



CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA OPERACION

DE DESTILACION DISCONTINUA MEDIANTE

SIMULACION

T 01150
1400354341

BIBLIOTECA DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Memoria de Tesis Doctoral

presentada por

Anna Bonsfills Pedrós

para optar al grado de Doctora en Ciencias (Químicas)

Barcelona, Septiembre de 2001

Director de la Tesis: Dr. Lluís Puigjaner Corbella

Departament d'Enginyeria Química

Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials de Barcelona

Universitat Politècnica de Catalunya

7.3. COMPARACION DE LAS SIMULACIONES CON EL SIMULADOR BATCHSIM

El objetivo de este apartado es realizar las mismas simulaciones realizadas con los programas propios, pero ahora utilizando el simulador comercial BATCHSIM del paquete de simulación comercial Pro/II (Process Simulation). Los perfiles de concentraciones en el destilado van a ser comparados para las distintas condiciones de trabajo.

Los datos iniciales utilizados en Batchsim son los mismos que en las simulaciones propias, a excepción de los datos del equilibrio líquido-vapor que en el simulador comercial son calculados a través de los modelos NRTL / VIRIAL para obtener finalmente una volatilidad relativa constante. Los datos utilizados en la simulación con Batchsim se indican en la tabla 7.3.1.

Tabla 7.3.1. Simulaciones realizadas con el simulador Batchsim.

Nº de simulación	Tipo de alimento	Fracción molar inicial de tolueno	Fracción molar inicial de n-butanol	Razón de reflujo, Re	Caudal de destilado D (moles/min)	Tiempo final TFIN (min)
9	A	0.2	0.8	1.5	0.65	380
10	A	0.2	0.8	2.0	0.65	380
11	B	0.9	0.1	2.0	0.35	525
12	B	0.9	0.1	2.5	0.35	525

• Simulaciones N°9 y N° 10 : Mezclas tipo A

$x_{\text{tolueno inicial}}=0.2$; $x_{\text{n-butanol inicial}}=0.8$; Tiempo a reflujo total = 65 min

$D=0.65$ moles/min; TFIN = 6 h 20 min (380 min)

Los datos anteriores son los mismos que para las simulaciones 1, 2, 5 y 6 realizadas con los programas propios. En la figura 7.3.1. se indica el perfil de concentraciones en el destilado para una razón de reflujo de 1.5 y en la figura 7.3.2. para una razón de reflujo de 2.0 .

Simulación N° 9

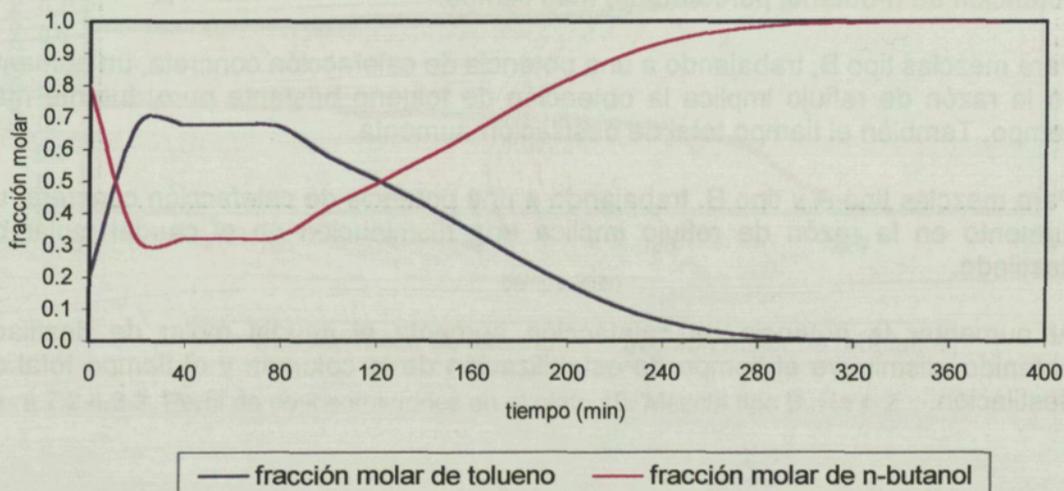


Figura 7.3.1. Perfil de concentraciones en el destilado con el simulador Batchsim. $Re = 1.5$.

Simulación N° 10

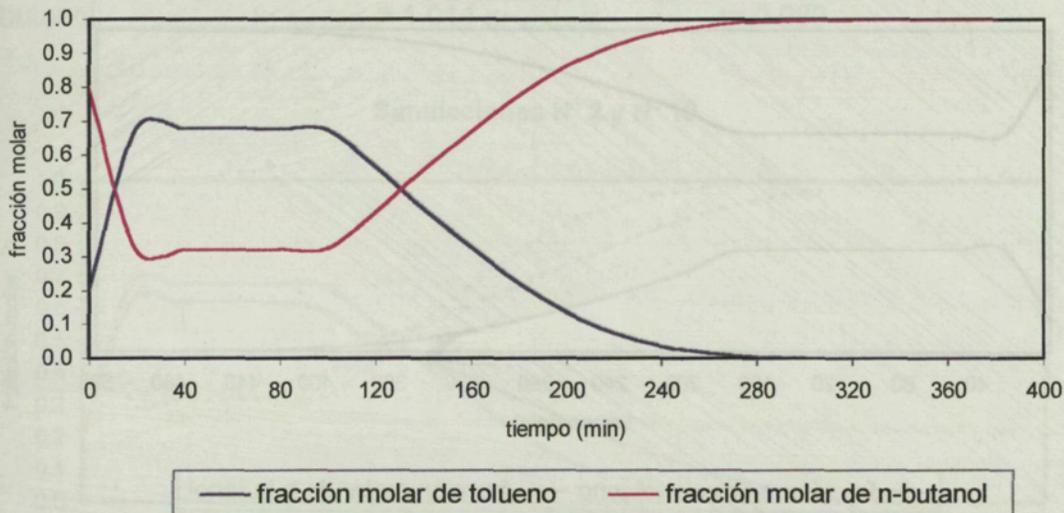


Figura 7.3.2. Perfil de concentraciones en el **destilado** con el simulador Batchsim. $Re = 2$.

• **Simulaciones N° 11 y N° 12 : Mezclas tipo B**

$x_{\text{tolueno inicial}}=0.9$; $x_{\text{n-butanol inicial}}=0.1$; Tiempo a reflujo total = 65 min

$D=0.35$ moles/min; TFIN = 8 h 45 min (525 min)

Los datos anteriores son los mismos que para las simulaciones 3, 4, 7 y 8 realizadas anteriormente. En la figura 7.3.3. se indica el perfil de concentraciones en el destilado para una razón de reflujo de 2.0 y en la figura 7.3.4. para una razón de reflujo de 2.5.

Simulación N° 11

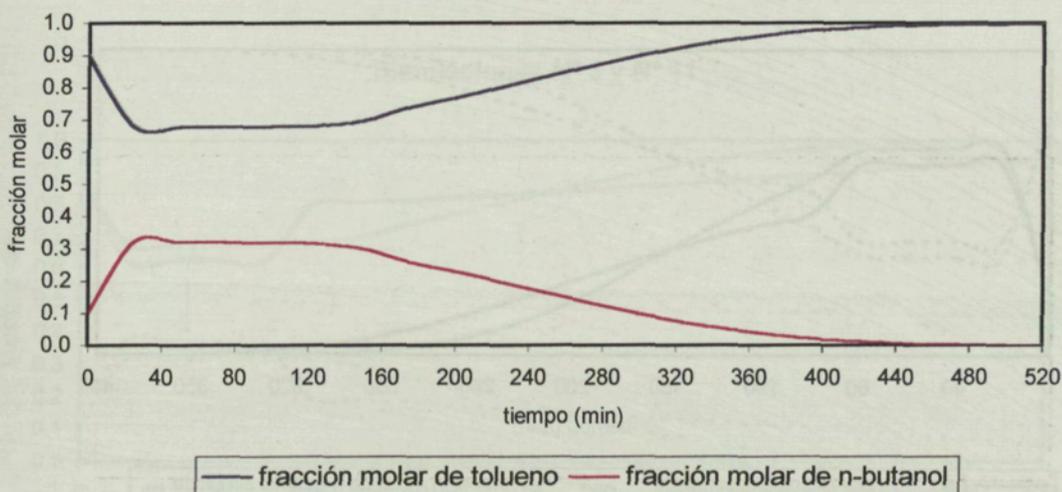


Figura 7.3.3. Perfil de concentraciones en el **destilado** con el simulador Batchsim. $Re = 2$.

Simulación N° 12

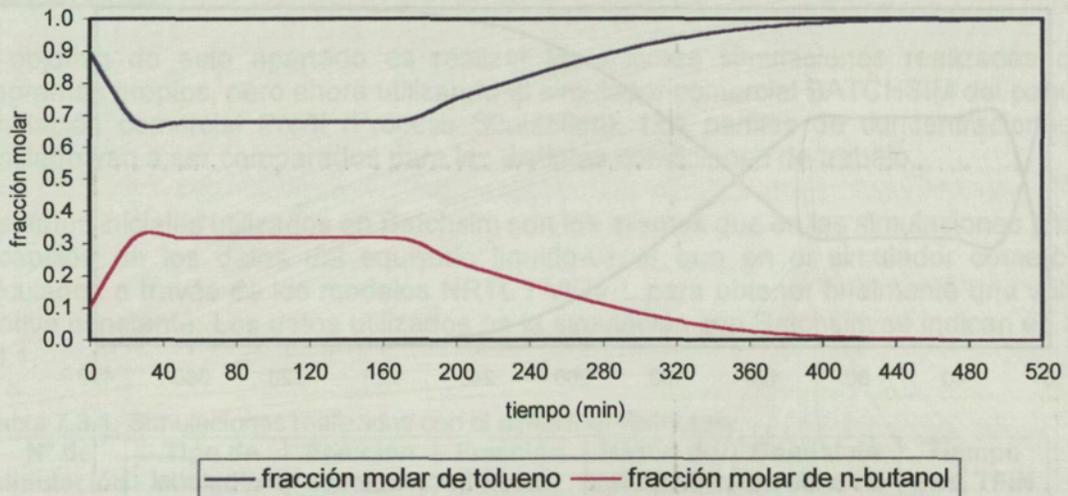


Figura 7.3.4. Perfil de concentraciones en el destilado con el simulador Batchsim. $Re = 2.5$.

