

SIMULACIÓN Y ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE UN PROCESO DE PURIFICACIÓN DE HF EN UNA PLANTA DE ALQUILBENCENOS LINEALES

A.E. VARELA V.* Y F. CALLEJA P.
Universidad de Carabobo, Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química. *E-mail: avarela@thor.uc.edu.ve

Recibido: noviembre de 2004

Recibido en forma final revisado: marzo de 2006

RESUMEN

En el presente trabajo se determinan las condiciones bajo las cuales se reducen las pérdidas de ácido y aumentan la separación de los alquilatos producidos (brea) en una planta de alquilbencenos lineales mediante simulaciones de la sección de purificación de ácido fluorhídrico. Para lograr este propósito, primero se determinan algunas propiedades termodinámicas del sistema definido por tres componentes (HF-brea-agua) a partir de datos experimentales de composición en la entrada, tope y fondo de la columna, mediante el uso del software HYSIM. Los contenidos de HF en la entrada y tope fueron hallados por titulación con una solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, usando un electrodo selectivo al ión fluoruro para detectar el punto final, mientras que los de brea en el fondo se determinaron por evaporación. Las fracciones másicas de brea en la entrada y tope, así como la de agua en la entrada y fondo, se hallaron mediante balances de masa. El software HYSYM se utilizó para: 1) Estimar las propiedades termodinámicas de la brea, a partir de los datos de ensayos de destilación ASTM D-2887, 2) Hallar los parámetros del modelo de Wilson para coeficientes de actividad del sistema y 3) Efectuar simulaciones del sistema de purificación. Los resultados de las simulaciones fueron cercanos a los valores experimentales y permitieron obtener las condiciones de operación que reducen las pérdidas de HF a través del fondo de la columna de destilación.

Palabras claves: Simulación, modelo de Wilson, purificación de HF, alquilbencenos.

SIMULATION AND THERMODYNAMIC ANALYSIS OF AN HF-PURIFICATION PROCESS IN A LINEAR ALKYL BENZENE PLANT

ABSTRACT

In the present work, the simulation of the HF-purification section in a linear alkylbenzene plant is used to determine the operational conditions for the reduction of acid loss and the increase of alkylates (tar) in the bottom stream. A three component system is supposed (HF-tar-water) and its thermodynamic properties were obtained from experimental data of composition at the feed, top, and bottom column, along with the use of the HYSIM software. The HF content in the feed and top were found by titration with a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ solution, and using an electrode selective to fluorine ions, while the bottom tar content was determined by evaporation. Tar mass fractions in the feed and top, as well as water mass fractions in the feed and bottom, were found using mass balances. The HYSYM software was employed to: 1) estimate thermodynamic properties of tar from data of ASTM-2887 distillation tests, 2) determine parameters of the Wilson model for activity coefficients, and 3) simulate the purification system. Simulation results were close to the experimental values, and allowed the determination of operational conditions for reducing HF loss through the bottom stream of the distillation column.

Keywords: Simulation, Wilson model, HF purification, alkylbenzenes.

INTRODUCCIÓN

La tecnología de alquilbencenos lineales ha reemplazado a la de alquilbencenos ramificados en la producción de surfactantes, debido a que los de cadenas rectas se degradan fácilmente (Marcano y Cortés, 1998). Según Kocal *et al.* (2001), la tendencia actual es emplear catalizadores sólidos

ácidos para reemplazar el ácido fluorhídrico, a fin de reducir los riesgos ambientales. Sin embargo, el HF sigue siendo utilizado por su mayor eficiencia. Un reporte de Nexant (2003) indica que el 79 por ciento de la producción mundial de alquilbencenos lineales se basa en el catalizador de HF, mientras que los procesos catalizados por sólidos ocupan el 21% distribuidos en 11% y 10% para los procesos con

catalizador UOP y cloruro de aluminio soportado, respectivamente. La importancia de este trabajo radica en que plantea una alternativa para analizar las condiciones que permitan reducir las pérdidas de ácido y aumentar la separación de los alquilatos producidos (brea) mediante simulaciones de la sección de purificación de ácido fluorhídrico. De esta forma se reducen las pérdidas de HF a través del producto del fondo y los problemas ambientales que involucra la disposición de la brea ácida.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

La producción de dodecilbencenos está basada en las reacciones de olefinas lineales con benceno en presencia de ácido fluorhídrico como catalizador. Como subproductos se obtiene una mezcla compleja de alquilatos la cual se denomina brea en el presente trabajo. Un diagrama simplificado de este proceso se muestra en la Figura 1.

El HF se mezcla con la alimentación de benceno y olefinas al reactor. Los productos de reacción y el HF pasan a un tanque decantador, donde se separan dos fases líquidas. De la parte inferior se separa una corriente que alimenta la columna de purificación de HF. El producto del fondo de la columna o brea ácida (mezcla de HF, hidrocarburos y agua) se neutraliza posteriormente para su disposición final. El producto de tope, que es esencialmente HF, pasa al acumulador de tope del cual salen dos corrientes, una que se recicla al decantador y otra que constituye el reflujo de la torre.

