

Un nuevo método para la regeneración de solvente por hidrogenación

Tarifa, Enrique E.^{1,2}; Martínez, Sergio L.¹ y Vera, Carlos R.^{2,3}

(1) *Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Jujuy.*
eetarifa@fi.unju.edu.ar; smartinez@fi.unju.edu.ar

(2) *CONICET*

(3) *INCAPE, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, CONICET.*
cvera@fiq.unl.edu.ar

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es desarrollar un nuevo método para la regeneración del solvente empleado en una extracción líquido-líquido. El método propuesto consiste en la hidrogenación de la impureza disuelta en el solvente para luego regresarla a la corriente que se está purificando. Por este motivo, el método también puede utilizarse para llevar a cabo hidrogenación selectiva. Con el fin de evaluar el método propuesto, se analiza un caso de estudio: la desacidificación de petróleo crudo. Para este caso, se desarrolla un modelo matemático que es resuelto en forma analítica. El modelo está en función de parámetros que son, en su mayoría, adimensionales, lo cual permite generalizar el análisis realizado. La solución analítica es luego empleada para realizar el análisis y el diseño del sistema extractor-reactor adecuado para el caso de estudio. Los resultados obtenidos muestran que el método propuesto es una alternativa adecuada cuando la regeneración del solvente por medio de destilación es imposible o involucra costos elevados.

ABSTRACT

The objective of this work is to develop a new method for the regeneration of the solvent used in a liquid-liquid extraction. The proposed method consists of hydrogenating the impurity dissolved in the solvent and then returning it to the stream that is being purified. For this reason, the method can also be used to carry out selective hydrogenation. In order to evaluate the proposed method, a case study is analyzed: the deacidification of crude oil. For this case, a mathematical model is developed that is solved analytically. The model is based on parameters that are, for the most part, dimensionless, which allows the analysis carried out to be generalized. The analytical solution is then used to perform the analysis and design of the extractor-reactor system suitable for the case study. The results obtained show that the proposed method is a suitable alternative when the regeneration of the solvent through distillation is impossible or involves high costs.

Palabras claves: extracción – hidrogenación – regeneración – crudos ácidos

Keywords: extraction – hydrogenation – regeneration – acid crudes

1 INTRODUCCIÓN

La extracción líquido-líquido es una operación unitaria importante en varios procesos químicos industriales. El costo de la extracción está determinado por el proceso empleado para recuperar el solvente. Cuando el solvente tiene un punto de ebullición menor que el correspondiente al componente extraído, no es conveniente emplear destilación para realizar la recuperación debido a que el costo se eleva considerablemente al ser necesario primero evaporar y luego condensar una gran cantidad de líquido, todo el solvente empleado. Sprakel et al. (2019) y Shah et al. (2016) afirman que un proceso de extracción eficiente no sólo debe lograr una adecuada extracción, sino que también debe permitir la fácil recuperación del solvente usado.

Sprakel et al. (2019) estudiaron la extracción de ácidos de corrientes acuosas. En este caso, para los ácidos con bajo punto de ebullición, la evaporación es la operación más conveniente para recuperar el solvente. Sin embargo, para los ácidos con alto punto de ebullición, se debe recurrir a otras opciones: extracción reversa, variación de temperatura, variación de solvente, variación de pH, desplazamiento de ácidos, precipitación, cristalización, entre otras alternativas (King et al., 1992; Poole & King, 1990). Para este último problema, recientemente se propuso un nuevo método como solución, el cual fue utilizado para la regeneración del solvente empleado en la extracción de ácidos orgánicos. Dicho método regenera el solvente mediante la adsorción cíclica en lechos empacados, los cuales deben ser regenerados periódicamente (Busto et al., 2019; Busto & Vera, 2019).

En el presente trabajo, se propone un nuevo método de regeneración de solvente para procesos de extracción líquido-líquido de impurezas que pueden ser hidrogenadas. El método utiliza un reactor catalítico para realizar la hidrogenación de la impureza disuelta en el solvente. Luego, la impureza ya hidrogenada es extraída del solvente en la etapa de extracción, donde regresa a la corriente que está siendo purificada. La evaluación del método propuesto se realiza por simulación para un caso de estudio. Para ello, se formula un modelo cuyos parámetros son en su mayoría adimensionales. Este modelo se resuelve en forma analítica. La solución obtenida se aplica para diseñar un sistema de extracción-regeneración adecuado para el caso de estudio. Los resultados logrados muestran que el método propuesto es factible y conveniente.