Una vez presentados los perfiles de concentraciones en el destilado, vemos que tienen gran semejanza tanto para mezclas tipo A como para mezclas tipo B con los perfiles obtenidos por simulación con los programas propios. A continuación vamos a realizar una prueba comparativa entre las simulaciones realizadas con Batchsim y las realizadas con programas propios, a volatilidad relativa constante y variable, para averiguar cuál de estos dos modelos (α constante, α variable) ofrece un comportamiento más similar al simulador comercial.

7.3.1. COMPARACION DE SIMULACIONES CON VOLATILIDAD RELATIVA CONSTANTE

• MEZCLAS TIPO A

Simulaciones N° 1 y N° 9

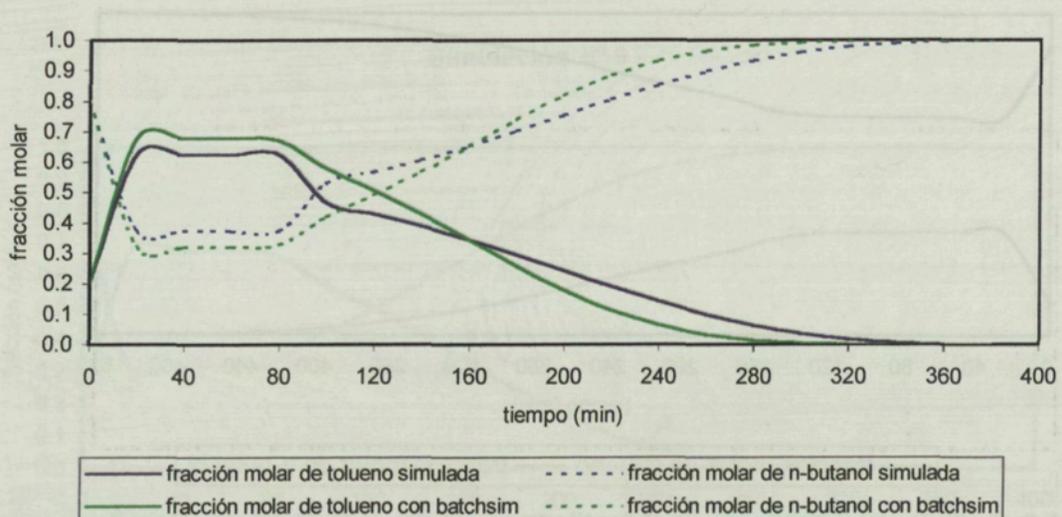


Figura 7.3.1.1. Comparación de los perfiles de concentración en el destilado. $Re = 1.5$.

Los valores obtenidos por simulación con los programas propios y los obtenidos mediante el simulador Batchsim vienen relacionados por:

tolueno: $x_{1, \text{Batchsim}} = 1.066 x_{1, \text{simulada}}$ $r = 0.989$

n-butanol: $x_{2, \text{Batchsim}} = 1.014 x_{2, \text{simulada}}$ $r = 0.989$

Simulaciones N° 2 y N° 10

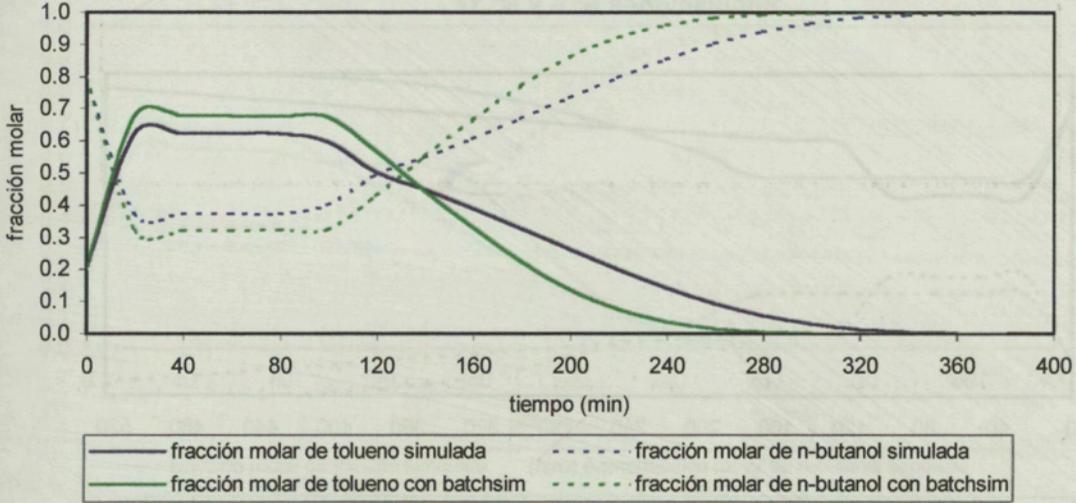


Figura 7.3.1.2. Comparación de los perfiles de concentración en el destilado. $Re = 2$.

tolueno: $x_{1, \text{Batchsim}} = 1.024 x_{1, \text{simulada}}$ $r = 0.982$

n-butanol: $x_{2, \text{Batchsim}} = 1.037 x_{2, \text{simulada}}$ $r = 0.982$

Las comparaciones de las simulaciones propias y las realizadas con Batchsim para mezclas tipo A, con volatilidad relativa constante, presentan una buena correlación.

• **MEZCLAS TIPO B**

Simulaciones N° 3 y N° 11

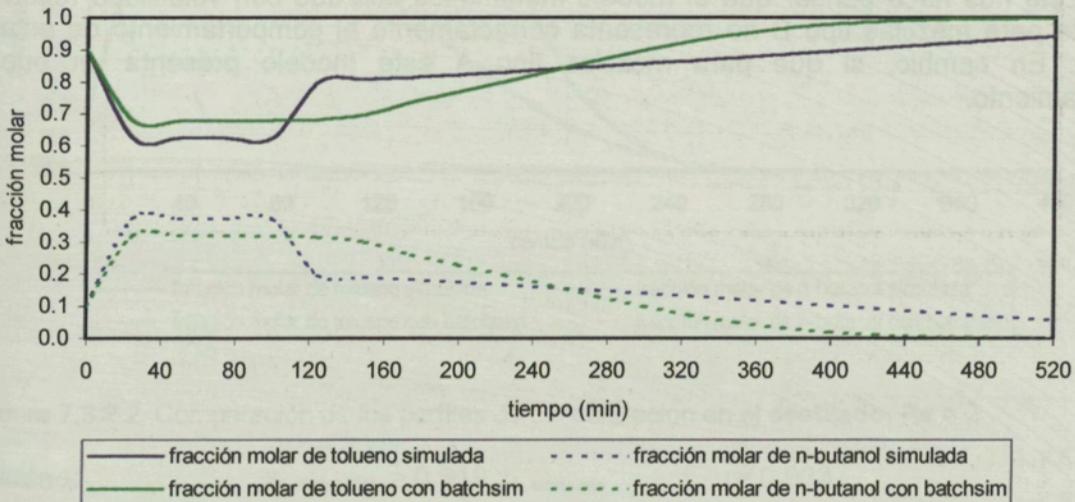


Figura 7.3.1.3. Comparación de los perfiles de concentración en el destilado. $Re = 2$.

tolueno: $X_{1, \text{Batchsim}} = 1.030 X_{1, \text{simulada}}$ $r = 0.871$

n-butanol: $X_{2, \text{Batchsim}} = 0.914 X_{2, \text{simulada}}$ $r = 0.871$

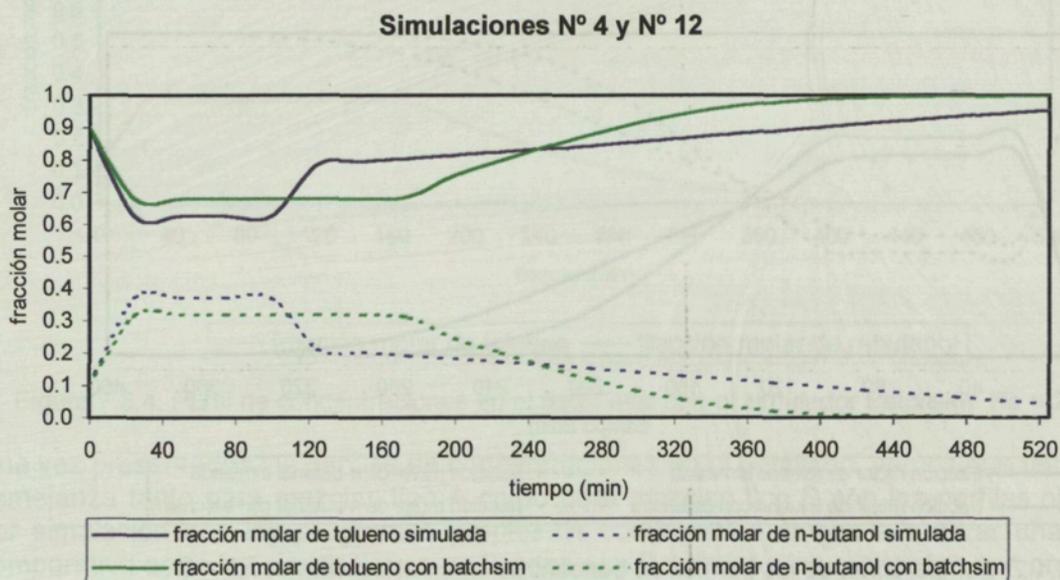


Figura 7.3.1.4. Comparación de los perfiles de concentración en el **destilado**. $Re = 2.5$.

tolueno: $X_{1, \text{Batchsim}} = 1.030 X_{1, \text{simulada}}$ $r = 0.872$

n-butanol: $X_{2, \text{Batchsim}} = 0.925 X_{2, \text{simulada}}$ $r = 0.872$

En la comparación de las simulaciones propias y las realizadas con Batchsim para mezclas tipo B se observa una correlación de valores no tan buena como la observada para mezclas tipo A. Esto nos hace pensar que el modelo matemático utilizado con volatilidad relativa constante para mezclas tipo B no representa correctamente el comportamiento de estas mezclas. En cambio, si que para mezclas tipo A este modelo presenta un buen comportamiento.