La brea debe separarse debido a que contiene aromáticos altamente insaturados. Su acumulación en la corriente de reciclo puede causar reacciones colaterales y contaminar los productos principales y, en consecuencia, degradar su

calidad.

SECCIÓN DE PURIFICACIÓN DE HF

La Figura 2 muestra un esquema de la sección de purificación de HF en una planta de producción de dodecilbencenos lineales. Esta planta pertenece a la compañía Química Venoco y está ubicada en la ciudad de Guacara, Venezuela. Algunos datos de diseño de la columna de destilación T-1 son: 1) Longitud y diámetro interno iguales a 5.4864 m y 0.5969 m, 2) Presión y temperatura de diseño iguales a 1156.3 kPa y 600 °C, y 3) Diámetro, espaciado e inclinación de los platos («baffles») iguales a 0.2984 m, 0.3810 m y 30°, respectivamente.

La columna recibe una alimentación proveniente del decantador indicado en la Figura 1 a temperaturas entre 55 y 65 °C y un flujo de 2.500 m³/h controlado mediante la válvula VCF-1. Esta corriente se calienta hasta 105–115 °C en el intercambiador de calor IC-1, que emplean vapor saturado controlado por medio de la válvula VCT-1. La presión del vapor que se suministra a los intercambiadores, así como al rehervidor, se controla por medio de la válvula VCP-1.

La presión de la torre T-1 se regula entre 480.6 y 549.5 kPa por medio de la válvula VCP-2. Los vapores del tope se condensan y enfrían en el intercambiador IC-2, desde 80–90 °C hasta 55–65 °C antes de su entrada al acumulador D-1. La bomba B-1 envía el reflujo a la torre (1.40 m³/h) y el producto de tope (2.40 m³/h) al decantador de HF con una presión de 859.8 kPa. El caudal de reflujo se controla por medio de la válvula VCF-2, mientras que el flujo de tope se regula por la válvula controladora de nivel VCN-1 que mantiene al acumulador D-1 entre 30 y 50% de su capacidad.

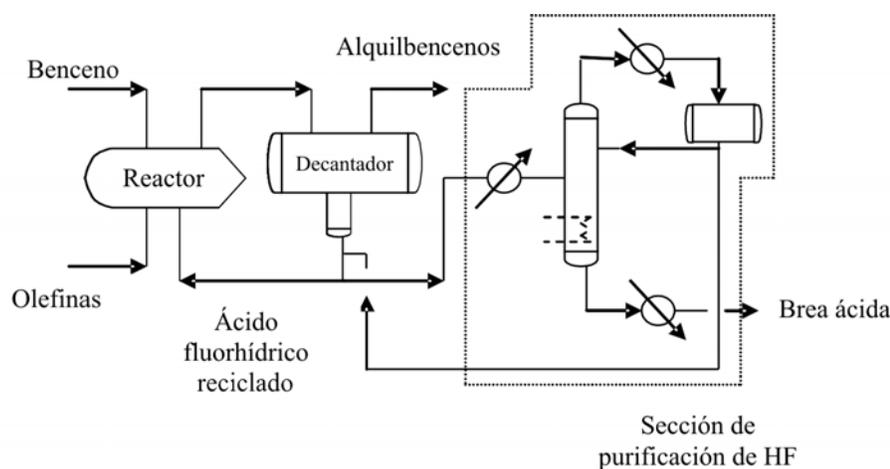


Figura 1. Esquema del proceso de producción de dodecilbencenos.

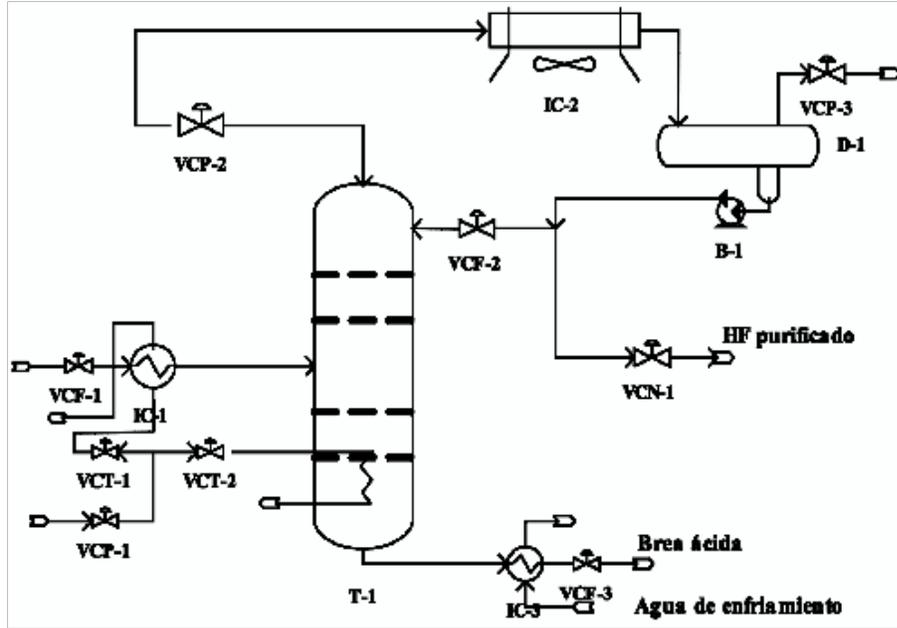


Figura 2. Diagrama de la sección de purificación de HF en una planta de dodecilbenceno.

