

**Determinación experimental del equilibrio líquido-vapor
del sistema etanol-agua-glicerina**

William Andres Chasoy Rojas

**Universidad Nacional de Colombia
Bogotá, 2012**

**Determinación experimental del equilibrio líquido-vapor
del sistema etanol-agua-glicerina**

William Andres Chasoy Rojas

**Director: Gerardo Rodríguez Niño
Codirector: Luis Francisco Boada**

**Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá, 2012**

A mi padre y mi madre, por apoyarme en cada momento de mi vida, admiro su fortaleza y les doy gracias por todo lo que han hecho por mí.

A mi hermana, mi familia y amigos que siempre han estado presentes cuando los he necesitado.

A mi hija y a mi esposa, gracias por acompañarme en esta etapa de mi vida y gracias por permitirme vivir otra aún más importante.

Agradecimientos

Deseo expresar mis agradecimientos a todas y cada una de las personas que participaron y colaboraron de alguna forma en este trabajo de tesis de maestría.

Al Ingeniero Gerardo Rodríguez Niño, director de este trabajo de investigación y director del proyecto del que hace parte este trabajo, quien ha confiado en mí, me ha apoyado y aconsejado en muchos aspectos de mi vida profesional. Muchas gracias por sus consejos y permitirme aprender de su experiencia.

Al Ingeniero Luis Francisco Boada Eslava, co-director, por su apoyo, tiempo y asesoría en este trabajo de investigación.

Al Ingeniero Iván Darío Gil Chaves por su asesoría y apoyo durante el desarrollo del proyecto de investigación.

A Johan, Felipe, Ricardo, Luis Carlos y Oscar por su colaboración y acompañamiento en la experimentación en laboratorio y planta piloto.

A la Universidad Nacional de Colombia, la Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, por permitirme vivir esta etapa de mi vida.

A Colciencias, del cual hace parte el proyecto *Producción de Alcohol Carburante por Destilación Extractiva con glicerina*, del que hace parte este trabajo.

Resumen

Actualmente, la obtención de alcohol anhidro se lleva a cabo mediante el uso de tecnologías como tamices moleculares, destilación extractiva con etilenglicol y destilación azeotrópica; esta última reemplazada casi totalmente por su alto consumo energético en relación a las otras y por la toxicidad del solvente que se utiliza en el proceso.

Siendo la destilación extractiva una alternativa para la obtención del alcohol anhidro que puede competir con la tecnología de tamices moleculares, la más usada en la actualidad, ya que ofrece un menor consumo energético y una menor inversión inicial, se estudia la acción de la glicerina sobre el equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua para validar su potencial como solvente.

En este trabajo se lleva a cabo la determinación experimental del equilibrio líquido-vapor en diferentes condiciones de presión y se compara los datos experimentales a una relación solvente /alimento con el equilibrio ternario calculado con los parámetros regresados. Finalmente, se presenta la simulación de la deshidratación del alcohol, usando los parámetros de interacción obtenidos.

Palabras clave: Destilación extractiva, Glicerina, Equilibrio liquido-vapor, etanol-agua, simulación, columna, planta piloto

Abstract

Currently, the bioethanol production is carried out using technologies such as molecular sieves, extractive distillation with ethylene glycol like entrainer and azeotropic distillation, the latter almost entirely replaced due to its higher energy consumption and high toxicity of the solvents used.

Since extractive distillation is an alternative for bioethanol production that can compete with molecular sieves technology, the most widely used today because, the extractive distillation offers lower energy consumption and initial investment, the action of glycerol on the vapor-liquid equilibrium of ethanol-water system to validate its potential use as an entrainer is studied.

In this work, it is carried out the experimental determination of vapor-liquid equilibrium at different conditions of pressure and data obtained at a solvent/feed ratio are compared with VLE calculated using the binary parameters here obtained. Finally, it is presented the mathematical simulation of the dehydration of alcohol using the interaction parameters obtained.

Keywords: Extractive distillation, glycerol, vapor-liquid equilibrium (VLE), ethanol-water, simulation.

Tabla de contenido

Introducción	xiv
Nomenclatura	xvi
1. Generalidades	1
1.1. Propiedades del bioetanol	2
1.2. Producción del bioetanol	3
1.2.1. Deshidratación de alcohol	5
1.3. Destilación extractiva.....	7
1.3.1. Elección del solvente	8
1.3.1.1. Elección de solventes basado en la clasificación molecular	9
1.4. Uso de la glicerina como agente de separación	10
Referencias.....	12
2. Aspectos teóricos	14
2.1. Equilibrio de fases	14
2.2. Caracterización del Equilibrio líquido–vapor.....	15
2.3. Modelos de correlación para los datos de ELV	17
2.3.1. Modelos de composición local.....	18
2.3.1.1. Modelo de Wilson.....	18
2.3.1.2. Modelo NRTL (Non-Random Two-Liquids)	19
2.4. Evaluación de la consistencia termodinámica	21
2.4.1. Método clásico	23
2.4.2. Método de Wisniak (Wisniak 1993)	25
2.4.3. Método de McDermott y Ellis	27
2.5. Presión de vapor	28
2.5.1. Ecuación de Antoine	28
2.5.2. Ecuación de Wagner	29
2.6. Entalpía de vaporización	29
2.7. Estimación de parámetros de interacción.....	30

Referencias.....	32
3. Métodos y equipos para la determinación de equilibrio líquido-vapor	34
3.1. Métodos	34
3.1.1. Método estático.....	35
3.1.2. Método del punto de burbuja y de rocío	36
3.1.3. Método de flujo.....	36
3.1.4. Método de Circulación.....	38
3.1.4.1. Equipos con circulación de la fase de vapor	41
3.1.4.2. Equipos de circulación de fases vapor y líquido.....	43
3.1.4.3. Equipo de equilibrio Fisher Labodest modelo VLE 602	46
3.1.4.3.1. Accesorios adicionales	48
3.1.4.3.2. Unidad de control de la temperatura y presión - HTE	48
3.1.4.3.3. Procedimiento de operación	49
3.1.4.3.4. Determinación de composiciones de las fases líquida y vapor.....	53
3.1.4.4. Recomendaciones para la selección de equipos	53
Referencias.....	57
4. Presentación y análisis de resultados.....	59
4.1. Resultados experimentales	59
4.1.1. Datos de equilibrio líquido-vapor.....	59
4.1.1.1. Sistema etanol-agua.....	60
4.1.1.2. Sistema agua-glicerina	62
4.1.1.3. Sistema etanol-glicerina.....	68
4.2. Análisis de Consistencia Termodinámica	71
4.3. Obtención de parámetros binarios	73
4.4. Sistema ternario Agua-Etanol-Glicerina.....	79
4.5. Equipo experimental.....	84
4.5. Simulación del proceso	89
4.6. Simulación del proceso usando la información obtenida	89
4.7. Columna de destilación extractiva.....	98
Referencias.....	102

5. Conclusiones y recomendaciones104

Lista de tablas

Tabla 1. 1 Propiedades de algunos alcoholes combustibles	2
Tabla 1. 2 Consumo energético para tecnologías de deshidratación	7
Tabla 1. 3 Desviación de la ley de Raoult para diferentes clases de componentes que interactúan	10
Tabla 2. 1 Valores del parámetro de distribución no al azar del modelo NRTL.....	20
Tabla 3. 1 Técnica cromatográfica	53
Tabla 3. 2 Resumen de los métodos experimentales	54
Tabla 3. 3 Recomendaciones para el uso de equipos para la determinación de ELV.....	55
Tabla 4. 1 Resultados experimentales del ELV para el sistema Etanol (1) – Agua (2). y_1 : Fracción molar de la fase de vapor. x_1 : Fracción molar de la fase líquida, γ_i : Coeficiente de actividad del componente i	62
Tabla 4. 2 Resultados experimentales del ELV para el sistema agua (1) –glicerina (2) a 39.6 kPa. y_1 : Fracción molar de la fase de vapor. x_1 : Fracción molar de la fase líquida, γ_i : Coeficiente de actividad del componente i	63
Tabla 4. 3 Resultados experimentales del ELV para el sistema agua-glicerina a 20 kPa. y_i : Fracción molar de la fase de vapor, x_i : Fracción molar de la fase líquida, γ_i : Coeficiente de actividad del componente i	64
Tabla 4. 4 Resultados experimentales del ELV para el sistema agua-glicerina a 74.6 kPa. y_1 : Fracción molar de la fase de vapor. x_1 : Fracción molar de la fase líquida, γ_i : Coeficiente de actividad del componente i	64
Tabla 4. 5 Resultados experimentales del ELV para el sistema etanol-glicerina a 20 kPa. y_1 : Fracción molar de la fase de vapor, x_1 : Fracción molar de la fase líquida, γ_i : Coeficiente de actividad del componente i	68
Tabla 4. 6 Resultados experimentales del ELV para el sistema etanol-glicerina a 40 kPa. y_1 : Fracción molar de la fase de vapor, x_1 : Fracción molar de la fase líquida, γ_i : Coeficiente de actividad del componente i	69
Tabla 4. 7 Resultados experimentales del ELV para el sistema etanol-glicerina a 101.3 kPa. y_1 : Fracción molar de la fase de vapor, x_1 : Fracción molar de la fase líquida, γ_i : Coeficiente de actividad del componente i	70
Tabla 4. 8 Parámetros para la determinación de presión de vapor	71
Tabla 4. 9 Parámetros y propiedades críticas	72

Tabla 4. 10 Resultados de consistencia termodinámica para cada uno de los sistemas estudiados.....	72
Tabla 4. 11 Parámetros regresados para el modelo de Wilson a diferentes presiones	73
Tabla 4. 12 Parámetros regresados para el modelo NRTL a diferentes condiciones de presión.....	74
Tabla 4. 13 Parámetros regresados para el modelo NRTL	74
Tabla 4. 14 Desviación de propiedades	78
Tabla 4. 15 Resultados experimentales de ELV para el sistema ternario agua (1) - etanol (2) - glicerina (3) a 75 kPa bar y S/F=0.35. y_1 : Fracción molar de la fase de vapor, x_1 : Fracción molar de la fase líquida.....	79
Tabla 4. 16 Resultados experimentales de ELV para el sistema ternario agua (1) - etanol (2) - glicerina (3) a 1.013 bar. y_1 : Fracción molar de la fase de vapor, x_1 : Fracción molar de la fase líquida.....	81

Lista de figuras

Figura 1. 1 Esquema de producción de bioetanol a partir de caña de azúcar.	4
Figura 1. 2 Esquema convencional de una operación de destilación extractiva.	8
Figura 1. 3 Equilibrio líquido-vapor pseudobinario del sistema etanol-agua.	11
Figura 3. 1 Celda de alta presión. V1, V2: Válvulas.....	35
Figura 3. 2 Celda para la determinación de puntos de burbuja y rocío.....	36
Figura 3. 3 Equipo de Cathala.	37
Figura 3. 4 Equipo de flujo simple.....	38
Figura 3. 5 Diagrama esquemático de los equipos de circulación.	40
Figura 3. 6 Equipos de Othmer.....	42
Figura 3. 7 Equipo de Gillespie.	45
Figura 3. 8 Diagrama de circulación en el equipo de Gillespie.....	45
Figura 3. 9 Equipo de Otsuki-Williams. Modificación de equipo de Gillespie.....	46
Figura 3. 10 Equipo de Brown	47
Figura 3. 11 Equipo de ELV de Fisher Labodest.....	51
Figura 3. 12 Sensor y unidad de control de presión y calentamiento	51
Figura 3. 13 Equipo de circulación de fases líquida y vapor.	52
Figura 4. 1 ELV Diagrama xy del sistemas etanol (1) - agua (2). Comparación con datos experimentales de Dalager.....	61
Figura 4. 2 ELV Diagrama T- xy del sistemas etanol (1) - agua (2). Comparación con datos experimentales de Delager.....	62
Figura 4. 3 ELV etanol (1) – agua (2). Modelo NRTL y Wilson usando parámetros regresados en este trabajo	61
Figura 4. 4 ELV-Diagrama Txy para el sistema agua-glicerina. Comparación con datos experimentales.	66
Figura 4. 5 ELV - Diagrama T-xy del sistema agua-glicerina. Comparación con datos experimentales	66
Figura 4. 6 ELV - Diagrama T-xy del sistema agua-glicerina. Comparación con datos experimentales	67

Figura 4. 7 ELV - Diagrama T-xy del sistema agua-glicerina. Comparación con datos experimentales	67
Figura 4. 8 ELV - Diagrama T-x del sistema etanol-glicerina. Comparación con datos experimentales	71
Figura 4. 9 Resultados experimentales del ELV- Sistema Agua (1) – Glicerina (2) a 39.6 kPa. Modelo NRTL y Wilson usando parámetros determinados en este trabajo	75
Figura 4. 10 Resultados experimentales del ELV- Sistema Agua (1) – Glicerina (2) a 20 kPa. Modelo NRTL y Wilson usando parámetros calculados en este trabajo	76
Figura 4. 11 Resultados experimentales del ELV- Sistema Agua (1) – Glicerina (2) a 74.6 kPa. Modelo NRTL y Wilson usando parámetros calculados en este trabajo	77
Figura 4. 12 Resultados experimentales del ELV- Sistema Etanol (1) – Glicerina (2) a 20 kPa. Modelo NRTL y Wilson usando parámetros calculados en este trabajo	77
Figura 4. 13 Resultados experimentales del ELV- Sistema Etanol (1) – Glicerina (2) a 40 kPa. Modelo NRTL y Wilson usando parámetros calculados en este trabajo	77
Figura 4. 14 Resultados experimentales del ELV- Sistema Etanol (1) – Glicerina (2) a 101.3 kPa. Modelo NRTL y Wilson usando parámetros calculados en este trabajo	78
Figura 4. 15 ELV pseudobinario del sistema agua-etanol-glicerina. Diagrama x-y. 75 kPa. S/F=0.33.....	80
Figura 4. 16 ELV pseudobinario del sistema agua-etanol-glicerina. Diagrama T-xy. 75 kPa. S/F=0.33.....	81
Figura 4. 17 ELV pseudobinario del sistema agua-etanol-glicerina. Diagrama x-y. 101.3 kPa. S/F=0.33.....	82
Figura 4. 18 ELV pseudobinario del sistema agua-etanol-glicerina. Diagrama T-xy. 101.3 kPa. S/F=0.33.....	82
Figura 4. 19 Comparación con datos experimentales	84
Figura 4. 20 Montaje para la determinación de ELV Equipo construido	86
Figura 4. 21 Montaje de ELV - Equipo construido	86
Figura 4. 22 Celda para la determinación de datos de ELV	88
Figura 4. 23 Mapa de curvas residuales generado con los datos experimentales	90
Figura 4. 24 Efecto de la etapa de alimentación del solvente y el reflujo sobre la pureza del etanol en el destilado (22 etapas, S/F=1)	93
Figura 4. 25 Efecto de la relación de reflujo y la etapa de alimentación del solvente sobre el consumo energético en el rehervidor (22 etapas, S/F=1)	93
Figura 4. 26 Efecto de la etapa de alimento de etanol azeotrópico y la relación de reflujo sobre la composición de etanol en el destilado.....	96

Figura 4. 27 Relación de reflujo y etapa de alimentación del etanol sobre el consumo energético	96
Figura 4. 28 Efecto de la relación Solvente/alimento y relación de reflujo molar sobre la pureza del destilado (Entrada Glicerina: 3, Entrada Alimento: 14).....	97
Figura 4. 29 Efecto de la relación Solvente/alimento y relación de reflujo molar sobre el consumo energético (EG: 3, EA: 14)	98
Figura 4. 30 Efecto de la relación de reflujo molar y etapa de alimento del solvente sobre la fracción molar de etanol en el destilado.....	100
Figura 4. 31 Efecto de la relación de reflujo molar y la etapa de alimentación del solvente sobre el consumo energético en el rehedidor	100
Figura 4. 32 Efecto de la relación Solvente/alimento y relación de reflujo sobre el consumo energético	101
Figura 4. 33 Efecto de la relación solvente/alimento y relación de reflujo sobre la composición de etanol en el destilado	101

Introducción

La producción de alcohol carburante es un tema de gran importancia en el país debido a las reglamentaciones existentes para el uso de las mezclas etanol-gasolina como combustible. El uso de esta mezcla permite mejorar el octanaje de la gasolina, cuyo efecto en la combustión es que menor cantidad de gases de efecto invernadero se expulsan a la atmósfera. Para la producción de alcohol carburante se usan principalmente las técnicas de destilación azeotrópica y extractiva, y la operación de deshidratación usando tamices moleculares, siendo esta última la de uso casi generalizado en el país. Los bajos consumos energéticos y los costos de inversión inicial y de operación de la técnica de destilación extractiva la convierten en una alternativa para ser usada en la producción del alcohol carburante.

La destilación extractiva usa agentes de separación que eliminan la azeotropía de la mezcla etanol-agua y modifican el equilibrio líquido-vapor, haciéndolo más eficiente para su separación. Entre las sustancias que se usan comúnmente como agentes de separación se encuentran sales, fenoles y principalmente glicoles, como el etilenglicol y tetraetilenglicol.

Esta tesis aborda el problema de la obtención de alcohol anhidro mediante destilación extractiva, desde el punto de vista del estudio del efecto de la glicerina sobre el sistema etanol-agua; así, el objetivo de este trabajo investigativo es determinar el equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua-glicerina y de esta forma evaluar la glicerina como posible agente de separación para la deshidratación del alcohol. El efecto de la glicerina sobre la mezcla etanol-agua se evalúa obteniendo el equilibrio líquido-vapor del sistema ternario a una relación solvente/alimento y a dos presiones de operación.

De la misma forma se determina el equilibrio líquido-vapor de los sistemas binarios agua-etanol, agua-glicerina y etanol-glicerina, los dos últimos a tres condiciones de presión. Finalmente, se determinan los parámetros de interacción de los sistemas binarios por regresión de los datos obtenidos experimentalmente y se usan para simular la obtención del alcohol carburante mediante el software comercial de Aspen Technology, Aspen Plus. En el primer capítulo se hace una breve introducción acerca de la actualidad del bioetanol o alcohol carburante, allí se incluyen los procesos usados para la deshidratación del alcohol, haciendo énfasis en la destilación extractiva. Finalmente, se presentan algunas consideraciones teóricas para la elección de la glicerina como solvente.

En el segundo capítulo se presentan los fundamentos teóricos relacionados con el equilibrio líquido-vapor, los métodos de correlación de datos experimentales, los métodos

de análisis de consistencia termodinámica usados para evaluar la calidad de la información experimental obtenida, y finalmente se describen las expresiones que serán usadas para la obtención de los parámetros de interacción de los sistemas binarios.

El tercer capítulo incluye una revisión de los métodos usados para la obtención de datos de equilibrio líquido-vapor, cada uno acompañado de un equipo representativo. Se hace énfasis en el método de circulación usado durante el desarrollo experimental y se presenta detalladamente la estructura y manejo del equipo utilizado en el presente trabajo. Finalmente, se presenta un resumen de las características de cada método experimental y algunas recomendaciones para la elección adecuada del equipo.

Los datos obtenidos y resultados del trabajo en laboratorio se presentan en el capítulo cuatro, donde se pueden revisar los datos para los sistemas binarios etanol-agua, agua-glicerina y etanol-glicerina. Así mismo, se presentan los resultados para el equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua-glicerina y se hace una comparación de los datos determinados directamente y los predichos por los modelos de correlación. Finalmente, se presentan los resultados de consistencia termodinámica y los parámetros regresados a partir de la información experimental. Como resultado adicional, se muestra la simulación del proceso de separación por destilación extractiva del etanol, usando los parámetros de interacción regresados.

Nomenclatura

a, b, c, d	Parámetros para la ecuación de Wagner
B, C	Constante de Antoine
D	Parámetro de desviación local para método de McDermott y Ellis
ELV	Equilibrio Líquido-Vapor
f_i	Fugacidad del componente i
H^E	Entalpía de exceso
Δh_i^o	Entalpía de vaporización
T	Temperatura normal de ebullición
R	Constante de los gases
P	Presión
P_c	Presión crítica
T_c	Temperatura crítica
x_i	Fracción molar del componente i en la fase líquida
y_i	Fracción molar del componente i en la fase de vapor
P_i^o	Presión de vapor del componente i
g^E	Energía de Gibbs molar de exceso
V^E	Volumen en exceso
T_r	Temperatura reducida

Símbolos

Δ	Diferencia o delta de dos cantidades
Å	Angstroms

Letras griegas

α_{ij}	Parámetro de distribución no al azar para la pareja ij de la ecuación de NRTL
μ_i	Potencial químico del componente i
Φ_i	Coefficiente de fugacidad del componente i
v_i	Volumen molar
γ_i	Coefficiente de actividad del componente i
Λ_{ij}	Parámetro binario de la pareja ij para la ecuación de Wilson
σ_i^2	Varianza estimada de la variable i

Subíndices

cal	Calculado
exp	Experimental
i	Componente i -ésimo

Superíndices

vap	Vapor
liq	Líquido

1. Generalidades

La industria de alcohol carburante ha tenido gran desarrollo económico y tecnológico, debido principalmente a la necesidad de buscar alternativas al uso de los combustibles provenientes del petróleo y a la necesidad mundial de disminuir la emisión de gases de efecto invernadero, como el CO₂, que es el principal responsable del calentamiento global.

La combustión de combustibles fósiles es responsable del 73% de la producción de CO₂ (Balat M 2008) y la mayoría de los esfuerzos para reducir y controlar la emisión de gases de efecto invernadero se basa en los avances tecnológicos que reducen el consumo de energía, es decir, incrementan la eficiencia de la conversión de energía o su uso, y cambian al uso de combustibles con más bajo contenido de carbono. La reducción en el uso de combustibles fósiles debería reducir considerablemente la cantidad de CO₂ generado, así como los niveles de contaminantes. Debido a la preocupación por el calentamiento global y la gran dependencia de los combustibles fósiles, es necesaria la búsqueda de fuentes de energía renovable que reduzcan las emisiones de CO₂, de esta forma, el bioetanol es reconocido como una posible alternativa a estos combustibles.

El alcohol puede ser usado como combustible directamente o como aditivo para formar mezclas con gasolina. La mezcla de etanol – gasolina más usada para vehículos es la conocida como E85, que contiene 85% de bioetanol y 15% de gasolina. En Brasil, uno de los líderes en producción de etanol, después de Estados Unidos, el bioetanol (combustible) se usa puro o mezclado con gasolina en una mezcla conocida como gasohol (24% bioetanol y 76% gasolina). En Estados Unidos, los vehículos pueden trabajar con mezclas de bioetanol igual o superiores al 85%, en varios estados se usan mezclas con cantidades de bioetanol del 10% en volumen (E10). Algunos países, como Canadá, han desarrollado su programa de biocombustibles basados en el uso de distintos tipos de mezclas etanol-gasolina con mezclas E10 y E85, para ser usados en los vehículos de combustible flexible, FFV por sus siglas en inglés. Así mismo, están Suecia (E5 y E85 para los vehículos FFV), Australia (E10), Tailandia (E10), China (E10), Perú (E10), Paraguay (E7), y Brasil (E20, E25 y en cualquier mezcla para FFV) (Kadiman 2007; Balat M 2008).

En Colombia, en septiembre de 2001, fue expedida la Ley 693, conocida también como la *Ley del etanol*, que reglamenta el uso de componentes oxigenantes como el alcohol carburante en las gasolinas que se usen en el país; de esta forma, se hace necesaria la incorporación del 10% de alcohol en las gasolinas, dando vía libre al desarrollo de la industria del etanol en el país. Los objetivos de la ley expedida son reducir la dependencia del combustible fósil, disminuir la emisión de gases de efecto invernadero y aumentar el empleo rural (Federación 2011).

A la fecha, en el país se han invertido para la producción de etanol de caña de azúcar y yuca, incluyendo siembras y plantas de proceso, un total de US \$ 500 millones. El país

1. Generalidades

cuenta con 6 plantas productoras, con una capacidad instalada de 1.275.000 de litros de etanol por día (Federación 2011). Además del uso del alcohol como combustible, se emplea también en la industria química como solvente y como materia prima para la síntesis de otros compuestos químicos como ésteres, detergentes, pinturas, compuestos orgánicos (Uyazán et al 2006), entre otros. Por esta razón, es importante la búsqueda de un proceso eficiente para la deshidratación del alcohol y tecnologías para el tratamiento de sus efluentes.

