

Análisis del Equilibrio Líquido-Vapor para la Purificación de Lactato de Etilo

Alexis Jiménez Barrueta, cuarto semestre de Ingeniería Química¹; José Efraín Pardo Saldaña cuarto semestre de Ingeniería Química²; Salma Marselha Ramón Carrasco cuarto semestre de Ingeniería Química³; Santiago Valverde Lara cuarto semestre de Ingeniería Química⁴; Tamara González Torres cuarto semestre de Ingeniería Química⁵.

Universidad Iberoamericana Puebla, México

¹alexisjimenezbarr@hotmail.com; ²efrainpardos@gmail.com; ³salmamarselha@hotmail.com; ⁴san_verde@hotmail.com; ⁵tamara19gonzalez@hotmail.com

Mtro. Adán Luna Flores

Resumen

Gran parte de la industria de manufactura y procesamiento depende de los solventes derivados del petróleo, y tanto su producción, uso y desecho generan un impacto ambiental, dañando principalmente la capa de ozono y los mantos acuíferos. Por esta razón el uso de solventes verdes está siendo impulsado cada vez más; estos se producen a base de recursos renovables, no son tóxicos ni dañan el ambiente, además generan un beneficio económico por su asequible eliminación. El lactato de etilo es un solvente verde con propiedades equiparables a las de solventes derivados del petróleo, y se considera biodegradable. Este se obtiene mediante la reacción entre etanol y ácido láctico, y obteniendo agua como subproducto. Para seleccionar el proceso más eficiente de purificación de este compuesto se generaron diagramas de equilibrio de mezclas binarias, ternarias y cuaternarias de los compuestos producto de la reacción. Para obtener estos diagramas de equilibrio y curvas residuales se desarrollaron programas en MATLAB resolviendo ecuaciones lineales y ecuaciones diferenciales mediante algún método numérico en MATLAB para identificar si las mezclas se pueden separar dentro de un tanque Flash. Por último se consideró una mezcla para separarla mediante destilación flash en serie, se resolvió la ecuación del tanque flash obteniéndose las composiciones en la fase líquida y fase vapor a la salida del tanque.

Palabras clave: lactato de etilo, diagramas de equilibrio, disolvente verde, contaminación ambiental, equilibrio físico

Introducción

El lactato de etilo es un solvente ambientalmente benigno, cuya efectividad se puede comparar con otros solventes derivados del petróleo. El mercado mundial de solventes, en volumen y en valor, crecería hasta 43.4 millones de dólares para el año 2018, a una tasa compuesta anual estimada de un 5 % entre el 2013 y el 2018. Casi todas las industrias de manufactura y procesamiento dependen del uso de los mismos, por lo que su producción, vida útil y desecho, trae consigo un alto impacto ambiental, pues estos son altamente tóxicos, así como y dañan principalmente la capa de ozono y los mantos acuíferos, razón por la cual el consumo de solventes verdes está siendo impulsado [1].

Los solventes verdes, como el lactato de etilo, son aquellos producidos a partir de recursos renovables y no son tóxicos ni agotan la capa de ozono. Los beneficios ambientales de estos solventes, e incluso los ahorros económicos de una eliminación menos costosa, los convierten en una alternativa atractiva [2]. El lactato de etilo, también conocido como éster etílico de ácido láctico, es un éster monobásico formado a partir de ácido láctico y etanol, comúnmente usado como solvente. Este compuesto se considera biodegradable y puede usarse como desengrasante enjuagable con agua [3]. Hay diversos procesos patentados para la producción de lactato de etilo;

en la mayoría de ellos, la reacción de esterificación entre etanol y ácido láctico se lleva a cabo hasta alcanzar el equilibrio químico y después el lactato de etilo se separa de la mezcla de reacción por destilación. Para superar la limitación de equilibrio químico, se aplica un exceso de etanol y se usa un ácido fuerte como catalizador, siendo el más común el ácido sulfúrico [4].