2 MÉTODO DE REGENERACIÓN

En la extracción líquido-líquido que se realiza para extraer una impureza, también llamada soluto, la corriente de alimentación ingresa a la etapa de

extracción, donde se pone en contacto con un solvente que extrae la impureza (Figura 1). Generalmente, esta etapa está conformada por un tren de unidades de extracción que funcionan en contracorriente (Figura 2). La corriente purificada que abandona esta etapa se denomina refinado, mientras que la corriente de solvente con la impureza disuelta se denomina extracto. Esta corriente se dirige a la etapa de regeneración, donde se extrae la impureza del solvente para poder reciclarlo a la etapa de extracción. En este trabajo, se propone la regeneración del solvente en dos pasos: primero, hidrogenación de la impureza en un reactor catalítico; luego, transferencia de la impureza hidrogenada del solvente a la alimentación. Para que el método sea efectivo, la impureza hidrogenada debe ser totalmente soluble en la corriente que está siendo purificada y altamente inmiscible en el solvente.

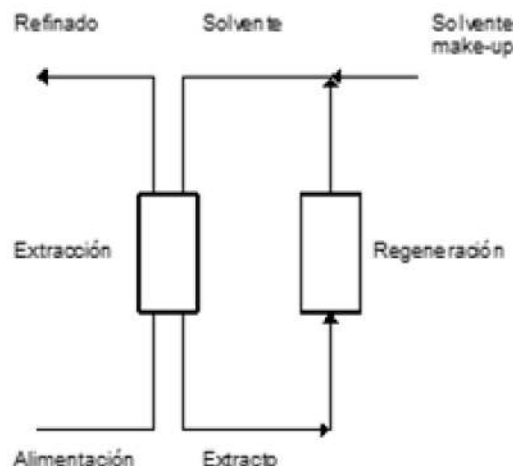


Figura 1. Extracción líquido-líquido.

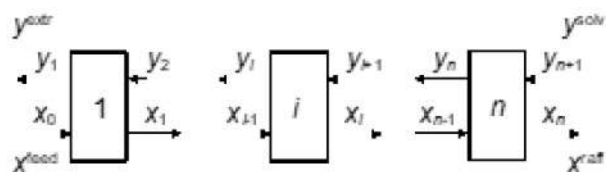
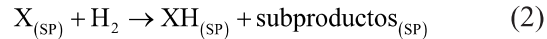


Figura 2. Tren de unidades de extracción en contracorriente.

El método propuesto es adecuado para la eliminación de compuestos polares que tienden a tener el mismo punto de ebullición que otros compuestos no polares, pero que pueden separarse por diferencias de solubilidad en un disolvente apropiado. Desde otro punto de vista, el proceso propuesto puede considerarse conveniente para la hidrogenación selectiva de determinados componentes de la corriente de alimentación.

Para el caso de un petróleo crudo con una impureza polar X, las transferencias que ocurren en el extractor

y la reacción que tiene lugar en el reactor son:



donde SP es la fase solvente y OP es la fase petróleo. Los subproductos de la hidrogenación de un compuesto polar son generalmente agua, amoníaco, hidrógeno, ácido sulfhídrico, entre otros. Existen procesos que permiten retirar del solvente estos compuestos sin mayor dificultad. En algunos casos, estos subproductos son componentes del mismo solvente, como ocurre con las soluciones acuosas de alcohol.

La hidrogenación del extracto tiene ventajas y desventajas frente a la hidrogenación directa de la corriente de alimentación. Entre las ventajas, se tienen las siguientes:

1. La hidrogenación de un extracto diluido causa menos coquización del catalizador, menos envenenamiento del catalizador y menos reacciones secundarias no deseadas.
2. Dado que el extracto tiene una composición más simple que la correspondiente a la alimentación, se simplifica la optimización tanto de los parámetros del proceso como de las condiciones de operación.
3. Una selección adecuada del solvente mejora el desempeño del reactor.
4. Si se logra que el producto de la hidrogenación sea soluble en la alimentación e insoluble en el solvente, se podrá evitar la destilación para regenerar a este último.
5. La selectividad global puede mejorar debido a que, a la selectividad de la extracción, se agrega la selectividad de la hidrogenación.

Entre las desventajas, se pueden citar:

1. Existe la posibilidad de hidrogenar el solvente.
2. El solvente y la impureza pueden participar en reacciones secundarias.
3. La impureza está diluida en el solvente, lo que tiende a producir velocidades bajas de reacción.
4. El hidrógeno disuelto en el refinado debe ser retirado y reciclado.