El fondo de la torre se mantiene a 90-110 °C, por medio del vapor de agua suministrado al rehedidor de fondo al cual entra vapor saturado con temperatura controlada por la válvula VCT-2. El nivel de esta sección se mantiene por medio de la válvula controladora de flujo VCF-3 ubicada después del enfriador de brea ácida IC-3.

RELACIONES DE EQUILIBRIO Y COMPOSICIÓN

Esta sección presenta las ecuaciones de equilibrio utilizadas para el análisis termodinámico del sistema, así como también los modelos de obtenidos para hallar las composiciones de brea en el tope, HF y agua en el fondo de la columna de purificación.

Relaciones de equilibrio

La condición de equilibrio de fases para una especie i se expresar mediante

$$\hat{\phi}_i y_i P = \gamma_i x_i P_i^{sat}; i = 1, 2, \dots, N_c \quad (1)$$

donde $\hat{\phi}_i$ es el coeficiente de fugacidad, y_i , x_i son las fracciones molares en las fases vapor y líquida respectivamente, γ_i el coeficiente de actividad, P_i^{sat} la presión de vapor saturado a la temperatura de equilibrio (T_{eq}) y N_c el número de componentes. Pruebas preliminares usando correlaciones para mostraron dificultades de convergencia de los algoritmos que utiliza el programa HYSYM. Adicionalmente, la volatilidad de la brea es muy baja

comparada con la del HF, lo cual es reflejado por los resultados de una destilación ASTM D 2887 de la brea que indicaron puntos inicial y final de 299 °C y 589 °C, mientras que el HF tiene un punto ebullición normal de 19.4 °C. De modo que el HF se encuentra en mucha mayor concentración en la fase vapor. En virtud de esto, se asume que $y_{HF} \approx 1$ y $\hat{\phi}_{HF} \approx \phi_{HF}$. Bajo esta consideración, sumando los componentes de la Ecuación (1) desde $i = 1$ hasta $i = N_c$ y asumiendo $\phi_{HF} \approx 1$, ésta ecuación se transforma en

$$P = \sum_{i=1}^{N_c} \gamma_i x_i P_i^{sat} \quad (2)$$

Esta ecuación se puede resolver para calcular T_{eq} , conocidas la relación funcional entre P_i^{sat} y T_{eq} , las composiciones del líquido y la presión en un plato de la columna.

Los coeficientes de actividad del sistema fueron estimados utilizando el modelo de Wilson (Reid *et al.*, 1977) dado por

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_{j=1}^{j=N_c} x_j \Lambda_{i,j} - \sum_{k=1}^{k=N_c} \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^{j=N_c} x_j \Lambda_{kj}} ;$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp \left[-\frac{(a_{ij} + b_{ij} T_{eq})}{RT} \right] \quad (3)$$

donde a_{ij} y b_{ij} son parámetros de interacción, V_j y V_i son los volúmenes molares de los componentes j e i , y T_{eq} es la

temperatura de equilibrio. Este modelo es apropiado para sistemas asimétricos, tales como soluciones de compuestos polares (HF-agua) en solventes no polares (brea), y sistemas que forman azeótropos.

Determinación de los parámetros del modelo de Wilson

Se asume despreciable la variación de los coeficientes de actividad con temperatura, de modo que $b_{ij} = 0$ en la Ecuación (3). Los parámetros a_{ij} son determinados utilizando la composición y la temperatura del producto de fondo de la columna. El cálculo de estos parámetros se basa en la minimización de la suma de las diferencias cuadráticas entre las temperaturas medidas y las temperaturas de equilibrio calculadas. Este procedimiento se realiza mediante el software HYSYM (1994) el cual determina los parámetros óptimos en base a la minimización de una función objetivo (F),

$$F = \sum_{n=1}^N \sigma_n E_n \quad (4)$$

donde E_n = error para la medición n , N el número de mediciones y σ_n = factor de peso entre errores individuales. En este trabajo se toma $\sigma_n = 1$, y el error para cada medición es definido por

$$E_n = (1 - T_{eq,n} / T_n)^2 \quad (5)$$

donde $T_{eq,n}$ y T_n son las temperaturas de equilibrio calculada y experimental en la medición n . El software halla la temperatura de equilibrio empleando las Ecuaciones (3) a (5), junto con los datos de composición, presión y temperatura del líquido, y calcula los valores óptimos de a_{ij} . Las propiedades físicas requerida para la determinación de P_i^{sat} del agua son tomadas de la base de datos del programa, mientras que las propiedades del HF (densidad, calor latente de vaporización y calor específico del líquido) se tomaron de la literatura (Allied Chemical, 1978 y Chemical Safety Data, 1970).