7.3.2. COMPARACION DE SIMULACIONES CON VOLATILIDAD RELATIVA VARIABLE

• MEZCLAS TIPO A

Simulaciones N° 5 y N° 9

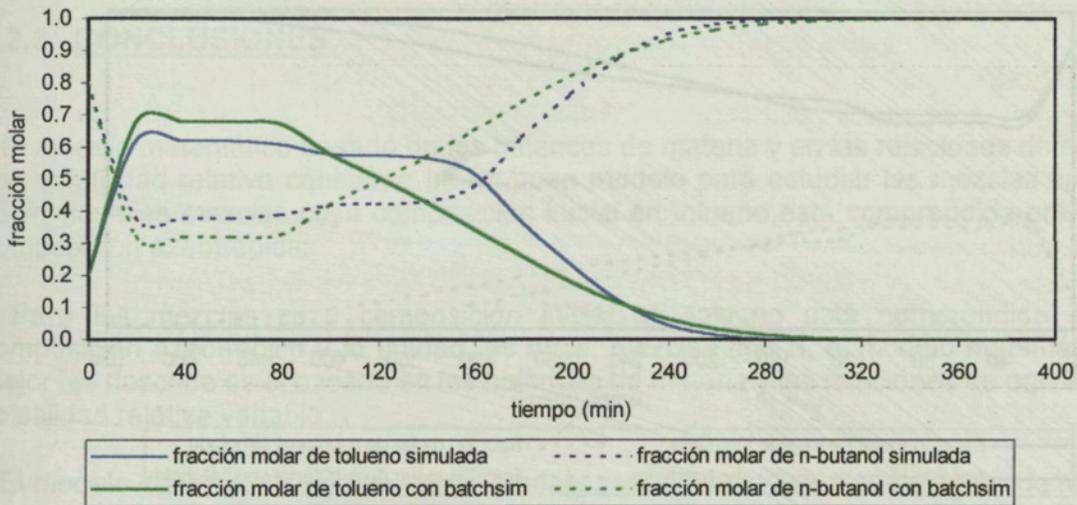


Figura 7.3.2.1. Comparación de los perfiles de concentración en el **destilado**. $Re = 1.5$.

tolueno: $X_{1, \text{Batchsim}} = 0.962 X_{1, \text{simulada}}$ $r = 0.971$

n-butanol: $X_{2, \text{Batchsim}} = 1.012 X_{2, \text{simulada}}$ $r = 0.971$

Simulaciones N° 6 y N° 10

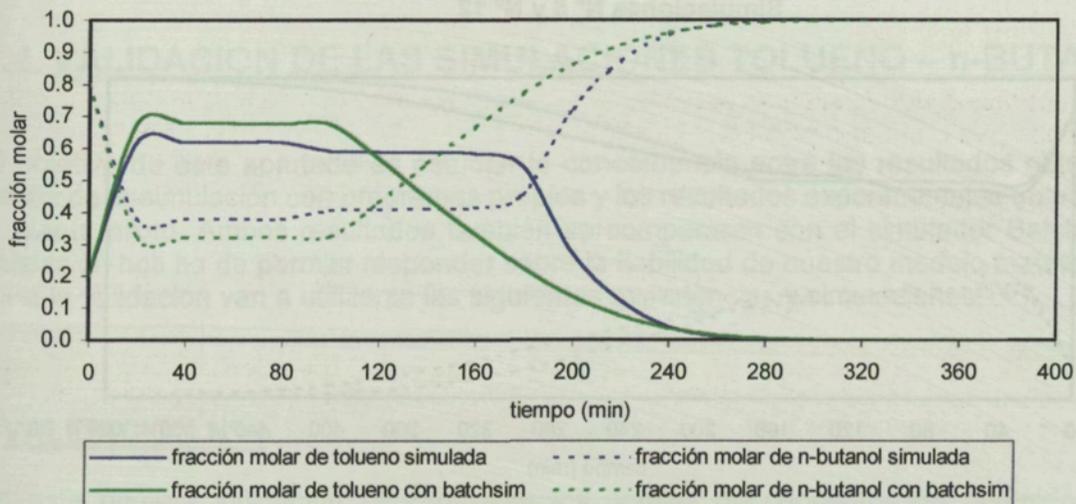


Figura 7.3.2.2. Comparación de los perfiles de concentración en el **destilado**. $Re = 2$.

tolueno: $X_{1, \text{Batchsim}} = 0.919 X_{1, \text{simulada}}$ $r = 0.933$

n-butanol: $X_{2, \text{Batchsim}} = 1.030 X_{2, \text{simulada}}$ $r = 0.933$

Las correlaciones obtenidas para mezclas tipo A con volatilidad relativa variable son buenas, aunque las obtenidas con volatilidad relativa constante eran mejores.

• MEZCLAS TIPO B

Simulaciones N° 7 y N° 11

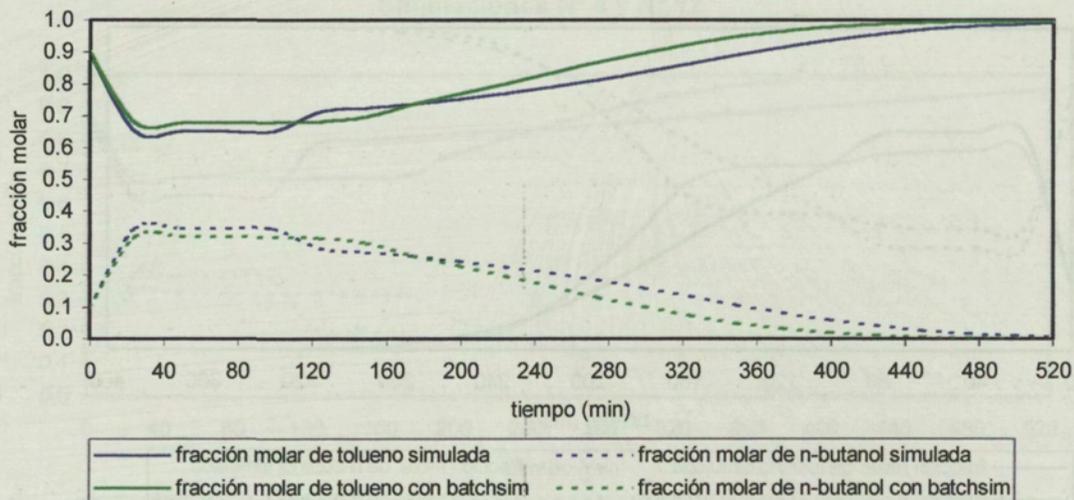


Figura 7.3.2.3. Comparación de los perfiles de concentración en el destilado. $Re = 2$.

tolueno: $X_{1, \text{Batchsim}} = 1.030 X_{1, \text{simulada}}$ $r = 0.981$

n-butanol: $X_{2, \text{Batchsim}} = 0.915 X_{2, \text{simulada}}$ $r = 0.981$

Simulaciones N° 8 y N° 12

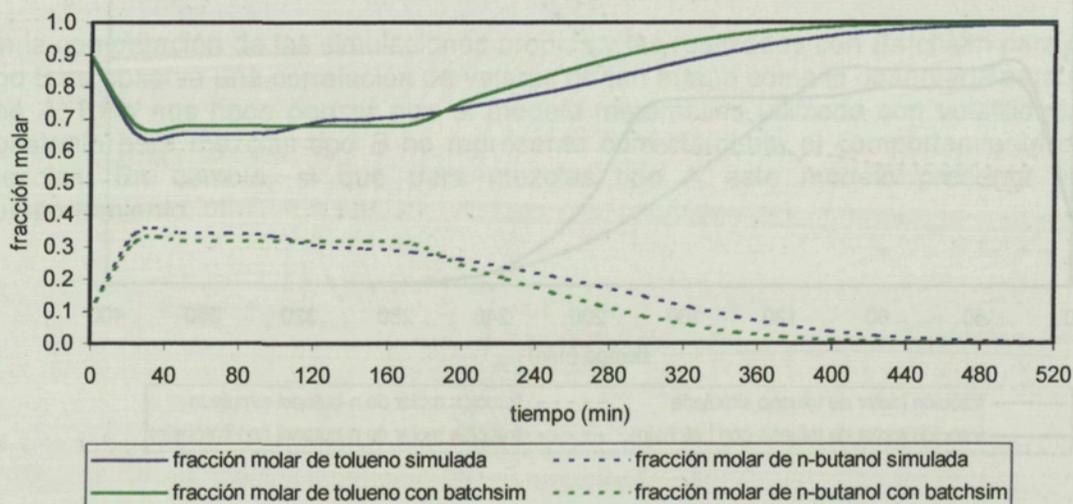


Figura 7.3.2.4. Comparación de los perfiles de concentración en el destilado. $Re = 2.5$.

tolueno: $X_{1, \text{Batchsim}} = 1.026 X_{1, \text{simulada}}$ $r = 0.983$

n-butanol: $X_{2, \text{Batchsim}} = 0.927 X_{2, \text{simulada}}$ $r = 0.983$

Las mezclas tipo B presentan una correlación mucho mejor con volatilidad relativa variable.