3 CASO DE ESTUDIO

Para realizar la evaluación del método propuesto, se considera como caso de estudio a la extracción de ácidos nafténicos del petróleo crudo usando metanol como solvente y el catalizador NiMo/Al₂O₃ en un reactor *slurry*, en el que se hace burbujear hidrógeno (Figura 3). El solvente es regenerado por hidrogenación del grupo carboxilo. El agua producida puede retirarse del solvente fácilmente en otra etapa (no incluida en la figura). Este caso

es de interés porque los ácidos nafténicos causan corrosión en los puntos calientes de los equipos de una refinería. Si bien existen procesos alternativos para extraer estos ácidos, ninguno es completamente satisfactorio. Por ejemplo, algunas de esas alternativas son diluir el crudo ácido empleando otros de menor acidez, adecuar la metalurgia de los equipos o separar los ácidos nafténicos (Johnson & McAteer, 2003). Dichas alternativas no son convenientes por los altos costos que implican. Otra alternativa es el tratamiento directo del crudo mismo, pero esta alternativa tiende a acortar la vida del catalizador empleado (Grande & Sorlie, 2020).

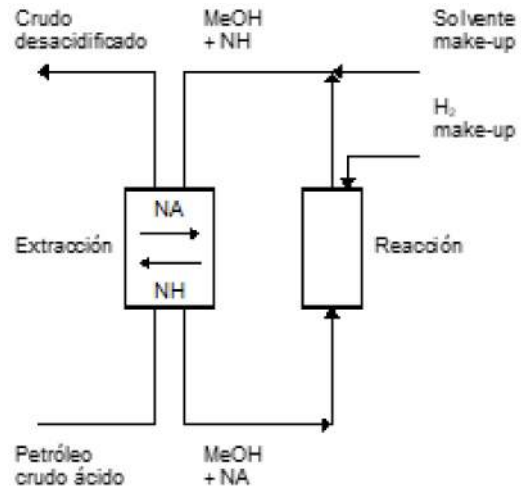


Figura 3. Esquema de un sistema extractor-reactor para la remoción de impurezas polares de un petróleo crudo. NA es un ácido nafténico y NH es el producto de su hidrogenación.

4 MODELO DEL SISTEMA

4.1 Modelo dinámico

El modelo dinámico de la etapa de extracción mostrada en la Figura 2 está conformado por las siguientes ecuaciones:

$$y_i^* = m x_i \quad (4)$$

$$N_i = a K_{SP} (y_i^* - y_i) \quad (5)$$

$$\frac{1}{K_{SP}} = \frac{1}{k_{SP}} + \frac{m}{k_{OP}} \quad (6)$$

$$(1-\phi)V \frac{dy_i}{dt} = V N_i - F_v^{\text{solv}} (y_i - y_{i+1}) \quad (7)$$

$$\phi V \frac{dx_i}{dt} = -V N_i + F_v^{\text{oil}} (x_{i-1} - x_i) \quad (8)$$

$$x_0 = x^{\text{feed}} \quad (9)$$

$$y_1 = y^{\text{extr}} \quad (10)$$

$$y_1 = y^{\text{extr}} \quad (11)$$

$$y_{n+1} = y^{\text{solv}} \quad (12)$$

donde y es la concentración de la impureza en el solvente, x es la concentración de la impureza en la corriente que está siendo purificada, m es el coeficiente de distribución de Nernst, N es el flujo molar del soluto por unidad de volumen, a es el área de interfaz por unidad de volumen, K es el coeficiente global de transferencia de masa, k es el coeficiente pelicular de transferencia de masa, φ es la relación entre el volumen de petróleo y el del solvente, V es el volumen líquido y F es el flujo molar. El superíndice * indica equilibrio, *solv* indica solvente, *oil* indica petróleo, *feed* indica alimentación, *raff* indica refinado y *extr* indica extracto. El subíndice i identifica a la unidad, SP indica fase solvente y OP indica fase petróleo.

El modelo dinámico del reactor es el siguiente:

$$V_r \frac{dy_r}{dt} = F^{\text{solv}} (y^{\text{extr}} - y_r) - V_r r_{\text{NA}} \quad (13)$$

$$y^{\text{solv}} = y_r \quad (14)$$

$$r_{\text{NA}} = \frac{1}{R_{\text{total}}} \left(\frac{p_{\text{H}_2(\text{G})}}{H} \right) \quad (15)$$