1.1. Propiedades del bioetanol

El bioetanol, también llamado alcohol carburante, es un combustible líquido que puede ser producido a partir de diferentes materias primas provenientes de la biomasa. El bioetanol es una importante alternativa al uso de los combustibles derivados del petróleo, debido a que proviene de fuentes renovables. El bioetanol tiene alto número de octano, mayor límite de inflamabilidad y mayor calor de vaporización que la gasolina, como se presenta en la Tabla 1.1 (Balat M 2008). El índice de octano es una medida de la calidad del combustible, así un mayor valor de esta propiedad permite una combustión más eficiente y previene los problemas de ignición temprana que conduce al golpeteo de los cilindros y permite trabajar con relaciones de compresión mayores a las trabajadas con los motores a gasolina (Gil I 2006; Uyazán et al 2006).

El bioetanol es un combustible oxigenado (35% O₂) que reduce la emisión de material particulado y las emisiones de NO_x provenientes de la combustión. Con el uso del combustible oxigenado se reducen la emisión de partículas, la presencia de monóxido de carbono (CO) y de hidrocarburos en los gases producidos por la combustión. La combustión completa requiere como mínimo el suministro de la cantidad estequiométrica de oxígeno; sin embargo, esta cantidad generalmente no es la suficiente para completar la combustión (Balat M 2008).

Tabla 1. 1 Propiedades de algunos alcoholes combustibles

Propiedades	Iso-octano	Metanol	Etanol
Número de cetano	-	5	8
Numero de octano	100	112	108
Temperatura de auto ignición (K)	530	737	606
Calor latente de vaporización (MJ/Kg)	0.26	1.18	0.91

Fuente. Balat et al. (Balat M 2008)

El etanol forma azeótropo con el agua y por esta razón su purificación tiene mayor costo. Si el agua no se remueve, puede ocasionar la separación de fases y, por consiguiente, una distribución del etanol entre la gasolina y la fase acuosa, generando problemas en la operación de los motores (Uyazán et al 2006). Así, el contenido de agua en la mezcla

etanol-gasolina al 10% en volumen se debe controlar en valores máximos de 1500 a 2000 ppm para evitar los problemas de separación de fases (Torres J 2002). La adición de etanol a la gasolina implica no sólo una mejora del combustible, como ya se ha mencionado, mejorando la combustión, sino también una reducción en las emisiones de azufre, compuestos aromáticos y olefinas, a causa también de la dilución de la gasolina (Torres J 2002).

El uso de alcohol carburante como combustible directamente o como aditivo a la gasolina para los automóviles trae las siguientes ventajas para Colombia:

- Con la mezcla del 10% de etanol con la gasolina, se disminuye en 27% las emisiones de monóxido de carbono en carros nuevos, 45% en carros de unos 8 a 9 años de uso y un 20% de hidrocarburos no quemados (Chiriboga 2007; Higuera 2007), que son los principales causantes del cambio climático y generan el 60% de la contaminación atmosférica de Colombia (Caicedo 2006).
- Mejoramiento de un 15% en promedio en la potencia del motor, por efecto del mayor octanaje (Chiriboga 2007).

1.2. Producción del bioetanol

El bioetanol puede ser obtenido a partir de aceites vegetales, remolacha azucarera, cereales, residuos orgánicos, así como de materias primas biológicas que contienen altas cantidades de azúcar y otros materiales que pueden ser convertidos en azúcar y luego fermentados. En el país, la principal materia prima para la obtención del alcohol es la caña de azúcar, usada en dos condiciones: la primera, como subproducto de la industria azucarera y denominada melaza, y la segunda como jugo de caña (Cardona C 2005; Sánchez O 2005; Balat M 2008).

El proceso de producción de bioetanol a partir de caña de azúcar está compuesto básicamente por las cuatro etapas que se muestran en la figura 1.1, la primera correspondiente a la preparación del jugo de caña, la segunda de fermentación, la siguiente de separación y deshidratación, y la última encaminada al tratamiento de efluentes.

La preparación del jugo de caña se lleva a cabo mediante un lavado inicial de la caña a una temperatura de 40°C y una molienda o trituración; en este proceso, se obtiene como subproducto el bagazo que se utiliza para la generación de vapor. El jugo de caña obtenido se lleva a un proceso de clarificación en el que se le agregan óxido de calcio y ácido sulfúrico, con dos objetivos, el primero es provocar la hidrólisis de la sacarosa y el segundo es disminuir el pH. El jugo tratado, que debe tener un contenido de azúcares entre 130-180 g/L, se esteriliza a 105°C y se lleva a fermentación.

1. Generalidades

La *fermentación* se lleva a cabo mediante el uso de una cepa de levaduras denominadas *Sacharomices Cerevisae*, que transforman los azúcares reductores en alcoholes, con una concentración cercana a 8-9 % (v/v). Los gases que se producen en la fermentación se retiran y envían a una torre de adsorción, en la que se recupera el 98% peso del etanol arrastrado (Sánchez O 2005).

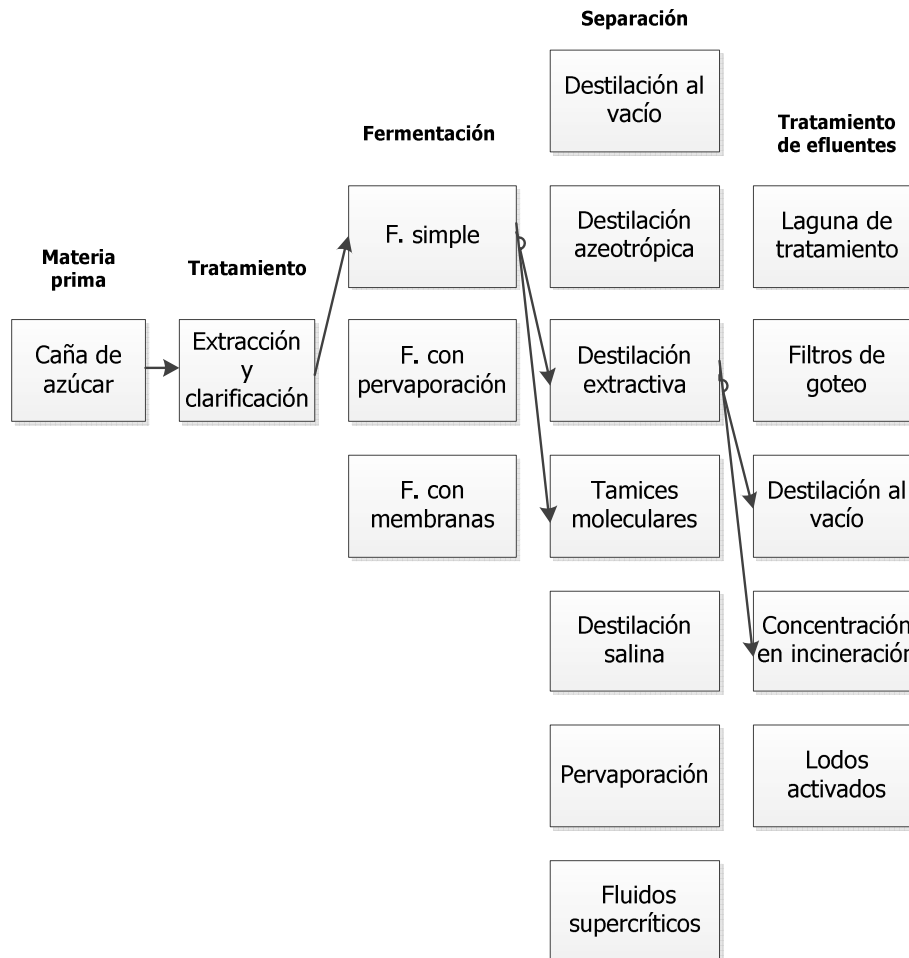


Figura 1. 1 Esquema de producción de bioetanol a partir de caña de azúcar. Fuente: Adaptado de Cardona et al. (Cardona C 2005)

En la etapa de *separación y deshidratación*, se lleva a cabo una operación de destilación que lleva las corrientes generadas en la etapa anterior a una composición azeotrópica o cercana a ella. En la etapa siguiente, las tecnologías usadas para la obtención del alcohol anhidro (99,9 % (p/p)) son principalmente la adsorción con tamices moleculares y operaciones como la destilación extractiva con etilenglicol, azeotrópica con benceno o ciclohexano y la pervaporación. En la industria colombiana la obtención del bioetanol se lleva a cabo, en la mayoría de los ingenios, mediante el uso de dos columnas de destilación, en la primera de las cuales se remueven el CO₂ disuelto y el agua, obteniéndose un destilado al 50% en peso de etanol y fondos con composiciones inferiores al 0.1% en peso. La segunda columna lleva el etanol obtenido a composiciones

cercanas a la azeotrópica. El etanol azeotrópico se lleva a un esquema de dos lechos de tamices moleculares, donde se remueve el agua restante obteniéndose el bioetanol o etanol anhidro. Otras técnicas como la destilación azeotrópica son utilizadas por otras empresas para la obtención del alcohol anhidro (Sucromiles S.A. 2012)

En el *tratamiento de efluentes*, de los fondos de la primera columna de destilación se genera el mayor volumen de aguas de residuo, las cuales se conocen como vinazas. El tratamiento que se lleva a cabo es de evaporación. De esta forma, se concentran los sólidos solubles y los demás componentes de baja volatilidad que están presentes en las vinazas. La vinaza se comercializa como alimento para cerdos y como abono (Sucromiles S. A. 2012)

1.2.1. Deshidratación de alcohol

El proceso de separación de mezclas azeotrópicas, como el etanol-agua, o de compuestos de punto de ebullición muy cercanos, no es factible económicamente mediante el uso de la destilación por cambio de presión. Cuando ésta no es aplicable a la separación de una mezcla debido al bajo efecto que ejerce sobre el sistema, se usan comúnmente otras alternativas para la separación, como son la destilación azeotrópica y extractiva (Kossack S 2008) y la adsorción por tamices moleculares.

Actualmente, el alcohol anhidro que se utiliza en las mezclas con gasolina se produce a nivel mundial mediante procesos tales como *destilación azeotrópica* (Black 1980), *destilación extractiva* (Meirelles A 1992), *adsorción con tamices moleculares* (Carmo 1997) y *pervaporación* (Gurmukh 1982), que han desplazado a la operación de destilación por cambio de presión.

En la *destilación azeotrópica*, se aprovecha la adición de un agente de separación que modifica el azeótropo y permite obtener el etanol anhidro. Generalmente se usan como solventes benceno, pentano o di etil-éter, siendo el pentano el más eficiente en cuanto al costo energético, pero mucho más difícil de manejar debido a su elevada volatilidad, lo que implica altas pérdidas por evaporación durante la operación. El agente de separación de más uso es el benceno, pero su uso ha disminuido en la actualidad por los efectos tóxicos que presenta.

La *adsorción con tamices moleculares* utiliza sustancias granulares de forma cilíndrica o esférica denominadas zeolitas, elaboradas a partir de aluminosilicatos de potasio (Quintero et al 2007), que se caracterizan por su capacidad para retener sobre su superficie ciertos tipos de sustancias químicas cuya cantidad a separar debe ser baja. Para la deshidratación de etanol se utiliza una zeolita tipo 3Å que corresponde al diámetro de los poros que ella posee (3 Angstroms); en esta operación, las moléculas de agua con un diámetro de 2.8 Å

1. Generalidades

son atraídas fuertemente dentro de los poros, a diferencia de las moléculas de etanol con un diámetro de 4.4 Å que pasan a través del lecho de zeolitas (Carmo 1997; Uyazán et al 2006). Los lechos empacados con zeolitas con 3 Å tienen la capacidad de retener hasta un 22% de su peso en agua (Jacques et al. 1999), pero estos comúnmente se trabajan hasta que se saturan en un 70% de agua. En la etapa siguiente, el lecho debe ser regenerado (etapa de desorción) para posteriormente ser reutilizado, mediante la disminución de la presión y la recirculación de un 15% a 40% del etanol anhidro obtenido anteriormente. Esta etapa de regeneración implica un mayor consumo energético, debido al consumo de vapor adicional y la electricidad necesaria para utilizar otros equipos como bomba de vacío, compresor y torre de enfriamiento (Meirelles A 1992; Uyazán et al 2006).

La *pervaporación* (permeación y evaporación) se basa en la remoción de compuestos orgánicos volátiles de mezclas acuosas por evaporación, usando una membrana polimérica permeable microporosa y selectiva. El proceso de permeación es inducido por una disminución de la presión parcial del componente permeable, que es transportado a través de la membrana, por la acción de una corriente de gas inerte o por presión de vacío (Gil I 2006; Uyazán et al 2006; Cerpa M ----). La necesidad de equipos de vacío y de otros necesarios para el montaje del sistema de pervaporación hace de este un sistema costoso inicialmente, en comparación con otras técnicas que usan membranas

En la *destilación extractiva* se agrega un tercer componente llamado solvente o agente extractivo, que modifica la volatilidad relativa de los componentes de la mezcla etanol-agua y no forma azeótropos adicionales (Quintero J 2007). Además, el disolvente utilizado debe ser de baja volatilidad para que sea más fácilmente recuperable en la segunda columna y posteriormente ser reutilizado. Este tipo de tecnología da la posibilidad de llevar a cabo modificaciones de plantas de destilación existentes y adaptarlas a la tecnología de destilación extractiva, lo que reduciría los costos de inversión inicial (Uyazán et al 2006; Gil I 2006).

Con valores reportados en varios estudios de los consumos energéticos para las tecnologías de deshidratación, y que se presentan en la tabla 1.2, se observa cómo la destilación extractiva posee los consumos energéticos más bajos, en comparación con las demás tecnologías de deshidratación. Es importante señalar que, además del consumo energético utilizado para la deshidratación, se deben tener en cuenta el consumo de servicios industriales y los costos de inversión inicial que necesita la implantación del proceso con el que se operara, y que para el caso de la destilación extractiva estos requerimientos representan un bajo costo (Gil I 2006). Finalmente, la tecnología de destilación extractiva es una alternativa importante y que debe ser estudiada, con el propósito de ser usada en la deshidratación del alcohol a nivel industrial en el país.

Tabla 1. 2 Consumo energético para tecnologías de deshidratación

Tecnología usada	kJ/kg de etanol
Destilación azeotrópica con ciclohexano	4853 (Chianese A 1990)
Destilación extractiva con glicerina	1249 (Uyazán A M 2006)
Pervaporación	4602 (Barba D 1985)
Tamices moleculares	1430 (Carmo 1997)
Destilación extractiva con etilenglicol	1760 (Meirelles A 1992)

Fuente: Autor

1.3. Destilación extractiva

El uso de la destilación extractiva se basa en el cambio del ambiente molecular de una mezcla ocasionado por la presencia de un componente que se adiciona a la mezcla que se desea separar. El uso de un solvente adecuado genera una distribución distinta entre las dos fases líquida y vapor que se encuentran en equilibrio (Black C 1974), alterando las volatilidades relativas de los componentes de la mezcla y eliminando el azeótropo.

La configuración clásica de la técnica de separación por destilación extractiva comprende el uso de dos columnas de destilación, la primera conocida como columna de destilación extractiva y la segunda columna de regeneración del solvente, como se muestra en la figura 1.2. El componente que se adiciona al sistema, llamado *entrainer* o *solvente*, se alimenta en la parte superior de la columna extractiva, por encima del alimento, lo que permite aprovechar todo su efecto a lo largo de la columna, debido a que se encuentra en alta concentración a lo largo de ésta (Black C 1974). El solvente se retira de la columna como producto de fondos con el componente menos volátil de la mezcla inicial. El producto de fondos se alimenta a la segunda columna, en donde la separación de los componentes es más sencilla, debido a la amplia diferencia de los puntos de ebullición, con la ventaja de que no se generan problemas adicionales por la aparición de un segundo azeótropo en la mezcla (Kossack S 2008).

Los agentes de separación más utilizados para separar el azeótropo entre etanol y agua son los glicoles, como el etilenglicol; también son conocidos algunos otros, entre los que están aminas, fenoles hidrofóbicos, parafinas y tiofenos (Lee F y Pahl R 1985; Meirelles A 1992; Gil I 2006; Gil I 2012). Los glicoles, además de eliminar el azeótropo, modifican el equilibrio líquido-vapor en la zona rica en etanol, lo que aumenta la eficiencia de la separación en la columna. La destilación extractiva, por los bajos costos de energía para su operación, inversión inicial y manejo (Meirelles A 1992; Gil I 2006) comparada con algunas de las otras operaciones de separación, se convierte en una posible alternativa para la deshidratación del etanol.

1. Generalidades

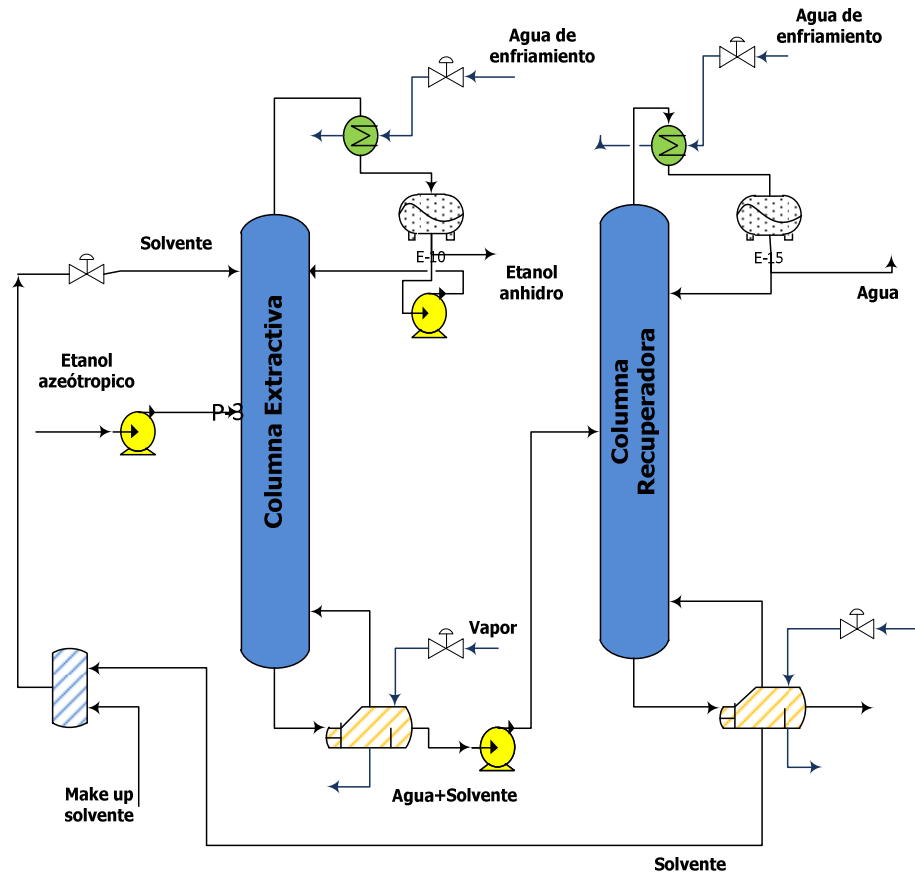


Figura 1. 2 Esquema convencional de una operación de destilación extractiva. Fuente: Autor

1.3.1. Elección del solvente

La eficiencia del proceso de destilación extractiva depende de la escogencia del solvente o agente de separación, y en cuya elección se debe tener en cuenta el tipo de azeótropo a separar. Para el caso actual se desea separar una mezcla azeotrópica de mínima temperatura de burbuja. La selección del solvente apropiado para una operación de destilación extractiva debe basarse en las siguientes propiedades:

- El solvente no debe formar azeótropo con los componentes que se desea separar (Kossack S 2008).
- El solvente no debe causar regiones de inmiscibilidad (Kossack S 2008).
- El solvente debe tener un alto punto de ebullición, el cual debe ser diferente significativamente de los puntos de ebullición de los otros componentes para facilitar la separación en la segunda columna (Uyazán et al 2006; Kossack S 2008).

- Se debe considerar también la seguridad del solvente, los efectos ambientales que podría generar, problemas de corrosión, precio y disponibilidad(Kossack S 2008).

1.3.1.1. Elección de solventes basado en la clasificación molecular

La propiedad extractiva de un solvente está en su habilidad para cambiar el coeficiente de actividad de las sustancias en la fase líquida por formación de enlaces de hidrógeno con uno de los componentes claves (Kossack S 2008). De acuerdo con esta propiedad, los solventes se pueden clasificar en cinco grupos; esta clasificación tiene en cuenta la regla de Trouton. La regla de Trouton muestra que, para líquidos que no se asocian, la relación entre la entalpía de vaporización y su temperatura normal de ebullición ($\Delta H_{vap}^0/T_e^0$) corresponde a 88 J/mol K, que permite hacer una clasificación de las sustancias en cuanto a las asociaciones o fuerzas de atracción que podrían formar. Un valor alto de esta relación indica fuerte interacción en la fase líquida, mientras que un valor bajo corresponde a mayor formación de asociaciones en la fase de vapor(Kossack S 2008). A continuación se presenta los distintos tipos de clases:

1. Grupo I. A esta clasificación pertenecen las moléculas que tienen la capacidad de formar redes tridimensionales de enlaces de hidrógeno en la fase líquida. En esta lista están componentes tales como el agua ($\Delta H_{vap}^0/T_e^0 = 109$ J/mol K), glicoles ($\Delta H_{vap}^0/T_e^0 = 121,1$ J/mol K), hidroxilaminas ($\Delta H_{vap}^0/T_e^0 = 88$ J/mol K, hidroxilácidos, amidas, ente otras.
2. Grupo II. En este grupo se encuentran aquellas moléculas que son capaces de formar cadenas lineales a través de enlaces de hidrógeno. Para este grupo el efecto de los enlaces de hidrógeno no es tan predominante como para el grupo I y las fuerzas de Van der Waals llegan a ser más importantes. A esta categoría pertenecen el etanol ($\Delta H_{vap}^0/T_e^0 = 110,1$ J/mol K) y el ácido acético ($\Delta H_{vap}^0/T_e^0 = 60,5$ J/mol K).
3. Grupo III. Este grupo está constituido por moléculas que se comportan como un receptor de enlaces de hidrógeno. Reúne sustancias tales como éteres, cetonas y compuestos aromáticos nucleofílicos. La relación $\Delta H_{vap}^0/T_e^0$ para este tipo de moléculas es muy cercano a la relación de Trouton.
4. Grupo IV. Son sustancias como el cloroformo, dicloroetano, tricloroetano, etc, que actúan como formadores o donantes de enlaces de hidrógeno.
5. Grupo V. Estas sustancias no actúan como receptores ni como donantes de enlaces de hidrógeno. Pertenecen a esta categoría los compuestos aromáticos y el tetracloroetano.

La tabla 1.3 muestra las desviaciones de la ley de Raoult para las diferentes interacciones entre los grupos que se presentan anteriormente. De acuerdo con esto, los mejores

1. Generalidades

solventes son aquellos de los grupos I y II (Kossack S 2008) , que causan una desviación positiva de la ley de Raoult.

Tabla 1. 3 Desviación de la ley de Raoult para diferentes clases de componentes que interactúan

Clases de interacción	Desviación	Enlaces de hidrógeno
I+V, II+V	Siempre positiva, I+V usualmente muestra desviación de fase	Enlaces de hidrógeno son disociados.
III+IV	Siempre negativa.	Se forman enlaces de hidrógeno.
I+IV, II+IV	Siempre positiva, I+IV usualmente muestran desviación de fase.	Se disocian más enlaces de hidrógeno de los que se forman.
I+I, I+II, I+III	Usualmente positiva, algunas veces negativos y formación de azeótropos máximos.	Se forman algunos enlaces de hidrógeno, algunos son disociados
II+II, II+III, III+III, III+V, IV+IV, IV+V, V+V	Cercano a los sistemas ideales, ligera desviación positiva, algunas veces formación de azeótropos mínimos.	No se forman enlaces de hidrógeno

Fuente: Adaptado de Kossack et al. (Kossack S 2008)

1.4. Uso de la glicerina como agente de separación

Con base en lo presentado en la sección anterior, la glicerina cumple con las características para ser solvente en la separación de una mezcla de mínima temperatura de burbuja. Por consideraciones de clasificación molecular, la glicerina causa desviaciones positivas de la ley de Raoult gracias a que tiene la capacidad de formar redes mediante enlaces de hidrógeno, además, la relación de Trouton para la glicerina tiene un valor de $\Delta H_{vap}^o / T_e^o = (91700 \text{ J/mol}) / 560 \text{ K} = 163,7 \text{ J/mol K}$ (NIST 2012), que corresponde al grupo de los mejores solventes (grupo I) de acuerdo con el trabajo de Kossack (Kossack S 2008).

