

Maira Alejandra Maquirriain, Martín Sebastián Gross*.

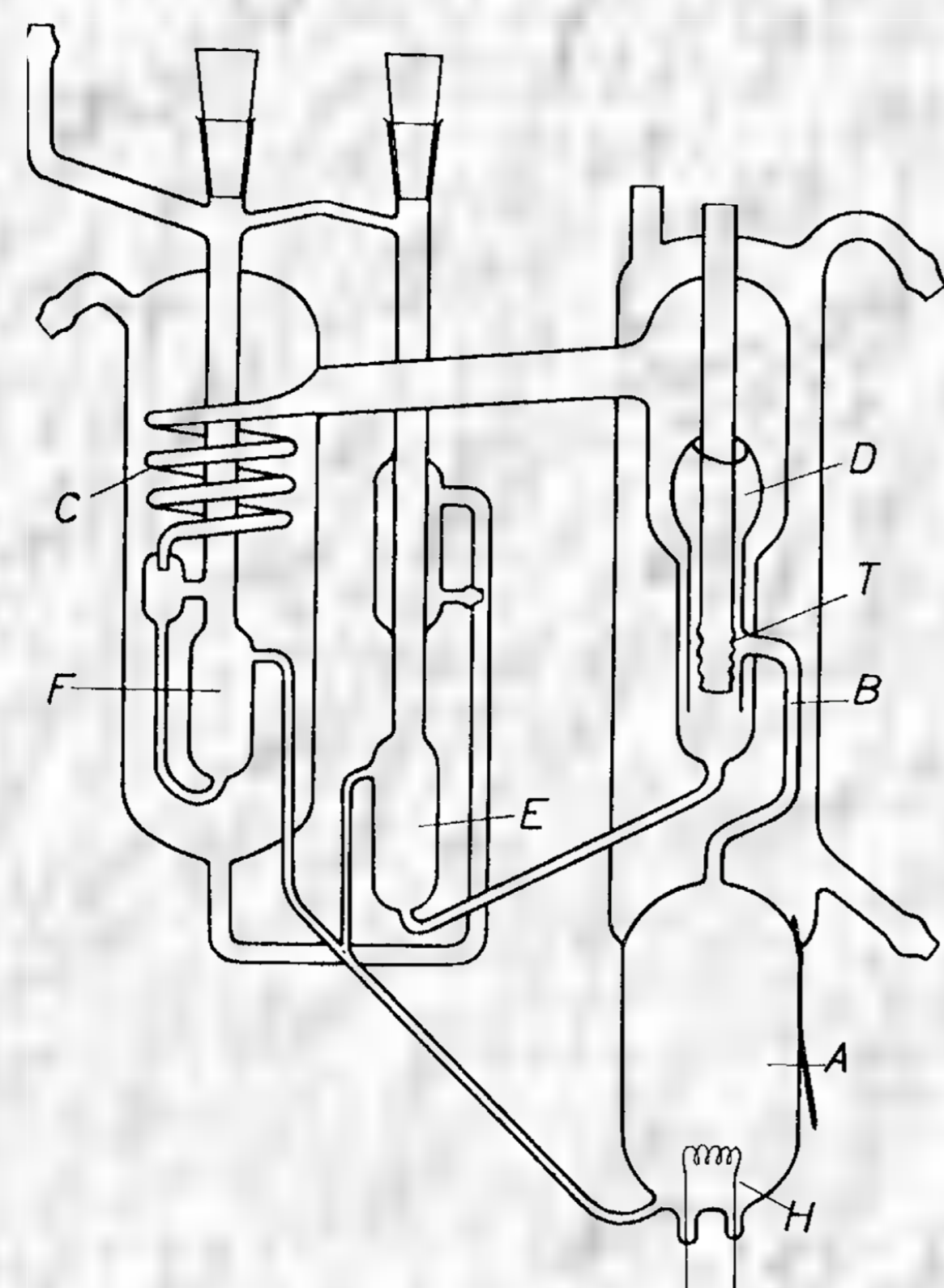
Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química,
 Santiago del Estero 2654, S3000AOJ, Santa Fe, Argentina.

