

DISEÑO DE REACTOR DE BUCLE PARA EL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE ALQUILAMINAS

LOOP REACTOR DESIGN FOR ALKYLAMINE RECOVERY PROCESS

José Zavala Jiménez

Tecnológico Nacional de México / IT de Celaya, México
m2103041@itcelaya.edu.mx

José Francisco Louvier Hernández

Tecnológico Nacional de México / IT de Celaya, México
francisco.louvier@itcelaya.edu.mx

Mario Calderón Ramírez

Tecnológico Nacional de México / IT de Celaya, México
mario.calderon@itcelaya.edu.mx

Juan Carlos Taxilaga Pérez

Centro de Desarrollo Tecnológico Idesa SA de CV, México
jtaxilaga@idesa.com.mx

Recepción: 8/febrero/2023

Aceptación: 17/marzo/2023

Resumen

Los procesos de fundición de la industria automotriz utilizan los compuestos químicos llamados alquilaminas para producir partes metálicas. Estos compuestos volátiles al no reaccionar se recuperan en reactores de tanque agitado que no son adecuados si se utilizan otras materias primas como agentes liberadores. El objetivo del presente trabajo es proponer un diseño de reactor para optimizar y hacer el proceso de recuperación sustentable, viable y factible que ayude a disminuir los efectos de contaminación provocados por el proceso actual. Los reactores de bucle llevan a cabo procesos de optimización de reacción en menor tiempo y costo; donde los reactivos alimentados al proceso se mezclan mediante la recirculación forzada hasta lograr una suspensión final. Se diseñó y probó un reactor prototipo de bucle a escala 1:800 para considerarlo en un proceso de recuperación de alquilaminas fabricado en acero inoxidable, capaz de soportar compuestos corrosivos y ácidos. El análisis térmico del reactor considera una temperatura de 130 °C y una presión

de 3 kg/cm²; se acopló un análisis mecánico por elemento finito del software ANSYS y se estableció un diseño de boquilla de ¼ de pulgada debido a que la disolución que recircula no presenta partículas sólidas. También se incluyó la selección de una bomba de recirculación forzada. Los resultados obtenidos de las simulaciones y los experimentos muestran la posibilidad de aplicación a nivel piloto para cumplir los requisitos del cliente.

Palabras clave: reactor bucle, optimización, alquilaminas.

Abstract

Casting processes in the automotive industry use chemical compounds called alkylamines to produce metal parts. These volatile compounds if unreacted are recovered in stirred tank reactors, which are not suitable if other raw materials are used as release agents. The objective of this work is to propose a reactor design to optimize and make the recovery process sustainable, viable and feasible to help reduce the pollution effects caused by the current process. Loop reactors conduct reaction optimization processes in less time and cost; where the reactants fed to the process are mixed by forced recirculation until a final suspension is achieved. A 1:800 scale prototype loop reactor was designed and tested for consideration in an alkylamine recovery process made of stainless steel, capable of withstanding corrosive compounds and acids. The thermal analysis of the reactor considers a temperature of 130 °C and a pressure of 3 kg/cm²; a finite element mechanical analysis of ANSYS software was coupled and a ¼ inch nozzle design was established due to the fact that the recirculating solution does not present solid particles. The selection of a forced recirculation pump was also included. The results obtained from the simulations and experiments show the possibility of application at pilot level to meet the customer's requirements.

Keywords: loop reactor, alkylamines, optimization.

