibbs de los productos y los reactantes cuando cada uno está en su estado estándar como una sustancia pura a la temperatura del sistema y a una presión fija.

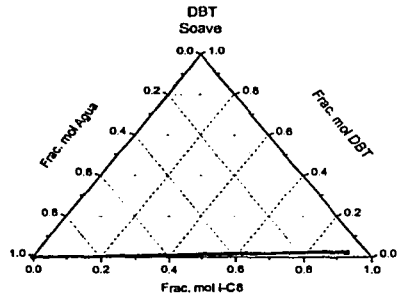
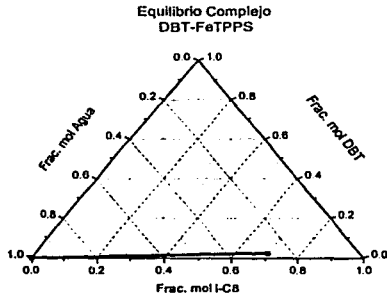
Los valores de ΔG° , para muchas reacciones de formación están tabulados en referencias estándar. Los valores de ΔG° , no se miden experimentalmente, pero pueden ser calculados^(A).

A continuación se presentan los diagramas ternarios de equilibrio cuando está presente el complejo Soluta-FeTPPS y se comparan con los diagramas construidos a partir de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong, que son los que se utilizan para los cálculos presentados en el Capítulo V.

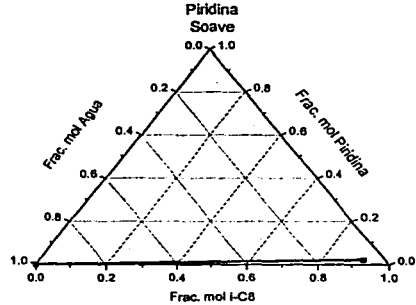
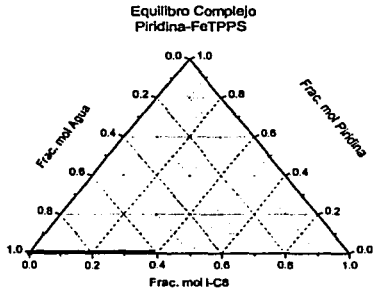
4.2.1 Tioéter



4.2.2 Dibenzotiofeno



4.2.3 Piridina



En todos los casos se puede observar que la concentración de una de las fases cambia notablemente, esto se debe al complejo Soluto-FeTPPS que se forma.

Capítulo V

Cálculos de Diseño

5.1 Requerimientos de energía

La concentración de soluto en la fase de contacto c , es afectada por su solubilidad y la magnitud de las constantes de equilibrio de la reacción puede ser expresada como:

$$c = B + C_{red}B + C_{ox}B \quad \dots \dots \dots (5.1)$$

Donde $C_{red}B$ y $C_{ox}B$ son los complejos porfirina-soluto en su formas reducida y oxidada respectivamente y B es el soluto. La concentración total del agente complejante en cada estado de oxidación para el compartimento de extracción está dada por:

$$C_{TR} = [C_{red}] + [C_{red}B] = x_p C_T \quad \dots \dots \dots (5.2)$$

$$C_{TO} = [C_{ox}] + [C_{ox}B] = (1 - x_p) C_T \quad \dots \dots \dots (5.3)$$

La separación de una mezcla en dos o más productos, requiere una serie de estrategias que consumen trabajo y/o calor. La energía libre mínima (o trabajo) necesaria para impulsar una fracción de soluto de una fase de alimentación a una fase receptora a presión y temperatura constantes, sigue la expresión del potencial:

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{[r]}{[f]} \right) \quad \dots \dots \dots (5.4)$$

Donde $[r]$ y $[f]$ son las concentraciones del soluto en la fase receptora y en la fase de alimentación respectivamente. Inicialmente si la concentración de soluto en la fase de alimentación es mayor a la que hay en la fase receptora, el proceso es espontáneo hasta que se llegue al equilibrio y no se requiere trabajo. Más allá de ese punto se aplica energía para aumentar la concentración de soluto, contra el gradiente de concentración en la fase receptora. Este balance de masa total se expresa con la siguiente ecuación:

$$V_f B_o = V_r [f] + V_r [r] \quad \dots \dots \dots (5.5)$$

Donde V_f y V_r son los volúmenes de las fases y B_o es la concentración inicial de soluto. El trabajo requerido para bombear una fracción f , del soluto inicialmente presente en la fase de alimentación, a la fase receptora es:

$$W_{id} = RT \ln \left[\frac{V_f}{V_r} \left(\frac{f_r}{1-f_r} \right) \right] \quad \dots \dots \dots (5.6)$$

Esta expresión representa la entrada mínima de trabajo para bombear una fracción de soluto a otra fase (considerando que el soluto tenga la misma solubilidad en ambas fases). Así para bombear el 99% de una mol de soluto a una fase receptora se requiere 11.4KJ a 25°C ($V_f=V_r$). El trabajo real requerido para el proceso será mayor que el ideal. Muchos procesos de separación usan más de 50 veces el trabajo requerido termodinámicamente⁽⁴⁾.

En el proceso cíclico electroquímico descrito, esta energía se aplica como energía eléctrica para generar la fijación y liberar el agente complejante. Para la electrólisis del seno del fluido, cuando la forma oxidada y reducida del agente

complejante son solubles en la solución, el potencial de equilibrio de reacción está dado por la ecuación de Nerst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{n'F} \ln \left(\frac{[C_{ox}]}{[C_{red}]} \right) \quad \dots \dots \dots (5.7)$$

Para soluciones diluidas las actividades se aproximan por las concentraciones. El potencial del electrodo E es negativo para la reducción y positivo para la oxidación. La ecuación de Nerst representa el potencial teórico mínimo requerido para reducir una fracción dada de C_T . Adicionalmente al potencial de Nerst, la solución tiene una cierta resistencia que es función del área del electrodo, la movilidad y la carga de los iones y la concentración de las especies. Cada reacción del electrodo normalmente requiere un potencial adicional para incrementar la rapidez de reacción. Un sobrepotencial que pueda ser determinado experimentalmente es necesario para conducir el proceso a la rapidez deseada.