7.3.3. CONCLUSIONES

- El modelo matemático basado en los balances de materia y en las relaciones de equilibrio con volatilidad relativa constante es un buen modelo para estudiar las mezclas tipo A, es decir, aquellas mezclas cuya composición inicial en tolueno está comprendida entre 0 y la composición azeotrópica.
- Para las mezclas cuya composición inicial en tolueno esté comprendida entre la composición azeotrópica y la unidad, es decir, mezclas tipo B, el modelo matemático que mejor las describe es el basado en los balances de materia y las relaciones de equilibrio con volatilidad relativa variable.
- El modelo matemático utilizado es un modelo sencillo basado en los balances de materia y en las relaciones de equilibrio líquido-vapor. El modelo matemático del simulador Batchsim está basado en los balances de materia y energía y en las relaciones de equilibrio líquido-vapor. A través de distintas simulaciones se han comparado los resultados obtenidos con el modelo matemático sencillo y con el más complejo de Batchsim. La concordancia de ambos modelos es muy aceptable y ello nos permite afirmar que el modelo más sencillo utilizado es una buena herramienta para estudiar el comportamiento del azeótropo binario.

7.4. VALIDACION DE LAS SIMULACIONES TOLUENO – n-BUTANOL

El objetivo de este apartado es estudiar la concordancia entre los resultados obtenidos a través de la simulación con programas propios y los resultados experimentales obtenidos en la planta piloto. Ambos resultados también se compararan con el simulador Batchsim. La validación nos ha de permitir responder sobre la fiabilidad de nuestro modelo matemático. Para la validación van a utilizarse las siguientes experiencias y simulaciones:

• VALIDACION N° 1

En esta primera validación se comparan los perfiles de concentración obtenidos en el destilado para una **mezcla tipo A** con las siguientes condiciones iniciales:

Fracción molar inicial de tolueno(1):	0.2
Fracción molar inicial de n-butanol (2):	0.8
Razón de reflujo:	2
Potencia calefacción (potencia 2)	933.3 W

Se utiliza la experiencia a potencia de calefacción de 933.3 W (potencia 2) para la validación, ya que tiene el mismo tiempo a reflujo total que el utilizado en las simulaciones.

Las experiencias y simulaciones comparadas en esta primera validación son:

Experiencias

- Experiencia a potencia de calefacción 2, mezcla tipo A y $Re=2$. (apartado 7.2.3.)

Simulaciones propias

- Simulación N° 2, mezcla tipo A, $Re=2$, α constante. (apartado 7.1.5.)
- Simulación N° 6, mezcla tipo A, $Re=2$, α variable. (apartado 7.1.6.)

Simulaciones con Batchsim

- Simulación N° 10, mezcla tipo A, $Re=2$. (apartado 7.3.)

Los resultados obtenidos se indican en la figura 7.4.1. donde se comparan los perfiles de concentraciones en el destilado.

Los valores obtenidos por simulación propia con α constante y los obtenidos experimentalmente vienen relacionados por:

$$\text{tolueno: } x_{1, \text{ simulada } (\alpha = \text{cte.})} = 0.969 x_{1, \text{ experimental}} \quad r = 0.997$$

$$\text{n-butanol: } x_{2, \text{ simulada } (\alpha = \text{cte.})} = 1.004 x_{2, \text{ experimental}} \quad r = 0.997$$

Las correlaciones anteriores nos indican un buen comportamiento entre los valores simulados con α cte y los experimentales. Estos resultados nos permiten afirmar que el modelo matemático utilizado con α cte. describe bien las mezclas azeotrópicas tipo A.

Validación N° 1

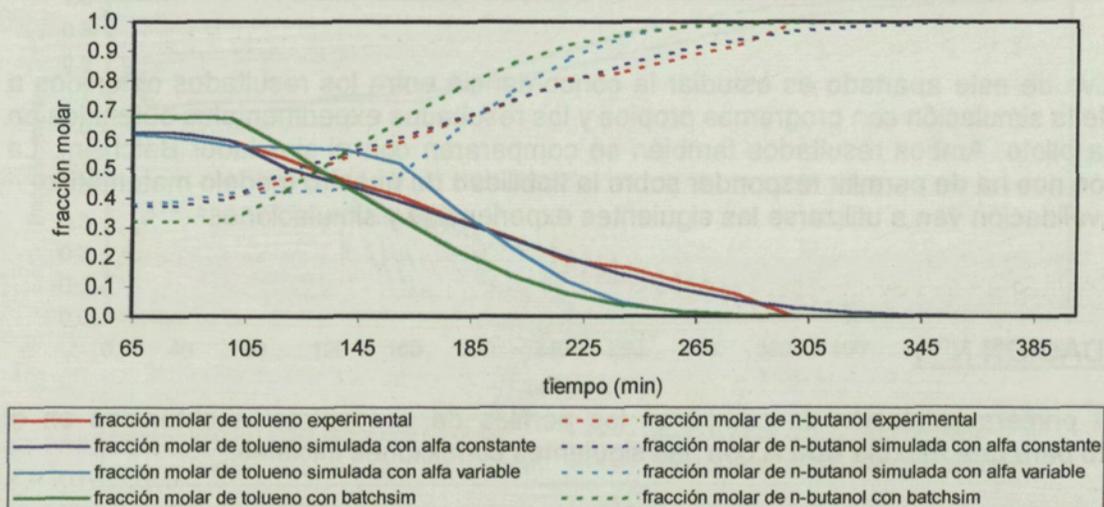


Figura 7.4.1. Comparación de los perfiles de concentración en el destilado para una mezcla tipo A y $Re=2$.

Veamos ahora la correlación entre los resultados obtenidos por simulación propia con α variable y los obtenidos experimentalmente:

$$\text{tolueno: } X_{1, \text{ simulada } (\alpha \neq \text{cte.})} = 1.042 X_{1, \text{ experimental}} \quad r = 0.969$$

$$\text{n-butanol: } X_{2, \text{ simulada } (\alpha \neq \text{cte.})} = 1.019 X_{2, \text{ experimental}} \quad r = 0.969$$

Esta correlación es buena, lo que nos indica que el modelo matemático con α variable puede describir bien la mezcla tipo A, pero el modelo con α cte. es mejor.

Si comparamos los resultados experimentales con los obtenidos con Batchsim observamos una ligera desviación:

$$\text{tolueno: } X_{1, \text{ batchsim}} = 0.917 X_{1, \text{ experimental}} \quad r = 0.959$$

$$\text{n-butanol: } X_{2, \text{ batchsim}} = 1.053 X_{2, \text{ experimental}} \quad r = 0.959$$

• VALIDACION N° 2

Realizada la validación para la mezcla tipo A, ahora se presenta la validación para la **mezcla tipo B** con las condiciones iniciales siguientes:

Las condiciones iniciales de la mezcla en esta validación son:

Fracción molar inicial de tolueno(1):	0.8
Fracción molar inicial de n-butanol (2):	0.2
Razón de reflujo:	2
Potencia calefacción (potencia 2):	933.3 W

Las experiencias y simulaciones comparadas en esta validación son:

Experiencias

- Experiencia a potencia de calefacción 2, mezcla tipo B y $Re=2$. (apartado 7.2.4.)

Simulaciones propias

- Simulación N° 3, mezcla tipo B, $Re=2$, α constante. (apartado 7.1.5.)
- Simulación N° 7, mezcla tipo B, $Re=2$, α variable. (apartado 7.1.6.)

Simulaciones con Batchsim

- Simulación N° 11, mezcla tipo B, $Re=2$. (apartado 7.3.)

En la figura 7.4.2. se indican los resultados obtenidos en la comparación de los perfiles de concentración en el destilado. Todos los perfiles tienen un comportamiento similar, aunque el que corresponde a α constante predice la obtención de tolueno más concentrado antes.

Validación Nº 2

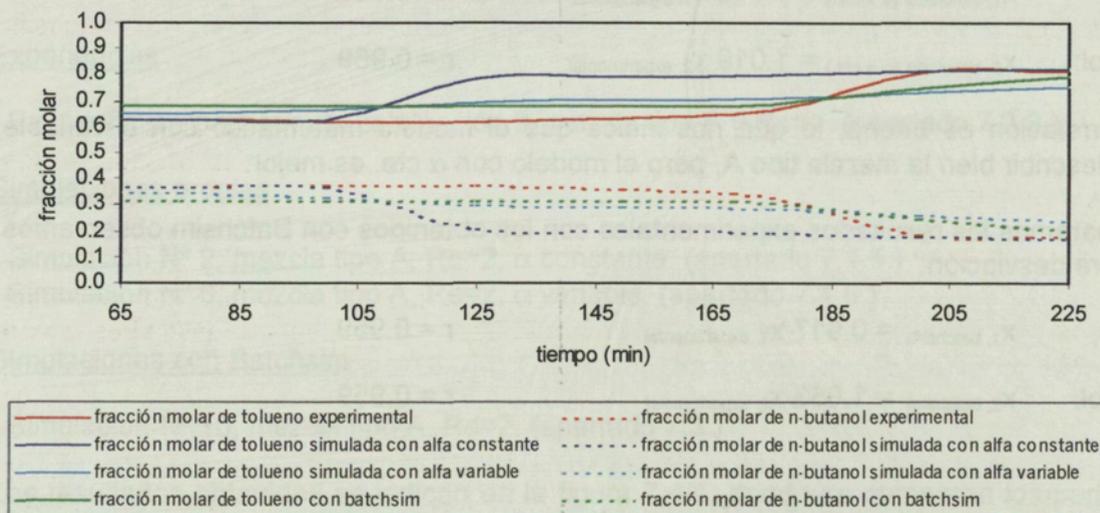


Figura 7.4.2. Comparación de los perfiles de concentración en el destilado para una mezcla tipo B y $Re=2$.

Los resultados experimentales presentan una mala correlación ($r = 0.592$) al compararlos con los simulados con α cte. Como consecuencia el modelo matemático con α cte. no permite predecir el comportamiento de mezclas tipo B correctamente.

Los resultados experimentales y los simulados con α variable presentan una correlación mejor:

$$\text{tolueno: } x_{1, \text{ simulada}} (\alpha \neq \text{cte.}) = 1.014 x_{1, \text{ experimental}} \quad r = 0.867$$

$$\text{n-butanol: } x_{2, \text{ simulada}} (\alpha \neq \text{cte.}) = 0.9091 x_{2, \text{ experimental}} \quad r = 0.867$$

El modelo matemático con α variable permite predecir el comportamiento de mezclas tipo B.