1. Introducción

En la industria automotriz se utilizan aminas terciarias¹ en los procesos de fundición para elaborar los moldes de arena. Estas aminas se recuperan al finalizar

la vida del molde mediante torres de absorción y se obtiene un producto diluido de sulfato de amina, el cual se neutraliza con un álcali para liberar las aminas (que pueden ser reutilizadas en los mismos procesos) con la generación de un subproducto de sulfato de sodio. El sulfato de sodio se debe disponer como un residuo de manejo especial con los costos asociados. Nuestra propuesta es utilizar amoniaco en lugar de un álcali para liberar la amina y generar un subproducto comercializable: sulfato de amonio. Sin embargo, no existe una tecnología para recuperar aminas terciarias con amoniaco. En la actualidad, los reactores de bucle, también conocidos como *loop reactor*, se aplican en procesos de optimización de reacción para aminación, alquilación, síntesis de nitrilos, carbonilación, oxidación, hidrogenación, alcoxilación, entre otros. Donde las principales aplicaciones pueden ser en: química fina, farmacéutica, petroquímica, productos agroquímicos y productos químicos especiales, etc. La manera de operar es a través de la recirculación forzada de los productos que intervienen en la reacción. Estos reactores están conformados por cinco componentes principales, los cuales son: un sistema de intercambio de calor, una bomba de recirculación, una boquilla, un filtro y un tanque de capacidad específica. La figura 1 muestra el diseño de un reactor de bucle donde se indican la entrada, ya sea de la materia prima o la recirculación del producto y de una salida del proceso, la cual puede ser un residuo subproducto generado durante el proceso.

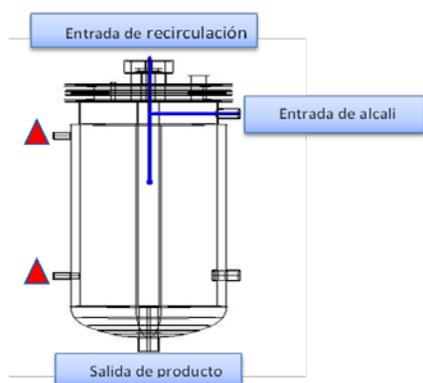


Figura 1 Diseño de reactor de bucle.

¹ Las aminas son compuestos orgánicos definidos como moléculas derivadas del amoniaco en la que al menos uno de los átomos de hidrógeno ha sido sustituido por un grupo alquilo, arilo o grupo heterocíclico.

Los materiales con los que se fabrican pueden ser polietileno, acero inoxidable y otros; esto depende de las características de los reactivos o materiales que serán utilizados en el proceso. La boquilla o bucle permite que la mezcla de reacción se distribuya dentro del reactor y que la reacción ocurra de manera más eficiente. La bomba permite la recirculación tanto de la fase líquida como de la sólida y debe ser capaz de recircular entre 10 y 30 % de sólidos disueltos. El intercambiador de calor permite mejorar la reacción y evaporar los productos más volátiles donde el filtro retiene los componentes sólidos permitiendo el paso de los productos más volátiles. Por algunos antecedentes de pruebas industriales realizadas se sabe que los reactores de tanque agitado no son los adecuados para los procesos de liberación de aminas terciarias utilizando amoníaco porque no se logra liberar totalmente la amina presente en el sulfato de amina. Por tanto, el objetivo de este proyecto es diseñar un reactor de bucle para mejorar el rendimiento de liberación de aminas terciarias (llamadas alquilaminas) respecto a los procesos actuales y sustituir el reactor de tanque agitado por un reactor de bucle. Para ello, realizaremos una simulación de algunas condiciones de operación y análisis de esfuerzos del material de construcción del reactor.

Estado de la técnica

La investigación del estado del arte partió de la búsqueda en bases de datos de artículos académicos y patentes relacionadas con sistemas de recuperación de alquilaminas a base de álcalis o bases como Spacenet, Patentscope, Lens y Web of Science. Como resultado de esta investigación, no se encontraron artículos académicos publicados en los últimos cinco años que estén enfocados a la aplicación de un *loop reactor* para la recuperación de alquilaminas, mientras que las patentes relacionadas con estos procesos son pocas.

Algunos procesos químicos producen flujos de residuos de proceso que comprenden ácido sulfúrico y agua, alquilaminas y en menor proporción otros componentes de resinas y metales pesados. Las aminas terciarias orgánicas son comercialmente valiosas y, en consecuencia, es deseable recuperarlas del ácido sulfúrico y los otros componentes. Además, el ácido sulfúrico residual puede

convertirse en sulfato de amonio, que puede utilizarse, por ejemplo, en la industria de los fertilizantes.