5.2 Balances combinados de materia y energía

Los potenciales de equilibrio en cátodo y ánodo de los reactores en donde se lleva a cabo la electrólisis están dados también por la ecuación de Nerst:

$$E_c = \frac{RT}{n'F} \ln \left(\frac{[C_{ox}]}{[C_{red}]} \right) \quad \dots \dots \dots (5.8)$$

$$E_a = \frac{RT}{n'F} \ln \left(\frac{[C'_{ox}]}{[C'_{red}]} \right) \quad \dots \dots \dots (5.9)$$

Las comillas denotan la concentración de las especies en el compartimento de la fase liberada. El potencial formal es incorporado al potencial del electrodo. Una combinación de la expresión de la constante de equilibrio de la reacción y las ecuaciones (5.2) y (5.3) nos da:

$$\frac{[C_{ox}]}{[C_{red}]} = \left(\frac{1-x_p}{x_p} \right) \left(\frac{1+K_1[B]}{1+K_2[B]} \right) \quad \dots \dots \dots (5.10)$$

$$\frac{[C'_{ox}]}{[C'_{red}]} = \left(\frac{y_p}{1-y_p} \right) \left(\frac{1+K_1[B']}{1+K_2[B']} \right) \quad \dots \dots \dots (5.11)$$

Donde B y B' son las concentraciones de soluto libre en la fase de contacto en el cátodo y el ánodo respectivamente. Las expresiones anteriores pueden ser expresadas como función de la concentración de soluto en la fase de alimentación y la fase receptora dando las siguientes ecuaciones:

$$E_c = \frac{RT}{n'F} \ln \left[\left(\frac{1-x_p}{x_p} \right) \left(\frac{1+K_1 m [f_n]}{1+K_2 m [f_n]} \right) \right] \quad \dots \dots \dots (5.12)$$

$$E_a = \frac{RT}{n'F} \ln \left[\left(\frac{y_p}{1-y_p} \right) \left(\frac{1+K_1 m [r_n]}{1+K_2 m [r_n]} \right) \right] \quad \dots \dots \dots (5.13)$$

Siendo f_n la concentración de la fase contaminada después de n etapas y r_n la concentración de soluto de la fase receptora después de n etapas. El balance de masa del soluto se puede aplicar en cualquier etapa del proceso (para el caso en que todas las fases tienen el mismo volumen):

$$[f_o] + [r_o] = [r_n] + [c_n] + [c'_n] + [f_n] \quad \dots \dots \dots (5.14)$$

Desde que se alcanza el equilibrio al final de cada etapa c_n y c'_n las concentraciones de soluto de las dos fases de contacto se relacionan con los coeficientes de distribución y otras concentraciones. Si X_n y Y_n denotan la fracción de soluto total en la alimentación y en la fase receptora respectivamente, el balance de masa se reduce a:

$$(1+K_r)X_n + (1+K_o)Y_n = 1 \quad \dots \dots \dots (5.15)$$

El voltaje teórico mínimo requerido en cualquier etapa es:

$$E_c - E_a = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1-x_p}{x_p} \right) \left(\frac{1-y_p}{y_p} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \left(\frac{1+K_2 B_o m X_n}{1+K_1 B_o m X_n} \right) * \left(\frac{1+K_o + K_2 m B_o [1 - (1+K_r)X_n]}{1+K_o + K_1 m B_o [1 - (1+K_r)X_n]} \right) \right\} \dots \dots (5.16)$$

Donde B_o es la concentración total de soluto presente inicialmente en ambas fases. Solo X_n y los coeficientes de distribución varían de etapa en etapa. La ecuación (5.16) está compuesta por dos términos, uno que relaciona la fracción del cargador reducido y oxidado con el voltaje y una que incluye el efecto de tener una reacción química en ambos compartimentos. Esta ecuación combina la concentración de soluto libre con el voltaje necesario en cualquier etapa del proceso.

Este balance representa el requerimiento de energía, mínimo necesario para un proceso CME

5.3 Calculo de etapas de equilibrio

Para dar ejemplos de los resultados que se obtienen con las ecuaciones desarrolladas tanto en este capítulo, como en los anteriores, se toman valores de constantes de equilibrio o de coeficientes de distribución, encontrados en la literatura, para la reacción del monómero de la FeTPPS con cada uno de los

solutos. Para cada uno de ellos tomamos como base la curva de equilibrio generada a partir de los datos obtenidos de la ecuación de estado Soave-Redlich-Kwong a 25°C.

Como base general para los tres casos se propone tratar un flujo de 50 L/min de iso-octano contaminado un 5% en peso del soluto. El flujo de la fase orgánica corresponde a un 60% del volumen total presente en la extracción, el 40% restante es la fase de contacto. El volumen de la fase receptora es igual al de la fase de contacto.

5.3.1 Tioéter

Para este soluto tomamos las constantes de equilibrio K_1 y K_2 registradas en la literatura de la reacción con un compuesto modelo⁽²⁾.

Volúmenes a tratar:

$V_F=$	50	L/min
$V_C=$	33.33	L/min
$V_R=$	33.33	L/min

Constantes de equilibrio

Constantes de equilibrio	
$K_1=$	7000000
$K_2=$	2000

Para conocer las composiciones de las dos fases que se forman al juntar el iso-octano que contiene al tioéter con el agua, nos ayudamos del diagrama

ternario que construimos anteriormente (Capítulo IV), definiendo la composición que tiene esta mezcla.

	Moles presentes	Fracción mol
Tioéter	27.84	0.01285
i-C8	287.75	0.13276
Agua	1851.85	0.85439
Total	2167.45	1.00

De acuerdo al diagrama esta mezcla se separa en dos fases, las cuales tienen la siguiente composición:

	Refinado		Extracto	
	x	moles	x	moles
Tioéter	0.0757988	27.723629	6.026E-05	0.108572
i-C8	0.812879	297.315966	3.268E-12	5.888E-09
Agua	0.106801	39.063185	0.999940	1801.582466
Total	1.000000	365.756732	1.000000	1801.691038

Utilizando la regla de la palanca obtenemos los balances al equilibrio de cada una de las fases.

Para calcular el coeficiente de distribución (m) se divide la concentración del tioéter en el extracto entre la concentración del tioéter en la alimentación:

$$m = 0.00389952$$

Consideramos que la electrólisis se llevan a cabo en un 99% y además que sólo el 1% de la porfirina oxidada puede asociar soluto.

Con las ecuaciones 2.3 y 2.4 se calcula K_r y K_o :

$K_r=$	2.73356458
$K_o=$	0.08111005

Con los valores de K_r y K_o se puede hacer el balance por etapas que se describe en la sección 2.2.1 b, donde se calculan las concentraciones de las fases de alimentación, receptora y de contacto antes y después de cada etapa.