Objetivo general

- Analizar los diagramas de equilibrio Líquido-Vapor en la producción de Lactato de Etilo, obtenidos mediante programación en MATLAB, para la determinación de una alternativa de purificación del Lactato de Etilo.

Objetivos específicos

- Identificar las propiedades físicas del lactato de etilo, así como de los compuestos que intervienen en la reacción de producción del mismo para poder generar los diagramas correspondientes.
- Desarrollar un método numérico en MATLAB para poder encontrar el equilibrio físico de la mezcla producto de la reacción.
- Interpretar los diagramas de equilibrio para mezclas binarias, ternarias y cuaternarias para encontrar los puntos de equilibrio de las fases.
- Resolver la ecuación del tanque Flash para determinar las composiciones producto de la separación de los componentes.

Justificación

El desarrollo de este proyecto se basa en la importancia de los diagramas de equilibrio dentro del proceso de destilación. En el medio industrial, el análisis correcto del comportamiento de una torre de destilación es fundamental para que el proceso tenga una máxima eficiencia; de esta manera se recalca la importancia de contar con un método numérico para el cálculo de los diagramas de equilibrio líquido-vapor en la purificación del lactato de etilo. El desarrollo de estos diagramas se puede realizar por medio de programas especiales con los que únicamente cuentan las empresas dedicadas a este ámbito, por lo que si los estudiantes busca analizar estos diagramas para el posterior diseño del proceso de forma industrial, podrán utilizar los programas desarrollados y aplicarlos a cualquier mezcla o componente únicamente modificando los parámetros necesarios. Una consecuencia de este proyecto es desarrollar la habilidad de los alumnos en la interpretación de diagramas de equilibrio físico para su aplicación a situaciones industriales reales.

Alcances

A partir del desarrollo de programas en MATLAB, se pueden obtener diagramas de equilibrio Líquido-Vapor y con ellos, establecer una alternativa de purificación de lactato de etilo.

Limitaciones

Si se desea utilizar los programas para otro tipo de mezcla, una dificultad para obtener los diagramas en MATLAB es que se requiere de diversas constantes y tablas experimentales para cada tipo de compuesto, las cuales ciertas veces no se pueden encontrar en libros u otros recursos.

Marco teórico

El lactato de etilo es un éster monobásico formado a partir de ácido láctico y etanol (figura 1), principalmente usado como disolvente y es biodegradable.

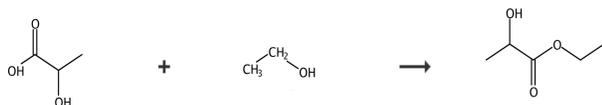


Figura 1. Reacción obtención lactato de etilo

Los cálculos en las columnas de destilación se basan en datos de equilibrio líquido-vapor. Dentro del equilibrio termodinámico, los componentes de una mezcla se distribuirán entre la fase líquida y la fase de vapor. En las mezclas binarias, los diagramas muestran la temperatura como función de las composiciones de la fase de vapor y la fase líquida, o también como, la composición de vapor en función de la composición del líquido, ambas a una presión constante.

En la tabla 1 se muestran las constantes de Antoine para el cálculo de las presiones de saturación de los compuestos puros.

Constantes de Antoine					
Compuesto	A	B	C	V (mol/cm ³)	Tb (K)
Ácido láctico	7.2471	1968.21	158.94	68.463	489
Etanol	7.1688	1552.6	222.42	58.68	351.443
Agua	7.0436	1636.91	224.92	18.01	373.15
Lactato de etilo	7.8269	2489.7	273.15	65.33	516.2

Tabla 1. Constantes de Antoine [4]

En la tabla 2 se presentan los parámetros de interacción binaria para el cálculo de los coeficientes de actividad mediante NRTL. LA= ácido láctico, E= etanol, W= agua y EL= lactato de etilo.