$$R_{\text{total}} = R_{\text{MT}} + R_{\text{DR}} \quad (16)$$

$$R_{\text{MT}} = R_{\text{GL}} + R_{\text{LS}} \quad (17)$$

$$R_{\text{GL}} = \frac{1}{H k_G a_G} + \frac{1}{k_L a_G} \quad (18)$$

$$R_{\text{LS}} = \frac{1}{C_c k_c a_c} \quad (19)$$

$$R_{\text{DR}} = \frac{1}{C_c (k y_r) \xi} \quad (20)$$

donde y_r es la concentración en el reactor, V_r es el volumen líquido en el reactor, r_{NA} es la velocidad de reacción de hidrogenación de la impureza, R_{total} es la resistencia total de la reacción, $p_{\text{H}_2(\text{G})}$ es la presión del hidrógeno en la fase gaseosa, H es la constante de Henry, R_{MT} es la resistencia de la transferencia de masa, R_{DR} es la resistencia de la difusión y reacción, R_{GL} es la resistencia de la interfaz gas-líquido, R_{LS} es la resistencia de la interfaz líquido-sólido, $k_G a_G$ es el producto del coeficiente pelicular de transferencia de masa por el área interfacial por unidad de volumen en la fase gaseosa, $k_L a_G$ es el producto del coeficiente pelicular de transferencia de masa por el área interfacial por unidad de volumen en la fase líquida, C_c es la masa de catalizador por unidad de volumen, k es la constante cinética y ξ es el factor de efectividad interna.

Para resolver el modelo presentado, se debe recurrir a métodos numéricos. Sin embargo, cuando el sistema está en estado estacionario y la etapa de extracción está formada por una sola unidad, el modelo se puede

resolver en forma analítica. Este tipo de solución siempre es preferible a la numérica por la cantidad y calidad de información que brinda, la cual es muy valiosa a la hora de evaluar un nuevo proceso. Por ese motivo, a continuación, se plantea y resuelve el modelo estacionario considerando una única unidad en la etapa de extracción.

4.2 Modelo estacionario para un extractor y un reactor

Considerando un solo extractor en la Figura 2, y que además está en estado estacionario, el modelo dinámico planteado anteriormente para una unidad de extracción resulta en:

$$0 = V a K_{\text{SP}} (m x^{\text{raff}} - y^{\text{extr}}) - F_v^{\text{solv}} (y^{\text{extr}} - y^{\text{solv}}) \quad (21)$$

$$0 = -V a K_{\text{SP}} (m x^{\text{raff}} - y^{\text{extr}}) + F_v^{\text{oil}} (x^{\text{feed}} - x^{\text{raff}}) \quad (22)$$

Para generalizar el análisis, se definen los siguientes números adimensionales:

$$\phi = \frac{F_v^{\text{oil}}}{F_v^{\text{oil}} + F_v^{\text{solv}}} \quad (23)$$

$$\alpha = \frac{F_v^{\text{oil}}}{V a K_{\text{SP}}} = \frac{\phi}{\tau a K_{\text{SP}}} \quad (24)$$

$$\beta = \frac{F_v^{\text{solv}}}{V a K_{\text{SP}}} = \frac{1-\phi}{\tau a K_{\text{SP}}} \quad (25)$$

En el estado estacionario, considerando agitación perfecta, el valor de ϕ se puede calcular en función de los flujos molares, ec. (23).

Si además se considera la siguiente dependencia lineal (Busto et al., 2019):

$$a K_{\text{SP}} = \psi \phi \quad (26)$$

se tiene:

$$\alpha = \frac{1}{\tau \psi} \quad (27)$$

$$\beta = \frac{1-\phi}{\tau \psi \phi} \quad (28)$$

Para simplificar la forma de la solución del modelo, se definen adicionalmente los siguientes números adimensionales:

$$\omega = \frac{m \beta}{m \beta + \alpha (1 + \beta)} \quad (29)$$

$$\sigma = \frac{\alpha}{(\alpha + m) \beta + \alpha} \quad (30)$$

Como α , β y m son positivos, entonces se cumple:

$$0 \leq \omega \leq 1 \quad (31)$$

$$0 \leq \sigma \leq 1 \quad (32)$$

Con estos nuevos números adimensionales, la solución del modelo es:

$$x^{\text{raff}} = \omega \frac{y^{\text{solv}}}{m} + (1 - \omega) x^{\text{feed}} \quad (33)$$

$$y^{\text{extr}} = (1 - \sigma) y^{\text{solv}} + \sigma m x^{\text{feed}} \quad (34)$$

Por lo tanto, x^{raff} es un promedio de y^{solv}/m y x^{feed} , e y^{extr} es un promedio de y^{solv} y $m x^{\text{feed}}$. Si ω tiende a uno, x^{raff} tiende al equilibrio con el y^{solv} . Si σ tiende a uno, y^{extr} tiende al equilibrio con x^{feed} . Estos números adimensionales se relacionan directamente con el tamaño del extractor e inversamente con el tamaño del reactor.

4.2.1 Resistencia de reacción controlante

Para modelar el reactor, se debe tener en cuenta cuál es la resistencia controlante. Si se considera que la resistencia de difusión y reacción es la controlante, se tiene:

$$0 = F^{\text{solv}} (y^{\text{extr}} - y^{\text{solv}}) - V_r C_c k \xi \left(\frac{P_{\text{H}_2(\text{G})}}{H} \right) y^{\text{solv}} \quad (35)$$

Para generalizar el análisis, se define el siguiente número adimensional:

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{V_r C_c k \xi \left(\frac{P_{\text{H}_2(\text{G})}}{H} \right)}{F^{\text{solv}}} \\ &= \tau_r C_c k \xi \left(\frac{P_{\text{H}_2(\text{G})}}{H} \right) \end{aligned} \quad (36)$$

Este número está directamente vinculado con el tamaño del reactor e inversamente con el tamaño del extractor.