Relaciones de composición

Las fracciones en peso de HF en la entrada (f_{HFE}) y tope de la torre (f_{HFT}), así como de la breca en el fondo (f_{BF}), se hallaron para los diferentes experimentos realizados. Las fracciones en peso de breca en las corrientes de tope (f_{BT}) y entrada (f_{BE}), asumiendo que el tope no contiene agua, se pueden relacionar mediante

$$f_{BT} = 1 - f_{HFT} ; f_{BE} = 1 - f_{HFE} - f_{AE} \quad (6)$$

donde f_{HFT} y f_{HFE} son las fracciones másicas de HF en el tope y la entrada, y f_{AE} la fracción peso del agua en la entrada. La relación de composición en el fondo y el balance global de HF conducen a las siguientes expresiones de fracción en peso de agua (f_{AF}) y HF (f_{HFF}) en el producto de fondo

$$f_{HFF} = \frac{q_E \rho_E f_{HFE} - q_T \rho_T f_{HFT}}{q_E \rho_E - q_T \rho_T} \quad (7)$$

$$f_{AF} = 1 - f_{BF} - f_{HFF}$$

donde q_E y q_T son los caudales de las corrientes de entrada y tope, mientras que ρ_E y ρ_T son las densidades que se expresan mediante (Reid y *et al.*, 1977)

$$\rho_E = \left(\frac{f_{BE}}{\rho_{BE}} + \frac{f_{HFE}}{\rho_{HFE}} + \frac{f_{AE}}{\rho_{AE}} \right)^{-1} ; \quad (8)$$

$$\rho_T = \left(\frac{f_{BT}}{\rho_{BT}} + \frac{f_{HFT}}{\rho_{HFT}} \right)$$

Suponiendo un valor de f_{AE} se calculan f_{BE} , f_{HFF} y f_{AF} con las Ecuaciones (6), (7) y (8). El valor supuesto f_{AE} se verifica con la expresión de balance de agua siguiente

$$f_{AE} = \frac{q_F \rho_F f_{AF}}{q_E \rho_E} \quad (9).$$

A las composiciones experimentales y calculadas mediante las Ecuaciones (6) a (9), se agregaron las temperaturas y composiciones azeotrópicas del sistema HF-agua para las dos presiones utilizadas. Este punto se determinó al emplear método de Gilliland (Smith, 1963) para un sistema binario, el cual se representa por las ecuaciones

$$T^{0.25} \log \frac{P}{P_{HF}^{sat}} = f_A^2 (d + c f_A) ; \quad (10)$$

$$T^{0.25} \log \frac{P}{P_A^{sat}} = f_{HF}^2 (d + c f_A + 0.5c)$$

Considerando el punto azeotrópico sugerido (Allied Chemical, 1978) para el sistema HF-agua a 101.3 kPa ($f_{HF} = 0.351$, $f_A = 0.649$, 112.8 °C), las constantes de la Ecuación (10) toman los valores $c = 9.95$ y $d = -18.23$.

PARTE EXPERIMENTAL

Para poder simular el proceso de destilación se requieren coeficientes de actividad del sistema HF-breca-agua no disponibles en la literatura. Los parámetros del modelo de Wilson para estas propiedades se determinaron a partir de las mediciones experimentales y predicciones de las

composiciones de HF en la entrada y tope de la torre a diferentes condiciones de operación.

Análisis de la composición de HF y brea

Las muestras tomadas en planta con un cilindro de monel fueron neutralizadas en solución de KOH y luego tituladas con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ siguiendo los procedimientos de estandarización y valoración planteados por Day y Underwood (1989), utilizando un electrodo selectivo al ión fluoruro (Orion, 1991) para detectar el punto final de valoración. Antes de seleccionar esta técnica de análisis, se realizó un extenso trabajo de laboratorio que incluyó neutralización en solución de NaOH y valoraciones con soluciones de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

El contenido de brea en el producto de fondo de la torre se determinó por evaporación. También se le practicó a la brea una destilación ASTM D-2887 (1994), y los resultados de la misma fueron usados para determinar las propiedades termodinámicas mediante la herramienta HYPROP del software HYSYM (1994).

Condiciones experimentales

Los ensayos se realizaron a dos presiones de operación y varias temperaturas para lograr un mayor espectro en las respuestas del sistema. Cada experimento se repitió cinco veces hasta alcanzar condiciones estacionarias. Los valores medios para cada experimento son mostrados en las Tablas 1 y 2 para las presiones de 515.0 y 549.5 kPa.

Para una presión de 515.0 kPa, las temperaturas de la alimentación fueron variadas entre 89.9 y 116.6 °C, las del fondo entre 92.7 y 105.5 °C, y las del tope entre 79.8 y 84.1 °C. Para las pruebas a 549.5 kPa, las temperaturas de la carga se fijaron entre 128.1 y 92.1 °C, las del fondo variaron en el rango 92.2-113.4 °C y las del tope en el 79.4-84.7 °C. Las temperaturas de tope y fondo se incrementan ligeramente a 448.2 kPa por el efecto de una mayor presión en el sistema. La producción de brea tuvo flujos promedios de 0.233 y 0.235 m³/h para las presiones de 515.0 y 549.5 kPa, respectivamente, oscilando entre 0.045 y 0.375 m³/h; mientras que los flujos de carga variaron entre 2.404 y 3.133 m³/h para una presión de 515.0 kPa y de 2.347 a 2.939 m³/h para 549.5 kPa. El reflujo varió entre 0.903 a 1.848 m³/h y de 1.059 a 1.848 m³/h para 515.0 y 549.5 kPa respectivamente.