Si comparamos los resultados experimentales con los obtenidos con Batchsim, la correlación es buena. Esto nos indica que los resultados experimentales están próximos a lo que predice Batchsim.

$$\text{tolueno: } x_{1, \text{ batchsim}} = 1.023 x_{1, \text{ experimental}} \quad r = 0.962$$

$$\text{n-butanol: } x_{2, \text{ batchsim}} = 0.905 x_{2, \text{ experimental}} \quad r = 0.962$$

7.4.1. CONCLUSIONES

La comparación entre los resultados simulados, los experimentales y los de batchsim permite afirmar que:

- Para las mezclas de tolueno-n-butanol tipo A, cuya composición inicial en tolueno esté comprendida entre 0 y la composición azeotrópica, el modelo matemático basado en los balances de materia y en las relaciones de equilibrio líquido-vapor con α constante predice muy bien su comportamiento.
- Para las mezclas de tolueno-n-butanol tipo B, cuya composición inicial en tolueno esté comprendida entre la composición azeotrópica y la unidad, el modelo matemático basado en los balances de materia y en las relaciones de equilibrio líquido-vapor con α variable es el que mejor predice su comportamiento.
- El modelo matemático utilizado es un modelo sencillo, basado en los balances de materia y en las relaciones de equilibrio, que permite predecir el comportamiento de azeótropos binarios. Este modelo presentará una aplicación importante para aquellas mezclas azeotrópicas binarias cuyos datos entálpicos se desconozcan o sean difíciles de determinar.

8. RESOLUCION DEL AZEOTROPO TOLUENO - n-BUTANOL

En la destilación batch de una mezcla tolueno – n-butanol solo es posible obtener uno de los componentes puros. Para mezclas tipo A con composición inicial de tolueno inferior a la composición azeotrópica se obtiene una mezcla de composición azeotrópica y n-butanol bastante puro; para mezclas tipo B con composición inicial de tolueno superior a la composición azeotrópica se obtiene una mezcla de composición azeotrópica y tolueno bastante puro. Pero es imposible obtener a partir de una sola mezcla tolueno y n-butanol puros.

Para resolver los azeótropos hay varias posibilidades. Una de ellas es modificar la presión de trabajo y estudiar la viabilidad de desplazamiento o anulación del azeótropo. Otra posibilidad es añadir algún componente a la mezcla azeotrópica que desplace o anule el azeótropo.

Para una mezcla azeotrópica binaria la adición de un tercer componente (disolvente) a la mezcla inicial hace aumentar la diferencia de volatilidad entre los dos componentes a separar. En función de cómo se recupere este tercer componente tendremos dos tipos de destilación:

- Destilación azeotrópica, cuando el disolvente se obtiene en el destilado de la columna. El disolvente puede formar un azeótropo con uno de los dos componentes iniciales, o no.
- Destilación extractiva, cuando el disolvente añadido, normalmente una sustancia de elevado punto de ebullición, se obtiene en el producto de fondo de la columna sin que se forme azeótropo.

El objetivo de este apartado es intentar estudiar la ruptura del azeótropo tolueno – n-butanol mediante la adición de un tercer componente.

Para seleccionar este tercer componente se ha utilizado la base de compuestos químicos que contiene el simulador Pro/II y se han realizado distintas simulaciones con Batchsim. En todas las simulaciones se ha trabajado primero a reflujo total para estabilizar la columna, para pasar después a un reflujo finito y constante. En las simulaciones se ha observado que:

- Los mejores resultados se obtienen cuando la fracción molar adicionada de tercer componente es pequeña y oscila entre 0.05 y 0.10 .
- La adición del tercer componente tiene, en general, un efecto similar para una mezcla tipo A y para una mezcla tipo B.

Un breve resumen del comportamiento de los distintos compuestos químicos de Pro/II al ser adicionados a la mezcla tolueno – n-butanol se indica a continuación.

• Hidrocarburos

Los hidrocarburos más volátiles que los componentes de la propia mezcla destilan completamente al inicio de la destilación sin intervenir prácticamente en la separación del azeótropo. Igualmente los hidrocarburos más pesados no intervienen en la separación del azeótropo, quedando en el fondo de la columna.

- Hidrocarburos Aromáticos

Presentan el mismo comportamiento que los hidrocarburos no aromáticos. Los más volátiles destilan completamente al principio y los más pesados quedan en el fondo de la columna, no aportando ninguna mejora en la separación de la mezcla azeotrópica.

- Alcoholes

Los alcoholes más volátiles que el n-butanol destilan completamente al principio de la destilación sin intervenir en la separación del azeótropo. Los alcoholes de cadena más larga que el n-butanol quedan en el fondo de la columna. Entre estos últimos el n-octanol ($C_8H_{18}O$) es el único componente que interviene en la separación del azeótropo. Las mezclas tipo B son las que rompen el azeótropo con la adición de n-octanol.

- Ésteres

No presentan ninguna tendencia en la separación del azeótropo.

- Ácidos

Entre los ácidos estudiados, el ácido láctico ($C_3H_6O_3$) presenta una buena tendencia en la resolución del azeótropo.

- Otros

Se han realizado simulaciones utilizando sustancias usuales de otros grupos funcionales (aldehidos, cetonas, aminas, éteres, etc.) obteniendo como resultado comportamientos similares. Compuestos halogenados, nitrogenados, sulfuros, agua, etc. tampoco no resuelven el azeótropo. En general, las sustancias más volátiles destilan rápidamente y no intervienen en la separación. Las sustancias más pesadas quedan en el fondo de la columna sin aportar mejoras.

A partir del estudio realizado con los compuestos químicos de Pro/II, el n-octanol y el ácido láctico son los que ofrecen más posibilidades. Se ha escogido el n-octanol como componente a adicionar a la mezcla tolueno –n-butanol por ser más fácil de manejar.

Pro/II ofrece la posibilidad de introducir componentes químicos nuevos en su base de datos. En el estudio realizado de selección del tercer componente sólo se han utilizados los componentes que contiene Pro/II y no se han introducido componentes distintos. Es posible que con otros componentes, de los cuales es preciso conocer sus propiedades físicas y químicas, sea posible encontrar otros disolventes que puedan romper el azeótropo.

8.1. SIMULACION DE LA MEZCLA TERNARIA TOLUENO-n-BUTANOL-n-OCTANOL

El objetivo de este apartado es simular con programas propios el comportamiento de la mezcla ternaria tolueno (1), n-butanol (2) y n-octanol (3) para poder estudiar la resolución del azeótropo. El modelo matemático y los programas utilizados son los mismos que ya se

han utilizado para estudiar mezclas no azeotrópicas como la mezcla tolueno-clorobenceno-ciclohexano. El modelo incluye desde la ecuación (3.14) hasta la ecuación (3.23), ambas inclusive.

Los valores que se mantienen constantes en cada simulación son:

- Número de componentes	3
- Carga inicial en el calderín, en moles	300
- Número de platos de la columna	15
- Valor medio del holdup, en moles	0.2
- Valor de los incrementos DELTA	0.005
- Intervalo de impresión, en minutos	10
- Tiempo de estabilización a reflujo total, en minutos	75

Las variables de trabajo según cada simulación son:

- Fracción molar inicial de tolueno, x_1 inicial
- Fracción molar inicial de n-butanol, x_2 inicial
- Fracción molar inicial de n-octanol, x_3 inicial
- Razón de reflujo, R_e
- Caudal de destilado en moles/minuto, D
- Tiempo en el cual se parará la simulación, TFIN

8.1.1. EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

Para obtener los datos de equilibrio de la mezcla tolueno – n-butanol – n-octanol se trabajará con:

- Ley de Dalton para la fase gas (ecuación (3.22)) :

$$p_j = Py_j \quad (1)$$

- Ley de Raoult (no ideal) para la fase líquida (ecuación (3.23)):

$$p_j = \gamma_j P_j^\circ x_j \quad (2)$$

En el equilibrio igualando las ecuaciones anteriores:

$$y_j = (\gamma_j P_j^\circ x_j) / P \quad (3)$$

p_j : presión parcial componente j

P : presión total

P_j° : presión de vapor del componente puro j

y_j : fracción molar del componente j en la fase gas

x_j : fracción molar del componente j en la fase líquida

γ_j : coeficiente de actividad del componente j

- Para calcular la presión de vapor de los componentes puros (P_j°) se utilizará la ecuación de Antoine (ecuación (3.21)) :

$$\log P_j^\circ = A_j - \frac{B_j}{C_j + T} \quad (4)$$

T : temperatura, °C

A, B, C : constantes de Antoine específicas para cada componente

Tabla 8.1.1.1. Constantes de Antoine para tolueno, n-butanol y n-octanol.

Componente	A	B	C
tolueno	6.95464	1344.8	219.482
n-butanol	7.65521	1462.06	188.7
n-octanol	6.837	1310.62	136.05

- Los coeficientes de actividad γ_j dependen de la concentración y para calcularlos se utilizarán las Ecuaciones de Wilson para mezclas ternarias:

$$\ln \gamma_1 = 1 - \ln (x_1 \Lambda_{11} + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13}) - [x_1 \Lambda_{11} / (x_1 \Lambda_{11} + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13})] - [(x_2 \Lambda_{21}) / (x_1 \Lambda_{21} + x_2 \Lambda_{22} + x_3 \Lambda_{23})] - [x_3 \Lambda_{31} / (x_1 \Lambda_{31} + x_2 \Lambda_{32} + x_3 \Lambda_{33})] \quad (5)$$

$$\ln \gamma_2 = 1 - \ln (x_1 \Lambda_{21} + x_2 \Lambda_{22} + x_3 \Lambda_{23}) - [x_1 \Lambda_{12} / (x_1 \Lambda_{11} + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13})] - [(x_2 \Lambda_{22}) / (x_1 \Lambda_{21} + x_2 \Lambda_{22} + x_3 \Lambda_{23})] - [x_3 \Lambda_{32} / (x_1 \Lambda_{31} + x_2 \Lambda_{32} + x_3 \Lambda_{33})] \quad (6)$$

$$\ln \gamma_3 = 1 - \ln (x_1 \Lambda_{31} + x_2 \Lambda_{32} + x_3 \Lambda_{33}) - [x_1 \Lambda_{13} / (x_1 \Lambda_{11} + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13})] - [(x_2 \Lambda_{23}) / (x_1 \Lambda_{21} + x_2 \Lambda_{22} + x_3 \Lambda_{23})] - [x_3 \Lambda_{33} / (x_1 \Lambda_{31} + x_2 \Lambda_{32} + x_3 \Lambda_{33})] \quad (7)$$

γ_1 : coeficiente de actividad para el tolueno a la fracción molar líquida x_1 .