Compuestos (ij)	Aij	Aji	Bij	Bji	Cij	Cji
LA-E	0	0	-246.439	337.115	0.3	0.3
LA-W	0	0	-404.623	1326.35	0.3	0.3
LA-EL	1.30049	0.0297229	-833.789	-78.2212	0.3	0.3
E-W	-0.8009	3.4578	246.18	-586.081	0.3	0.3
E-EL	0.637835	-1.18142	372.218	25.5033	0.3	0.3
W-EL	2.82483	-0.195688	719.093	-274.093	0.3	0.3

Tabla 2. Parámetros de interacción binaria [4]

El proceso de destilación continuo más simple es el proceso de evaporación instantánea, conocido como destilación en tanque flash. Esta ocurre cuando un líquido saturado, al entrar al tanque, produce de forma instantánea líquido y vapor en equilibrio. Así, la temperatura y presión dentro del tanque deben ser tales que se consigan estas dos fases. Para su operación es necesario analizar teoría de mezclas [5].

Una mezcla binaria es aquella formada por la mezcla de dos líquidos totalmente miscibles entre sí, por lo que se pueden obtener dos fases binarias (líquido y vapor) en equilibrio. Una mezcla ternaria está formada por tres diferentes compuestos, se debe tomar en cuenta su solubilidad, polaridad, constante de acidez y basicidad. Las mezclas

cuaternarias son aquellas compuestas por cuatro compuestos. Los azeótropos son mezclas de dos o más componentes, cuyas proporciones del vapor producido por la evaporación parcial y el líquido cuentan con la misma composición. Cuando en una mezcla se encuentra el punto azeotrópico, dicha mezcla no puede ser destilada o separada en sus componentes. Una mezcla azeotrópica, es un líquido de dos o más componentes que posee un único punto de ebullición constante y fijo, que al pasar al estado vapor se comporta como un compuesto puro, como si fuera un solo componente. [6]

Los diagramas de fase ternarios, tienen 4 variables: presión, temperatura y dos concentraciones. La existencia de un campo monofásico es lo que define el tipo de diagrama para representar un sistema ternario. Al requerirse 3 variables para expresar el equilibrio heterogéneo de un sistema ternario, la representación gráfica debe ser tridimensional [5].

Metodología

El lactato de etilo se obtiene a partir de la reacción entre etanol y ácido láctico, y el único subproducto de la reacción es el agua. Estos cuatro compuestos pueden presentarse en mezclas dispuestas de diferente forma, así como el proceso de separación entre ellos, cambiará dependiendo de la composición de la misma. Para proponer una alternativa de separación de la mezcla, se desarrollaron cuatro programas en el software MATLAB con los que se pudieron obtener los diagramas de equilibrio físico. Estos fueron para mezclas binarias, mezclas ternarias, mapas de curvas residuales y solución de ecuación del tanque flash. De cada uno de estos se obtuvieron datos y diagramas que en conjunto se utilizaron para solucionar la ecuación final.

Se empleó la ecuación de Antoine (ecuación 1) para el cálculo de la presión de saturación y el NRTL (Non Random Two Liquid Model) como modelo para el cálculo del coeficiente de actividad.

$$\ln P^s = A - \frac{B}{T + C} \quad \text{Ecuación 1. Ecuación de Antoine, en donde } P^s \text{ es presión de saturación, } A, B, C \text{ son las constantes de Antoine para cada compuesto y } T \text{ es temperatura.}$$

Los diagramas de equilibrio obtenidos en MATLAB, se basan en el cálculo de la temperatura de burbuja. Se consideraron las mezclas binarias: lactato de etilo-agua, lactato de etilo-etanol y lactato de etilo ácido láctico. Posteriormente se hizo el programa para generar el diagrama de equilibrio para mezclas ternarias, donde se obtuvieron las concentraciones que la fase de vapor tendría con respecto a una concentración inicial en fase líquida de cada componente. Al obtener las concentraciones en la fase de vapor, se hizo el diagrama triangular de las concentraciones tanto en fase líquida como en fase de vapor y se unió cada muestra en sus respectivas fases.