Desde la termodinámica, el diseño de la operación de destilación extractiva requiere el conocimiento del equilibrio líquido - vapor y de los factores correspondientes con las no idealidades del sistema que se desea separar (Black C 1974). Entre los diversos agentes de separación estudiados se puede señalar que la glicerina parece presentar el mejor comportamiento sobre el sistema agua-etanol (Uyazán et al 2006). También en el trabajo de Lee (Lee F 1985), se presenta el equilibrio líquido-vapor pseudobinario etanol-agua en presencia de diversos solventes, los que pueden ser considerados como candidatos para usarse en la operación de destilación extractiva y muestra brevemente el comportamiento del sistema etanol-agua en presencia de la glicerina. En la Figura 1.3, tomada de Lee (Lee

F 1985), se observa como el etilenglicol, y especialmente la glicerina, son las sustancias que tienen el mejor comportamiento para ser usados como solventes.

En los simuladores es posible llevar a cabo la modelación de esta operación de deshidratación; sin embargo, el software no cuenta con información completa de la termodinámica del sistema y, por lo tanto, las simulaciones generadas no describen exactamente el comportamiento de esta operación(Aspen 2010).

Debido a que no se cuenta con información suficiente que permita establecer el verdadero efecto de la glicerina sobre el sistema etanol-agua, es necesario estudiar el equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua-glicerina y, de esta forma, generar información experimental que pueda ser usada en el diseño de la operación de deshidratación mediante destilación extractiva.

El estudio del sistema ternario se lleva a cabo en dos etapas, la primera de ellas corresponde con la determinación experimental de los sistemas binarios agua-etanol, agua-glicerina y etanol-glicerina. A partir de la información obtenida de estas parejas, se lleva a cabo la regresión y obtención de los parámetros de interacción binaria que serán usados para predecir el ELV del sistema ternario. La segunda etapa es la determinación directa del ELV del sistema ternario a dos composiciones fijas de glicerina. Finalmente, la información experimental del sistema ternario se contrasta con las predicciones de los modelos de correlación de Wilson y NRTL.

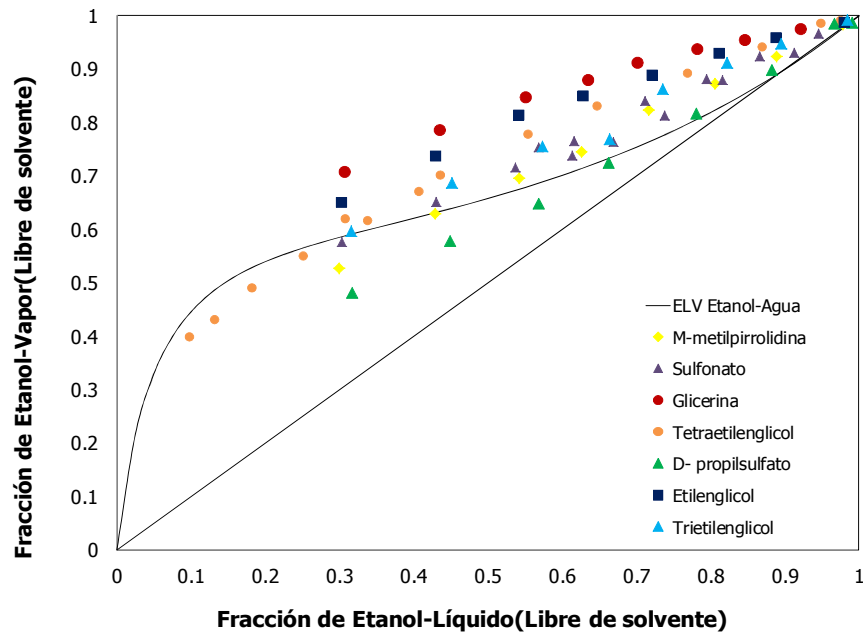


Figura 1. 3 Equilibrio líquido-vapor pseudobinario del sistema etanol-agua. Fuente: Adaptado de Lee.(Lee F 1985)

Referencias

- Aspen Tech ®, I. (2010). Aspen Plus 7.2. Burlington.
- Balat M, H. B., Cahide Oz (2008). "Progress in bioethanol processing." Progress in Energy and Combustion Science **34**: 551-573.
- Barba D , B. V., Di Giacomo G (1985). "Hyperazeotropic ethanol salted-out by extractive distillation, theoretical evaluation and experimental check." Chemical Engineering Science **40**(12): 2287-2292.
- Black, C. (1980). "Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration processes for ethanol and gasohol." Chemical Engineering Progress **76**: 78-85.
- Black C, D. C. (1974). Dehydration of Aqueous Ethanol Mixtures by Extractive Distillation Washington, DC.
- Caicedo, A. (2006). "Etanol: Alternativa de oferta exportable para la agroindustria azucarera del Valle del Cauca?" Universidad de Barcelona.
- Cardona C, S. J., Montoya Maria, Quintero Julián (2005). "Simulación de los procesos de obtención de etanol a partir de caña de azúcar y maíz." Scientia et Technica Año XI **28**.
- Carmo, M. (1997). "Ethanol-Water Adsorption on commercial 3A zeolites: kinetic and thermodynamic data." Brazilian Journal of Chemical Engineering **14**.
- Cerpa M (----). "Producción del etanol anhidro como aditivo para la gasolina a partir de la caña de azúcar de la región del río Huallaga." Universidad de Valladolid, Facultad de Ciencias.
- Chianese A, Z. F. (1990). "Ethanol dehydration by azeotropic distillation with mixed solvent entrainer." The Chemical Engineering Journal **43**: 59-65.
- Chiriboga, J. A., M (2007). Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. Preguntas y respuestas más frecuentes sobre biocombustibles. Bioenergía - Combustibles. (IICA). .
- Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia. (2011). Cifras Informativas del Sector Biocombustibles: Etanol Anhidro de caña.
- Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia (2011). "Mitos y Realidades de los Biocombustibles en Colombia." Retrieved Agosto, 2011, from <http://www.fedebiocombustibles.com/v2/>.
- Gil I (2006). Diseño, Montaje y Puesta en Marcha de un Sistema de Destilación Extractiva a Nivel Piloto para la Producción de Alcohol Anhidro. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Bogotá, Universidad Nacional de Colombia. Tesis de Maestría en Ingeniería Química.
- Gil I, Gómez J, Rodríguez G (2012). "Control of an extractive distillation process to dehydrate ethanol using glycerol as entrainer." Computers and Chemical Engineering **39**: 129- 142.
- Gurmukh, D. (1982). "Comparison of membrane processes with distillation for alcohol/water separation." Journal of membrane science **12**: 1-26.
- Higuera, O. T., J; Florez, L (2007). "Biocombustibles y su Aplicación en Colombia." Scientia et Technica Año XIII **34**.
- Kadiman, O. (2007). Crops: Beyond Foods. Proceedings of the 1st international conference of cro security. Malang, Indonesia.

- Kossack S, K. K., Gani R, Marquardt G (2008). "A systematic synthesis framework for extractive distillation processes." Chemical Engineering research and Design **86**: 781-792.
- Lee F y Pahl R (1985). "Solvent Screening Study and Conceptual Extractive Distillation Process To Produce Anhydrous Ethanol from Fermentation Broth." Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev **24**: 168-172.
- Meirelles A (1992). "Ethanol Dehydration by Extractive Distillation." Journal Chemistry and Biotechnology **53**: 181-188.
- NIST (2012). National Institute of Standards and Technology
- Quintero J, M. I. M., Oscar Julian Sanchez, Carlos Ariel Cardona (2007). "Evaluación de la Deshidratación de Alcohol Carburante mediante simulación de procesos." Facultad de Ciencias Agropecuarias **5**: 72-83.
- Sánchez O, C. C. (2005). "Producción biotecnologica de alcohol carburante I: obtención a partir de diferentes materias primas." Ind. Eng. Chem. Res. **30**: 671-678.
- Sucromiles S A (2012). Obtención de alcohol anhidro. Palmira.
- Torres Jaime, M. D., Pinto Carlos, Rueda Fernando (2002). "Estudio de la mezcla de gasolina con 10% de Etanol Anhidro. Evaluación de propiedades fisicoquímicas." CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro **2**: 71-82.
- Uyazán A, Gil I, Aguilar J, Rodríguez G, Caicedo L (2006). "Producción de alcohol carburante por destilación extractiva: Simulación del proceso con glicerol." Revista Ingeniería e Investigación **26**: 45-50.

2. Aspectos teóricos

Introducción

De los equilibrios de fases, el equilibrio líquido-vapor es muy importante para el ingeniero químico; está presente en los procesos de destilación, absorción de gases y la deshumidificación. La importancia del análisis del equilibrio líquido-vapor se basa en la comprensión del comportamiento de los componentes de una mezcla en equilibrio, que lleva a la elaboración de diagramas del sistema y que dará las bases para el diseño conceptual del proceso de separación y los equipos indicados para el sistema y el proceso que se debe manejar.

En el presente capítulo se introducen los conceptos necesarios para el estudio del equilibrio de fases y el análisis de las condiciones de los componentes de un sistema en equilibrio. Se presentan los modelos usados para la correlación de datos experimentales, los métodos usados para el análisis de la consistencia termodinámica y finalmente las ecuaciones usadas para llevar a cabo la estimación de los parámetros de interacción.

2.1. Equilibrio de fases

El equilibrio de fases implica una condición de equilibrio entre dos o más fases, en el que no existe tendencia al cambio de las propiedades de un sistema con el tiempo. El término fase se aplica a una cantidad de materia que es homogénea en todo su espacio y no presenta discontinuidades de sus propiedades en el mismo espacio que ocupa (Khamas 2008). La palabra homogéneo hace referencia a una porción de materia que es idéntica en sus propiedades y composición.

Es importante mencionar dos condiciones de equilibrio, la primera de ellas se refiere a que la temperatura de las fases presentes en el sistema estudiado debe ser la misma; de no ser así, existiría un flujo irreversible de energía entre las fases hasta alcanzar la condición de equilibrio (Transferencia de calor). Por otra parte, también es necesario la existencia de igualdad de la presión en las fases presentes; por el contrario, esta situación originaría la compresión de alguna de las fases con el intercambio irreversible de energía (Desplazamiento de una interfase)(Prausnitz J M 1986; Marigorta 1997).

La relación termodinámica de equilibrio que se presenta a continuación es bien conocida, el desarrollo matemático puede revisarse en las siguientes referencias bibliográficas (Prausnitz J M 1986; Smith 1996). El punto de partida para el estudio de la distribución en equilibrio de un componente i entre dos fases A y B, se basa en la siguiente relación:

$$\mu_i^A = \mu_i^B \quad (2.1)$$

En la ecuación (2.1), μ representa el potencial químico. De esta forma, la condición de equilibrio para un componente i requiere que la presión, la temperatura y finalmente el potencial químico sean iguales en cada fase presente. Con el objetivo de describir cuantitativamente esta condición de equilibrio y relacionarla con propiedades que puedan ser medidas como la temperatura, presión y composición, aparece el concepto que resuelve este inconveniente, conocido como fugacidad, que corresponde a una "presión de vapor ideal o corregida" y que es entonces una medida de la tendencia de una sustancia a fluir de una región a otra (Prausnitz J M 1986; García 2004)

El desarrollo teórico puede revisarse con detalle en la literatura (Abbott 1977; Prausnitz J M 1986; García 2004). La importancia de la fugacidad radica en que sirve para sustituir como criterio de equilibrio de fases a la igualdad de los potenciales químicos de la ecuación (2.1). De esta forma, es con la igualdad de fugacidad de un componente en todas las fases que se encuentra como se expresa el equilibrio termodinámico. Cuando existan dos fases en las que esté presente el componente i , el estado de equilibrio queda representado por la igualdad que representa la ecuación (2.2).

$$f_i^A = f_i^B \quad (2.2)$$

2.2. Caracterización del equilibrio líquido-vapor

El equilibrio líquido-vapor de sistemas en los que una fase líquida está en equilibrio con su vapor, se puede representar con el esquema de la figura 2.1. La termodinámica del equilibrio de este sistema determina cómo se distribuyen los componentes en la mezcla de ambas fases (Abbott 1977; Prausnitz J M 1986; García 2004; Khamas 2008).

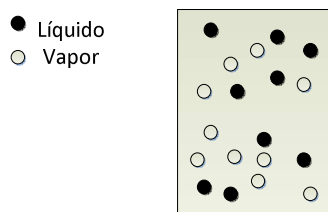


Figura 2. 1 Diagrama que ilustra el equilibrio líquido - vapor de un sistema binario.

Fuente: Autor

En el equilibrio, las fugacidades de cada componente i deben ser las mismas en la fase líquida y vapor:

2. Aspectos teóricos

$$f_i^{vap} = f_i^{liq} \quad (2.3)$$

Si se considera el equilibrio de las fases líquida y vapor de un sistema de varios componentes, el equilibrio exige que la temperatura y la presión sean iguales en ambas fases y que, como ya se ha planteado, la fugacidad de un componente cualquiera i en la fase de vapor sea igual a la fugacidad del mismo en la fase líquida. La fugacidad de un componente en una mezcla depende de la temperatura, presión, y composición de la mezcla. La fugacidad del componente i en la fase de vapor se define de la siguiente forma, relacionando el coeficiente de fugacidad ϕ_i , la presión del sistema P y la composición de la fase de vapor y_i .

$$f_i^{vap} = y_i \phi_i P \quad (2.4)$$

El coeficiente de fugacidad, ϕ_i , de la sustancia i en la fase de vapor se calcula a partir de datos PVT, que son usualmente obtenidos a partir de una ecuación de estado. El coeficiente de fugacidad, por definición, se acerca a la unidad cuando la presión tiende a 0. La fugacidad de la fase líquida, se calcula mediante una ecuación de estado o relacionando el coeficiente de actividad de la fase líquida γ_i , así:

$$f_i^{liq} = x_i \gamma_i f_i^o \quad (2.5)$$

El coeficiente de actividad relaciona la fugacidad de una mezcla real y la fugacidad de la solución ideal, de esta forma es una medida de la desviación del comportamiento ideal. En la ecuación 2.5, el término f_i^o es la fugacidad del componente i en el estado de referencia de la fase líquida, a la temperatura del sistema, y a la presión y composición escogida, y x_i , corresponde a la composición de i en la fase líquida. Relacionando las ecuaciones (2.4) y (2.5) y reemplazándolas en la ecuación (2.3), la relación que representa el equilibrio corresponde a:

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i f_i^o \quad (2.6)$$

El coeficiente de fugacidad ϕ_i para la fase de vapor, se relaciona con la presión mediante la siguiente ecuación:

$$\phi_i = \exp \left\{ \frac{1}{RT} \int_0^P \left(v_i - \frac{RT}{P} \right) dP \right\} \quad (2.7)$$

Donde R es la constante de los gases y v_i es el volumen molar. La fugacidad para el componente i en la fase líquida en el estado de referencia, a presiones moderadas, se considera como la fugacidad del componente puro a la presión y temperatura de la mezcla, este valor está relacionado con la fugacidad del componente i puro a la presión de vapor del componente i puro, P_i^o , a la temperatura del sistema, con la siguiente ecuación:

$$f_i^o = P_i^o \phi_i^o \exp \left\{ \frac{1}{RT} \int_{P_i^o}^P (v_i^o) dP \right\} \quad (2.8)$$

En la ecuación (2.7), el término exponencial es el factor de Poynting, que establece de manera relativa cuán diferente es la fugacidad de la sustancia i en dos estados de la fase líquida con presiones diferentes, la presión de equilibrio y la presión de vapor, y con la misma temperatura; así, cuando la diferencia de presión es baja, su valor es muy cercano a la unidad, pero en el caso contrario y temperatura baja puede tomar un valor importante y no se puede despreciar. De esta forma, la ecuación (2.8) puede escribirse así,

$$f_i^o = P_i^o \phi_i^o \exp \left\{ \frac{v_i^o (P - P_i^o)}{RT} \right\} \quad (2.9)$$

En el caso en el que esta corrección sea insignificante, la ecuación (2.9) llega a ser la ecuación (2.10) que es suficiente para la mayoría de los cálculos de equilibrio líquido-vapor que se requieren.

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i P_i^o \phi_i^o \quad (2.10)$$

Una simplificación adicional a esta ecuación aparece cuando, además de ser el factor de Poynting igual a la unidad, se supone que $\gamma_i \rightarrow 1$ y $\phi_i \rightarrow 1$, se obtiene así la ecuación de Raoult.

$$y_i P = x_i P_i^o \quad (2.11)$$

2.3. Modelos de correlación para los datos de ELV

Actualmente se cuenta con un gran número de ecuaciones que permiten correlacionar los coeficientes de actividad con la temperatura y la composición, muchas de ellas basadas en modelos teóricos de interacción entre moléculas y otras más de origen meramente empírico.

El objetivo de estas ecuaciones es que sean lo menos complejas, pero que permitan representar el comportamiento de las mezclas reales (Marigorta 1997). Además, es importante que tengan el fundamento fisicoquímico apropiado y que los parámetros en los que se basa para describir el comportamiento de un sistema se puedan estimar; así mismo, se busca que dichos parámetros binarios usados ofrezcan la posibilidad de predecir el comportamiento de un sistema multicomponente y que la ecuación usada para el cálculo de g^E (Energía de Gibbs molar de exceso) permita ser estimada a partir de los datos obtenidos a otras condiciones. Debido a que no se cuenta con una ecuación que se adapte a estas necesidades, comúnmente se usan aquellas ecuaciones que mejor se adapten a una situación específica (Marigorta 1997).

2. Aspectos teóricos

Las ecuaciones más usadas pueden clasificarse en dos categorías o grupos, las primeras corresponden a las ecuaciones basadas en serie de potencias y las basadas en modelos de composición local (Marigorta 1997). En el primer grupo están la ecuación de *Margules*, la ecuación de *Van Laar*, la ecuación de *Redlich-Kister*, y otras más. Para los fines de este trabajo, no se presenta la descripción de este tipo de ecuaciones, partiendo del hecho que no serán usadas en las correlaciones que se llevarán a cabo en esta investigación, y que pueden ser revisados en detalle en las referencias (Hála 1958; Prausnitz J M 1986; Smith 1996; García 2004).

2.3.1. Modelos de composición local

Esta categoría se basa en el concepto de composición local, por el cual el entorno de una molécula individual en una mezcla multicomponente es distinto del ambiente que se tiene al considerar toda la solución. En este tipo de modelos se consideran las energías de interacción, en los parámetros que se usan en cada una de las ecuaciones propias de cada modelo (Marigorta 1997).

2.3.1.1. Modelo de Wilson

El modelo presentado por Wilson (Wilson 1964) se usa principalmente para mezclas homogéneas que presentan desviaciones positivas respecto a la idealidad. La ecuación de Wilson, además de relacionar los coeficientes de actividad en función de la composición, lo hace con la temperatura, lo que la convierte en una ventaja al momento de llevar a cabo los cálculos isobáricos donde la temperatura cambia para cada punto de equilibrio; además, permite describir el comportamiento de un sistema multicomponente a partir de los parámetros de los sistemas binarios que lo conforman, con buena precisión para los usos ingenieriles (Polling 2004).

Este tipo de ecuación no permite representar máximos y mínimos interiores en los coeficientes de actividad y tampoco permite predecir la naturaleza inmiscible del equilibrio líquido-líquido (Marigorta 1997). Por esta razón, la ecuación de Wilson debe usarse solamente para sistemas líquidos que sean completamente miscibles o en los intervalos de composición de los sistemas parcialmente miscibles en los que solo haya una fase líquida (Prausnitz J M 1986). Es útil, además, para los cálculos de disoluciones de componentes polares o asociados (alcoholes) que estén disueltos en disolventes polares (Prausnitz J M 1986).

Para una mezcla binaria la ecuación de Wilson para la energía de Gibbs molar de exceso, g^E , es (2.12) y las ecuaciones (2.13) y (2.14) muestran las relaciones para el cálculo de los coeficientes de actividad para sistemas binarios, según el modelo de Wilson.

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \quad (2.12)$$

En la ecuación (2.12) aparecen las composiciones de los componentes 1 y 2 en la fase líquida, y los parámetros binarios para el modelo, notados en este trabajo como Λ_{12} y Λ_{21} .

$$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (2.13)$$

$$\ln\gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (2.14)$$

La ecuación de Wilson posee dos parámetros ajustables, mencionados anteriormente, que se relacionan con los volúmenes molares de los componentes puros (v_i) y con dos parámetros adicionales correspondientes a energías de interacción entre las moléculas (λ_{12}) como se muestran en las ecuaciones (2.15) y (2.16).

$$\Lambda_{12} \equiv \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \quad (2.15)$$

$$\Lambda_{21} \equiv \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT}\right) \quad (2.16)$$

Para una estimación apropiada de los parámetros $\lambda_{12} - \lambda_{11}$ y $\lambda_{21} - \lambda_{22}$, se debería considerar la dependencia de la temperatura, pero ésta se puede despreciar sin errores importantes (Prausnitz J M 1986). Así mismo, $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$. La extensión de la ecuación de Wilson para sistemas multicomponentes para la energía de Gibbs molar de exceso y para los correspondientes coeficientes de actividad se presentan en las ecuaciones (2.17) y (2.18), respectivamente. Los parámetros Λ_{ii} que aparecen en el desarrollo de las ecuaciones tienen valores numéricos de 1.

$$\frac{g^E}{RT} = -\sum_i^N x_i \ln\left(\sum_j^N x_j \Lambda_{ij}\right) \quad (2.17)$$

$$\ln\gamma_i = 1 - \ln\left(\sum_j^N x_j \Lambda_{ij}\right) - \sum_k^N \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j^N x_j \Lambda_{kj}} \quad (2.18)$$

2.3.1.2. Modelo NRTL (Non-Random Two-Liquids)

La ecuación presentada por Renon y Prausnitz (Prausnitz 1968) hace una suposición similar a la teoría cuasi química de Guggenheim y usa la teoría de dos líquidos de Scott para obtener la ecuación de energía de Gibbs de exceso. Además, introduce la idea de composición local desarrollada por Wilson en la que los múltiples tamaños moleculares y las fuerzas de interacción entre moléculas no permiten desarrollar una distribución completamente al azar de las moléculas de los componentes presentes en un sistema, generando composiciones locales.

A diferencia de la ecuación de Wilson, el modelo NRTL es aplicable al equilibrio líquido-vapor y al equilibrio líquido-líquido (Polling 2004), pero también permite describir el comportamiento de un sistema multicomponente.

El modelo NRTL con sistemas binarios presenta tres parámetros ajustables, los primeros ($g_{12} - g_{22}$) y ($g_{21} - g_{11}$) corresponden a parámetros energéticos. El tercer parámetro, α_{12} , corresponde a la distribución no al azar de la mezcla y se selecciona de acuerdo con las características químicas de los componentes de la mezcla. El tratamiento de datos experimentales de ELV muestra que el valor de α_{12} varía entre 0.20 y 0.47. En la tabla 2.1 se presentan los valores sugeridos de α_{12} para algunos tipos de sistemas.