* mgross@fiq.unl.edu.ar

Introducción

Para el diseño de equipos tales como condensadores o columnas de destilación es necesario contar con correlaciones termodinámicas que describan el equilibrio líquido-vapor de manera adecuada. El uso de los modelos termodinámicos normalmente genera un grado de incertidumbre, siendo este mayor cuanto más alejado de la idealidad se encuentra el sistema con el cual se trabaja. Las metodologías actuales para el diseño o simulación de diferentes equipos involucran el manejo de diferentes softwares comerciales, por lo que en este trabajo se muestra en primer lugar distintas alternativas para estimar los parámetros termodinámicos para modelar el equilibrio y luego su efecto sobre la toma de decisiones al momento de diseñar un proceso de purificación mediante destilación.

Experimental



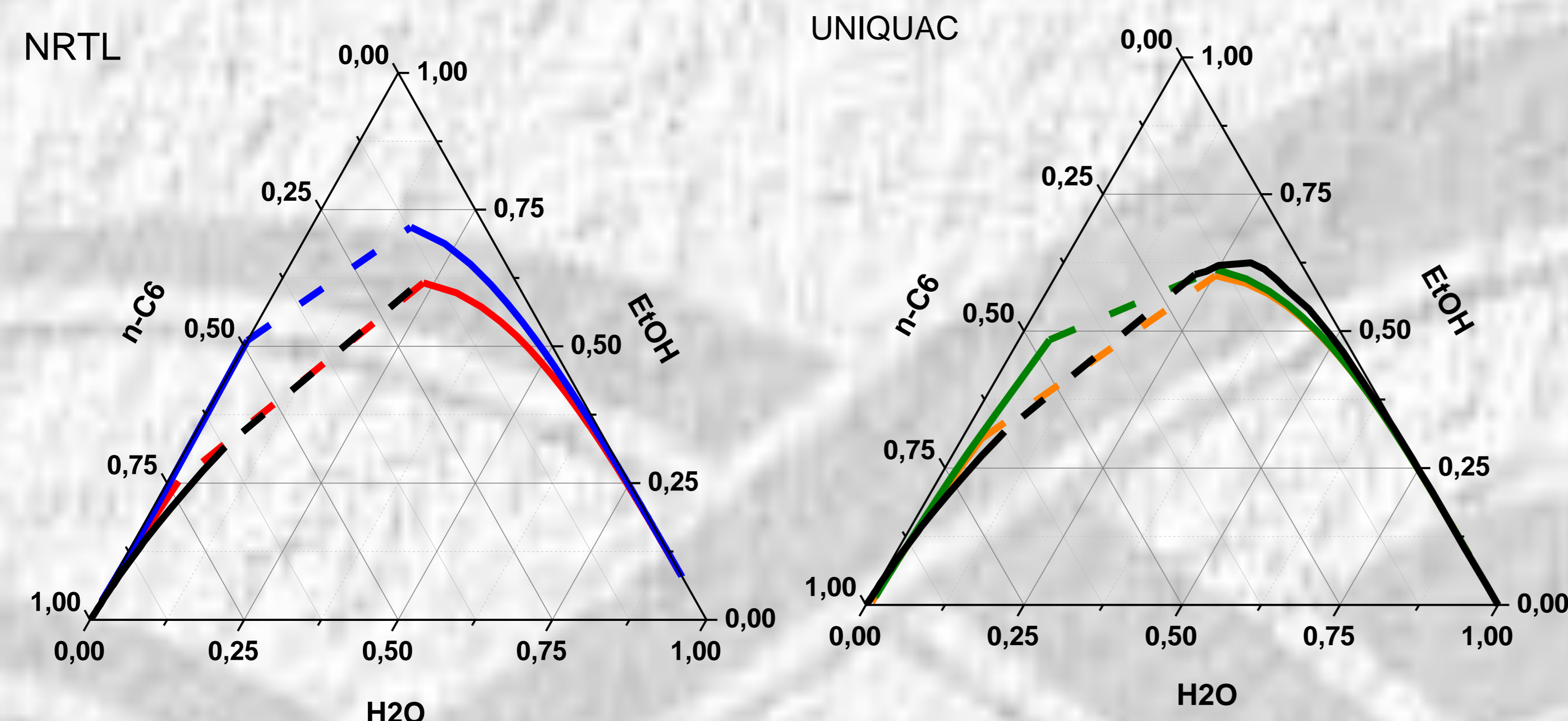
Los datos de equilibrio para sistemas con azeótropos homogéneos se obtienen en un equipo como el que se muestra en el esquema. La ventaja que tiene este equipo frente a los demás es que las fases vapor y líquida se encuentran en flujo permanente. Por otra parte, las camisas calefaccionadas disminuyen notablemente el fenómeno de condensación parcial de la fase vapor.