Finalmente, se elaboraron los mapas de curvas residuales tanto para mezclas ternarias como cuaternarias [7]. A partir de los datos obtenidos se propuso una secuencia de destilación mediante cuatro tanques flash en serie.

Para realizar los tres gráficos se usó el software de MATLAB, en el que se desarrolló el algoritmo correspondiente para que resultaran las curvas de acuerdo a composiciones iteradas a una temperatura para cada composición.

Resultados y discusión

Para mezcla binaria

En la figura 2 y la figura 3, se puede observar la mezcla binaria etanol-lactato de etilo, y ácido láctico-lactato de etilo respectivamente. En ambos diagramas es notable que las mezclas no presentan ningún azeótropo. Por lo tanto, es posible obtener los componentes puros a través de un proceso de destilación simple.

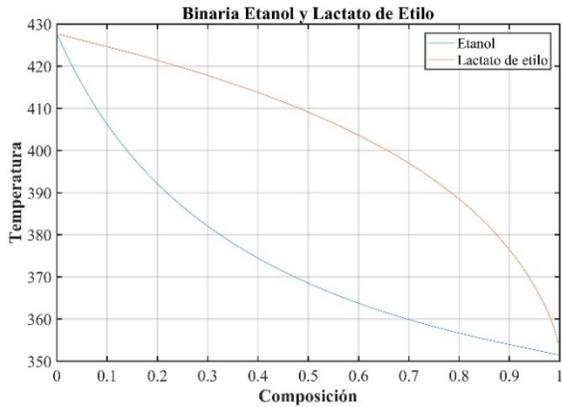


Figura 2. Diagrama de equilibrio físico para mezcla binaria E-EL.

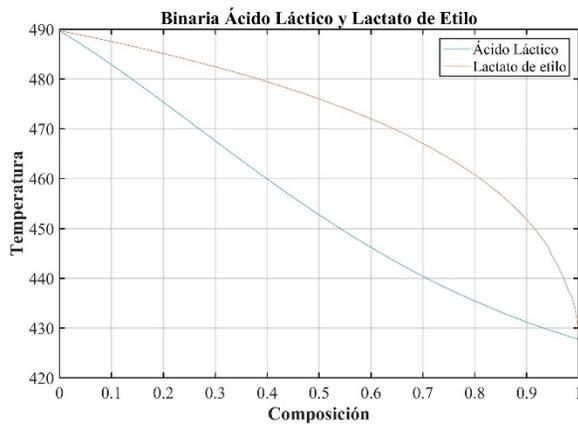


Figura 3. Diagrama de equilibrio físico para mezcla binaria LA-EL.

En el gráfico de mezcla entre lactato de etilo y agua (figura 4), el diagrama tiene un resultado similar. Para realizar los tres gráficos se usó el software de MATLAB, en el que se desarrolló el algoritmo correspondiente para que resultaran las curvas de acuerdo a composiciones iteradas a una temperatura para cada composición.

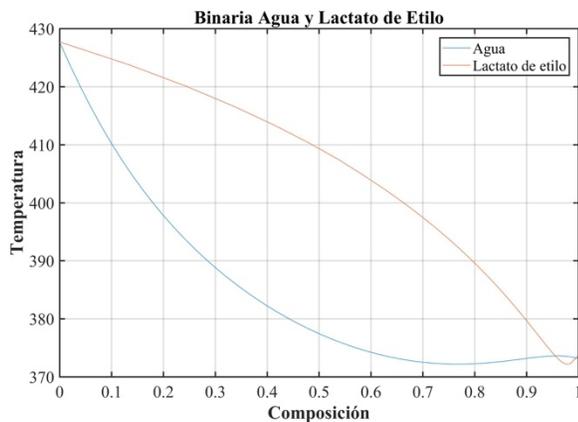


Figura 4. Diagrama de equilibrio físico para mezcla binaria W-EL.