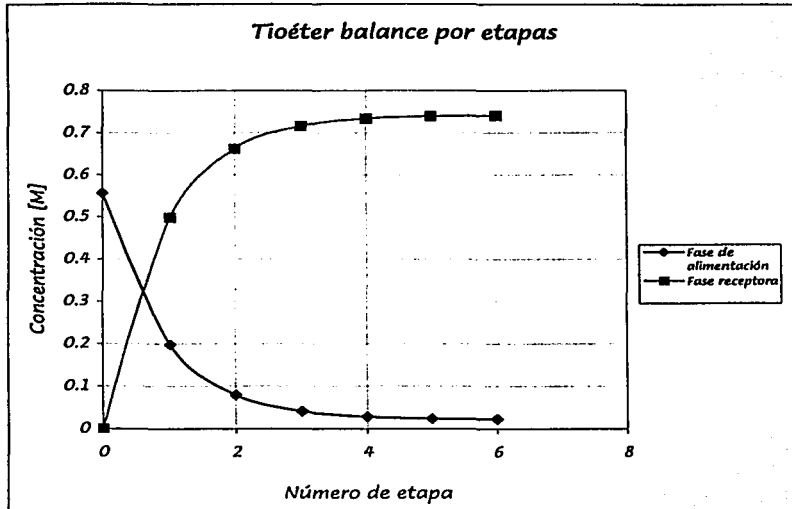
Con. Inicial de soluto en las fases		
$f_o=$	0.5568485	M
$c_o=$	0	M
$r_o=$	0	M

Primera etapa		Segunda etapa		Tercera etapa	
$f_1=$	0.19730	$f_2=$	0.07946	$f_3=$	0.04084
$c_1=$	0.53933	$c_2=$	0.21722	$c_3=$	0.11165
$r_1=$	0.49886	$r_2=$	0.66236	$r_3=$	0.71594
$c'_1=$	4.04628E-02	$c'_2=$	5.37237E-02	$c'_3=$	5.80696E-02

Cuarta etapa		Quinta etapa		Sexta etapa	
$f_4=$	0.02819	$f_5=$	0.02404	$f_6=$	0.02268
$c_4=$	0.07705	$c_5=$	0.06572	$c_6=$	0.06200
$r_4=$	0.73350	$r_5=$	0.73925	$r_6=$	0.74114
$c'_4=$	5.94940E-02	$c'_5=$	5.99607E-02	$c'_6=$	6.01137E-02

En la gráfica 21 se puede ver que conforme avanza el número de etapa la concentración en la fase de alimentación disminuye mucho en las primeras etapas (se extrae la mayor parte del soluto), hasta que en las últimas etapas permanece

constante (se alcanza el equilibrio); mientras que la concentración de la fase de contacto aumenta conforme aumenta el número de etapas.



Gráfica 21

5.3.2 DBT

Para el DBT, no se utilizaron constantes de equilibrio, sino los coeficientes de distribución K_r y K_o directamente, los cuales están reportados para compuestos modelo. Las especificaciones para el proceso son iguales que para el caso del tioéter.

Los coeficientes de distribución para el DBT son:

$K_p =$	0.01
$K_o =$	0.0002

La composición de la mezcla para este caso es:

	Moles presentes	Fracción mol
DBT	9.40	0.00437
i-C8	287.75	0.13390
Agua	1851.85	0.86172
Total	2149.01	1.00

La composición del extracto y el refinado quedan de la siguiente manera:

	Refinado		Extracto	
	x	moles	X	moles
DBT	0.031054	9.302486	1.815E-08	0.000034
i-C8	0.919020	275.300202	5.574E-12	1.031E-08
Agua	0.049726	14.356638	1.000000	1849.447787
Total	1.000000	298.95327	1.000000	1849.447820

El coeficiente de distribución es:

$m =$	3.571E-06
-------	-----------

Si las concentraciones iniciales de las fases son las siguientes:

Con. Inicial de soluto en las fases		
$f_o =$	0.188027	M
$c_o =$	0	M
$r_o =$	0	M

El balance por etapa para la concentración de soluto en cada una de las fases queda de la siguiente manera:

Primera etapa		Segunda etapa		Tercera etapa	
$f_1=$	0.18678	$f_2=$	0.18555	$f_3=$	0.18432
$c_1=$	0.00187	$c_2=$	0.00186	$c_3=$	0.00184
$r_1=$	0.00187	$r_2=$	0.00372	$r_3=$	0.00556
$c'_1=$	3.73489E-07	$c'_2=$	7.44431E-07	$c'_3=$	1.11284E-06

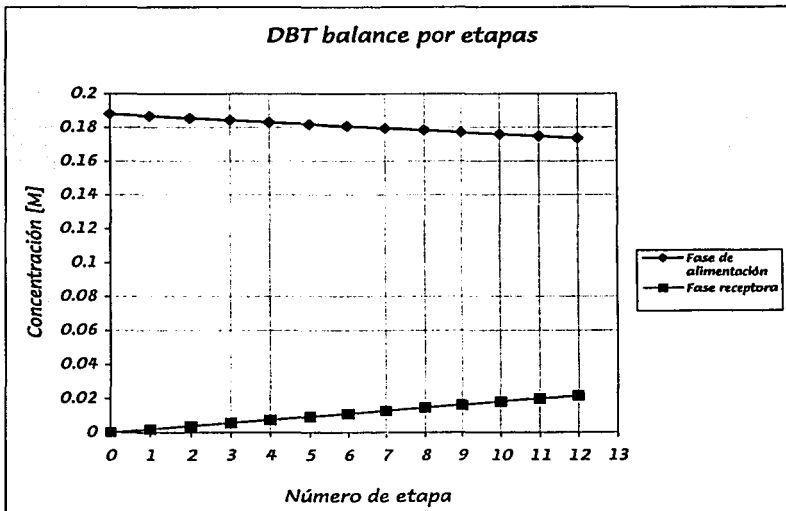
Cuarta etapa		Quinta etapa		Sexta etapa	
$f_4=$	0.18310	$f_5=$	0.18189	$f_6=$	0.18068
$c_4=$	0.00183	$c_5=$	0.00182	$c_6=$	0.00181
$r_4=$	0.00739	$r_5=$	0.00921	$r_6=$	0.01102
$c'_4=$	1.47874E-06	$c'_5=$	1.84214E-06	$c'_6=$	2.20307E-06

Séptima etapa		Octava etapa		Novena etapa	
$f_7=$	0.17949	$f_8=$	0.17830	$f_9=$	0.17712
$c_7=$	0.00179	$c_8=$	0.00178	$c_9=$	0.00177
$r_7=$	0.01281	$r_8=$	0.01459	$r_9=$	0.01636
$c'_7=$	2.56153E-06	$c'_8=$	2.91755E-06	$c'_9=$	3.27113E-06

Décima etapa		Décimo primera etapa		Duodécima etapa	
$f_{10}=$	0.17595	$f_{11}=$	0.17479	$f_{12}=$	0.17363
$c_{10}=$	0.00176	$c_{11}=$	0.00175	$c_{12}=$	0.00174
$r_{10}=$	0.01811	$r_{11}=$	0.01986	$r_{12}=$	0.02159
$c'_{10}=$	3.62231E-06	$c'_{11}=$	3.97109E-06	$c'_{12}=$	4.31749E-06

Para el DBT podemos observar que su concentración en la fase de contacto no disminuye mucho conforme avanza el número de etapas, esto se debe a que K ,

es muy pequeño, y aunque su proporción con respecto a K_0 es grande, esto no es significativo para la remoción del soluto. Por esto mismo, la concentración de DBT en la fase receptora no es muy grande y en la fase de contacto permanece prácticamente constante. La gráfica 22 muestra el comportamiento de la fase de alimentación y de la fase de contacto.