Para el caso de los datos de equilibrio de los azeótropos heterogéneos se ha recurrido a la base de datos reportada por Dortmund.

Las simulaciones se hicieron con el software UniSim Design R470.

SISTEMA Ternario: ETANOL-AGUA-HEXANO

En la siguiente figura se representan los datos de equilibrio obtenidos para el sistema Etanol (EtOH)-Agua (H₂O)-Hexano (n-C₆) a una 1 atm y en forma comparativa los datos obtenidos por los modelos NRTL y UNIQUAC.



- Optimización de coef NRTL con datos experimentales.
- Regresión de coef NRTL desconocidos con UNIFAC LLE.
- Datos experimentales.
- Estimación de coef UNICUAQ.
- Regresión de coef UNICUAQ con datos TXXY.
- Datos experimentales.

Las mejores aproximaciones se obtienen cuando se estiman los parámetros binarios a partir de los datos experimentales, obteniéndose buenas correlaciones para ambos modelos.

Los parámetros obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

Regresión de coef NRTL desconocidos con UNIFAC LLE					
A _{ij}	A _{ik}	A _{ji}	A _{jk}	A _{ki}	A _{kj}
-109,63	3300,61	1332,31	1081,56	4736,98	859,96
Optimización de coef NRTL con datos experimentales					
A _{ij}	A _{ik}	A _{ji}	A _{jk}	A _{ki}	A _{kj}
-455,44	3300,61	1332,31	794,88	4736,99	620,59
Regresión de coef UNICUAQ regresión con datos TXXY					
A _{ij}	A _{ik}	A _{ji}	A _{jk}	A _{ki}	A _{kj}
-504,99	-370,36	280,39	995,59	13105,46	-165,98
Estimación de coef UNICUAQ					
A _{ij}	A _{ik}	A _{ji}	A _{jk}	A _{ki}	A _{kj}
-347,04	1823,64	-821,23	564,50	1057,53	-199,04