Para una mezcla ternaria

Para la mezcla entre tres componentes, fue necesario calcular en MATLAB, las composiciones en la fase líquida y en fase de vapor

para cada uno de ellos (ver tabla 3) y de esta manera se hizo el diagrama para una mezcla ternaria en distintas fases. Como puede observarse en la Figura 5, la interpretación sobre el comportamiento durante un proceso de equilibrio físico de la mezcla ternaria a partir de su diagrama de equilibrio no es trivial. Se ha encontrado que una forma de interpretar este comportamiento es mediante un mapa de curvas residuales.

Muestra	Composición (1)		Composición (2)		Composición (3)	
	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor
1	0.5	0.9902	0.3	0.004	0.2	0.0104
2	0.4	0.9776	0.3	0.007	0.3	0.0228
3	0.2	0.9178	0.4	0.003	0.4	0.0799
4	0.4	0.9699	0.2	0.004	0.4	0.0306
5	0.5	0.9791	0.1	0.000	0.4	0.0215
6	0.1	0.8120	0.5	0.013	0.4	0.1755

Tabla 3. Puntos de equilibrio líquido-vapor

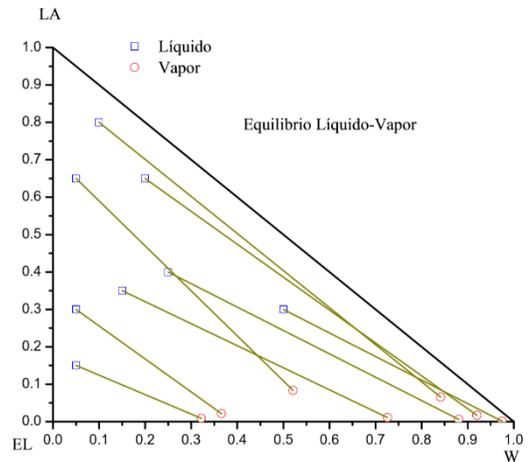


Figura 5. Diagrama de equilibrio físico para una mezcla ternaria, lactato de etilo-agua-ácido láctico

Los mapas de curvas residuales para la mezclas ternarias del proyecto se muestran en las figuras 6, 7 y 8.

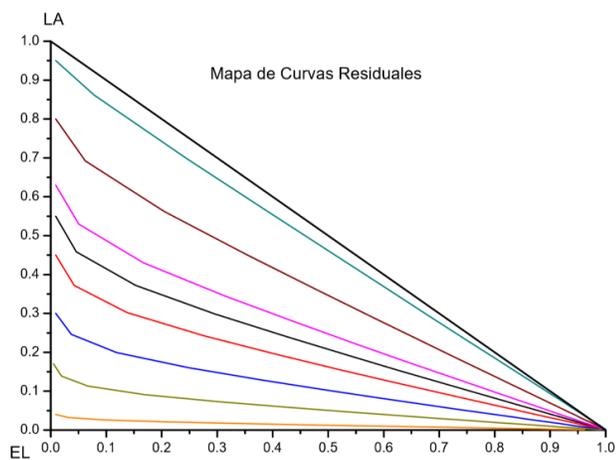


Figura 6. Mapa de curvas residuales para la Mezcla ternaria E-LA-EL.