Gráfica 22

5.3.3 Piridina

Para la piridina, al igual que para el tioéter, utilizamos las constantes de equilibrio reportadas en la literatura, siendo las bases de proceso iguales a los dos casos anteriores.

Constantes de equilibrio	
$K_1=$	5000000
$K_2=$	100

La composición de la mezcla es:

	Moles presentes	Fracción mol
Piridina	21.87	0.01012
i-C8	287.75	0.13313
Agua	1851.85	0.85675
Total	2161.47	1.00

El refinado y el extracto tienen las siguientes composiciones:

	Refinado		Extracto	
	X	moles	x	Moles
Piridina	0.072521	21.688992	1.127E-04	0.204842
i-C8	0.780670	233.476443	2.354E-12	4.278E-09
Agua	0.146809	43.906443	0.999887	1817.084910
Total	1.000000	299.071878	1.000000	1817.289752

Lo que da un coeficiente de distribución de:

$m=$	0.00936673
------	------------

Con estos valores obtenemos K_1 y K_2 con valores de:

$K_r=$	4.69273088
$K_o=$	0.01863979

Las concentraciones iniciales de soluto en cada una de las fases son:

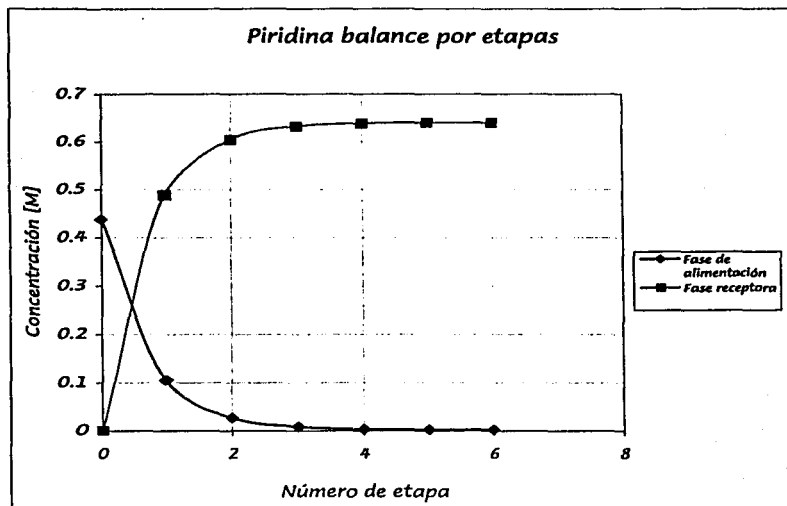
Con. Inicial de soluto en las fases		
$f_o=$	0.43738306	M
$c_o=$	0	M
$r_o=$	0	M

Y por último, los balances a lo largo de 6 etapas dan los siguientes resultados:

Primera etapa		Segunda etapa		Tercera etapa	
$f_1=$	0.10594	$f_2=$	0.02713	$f_3=$	0.00839
$c_1=$	0.49716	$c_2=$	0.12732	$c_3=$	0.03937
$r_1=$	0.48806	$r_2=$	0.60412	$r_3=$	0.63171
$c'_1=$	9.09739E-03	$c'_2=$	1.12606E-02	$c'_3=$	1.17750E-02

Cuarta etapa		Quinta etapa		Sexta etapa	
$f_4=$	0.00393	$f_5=$	0.00287	$f_6=$	0.00262
$c_4=$	0.01846	$c_5=$	0.01349	$c_6=$	0.01230
$r_4=$	0.63828	$r_5=$	0.63984	$r_6=$	0.64021
$c'_4=$	1.18973E-02	$c'_5=$	1.19264E-02	$c'_6=$	1.19333E-02

La gráfica 23 muestra el comportamiento de la concentración de la fase de alimentación, la cual disminuye drásticamente en la primera etapa, y después de esta su variación es pequeña. Lo mismo sucede con la concentración de la fase receptora, la cual aumenta mucho en la primera etapa y en las siguientes permanece casi constante.



Gráfica 23

Los coeficientes de distribución K , y K_o permanecen constantes a lo largo del proceso para cualquiera de los tres solutos. La razón de escoger los diagramas ternarios generados a partir de la ecuación de estado Soave-Redlich-Kwong, es que los diagramas generados a partir de modelos de energía libre, predicen una gran solubilidad del soluto en el agua, así como del iso-octano, lo cual es poco probable, además de que si la intención en un futuro es aplicar un proceso CME para quitar contaminantes del crudo del petróleo, el comportamiento del sistema será más parecido al que se obtuvo con las ecuaciones de SRK o PR, que el obtenido a partir de las otras ecuaciones. No se utilizaron los datos obtenidos a partir de la ecuación Peng-Robinson ya que son muy similares a los reportados por la Ecuación SRK.

5.4 Diseño del reactor electroquímico

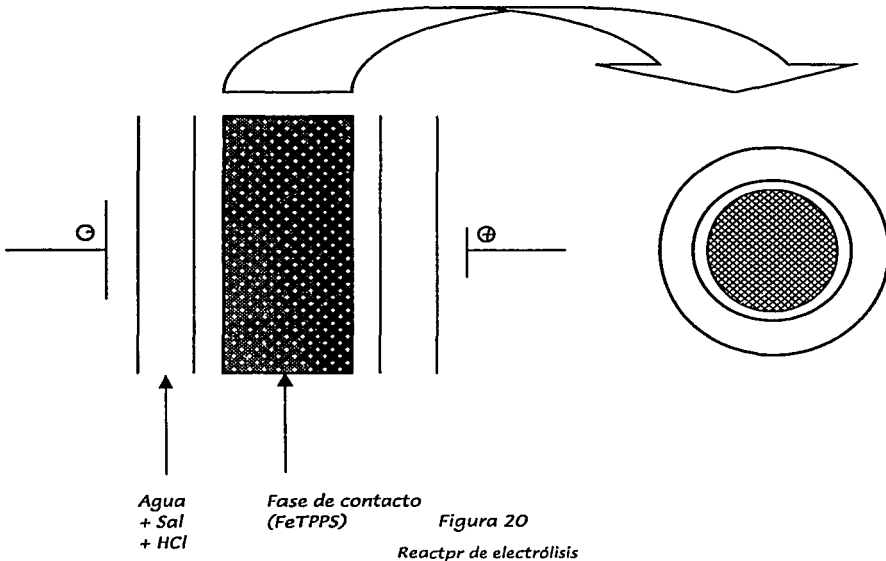
El reactor electroquímico en donde se lleva a cabo la reducción de la FeTPPS(III) a FeTPPS(II) es como el que se muestra en la figura 20. Es un reactor cilíndrico que consiste de un electrodo poroso de espuma de carbón que tiene las siguientes características:

$K_m A_e =$	0.23	s^{-1}
$v_e =$	10	cm/s

También contiene una membrana porosa, con el fin de evitar pérdidas de la FeTPPS. La fase de contacto pasa por la parte interior del reactor (espuma de carbón), mientras que por la parte exterior circula una fase acuosa con sal y un poco de ácido clorhídrico.