Tabla 1. Valores medios de las condiciones experimentales con la columna a 515.0 kPa.

Exp.	Temperatura, °C					Caudal, m ³ /h				Presión acumulador, kPa
	Decantador	Carga	Tope	Fondo	Acumulador	Carga	Tope	Fondo	Reflujo	
1	58.3	116.6	81.3	105.7	55.5	2.404	2.152	0.188	1.178	390.9
2	50.3	102.0	79.8	94.8	56.6	2.524	2.299	0.244	1.291	390.9
3	50.4	91.9	80.6	96.1	55.8	2.998	2.688	0.293	0.916	384.0
4	47.0	92.3	81.0	96.5	56.3	3.005	2.902	0.045	0.903	387.8
5	47.7	93.2	84.1	95.2	58.8	3.105	2.857	0.312	1.497	404.7
6	48.9	91.9	83.8	96.6	55.6	2.998	2.848	0.150	1.448	370.2
7	50.8	91.2	82.6	94.4	58.3	3.133	2.918	0.238	1.672	411.6
8	32.1	89.9	79.9	92.7	56.6	3.024	3.033	0.281	1.848	370.2
9	56.4	95.2	83.8	97.0	51.5	2.984	2.720	0.342	1.681	411.6

Tabla 2. Valores medios de las condiciones experimentales con la columna a 549.5 kPa.

Exp.	Temperatura, °C					Caudal, m ³ /h				Presión acumulador, kPa
	Decantador	Carga	Tope	Fondo	Acumulador	Carga	Tope	Fondo	Reflujo	
10	56.1	118.8	84.7	113.4	61.3	2.445	2.291	0.158	1.178	446.1
11	55.2	128.1	84.3	110.0	58.7	2.347	2.259	0.173	1.132	418.5
12	52.6	110.5	83.7	105.2	59.7	2.451	2.343	0.135	1.110	425.4
13	52.7	92.1	79.4	92.2	60.9	3.094	2.854	0.333	1.264	432.3
14	53.9	94.4	82.3	99.7	60.4	3.046	2.828	0.241	1.848	432.3
15	52.5	96.8	82.1	94.8	59.6	2.771	2.533	0.375	1.848	446.1
16	39.9	93.6	84.4	95.4	61.8	2939	2821	228	1681	50

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos de la destilación ASTM-2887 de la brea permitieron estimar sus propiedades físicas, algunas de las cuales en el rango 20-140 °C son: Peso molecular igual a 260.9, densidad igual a 948-880 kg/m³, viscosidad igual a 3.144x10⁻³-0.586x10⁻³ Pa·s, y calor específico en el rango de 1.192 a 1.690 kJ/kg°C.

Los resultados de los análisis de HF y brea efectuados a las corrientes de entrada, tope y fondo de la torre son mostrados la Tabla 3. Esta tabla también muestra las composiciones de brea y agua en la entrada, HF y agua en el fondo, las cuales son calculadas aplicando las relaciones de composición, densidad y balances de masa como se detalla a continuación.

Coefficientes de actividad

Para determinar los parámetros a_{ij} de la Ecuación (3) se utilizaron las condiciones del producto de fondo, asumiendo que son las mismas del líquido del rehervidor, el cual a su vez se asume en equilibrio con el vapor. Los coeficientes de interacción a_{ij} y los volúmenes específicos molares fueron hallados usando el software HYSYM y son mostrados en la Tabla 4. Las composiciones del fondo de la columna y las temperaturas experimentales y de equilibrio calculadas son dadas en la Tabla 5. Las desviaciones medias de las temperaturas de equilibrio relativas a los valores experimentales fueron 9.5 y 6.4 % para las presiones de 515.0 y 549.5 kPa.

Tabla 3. Composiciones en la columna de purificación de HF para las condiciones dadas en las Tablas 1 y 2.

Exp.	Entrada, 100 f_{iE} , % peso			Tope, 100 f_{iT} , % peso		Fondo, 100 f_{iF} , % peso		
	HF	Brea*	Agua*	HF	Brea*	HF*	Brea	Agua*
1	58.3	116.6	81.3	105.7	55.5	2.404	2.152	0.188
2	50.3	102.0	79.8	94.8	56.6	2.524	2.299	0.244
3	50.4	91.9	80.6	96.1	55.8	2.998	2.688	0.293
4	47.0	92.3	81.0	96.5	56.3	3.005	2.902	0.045
5	47.7	93.2	84.1	95.2	58.8	3.105	2.857	0.312
6	48.9	91.9	83.8	96.6	55.6	2.998	2.848	0.150
7	50.8	91.2	82.6	94.4	58.3	3.133	2.918	0.238
8	32.1	89.9	79.9	92.7	56.6	3.024	3.033	0.281
9	56.4	95.2	83.8	97.0	51.5	2.984	2.720	0.342
						43.5	0	56.50
10	93.8	6.2	0.01	99.1	0.9	21.6	78.3	0.04
11	91.7	8.3	0.03	97.2	2.8	21.3	77.9	0.76
12	93.8	6.2	0.03	96.6	3.4	28.5	70.8	0.70
13	92.5	7.5	0.02	98.7	1.3	43.6	55.8	0.59
14	93.3	6.6	0.06	99.5	0.5	23.1	76.2	0.70
15	90.7	9.2	0.06	98.1	1.9	42.3	57.1	0.63
16	93.6	6.3	0.04	98.5	1.5	41.1	58.4	0.55
						43.7	0.0	56.29