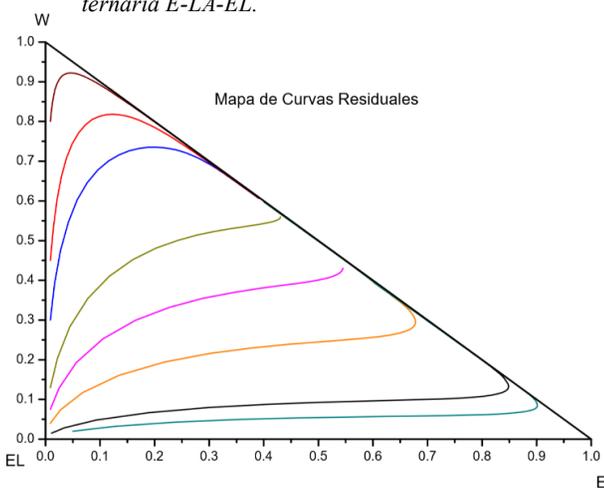


Figura 7. Mapa de curvas residuales para la Mezcla ternaria E-W-EL

En las Figuras 6 y 8 no se aprecian la presencia de azeotropos, por lo que, en principio es factible la obtención de los compuesto puros. En la Figura 7 podemos apreciar un azeotropo binario (E-W), pero es viable la obtención de lactato de etilo (EL) puro

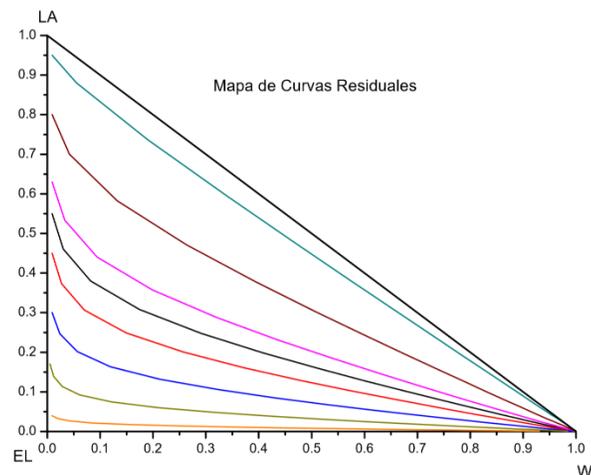


Figura 8. Mapa de curvas residuales para la Mezcla ternaria W-LA-EL.

Analisis para una mezcla cuaternaria en tanque flash

En la Tabla 4 se muestran los datos correspondientes a las corrientes del primer tanque flash (1 atm y 380 K). La alimentación se tomo considerando que la reacción está limitada por el equilibrio químico, así, esta sería la corriente de salida del reactor.

Composiciones en tanque flash		
Alimentación	Fase líquida	Fase vapor
0.3598	0.1874	0.5256
0.3732	0.328	0.4167
0.0894	0.181	0.0012
0.1776	0.3035	0.0564

Tabla 4. Fracciones molares de las corrientes del primer tanque flash

Como puede observarse en la corriente en fase vapor la fracción molar del EL es muy pequeña, por lo que se considera que la pérdida de EL es despreciable y solo nos centraremos en la corriente en la fase líquida. Esta corriente se alimenta a un segundo tanque flash (1 atm y 396 K), donde, nuevamente la pérdida de EL en la fase vapor es despreciable. En la Figura 8 podemos ver la secuencia de los tanques flash en serie propuesta para la separación del EL. Como para el tercer tanque flash (1 atm y 403 K) la fracción molar del E es muy pequeña, se puede considerar a la mezcla resultante como una mezcla ternaria (W-LA-EL). Si a esta mezcla ternaria se le somete a un proceso de destilación, podríamos obtener, por un lado W (destilado) y por el otro una mezcla de LA-EL (fondos) de acuerdo a la Figura 7. Finalmente, la mezcla de LA-EL se puede separar en sus componentes puros, como se muestra en la Figura 3.

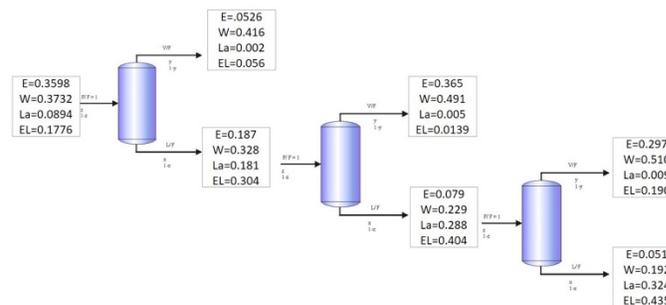


Figura 9. Diagrama de tanques flash para la separación de EL.