Tabla 2. 1 Valores del parámetro de distribución no al azar del modelo NRTL

Valor	Sistema
0.2	Hidrocarburos saturados con sustancias polares no asociadas (acetona+n-heptano)(Scenna y col 1999; Gil I 2011)
0.3	Mezclas de compuestos no polares, excepto hidrocarburos fluorados y parafinas, mezclas de especies no polares y polares no asociadas que tienen desviaciones negativas de la ley de Raoult(Rodríguez 1999) Agua y compuesto polares no asociados(Aspen ; Gil I 2011)
0.4	Hidrocarburos saturados y de hidrocarburos perfluorados homólogos(Scenna y col 1999)
0.47	Alcoholes y otros compuestos no polares autoasociados(Gil I 2011) Mezclas de tetracloruro de carbono con acetonitrilo o trinitrometano, mezclas de agua con piridina o butil-glicol(Scenna y col 1999)

Fuente: Adaptado de Aspen Technology (Aspen 2006), Gil et al.(Gil I 2011), Scenna et al. (Scenna y col 1999)

La ecuación de NRTL para la energía de Gibbs molar de exceso de una mezcla binaria es,

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (2.19)$$

En la ecuación (2.19) aparecen los parámetros τ_{ij} y G_{ij} , cuyas equivalencias se muestran en las ecuaciones (2.20) a (2.25).

$$\tau_{21} = \frac{\Delta g_{21}}{RT} \quad (2.20)$$

$$\tau_{12} = \frac{\Delta g_{12}}{RT} \quad (2.21)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}) \quad (2.22)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21}) \quad (2.23)$$

$$\Delta g_{12} = g_{12} - g_{22} \quad (2.24)$$

$$\Delta g_{21} = g_{21} - g_{11} \quad (2.25)$$

$$\ln\gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (2.26)$$

$$\ln\gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (2.27)$$

Las ecuaciones (2.26) y (2.27) corresponden a los coeficientes de actividad para mezclas binarias. Así mismo, las ecuaciones (2.28) a (2.33) corresponden a las extensión de las ecuaciones a las mezclas multicomponentes. En las ecuaciones, $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$ y $G_{ii} = G_{jj} = 1$.

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (2.28)$$

$$\ln\gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (2.29)$$

$$\tau_{ij} = \frac{(g_{ij} - g_{jj})}{RT} \quad (2.30)$$

$$\tau_{ji} = \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT} \quad (2.31)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (2.32)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ji}) \quad (2.33)$$

2.4. Evaluación de la consistencia termodinámica

La ecuación de Gibbs-Duhem puede ser usada para estimar datos de ELV a partir de datos incompletos tales como P - x , P - y , T - y , etc., y también para comprobar la validez de los datos determinados experimentalmente, pero no para ambas situaciones simultáneamente, ya que el uso de la ecuación de Gibbs-Duhem para estimar datos de ELV fuerza a los datos a cumplir con la condición presentada por la ecuación.

El primer paso para evaluar un conjunto de datos consiste en la comparación con datos que se encuentren en la literatura; si no se cuenta con información para el sistema que se está estudiando, el siguiente paso es usar procedimientos para analizar la validez de los datos, a partir de las relaciones termodinámicas; éstos son los llamados *Métodos de consistencia termodinámica*.

Si bien las relaciones termodinámicas se usan para definir el estado de equilibrio y proporcionan los criterios de equilibrio de un sistema, también permiten analizar la calidad de un conjunto de datos. Los errores se pueden detectar generalmente en las representaciones gráficas que se construyen a partir de los valores de T , P y composición de las fases vapor y líquida obtenidas, o mediante el cálculo de variables tales como el coeficiente de actividad (γ) o la energía libre de Gibbs de exceso (g^E), entre otras (Marigorta 1997).

Los errores pueden ser producidos por la instrumentación usada, el método y procedimiento utilizado, y por la forma y precisión de la medida. Estos errores se pueden identificar mediante la comparación de los resultados experimentales obtenidos con datos existentes en la literatura y, de una forma más apropiada, mediante el uso de relaciones termodinámicas que conducen a los métodos de consistencia termodinámica.

Es importante mencionar que no es fácil desarrollar un método general de consistencia termodinámica para la evaluación de datos experimentales, debido a que no es posible definir un criterio cuantitativo que no presente suposiciones. El trabajo experimental siempre tiene incertidumbre y la calificación de datos consistentes o no depende principalmente del uso final de dichos datos. Para aplicaciones simples es probable que una aproximación sea suficiente, mientras que para situaciones más complejas seguramente es necesario desarrollar un trabajo más riguroso.

En la literatura es posible identificar un gran número de métodos que se emplean para el análisis de datos de ELV experimentalmente obtenidos, debido a que muchos autores prefieren evaluar los datos obtenidos y no desarrollar el trabajo experimental, ya que este trabajo presenta mayor complejidad (Prausnitz J M 1986).

La base para el análisis de consistencia termodinámica es la ecuación de Gibbs-Duhem, que relaciona las propiedades parciales de los componentes en una mezcla. La forma general de la ecuación es,

$$\sum x_i d\bar{M}_i - \left(\frac{dM}{dP}\right)_{x,T} dP - \left(\frac{dM}{dT}\right)_{x,P} dT = 0 \quad (2.34)$$

En esta ecuación, M es una propiedad termodinámica molar, \bar{M}_i es una propiedad molar parcial, y T, P y x, corresponden a la temperatura, presión y composición de la fase líquida, respectivamente. Si se toma la energía de Gibbs de exceso dividida por el producto de la constante de los gases y la temperatura, como propiedad M se tiene,

$$M \equiv \frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (2.35)$$

$$\sum x_i d \ln \gamma_i - \frac{V^E}{RT} dP + \frac{H^E}{RT^2} dT = 0 \quad (2.36)$$

En la ecuación (2.36), V^E y H^E , representan el volumen de exceso y la entalpía de exceso, respectivamente, y γ es el coeficiente de actividad.

2.4.1. Método clásico

El análisis de consistencia más popular y que se usa con más frecuencia es la prueba integral propuesta por *Redlich y Kister (1948)*, cuyo desarrollo se presenta a continuación (Prausnitz J M 1986). Se parte de las ecuaciones (2.35) y (2.36), donde para un sistema binario se tiene,

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad (2.37)$$

Con el empleo de la ecuación de Gibbs Duhem en equilibrios isotérmicos e isobáricos y la derivación de la ecuación (2.37),

$$\frac{d\left(\frac{g^E}{RT}\right)}{dx_1} = x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} + \ln \gamma_1 + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} + \ln \gamma_2 \frac{dx_2}{dx_1} \quad (2.38)$$

$$dx_1 = -dx_2 \quad (2.39)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (2.39) se tiene,

$$\frac{d\left(\frac{g^E}{RT}\right)}{dx_1} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (2.40)$$

2. Aspectos teóricos

La integración de la ecuación (2.40) respecto a x_1 da lugar al método para tratar los datos experimentales en busca de establecer su consistencia. Esta ecuación se usa cuando el sistema en cuestión corresponde a datos isotérmicos e isobáricos, en donde los términos $V^E dP/RT$ y $H^E dT/RT^2$ son iguales a 0.

$$\int_0^1 \frac{d\left(\frac{g^E}{RT}\right)}{dx_1} dx_1 = \frac{g^E}{RT}(x_1 = 1) - \frac{g^E}{RT}(x_1 = 0) = \int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 \quad (2.41)$$

Puesto que $\ln \gamma_1 \rightarrow 0, (x_1 \rightarrow 1)$ y $\ln \gamma_2 \rightarrow 0, (x_1 \rightarrow 0)$, el test de Redlich y Kister, requiere que:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \quad (2.42)$$

La ecuación (2.42) es el "test" de área clásico para el análisis de consistencia termodinámica. Esto quiere decir que al graficar $\ln \gamma_1/\gamma_2$ vs. x_1 , el área bajo la curva es 0.

Aunque el método de área ha sido usado casi de manera generalizada en la mayoría de los primeros trabajos experimentales, tiene otras limitaciones, además de las suposiciones que ya se mencionaron. Como se presenta en la ecuación (2.42), el método de área usa la relación de γ_1 a γ_2 . Cuando se determina esta relación se cancela la presión de la siguiente forma,

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\varphi_1 \gamma_1 / x_1 f_1^0}{\varphi_2 \gamma_2 / x_2 f_2^0} \quad (2.43)$$

De acuerdo con esto, el test de área no usa la presión total para evaluar los datos, siendo esta tal vez la medida más valiosa y más precisa (Prausnitz J M 1986). De esta forma, el test de área sirve para determinar si la relación de presiones de vapor P_{vap1}/P_{vap2} es o no apropiada para su correspondiente conjunto de parejas $x - y$ que fueron medidos (Prausnitz J M 1986).

Retomando la ecuación de Gibbs-Duhem (2.36) en su forma integral, para un sistema binario se tiene,

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = - \int_{P_2}^{P_1} \frac{V^E}{RT} dP + \int_{T_2}^{T_1} \frac{H^E}{RT^2} dT \quad (2.44)$$

Para el análisis de datos de ELV isotérmico en la ecuación de Gibbs-Duhem, el término $dT = 0$, de esta forma se obtiene,

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = - \int_{P_2}^{P_1} \frac{V^E}{RT} dP \quad (2.45)$$

En la ecuación (2.45), en la mayoría de los casos el término del lado derecho de la ecuación puede ser tomado como 0 y, de esta forma, el análisis de consistencia termodinámica puede desarrollarse con el uso del método de Redlich-Kister. Para el caso en el que se tienen datos isobáricos, la aplicación más común a bajas presiones y al caso que compete al presente estudio ($dP = 0$), la ecuación para la ecuación de Gibbs-Duhem es,

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = \int_{T_2}^{T_1} \frac{H^E}{RT^2} dT \quad (2.46)$$

Para los sistemas isobáricos, el término del lado derecho de la ecuación anterior no puede ser despreciado y su evaluación requiere información sobre la variación de la entalpía de mezcla con la temperatura y composición. Esta información es raramente disponible y para suplir esta dificultad Herington (Herington 1951) propone un método empírico que estima el valor de esta integral, suponiendo en una primera aproximación que el calor de mezcla es función solamente de la composición y no de la temperatura. El método de Herington es muy simple de aplicar y ha sido el más usado desde su publicación por más de 40 años. Más recientemente, Wisniak (Wisniak 1994) demostró errores en el criterio de Herington, debido a que la aproximación asigna un efecto térmico más grande que el real. El método de Herington puede ser desarrollado mediante el uso de una ecuación presentada por él, si no se cuenta con información confiable para el calor de mezcla (Wisniak 1994).

Kojima et al. (Kojima K 1990) proponen un método que combina el test de las áreas y el de punto-punto, junto con un nuevo test de dilución infinita basado en la representación de la gráfica G^E/RTx_1x_2 vs. x_1 ; sin embargo, su uso requiere información de la entalpía de mezcla (Wisniak 1993).

2.4.2. Método de Wisniak (Wisniak 1993)

Jaime Wisniak propone un método que puede ser usado como método punto-punto y método de las áreas, para el análisis de sistemas isobáricos, y que puede ser usado para sistemas binarios y multicomponentes. El método es una aproximación diferente, basada en la relación de la energía de Gibbs de exceso g^E de una mezcla con su punto de burbuja.

El método de Wisniak, que se presenta a continuación, usa la ecuación (2.35) para representar la energía de Gibbs de exceso de un sistema multicomponente; además, se supone que toda las desviaciones de la idealidad se concentran en la fase líquida, de esta forma el coeficiente de actividad está dado por,

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_{vapi}} \quad (2.47)$$

2. Aspectos teóricos

Además, se hacen dos suposiciones: 1. El calor de vaporización de cada componente es constante en todo el intervalo de temperaturas del equilibrio líquido vapor, o se puede usar un valor un promedio del calor de vaporización. 2. El volumen molar del líquido es insignificante comparado con el del vapor.

Wisniak usa la ecuación de Clausius-Clapeyron para estimar la relación de la presión del sistema con la presión de vapor del componente puro, entre las temperaturas de ebullición del componente puro y la temperatura del sistema. De esta forma se obtiene,

$$\ln \left[\frac{P}{P_{vapi}} \right] = \frac{\Delta h_i^o}{R} \left[\frac{1}{T_i^o} - \frac{1}{T} \right] = \frac{\Delta h_i^o}{RT_i^o} \left[\frac{T - T_i^o}{T} \right] = \frac{\Delta s_i^o}{R} \left[\frac{T - T_i^o}{T} \right] \quad (2.48)$$

En la ecuación (2.48), T_i^o corresponde a la temperatura de ebullición, Δh_i^o es el calor de vaporización y Δs_i^o es la entropía de vaporización del componente puro i a la presión del sistema P , y P_{vapi} es la presión de vapor a T .

Ahora, reemplazando la ecuación (2.49) en la ecuación (2.35) se obtiene,

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i = RT \sum_i x_i \left[\ln \left[\frac{y_i}{x_i} \right] + \ln \left[\frac{P}{P_{vapi}} \right] \right] \quad (2.49)$$

Ahora, reemplazando la ecuación (2.48) en la ecuación (2.49),

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i = RT \sum_i x_i \ln \left[\frac{y_i}{x_i} \right] + \frac{RT}{RT} \sum_i x_i \Delta s_i^o (T_i^o - T) \quad (2.50)$$

Aquí se establecen las siguientes definiciones,

$$\Delta s = \sum_i x_i \Delta s_i^o \quad (2.51)$$

$$\omega = \sum_i x_i \ln \left[\frac{y_i}{x_i} \right] \quad (2.52)$$

A continuación, se encuentra una ecuación para el punto de burbuja,

$$T = \frac{\sum_i T_i^o x_i \Delta s_i^o}{\Delta s} - \frac{g^E}{\Delta s} + \frac{RT\omega}{\Delta s} \quad (2.53)$$

El valor de ω siempre es negativo y su máximo valor es 0 en el punto azeotrópico (Malesinski 1965). Finalmente, se obtiene el método de consistencia termodinámica conocido como $L_i - W_i$ o método punto-punto.

$$L_i = \frac{\sum_i T_i^o x_i \Delta s_i^o}{\Delta s} - T = \frac{g^E}{\Delta s} - \frac{RT\omega}{\Delta s} = W_i \quad (2.54)$$

La forma integral de la ecuación (2.55) conduce al método de las áreas de la siguiente forma,

$$L = \int_0^1 L_i dx_1 = \int_0^1 W_i dx_1 = W \quad (2.55)$$

Así, a partir de la ecuación (2.54), si los datos son consistentes termodinámicamente, los valores de las integrales deben ser iguales. En la práctica, esta igualdad nunca se cumple, debido a los errores experimentales asociados y a las suposiciones hechas. De esta forma Wisniak define una desviación D ,

$$D = 100 \frac{|L - W|}{L + W} \quad (2.56)$$

El límite de la desviación depende de las necesidades finales de los datos obtenidos (Wisniak 1993). Por otra parte, los datos requeridos para evaluar los parámetros L y W son similares a los presentados por Herington en su método (Herington 1951), en el caso del método de Wisniak, los datos de ELV con valores de D menores a 3 y 5 serán consistentes. El valor de 5 está propuesto para los casos en los que no existe información experimental de las entalpías de vaporización y deben ser estimadas.

El método punto-punto se extiende a mezclas multicomponentes en los que aparecen las siguientes relaciones para los parámetros ω y Δs ; para una mezcla ternaria se tendría,

$$\Delta s = x_1 \Delta s_1^o + x_2 \Delta s_2^o + x_3 \Delta s_3^o \quad (2.51a)$$

$$\omega = x_1 \ln \frac{y_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{y_2}{x_2} + x_3 \ln \frac{y_3}{x_3} \quad (2.52a)$$

Es importante mencionar las siguientes consideraciones,

- El término L_i en la ecuación (2.54) siempre tendrá valores positivos, con excepción de los casos en los que se presente un azeótropo.
- El signo de g^E determinado a partir de la ecuación (2.35) tendrá valores positivos o negativos, dependiendo de las desviaciones positivas o negativas que presente el sistema respecto a la idealidad.
- El signo del término W_i debe ser consistente con el valor de L_i .
- El método requiere información de la entalpía de vaporización del componente puro a la presión de operación. Wisniak menciona métodos de estimación para el cálculo de esta propiedad. El método usado en este trabajo se presenta más adelante.
- Una gráfica de L_i/W_i vs. x_1 permite identificar los datos que poseen errores serios, en el caso en el que dicha relación se desvíe mucho de la unidad.

2.4.3. Método de McDermott y Ellis

El método de consistencia propuesto por McDermott y Ellis (McDermott C 1965) evalúa la calidad de los datos obtenidos, examinando los resultados experimentales en parejas. Este método simplifica los errores aleatorios y permite evaluar la consistencia de los resultados tal y como se determinan. De acuerdo con este método, dos puntos de equilibrio líquido-vapor a y b , determinados experimentalmente, son consistentes termodinámicamente si se satisface la siguiente condición:

$$D < D_{\max} \quad (2.57)$$

El cálculo de la desviación local D aparece en la siguiente ecuación:

$$D = \sum_{i=1}^n (x_{ia} + x_{ib})(\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}) \quad (2.58)$$

McDermott (McDermott C 1965) recomienda el uso del valor 0.01 para el parámetro D_{\max} (Desviación máxima local) si la precisión en la medición de las fracciones molares de la fase líquida y vapor está entre ± 0.001 . Sin embargo Wisniak propone un valor de 0.001 (Wisniak J 1977). De esta forma la ecuación para la máxima desviación local es la siguiente:

$$\begin{aligned} D_{\max} = & \sum_{j=1}^n (x_{ia} + x_{ib}) \left(\frac{1}{x_{ia}} + \frac{1}{y_{ia}} + \frac{1}{x_{ib}} + \frac{1}{y_{ib}} \right) \Delta x + 2 \sum_{j=1}^n |\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}| \Delta x \\ & + \sum_{j=1}^n (x_{ia} + x_{ib}) \frac{\Delta P}{P} \\ & + \sum_{j=1}^n (x_{ia} + x_{ib}) B_i \left(\frac{1}{[T_a + C_i]^2} + \frac{1}{[T_b + C_i]^2} \right) \Delta T \quad (2.59) \end{aligned}$$

En la ecuación (2.59), n corresponde al número de componentes, x_i y y_i a la fracción molar del componente i en la fase líquida y vapor respectivamente, γ_i corresponde al coeficiente de actividad de la fase líquida para el componente i , y finalmente los valores de B_i y C_i son los parámetros de la ecuación de Antoine para cada componente i .

2.5. Presión de vapor

2.5.1. Ecuación de Antoine

La ecuación de Antoine tiene la siguiente forma,

$$\log_{10} P_{VAP}(kPa) = A - \frac{B}{T(K) + C} \quad (2.60)$$

La ecuación de Antoine no debe ser usada a condiciones de presión de vapor mayor a 2 bar debido a que el error en su cálculo aumenta (Scenna y col 1999). Cuando el valor de la constante C es igual a 0, se obtiene la ecuación de *Clapeyron*. Se han propuesto reglas simples para relacionar el valor de la constante C con el punto de ebullición normal de algunas clases de sustancias, pero dichas reglas no son confiables; por esta razón, el único camino para obtener valores de las constantes A, B y C para la ecuación (2.60) es regresar datos experimentales (Polling 2004). La ecuación (2.60) no debe ser usada fuera del intervalo de temperaturas establecidas para el grupo de parámetros de Antoine.

2.5.2. Ecuación de Wagner

La ecuación de Wagner se originó por el uso de un método estadístico para obtener una ecuación que permitiría describir el comportamiento de la presión de vapor de N₂ y Ar sobre todo el intervalo de temperatura. Cada uno de los términos que aparecen en la ecuación son variables que fueron elegidos de un gran número de términos mediante el uso de criterios estadísticos (Polling 2004). La ecuación (2.61) puede representar el comportamiento de la presión de vapor de un mayor número de sustancias, en relación con la ecuación de Antoine, en todo el intervalo de la fase líquida.

$$\ln P_{VAPr}(bar) = (1 - x)^{-1} \{ax + bX^{1.5} + cX^3 + dX^6\} \quad (2.61)$$

$$P_{VAPr} = \frac{P_{VAP}}{P_C} \quad (2.62)$$

$$X = 1 - \frac{T(K)}{T_C} \quad (2.63)$$

2.6. Entalpía de vaporización

La entalpía de vaporización Δh_i^o es la diferencia entre la entalpía del vapor saturado y la del líquido saturado a la misma temperatura (Polling 2004). La entalpía de vaporización puede ser calculada a partir de relaciones establecidas para el cálculo de la presión de vapor como la ecuación de Clapeyron, Antoine, Wagner, Antoine extendida, entre otras. También mediante el uso de la ley de los estados correspondientes y otras que usan la variación del calor de vaporización con la temperatura (Polling 2004).

El calor latente de vaporización disminuye con la temperatura y es 0 en el punto crítico. Una de las correlaciones más utilizadas entre la temperatura y Δh_i^o es la ecuación de Watson que se presenta a continuación.

$$\Delta H_{v2} = \Delta H_{v1} \left(\frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right)^n \quad (2.64)$$

En la ecuación (2.64), T_r corresponde a la temperatura reducida. Y los subíndices 1 y 2 se refieren a las temperaturas 1 y 2. Los valores comunes para el parámetro n son 0.375 ó 0.38. Finalmente, el valor de ΔH_{v1} corresponde a la entalpía de vaporización del componente puro a la temperatura de ebullición a la presión de $P = 1.01325 \text{ bar}$.

2.7. Estimación de parámetros de interacción

La determinación de parámetros de un modelo teórico o semi-empírico es una necesidad en muchos campos de la ingeniería, lo que permite resumir el trabajo experimental desarrollado, interpolar datos y extrapolar información en regiones distintas a las que se llevaron a cabo las mediciones y, de esta forma, representar el comportamiento de grupos de sustancias. La estimación de parámetros de interacción, de los diferentes modelos termodinámicos, permite predecir el comportamiento de sistemas binarios y, a partir de éstos, modelar el comportamiento de sistemas multicomponentes.

Por lo general, se supone que hay dos tipos de errores de medición: sistemáticos y aleatorios. Los primeros se deben a un sesgo en el procedimiento de medición, que resulta en una desviación constante de lo observable a partir de su verdadero valor. Por lo general, la habilidad del experimentador y la experiencia son el único medio constante para detectar y evitar errores sistemáticos. Los errores aleatorios o estadísticos se supone que son el resultado de un gran número de pequeñas perturbaciones. Tales errores pueden ser distribuidos de acuerdo con leyes simples que permiten tratarlos con métodos estadísticos (Marigorta 1997)

Uno de los métodos más usados es el análisis de la máxima probabilidad o *Maximum-likelihood Principle* (Ecuación 2.65), el cual supone que todas las mediciones están sujetas a errores al azar; de esta forma, si cada prueba experimental fue desarrollada varias veces, el valor promedio para cada punto experimental debería aproximarse al valor verdadero. Usualmente, una varianza asociada a este conjunto de datos representa la distribución de la variable medida (Khamas 2008).

La varianza utilizada en este tipo de cálculos debe ser obtenida utilizando las réplicas de las pruebas y también a partir de la experiencia asociada al uso de un equipo en particular, así:

$$FO = \sum_{i=1}^M \left\{ \frac{(P_i^e - P_i^m)^2}{\sigma_P^2} + \frac{(T_i^e - T_i^m)^2}{\sigma_T^2} + \frac{(x_{1i}^e - x_{1i}^m)^2}{\sigma_{x_1}^2} + \frac{(y_{1i}^e - y_{1i}^m)^2}{\sigma_{y_1}^2} \right\} \quad (2.65)$$

En donde FO es la función objetivo, σ_i^2 es la varianza estimada de cada variable medida, los superíndices *e* y *m* son los valores de las variables estimadas y medidas, respectivamente. Y las demás variables son la presión P, Temperatura T, composición de la fase líquida *x* y vapor *y*. Los parámetros de interacción de un sistema binario usados en el cálculo de coeficiente de actividad se obtienen a partir de minimizar la función objetivo definida en este caso como la ecuación (2.65). En la ecuación (2.65), para el caso de método isobárico, la Presión y composición de la fase líquida se ajustan y se determinan las dos restantes, estos valores ajustados son las variables que se ingresan a la ecuación. La sumatoria se lleva a cabo sobre todo el número de datos M.

Las ecuaciones (2.66) a (2.70) representan funciones objetivo que deben ser minimizadas para la estimación de parámetros de interacción. La ecuación (2.66) se puede usar cuando es posible estimar desviaciones para las propiedades medidas (Prausnitz J M 1986). Esta expresión puede ser usada para el caso de métodos isotérmicos e isobáricos.

$$FO = \sum \left[\frac{(\Delta x)^2}{\sigma_x^2} + \frac{(\Delta y)^2}{\sigma_y^2} \right] \quad (2.66)$$

Soujanya et al. (Soujanya J 2010), Coelho et al. (Coelho R 2011) y Walas et al. (Walas 1985) presentan la obtención de los parámetros a partir de las funciones objetivo definidas por las ecuaciones (2.67), (2.68) y (2.69), respectivamente.

$$FO = \left[\frac{P_{cal}}{P_{exp}} - 1 \right]^2 \quad (2.67)$$

$$FO = \sum_i^n (T_i^{exp} - T_i^{cal})^2 \quad (2.68)$$

$$FO = \left[1 - \frac{\gamma_{cal}}{\gamma_{exp}} \right]^2 \quad (2.69)$$

2. Aspectos teóricos

La ecuación (2.67) puede aplicarse a métodos isotérmicos, la ecuación (2.68) a métodos isobáricos. Por otro lado, la ecuación (2.69) corresponde a una aproximación, empleando los coeficientes de actividad. De esta forma, la determinación de parámetros de interacción, a partir de información experimental de equilibrio líquido-vapor se efectúa mediante la minimización de alguna de las funciones objetivo presentadas escogida a partir de la información que se tenga.

