

Título de artículo: MODELADO DE LA EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DE AROMÁTICOS CON EL SOLVENTE SULFOLANE EN LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA

Autores: Leandro Andrés Rodríguez Arenas
Tel.: 57-1-3320308 / 6370203 Fax: 57-1-3320202
lrodriguez@tipiel.com.co o lrarenas@hotmail.com

Javier Yesid Pérez Benjumea
Te.: 57-1-7218096
pjavier_yesid@hotmail.com

Centro de trabajo: Departamento de Investigación en Simulación de procesos -
Universidad de América

Título del artículo en español: MODELADO DE LA EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DE AROMÁTICOS CON EL SOLVENTE SULFOLANE EN LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA

Título del artículo en inglés: MODELLING OF THE AROMATICS LIQUID-LIQUID EXTRACTION WITH SULFOLANE IN THE BARRACABERMEJA'S REFINERY

RESUMEN

Se presentan los resultados en el modelado del proceso de extracción de aromáticos en la refinería de Barracabermeja, Colombia. Para representar la compleja mezcla multicomponente se implementó la metodología de lumping, considerando 19 lumps. El ELL¹ y EVL² fue simulado con los modelos UNIQUAC y NRTL utilizando información experimental de la literatura, y teóricamente con el modelo UNIFAC-LL. El modelo UNIQUAC presentó una menor desviación estándar de 0.45 con respecto a 0.47 de NRTL para los resultados simulados contra los datos de operación de la unidad, sin embargo este último presentó una mejor distribución de los componentes aromáticos. La columna de extracción se puede modelar con 10 etapas teóricas con el modelo UNIQUAC y con 15 etapas con el modelo NRTL.

ABSTRACT

A simulation model was developed for the extraction process in the Barracabermeja's Refinery, Colombia. This model uses 19 lumps to represent the complex feed of the process. The liquid-liquid and vapor-liquid equilibria were predicted both with the thermodynamic models UNIQUAC and NRTL using empirical assays and theoretically with the UNIFAC-LL model. The UNIQUAC result with a standard deviation less than NRTL's, 0.45 vs. 0.47, but this lasted improve the aromatic compounds distribution. The extraction column can be simulated with 10 or 15 theoretical stages, with the models UNIQUAC and NRTL respectively.

¹ Equilibrio líquido-líquido

² Equilibrio vapor-líquido

INTRODUCCIÓN

El proceso de extracción con Sulfolane se utiliza para separar los compuestos aromáticos Benceno, Tolueno y Xilenos mezclados contenidos en las corrientes de platformado resultado del reformado catalítico de nafta virgen, siendo estos productos importantes para la industria petroquímica.

La alta eficiencia del proceso se da por la combinación de la extracción líquido-líquida con la destilación extractiva. Específicamente, Sulfolane presenta una alta selectividad por los aromáticos, alta solubilidad con el agua y alto punto de ebullición con respecto a los demás componentes.

El presente trabajo considera un modelo de simulación de la extracción líquido-líquido en la unidad Sulfolane del complejo de refinación en Barrancabermeja, Colombia, adecuado para la etapa de diseño en el futuro revamping a la unidad.

Diagrama de flujo del proceso

La unidad Sulfolane del complejo esta dividida en cuatro secciones principales como se presenta en la figura 1;

(Figura 1)

El reformado catalítico y el solvente Sulfolane son cargados a la columna de extracción, en donde por medio del flujo en contracorriente de las fases se obtiene por la cima una corriente rica en hidrocarburos no aromáticos livianos y por el fondo el solvente con los aromáticos disueltos. Ya que éste alcanza a arrastrar algunos compuestos parafínicos livianos, la segunda parte de la extracción se lleva a cabo con la destilación extractiva, enviando los productos de cima como reciclo a la columna de extracción y resultando así un solvente rico en componentes aromáticos ambos listos para ser separados y así recuperar el solvente utilizado. Mediante despojo con vapor al vacío y a una temperatura de 250° C se separa del Sulfolane un extracto rico en aromáticos, aprovechando las diferencias en sus puntos de ebullición y rompiendo el azeótropo que parcialmente se puede formar entre el sulfolane libre y el extracto mediante el vapor. La sección de lavado, se encarga de lavar el refinato para minimizar el arrastre de solvente. Por último, una pequeña fracción de solvente, 1%, es enviada a la sección de regeneración, que estabiliza las propiedades del solvente.