El software MATLAB fue una herramienta de gran utilidad para la obtención de los diagramas de equilibrio líquido-vapor, así como los mapas de curvas residuales ya que sin el programa tomaría mucho tiempo hacer los cálculos de los modelos que describen estos procesos.

El empleo de métodos numéricos fue clave para resolver los problemas matemáticos que plantean los modelos que fueron utilizados para obtener los diagramas de equilibrio.

Conclusiones

Se investigaron las propiedades necesarias de los compuestos involucrados en la reacción de obtención de lactato de etilo, y posteriormente estas fueron usadas para poder desarrollar un método numérico en MATLAB, donde se logró encontrar el equilibrio físico de la mezcla producto de dicha reacción. Fue posible interpretarlos tanto para mezclas binarias, ternarias y cuaternarias, donde se

encontraron los puntos de equilibrio en las fases. Debido a la presencia de un azeótropo en la mezcla de agua y lactato de etilo es imposible obtener un componente completamente puro.

Con la obtención de los diagramas (equilibrio físico y curvas residuales) fue posible resolver la ecuación del tanque Flash para determinar las composiciones producto de la separación y determinar una alternativa del proceso de separación para purificar la mezcla obtenida de la reacción y obtener de forma pura lactato de etilo. Se encontró que se necesitan tres tanques flash para obtener lo más eficientemente posible lactato de etilo en una mezcla con agua, etanol y ácido láctico.

Recomendaciones

- Es ideal tener conocimientos básicos en MATLAB para poder desarrollar los algoritmos necesarios.
- Se puede desarrollar un único programa que genere mezclas binarias, ternarias y cuaternarias, solamente cambiando los parámetros en el programa.

Referencias

1. INPRA Latina. [en línea] 2014. [Citado: 22 de abril de 2018] *Actualidad del mercado de solventes*. Revista y Portal para las Industrias de Pinturas y Recubrimientos. <http://www.inpralatina.com/201402182968/noticias/empresas/actualidad-del-mercado-de-solventes.html>
2. Jones, J., Pham, T., Smart, K., Splinter, D., and Steel, M. [en línea] 2003. *Ethyl Lactate Production*. Capstone Design Project-University of Oklahoma - Spring 2003. [Citado: 22 de abril de 2018]. <http://www.ou.edu/class/che-design/a-design/projects-2003/ETHYL%20LACTATE%20PRODUCTION-SUMMARY.pdf>
3. National Center for Biotechnology Information. [en línea] 2018. *Ethyl Lactate*. PubChem Compound Database; CID=7344, [Citado: 22 de abril de 2018] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7344>
4. Pereira, C., Silva, V. and Rodrigues, [2011] *A. Ethyl lactate as a solvent: Properties, applications and production processes – a review*. *Green Chem.*, 2011, 13, 2658–2671. Journal The Royal Society of Chemistry. DOI: 10.1039/c1gc155223. [Citado: 22 de abril de 2018]
5. Castillo C. [en línea] 2012. *Diagramas de fase para dos y tres componentes*. Facultad de ciencias y matemáticas, Universidad de Chile [Citado: 22 de abril de 2018] <https://chirinossilvaroger.files.wordpress.com/2012/05/diagrama-de-fases-para-dos-o-tres-componentes.pdf>
6. Moreno, A. [en línea] 2016. *Equilibrio de fases en sistemas multicomponentes*. UNAM, [Citado: 22 de abril de 2018] http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/CLASE07-11_19484.pdf
7. Fien, G. and Liu, Y. [1994] *Heuristic synthesis and shortcut design of separation processes using residue curve maps: a review*. Department of Chemical Engineering. Virginia Polytechnic Institute and State University. *Ind. Eng. Chem Res.* 1994, 33, 2505-2522. American Chemical Society.