En la patente EP2560919B1 registrada en la unión europea [1], refiere un proceso que comprende el paso de ácido sulfúrico y al menos una amina terciaria. El proceso comprende además una etapa donde se pone en contacto la corriente de proceso con amoníaco en condiciones efectivas para formar una corriente de residuos y una corriente de producto. La corriente residual comprende agua, amina terciaria y amoníaco; y la corriente de producto comprende una primera cantidad de sal de amonio. El proceso comprende además la etapa de derivar de la corriente de residuos con una corriente de gas de salida que comprende una cantidad preliminar de amoníaco y disolvente. En otra realización, la invención se refiere a un proceso para tratar una corriente de gas procedente de un proceso de producción de acesulfamo de potasio. El proceso comprende además la etapa de tratar la corriente de gas de salida con un ácido en una columna para formar una corriente de residuo de sal de amonio.

En la invención MX2013001551 [2] se menciona un proceso de recuperación de aminas terciarias alifáticas (dimetiletilamina, trietilamina, dimetilisopropilamina, dimetilpropilamina, etc.) a partir de soluciones ácidas de sulfato de amina, provenientes de la industria de la fundición, usando para ello hidróxido de sodio. Posterior a esto se realizan procesos de destilación para purificarlas y obtener la especificación que la industria automotriz requiere; el equipo de destilación tiene acoplado un sistema de lavado de gases con una solución diluida de ácido sulfúrico para evitar que las aminas escapen al medio ambiente; esta solución ácida se vuelve a incorporar al sistema de destilación para recuperar nuevamente la amina. La patente de Estados Unidos de América US 20130096350 [3], menciona un método para recuperar aminas orgánicas terciarias a partir de un residuo de ácido sulfúrico en la cual utiliza diferentes etapas de reacción y separación de los reactivos del proceso donde no especifica el tipo de material ni reactor utilizado durante todo el proceso. En la patente número WO2008025758 registrada en los Estados Unidos de América [4], se aborda un proceso para la fabricación de ácido monocloroacético sustancialmente puro a partir de una mezcla de ácido cloroacético líquido que

comprende ácido monocloroacético y ácido dicloroacético; donde el reactor de bucle consta de un sistema de recirculación de gas y líquido a través de una boquilla de mezcla eyectora. Es un proceso en el que el hidrógeno que no reacciona es devuelto al sistema a través de su recirculación. Refiere que el gas producido de HCl se absorbe en una columna de absorción como subproducto. Además, menciona que el hidrógeno va en exceso con respecto al ácido dicloroacético para producir ácido monocloroacético. La US4472246 de Estados Unidos de América [5] refiere un proceso para recuperar una amina prácticamente libre de agua a partir de una sal de ácido amónico, el cual comprende una combinación única de etapas de destilación con un reactor que no especifica si es por agitación.

La búsqueda del estado del arte demostró que los desarrollos están enfocados a sistemas de destilación tradicionales donde se emplean diversas columnas de destilación para optimizar los procesos; lo cual representa procesos poco viables y factibles para el proceso de recuperación de alquilaminas con amoníaco. No se encontró algún sistema de reacción similar al presentado en este proyecto tomando como base el diseño de reactor de bucle. Por otro lado, las investigaciones e invenciones relacionadas con diseños de *loop reactor* son escasas y ninguna ha estado enfocada a procesos de neutralización para alquilaminas; por tanto, el objetivo de este proyecto es diseñar un *loop reactor* para minimizar los costos de producción y disminuir los tiempos de reacción, así como utilizar menor cantidad de energía y aprovechar el residuo o subproducto generado de la reacción para hacer un proceso viable y factible.