Referencias

- Abbott, M. (1977). *Measurement of Vapor-Liquid Equilibrium*. A. C. Society. Washington, D.C.
- Aspen Tech®, I. (2010). *Aspen Plus 7.2*. Burlington.
- Coelho R, d. S. P., Mafra M, Cardozo-Filho L, Corazza M (2011). "(Vapor+liquid) equilibrium for the binary systems (water+glycerol) and (ethanol+glycerol, ethyl stearate, and ethyl palmitate) at low pressures." *J. Chem. Thermodynamics* **43**: 1870-1876.
- García, I. (2004). *Introducción al equilibrio termodinámico y de fases*. Bogotá, Universidad Nacional de Colombia.
- Gil I, Guevara J., Garcia J, Leguizamón A (2011). *Análisis y simulación de proceso en Ingeniería Química*, Universidad Nacional de Colombia.
- Hála, E. (1958). *Vapour-Liquid Equilibrium*, Pergamon Press Ltd.
- Herington, E. F. (1951). "Tests for the Consistency of Experimental Isobaric Vapour-Liquid Equilibrium Data." *J. Inst. Pet.* **37**: 457-470.
- Khamas, R. A. A. R. (2008). *Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of Enilosag Ta Smetsys Department of Chemical Engineering, The University of Technology. Degree of Master of Science in Chemical Engineering.*
- Kojima K, O. K., Moon H (1990). "Thermodynamic Consistency Test of Vapor-Liquid Equilibrium Data- Methanol-Water, Benzene-Cyclohexane and Ethyl Methyl Ketone-Water." *Fluid Phase Equilibria* **56**: 269-284.
- Malesinski, W. (1965). "Azeotropy." *Interscience Publishers*: 44-50.
- Marigorta, A. M. B. (1997). *ANÁLISIS DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR A 141,3 kPa DE MEZCLAS BINARIAS QUE CONTIENEN METANOL CON n-ALCANOS (C5, C6) Y CON ESTERES ALQUILICOS. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de La Laguna. Doctor en Ciencias Químicas*: 245.
- McDermott C, E. S. R. (1965). "A multicomponent consistency test." *Chemical Engineering Science* **20**: 293-296.
- Polling, B. E. P. J. M., O'Connell John P. (2004). *The Properties of Gases and Liquids, Fifth Edition*, McGraw-Hill.
- Prausnitz, H. R. a. J. M. (1968). "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures." *AIChE Journal* **14**: 135-144.
- Prausnitz J M, R. N. L., Gomes de Azevedo Edmundo (1986). *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*.
- Rodriguez, J. (1999). *Propiedades Termodinámicas de Equilibrio. Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos*. N. J. S. e. al.
- Scenna y col, N. (1999). *Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos*.
- Smith, J. M., Van Ness, H.C., Abbot, M.M. (1996). *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. New York, McGraw - Hill.
- Soujanya J, S. B., Vittal Prasad T (2010). "Experimental (vapour+liquid) equilibrium data of (methanol+water),(water+glycerol) and (methanol+glycerol) systems at atmospheric and sub-atmospheric pressures." *J. Chem. Thermodynamics* **42**: 621-624.
- Walas, S. M. (1985). *Phase Equilibrium in Chemical Engineering*. Butterworth.
- Wilson, G. M. (1964). "Vapor-Liquid Equilibrium. XI: A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing " *Journal of the American Chemical Society* **86**: 127-.

2. Aspectos teóricos

Wisniak, J. (1993). "A New Test for the Thermodynamic Consistency of Vapor-Liquid Equilibrium." Ind. Eng. Chem. Res. **32**: 1531-1533.

Wisniak, J. (1994). "The Herington Test for Thermodynamic Consistency." Ind. Eng. Chem. Res. **33**: 177-180.

Wisniak J, A. T. (1977). "Vapor-Liquid Equilibria in the Ternary Systems water-Formic Acid-Acetic Acid and Water -Acetic Acid-Propionic Acid." Journal of Chemical and Engineering Data **22**(3): 253-260.

3. Métodos y equipos para la determinación de equilibrio líquido-vapor

Introducción

La determinación experimental de datos de equilibrio líquido-vapor varía, dependiendo del sistema que se quiere estudiar; de esta forma se encuentran diversos métodos para la determinación de datos, dependiendo del tipo de sistema. Cada método se basa en un principio de funcionamiento, que dará las pautas para el diseño del equipo que será usado en el desarrollo experimental.

En el presente capítulo se lleva a cabo la revisión de los métodos que se utilizan en la determinación directa de equilibrios líquido-vapor. Se presentan equipos usados en cada uno de estos métodos y se hace énfasis en el método de determinación usado en este trabajo, en el que se presenta la descripción y procedimiento de manejo del equipo. Finalmente, se muestra una tabla con algunas recomendaciones para la elección apropiada del equipo, según algunas características del sistema y condiciones de operación.

3.1. Métodos

El procedimiento experimental para la obtención de los ELV isobáricos requiere la obtención de las composiciones o concentraciones de las fases vapor y líquida, a la temperatura y presión de equilibrio. La determinación de los datos de equilibrio se puede llevar a cabo de dos diferentes formas, a temperatura constante y a presión constante, siendo el último importante para los cálculos de destilación y de una determinación más simple. Los métodos utilizados para la determinación de los datos se clasifican en métodos estáticos, métodos de flujo, métodos de punto de rocío y burbuja y, finalmente, los métodos de circulación. A continuación, se presenta una breve descripción de los métodos mencionados y se hará énfasis en el método de circulación usado en el presente trabajo.

3.1.1. Método estático

En este método la mezcla se carga en la celda de equilibrio, la cual debe permanecer cerrada, conectada a un medidor de presión y sumergida en un termostato. El contenido de la celda se agita hasta que las temperaturas de la fase líquida y vapor son iguales, estado de equilibrio, y en este momento se retiran las muestras de ambas fases para su análisis(Hála 1958). Este método permite la obtención de datos de ELV isotérmicos, a diferencia de los métodos de circulación que arrojan datos de ELV isobáricos.

El método tiene dificultades a la hora de retirar las muestras, especialmente la fase de vapor, ya que la cantidad de muestra de esta fase será del mismo orden que la cantidad total de fase de vapor en el equilibrio, y por esta razón la toma de muestra afecta ampliamente el equilibrio. En consecuencia, este método no se usa para el análisis de sistemas a bajas y medias presiones.

El método estático ofrece resultados más precisos para aquellos situaciones en las que la temperatura de equilibrio está cerca del punto crítico de uno de los componentes de la mezcla(Oliveira 2003). La figura 3.1 ilustra el esquema de una celda que se basa en el método estático. La celda es de bronce, tiene un volumen de 9 ml y se usa para el análisis de sistemas a condiciones por encima de 225 atm. Las válvulas para la toma de muestras son fijas y poseen extensiones que permiten retirar la muestra sin tener contacto directo con la celda(Hála 1958).

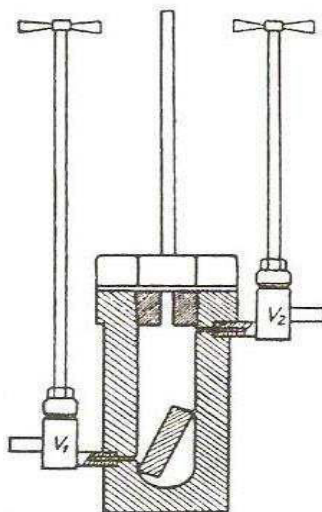


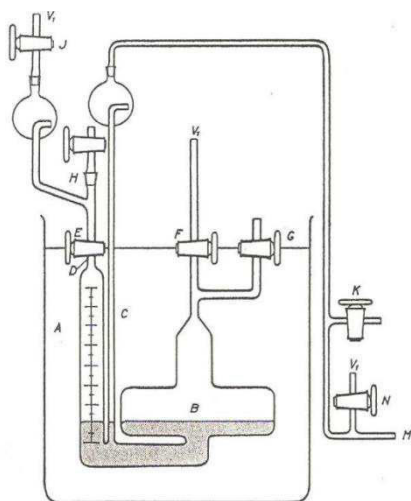
Figura 3. 1 Celda de alta presión. V1, V2: Válvulas. Fuente: Hala et al. (Hála 1958).

3.1.2. Método del punto de burbuja y de rocío

Esta técnica utiliza un método de cambio de presión por variación del volumen de una mezcla de composición conocida para alcanzar el punto de rocío y de burbuja, siendo este el método experimentalmente más simple y favorable. El punto de rocío y burbuja se puede detectar en estos procedimientos mediante un monitoreo continuo del perfil presión-volumen.

El método de punto de burbuja y de rocío se usa principalmente para sistemas compuestos de hidrocarburos y, en general, de compuestos de bajo peso molecular, que son gases o líquidos de bajo punto de ebullición a condiciones normales (Hála 1958). El equipo requerido para estos procedimientos consiste de una celda de equilibrio de volumen variable con sistemas para la medición precisa del volumen y de la presión, y mecanismos para mantener la operación isotérmica. Los puntos de burbuja y de rocío se identifican visualmente por la generación de condensados o mediante la aparición de la primer burbuja en el líquido en la etapa de descompresión.

La Figura 3.2 muestra un instrumento para analizar mezclas de líquido a condiciones normales que trabaja a condiciones entre 0 y 1 atmósfera empleando un termostato para fijar la temperatura. El equipo cuenta con un conjunto de válvulas que permiten ajustar la presión del sistema. Tiene otros dispositivos para monitorear el volumen y el cambio de presión por la compresión del mercurio presente en la celda. Los datos medidos se presentan en un diagrama P-V en donde, a partir de los cambios más notables de la curva obtenida, se obtienen los puntos de rocío y de burbuja.



- A: Cilindro graduado,
- B: Reservorio de mercurio,
- D: Contracción del cilindro graduado,
- H: Válvula para la adición de la muestra,
- J, F, N: Válvulas para la unidad de bombeo,
- G, K: Válvulas de alivio,
- E: Válvula para la adición de la muestra.

Figura 3. 2 Celda para la determinación de puntos de burbuja y rocío. Fuente: Hala et al.(Hála 1958)

3. Métodos y equipos

Con este método, la determinación del diagrama de equilibrio no requiere tomar muestras de líquido ni del vapor para análisis de composición. Por otro lado, como limitante, el equipo no es útil para el análisis de sistemas ternarios y multicomponentes(Hála 1958).

3.1.3. Método de flujo

El método de flujo se originó por la necesidad de analizar sistemas de miscibilidad limitada que tienen gran importancia en las operaciones de destilación y de técnicas que permitieran alcanzar el estado estable a la hora de la determinación experimental de los datos de ELV de una forma más rápida. En este método se alimenta a la celda de equilibrio un flujo estable de composición conocida de líquido, vapor o una mezcla vapor-líquido del sistema a analizar.

En esta categoría los equipos más reconocidos son el equipo de Colburn(Colbourn A 1943), el ebulómetro de Cathala(Cathala J 1951) (figura 3.3) y otro más, denominado de flujo simple (Hála 1958)(figura 3.4).

El *equipo de Colburn* es el más simple de los mencionados. El alimento, en este caso, es un flujo de vapor de composición conocida que se prepara mediante la mezcla de vapores de compuestos puros líquidos que se evaporan en celdas de ebullición separadas. El equipo se aísla para evitar intercambio de energía con los alrededores, además trabaja mediante la presencia de una chaqueta de aire que previene la transferencia excesiva de calor lo que evita problemas de sobrecalentamiento. El equilibrio se alcanza cuando existe igualdad de las temperaturas de la fase líquida y vapor y no existen fenómenos de condensación o evaporación adicionales.

La figura 3.3 muestra el *equipo de Cathala* que se basa en un principio diferente; en contraste con el anterior, éste se alimenta con uno de los compuestos de la mezcla en forma de vapor sobrecalentado, mientras que el segundo se adiciona como un líquido precalentado. El vapor ingresa por debajo a la cámara de mezcla (S_m) que posee dos discos de vidrio con orificios que aseguran buen contacto entre las dos fases. El líquido precalentado se adiciona a la cámara de mezcla mediante la boquilla lateral (K_a), se mezcla con el vapor que se distribuye al pasar por los discos. La mezcla ingresa a la columna y finaliza en una bomba de Cottrell que está en contacto con un termopozo. La columna se aísla para evitar la condensación parcial sobre las paredes externas.

El buen funcionamiento del equipo depende de las propiedades de los dispositivos que se usan para precalentar el líquido y sobrecalentar el vapor. Se recomienda usar este equipo en la determinación de equilibrios para aquellos sistemas con miscibilidad parcial o cuando hay una alta probabilidad de que ocurra reacción química(Hála 1958).

El equipo de flujo simple, figura 3.4, puede manejar cantidades de alimento de 100 ml aproximadamente, que se cargan en el reservorio Z donde se introduce la mezcla líquida

binaria o multicomponente. El líquido adicionado se calienta mediante el uso de una resistencia (H_2) que rodea el tubo de evaporación y cuyo vapor generado arrastra el líquido que finalmente llega al termopozo T donde se determina la temperatura de equilibrio. El vapor de equilibrio se separa del líquido en el separador de gotas (R), pasa después por un condensador y se recoge en el reservorio J_k ; por otra parte el líquido separado se recoge en el reservorio J_p . Cada una de las muestras se lleva a análisis posterior. La cantidad de alimento inicial puede variar, dependiendo de las técnicas que se usan para la determinación de la composición de las muestras (Hála 1958). Esta técnica y los resultados obtenidos pueden ser revisados en trabajos más recientes entre los que se encuentran los de Shimoyama et al. (Shimoyama Y 2002; Shimoyama Y 2006; Shimoyama Y 2007; Shimoyama Y 2008).

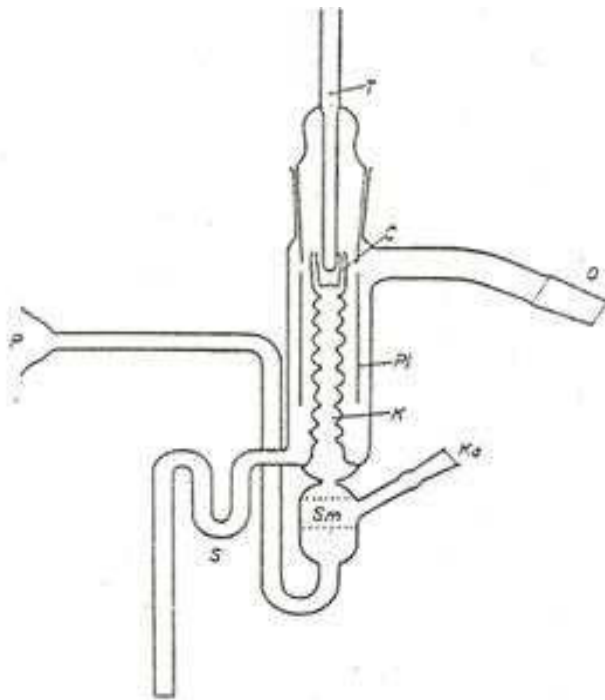


Figura 3. 3 Equipo de Cathala. Fuente: Hala et al. (Hála 1958)

Sm: Cámara de mezcla, K: columna, C: Bomba de Cottrell, T: Termopozo, Pl: Chaqueta, P: Entrada de vapor, Ka: Entrada del líquido, O: Salida de vapor, S: salida del líquido

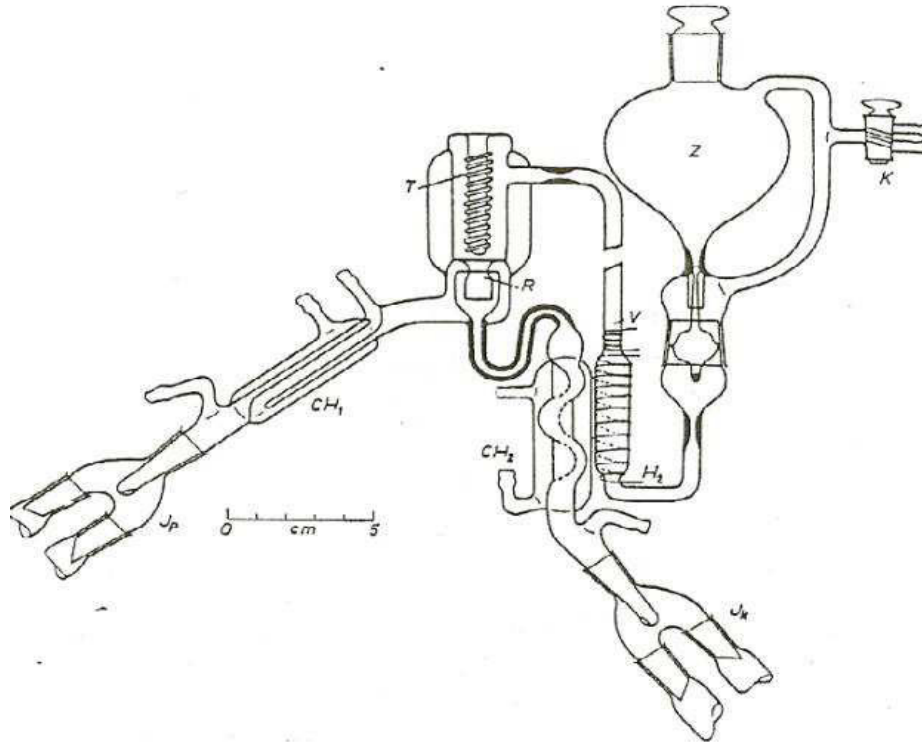


Figura 3. 4 Equipo de flujo simple. Fuente: (Hála 1958)

V: tubo de vaporización, H1, H2: resistencias, Z: Recipiente de suministro, K: válvula de tres vías, T: Termopozo, R: separador por goteo, CH1, CH2: condensadores, Jp, Jk: Unidades de muestreo, fases vapor y líquida.

3.1.4. Método de Circulación

El método de circulación es el más conveniente para ser usado a condiciones de baja y media presión. Además, es el más usado en la actualidad en la determinación experimental de los equilibrios líquido-vapor. Algunos de los trabajos que han usado este método corresponden a los presentados por (Yuan K S 1963; Chen D H 1970; Wisniak J 1977; Wisniak 1996; Wisniak J 1998; Sanz M T 2001; Oliveira 2003; Ho Q 2006; Sanchez-Russinyol M 2007; Martinez N 2008; Xie Q 2009; Botía D 2010; Coelho R 2011)

Aunque los equipos que hacen parte de esta clasificación varían entre sí en los detalles de su construcción, su funcionamiento se basa en el mismo principio, que se explica a continuación. En la figura 3.5, se presenta el diagrama esquemático del método de circulación.

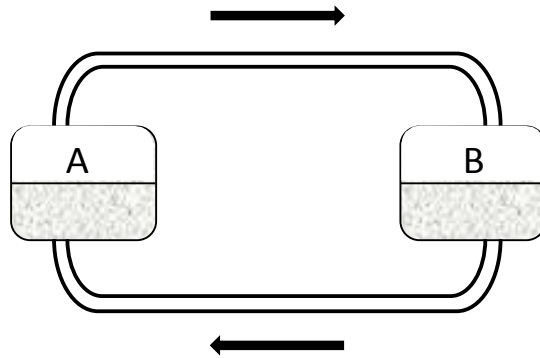


Figura 3. 5 Diagrama esquemático de los equipos de circulación. Fuente: Adaptado de Hala et al. (Hála 1958).

La mezcla alimento se adiciona al reservorio A (celda de evaporación), donde se generan vapores mediante el calentamiento de esta. El condensado del vapor generado llega al reservorio B a través del conducto que los une y que es representado en el diagrama por la línea superior (\rightarrow). Cuando el reservorio B se llena con el condensado de vapor, este regresa a la celda de evaporación a través del conducto inferior, representado por la línea (\leftarrow). Cuando el proceso comienza con el reservorio B vacío, este empieza a llenarse con el componente más volátil presente en la mezcla. Cuando la operación continúa, el contenido de la celda de evaporación empieza a ser más rico en el componente menos volátil. Este proceso continúa hasta que se llega al estado estable, es decir, cuando la composición de las dos celdas no cambia con el tiempo, y de esta forma se tiene,

$$\frac{dx_{1A}^+}{dt} = \frac{dx_{1B}^+}{dt} = 0 \quad (3.1)$$

En la expresión, x_{1A}^+ y x_{1B}^+ , corresponden a las composiciones en fracción molar del componente 1 (más volátil) en la celda de evaporación y en el reservorio en el estado estable, y t corresponde al tiempo. Si la destilación ocurre a velocidad finita, durante el intervalo dt , \overrightarrow{dn}^+ moles de la mezcla pasan de A a B y en el mismo periodo, \overleftarrow{dn}^+ moles regresan de B a A. De esta forma, si la retención es constante en el reservorio se obtiene,

$$\frac{\overrightarrow{dn}^+}{dt} = \frac{\overleftarrow{dn}^+}{dt} \quad (3.2)$$

Si la composición del vapor que se genera es y_{1A}^+ a partir del calentamiento de la mezcla líquida de composición x_{1A}^+ , la cantidad del compuesto volátil que se transfiere de A a B es igual a $y_{1A}^+ \overrightarrow{dn}^+$ y la cantidad del mismo transferido de B a A es igual a $x_{1A}^+ \overleftarrow{dn}^+$. Si se satisfacen las suposiciones hechas, además de la ecuación (3.1), el balance de masa para el componente más volátil es,

$$y_{1A}^+ \overrightarrow{dn}^+ = x_{1A}^+ \overleftarrow{dn}^+ \quad (3.3)$$

Reemplazando en la ecuación (3.2) se obtiene,

3. Métodos y equipos

$$(y_{1A}^+ - x_{1A}^+) \frac{dn^+}{dt} = 0 \quad (3.4)$$

Con una velocidad finita de destilación $\overline{dn^+}/dt = 0$, la ecuación (3.4) se cumple solamente si,

$$y_{1A}^+ = x_{1A}^+ \quad (3.5)$$

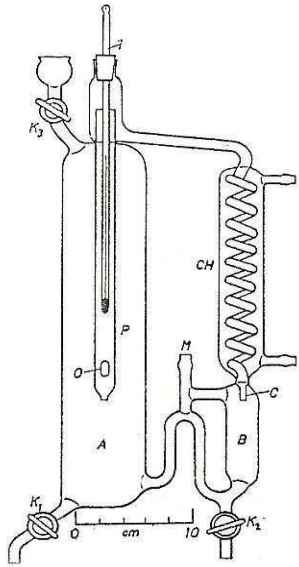
Esto prueba la suposición de equilibrio entre la fase líquida y el vapor generado en la celda de evaporación, así la composición en el reservorio en el estado estable es idéntica a la composición del vapor generado, y de esta forma el estado estable corresponde al equilibrio de fases.

Los equipos de circulación se clasifican en dos grupos:

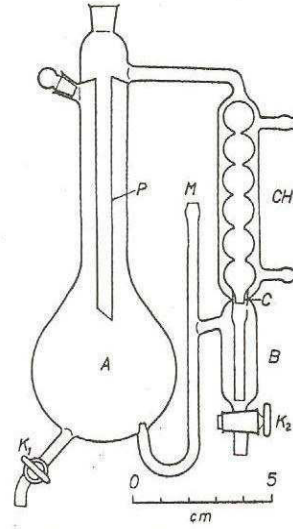
- Equipos con circulación de la fase de vapor,
- Equipos con circulación de las fases líquida y vapor.