Desarrollo del modelo

El modelo contempla el corazón del proceso de extracción compuesto por la columna de extracción y la torre de destilación extractiva.

Los grados de libertad en una columna de extracción líquido-líquido, con reflujo y operando adiabáticamente, se representa por la ecuación:

$$2N+3C+7 \text{ (Ecuación 1)}$$

El primer término de la ecuación representa el perfil de presiones y de calores por cada etapa. El siguiente término relaciona los flujos molares de cada componente en las tres corrientes que alimentan la columna. El término constante en la ecuación determina el estado de presión y temperatura de cada corriente de alimentación y el número de etapas teóricas de la columna.

De esta forma, conociendo las condiciones de las corrientes de alimentación a la columna se tiene un grado de libertad que corresponde al número de etapas teóricas, que se anula especificando una condición de calidad para los productos de cima de la columna.

De la misma manera, los grados de libertad para una torre de destilación extractiva, sin reflujo desde el condensador y operando adiabáticamente se representan mediante la siguiente ecuación:

$$2M + C + 4 \text{ (Ecuación 2)}$$

En este caso, el término constante involucra también el calor en el rehedidor.

Ya que las condiciones de entrada a la columna de extracción son conocidas y que las etapas teóricas de la torre de destilación pueden ser aproximadas mediante la correlación de O'Connell, el sistema tiene dos grados de libertad correspondientes al número de etapas teóricas de la columna de extracción y el calor en el rehedidor. Para anularlos, las variables de diseño a especificar son la calidad del producto de cima en la columna y la temperatura de cima en la torre de destilación.

En las tablas 1 y 2 se presentan las condiciones de las corrientes de entrada para cada columna, y el diagrama de banderas en la figura 2 presenta de manera gráfica las condiciones generales del modelo.

(Tabla 1)

(Tabla 2)

(Figura 2)

Metodología de Lumping

La corriente reformado catalítico contiene alrededor de 120 componentes entre parafinas, iso-parafinas, naftenos, olefinas y aromáticos, lo cual resulta en una gran cantidad de ecuaciones de balance de materia y energía a resolver, como también cerca de 7000 parámetros experimentales de equilibrio. Lo anterior hace que una CPU tarde demasiado en alcanzar la solución o que quizás no converja el modelo.

La metodología de lumping reduce el número de componentes en un sistema y se basa en la conformación de agregados o lumps creados mediante agrupación de componentes bien sea por afinidades químicas o físicas.

La tabla 3 presenta los lumps utilizados para el modelo de simulación, donde estos fueron creados a partir del número de carbonos y dependiendo de la familia química. El compuesto que en mayor proporción en moles se encuentre representa el grupo.

(Tabla 3)

Desarrollo termodinámico

Las ecuaciones que satisfacen el equilibrio de fases liquido-liquido y liquido-vapor, están representadas por:

$$\begin{aligned} (g_i X_i)_L^I &= (g_i X_i)_L^{II} & (\text{Ecuación 3}) \\ (f_i \cdot y_i \cdot P)_V &= (g_i X_i f_i^\circ)_L \end{aligned}$$

Donde; g_i representa el coeficiente de actividad del componente i en fase líquida; f_i° , la fugacidad relativa de la fase líquida; f_i , el coeficiente de fugacidad para la fase de vapor en la segunda ecuación y P , la presión del sistema.

Existen diferentes modelos termodinámicos que permiten calcular los coeficientes de actividad de mezclas líquidas no ideales y de componentes polares. Estos modelos pueden ser teóricos o semi-teóricos, dependiendo de si se conoce o no información experimental del sistema.

Los modelos NRTL_i, (Non Random Two Liquid) y UNIQUAC_{ii}, (Universal Quasi Chemical Equation), pertenecen a los semi-teóricos, se basan en la teoría de la composición local y son los de mayor uso en la literatura científica.