Usando el número adimensional γ , la ec. (35) resulta en:

$$0 = y^{\text{extr}} - (1 + \gamma) y^{\text{solv}} \quad (37)$$

Resolviendo la ec. (34) y la ec. (37), se tiene:

$$y^{\text{solv}} = \frac{\sigma m}{\gamma + \sigma} x^{\text{feed}} \quad (38)$$

Reemplazando este resultado en la ec. (33), se obtiene:

$$x^{\text{raff}} = \left(\frac{\omega \sigma}{\gamma + \sigma} + 1 - \omega \right) x^{\text{feed}} \quad (39)$$

En definitiva, x^{raff} es función de ω , σ , γ y x^{feed} , siendo directamente proporcional a esta última.

Para simular la performance del sistema dado x^{feed} , τ , φ , k_{SP} , m , τ_r , C_c , k , ξ , $P_{\text{H}_2(\text{G})}$ y H , se debe proceder de la siguiente manera:

1. Calcular α y β usando las ecs. (27) y (28).
2. Calcular ω y σ usando las ecs. (29) y (30).
3. Calcular γ con la ec. (36).
4. Calcular x^{raff} con la ec. (39).

Si se desean encontrar las condiciones de diseño o de operación requeridas para alcanzar un cierto valor deseado de x^{raff} , se puede usar el mismo procedimiento en forma iterativa: se proponen las condiciones de diseño y de operación, y se simula la performance del equipo para verificar si el x^{raff} resultante es el deseado. Si no lo es, se modifican las condiciones y se repite el cálculo hasta alcanzar el valor deseado de x^{raff} . En este caso, lo ideal es plantear un modelo de optimización para determinar las condiciones de diseño y operación que minimizan el costo total anual del equipo (inversión más costo de operación anualizado), a la vez que se cumple con la restricción de que x^{raff} sea menor a un cierto valor especificado.

El procedimiento sugerido para realizar el diseño del equipo tiene como desventaja la necesidad de iterar proponiendo valores para cinco variables: τ , φ , τ_r , C_c y $P_{\text{H}_2(\text{G})}$. Una posible alternativa que disminuye la cantidad de variables a proponer y la cantidad de iteraciones es invertir el modelo. En ese modelo invertido, para un x^{feed} dado y un x^{raff} deseado, se propone γ o se calcula para las condiciones propuestas para el reactor, ec. (36). Luego, se propone un valor para ω y se calcula σ con la siguiente fórmula:

$$\sigma = \frac{x^{\text{feed}} \gamma}{\omega x^{\text{raff}} - x^{\text{raff}}} \omega - \gamma \quad (40)$$

Con ω y σ conocidos, se pueden calcular α y β :

$$\alpha = \frac{m(1 - \omega - \sigma)}{\omega} \quad (41)$$

$$\beta = \frac{1 - \omega - \sigma}{\sigma} \quad (42)$$

Considerando que α y β deben ser positivos para que la solución tenga sentido físico, de las dos últimas ecuaciones surge la siguiente condición que deben cumplir ω y σ :

$$\omega + \sigma < 1 \quad (43)$$

A partir de esa condición y de las ecs. (31), (32) y (40), las condiciones que debe cumplir el ω propuesto son:

$$\omega \geq \frac{x^{\text{feed}} - x^{\text{raff}}}{x^{\text{feed}}} \quad (44)$$

$$\omega \leq \frac{(1 + \gamma)(x^{\text{feed}} - x^{\text{raff}})}{(1 + \gamma)x^{\text{feed}} - x^{\text{raff}}} \quad (45)$$

Una vez obtenidos α y β , se pueden determinar las condiciones para la operación y el diseño a partir de las ecs. (27) y (28):

$$\tau = \frac{1}{\alpha \psi} \quad (46)$$

$$\tau = \frac{1}{\alpha \psi} \quad (47)$$

Por lo planteado, el esquema de cálculo para el diseño del sistema para obtener un valor deseado para x^{raff} a partir de un valor dado de x^{feed} consiste de los siguientes pasos:

1. Proponer un valor de γ .
2. Proponer un valor de ω que cumpla con las condiciones dadas en las ecs. (44) y (45).
3. Calcular σ con la ec. (40).
4. Calcular α y β con las ecs. (41) y (42).
5. Calcular φ y τ con las ecs. (46) y (47).