*: Valores calculados mediante balances de masa

Tabla 4. Parámetros del modelo de Wilson para el sistema HF-brea-agua.

Especie	Parámetros a_{ij} del modelo de Wilson			Volumen molar, cm ³ /mol
	HF	Brea	Agua	
HF	0	-1897.7595	-334.1088	20.328
Brea	31692.8587	0	-260.7662	274.470
Agua	-3399.9474	35030.4569	0	18.069

Tabla 5. Estimaciones de la temperatura de equilibrio del fondo de la columna de purificación de HF.

Presión, kPa	Exp.	Fondo, 100 f_{iF} , % peso					
		HF*	Brea	Agua*	Temperaturas, °C		
					Exp.	Equil.	% D**
515.0	1	12.2	87.3	0.50	105.7	114.9	-8.70
	2	38.5	61.3	0.22	94.8	81.3	14.24
	3	20.3	79.5	0.27	96.1	93.2	3.02
	4	16.0	83.4	0.56	96.5	109.7	-13.68
	5	24.4	75.3	0.29	95.2	90.5	4.94
	6	35.4	63.8	0.46	96.6	89.5	7.35
	7	34.6	64.9	0.75	94.4	95.9	-1.59
	8	45.1	54.5	0.38	92.7	83.4	10.03
	9	42.8	57.1	0.02	97.0	76.1	21.55
		43.5	0	56.50	(179.1)	179.2	---
549.5	10	21.6	78.3	0.04	113.4	84.2	25.75
	11	21.3	77.9	0.76	110.0	110.3	-0.27
	12	28.5	70.8	0.70	105.2	101.7	3.33
	13	43.6	55.8	0.59	92.2	90.8	1.52
	14	23.1	76.2	0.70	99.7	106.7	-7.02
	15	42.3	57.1	0.63	94.8	92.2	2.74
	16	41.1	58.4	0.55	95.4	91.0	4.61
			43.7	0.0	56.29	(182.2)	182.1

*: Valores calculados mediante balances de masa.
 **: Porcentaje de desviación

Con estos parámetros, los coeficientes de actividad el sistema HF-brea dan valores mayores a uno para la brea a altas fracciones de HF tal como lo muestra la Figura 3, lo que corresponde a interacciones con desviaciones positivas de la idealidad tal como es el caso de los sistemas formados

por mezclas de compuestos con diferencias marcadas en polaridad. Los coeficientes de actividad a 515.0 kPa no difieren significativamente de los valores obtenidos a 549.5 kPa.

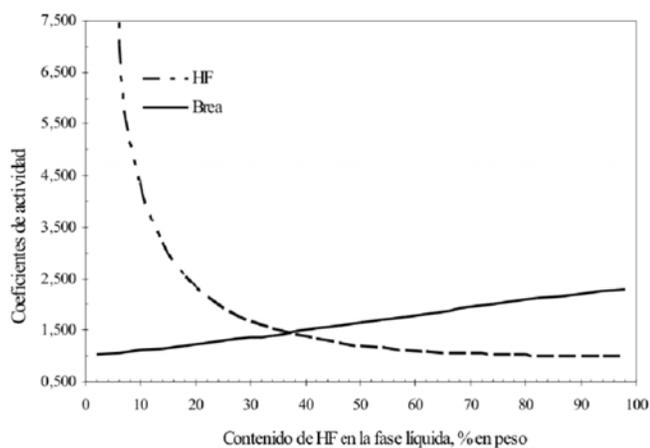


Figura 3. Coeficientes de actividad del sistema brea-HF a 515 kPa.

Simulación de la Sección de Purificación de HF

Las Tablas 6 y 7 presentan los valores experimentales y obtenidos de la simulación con el software HYSYS (1996) a 515.0 y 549.5 kPa. En ambos casos, las simulaciones dieron una composición de 100 % HF en el tope, valor cercano a los experimentales de 98.9 y 98.2 % para 515.0 y 549.5 kPa, si se toma en cuenta el error experimental de los análisis sumado a la suposición de la brea como una especie pura, con un punto de ebullición definido. La pureza obtenida con la simulación es mayor que las experimentales debido a que las temperaturas experimentales del tope, 81.9 y 83.0 °C, son superiores a las temperaturas de equilibrio obtenidas de la simulación, 72.4 y 74.9 °C, que a la vez son cercanas a los puntos de ebullición del HF a 515.0 y 549.5 kPa. Luego, para aumentar la pureza del HF se debe tener una temperatura de tope lo más cercana posible a los puntos de ebullición del HF.