Para el diseño de este reactor hicimos las siguientes consideraciones:

1. Flujo tapón.
2. Reactor de un solo paso
3. Corriente controlada por difusión.



La ecuación de diseño para el reactor es⁽¹⁰⁾:

$$\frac{[\text{conc. salida}]}{[\text{conc. entrada}]} = \exp\left[-\frac{K_m A_e V_e}{Q_v}\right] \dots \dots \dots (5.16)$$

Donde $K_m A_e$ es el producto de la constante de transferencia de materia y el área superficial del electrodo. Este valor es una constante conocida del cátodo, Q_v es el flujo volumétrico de la fase de contacto, el cual también es conocido (33.33 L/min) así como las concentraciones de FeTPPS reducida de entrada y de salida (0.0001 M y 0.01M respectivamente). La única variable que no conocemos es el volumen del electrodo (V_e) el cual podemos despejar, obteniendo así un volumen de:

$V_e =$	11.12249	L
---------	----------	-----

Para calcular el área de sección transversal ocupamos la siguiente fórmula:

$$A_x = \frac{Q_v}{v_{electrolit}} \dots \dots \dots (5.17)$$

Con lo cual obtenemos un área de sección transversal (A_x) y un diámetro (d) de:

$A_x =$	55.55	Cm^2
$d =$	8.410021	Cm

Para calcular la longitud del electrodo tenemos la fórmula:

$$L = \frac{Q_v}{K_m A_e A_x} \ln \left[\frac{conc. entrada}{conc. salida} \right] = \frac{v_{electrolit}}{K_m A_e} \ln \left[\frac{conc. entrada}{conc. salida} \right] \dots \dots \dots (5.18)$$

Que nos da como resultado:

$L =$	2.0022479	m
-------	-----------	-----

Para el tiempo de residencia tenemos:

$$\theta = \frac{V_e}{Q_v} \dots \dots \dots (5.19)$$

$\theta =$	0.333708	min
$\theta =$	20.02248	s

La carga eléctrica del reactor se calcula con:

$$q = nFV_c \Delta C \quad (5.20)$$

Donde q es la carga eléctrica, n es el número de electrones que intervienen en la reacción, F es la constante de Faraday V_c es el volumen del reactor y ΔC es la diferencia de concentración de la FeTPPS(II) a la entrada y a la salida del reactor. Esto nos da como resultado:

$q =$	10624.22	C
-------	----------	-----

Y sabiendo que:

$$q = \theta I \quad (5.21)$$

Obtenemos la corriente que se debe aplicar:

$I =$	530.6144	A
-------	----------	-----

Estos resultados son considerando que la fase de contacto pasa solo una vez por el reactor y son un poco altos; si queremos reducir el valor de I , podemos considerar que es un reactor de 4 pasos, con lo que obtenemos:

$\theta =$	80.08992	S
$I =$	132.6536	A

El tiempo de residencia en el reactor aumenta y la corriente que debe ser aplicada disminuye notablemente, obteniendo un valor más aceptable.

Para el potencial del reactor de reducción, obtenemos de la literatura E° ⁽²⁾ referido al electrodo de calomel saturado y lo convertimos al referido al electrodo normal de Hidrógeno (ENH):

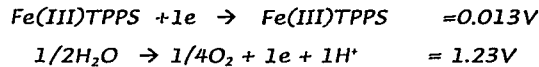
$$E^{\circ}_{(ENH)} = E^{\circ}_{(ESC)} + 0.242 \quad \dots \dots \dots (5.22)$$

$E^{\circ}_{(ES)} =$	-0.230	V
$E^{\circ}_{(ENH)} =$	0.012	V

A condiciones normales de presión y temperatura los potenciales de equilibrio para el ánodo y el cátodo están dados por la ecuación de Nerst (ecuaciones 5.8 y 5.9) y sus valores son:

$E_c (ENH) =$	0.130	V
$E_a (ENH) =$	-0.106	V

Las reacciones que se llevan a cabo en el reactor son las siguientes:



Encontrando que la fem de este reactor es de:

fem =	1.1	V
-------	-----	---

El potencial real que permite que la reacción se lleve a cabo está dado por la ecuación:

$$U = fem + |\eta_a| + |\eta_c| + RI \quad \dots \dots \dots (5.23)$$

Sin embargo el único término que conocemos de la ecuación 5.23 es el de la fem., no nos es posible determinar de manera teórica los sobrepotenciales anódico, catódico y el término de la resistencia, por lo cual suponemos que la U total es 1.5 veces la fem, con lo cual obtenemos:

$$U_r = 1.65 \text{ V}$$

Por último la potencia requerida para llevar a cabo esta reacción esta dada por :

$$E_n = IU \quad \dots \dots \dots (5.24)$$

Con lo que tenemos:

$$E_n = 218.8785 \text{ W}$$

La energía de electrólisis para concentrar cada uno de los solutos, hasta la etapa que fue calculado con anterioridad, esta dada por la ecuación:

$$E_c = \frac{E_n}{[\text{conc.solute}](PM)(Q_v)} \quad \dots \dots \dots (5.25)$$

Compuesto	Etapas	f_n [mol/L]	PM [g/mol]	Q_v [L/min]	E_c [W-h/g]
Tioéter	6	0.741138	62.13	33.33	0.002377
DBT	12	0.021587	184	33.33	0.027555
Piridina	6	0.640208	79.1	33.33	0.002161

Tabla 5

En la tabla 5 podemos observar que la energía requerida en el reactor de reducción, para concentrar un gramo de soluto es bastante pequeña, para cada uno de los solutos

Consideramos que la energía necesaria para el reactor de oxidación es igual que la necesaria para la reacción de reducción, por lo que $U_r = U_o = 1.65V$, de manera que la energía necesaria en el reactor de oxidación para concentrar un gramo de soluto es la misma que la presentada para el reactor de reducción en la tabla 5.