4.2.2 Resistencia de transferencia de masa controlante

Para el caso en que la resistencia de la transferencia de masa sea la controlante, se tiene que el balance en el reactor es:

$$0 = F^{\text{solv}}(y^{\text{extr}} - y^{\text{solv}}) - \frac{V_r}{R_{\text{MT}}} \left(\frac{P_{\text{H}_2(\text{G})}}{H} \right) \quad (48)$$

Definiendo la concentración ficticia y^* , se tiene:

$$0 = y^{\text{extr}} - y^{\text{solv}} - y^* \quad (49)$$

$$y^* = \frac{V_r}{F^{\text{solv}} R_{\text{MT}}} \left(\frac{P_{\text{H}_2(\text{G})}}{H} \right) = \frac{\tau_r}{R_{\text{MT}}} \left(\frac{P_{\text{H}_2(\text{G})}}{H} \right) \quad (50)$$

Resolviendo ecs. (34) y (49), se obtiene:

$$y^{\text{solv}} = m x^{\text{feed}} - \frac{y^*}{\sigma} \quad (51)$$

Esta vez, x^{raff} en función de x^{feed} es:

$$x^{\text{raff}} = x^{\text{feed}} - \frac{y^* \omega}{m \sigma} \quad (52)$$

En definitiva, x^{raff} es función de m , ω , σ , y^* y x^{feed} ; sin embargo, a diferencia del caso anterior, no es directamente proporcional a esta última variable.

Para simular la performance del sistema dado x^{feed} , τ , φ , k_{SP} , m , τ_r , C_C , $k_L a_G$, $k_C a_C$, $P_{\text{H}_2(\text{G})}$ y H , se debe proceder de la siguiente manera:

1. Calcular α y β usando las ecs. (27) y (28).
2. Calcular ω y σ usando las ecs. (29) y (30).
3. Despreciando la resistencia en la fase gas, calcular R_{GL} con la ec. (18).
4. Calcular R_{LS} con la ec. (19).
5. Calcular R_{MT} con la ec. (17).
6. Calcular y^* con la ec. (50).
7. Calcular x^{raff} con la ec. (52).

Si se desean encontrar las condiciones de diseño o de operación requeridas para alcanzar un cierto valor deseado de x^{raff} , se puede usar el mismo procedimiento en forma iterativa.

Nuevamente, para reducir la cantidad de variables a proponer y de iteraciones, se invierte el modelo. En ese caso, para un x^{feed} dado y un x^{raff} deseado, se propone y^* o se lo calcula para las condiciones propuestas para el reactor, ec. (50). Luego, se propone un valor de ω y se calcula σ con la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{y^*}{m(x^{\text{feed}} - x^{\text{raff}})} \omega \quad (53)$$

Con estos valores, se procede de forma similar al caso de resistencia de reacción controlante para calcular α y β , primero, y φ y τ , luego.

Para que la solución tenga sentido físico, nuevamente se pueden deducir las condiciones que debe cumplir el valor propuesto para ω :

$$\omega < \frac{1}{\frac{y^*}{m(x^{\text{feed}} - x^{\text{raff}})} + 1} \quad (54)$$

Por todo lo planteado, el diseño del sistema para obtener un valor deseado de x^{raff} a partir de un valor dado de x^{feed} está definido por los siguientes pasos:

1. Proponer un valor de y^* .
2. Proponer un valor de ω que cumpla con la condición dada en la ec. (54).
3. Calcular σ con la ec. (53).
4. Calcular α y β con las ecs. (41) y (42).
5. Calcular φ y τ con las ecs. (46) y (47).

5 DISEÑO DEL SISTEMA

Para el caso de estudio, la Tabla 1 presenta los valores que adoptan los parámetros del sistema. Esos valores fueron tomados de bibliografía (Busto & Vera,

2019) y de mediciones realizadas en laboratorio. En esas condiciones, la resistencia de reacción es la controlante. El valor requerido de x^{raff} para que el crudo tratado sea considerado procesable es 7.14 mol m^{-3} , el cual corresponde a un $\text{TAN}_{\text{limit}} = 0.5 \text{ mg}_{\text{KOH}} \text{ g}^{-1}$.

Tabla 1. Valores de los parámetros del sistema para el caso de estudio.