2. Métodos

En los siguientes puntos se presentan algunas de las consideraciones teóricas contempladas para el diseño mecánico del reactor de bucle en el proceso de liberación de aminas terciarias de bajo punto de ebullición.

- Realizar una investigación del estado del arte relacionada con el tema de estudio.
- Revisar la información técnica de diseños de reactor de bucle
- Determinar las dimensiones del diseño

- Realizar simulaciones del diseño del reactor por ANSYS
- Validar físicamente el diseño en planta piloto.

Revisión de la información técnica del diseño del reactor

La información técnica del *loop reactor* revisada consistió en:

- Flujo total de calor
- Revisión del estado de la técnica sobre diseños de reactor de bucle
- Selección del material del diseño
- Selección del flujo total de mezclado en el reactor

Dimensiones del diseño a nivel piloto

Se estableció un diseño del tanque a nivel piloto con una capacidad máxima de 12 litros; además de seleccionar el diámetro interno de la boquilla de $\frac{1}{4}$ de pulgada, esto debido a que la disolución que recircula por el sistema no presenta partículas sólidas que puedan obstruir el flujo en el reactor. También se incluye la selección de la bomba de recirculación forzada y las dimensiones del diseño, las cuales se han determinado en una escala de 1:800.

Simulaciones

En la elaboración del reactor se han empleado algunas herramientas informáticas, como un programa de CAD (diseño asistido por computadora) para generar la geometría de prototipo como lo es AUTOCAD versión 2023.

Validación física del diseño

Se establecieron las dimensiones del diseño en base a un prototipo (tanque) ya diseñado en acero inoxidable cédula 40. Este nuevo diseño considera un proceso completo a nivel piloto para la recuperación de alquilaminas utilizando una base o álcali, para realizar pruebas experimentales en la empresa mexicana llamada Desarrollo Tecnológico Idesa (CDTI); la cual es u pertenece a grupo idesa, un grupo empresarial de capital privado dedicado principalmente al segmento de la petroquímica.

3. Resultados

Se realizaron pruebas de flujo con agua corriente con una bomba previamente seleccionada (bomba peristáltica y amortiguador de pulsos). En la tabla 1 se presentan los resultados donde se observa un flujo aproximado de 200 litros por hora en un reactor a una presión de 1.5 kg/cm² generada con aire industrial para alcanzar un delta de presión aproximado de 0.4 kg/cm².

Tabla 1 Resultados de flujo de bomba.

Presión de aire suministrado a la bomba en kg/cm ²	Flujo en litros de agua destilada por hora	Presión reactor alterno experimental kg/cm ²	Delta de presión en un reactor cerrado (alternativo) en kg/cm ²
4.0	193	1.5	0.45
4.5	202	1.5	0.40

Simulaciones

En la elaboración del reactor se han empleado algunas herramientas informáticas, como el programa de CAD (diseño asistido por computadora) para generar la geometría de prototipo y el paquete de software ANSYS para establecer algunas condiciones de frontera con dos materiales (acero estructural y acero inoxidable) con una presión (294,199.5 Pa) y temperatura de 130 °C.

Modelado del reactor

En la figura 2 se observa la geometría del reactor la cual consta básicamente de un recipiente metálico en acero inoxidable y una boquilla.

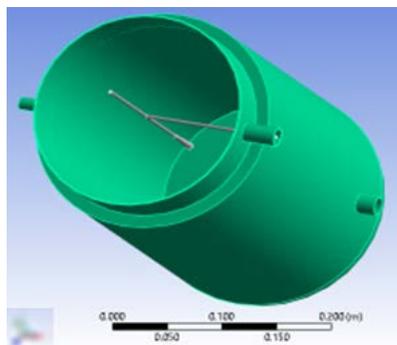


Figura 2 Geometría del reactor.