3.1.4.1. Equipos con circulación de la fase de vapor

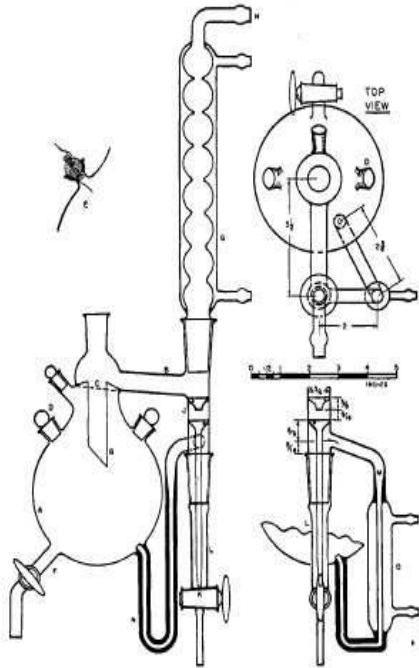
El primer equipo con circulación de vapor que funcionó correctamente fue construido por Othmer (Othmer 1928), y se muestra en la figura 3.6. El primer diseño, se carga con aproximadamente un quinto (1/5) de su capacidad, con líquido correspondiente a la mezcla a estudiar y se lleva a ebullición mediante calentamiento eléctrico. El vapor producido llena el espacio sobre la fase líquida de la celda de ebullición y expulsa el aire que se encuentra allí mediante la apertura de la válvula K3. El vapor que se genera ingresa por el tubo de vapor, allí se registra la temperatura de la fase vapor, el vapor continúa el camino hacia el condensador, pasa por el contador de gotas que lo lleva al reservorio del condensado y finalmente de regreso a la celda de evaporación. El vapor que envuelve el tubo de vapor evita la condensación parcial sobre sus paredes.



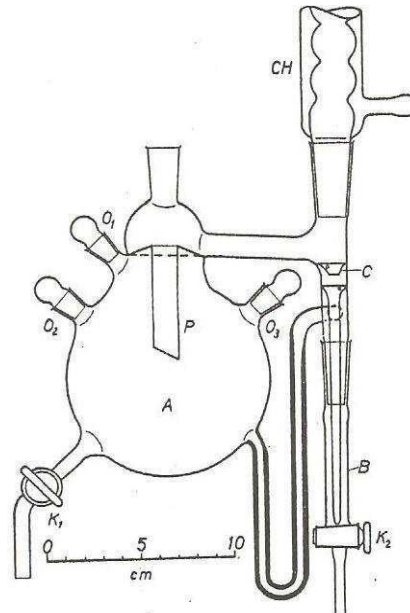
a)



b)



c)



d)

Figura 3. 6 Equipos de Othmer. Fuente: Hála et al. (Hála 1958)

Figura 3.6 a) A: Celda de evaporación, B: Reservorio del condensado, C: Contador de gotas, K1, K2: Válvulas para la toma de muestras, líquido y vapor, respectivamente, K3: Válvula de alivio, T: termómetro, CH: condensador, P: tubo de vapor, O: entrada del vapor.

3. Métodos y equipos

Durante este proceso, la temperatura aumenta continuamente, debido a que el vapor que se genera inicialmente corresponde al compuesto más volátil. El primer condensado del vapor se retira del equipo para purgar el reservorio y la válvula de toma de muestra; el proceso de evaporación de la mezcla, el condensado del vapor generado y el flujo de este hacia la celda de evaporación continúan hasta que se alcanza el estado estable. Este estado se alcanza cuando la temperatura y las composiciones de la fase de vapor y líquida no cambian en un periodo de 30 a 60 minutos(Hála 1958).

Las muestras de las fases líquida y condensado de vapor se extraen a través de las válvulas dispuestas, tal y como se muestra en la figura 3.6. La cantidad de muestra extraída depende de la técnica analítica que se usará posteriormente para la determinación de la composición de cada una de ellas. El equipo puede ser usado para el análisis de sistemas a presión atmosférica, presiones de vacío y altas presiones hasta aproximadamente 1.5 bar. La determinación de un punto de equilibrio finaliza después de extraer las muestras y registrar la temperatura de ebullición de la fase de vapor. El procedimiento continúa, agregando sucesivamente una determinada cantidad de uno de los componentes del sistema, con el propósito de cambiar la composición de la mezcla alimento y abarcar todo el intervalo de composición.

Las modificaciones del equipo de Othmer (celda b, c, d), se llevaron a cabo con el fin de disminuir los problemas de condensación parcial sobre las paredes del equipo original (celda a), y determinar una temperatura más cercana al valor de equilibrio.

3.1.4.2. Equipos de circulación de fases vapor y líquido

Las imprecisiones en la medición de la temperatura de ebullición en los equipos de circulación de la fase de vapor se resuelven con la circulación de las dos fases simultáneamente y mediante el uso del dispositivo conocido como bomba de Cottrell, que permite llevar una mezcla del vapor y trazas del líquido al lugar donde se encuentra el instrumento usado para la medición de temperatura. Las condiciones de la bomba de Cottrell son las ideales para la obtención del equilibrio entre las fases. Además, los problemas de condensación parcial se eliminan casi completamente.

Bomba de Cottrell. Este dispositivo permite la transferencia de energía y calor necesaria para alcanzar el equilibrio y, además, asegura un mejor contacto entre las fases líquida y vapor y el sensor de temperatura; de esta forma, se garantiza que la temperatura registrada sea la temperatura de equilibrio(Sanchez-Russinyol M 2007). Se recomienda construir la bomba de Cottrell con un diámetro interno de 8 mm si el trabajo se va a desarrollar a presión atmosférica, y de 10 mm, si el trabajo es a bajas presiones(Hála 1958).

Equipo de Gillespie. El primer equipo que permitía recircular simultáneamente las dos fases y arrojó resultados más precisos fue el propuesto por Gillespie(Gillespie 1946), figura 3.7. Al inicio de la medición se carga la solución problema en la celda de ebullición y en el reservorio del condensado de vapor, donde es necesario un volumen de 100 ml aproximadamente, que se calienta con una resistencia, tal y como se observa en dicha figura. El propósito del calentamiento interno es la formación de burbujas de vapor para que fluyan a través de la mezcla líquida que se encuentra en la celda de evaporación, mejorando el mezclado y logrando una ebullición más homogénea.

El vapor generado fluye hacia el interior de la bomba de Cottrell, llevando consigo un flujo de líquido que finalmente llegará a la cámara de equilibrio. A continuación, la mezcla fluye hacia el separador, donde el vapor se separa, permitiendo que el líquido regrese a la celda de equilibrio. El flujo de reflujo de la mezcla alimentada en el reservorio se mezcla con el líquido de equilibrio que está regresando a la celda, pasando a través del contador de gotas. El vapor separado se acumula en el reservorio, después pasa por el condensador y fluye hacia la celda de evaporación. La velocidad de evaporación debe ser tal que genere una buena separación de las fases y permita que el vapor generado fluya a través de la bomba de Cottrell, junto con una corriente de líquido.

La figura 3.8 muestra el diagrama de circulación de las fases líquida y vapor, y el retorno del condensado de vapor a la celda en el equipo de Gillespie. El periodo de tiempo para alcanzar el estado estable es de 2 a 3 horas(Hála 1958).

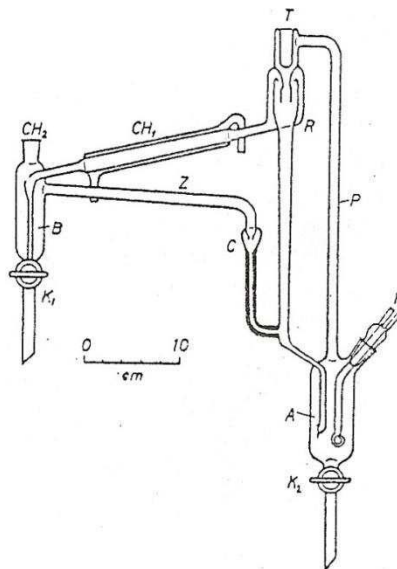


Figura 3. 7 Equipo de Gillespie. Fuente: Hala et al.(Hála 1958)

A: Celda de ebullición , P: Bomba de Cottrell, T: Termopozo, R: Separador de gotas-
Camara de equilibrio, K₁, K₂: válvulas para la toma de muestras, vapor y líquido,
respectivamente. B: Reservorio, CH₁, CH₂: condensadores, Z: linea de retorno del

3. Métodos y equipos

condensado, C: contador de gotas, H: resistencia. Fuente: adaptado de Hála et al. (Hála 1958)

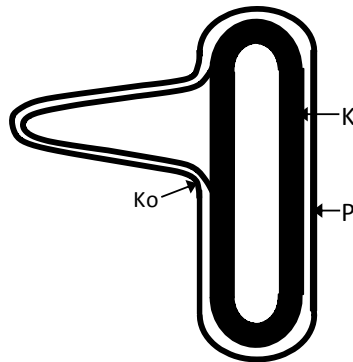


Figura 3. 8 Diagrama de circulación en el equipo de Gillespie

K: líquido, P: vapor, K_o : Condensado de reflujo. Fuente: Adaptado de Hála et al. (Hála 1958)

La figura 3.9 corresponde a una modificación del equipo de Gillespie, desarrollada por Otsuki y Williams (Otsuki H 1953). El nuevo equipo difiere principalmente en el colector colocado después del separador en la línea del líquido que regresa a la celda de ebullición. Este líquido se encuentra en verdadero equilibrio con el vapor generado, ya que la composición del líquido que regresa a la celda de ebullición difiere de la composición del líquido en la celda.

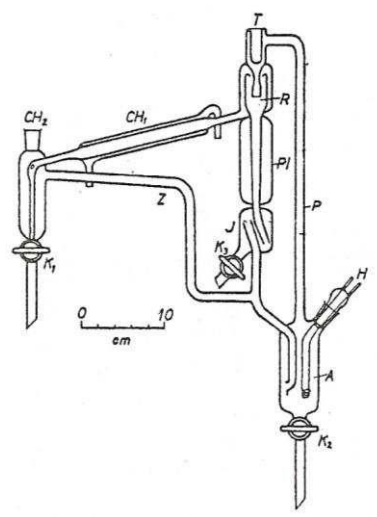


Figura 3. 9 Equipo de Otsuki-Williams. Modificación de equipo de Gillespie Fuente: adaptado de Hála et al. (Hála 1958).

A: Celda de ebullición, H: resistencia, p: bomba de Cottrell, T: termopozo, R: separador, PI, chaqueta de calentamiento J: Muestrador del líquido, Z: línea de reflujo, CH₁, CH₂: condensadores, K₁ a K₃: Válvulas para la toma de muestras.

El equipo de Brown, presentado en la figura 3.10 es otra modificación del equipo de Gillespie y es la base para el diseño del equipo que se describe en la siguiente sección. Este equipo, además de usar el colector del líquido antes de regresar a la celda de ebullición, utiliza válvulas controladas eléctricamente que permiten la extracción de las muestras del líquido y el conde

nsado de vapor, sin interrumpir la circulación y la corrida del equipo. Además, la nueva configuración elimina los problemas de evaporación parcial del condensado y previene la contaminación del contenido del reservorio. Por otra parte, el condensador CH₃ sirve para enfriar el líquido residual que viene del separador y que se mezcla con la corriente del condensado antes de ingresar a la celda. Este equipo puede ser usado para el trabajo con sistemas que tengan alta volatilidad relativa.

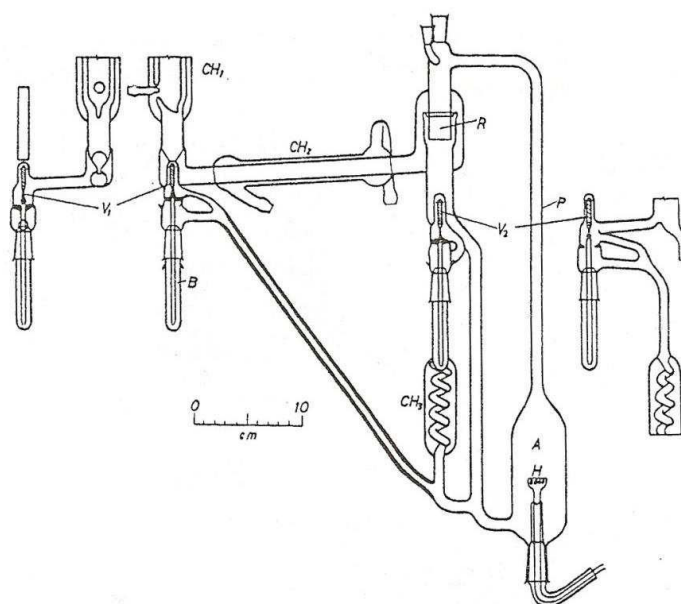


Figura 3. 10 Equipo de Brown. Fuente: adaptado de Hála et al.(Hála 1958)

A: celda de ebullición, H: resistencia, R: separador de gotas, P: bomba de Cottrell, B: reservorio, CH₁ a CH₃: Condensadores, V₁, V₂: válvulas electromagnéticas.

3.1.4.3. Equipo de equilibrio Fisher Labodest modelo VLE 602

En la escogencia del dispositivo apropiado para la determinación de equilibrio líquido-vapor hay que tener en cuenta en primera medida las condiciones de temperatura y presión a las que se lleva a cabo la medición. Se deben estudiar características de las sustancias con las que se trabaja, tales como miscibilidad limitada, descomposición de las

3. Métodos y equipos

sustancias por calentamiento y, finalmente, se debe tener en cuenta la precisión requerida y la calidad de los datos, es decir, la finalidad del estudio que se está desarrollando.

La determinación del ELV del sistema formado por agua, etanol y glicerina, se efectúa a presiones entre 20 kPa y 101,3 kPa, la temperatura no excede 300 °C y se lleva a cabo en un equipo Fisher Labodest modelo VLE 602 (Oliveira H 2002; Sanchez-Russinyol M 2007; Labodest 2010), con las siguientes características:

El equipo de Fisher modelo VLE 602 usa como principio de funcionamiento la circulación de las fases líquida y vapor simultáneamente, y el desarrollo de pruebas a presión constante. El equipo es adecuado para sistemas de no-electrolitos y permite el estudio de sustancias de alto punto de ebullición. Los datos de equilibrio se obtienen en términos de presión, temperatura y composición de las fases líquida y vapor.

El equipo de Fischer, aunque requiere un volumen alto, aproximadamente 90 ml de la mezcla a analizar, alcanza rápidamente el estado estable con una gran exactitud en la medición de la temperatura de ebullición, tomando un tiempo de estabilización para sistemas de baja temperatura de burbuja de aproximadamente 1 hora por "punto de equilibrio", y de más de 3 horas para sistemas que incluyen sustancias con puntos de ebullición más altos (Ejemplo: glicerina). En las figuras 3.11 y 3.13 se presenta en detalle el equipo de Fisher. Antes de presentar el procedimiento de operación, se mencionan algunas características y ventajas importantes de este equipo, que son resultado de las modificaciones a los instrumentos, mencionadas previamente:

- La evaporación se genera mediante el uso de una resistencia que está instalada en la celda de evaporación. El calentamiento se puede adaptar, dependiendo de las propiedades de las sustancias usadas en el ensayo. El calentamiento no debe ser muy alto ya que la separación en la cámara no es tan efectiva; por otro lado, un calentamiento bajo evitaría que el vapor arrastrara consigo trazas de líquido. De esta forma, el porcentaje de calentamiento debe ajustarse para obtener un flujo del condensado de vapor de 1 o 2 gotas por minuto (Labodest 2010).
- El equipo cuenta con un tubo de contacto de las fases conocido como bomba de Cottrell, instalada después de la celda de evaporación en forma de espiral que aumenta la longitud de la línea antes de llegar a la cámara de separación, y como resultado mejora el contacto entre ambas fases.
- La bomba de Cottrell permite que la mezcla de vapor y líquido entre en contacto con el sensor adaptado para la medición de la temperatura, obteniendo así la temperatura real de equilibrio.
- El diseño de la cámara de separación previene el transporte de líquido en la fase de vapor que pasa por los condensadores 4 y 5.
- El estado de equilibrio se alcanza con el flujo constante del líquido y del condensado de vapor y por una mezcla apropiada de los flujos que recirculan en la cámara de mezclado.

- Las concentraciones de las fases líquida y vapor que recirculan se miden en condiciones estacionarias.
- El uso de las válvulas solenoides evita que se pare la circulación de las fases y la operación sea detenida.
- El equipo posee un agitador magnético que evita gradientes de concentración en la cámara de mezclado, antes de ingresar a la celda de evaporación.
- El flujo de la fase líquida es un flujo a pulsos por efecto de la bomba Cottrell.
- El equipo cuenta con dispositivos para la medición y control de la presión y de la temperatura.
- La ubicación de la toma de muestra del líquido, tal y como se presentó en las modificaciones del equipo de Gillespie, asegura que el líquido extraído corresponda al verdadero líquido en equilibrio.

3.1.4.3.1. Accesorios adicionales

El equipo puede ser usado a presión atmosférica, presión de vacío y condiciones de sobrepresión hasta 4 bar absolutos.

- El equipo cuenta con un sensor de presión en acero inoxidable de 0 a 4 bar absolutos.
- Válvulas reguladoras de presión
- Tanque pulmón
- Manómetro de -1 a +5 bar
- Bomba de vacío, 2 m³/h
- Válvula reguladora para N₂

Para la operación del equipo hasta temperaturas de 250°C y para sustancias de alto punto de ebullición, las líneas están cubiertas con cintas de calentamiento para evitar algún bloqueo del flujo durante la operación. Además, cuenta con una manta de calentamiento para compensar las pérdidas de calor y evitar el estrés del vidrio.

- Manta de calentamiento con sensor de temperatura Pt-100.
- Cinta de calentamiento con sensor de temperatura Pt-100.
- Controlador de temperatura para la manta de calentamiento y la cinta de calentamiento con valor ajustable desde 0 hasta 250°C.

3.1.4.3.2. Unidad de control de la temperatura y presión - HTE

El equipo de Fischer VLE 602 cuenta con una unidad que se opera digitalmente para el control de la presión, figura 3.12, el porcentaje de calentamiento de la resistencia, y el calentamiento de la manta y la cinta de calentamiento. Además, la unidad cuenta con un menú desplegable, donde aparece el valor de la temperatura de la fase líquida y de fase

3. Métodos y equipos

de vapor, esta última correspondiente a la temperatura de equilibrio. En esta unidad funciona el interruptor para manejar las válvulas solenoides y permitir la toma de muestras.

3.1.4.3.3. Procedimiento de operación

En la determinación de datos para un sistema binario, el equipo se carga con 90 ml de uno de los compuestos y se llena la celda de ebullición hasta que alcance un nivel de 2 – 3 cm por encima del calentador interno (1). Posteriormente, se carga el segundo compuesto en el mismo volumen y se lleva a cabo el siguiente procedimiento.

- Se da paso al agua de enfriamiento por los condensadores (4), (5) y (6).
- Encender la unidad de control HTE. Verificar los "set point" y ajustarlos en el valor deseado.
- Encender el control de la agitación y ajustar la velocidad deseada, de tal modo que se garantice buen mezclado.
- Encender la bomba de vacío para trabajar indistintamente a condiciones de presión o vacío. El uso de la bomba mejora el control de presión. Fijar el valor de presión deseado en el controlador y ajustarlo manualmente mediante las válvulas de alivio y presión adaptadas en el equipo.
- Abrir la válvula cuidadosamente para permitir el flujo de N₂ dentro del equipo y ajustar la presión en el valor deseado manipulando el regulador de presión.
- En estas condiciones, las válvulas (19) y (20) de alivio deben permanecer cerradas, así como las válvulas (17), (18), (21) y (22).
- Cuando se haya alcanzado la presión deseada, se fija el porcentaje de calentamiento, iniciando con valores pequeños y aumentándolos progresivamente hasta alcanzar el goteo deseado (2 gotas por segundo), por fijación del "set point" en el controlador.
- Simultáneamente, se fija el "set point" de las cintas de calentamiento (24) y mantas de calentamiento (25) usados para prevenir las pérdidas de energía y bloqueos en las líneas de flujo.
- Cuando la temperatura de la fase de vapor no cambie por 15-30 minutos en 0.1°C y se tenga un flujo constante, se puede extraer una muestra de cada una de las fases por manipulación de las válvulas solenoides. Estas muestras se analizan por cromatografía de gases.
- Sin modificar el valor de la presión de trabajo, y disminuyendo el porcentaje de calentamiento de tal forma que se alcance una temperatura baja (40°C aproximadamente), se puede adicionar un volumen conocido del segundo compuesto y se inicia una nueva corrida. De esta forma, con pruebas sucesivas el objetivo es modificar la composición de la mezcla líquida y obtener un nuevo punto de equilibrio, y finalmente, cubrir todo el intervalo de composiciones.

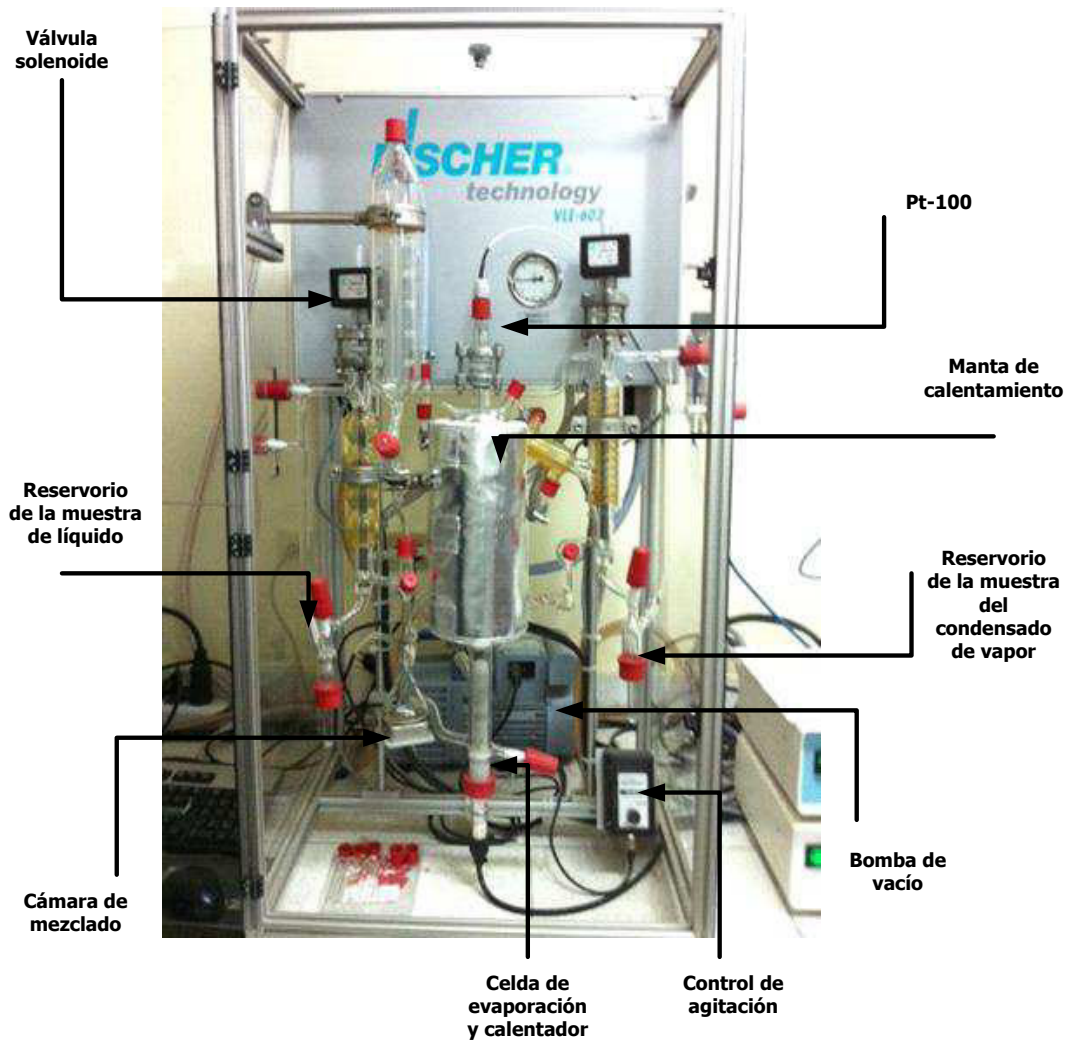
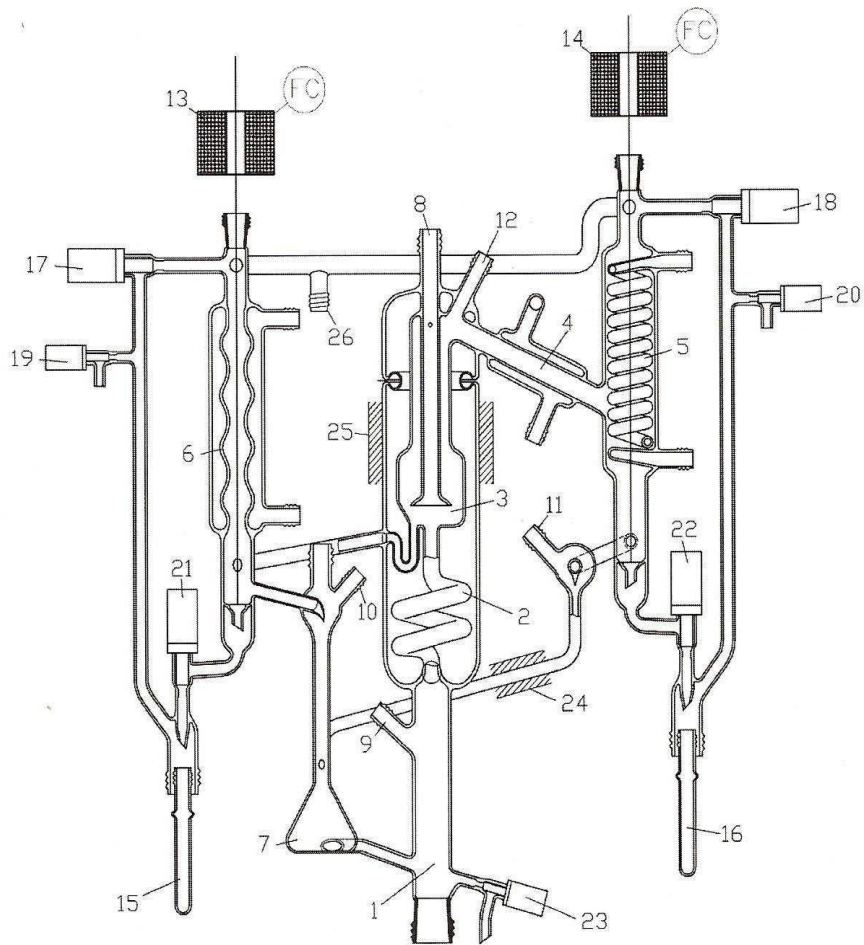