Parámetro	Rango
ψ	0.38 s^{-1}
ζ	1
τ	60 s
τ_r	3600 s
ϕ	0.15
m	0.66
C_C	40 kg m^{-3}
k	$3 \times 10^{-8} \text{ m}^6 (\text{mol kg s})^{-1}$
H	$7700 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$
$\rho_{\text{H}_2(\text{G})}$	$5 \times 10^6 \text{ Pa}$
x^{feed}	80 mol m^{-3}
x^{raff}	7.14 mol m^{-3}

Para aplicar el algoritmo de diseño correspondiente, es necesario proponer un valor de γ . Esa propuesta se puede hacer en base a la Figura 4, donde se presentan los límites inferior y superior para ω en función de γ . Se debe tener en cuenta que γ está directamente vinculado con el tamaño del reactor e inversamente con el tamaño del extractor, y que ω está relacionado directamente con el tamaño del extractor e inversamente con el tamaño del reactor. Otra forma de proponer γ es primero proponer las condiciones para el reactor, como las propuestas en la Tabla 1, y luego calcular γ , lo que resulta en un valor de 2.8052.

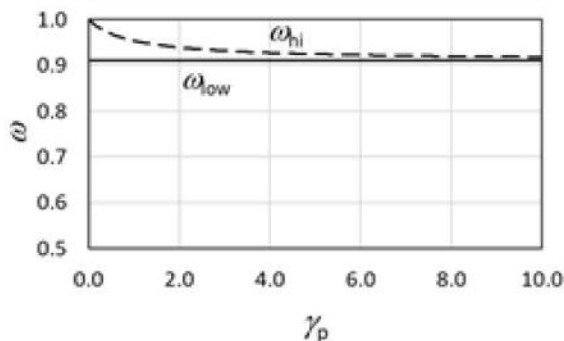


Figura 4. Límites inferior y superior de ω en función de γ para el diseño de una unidad extractor-reactor con $x^{\text{raff}} = 7.14 \text{ mol m}^{-3}$.

Una vez propuesto el valor de γ , se obtienen los límites de ω , ya sea de las ecs. (44) y (45) o de la Figura 4, resultando el límite inferior 0.9107 y el superior 0.9326. Para $\omega = 0.92$, de la Figura 5, se tiene $\phi = 0.02$ y $\tau = 71 \text{ s}$; y para $\omega = 0.93$, $\phi = 0.04$

y $\tau = 350 \text{ s}$. Ambos resultados son inaceptables debido al bajo valor de ϕ . Por lo tanto, no es posible realizar la purificación deseada con una única unidad extractora.

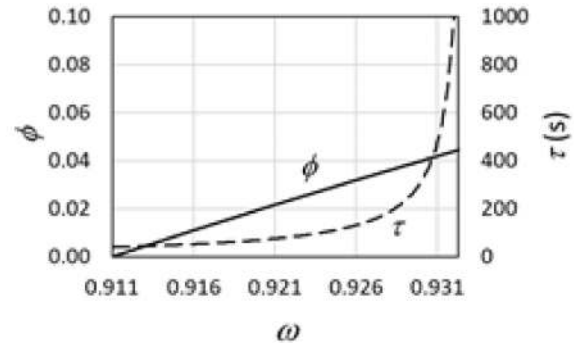


Figura 5. ϕ y τ en función de ω para una unidad extractor-reactor con $x^{\text{raff}} = 7.14 \text{ mol m}^{-3}$.

Si, en cambio, se conectan dos unidades extractor-reactor en serie, como lo indica la Figura 6, sí se puede reducir la concentración en el refinado al valor deseado. Para ello, nuevamente se aplica el mismo algoritmo de diseño para cada unidad. La concentración de salida de la primera unidad se calcula sabiendo que, por la ec. (39), las dos unidades reducen la concentración en la misma proporción, $(7.14/80)^{0.5} = 0.30$; por lo tanto, la concentración intermedia es 23.90 mol m^{-3} . Con este valor, se procede a diseñar la primera unidad. La segunda unidad es igual. Para el mismo valor de γ (se conserva el reactor), se calculan los límites de ω , resultando, de la Figura 7, el límite inferior 0.7012 y el superior 0.761. De la Figura 8, para $\omega = 0.71$, se tiene $\phi = 0.03$ y $\tau = 11 \text{ s}$; y para $\omega = 0.76$, $\phi = 0.17$ y $\tau = 640 \text{ s}$. Ambos resultados son inaceptables debido al bajo valor de ϕ en el primero y al alto valor de τ en el segundo. Por lo tanto, una mejor solución se puede obtener para un ω intermedio. Para $\omega = 0.751$, resulta $\phi = 0.15$ y $\tau = 60 \text{ s}$, lo que es un diseño razonable. Más aún, en la figura se puede apreciar que, para valores mayores de ω , τ comienza a crecer rápidamente, lo que implica un aumento considerable en el tamaño del extractor.