La ecuación UNIQUAC; esta constituida de dos partes aditivas,

$$\ln g_i = \ln g_i^C + \ln g_i^R \quad (\text{Ecuación 4})$$

Un término combinatorio, que tiene en cuenta el tamaño molecular (r) y las diferencias de forma molecular (q),

$$\ln g_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - \frac{Z}{2} q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad (\text{Ecuación 5})$$

Y un término residual, que contiene la parte experimental, específicamente los coeficientes de interacción binaria.

$$\ln g_i^R = q_i \left(1 - \ln \sum_i q_i t_{ij} - \sum_j q_j \frac{t_{ij}}{\sum_i q_i t_{ij}} \right) \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde:

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad q_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}$$

(Ecuación 7)

$$t_{ij} = \exp \left(a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij} T \right)$$

(Ecuación 8)

La ecuación NRTL, no contiene ningún término que permita identificar un componente específico y se representa por:

$$\ln g_i = \frac{\sum_{j=1}^m t_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{i=1}^m G_{ii} x_i} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{i=1}^m G_{ij} x_i} \left(t_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m x_r t_{rj} G_{rj}}{\sum_{i=1}^m G_{ii} x_i} \right) \quad (\text{Ecuación 9})$$

Donde:

$$G_{ij} = \exp(-a_{ij} t_{ij}) \quad (\text{Ecuación 10})$$

$$t_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad (\text{Ecuación 11})$$

$$a_{ij} = c_{ij} + d_{ij}$$

El parámetro, τ_{ij} , introduce el concepto de mezcla no aleatoria propio de la teoría de composición local y que básicamente es un factor de corrección según el tipo de mezcla tratada.

Los términos τ_{ij} y τ_{ji} en ambas ecuaciones representan el par de parámetros para la interacción binaria entre los componentes ij . Estos parámetros, a su vez, dependen de coeficientes de interacción relacionados con la temperatura y son ajustados mediante regresiones; en la mayoría de los casos se ajustan tan solo los coeficientes a_{ij} y b_{ij} .

De los datos experimentales encontrados en la literatura, se ajustarán los sistemas ternarios Pentano-Tolueno-Sulfolaneiii, Hexano-Benceno-Sulfolaneiv,v, Heptano-

Tolueno-Sulfolanevi, Octano-(Benceno, Tolueno)-Sulfolanevii, Octano- m-Xileno - Sulfolaneviii, para obtener los parámetros de interacción binaria para las siguientes parejas de compuestos:

(Tabla 4)

Para el ajuste de datos experimentales y obtener los parámetros binarios de los modelos NRTL y UNIQUAC, se utilizó ASPEN Properties versión 12.1, mediante la técnica de máxima probabilidad, donde Q es la función objetivo y σ , es la

$$Q = \sum_{i,j} \frac{v_i v_j}{v} \left(\frac{y_{ij} - x_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 + \sum_{i,j} \frac{v_i v_j}{v} \left(\frac{y_{ji} - x_{ji}}{\sigma_{ji}} \right)^2 + \sum_{i,j} \frac{v_i v_j}{v} \left(\frac{y_{ij} - y_{ji}}{\sigma_{ij}} \right)^2 + \sum_{i,j} \frac{v_i v_j}{v} \left(\frac{y_{ji} - y_{ij}}{\sigma_{ji}} \right)^2$$

desviación estándar:

(Ecuación 12)

El error de cada ajuste se cuantifica por medio de la RMSD, *Root Mean Square Deviations*. Para ELL Aspen recomienda que no se debe superar el valor de 100:

$$rmsd = 100 \left[\sum_i \sum_L \sum_k (x_{iLk} - x_{iLk}^c)^2 / 6N \right]^{1/2}$$

(Ecuación 13)

(Tabla 5)