Para el análisis del diseño del reactor se utilizó el software CAD y se obtuvo el mallado; el cual fue seleccionado por default de acuerdo con el programa utilizado. Los resultados de la simulación en la deformación en el acero estructural y acero inoxidable se observan en figura 3. Se observa que la deformación es mayor en el fondo del reactor tanto para A como para B posiblemente debido a que en esa zona es menor el soporte que se tiene. El resultado indica que la parte de la boquilla no sufre deformación para ambos metales al agregar las condiciones de frontera de 130 °C y una presión de 294 kPa en la parte interna del reactor; además en magnitud A presenta una deformación ligeramente menor que en B, esto significa que A es ligeramente más estable que B.

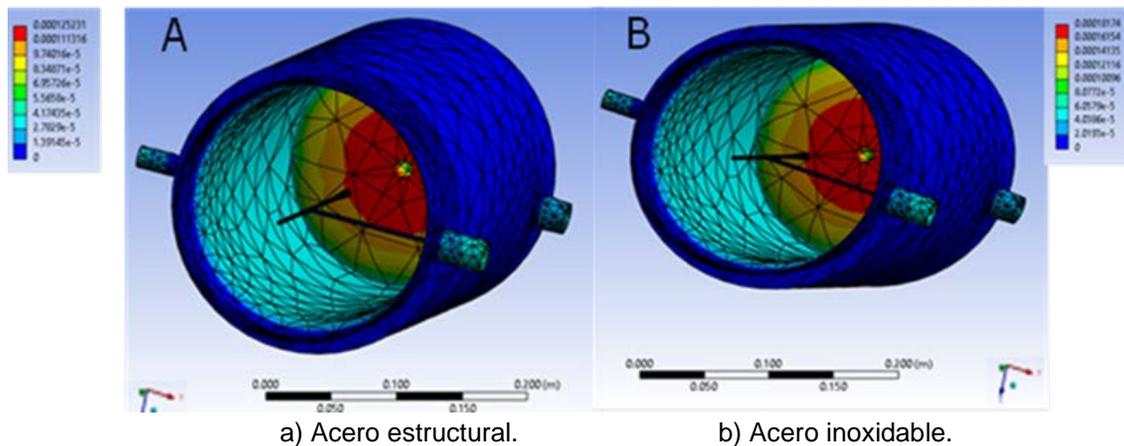


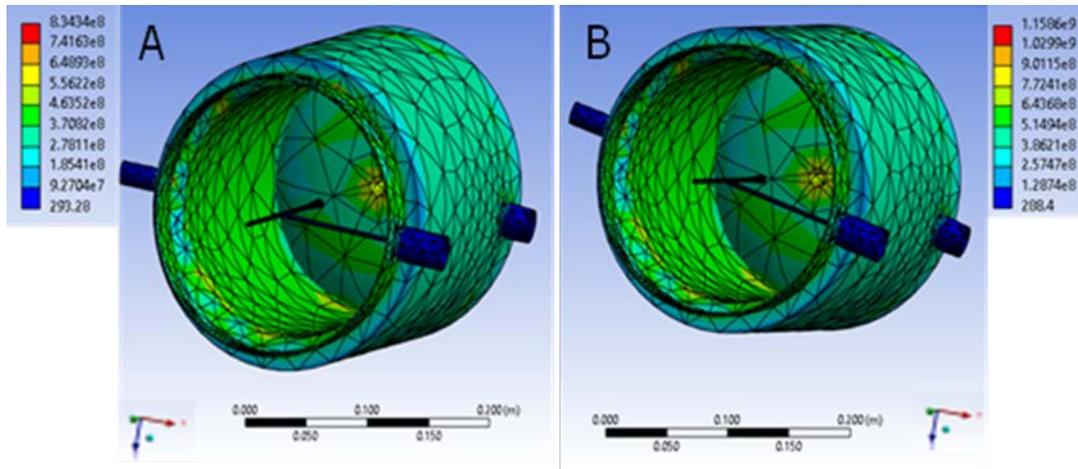
Figura 3 Deformación del material durante la simulación a 130 °C y 294 kPa.