Figura 3. 11 Equipo de ELV de Fisher Labodest. Fuente: Autor



Figura 3. 12 Sensor y unidad de control de presión y calentamiento. Fuente: Autor



- 1: Celda de evaporación y calentador
- 2: Bomba de Cottrell
- 3: Cámara de separación
- 4: Condensador
- 5: Condensador de seguridad de la fase de vapor
- 6: Condensador de seguridad de la fase líquida
- 7: Cámara de mezclado con agitador magnético
- 8: Pt-100 para la medición de la temperatura de la fase de vapor (T. equilibrio)
- 9: Pt-100, temperatura de la fase líquida en la celda de evaporación
- 10: Septum: Muestra del líquido
- 11: Septum: Muestra del condensado de la fase de vapor
- 12: Septum: Muestra del vapor
- 13: Solenoide: muestra del líquido
- 14: Solenoide: muestra del condensado de vapor
- 15: Reservorio: muestra del líquido
- 16: Reservorio: muestra del vapor
- 17: Válvula, permite el equilibrio de la presión en la línea hacia el reservorio 15
- 18: Válvula, permite el equilibrio de la presión en la línea hacia el reservorio 16
- 19: Válvula de alivio de la fase líquida
- 20: Válvula de alivio de la fase de vapor
- 21: Válvula: muestra del líquido
- 22: Válvula del condensado de vapor
- 23: Válvula de descarga
- 24: Pt-100: para la medición de temperatura en la línea de recirculación del condensado de vapor
- 25: Pt-100: para la medición de temperatura en la chaqueta de aislamiento
- 26: Conexión al tanque pulmón

Figura 3. 13 Equipo de circulación de fases líquida y vapor.
Fisher Labodest Modelo VLE 602. Fuente: Adaptado de Fischer(Labodest 2010).

3.1.4.3.4. Determinación de composiciones de las fases líquida y vapor

Como se presentó en el procedimiento de operación, las muestras extraídas de la fase líquida y condensado de la fase de vapor, se analizan mediante técnicas de cromatografía de gases. Las condiciones de operación se presentan en la tabla 3.1.

Tabla 3. 1 Técnica cromatográfica

Generalidades de la técnica	
Cromatógrafo empleado	Shimadzu GC-2012
Columna	
Fase estacionaria	HP-FFAP
Dimensiones	30m x 0.53 mm x 1.00 μ m
Inyección	
Tipo	Split (40:1)
Temperatura del inyector ($^{\circ}$ C)	300
Volumen inyectado	1,0
Programa de temperatura del horno	
T inicial	60 $^{\circ}$ C x 3 min
Rampa 1	10 $^{\circ}$ C/min hasta 220 $^{\circ}$ C
T final	220 $^{\circ}$ C
Gases	
Gas de arrastre	Helio
Flujo en la columna	5.00 mL/min
Velocidad lineal	37.3 cm/s
Flujo por venteo	200 mL/min
Detector	
Tipo	Detector de Ionización de llama (FID)
Temperatura	300 $^{\circ}$ c
Flujo de Hidrógeno	47 mL/min
Flujo de aire	400 mL/min

Fuente: Autor

3.1.4.4. Recomendaciones para la selección de equipos

La última parte de este capítulo presenta recomendaciones que permiten hacer la elección apropiada del equipo para la determinación de equilibrios líquido-vapor. En la tabla 3.1 se presenta un resumen de las características de cada uno de los métodos presentados en el presente capítulo. Así mismo, la tabla 3.2 muestra las condiciones de operación, ventajas

3. Métodos y equipos

y desventajas de algunos equipos. Los intervalos de presión bajos corresponden a condiciones menores a 0,2 bar, y a partir de este valor hasta 2 bar, aproximadamente, se encuentran las condiciones medias de operación (Hála 1958; Oliveira 2003).

Finalmente, la elección de un equipo requiere una revisión detallada de las características del sistema estudiado, las condiciones de operación y finalidad del desarrollo experimental. Este capítulo finaliza la parte introductoria y teórica del estudio del equilibrio líquido-vapor, los siguientes capítulos presentan los resultados, desarrollo experimental y análisis obtenidos durante el trabajo.

Tabla 3. 2 Resumen de los métodos experimentales

Método	Ventajas	Desventajas
Circulación	Equilibrio se alcanza bastante rápido en comparación con otros métodos. Permite trabajar con N ₂ para evitar la degradación de las sustancias Circulación fase vapor y líquida. Permite una determinación más exacta de la temperatura de equilibrio. Indicado para trabajar a baja y media presión.	Requiere métodos para el análisis de las fases en equilibrio. La construcción de los equipos es más compleja, la configuración y diseño del equipo es muy importante.
De flujo	La obtención del equilibrio es muy rápida. Puede ser usado para sistemas inestables térmicamente. Muy útil para condiciones de alta presión. Sistemas de miscibilidad limitada	Alto consumo de reactivos. La alimentación o carga al equipo puede ser complicada
Estático	Bajo consumo de sustancias. No es necesario el análisis de las fases en equilibrio. se obtienen datos muy precisos. Puede trabajar con cualquier tipo de sistema. En general, no tiene limitaciones de intervalo de presión	Requiere una gran habilidad para cargar el equipo El montaje y construcción es más complejo. Dificultad para retirar las muestras.
Punto de rocío y burbuja	Bajo consumo de sustancias. Útil para el trabajo a altas presiones. Método más simple	La determinación del equilibrio no es muy precisa El método experimental requiere bastante tiempo. Es necesario un monitoreo constante de las relaciones P-V.

Fuente: Adaptado de Hála (Hála 1958) y Autor

Tabla 3. 3 Recomendaciones para el uso de equipos para la determinación de ELV

Autor	Ventajas	Desventajas	Intervalo de presión
<i>Othmer</i>	Muy simple en construcción y operación	Medición de temperatura no es exacta Datos medidos no son totalmente consistentes Sólo para soluciones homogéneas	Baja a media
Bushmakin	Construcción muy simple	Medición de temperatura no exacta; sólo para soluciones homogéneas	Baja a media
<i>Kortüm</i>	Posibilidad de remover muestras durante la circulación	Medición de temperatura no exacta; complicado; sólo para soluciones homogéneas	Baja a media
<i>Bukala</i>	Dos platos; pequeño consumo de muestra	Para sistemas con volatilidad relativamente baja; sólo para soluciones homogéneas	Baja a media
<i>Jones</i>	Relativamente preciso	Difícil operación; sólo para soluciones homogéneas	Baja a media
<i>Amick</i>	Simple; preciso	Sólo para soluciones homogéneas	Baja a media
<i>Smith-Bonner</i>	Simple; también para sistemas con miscibilidad limitada	Alto consumo de muestras; medición de temperatura no exacta	Baja a media
<i>Williams</i>	Simple	No mide temperatura; sólo para soluciones homogéneas.	Muy baja ($1 \times 10^{(-4)} \text{bar}$)
<i>Othmer</i>	Simple	Medición de temperatura no exacta; sólo para soluciones homogéneas	Altas; 15 bar
<i>Gillespie</i>	Simple; medición precisa del punto de ebullición	Largos periodos para llegar al estado estable; sólo para soluciones homogéneas	Baja a media
<i>Fowler – Norris</i>	Operación simple; medición precisa del punto de ebullición; permite tomar muestra del verdadero líquido en equilibrio.	Largos periodos para llegar al estado estable; sólo para soluciones homogéneas	Baja a media
<i>Olivera</i>	Operación y construcción simple Cortos periodos para alcanzar el equilibrio	Medición de la temperatura no es muy exacta.	Baja y media
<i>Fisher Modelo VLE 602</i>	Corto tiempo de estabilización. Determinación precisa de la temperatura de equilibrio. Adecuado control de	Altos tiempos de operación para sistemas de baja volatilidad. Construcción más complicada.	Baja y media, hasta 4 bar

3. Métodos y equipos

	presión. Previene la contaminación de muestras.		
<i>Otsuki – Williams</i>	Simple, muy preciso, medición de temperatura de ebullición precisa.	Largos periodos para llegar al estado estable; sólo para soluciones homogéneas	Baja a media
<i>Brown</i>	Uno de los instrumentos más precisos, medición de punto de ebullición preciso.	Muy complicado, sólo para soluciones homogéneas	Baja a media
<i>Rose – Williams</i>	Muy preciso	Construcción bastante complicada	Baja a media
<i>Altsheler</i>	Muy preciso	No mide temperatura; sólo para soluciones homogéneas; complicado	Baja a media
<i>Scatchard</i>	Muy preciso, medición del punto de ebullición preciso.	Sólo para sistemas homogéneos	Baja a media
<i>Ellis</i>	Muy preciso, medición de temperatura de ebullición precisa.	Sólo para sistemas homogéneos	Baja a media
<i>Thornton</i>	Preciso, también para sistemas de miscibilidad limitada		Baja a media
<i>Verschoyle</i>	Medición de equilibrios de gases licuables con dificultad	Dificultad en la toma de muestra de la fase vapor	Muy alta
<i>Feller -Mc Donal</i>	No requiere análisis	Solo para mezclas binarias, operación complicada y tediosa	Baja (0 a 1 atm)
<i>Colburn-Scholenborn - Shilling</i>	Para sistemas de miscibilidad limitada	Difícil alimentación	Atmosférica
<i>Cathala - Hardie – Leclere</i>	Para sistemas de miscibilidad limitada, periodos cortos para alcanzar estado estable , preciso	Difícil alimentación, muy complicado.	Baja a media
<i>Vilim- Hala-Fried -Pick</i>	Preciso, cortos periodos para alcanzar el estado estable, también para sistemas de miscibilidad limitada		Baja a media
<i>Stechel-Zinn</i>	Medición de equilibrios de gases licuables con dificultad		Muy alta

Fuente: Adaptado de Hála (Hála 1958) y Autor

Referencias

- Botía D, Ortiz P, Gil I, Sánchez O (2010). "Vapor-Liquid Equilibrium in Extractive Distillation of the Acetone/Methanol System Using Water as Entrainer and Pressure Reduction." Ind. Eng. Chem. Res. **49**: 6176-6183.
- Cathala J, Leclerc R (1951). Ind. Eng. Chem. Res. **27**: 565.
- Coelho R, d. S. P., Mafra M, Cardozo-Filho L, Corazza M (2011). "(Vapor+liquid) equilibrium for the binary systems (water+glycerol) and (ethanol+glycerol, ethyl stearate, and ethyl palmitate) at low pressures." J. Chem. Thermodynamics **43**: 1870-1876.
- Colbourn A, Shilling D (1943). Ind. Eng. Chem. Res. **35**: 1250.
- Chen D H (1970). "Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for the Systems Glycerol-Water and Glycerol-Water Saturated with Sodium Chloride " Journal of Chemical and Engineering Data **15**: 471-474.
- Gillespie, D. T. C. (1946). Ind. Eng. Chem. Res. Anal. Ed. **18**: 575.
- Hála, E. (1958). Vapour-Liquid Equilibrium, Pergamon Press Ltd.
- Ho Q, Y. K., Lee B, Lim J (2006). "Measurement of vapor-liquid equilibria for the binary mixture of propylene (R-1270)+propane(R-290)." Fluid Phase Equilibria **245**: 63-70.
- Labodest, F. T. (2010). Equilibrium Apparatus VLE 602 Operation Manual. i.-F. E. GmbH. Germany.
- Martinez N, L. E., Burguet M, Montón J (2008). "Isobaric vapour-liquid equilibria for binary systems of 2-butanone with ethanol, 1-propanol, and 2-propanol at 20 and 101.3 kPa." Fluid Phase Equilibria **270**: 62-68.
- Oliveira, H. (2003). Determinacao de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor para Sistemas Hidrocarbonetos e Desenvolvimento de uma Nova Célula Dinâmica. Tese de Doutorado. Brasil.
- Oliveira H, B. F., Dantas A, Chiavone-Filho O (2002). "Vapor-liquid Equilibria for Pentane+Dodecane and Heptane+Dodecane at Low Pressures." J. Chem. Eng. Data **47**: 1384-1387.
- Othmer, D. F. (1928). Ind. Eng. Chem. Res. **20**: 743.
- Otsuki H, C. F. W. (1953). Chem. Eng. Progr. Symp. **49**(6): 55.
- Sanchez-Russinyol M, A. A., Loras S (2007). "Isobaric vapor-liquid equilibrium for ternary mixtures of ethanol and methylcyclohexane with 3-methylpentane and ter-butyl alcohol at 101.3 kPa." Fluid Phase Equilibria **261**: 104-110.
- Sanz M T, B. B., Beltran S, Cabezas J L, Coca J (2001). "Vapor Liquid Equilibria of Binary and Ternary Systems with Water, 1, 3-Propanediol, and Glycerol " J. Chem. Eng. Data **46**: 635-639.
- Shimoyama Y, H. M., Iwai Y, Abeta T, Arai Y (2002). J. Chem. Eng. Data **47**: 1232-1236.
- Shimoyama Y, I. Y., Abeta T, Arai Y (2008). "Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria for ethanol+ethyl laurate and ethanol+ethyl myristate systems near critical temperature of ethanol." Fluid Phase Equilibria **264**: 228-234.
- Shimoyama Y, I. Y., Jin , Hirayama T, Arai Y (2007). Fluid Phase Equilibria **257**: 217-222.
- Shimoyama Y, I. Y., Yamada K, Yamakita M, Arai Y (2006). J. Chem. Eng. Data **51**: 51-55.

3. Métodos y equipos

- Wisniak, J. (1996). "Phase Equilibria in the Systems Ethyl Methanoate+1-Bromopropane, Ethyl Methanoate+Cyclohexane, and Ethyl Methanoate+1-Bromopropane+Cyclohexane." J. Chem. Eng. Data **41**: 468-473.
- Wisniak J, A. T. (1977). "Vapor-Liquid Equilibria in the Ternary Systems Water-Formic Acid-Acetic Acid and Water-Acetic Acid-Propionic Acid " Journal of Chemical and Engineering Data **22**(3): 253-260.
- Wisniak J, E. F., R Shaulitch, R Reich, H Segura (1998). "Phase Equilibria in the Ternary System Methyl 1,1-Dimethylethyl Ether+Hexane+Octane." J. Chem. Eng. Data **43**: 307-311.
- Xie Q, H. W., M Han, G Guan (2009). "Investigation on Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Acetic acid + Water+ Methyl ethyl ketone + Isopropyl acetate." Fluid Phase Equilibria.
- Yuan K S, L. B. C. (1963). "Vapor-Liquid Equilibria. Part 1. System Carbon Tetrachloride-Cyclohexane-Propanol-2 at Atmospheric Pressure." Journal of Chemical and Engineering Data **8**(4): 549-559.

4. Presentación y análisis de resultados

La determinación de datos de equilibrio líquido-vapor requiere un fuerte trabajo experimental, debido a las características de cada sistema en particular, como la volatilidad relativa, la viscosidad de la mezcla, las temperaturas de degradación de alguno de los componentes, etc. La información del ELV es importante para entender el comportamiento de los sistemas y emplearla para el diseño conceptual de estrategias de separación; de allí, la necesidad de contar con información confiable que permita modelar dicho comportamiento.

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos de temperatura, presión y composiciones de la fase líquida y vapor para el equilibrio líquido-vapor de los sistemas binarios agua-etanol, agua-glicerina y etanol-glicerina, y se muestran los resultados de los análisis de consistencia termodinámica desarrollados y los parámetros binarios regresados a partir de la información experimental. Finalmente, se presentan los equilibrios líquido-vapor del sistema ternario etanol-agua-glicerina, se hace la comparación con el modelo obtenido a partir de los parámetros binarios, se describe una celda para la obtención de datos de ELV construida durante el desarrollo del presente trabajo y, por último, se presenta la simulación del proceso de deshidratación de alcohol con la información obtenida.

4.1. Resultados experimentales

4.1.1. Datos de equilibrio líquido-vapor

Los datos del equilibrio líquido-vapor isobáricos obtenidos para el sistema etanol-agua se presentan en la tabla 4.1, a presión de 1.013 *bar*. La determinación experimental de este sistema tiene como objetivo la verificación del funcionamiento del equipo y del procedimiento usado en la operación. Todos los datos presentados en esta tabla y en las siguientes fueron obtenidos mediante la observación directa para la presión de operación y la temperatura de equilibrio, y mediante el análisis por cromatografía de gases para el caso de las composiciones de la fase líquida y vapor. Los datos adicionales, como los

coeficientes de actividad, fueron obtenidos teniendo en cuenta la idealidad de la fase vapor, debido a las bajas presiones de trabajo, y mediante el uso de los modelos de composición local de Wilson y NRTL (Capítulo 2), usando los parámetros de interacción regresados a partir de la información experimental obtenida.

4.1.1.1. Sistema etanol-agua

En la literatura se encuentra una amplia información de datos de ELV del sistema etanol-agua (Dalager 1969; Kurihara K 1993 ; Gmehling J 1995; Calvar N 2009; Orchillés A 2011; entre otros), que permiten calcular parámetros de interacción y que describen apropiadamente el comportamiento de la mezcla. En las figuras 4.1 y 4.2 se comparan los datos obtenidos durante el presente trabajo con los reportados por Dalager et al. (Dalager 1969). La calidad de los datos se evaluó con el método de consistencia termodinámica presentado por Herington (Herington 1951) y modificado por Wisniak (Wisniak 1993), en sus dos aplicaciones, *método de área* y *punto-punto*, y cuyos resultados se muestran en la sección 4.5.

La determinación de un conjunto de datos T, x_i, y_i, P , que corresponde a un "punto experimental" de ELV, fue obtenido mediante la preparación gravimétrica de una mezcla etanol-agua. Aproximadamente, 80 ml de esta mezcla fueron adicionados a la cámara de alimentación del equipo de Fisher (Sección 3.1.4.3). Inicialmente, se ajusta la presión de operación al valor requerido (1.01 bar), mediante la inyección de nitrógeno (99.99% molar) al tanque pulmón del sistema y con la operación de una bomba de vacío durante toda la operación, que permite un mejor control de la presión de trabajo. Posteriormente, se pone en servicio el agitador de la fase líquida y el calentamiento en la celda de ebullición. Simultáneamente, se empieza el calentamiento de las cintas y manta de calentamiento ubicadas en secciones del equipo para evitar las pérdidas de energía. El procedimiento que sigue puede revisarse en el capítulo 3 (Sección 3.1.4.3).

4. Presentación y análisis de resultados

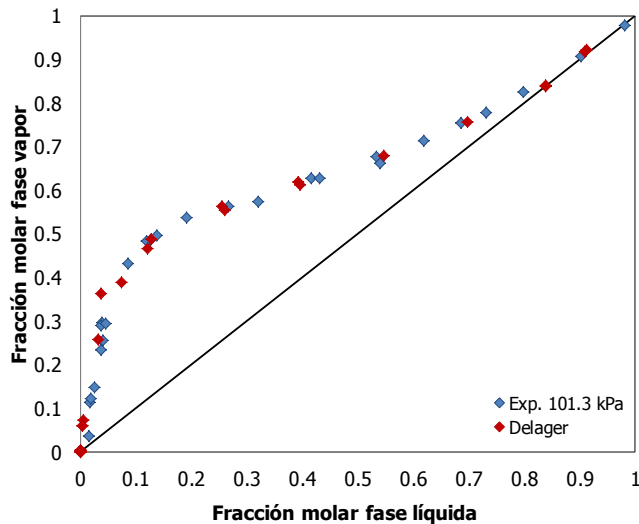


Figura 4. 1 ELV Diagrama xy del sistemas etanol (1) - agua (2). Comparación con datos experimentales de Dalager. Fuente: Autor

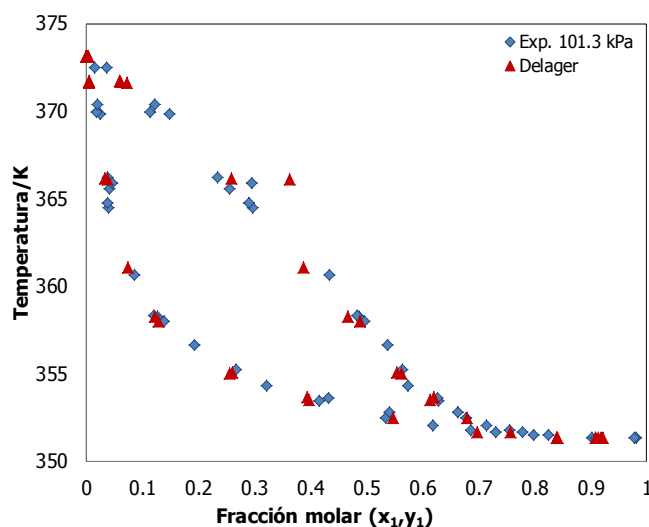


Figura 4. 2 ELV Diagrama T- xy del sistemas etanol (1) - agua (2). Comparación con datos experimentales de Dalager. Fuente: Autor

A partir de las figuras 4.1 y 4.2 se puede observar una tendencia similar para los datos obtenidos en este trabajo con los presentados por Dalager. Así mismo, en la figura 4.3 se presenta la curva de ELV representado por el diagrama T-xy, en el que se observa un mejor ajuste del sistema por parte del modelo NRTL y usando los parámetros regresados.