Por otro lado, los modelos teóricos, son métodos predictivos basados en la teoría de contribución de grupos. Estos modelos son ASOG^{ix} (*Analytical Solution of Groups*) y UNIFAC^x, (*Universal Functional-Group Activity Coefficients*). Este último fue ha sido el más estudiado y fue desarrollado a partir del modelo UNIQUAC, como se presenta en la ecuación 3.

$$\ln g_i^c = 1 - J_i + \ln J_i - \frac{Z}{2} q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad \text{(Ecuación 13)}$$

$$\ln g_i^R = q_i \left(1 - \sum_k \left(q_k \frac{B_{ik}}{\sum_m q_m t_{mk}} - e_{ik} \ln \frac{B_{ik}}{\sum_m q_m t_{mk}} \right) \right)$$

(Ecuación 14)

Donde el subíndice k identifica los subgrupos y m es un índice ficticio incluido en todos los subgrupos. Los parámetros moleculares de volumen y de área en términos combinatoriales se substituyen por:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k$$

(Ecuación 15)

R_k y Q_k son el volumen y área molecular, respectivamente, para cada subgrupo k . La cantidad $v_k^{(i)}$ es el número de subgrupos del tipo k en una molécula de la especie i .

$$e_{ik} = \frac{v_k^{(i)} Q_k}{q_i} \quad B_{ik} = \sum_m e_{im} t_{mk} \quad q_k = \frac{\sum_i x_i q_i e_{ki}}{\sum_j x_j q_j}$$

(Ecuación 16)

Finalmente el parámetro de interacción binaria del modelo UNIFAC es:

$$t_{mk} = \exp\left(-\frac{a_{mk}}{T}\right) \quad (\text{Ecuación 17})$$

La teoría del modelo establece que la interacción ocurre entre los grupos y subgrupos de cada molécula intervenida. Las predicciones aplican en un intervalo de temperaturas de 275 a 425°K y para presiones atmosféricas.

Existe una modificación de UNIFAC, cuando se utiliza para predicciones de equilibrio líquido-líquido, denominada UNIFAC-LL^{xi} que contiene parámetros de interacción binaria entre grupos específicos para el ELL, estos son medidos en un intervalo de temperaturas de 283.15 – 313.15K. Esta modificación, considera a Sulfolane como una molécula completa.

Se estimaron los parámetros de interacción binaria para los modelos NRTL y UNIQUAC, entre Sulfolane y los compuestos para los cuales no se dispone de información experimental en el equilibrio. Estos son: Nonano, Isopentano, 2-Metilpentano, 3-Metilhexano, 3-Metilheptano, 3-Metiloctano, Metilciclopentano, 1t,2-dimetilciclopentano, Etilciclohexano, p-Xileno, 1-metil,3-etilbenceno y t-butilbenceno. Los parámetros se estimaron en un intervalo de temperaturas entre 170 y 250° F que corresponden a la operación de la unidad.

Para la interacción entre los demás compuestos se utilizó el modelo UNIFAC, que predice los parámetros de interacción binaria de EVL.

RESULTADOS

Los parámetros de interacción binaria ajustados a partir de datos experimentales y calculados teóricamente se presentan en la tabla 6.

A partir de la correlación de O'connell la eficiencia calculada es de 37%. A partir de los 30 platos reales que tiene la torre, estos corresponden a 11 platos teóricos en el modelo.

La optimización del número de etapas de la torre de extracción se presenta en la figura 3:

(Figura 3)

Los resultados de las corridas muestran que en el caso de UNIQUAC, se alcanza un 90.2% de recobro de NA a partir de la etapa 15, sin embargo, a partir de esta etapa en adelante se empieza a observar un perfil plano en el cual el % de NA no varía mucho al aumentar el número de etapas. En el caso del modelo NRTL, no se

alcanza a obtener un 90%, se escogió la etapa 10, la cual alcanza un 88.7% y a partir de allí empieza a observarse también un perfil plano al variar las etapas.

La altura equivalente de etapa es 1473.2mm para el modelo UNIQUAC y 2209.8mm para el modelo NRTL.

La figura 4 presenta los resultados de cada modelo para la composición de los productos de cima de la columna de extracción en operación normal de la unidad.