La resistencia y durabilidad del material se interpreta bajo la propiedad del equivalente de estrés del material acero estructural y acero inoxidable. En figura 4 se observa que la tensión es muy baja en la parte de la boquilla. Pero en la escala, el material acero estructural tiene un efecto de mayor tensión, esto significa que existe una mayor fuerza de tensión en material de acero inoxidable, posiblemente generado por el tipo de material usado.

4. Discusión

La revisión del estado del arte mostró que en la actualidad los diseños de reactores de bucle son escasos y cambian de acuerdo con el proceso utilizado. Los reactores

de bucle permiten la recirculación forzada a través de bombas adecuadas para optimar el proceso de reacción.



a) Acero estructural.

b) Acero inoxidable.

Figura 4 Estrés equivalente del material en la simulación a 130 °C y 294 kPa.

También se observó que las patentes relacionadas con *loop reactors* son escasas y que se enfocan a procesos de hidrogenación lo que permite utilizar una fase sólida (catalizador) y una fase líquida (reactivos y productos) lo que hace más factible su separación. Por otro lado, las innovaciones en este tipo de diseños no se han visualizado para este segmento de proceso por lo cual puede ser un gran avance en la tecnología el contar con este sistema para el proceso de recuperación de alquilaminas a base de álcalis o bases como agente liberador o neutralizador. En base al diseño en CAD se logró obtener un prototipo a nivel piloto y establecer los materiales más adecuados a utilizar en estos procesos mediante el software ANSYS; por lo tanto, el loop reactor diseñado puede ser aplicado para el proceso de recuperación de alquilaminas teniendo como base la información técnica que se encontro en el estado del arte de este proyecto. Si bien los resultados indican que pudieran utilizarse tanto el acero estructural como el acero inoxidable, lo más recomendable es utilizar este último debido a la matriz utilizada en este tipo de procesos. La estabilidad del material esta en función de los compuestos químicos a utilizar por lo que en este reporte no se detalla por temas de confidencialidad. El uso de reactores de bucle para esta aplicación puede ser una nueva tecnología a

implementar para estos sistemas de recuperación de aminas debido a que puede ser un proceso sustentable al generar como subproducto un fertilizante en lugar de un compuesto inorgánico como lo es el sulfato de sodio. Adicional a esto la reacción de neutralización puede llevarse a cabo en la parte de la boquilla por lo que no es necesario un sistema de agitación. Finalmente, se concluye que este diseño puede ser implementado en un proceso a nivel piloto para la recuperación de alquilaminas como son: dimetilpropilamina, dimetiletilamina, dimetilisopropilamina y dimetiletilmina.

5. Bibliografía y referencias

- [1] Brietzke S., Groer P., Mollenkopf C., Bayer M. (2015) *Process for producing ammonium salts*. EP2560919B1. <https://worldwide.espacenet.com/patent/search?q=pn%3DEP2560919B1>.
- [2] Melgarejo G. B. (2013). Producción de aminas terciarias a partir de soluciones acuosas acidas de sulfato de amina. MX2013001551. https://patentscope.wipo.int/search/es/detail.jsf?docId=MX130559016&_cid=P22LZRFU-94521-1.
- [3] Brietzke S., Groer P., Mollenkopf C. (2013) *Method to recover organic tertiary amines from waste sulfuric acid*. US20130096350. https://patentscope.wipo.int/search/es/detail.jsf?docId=US77125280&_cid=P12-LF6B2X-76170-1.
- [4] Stoenescu T. R., Kettenbach G. (2008). Manufacture of substantially pure monochloroacetic acid. WO2008025758. https://patentscope.wipo.int/search/es/detail.jsf?docId=WO2008025758&_cid=P22L9ZPY6-69471-1.
- [5] Stamerjohn D. M., Norton R. V., Sturtz G. P. (1984). *Process for recovery of amine from spend acid stripping liquor*. https://patentscope.wipo.int/search/es/detail.jsf?docId=US37416132&_cid=P11-LF75TQ-45350-1.