γ_2 : coeficiente de actividad para el n-butanol a la fracción molar líquida x_2 .

γ_3 : coeficiente de actividad para el n-octanol a la fracción molar líquida x_3 .

$\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$: parámetros de Wilson específicos para la mezcla binaria tolueno – n-butanol.

$\Lambda_{13}, \Lambda_{31}$: parámetros de Wilson específicos para la mezcla binaria tolueno – n-octanol.

$\Lambda_{23}, \Lambda_{32}$: parámetros de Wilson específicos para la mezcla binaria n-butanol – n-octanol.

$$\Lambda_{11} = \Lambda_{22} = \Lambda_{33} = 1$$

A diferencia de la mezcla binaria, los parámetros de Wilson $\Lambda_{12}, \Lambda_{21}, \Lambda_{13}, \Lambda_{31}, \Lambda_{23}, \Lambda_{32}$ no se han encontrado en la bibliografía y se han calculado por tanteo a partir de sus relaciones con los coeficientes de actividad a dilución infinita γ_j^∞ para los tres sistemas binarios.

. Para el sistema tolueno-n-butanol:

$$\ln \gamma_1^\infty = 1 - \Lambda_{12} - \Lambda_{21} \quad (8)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = 1 - \Lambda_{21} - \Lambda_{12} \quad (9)$$

γ_1^∞ : coeficiente de actividad a dilución infinita del tolueno en el sistema binario tolueno- n-butanol.

γ_2^∞ : coeficiente de actividad a dilución infinita del n-butanol en el sistema binario tolueno- n-butanol.

$$\gamma_1^\infty = 1.5 \quad \gamma_2^\infty = 1.345$$

. Para el sistema tolueno-n-octanol:

$$\ln \gamma_1^\infty = 1 - \Lambda_{13} - \Lambda_{31} \quad (10)$$

$$\ln \gamma_3^\infty = 1 - \Lambda_{31} - \Lambda_{13} \quad (11)$$

0.10	0.36	0.15	0.45	0.75	0.01	1.289	1.011	1.050	151.0	14.21	11.84
0.20	0.54	0.15	0.34	0.65	0.01	1.200	1.031	1.016	142.0	14.62	12.27
0.30	0.65	0.15	0.28	0.55	0.01	1.136	1.057	1.032	135.0	17.02	14.66
0.40	0.74	0.15	0.26	0.45	0.01	1.090	1.088	1.053	130.0	16.65	15.60
0.50	0.77	0.15	0.20	0.35	0.01	1.058	1.130	1.077	124.0	17.96	15.55
0.60	0.80	0.15	0.18	0.25	0.01	1.036	1.158	1.101	120.0	16.66	15.00
0.70	0.82	0.15	0.17	0.15	0.01	1.021	1.200	1.130	115.5	17.57	17.00

- x_i : fracción molar en la fase líquida del componente i
 y_i : fracción molar en la fase gas del componente i
 T : temperatura, °C
 α_1 : volatilidad relativa del tolueno respecto al n-octanol
 α_2 : volatilidad relativa del n-butanol respecto al n-octanol

Las volatilidades relativas del tolueno y n-butanol respecto al n-octanol se han calculado a partir de las expresiones siguientes:

$$\alpha_1 = (y_1 x_3) / (y_3 x_1)$$

$$\alpha_2 = (y_2 x_3) / (y_3 x_2)$$

La volatilidad relativa media del tolueno respecto al n-octanol : $\alpha_1 = 18.38$

La volatilidad relativa media del n-butanol respecto al n-octanol : $\alpha_2 = 15.50$

Estos datos de volatilidad relativa son los utilizados en la simulación.

En la siguiente tabla se indican algunas propiedades de los componentes de la mezcla tolueno-n-butanol-n-octanol.

Tabla 8.1.1.3. Propiedades del tolueno, n-butanol y n-octanol.

Propiedad	Tolueno	n-Butanol	n-Octanol
Fórmula química	C ₇ H ₈	C ₄ H ₁₀ O	C ₈ H ₁₈ O
Masa molecular	92.15	74.12	130.22
Nº CAS	108 - 88 - 3	71 - 36 - 3	111-87-5
Temperatura de fusión (°C) a 760 mm Hg	-95	-89.5	-17
Temperatura de ebullición (°C) a 760 mm Hg	111	117.2	178.5
Densidad del líquido (g/ml) a 20°C	0.867	0.810	0.827
Solubilidad en agua (mg/l) a 20°C	515	77000	300
Temperatura crítica (°C)	319	289.8	385.5
Presión crítica (atm)	41.6	43.6	26.5
Presión de vapor (mm Hg) a 20°C	10	5.5	20 (101°C)
Temperatura de autoignición (°C)	480	365	253
LEL (% en volumen) a 298 K y 101.3 kPa	1.2	1.4	0.3
UEL (% en volumen) a 298 K y 101.3 kPa	7.1	11.2	31

8.1.2. SIMULACIONES REALIZADAS

Las simulaciones se han realizado para mezclas de tolueno-n-butanol tipo B, añadiendo pequeñas cantidades de n-octanol. Algunos valores se presentan en la tabla 8.1.2.1.

Tabla 8.1.2.1. Simulaciones para la mezcla tolueno-n-butanol-n-octanol.

Nº de simulación	Fracción molar inicial de tolueno	Fracción molar inicial de n-butanol	Fracción molar inicial de n-octanol	Razón de reflujo, Re	Caudal de destilado, D (moles/min)	Tiempo final TFIN (min)
1	0.65	0.30	0.05	1.5	0.8	490
2	0.70	0.25	0.05	1.0	1.0	420

• Simulación N° 1

$x_{\text{tolueno inicial}}=0.65$; $x_{\text{n-butanol inicial}}=0.3$; $x_{\text{n-octanol inicial}}=0.05$; $\alpha_1 = 18.38$; $\alpha_2 = 15.5$; $Re = 1.5$;

Tiempo a reflujo total = 75 min ; TFIN = 8 h 10 min (490 min); $D=0.8$ moles/min

Simulación N° 1

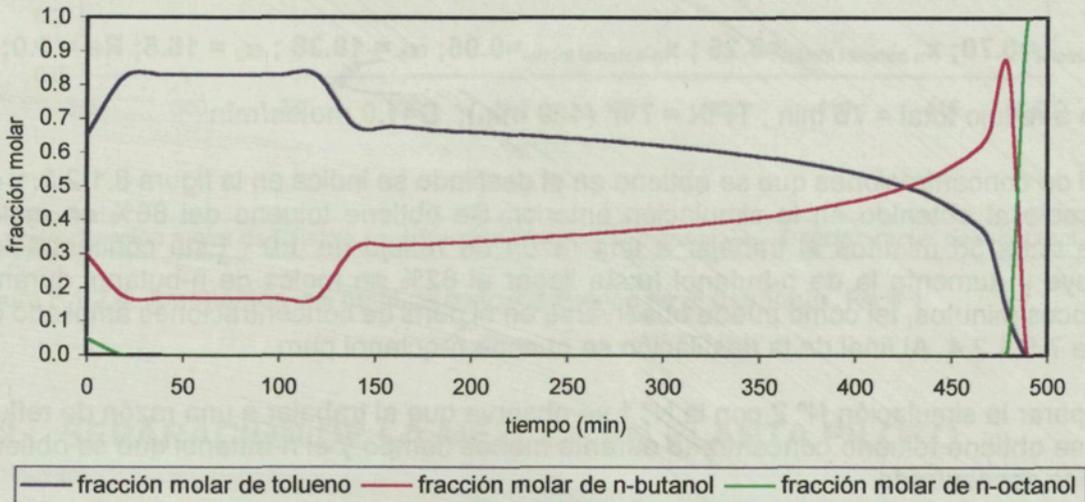


Figura 8.1.2.1. Perfil de concentraciones en el destilado. $Re = 1.5$.

En esta simulación se observa que pasado el tiempo a reflujo total, se obtiene tolueno con una concentración del 83% en moles durante unos 45 minutos; a partir de este tiempo la concentración de tolueno disminuye y aumenta la de n-butanol. La concentración de n-butanol llega a ser del 85% durante unos minutos, tal como puede observarse en la figura 8.1.2.2. que es una ampliación del perfil de concentraciones en el destilado. Finalmente se obtiene n-octanol prácticamente puro al final de la destilación.