Capítulo VI

Conclusiones

6.1 Resultados y Conclusiones

En el presente trabajo se sentaron las bases para un Proceso de Complejación Modulada por Electroquímica, se establecieron ecuaciones de balance de masa por etapas, así como los requerimientos energéticos y el dimensionamiento para los reactores electroquímicos que se utilizan en el proceso.

Se emplearon tres solutos diferentes para demostrar la efectividad de usar la FeTPPS como agente complejante; estos fueron el Tioéter, el DBT y la Piridina. Con cada uno de estos solutos se realizaron los balances de masa a lo largo de 6 o 12 etapas, demostrando que es posible removerlos de una fase orgánica, a condiciones normales de Temperatura y Presión.

Los mejores resultados se obtuvieron para la Piridina, la cual se extrajo de la fase de alimentación en más de un 70% en la primera etapa, concentrándose casi toda en la fase receptora. En las últimas etapas la concentración de Piridina en la fase de alimentación es de menos del 1% y se mantiene casi constante.

En segundo lugar está el Tioéter, que se extrajo en aproximadamente un 35% en la primera etapa, teniendo también un alto porcentaje de concentración en la fase receptora. Para la cuarta etapa el porcentaje de soluto en la fase de alimentación es del 5% aproximadamente y baja lentamente.

Los resultados más desalentadores son sol del DBT, ya que a lo largo de 12 etapas la concentración de este soluto en la fase de alimentación apenas

disminuyó en un 7% y la concentración en la fase receptora es muy baja; lo cual quiere decir que prácticamente no se extrajo soluto de la fase de alimentación.

Si comparamos los coeficientes de distribución K_r y K_o de cada uno de estos solutos, podemos ver que hay una gran diferencia entre los de la Piridina y el Tioéter con respecto a los del DBT. Los K_r de la Piridina y el Tioéter son muy grandes, mientras que el del DBT es muy pequeño; lo mismo sucede con los K_o , el más grande es el del Tioéter, seguido de la Piridina y por último el del DBT. Con base en esto podemos decir que mientras más grande sea K_r , mejor será la extracción del soluto de la fase de alimentación. Sin embargo para K_o no funciona igual, el que mejor resultados dió para la concentración de soluto en la fase receptora no fue el más alto (Tioéter), ni tampoco el más bajo (DBT), sino el de la Piridina. Si tomamos la proporción K_r/K_o podemos explicar el por qué de este comportamiento: la proporción más alta K_r/K_o es precisamente la de la Piridina, que es de aproximadamente 252, contra 34 del Tioéter y 50 del DBT.

Con base en lo anterior podemos concluir que un alto valor de K_r nos garantiza una buena extracción de soluto de la fase receptora, mientras que un bajo valor de K_o garantiza una gran concentración de este en la fase receptora, y que mientras mayor sea la proporción entre K_r y K_o , mejor será el proceso y se requerirán menos etapas.

Debido a que K_r y K_o dependen directamente de K_1 y K_2 , es conveniente, que K_1 sea muy alta y K_2 muy baja. Tomando como base los resultados ya mencionados podemos decir que la FeTPPS es un buen agente complejante para remover Piridina de fases orgánicas, ya que su remoción por un proceso CME es fácil y efectiva, además de que se requiere poca energía para su modulación en una etapa. Lo mismo aplica para el Tioéter, aunque tal vez se requieran un poco más de etapas para remover casi en su totalidad este soluto de una fase orgánica.

Sin embargo la FeTPPS no es una opción viable para remover DBT, ya que además de que se calculó el doble de etapas de las que se calcularon para los otros dos solutos, sin siquiera remover el 10% de DBT, se requiere más energía para llevar a cabo una etapa del proceso.

Se pueden, también, diseñar procesos CME en que la fase de contacto sea orgánica, para remover solutos de una fase acuosa.

Para lograr una buena remoción de DBT y otros compuestos de la familia del benzotiofeno, es necesario identificar agentes complejantes adecuados, que deben cumplir con las siguientes características:

- *Ser solubles solo en fase acuosa.*
- *Poder ser reducido y oxidado en presencia o ausencia del soluto.*
- *Presentar diferencias considerable de afinidad por el soluto dependiendo del estado de oxidación.*
- *Complejar el soluto con una cinética rápida.*

6.2 Posibles aplicaciones

Este proceso electroquímico puede ser potencialmente usado para transportar gases como CO₂, CO y H₂S una vez que el agente complejante adecuado sea encontrado. Se sabe que estos compuestos son los mayores contaminantes y los problemas más serios.

Agua y otras corrientes de residuo contienen metales disociados como Cu, Zn, Co y Ni, la reducción de niveles siempre se requiere y podría llevarse a cabo por un proceso modulado electroquímicamente.

Se puede hacer la remoción selectiva de compuestos heterocíclicos que contengan azufre y nitrógeno del crudo y de derivados del petróleo, los cuales por otros métodos es más costoso, tardado y menos eficiente.

Referencias bibliográficas

- 1.-Koval, C.A.; Drew, S.M.; Spontarelli, T.; Noble, R.D.; "Concentration and Removal of Nitrogen and Sulfur Containing Compounds from Organic Liquid Phases using Electrochemically Reversed Chemical Complexation"; Separation Science and Technology, Vol. 23 ; pp. 1389-1399, 1988.
- 2.-Koval, C.A.; Drew, S.M.; Noble, R.D.; Yu, J.; "Enviromental Inorganic Chemistry. 1. Electrochemistry of Water-Soluble Iron Porphyrin and Its Exploitation for Selective Removal and Concentration of Enviromentally Hazardous Materials via Electrochemically Modulated Complexation" ; Inorganic Chemistry; Vol,29 N° 23, pp. 4708-4714, 1990.
- 3.-Jemaa, N.; Noble, R.D.; Koval, C.A.; Yu, J.; "Electrochemically Modulated Equilibrium Stage Process"; Chemical Engineering Science; Vol. 46 N° 4, pp.1017-1026, 1991.
- 4.-Jemaa, N.; Noble, R.D.; Koval, C.A.; "Combined Mass and Energy Balance Analysis of an Electrochemically Modulated Equilibrium Stage Process"; Chemical Engineering Science; Vol. 47 N° 6, pp. 1469-1479, 1992.
- 5.- Jemaa, N.; Walls, H.J.; Noble, R.D.; Wedman, D.E.; Koval, C.A.; "Continuous Electrochemically Modulated Complexation Separation Process"; AIChE Journal; Vol 36, N° 5, pp. 867-875, 1993.
- 6.-Henley, E. J.; Seader, J.D.; Operaciones de Separación por Etapas de Equilibrio en Ingeniería Química; 1ª Edic; Edit. Reverté; 2000, México.

7.- Pederser, C. J.; "Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts"; Journal of the American Chemical Society; Vol 89, pp. 7017-7037, 1967.