Los valores de las composiciones del producto de fondo y tope obtenidos de la simulación se aproximan a los experimentales con desviaciones medias de 8.5% y 1.4% respectivamente. Las diferencias son atribuibles a los errores derivados de la toma de muestras, análisis del laboratorio y estimación de propiedades físicas, así como a las diferencias entre las temperaturas del fondo experimentales, 96.6 y 101.5 °C, con las calculadas en la simulación, 88.9 y 93.2 °C, para 515.0 y 549.5 kPa, ya que las últimas son temperaturas de equilibrio.

Los efectos del reflujo, temperatura de alimentación y tasa de calentamiento del rehervidor sobre el contenido de HF del fondo son mostrados en las Figuras 4 a 6.

Tabla 6. Condiciones experimentales y resultados de la simulación a 515.0 kPa.

Variable		Experimental	Simulado	% de Desviación
Flujo másico, kg/h	Alimentación	2664	2664	--
	Producto de tope	2424	2387	1.53
	Producto de fondo	241	267	- 10.79
	Reflujo	1235	1132	8.34
Temperatura, °C	Alimentación	96.0	96.0	---
	Tope	81.9	72.4	11.60
	Fondo	96.6	88.9	7.97
	Acumulador	56.1	69.5	- 23.89
Composición de la alimentación, $100 f_i$, % en peso	HF	92.7	92.7	
	Brea	7.3	7.3	--
	Agua	0.03	0.03	
Composición del producto de tope, $100 f_i$, % en peso	HF	98.9	100.0	- 1.11
	Brea	1.1	0.0	--
	Agua	0.0	0.0	--
Composición del producto de fondo, $100 f_i$, % en peso	HF	29.9	27.4	8.36
	Brea	69.7	72.3	- 3.73
	Agua	0.38	0.30	21.05
Número de etapas ideales = 4 Etapas de alimentación = 2 Etapas de entrada de la corriente de reflujo = 1				

Tabla 7. Condiciones experimentales y resultados de la simulación a 549.5 kPa.

Variable		Experimental	Simulado	% de Desviación
Flujo másico, kg/h	Alimentación	2482	2482	--
	Producto de tope	2267	2230	1.63
	Producto de fondo	215	252	- 17.21
	Reflujo	1257	1220	2.94
Temperatura, °C	Alimentación	104.9	104.9	---
	Tope	83.0	74.9	9.76
	Fondo	101.5	93.2	8.18
	Acumulador	60.3	66.99	- 10.95
Composición de la alimentación, $100 f_i$, % en peso	HF	92.8	92.8	
	Brea	7.2	7.2	--
	Agua	0.04	0.04	
Composición del producto de tope, $100 f_i$, % en peso	HF	98.2	100.0	- 1.83
	Brea	1.8	0.0	--
	Agua	0.0	0.0	--
Composición del producto de fondo, $100 f_i$, % en peso	HF	31.6	28.9	8.54
	Brea	67.8	70.7	- 4.28
	Agua	0.57	0.39	31.58
Número de etapas ideales = 4				
Etapa de alimentación = 2				
Etapa de entrada de la corriente de reflujo = 1				

La Figura 4 indica, a las presiones de a 515.0 y 549.5 kPa, que un aumento en el reflujo de 0.160 m³/h produce un aumento de HF del fondo de 38 % con flujos de alimentación iguales a 2664 y 2482 kg/h, temperaturas de alimentación de 96.0 y 104.9 °C, flujos de calor al rehervidor iguales a 163.5x10⁶ y 153.0x10⁶ J/h, respectivamente. Luego, se debe usar el reflujo más bajo posible, manteniendo una temperatura de tope lo suficientemente baja para evitar la brea en el producto de tope.

La Figura 5 indica que al aumentar la temperatura de alimentación en 8 °C, para ambas presiones, el contenido de HF del fondo se reduce un 52 % para alimentaciones de 2664 y 2482 kg/h, reflujo de 1132 y 1220 kg/h, flujos de calor al rehervidor iguales a 163.5x10⁶ y 153.0x10⁶ J/h. El aumento de la temperatura de alimentación debe emplearse con precaución ya que puede incrementar la temperatura del tope y el contenido de brea en el destilado.

La Figura 6 muestra que un aumento de 63.3x10⁶ J/h en la tasa de calor al rehervidor disminuye el contenido de HF en un 28 % para las dos presiones, y flujos de alimentación

iguales a 2664 y 2482 kg/h, temperaturas de alimentación de 96 y 104.9 °C, reflujo de 1132 y 1220 kg/h. Este incremento debe probarse con precaución, debido a que puede incrementar la vaporización de brea y su salida con el destilado.