Simulación N° 1

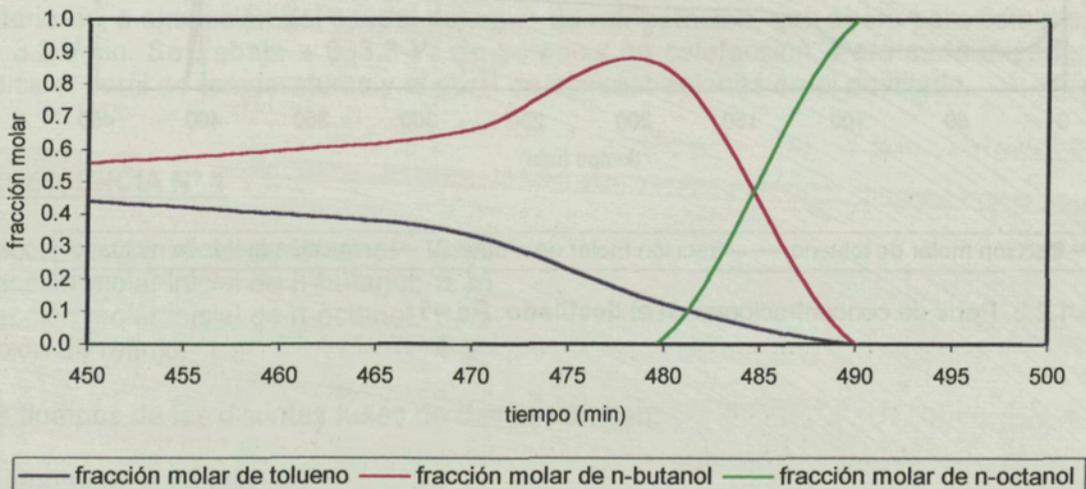


Figura 8.1.2.2. Ampliación del perfil de concentraciones en el destilado. $Re = 1.5$.

A través de esta simulación se ha podido observar cómo la adición de n-octanol en pequeñas cantidades ha sido capaz de romper el azeótropo existente entre el tolueno y el n-butanol.

• Simulación N° 2

En esta simulación se trabaja con una mezcla ligeramente más concentrada en tolueno que la anterior y a un reflujo exterior inferior, con lo que disminuye el tiempo total de destilación. Las condiciones para esta simulación son:

$x_{\text{tolueno inicial}}=0.70$; $x_{\text{n-butanol inicial}}=0.25$; $x_{\text{n-octanol inicial}}=0.05$; $\alpha_1 = 18.38$; $\alpha_2 = 15.5$; $Re = 1.0$;

Tiempo a reflujo total = 75 min ; $TFIN = 7 \text{ h (420 min)}$; $D=1.0 \text{ moles/min}$

El perfil de concentraciones que se obtiene en el destilado se indica en la figura 8.1.2.3. y es comparable al obtenido en la simulación anterior. Se obtiene tolueno del 86% en moles durante unos 35 minutos al trabajar a una razón de reflujo de 1.0. Esta concentración disminuye y aumenta la de n-butanol hasta llegar al 62% en moles de n-butanol durante unos pocos minutos, tal como puede observarse en el perfil de concentraciones ampliado de la figura 7.5.1.2.4. Al final de la destilación se obtiene n-octanol puro.

Al comparar la simulación N° 2 con la N° 1 se observa que al trabajar a una razón de reflujo de 1.0 se obtiene tolueno concentrado durante menos tiempo y el n-butanol que se obtiene es menos concentrado.

Con esta simulación también se ha podido estudiar cómo el n-octanol ha sido capaz de romper el azeótropo.

Simulación N° 2

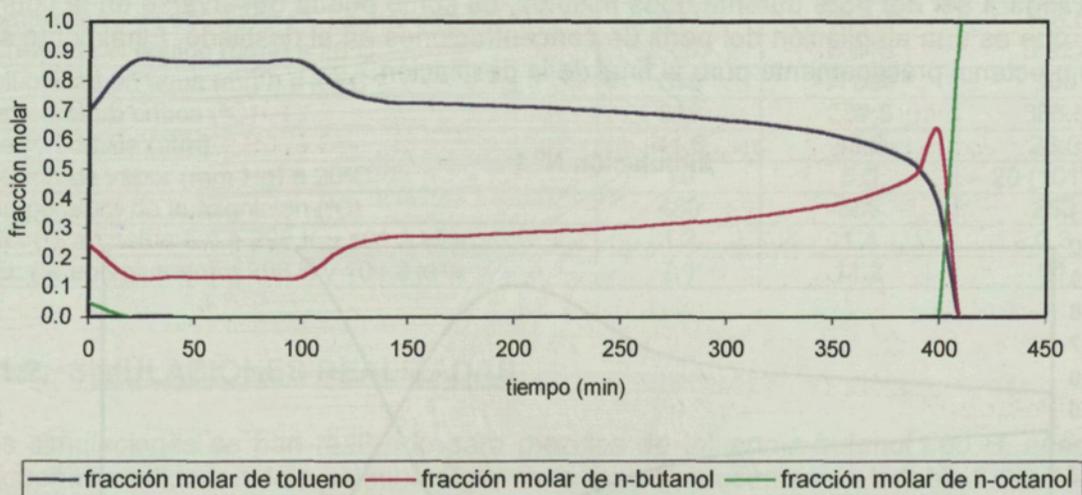


Figura 8.1.2.3. Perfil de concentraciones en el destilado. $Re = 1$.

Simulación N° 2

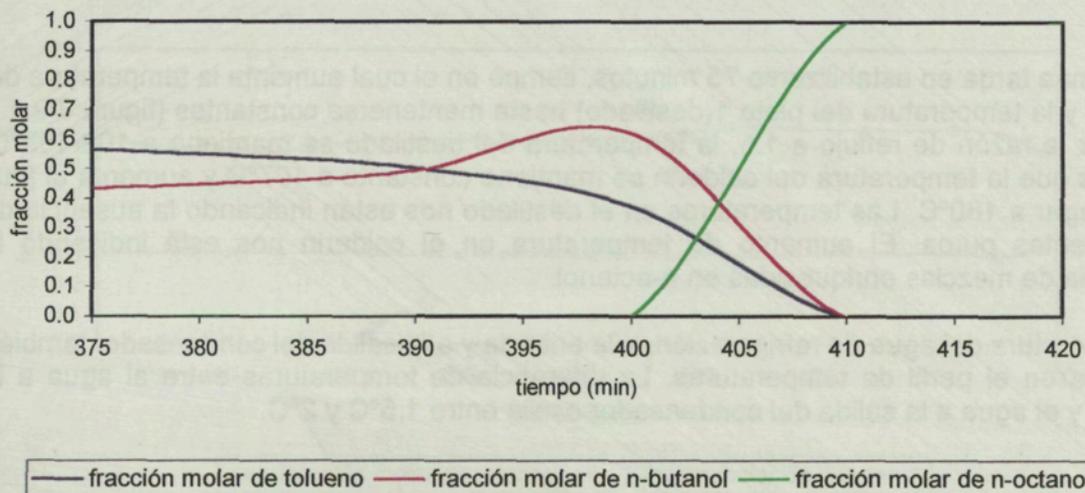


Figura 8.1.2.4. Ampliación del perfil de concentraciones en el destilado. $Re = 1$.

8.2. SEPARACION DE LA MEZCLA EN PLANTA PILOTO

En este apartado se pretende estudiar la separación experimental de la mezcla tolueno-n-butanol-n-octanol en la planta piloto. Esta es la cuarta mezcla que se experimenta en dicha planta. Se estudiarán dos mezclas que corresponden a las mezclas simuladas con los programas propios y con Batchsim. Se procede de forma similar a como se ha operado con las mezclas experimentales anteriores. Se preparan una serie de patrones para poder realizar el análisis de las muestras por cromatografía de gases. Se obtienen las siguientes rectas de calibrado:

Tolueno:	Concentración tolueno (moles/l) = $3 \cdot 10^{-7} \cdot \text{Area} - 0.0788$	$r=0.991$
n-Butanol:	Concentración n-butanol (moles/l) = $2 \cdot 10^{-7} \cdot \text{Area} - 0.0561$	$r=0.960$
n-Octanol:	Concentración n-octanol (moles/l) = $9 \cdot 10^{-8} \cdot \text{Area} - 0.0788$	$r=0.991$

Para poner en marcha la columna, el método operativo es igual que en las experiencias anteriores, a excepción del caudal del agua de refrigeración, que ahora para esta mezcla es de 3.2 l/min. Se trabaja a 933.3 W de potencia de calefacción. Para cada experiencia se indica el perfil de temperaturas y el perfil de concentraciones en el destilado.

EXPERIENCIA N° 1

Fracción molar inicial de tolueno:	0.65
Fracción molar inicial de n-butanol:	0.30
Fracción molar inicial de n-octanol:	0.05
Razón de reflujo:	1.5

Los tiempos de las distintas fases de destilación son:

Tiempo fase 1:	75 min
Tiempo fase 2:	320 min

Tiempo total Experiencia 1 Reflujo 1.5: 395 min= 6 h y 35 min

La columna tarda en estabilizarse 75 minutos, tiempo en el cual aumenta la temperatura del calderín y la temperatura del plato 1(destilado) hasta mantenerse constantes (figura 8.2.1.). Al poner la razón de reflujo a 1.5, la temperatura del destilado se mantiene a 102-103°C, mientras que la temperatura del calderín se mantiene constante a 107°C y aumenta al final hasta llegar a 160°C. Las temperaturas en el destilado nos están indicando la ausencia de componentes puros. El aumento de temperatura en el calderín nos está indicando la presencia de mezclas enriquecidas en n-octanol.

La temperatura del agua de refrigeración, a la entrada y a la salida del condensador también se indica en el perfil de temperaturas. La diferencia de temperaturas entre al agua a la entrada y el agua a la salida del condensador oscila entre 1.5°C y 2°C.