(Figura 4)

El modelo se validó con datos de diseño del manual de operaciones, suministrados por el fabricante de la unidad para relacionar los coeficientes de distribución de los componentes no aromáticos en la sección de retrolavado de la columna de extracción. De acuerdo con esta correlación, el valor K es proporcional al punto de ebullición del componente y este a su vez está relacionado con el peso molecular. La figura 5 permite visualizar la dispersión de los coeficientes de distribución calculados en la simulación para ambos modelos, en donde se cumple con la tendencia dada por el fabricante:

(Figura 5)

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Este trabajo mostró que la técnica de agrupación de compuestos en lumps por peso molecular y familia química es útil para el modelado y simulación de la extracción líquido-líquido del reformado catalítico con Sulfolane. El reformado catalítico se simuló con 18 lumps.
- La estrategia utilizada de calcular coeficientes de actividad tanto a partir de datos experimentales como de aproximaciones semi-teóricas permitió modelar adecuadamente las torres de extracción y de destilación extractiva.
- El caso de composición en la corriente refinado más desviado se presentó para el componente aromático Butilbenceno, a partir de parámetros estimados con UNIFAC-LL
- Se recomienda realizar análisis de sensibilidad para el efecto de las impurezas en el solvente primario en el equilibrio de la extracción líquida, sobre todo para el contenido de agua.

ⁱ RENON, Henry y PRAUSNITZ, John M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. En: AIChE Journal. January 1968, 14, p. 135 - 144.

ⁱⁱ ABRAMS, Denis S.; y PRAUSNITZ John M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. En: AIChE Journal. January 1975, 21, p. 123 - 132.

ⁱⁱⁱ CASSELL, George W. DURAL, Nilufer, and HINES, Anthony L. Liquid-Liquid Equilibrium of Sulfolane-Benceno-Pentane and Sulfolane-Toluene-Pentane. En: J. Chem. Eng. Data 1989, 28, No. 4; p 1369 – 1374.

^{iv} HASSAN, Mohamed S. FAHLM, Mohamed A, and MUMFORD, Clive J. Correlation of phase equilibria of naphtha reformat with sulfdane. En: J. Chem. Eng. Data, 1988, 33 (2); p 163 -165.

^v CHEN, Jian. DUAN, Li-Ping. MI, Jian-Guo, FEI, Wei-Yangi, and LI, Zong-Cheng. Liquid-liquid equilibria of multi-component systems including n-hexane, n-octane, benzene, toluene, xylene and sulfolane at 298.15 K and atmospheric pressure. En: Fluid Phase Equilibria, 2000, 173; p 109 – 119.

^{vi} TRIPATHI, Raghunath P. RAM, Raja A, and RAO, Bhimeshwara. Liquid-Liquid Equilibria in Ternary System Toluene-n-Heptane-Sulfolane. En: J. Chem. Eng. Data 1975, 20; p 261 – 264.

^{vii} LEE, Sungjin, and KIM, Hwayong. Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary Systems Sulfolane + Octane + Benzene, Sulfolane + Octane + Toluene and Sulfolane + Octane + p-Xylene at Elevated Temperatures. En: J. Chem. Eng. Data 1998, 43; p 358 – 361.

^{viii} LIN, Wen-Churng, and KAO, Nien-Hsin. Liquid-liquid Equilibria of Octane + (Benzene or Toluene or m-Xylene) + Sulfolane at 323.15, 348.15, and 373.15 K. En: J. Chem. Eng. Data 2002, 47; p 1007 – 1011.

^{ix} DERR, E. L.; DEAL, C. H. Analytical Solution of Groups: Correlation of Activity Coefficients through Structural Group Parameters. En: Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. 1960, 32; p 3 – 40

^x FREDENSLUND, Aage. JONES, Russell L, and PRAUSNITZ, John M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. En: AIChE Journal, November, 1975, 21, No. 6; p 1086 – 1099.

^{xi} MAGNUSSEN, Thomas. RASMUSSEN, Peter, and FREDENSLUND, Aage. UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria. En: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1981, 20; p 331 – 339.