Con i: Agua, j: Etanol, k: Hexano

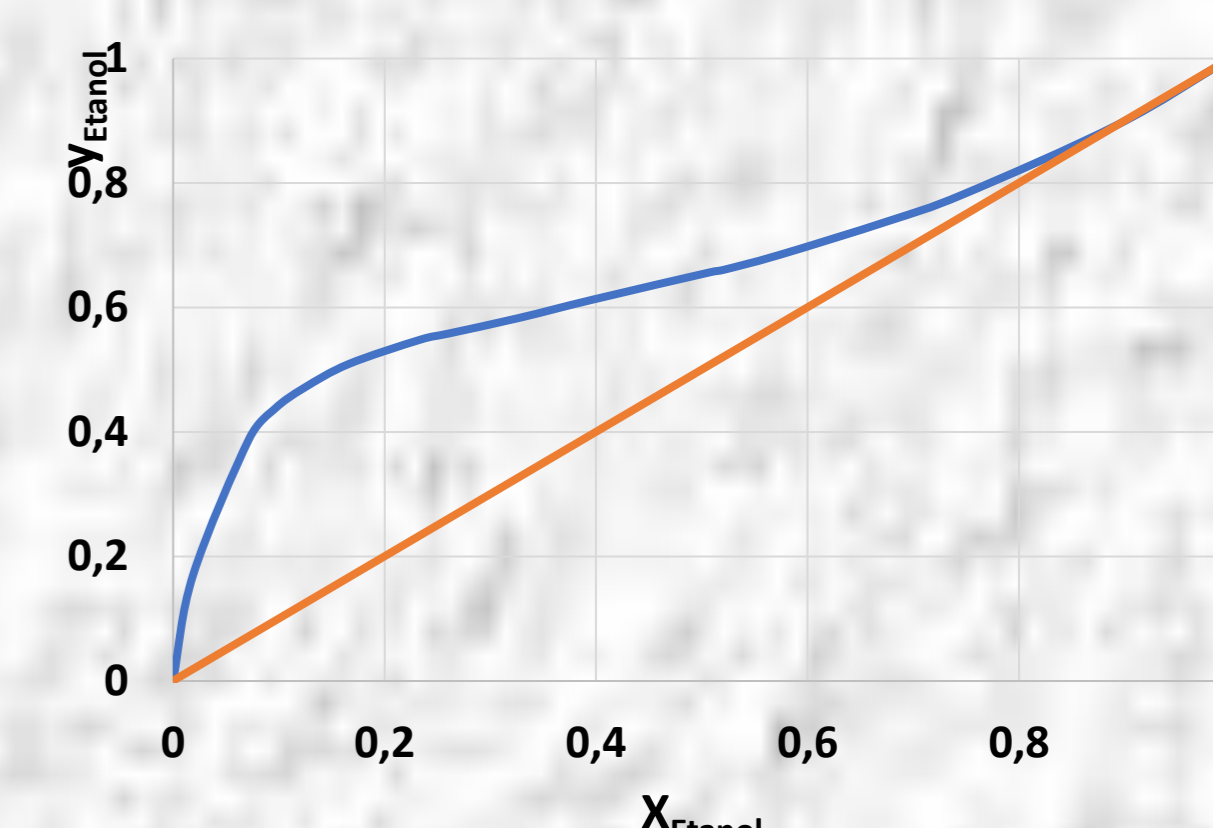
Objetivos

Con el avance tecnológico es cada vez más frecuente realizar cálculos sofisticados con softwares comerciales. En este trabajo, el principal objetivo que se persigue es mostrar el impacto que tienen los parámetros de los modelos termodinámicos sobre la predicción de los valores de composición de equilibrio para sistemas que forman azeótropos. De esta manera, lo que se pretende demostrar es que no siempre basta con la elección de un modelo fisicoquímico dentro de los que pueden aplicarse, sino que además debe prestarse especial cuidado a la calidad de los parámetros de ese modelo.