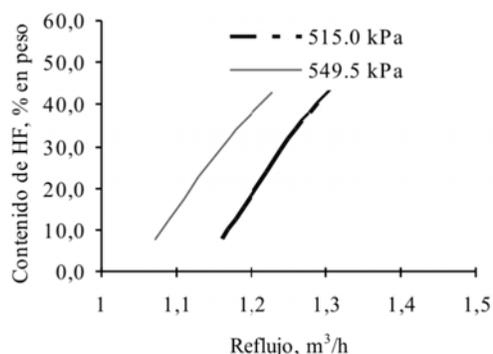


Figura 4. Efecto del reflujo sobre el contenido de HF del fondo a 515.0 y 549.5 kPa.

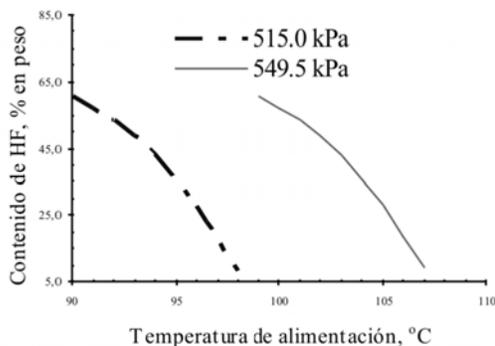


Figura 5. Efecto de la temperatura de alimentación sobre el contenido de HF del fondo a 515.0 y 549.5 kPa.

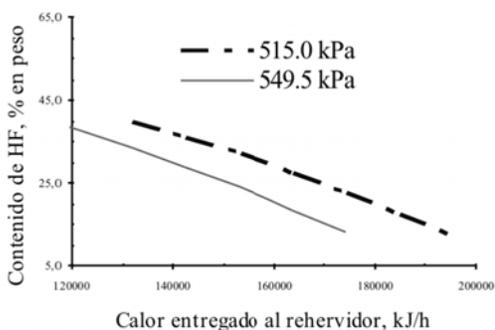


Figura 6. Efecto de la transferencia de calor al rehervidor sobre el contenido de HF del fondo a 515.0 y 549.5 kPa.

CONCLUSIONES

Para determinar el contenido de iones fluoruro en solución se empleó un procedimiento de neutralización con solución de KOH seguido de la titulación con solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Otros procedimientos resultaron inapropiados debido a la inestabilidad introducida por la presencia de hidrocarburos y otros contaminantes (hierro, aluminio, etc.). Adicionalmente, por no contar con un método que permitiese realizar un análisis completo de cada muestra, se utilizaron balances de masa para determinar las composiciones de HF y agua en el fondo, brea en el tope, así como agua y brea en la alimentación de la columna de purificación de HF.

El modelo de Wilson es apropiado para el cálculo de coeficientes de actividad del sistema HF-brea-agua a las condiciones de operación de la columna de purificación de HF. Simulaciones del proceso arrojaron resultados próximos a las mediciones experimentales de flujos, temperaturas y composiciones de producto del tope, fondo y reflujo.

El contenido de HF en el fondo de la columna aumenta con el reflujo, mientras que disminuye con la temperatura de alimentación y la tasa de calor al rehervidor en el rango de condiciones ensayadas.

A fin de asegurar una alta pureza en HF del producto de tope y reducir las pérdidas con el producto de fondo, se recomienda operar la torre de purificación bajo las siguientes condiciones: 1) Una razón de reflujo lo más baja posible manteniendo una temperatura de tope por debajo de 75 °C. 2) temperaturas de alimentación superiores a 95 °C, evitando un aumento excesivo que posibilite la salida de brea con el producto de tope y 3) temperaturas de fondo superiores a 100°C.

Con el fin de mejorar la representación termodinámica del sistema HF-brea-agua, para futuros estudios se propone un estudio termodinámico líquido-vapor considerando las características de los componentes de la brea e incorporar el cálculo de coeficientes de fugacidad en la fase gaseosa.

REFERENCIAS

ALLIED CHEMICAL CORPORATION. (1978). *Hydrofluoric Acid*. Morristown. USA.

ASTM DESIGNATION D 2887-93. (1994). Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions By Gas Chromatography. USA.

CHEMICAL SAFETY DATA SHEET. (1970). *Hydrofluoric Acid*. USA.

DAY R. Y UNDERWOOD A. (1989). *Química Analítica Cuantitativa*. Prentice-Hall, México.

HYPROTECH. (1994). *Hysim User's Guide*. Ver C 2.50. Calgary, Canada.

HYPROTECH. (1996). *Hysys User's Guide*. Versión 1.1. Calgary, Canadá.

KOCAL J.A, VORA B.V. AND IMAI T. (2001). Production of linear alkylbenzenes. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 221, Issues 1-2, 295-301.

MARCANO D. Y CORTÉS L. (1998). *Fundamentos de Química Orgánica*. FEPUVA-UCV, Caracas.

NEXTANT'SCHEMSYSTEMS. (2003). Reporte Linear Alkylbenzene (LAB) (01/02S8), New York.

ORION. (1991). *Combination Fluoride Electrodes Instruction Manual*. USA.

REID, R.C. PRAUSNITZ J.M AND SHERWOOD T.K. (1977). *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, New York, USA.

SMITH, B.D. (1963). *Design of Equilibrium Process*. McGraw Hill, New York, USA.