8.-Echegoyen, L. E.; Yoo, K. H.; Gatto, V. J.; Gokel, V. J.; Echegoyen, L.; "Cation Transport Using Antrhaquinone-Derived Lariat Ethers and Podands: The First Example of Electrochemically Switched 'On/Off' Activation/Deactivation"; American Chemical Society; Vol 111 N° 7, pp. 2440-2243, 1989.

9.-Smith, J.M.; Van Ness, H.C.; Abbott, M.M.; Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química; 5ª Edic, McGraw-Hill; 1997; México.

10.- Walsch, F. C.; A first Course in Electrochemical Engineering; The Electrochemical Consultancy Editorial; 1993, Inglaterra.

11.-Prausnitz, J.M.; Lichtenthaler, R.N.; Gomes de Azevedo, E.; Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria; 3ª Edic; Prentice Hall PTR; 1999, New Jersey.

Apéndice A

Ecuaciones de estado

Una ecuación de estado es una ecuación que relaciona la presión, el volumen molar o específico y la temperatura para cualquier fluido homogéneo en estado de equilibrio. Una ecuación de estado se puede resolver para una de las variables en función de las otras dos. La ecuación de estado más sencilla es la del gas ideal, sin embargo el comportamiento de muchas sustancias puras es muy complejo, de manera que una ecuación tan sencilla como lo es la ecuación del gas ideal sólo es capaz de predecir el comportamiento de un sistema en un rango pequeño de temperatura (generalmente cuando está en fase gaseosa).

Para una descripción exacta del comportamiento Presión-Volumen-Temperatura sobre intervalos amplios de temperatura y presión, se requiere una ecuación de estado más compleja que tenga la generalidad suficiente para aplicarla para líquidos además de gases, pero que no sea tan compleja como para presentar grandes dificultades numéricas y analíticas en su resolución.

Las ecuaciones polinomiales que son cúbicas en el volumen molar ofrecen un acuerdo entre generalidad y simplicidad apropiado para muchos fines. Las ecuaciones cúbicas son, de hecho, las ecuaciones más sencillas capaces de representar el comportamiento de líquidos y vapores. La primera ecuación cúbica de estado práctica fue propuesta por J.D. van der Waals en 1873^(9,11).

El desarrollo moderno de las ecuaciones cúbicas de estado comenzó en 1949 con la publicación de la ecuación de Redlich-Kwong. Estas dos ecuaciones no proporcionan los mejores valores posibles, pero son valores razonables y casi siempre pueden determinarse. Desde la introducción de la ecuación de Redlich-

Kwong se han propuesto varias ecuaciones cúbicas de estado; todas ellas son casos especiales de la ecuación cúbica de estado genérica:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\theta(V-\eta)}{(V-b)(V^2 + \delta V + \epsilon)} \quad \dots \quad A.1$$

En ella b , θ , δ , ϵ y η son parámetros que en general dependen de la temperatura y para mezclas de la composición.

Dos ecuaciones cúbicas de estado ampliamente utilizadas que se han desarrollado específicamente para el cálculo de equilibrio Líquido-Vapor son la ecuación de Soave-Redlich-Kwong (SRK) y la ecuación de Peng-Robinson (PR). Ambas son casos especiales de la siguiente expresión escrita para una especie pura i:

$$Z_i = \frac{PV_i}{RT} = \frac{V_i}{V_i - b} - \frac{\alpha_i(T)V_i}{RT(V_i - \epsilon b_i)(V_i + \sigma b_i)} \quad \dots \quad A.2$$

$$\alpha_i(T) = \frac{\Omega_a \alpha(T_{ri}; \omega_i) R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad \dots \quad A.3$$

$$b_i = \frac{\Omega_b RT_{ci}}{P_{ci}} \quad \dots \quad A.4$$

En donde σ , Ω_a , Ω_b son constantes específicas de la ecuación.

Para la ecuación de Soave-Redlich-Kwong:

$$\alpha(T_{ri}; \omega_i) = [1 + (0.480 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2)(1 - T_{ri}^{0.7})]^2 \quad \dots \quad A.5$$

Para la ecuación de Peng-Robinson:

$$\alpha(T, \omega_i) = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.269926\omega_i^2)(1 - T_r^{-0.5})]^2 \dots A.6$$

Escrita para una mezcla, la ecuación A.2 se convierte en:

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{\alpha(T)V}{RT(V+\epsilon b)(V+\sigma b)} \dots A.7$$

Apéndice B

Modelos para la Energía libre de Gibbs en exceso (Exergía)

Los desarrollos teóricos modernos en la termodinámica molecular del comportamiento de soluciones líquidas están basados en el concepto de composición local. Dentro de las soluciones líquidas, las composiciones locales diferentes de la composición general de las mezclas, se presume, explican el orden de rango corto y las orientaciones moleculares no aleatorias que resultan de las diferencias en el tamaño molecular y en las fuerzas intermoleculares. El concepto fue introducido por G. M. Wilson en 1964 con la publicación de un modelo de comportamiento de solución. El éxito de esta ecuación, conocida como la ecuación de Wilson, en la correlación de los datos de equilibrio Líquido-Vapor, aceleró el desarrollo de modelos alternativos de composición local, el más notable de ellos la ecuación NRTL (Non-Random-Two-Liquid) de Renon y Prausnitz y la ecuación UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical) de Abrams y Prausnitz. Un desarrollo significativo posterior basado en la ecuación UNIQUAC, es el método UNIFAC (UNIversal Functional Activity Coefficient) desarrollado por Fredenslund, Jones y Prausnitz en 1975, en el cual los coeficientes de actividad se calculan a partir de las contribuciones de los diversos grupos que configuran las moléculas de una solución^(9,11).

AB.1 NRTL

La ecuación NRTL puede ser útil para calcular la energía en exceso de Gibbs de datos de solubilidad mutua; esta ecuación contiene tres parámetros para un sistema binario y se puede escribir:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{G_{21} \tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{G_{12} \tau_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \quad \dots \dots \dots B.1$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left(\frac{G_{12} \tau_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right)^2 \right] \quad \dots \dots \dots B.2$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_1 + x_2 G_{12}} \right)^2 + \left(\frac{G_{21} \tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right)^2 \right] \quad \dots \dots \dots B.3$$

En estas ecuaciones

$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12}) \quad \dots \dots \dots B.4$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21}) \quad \dots \dots \dots B.5$$

$$\tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT} \quad \dots \dots \dots B.6$$

$$\tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT} \quad \dots \dots \dots B.7$$

Donde α , b_{12} y b_{21} son parámetros específicos para un par de especies particular, son independientes de la temperatura y la composición. El parámetro α se puede estimar para una mezcla binaria dada, a partir de resultados experimentales para otras mezclas del mismo tipo.