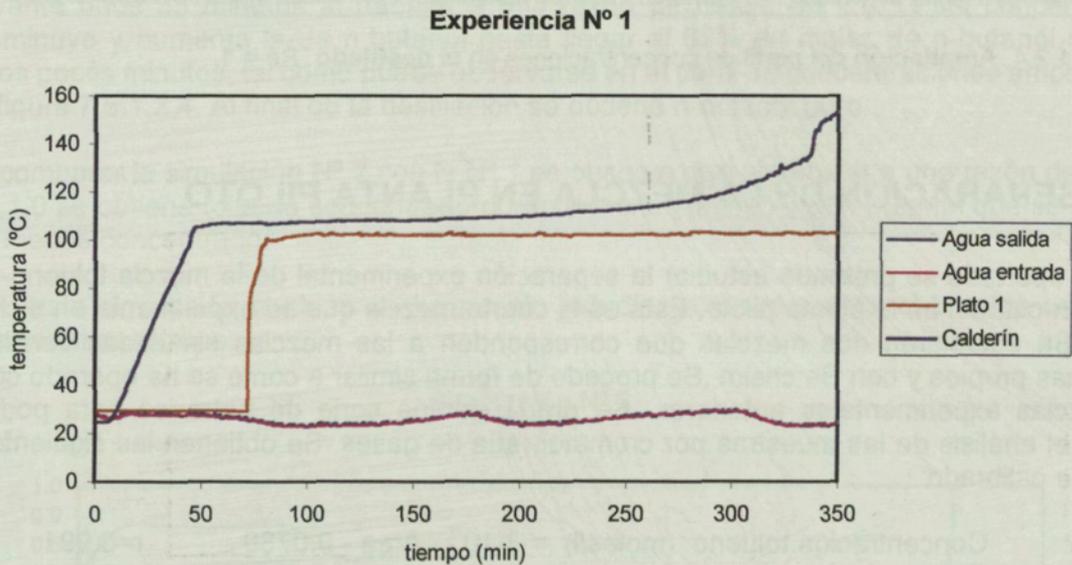
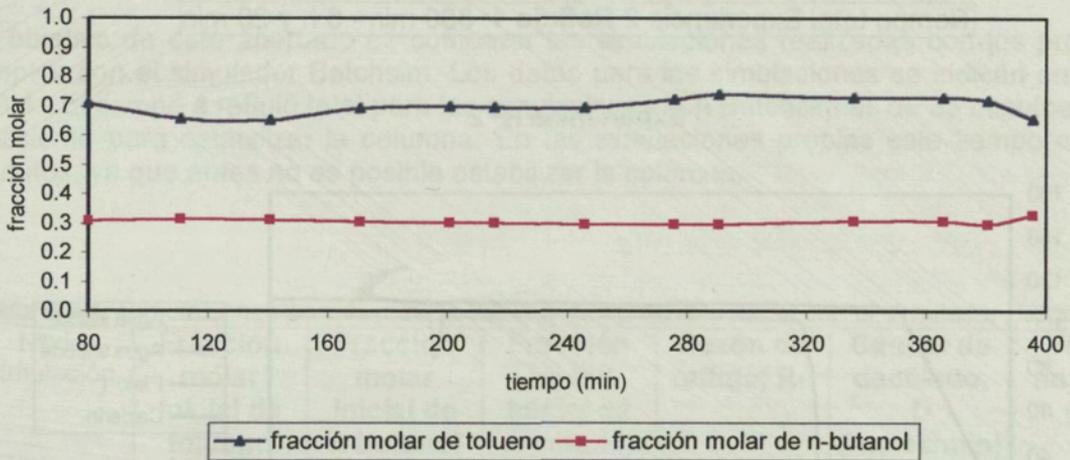


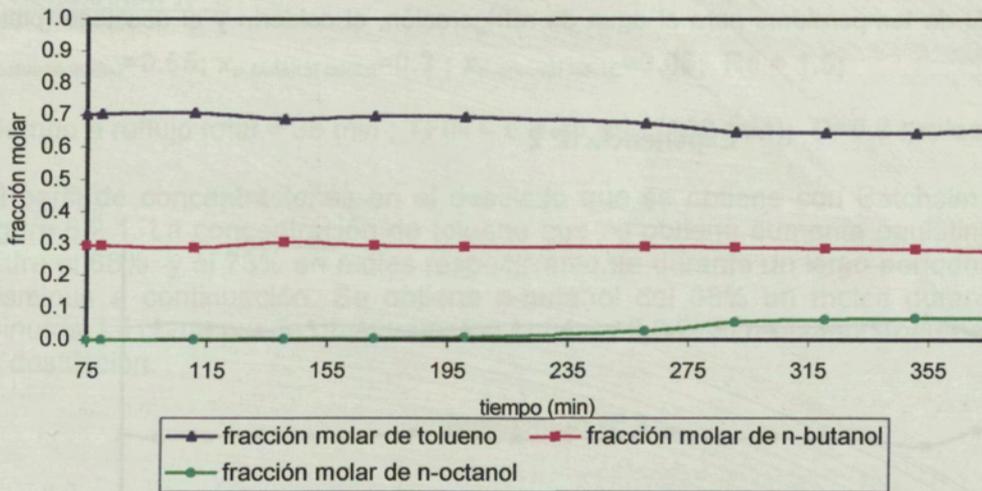
Figura 8.2.1. Perfil de temperaturas para el agua de refrigeración, el calderín y el destilado (plato 1).Re=1.5.

Observando el perfil de concentraciones (figura 8.2.2.) en el destilado, se obtiene una concentración de tolueno que oscila entre el 71% y el 74% en moles, concentración ligeramente superior a la azeotrópica (62.5% en moles de tolueno). Al final del período de destilación esta concentración disminuye. Este resultado parece indicar que la adición de n-octanol en pequeña cantidad ha contribuido a eliminar el azeótropo. Durante el tiempo que dura la destilación en la planta piloto, no es posible obtener n-octanol, éste queda prácticamente acumulado entre el calderín y el plato 15. En la figura 8.2.3. se indica el perfil de concentraciones en el plato 15, donde puede observarse la presencia de n-octanol.

Experiencia N° 1

Figura 8.2.2. Perfil de concentraciones en el destilado. $Re=1.5$.

Experiencia N°1

Figura 8.2.3. Perfil de concentraciones en el plato 15. $Re=1.5$.**EXPERIENCIA N° 2**

Los resultados obtenidos en esta segunda experiencia son muy similares a los obtenidos en la experiencia N° 1.

Fracción molar inicial de tolueno: 0.70

Fracción molar inicial de n-butanol: 0.25

Fracción molar inicial de n-octanol: 0.05

Razón de reflujo: 1

Los tiempos de las distintas fases de destilación son:

Tiempo fase 1: 75 min
 Tiempo fase 2: 305 min

Tiempo total Experiencia 2 Reflujo 1: 380 min = 6 h y 20 min

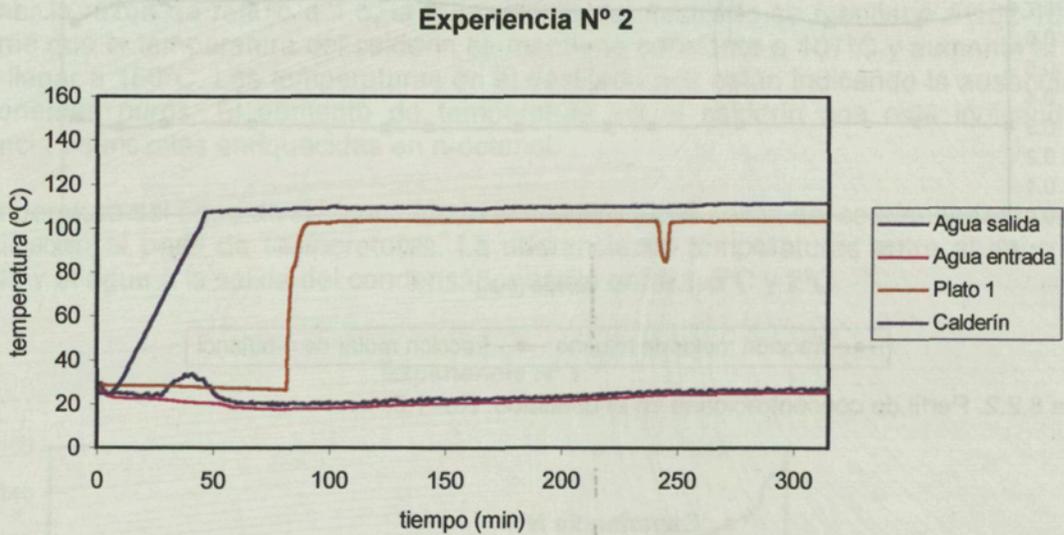


Figura 8.2.4. Perfil de temperaturas para el agua de refrigeración, el calderín y el destilado (plato 1). $Re=1$.

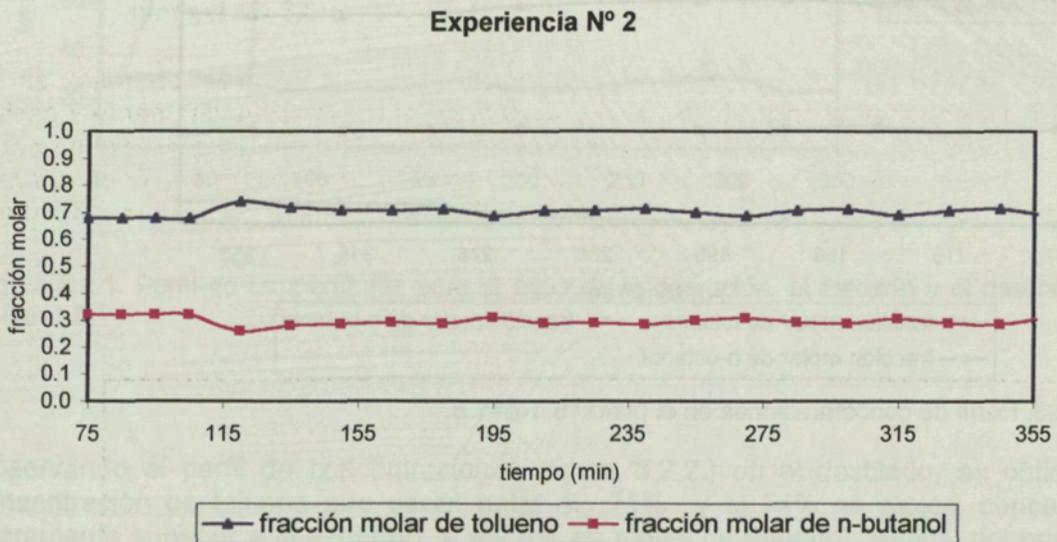


Figura 8.2.5. Perfil de concentraciones en el destilado. $Re=1$.

Los resultados experimentales obtenidos servirán para validar el modelo sencillo utilizado en este trabajo.