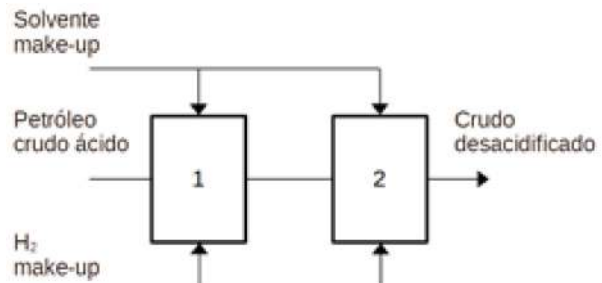


Figura 6. Dos unidades extractor-reactor en serie para el caso de estudio.

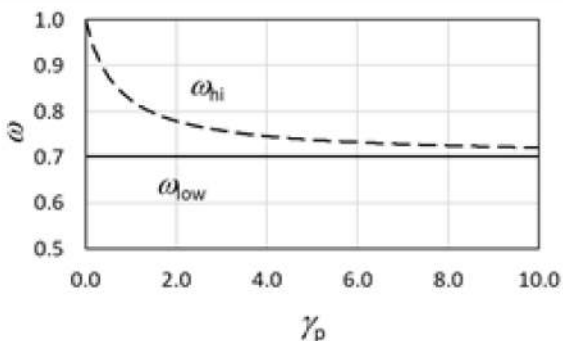


Figura 7. Límites inferior y superior de ω en función de γ para el diseño de una unidad extractor-reactor con $x^{\text{raff}} = 23.90 \text{ mol m}^{-3}$.

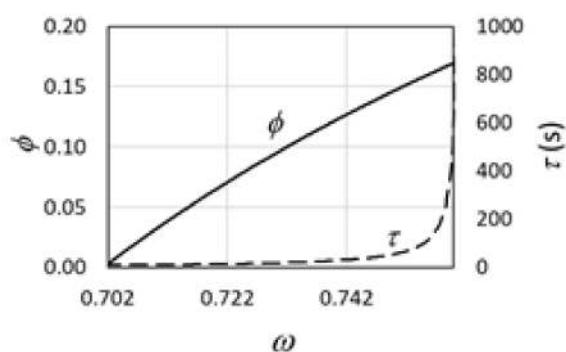


Figura 8. ϕ y τ en función de ω para el diseño de una unidad extractor-reactor con $x^{\text{raff}} = 23.90 \text{ mol m}^{-3}$.

6 CONCLUSIONES

En este trabajo, se propuso la hidrogenación de la impureza como un nuevo método para regenerar el solvente utilizado en una extracción líquido-líquido. El método propuesto también es aplicable para realizar hidrogenación selectiva. Cuando es aplicable, las principales ventajas de la propuesta es que reduce los costos en comparación con la destilación del solvente y aumenta la eficiencia de la regeneración. Para evaluar el método propuesto, se aplicó a la eliminación de un ácido nafténico de un petróleo crudo. La impureza extraída por el solvente es hidrogenada en un reactor, y la el producto no polar es regresado al crudo en la unidad de extracción. La evaluación del caso de estudio mostró que el método propuesto hace posible la regeneración eficiente del solvente. Además, mostró que el modelo desarrollado es adecuado para el análisis y diseño del sistema de extracción-regeneración que implementa los principios presentados en este trabajo.

7 REFERENCIAS

Busto, M., E. E. Tarifa, C. R. Vera, Extraction/adsorption as applied to the dearomatization of white mineral oil, *Chemical Engineering Research*

and Design, 146, 239-248, 2019.

Busto, M., C. R. Vera, Deacidification of vegetable oil by extraction with solvent recovery, *Adsorption*, 25(7), 1397-1407, 2019.

Grande, K., C. Sorlie, Process for removing essentially naphthenic acids from a hydrocarbon oil (United States Patent and Trademark Office Patent N.º 6063266), 2020.

Johnson, D., G. McAteer, The safe processing of high naphthenic acid content crude oils—Refinery experience and mitigation studies. *CORROSION* 2003, 2003.

King, C. J., J. N. Starr, L. J. Poole, J. A. Tamada, Regeneration of carboxylic acid extracts. En *Process Metallurgy* (Vol. 7, pp. 1791-1796). Elsevier, 1992.

Poole, L. J., C. J. King, Novel regenerated solvent extraction processes for the recovery of carboxylic acids or ammonia from aqueous solutions Part I. Regeneration of amine-carboxylic acid extracts (LBL--28614, 937438; p. LBL--28614, 937438), 1990.

Shah, V. H., V. Pham, P. Larsen, S. Biswas, T. Frank, Liquid-liquid extraction for recovering low margin chemicals: Thinking beyond the partition ratio. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(6), 1731-1739, 2016.

Sprakel, L. M. J., A. F. M. Holtkamp, R. Bassa, B. Schuur, Swing processes for solvent regeneration in liquid-liquid extraction of succinic acid. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 143, 107600, 2019.