Esta ecuación es aplicable tanto a sistemas parcialmente miscibles como a sistemas completamente miscibles. Para sistemas que no se alejan mucho del estado ideal, la ecuación NRTL no ofrece ventajas con respecto a la ecuación de van Laar y a la ecuación de tres sufijos de Margules, sin embargo para mezclas que se alejan mucho del estado ideal, especialmente para sistemas parcialmente inmiscibles, esta ecuación provee una buena representación de los datos

experimentales, si estos son tomados con extremo cuidado, con el fin de obtener parámetros ajustables.

AB.2 UNIQUAC

Esta ecuación es una ecuación derivada que, en cierto sentido, extiende la teoría cuasiquímica de Guggenheim para mezclas no aleatorias a soluciones que contienen moléculas de diferente tamaño.

La ecuación UNIQUAC trata a $g \equiv G^E/RT$ como constituida de dos partes aditivas, un término combinatorio g^C , para explicar el tamaño molecular y las diferencias de forma, y un término residual g^R para explicar las interacciones moleculares:

$$g \equiv g^E + g^R \quad B.8$$

La función g^C contiene solamente parámetros de especies puras, mientras que la función g^R incorpora dos parámetros binarios para cada par de moléculas. Para un sistema multicomponente:

$$g^C = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 5 \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad B.9$$

$$g^R = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad B.10$$

$$\Phi_i \equiv \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad B.11$$

$$\theta_i \equiv \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad B.12$$

Los subíndices i identifican especies, y j es un índice ficticio; todas las adiciones se hacen sobre todas las especies. Debe notarse que $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$ sin embargo cuando $i=j$ $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$. En estas ecuaciones, r_i (volumen molar relativo) y q_i (área superficial relativa) son parámetros de especies puras. La influencia de la temperatura sobre g se introduce por medio de los parámetros de interacción τ_{ji} , los cuales son dependientes de la temperatura:

$$\tau_{ji} = \exp \frac{-(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \quad B.13$$

Los parámetros para la ecuación de UNIQUAC son, por consiguiente, valores de $(u_{ji} - u_{ii})$.

Si aplicamos la ecuación que define al logaritmo natural del coeficiente de actividad como una propiedad parcial con respecto a G^E/RT :

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (nG^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}$$

en la ecuación de UNIQUAC para g , se encuentra una expresión para $\ln \gamma_{ig}$. El resultado se da mediante las siguientes ecuaciones:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad \dots \dots \dots B.14$$

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad \dots \dots \dots B.15$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln s_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{s_j} \right) \quad \dots \dots \dots B.16$$

Además tenemos las ecuaciones

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad \dots \dots \dots B.17$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad \dots \dots \dots B.18$$

$$s_i = \sum_j \theta_j \tau_{ij} \quad \dots \dots \dots B.19$$

La ecuación UNIQUAC se puede aplicar a una gran variedad de mezclas líquidas de electrolitos que contengan fluidos polares o no polares como hidrocarburos, alcoholes, nitrilos, cetonas, aldehídos, ácidos orgánicos y agua; incluyendo mezclas parcialmente miscibles. Ya que solo utiliza dos parámetros binarios ajustables, no siempre representa datos muy válidos con gran exactitud, pero para muchas mezclas comunes en la práctica, esta ecuación ofrece una descripción satisfactoria.

Algunas de las ventajas de esta ecuación es su relativa simplicidad, al usar solo dos parámetros ajustables y su amplio rango de aplicabilidad.

AB.3 UNIFAC

El método UNIFAC para la estimación de los coeficientes de actividad se basa en de que una mezcla líquida puede ser considerada como una solución de las unidades estructurales de las cuales están formadas las moléculas, más que una solución de las moléculas mismas. Estas unidades estructurales se llaman subgrupos, los cuales se identifican por el índice k . El volumen relativo R_k y el área superficial relativa, Q_k , son propiedades de los subgrupos. Cuando es posible construir una molécula a partir de más de un conjunto de subgrupos, el conjunto que contiene el menor número de subgrupos diferentes es el conjunto correcto. La gran ventaja del método UNIFAC es que un número relativamente pequeño de subgrupos se combina para formar un número muy grande de moléculas.

Los coeficientes de actividad no dependen solamente de las propiedades de los subgrupos R_k y Q_k , sino también de las interacciones entre subgrupos. Aquí, se asignan subgrupos similares a un grupo principal. Las designaciones de grupos principales son solamente descriptivas. Todos los subgrupos que corresponden al mismo grupo principal se consideran idénticos con respecto a las interacciones de grupo. Por consiguiente, los parámetros que caracterizan las interacciones de grupo se identifican con pares de grupos principales.

El método UNIFAC se basa en las ecuaciones de UNIQUAC, para las cuales se dan los coeficientes de actividad con la ecuación B.14. Cuando se aplican a una resolución de grupos, las ecuaciones B.15 y B.16 se escriben:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad \dots \dots \dots B.20$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \sum_k \left(\theta_k \frac{\beta_{ik}}{s_k} - e_{ki} \ln \frac{\beta_{ik}}{s_k} \right) \right] \quad \dots \dots \dots .B.21$$

Aún están dadas las cantidades J_i y L_i por las ecuaciones B.17 y B.18. Además, se aplican las definiciones siguientes:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad \dots \dots \dots B.22$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad \dots \dots \dots B.23$$

$$e_{ki} = \frac{v_k^{(i)} Q_k}{q_i} \quad \dots \dots \dots B.24$$

$$\beta_{ik} = \sum_m e_{mi} \tau_{mi} \quad \dots \dots \dots B.25$$

$$\theta_k = \frac{\sum_i x_i q_i e_{ki}}{\sum_j x_j q_j} \quad \dots \dots \dots B.26$$

$$s_k = \sum_m \theta_m \tau_{mk} \quad \dots \dots \dots B.27$$

$$\tau_{mk} = \exp \frac{-\alpha_{mk}}{T} \quad \dots \dots \dots B.28$$

El subíndice i identifica a las especies, y j es un índice ficticio que va sobre todas las especies. El subíndice k identifica los subgrupos y m es un índice ficticio sobre todos los subgrupos. La cantidad $v_k^{(i)}$ es el número de subgrupos del tipo k en una molécula de especie i . El valor de los parámetros de los subgrupos R_k y Q_k así como los parámetros α_{mk} de interacción del grupo se toman de tablas que se pueden encontrar en la bibliografía.

Esta ecuación se ha usado con gran éxito para diseñar columnas de destilación, incluyendo destilación azeotrópica y extractiva, donde los coeficientes de actividad multicomponentes son estimados a partir de muchos datos experimentales. También se han desarrollado correlaciones de UNIFAC para equilibrios líquido-líquido.