Resultados

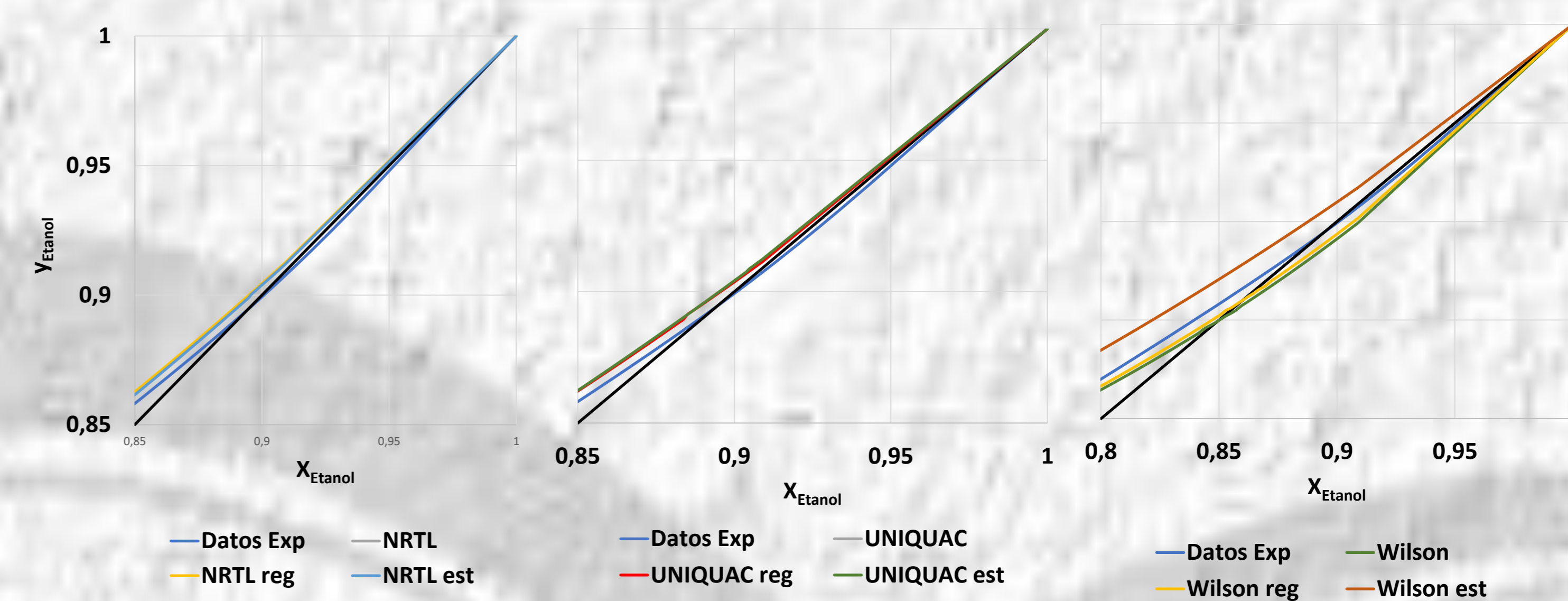
SISTEMA BINARIO: ETANOL-AGUA

En la siguiente figura se representan los datos de equilibrio obtenidos para el sistema Etanol-Agua a una 1 atm. Se puede observar la presencia del azeótropo en el punto 0,894.



A continuación se estudiara en forma comparativa los datos experimentales con los obtenidos mediante correlación de los datos de equilibrio. Los modelos utilizados fueron NRTL, UNIQUAC y WILSON. A su vez, en cada uno de los modelos, se usaron los parámetros binarios de la base de datos de UNISIM, se estimaron mediante UNIFAC y se obtuvieron mediante regresión de los datos experimentales. Estos tres grupos de parámetros se muestran en la tabla.

Solo se grafica la sección del equilibrio en donde se localiza el azeótropo, de manera tal de poder comparar los distintos modelos. Solo WILSON logra predecirlo, mientras que los otros modelos no lo hacen.



Los parámetros obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

	A _{ij}	A _{ji}	A _{ij}	A _{ji}	A _{ij}	A _{ji}		
UNIQUAC	232,01	50,885	NRTL	1332,3	-109,6	Wilson	975,49	276,76
UNIQUAC reg	256,9	19,73	NRTL reg	1312,4	-119	Wilson reg	937,77	342,53
UNIQUAC est	444,97	-100,4	NRTL est	1328,8	-119,9	Wilson est	767,13	440,57

Con i: Agua, j: Etanol

Conclusiones

Para el sistema binario, debe prestarse atención a que el modelo termodinámico describa lo que ocurre realmente, debe observarse que si se adopta mal un modelo fisicoquímico puede errarse en la selección del método de separación/purificación de una mezcla.

Para el sistema ternario, a pesar de que los parámetros obtenidos parecen predecir pequeñas desviaciones de los datos experimentales, estas pequeñas diferencias tienen una gran influencia en los resultados de la simulación. Para simular o diseñar de manera adecuada una columna de destilación azeotrópica para la deshidratación de etanol con hexano es sumamente importante conocer el tamaño y la forma de la zona heterogénea del sistema, zona de miscibilidad parcial. Estas fronteras son las que definirán las composiciones de las corrientes líquidas a la salida del equipo