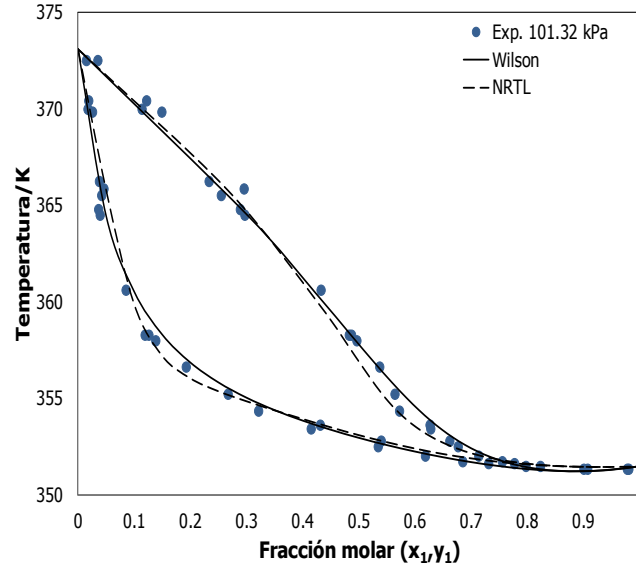


Figura 4. 3 ELV etanol (1) – agua (2). Modelo NRTL y Wilson, usando parámetros regresados en este trabajo. Fuente: Autor

Tabla 4. 1 Resultados experimentales del ELV para el sistema Etanol (1) – Agua (2). y_1 : Fracción molar de la fase de vapor. x_1 : Fracción molar de la fase líquida, γ_i : Coeficiente de actividad del componente i

T (K)	y_1	x_1	y_2	x_2	γ_1^*	γ_2^*
351.34	0.9788	0.9815	0.0212	0.0185	1.0001	2.3433
351.35	0.9087	0.9026	0.0913	0.0974	1.0025	2.2565
351.50	0.8250	0.7987	0.1750	0.2013	1.0135	2.1160
351.65	0.7780	0.7314	0.2220	0.2686	1.0282	2.0131
351.75	0.7559	0.6862	0.2441	0.3138	1.0429	1.9407
352.03	0.7146	0.6193	0.2854	0.3807	1.0742	1.8260
352.49	0.6774	0.5344	0.3226	0.4656	1.1375	1.6754
352.82	0.6631	0.5409	0.3369	0.4591	1.1299	1.6784
353.43	0.6287	0.4157	0.3713	0.5843	1.2993	1.4642
353.62	0.6270	0.4317	0.3730	0.5683	1.2674	1.4866
354.34	0.5732	0.3213	0.4268	0.6787	1.5429	1.3079
355.21	0.5642	0.2669	0.4358	0.7331	1.7608	1.2242
356.62	0.5379	0.1920	0.4621	0.8080	2.2229	1.1250
358.00	0.4967	0.1385	0.5033	0.8615	2.7186	1.0682
358.28	0.4868	0.1258	0.5132	0.8742	2.8738	1.0570
358.31	0.4827	0.1195	0.5173	0.8805	2.9689	1.0520
360.63	0.4328	0.0850	0.5672	0.9150	3.2796	1.0258
364.51	0.2965	0.0394	0.7035	0.9606	3.5405	1.0051

4. Presentación y análisis de resultados

364.79	0.2892	0.0367	0.7108	0.9633	3.5424	1.0044
365.55	0.2545	0.0410	0.7455	0.9590	3.3071	1.0053
365.88	0.2951	0.0453	0.7049	0.9547	3.1703	1.0063
366.25	0.2336	0.0371	0.7664	0.9629	3.2499	1.0042
369.83	0.1487	0.0246	0.8513	0.9754	2.8090	1.0016
369.98	0.1129	0.0176	0.8871	0.9824	2.8809	1.0008
370.42	0.1212	0.0188	0.8788	0.9812	2.7861	1.0009
372.52	0.0353	0.0148	0.9647	0.9852	2.4839	1.0005

* γ_i : Coeficientes de actividad estimados usando los parámetros calculados.

Fuente: Autor

4.1.1.2. Sistema agua-glicerina

En las tablas 4.2, 4.3 y 4.4 se presentan los datos obtenidos para el sistema agua-glicerina. Cada conjunto de datos corresponde a una condición de presión diferente. Las mezclas agua-glicerina fueron preparadas de la misma forma que las mezclas etanol-agua pero, a diferencia de éste, los puntos experimentales del equilibrio líquido-vapor de los sistemas con glicerina fueron obtenidos en aproximadamente 4-5 horas, tiempo requerido para alcanzar condiciones de equilibrio, en el que la temperatura de equilibrio (T vapor) permanecía constante durante un periodo de 1 hora y se lograba un flujo constante de la fase líquida y el condensado de vapor en el sistema.

Tabla 4. 2 Resultados experimentales del ELV para el sistema agua (1) – glicerina (2) a 39.6 kPa. y_1 : Fracción molar de la fase de vapor. x_1 : Fracción molar de la fase líquida, γ_i : Coeficiente de actividad del componente i

T (K)	y_1	x_1	y_2	x_2	γ_1^*	γ_2^*
351.14	0.9982	0.9692	0.0018	0.0308	0.9999	0.8301
351.76	0.9999	0.9536	0.0001	0.0464	0.9997	0.8243
353.05	0.9999	0.8804	0.0001	0.1196	0.9973	0.8282
355.92	0.9997	0.8200	0.0003	0.1800	0.9908	0.8246
357.81	0.9997	0.7625	0.0003	0.2375	0.9811	0.8358
359.84	0.9993	0.7030	0.0007	0.2970	0.9667	0.8512
361.70	0.9999	0.6780	0.0001	0.3220	0.9571	0.8544
365.50	0.9995	0.6021	0.0005	0.3979	0.9262	0.8763
367.00	0.9995	0.5790	0.0005	0.4210	0.9142	0.8827
370.25	0.9981	0.5442	0.0019	0.4558	0.8915	0.8909
377.69	0.9993	0.4479	0.0007	0.5521	0.8255	0.9204
378.75	0.9993	0.4215	0.0007	0.5785	0.8096	0.9295
389.74	0.9991	0.3350	0.0009	0.6650	0.7256	0.9518
396.39	0.9966	0.2835	0.0034	0.7165	0.6745	0.9644

399.17	0.9984	0.2583	0.0016	0.7417	0.6514	0.9703
406.71	0.9969	0.2153	0.0031	0.7847	0.6025	0.9788
414.26	0.9873	0.1819	0.0127	0.8181	0.5599	0.9844
421.38	0.9872	0.1636	0.0128	0.8364	0.5278	0.9870
426.70	0.9784	0.1480	0.0216	0.8520	0.5040	0.9891
435.43	0.9689	0.1163	0.0311	0.8837	0.4641	0.9931
448.24	0.9472	0.0985	0.0528	0.9015	0.4224	0.9948
458.16	0.9269	0.0838	0.0731	0.9162	0.3926	0.9961

* γ_i : Coeficientes de actividad estimados usando los parámetros calculados

Fuente: Autor

Tabla 4. 3 Resultados experimentales del ELV para el sistema agua-glicerina a 20 kPa. y_i : Fracción molar de la fase de vapor, x_i : Fracción molar de la fase líquida, γ_i : Coeficiente de actividad del componente i

T (K)	y_1	x_1	y_2	x_2	γ_1^*	γ_2^*
414.86	0.9548	0.0805	0.0452	0.9195	0.6223	0.9977
404.71	0.9706	0.1016	0.0294	0.8984	0.6497	0.9965
388.47	0.9819	0.1476	0.0181	0.8524	0.7001	0.9931
380.63	0.9857	0.2005	0.0143	0.7995	0.7370	0.9876
371.93	0.9977	0.2790	0.0023	0.7210	0.7852	0.9763
370.32	0.9985	0.2937	0.0015	0.7063	0.7940	0.9738
365.12	0.9989	0.3461	0.0011	0.6539	0.8238	0.9641
362.97	0.9979	0.3753	0.0021	0.6247	0.8385	0.9579
358.01	0.9996	0.4433	0.0004	0.5567	0.8713	0.9417
357.91	0.9991	0.4531	0.0009	0.5469	0.8748	0.9389
355.18	0.9992	0.5088	0.0008	0.4912	0.8976	0.9228
354.41	0.9965	0.5258	0.0035	0.4742	0.9042	0.9175
351.42	0.9945	0.5501	0.0055	0.4499	0.9157	0.9117
351.41	0.9992	0.5649	0.0008	0.4351	0.9202	0.9062
345.06	0.9993	0.6627	0.0007	0.3373	0.9534	0.8756
344.94	0.9993	0.7102	0.0007	0.2898	0.9644	0.8543
344.31	0.9995	0.6725	0.0005	0.3275	0.9564	0.8727
343.86	0.9984	0.7024	0.0016	0.2976	0.9635	0.8602
341.75	0.9995	0.7600	0.0005	0.2400	0.9763	0.8379
341.44	0.9993	0.7703	0.0007	0.2297	0.9782	0.8337
340.09	0.9994	0.8344	0.0006	0.1656	0.9885	0.8047
339.43	0.9996	0.8381	0.0004	0.1619	0.9892	0.8050
337.94	0.9996	0.8915	0.0004	0.1085	0.9952	0.7816
337.46	0.9991	0.8904	0.0009	0.1096	0.9951	0.7841
336.86	0.9993	0.9457	0.0007	0.0543	0.9988	0.7556
335.87	0.9995	0.9444	0.0005	0.0556	0.9988	0.7611

* γ_i : Coeficientes de actividad estimados usando los parámetros calculados

Fuente: Autor

Tabla 4. 4 Resultados experimentales del ELV para el sistema agua-glicerina a 74.6 kPa. y_1 : Fracción molar de la fase de vapor. x_1 : Fracción molar de la fase líquida, γ_i : Coeficiente de actividad del componente i.

T (K)	y_1	x_1	y_2	x_2	γ_1^*	γ_2^*
367.25	0.9995	0.9404	0.0005	0.0596	0.9973	0.6360
367.65	0.9997	0.9438	0.0003	0.0562	0.9976	0.6317
367.81	0.9997	0.9287	0.0003	0.0713	0.9962	0.6443
367.81	0.9997	0.9381	0.0003	0.0619	0.9971	0.6361
368.95	0.9978	0.8885	0.0022	0.1115	0.9909	0.6751
369.05	0.9959	0.8936	0.0041	0.1064	0.9917	0.6705
369.55	0.9994	0.8849	0.0006	0.1151	0.9903	0.6763
369.75	0.9963	0.8759	0.0037	0.1241	0.9888	0.6833
371.85	0.9997	0.8197	0.0003	0.1803	0.9769	0.7230
371.95	0.9995	0.8263	0.0005	0.1737	0.9784	0.7176
372.22	0.9986	0.8215	0.0014	0.1785	0.9773	0.7207
373.25	0.9995	0.7815	0.0005	0.2185	0.9669	0.7490
374.75	0.9952	0.7415	0.0048	0.2585	0.9547	0.7750
375.26	0.9996	0.7461	0.0004	0.2539	0.9559	0.7708
377.45	0.9995	0.6986	0.0005	0.3014	0.9394	0.7997
377.75	0.9996	0.6987	0.0004	0.3013	0.9392	0.7992
381.25	0.9996	0.6367	0.0004	0.3633	0.9143	0.8337
386.55	0.9994	0.5550	0.0006	0.4450	0.8764	0.8742
389.05	0.9993	0.5342	0.0007	0.4658	0.8649	0.8827
393.45	0.9994	0.4583	0.0006	0.5417	0.8259	0.9150
403.15	0.9988	0.3815	0.0012	0.6185	0.7772	0.9403
409.37	0.9887	0.3470	0.0113	0.6530	0.7520	0.9499
418.24	0.9875	0.2873	0.0125	0.7127	0.7103	0.9653
426.38	0.9835	0.2318	0.0165	0.7682	0.6714	0.9774

* γ_i : Coeficientes de actividad estimados usando los parámetros calculados

Fuente: Autor

En las figuras 4.4 a 4.7 se presentan los diagramas T-xy para los sistemas agua-glicerina a tres condiciones de presión. Los resultados de este trabajo son comparados con los datos obtenidos por Soujanya (Soujanya J 2010) y por Chu (Chu et al. 1956, tomado de (Gmehling J 1995)).

En la figura 4.4 se comparan los resultados de las composiciones de la fase líquida (x_i) y temperatura con las mismas variables obtenidas por Soujanya, observando un comportamiento y tendencia similar, teniendo en cuenta que no es posible hacer una comparación a las mismas condiciones, ya que no se cuenta con información a las mismas condiciones de presión.

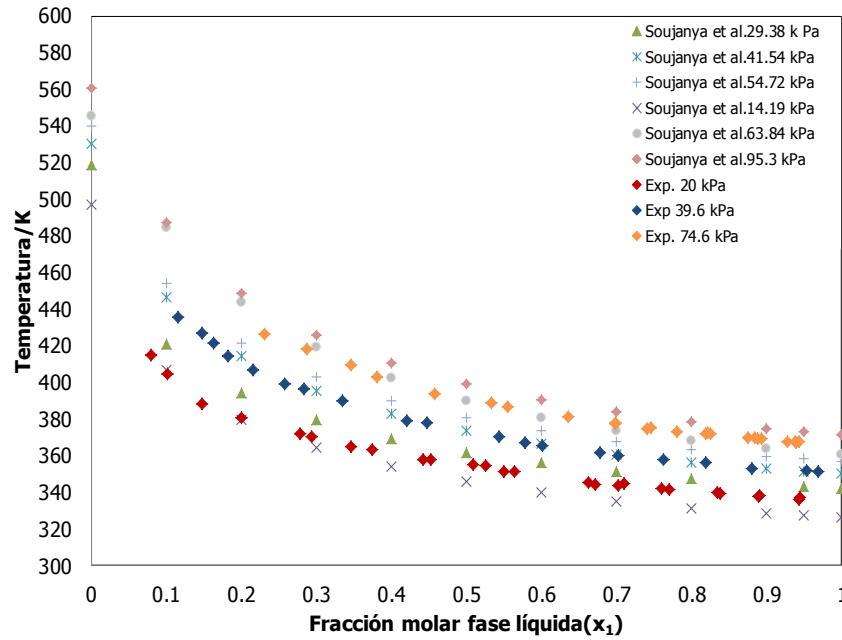


Figura 4. 4 ELV-Diagrama Txy para el sistema agua-glicerina. Comparación con datos experimentales. Fuente: Autor

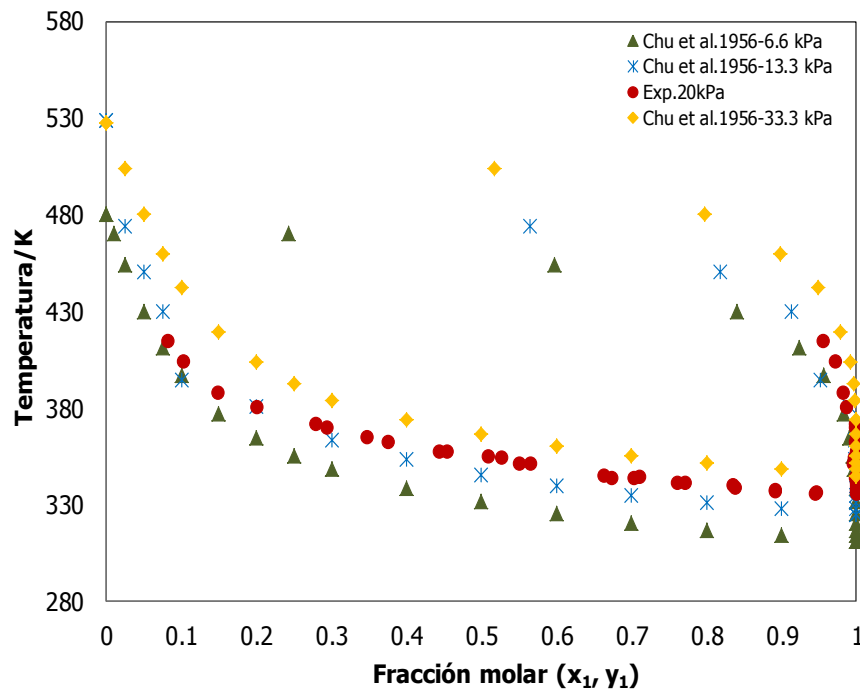


Figura 4. 5 ELV - Diagrama T-xy del sistema agua-glicerina. Comparación con datos experimentales. Fuente: Autor

4. Presentación y análisis de resultados

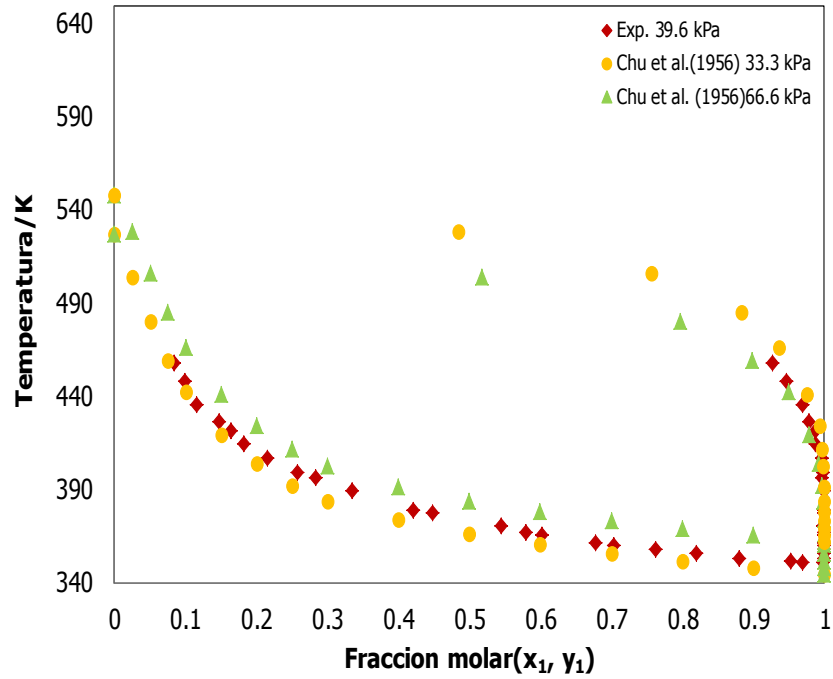


Figura 4. 6 ELV - Diagrama T-xy del sistema agua-glicerina. Comparación con datos experimentales. Fuente: Autor

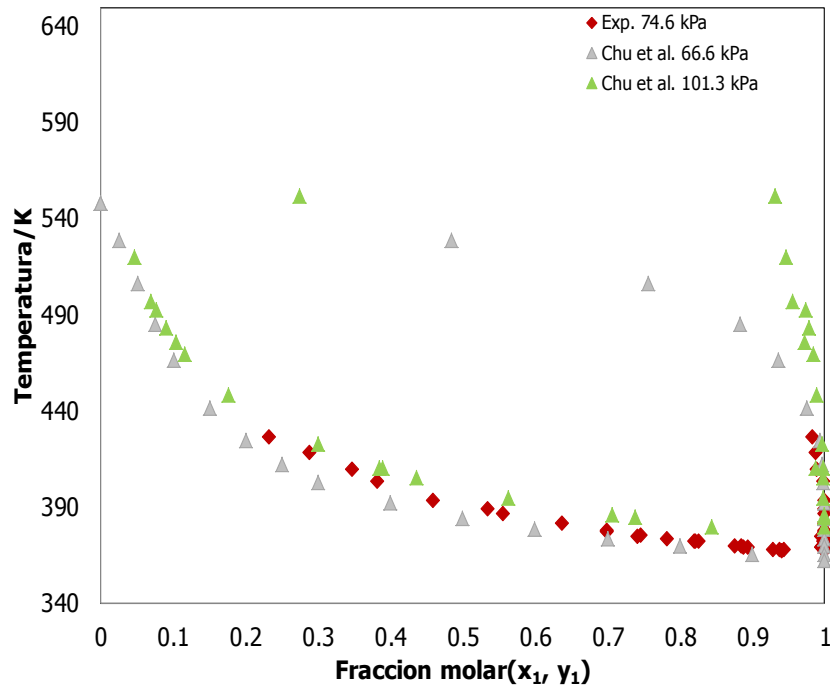


Figura 4. 7 ELV - Diagrama T-xy del sistema agua-glicerina. Comparación con datos experimentales. Fuente: Autor

4.1.1.3. Sistema etanol-glicerina

Los datos de ELV para el sistema etanol-glicerina fueron determinados a 20 kPa, 40 kPa y 101.3 kPa. En la literatura abierta es posible encontrar el trabajo de Coelho (Coelho R 2011) para el sistema etanol-glicerina, en el que reportan datos $T - x_{etanol}$ solamente. En la figura 4.8 se comparan los datos obtenidos en este trabajo con los reportados por Coelho, observando un comportamiento similar. Los datos reportados para sistemas que incluyen glicerina como los de Soujanya, Chu y Coelho, presentados en la sección anterior, no son evaluados ni verificados mediante el uso de algún método de consistencia termodinámica. En la siguiente sección se presentan los resultados de los métodos de consistencia termodinámica aplicados y las desviaciones para algunas de las variables determinadas.

Tabla 4. 5 Resultados experimentales del ELV para el sistema etanol-glicerina a 20 kPa. y_1 : Fracción molar de la fase de vapor, x_1 : Fracción molar de la fase líquida, γ_i : Coeficiente de actividad del componente i

T (K)	y_1	x_1	y_2	x_2	γ_1^*	γ_2^*
352.16	0.9913	0.1043	0.0087	0.8957	2.4251	1.0076
349.83	0.9965	0.1118	0.0035	0.8882	2.4128	1.0087
341.60	0.9978	0.1693	0.0022	0.8307	2.2545	1.0207
337.92	0.9937	0.2149	0.0063	0.7851	2.1372	1.0348
335.34	0.9963	0.2460	0.0037	0.7540	2.0628	1.0471
330.82	0.9975	0.2871	0.0025	0.7129	1.9655	1.0672
326.11	0.9999	0.3473	0.0001	0.6527	1.8274	1.1060
326.46	0.9999	0.3648	0.0001	0.6352	1.7934	1.1199
326.33	0.9976	0.3819	0.0024	0.6181	1.7608	1.1347
325.20	0.9950	0.4071	0.0050	0.5929	1.7108	1.1589
324.47	0.9985	0.4538	0.0015	0.5462	1.6176	1.2122
323.84	0.9947	0.4651	0.0053	0.5349	1.5994	1.2275
322.12	0.9984	0.4866	0.0016	0.5134	1.5611	1.2586
321.80	0.9998	0.5374	0.0002	0.4626	1.4691	1.3460
320.85	0.9984	0.5742	0.0016	0.4258	1.4077	1.4253
320.69	0.9937	0.5807	0.0063	0.4193	1.3998	1.4422
320.74	0.9999	0.6390	0.0001	0.3610	1.3085	1.6099
319.78	0.9999	0.6878	0.0001	0.3122	1.2399	1.7996
318.79	0.9935	0.7265	0.0065	0.2735	1.1909	1.9957
317.90	0.9947	0.7345	0.0053	0.2655	1.1825	2.0468
317.61	0.9973	0.7542	0.0027	0.2458	1.1602	2.1772
317.81	0.9963	0.8079	0.0037	0.1921	1.1034	2.6234
316.90	0.9983	0.8117	0.0017	0.1883	1.1006	2.6722
317.77	0.9999	0.8135	0.0001	0.1865	1.0997	2.7019

4. Presentación y análisis de resultados

316.94	0.9999	0.8643	0.0001	0.1357	1.0561	3.3645
317.05	0.9999	0.8754	0.0001	0.1246	1.0484	3.5661
316.73	0.9993	0.9058	0.0007	0.0942	1.0289	4.1923
316.09	0.9999	0.9578	0.0001	0.0422	1.0063	5.7574
315.45	0.9999	0.9999	0.0001	0.0001	1.0000	7.8373

* γ_i : Coeficientes de actividad estimados usando los parámetros calculados

Fuente: Autor

Tabla 4. 6 Resultados experimentales del ELV para el sistema etanol-glicerina a 40 kPa. y_1 : Fracción molar de la fase de vapor, x_1 : Fracción molar de la fase líquida, γ_i : Coeficiente de actividad del componente i

T (K)	y_1	x_1	y_2	x_2	γ_1^*	γ_2^*
329.80	0.9999	0.9616	0.0001	0.0384	1.0028	3.2725
330.58	0.9974	0.9499	0.0026	0.0501	1.0048	3.1723
331.16	0.9999	0.8940	0.0001	0.1060	1.0208	2.6525
331.79	0.9999	0.8733	0.0001	0.1267	1.0295	2.5063
332.45	0.9999	0.8118	0.0001	0.1882	1.0631	2.1261
333.09	0.9963	0.7604	0.0037	0.2396	1.1002	1.8866
333.53	0.9947	0.7180	0.0053	0.2820	1.1365	1.7273
334.12	0.9999	0.6717	0.0001	0.3283	1.1825	1.5857
334.88	0.9999	0.6031	0.0001	0.3969	1.2619	1.4215
336.47	0.9940	0.5406	0.0060	0.4594	1.3504	1.3104
337.48	0.9999	0.4689	0.0001	0.5311	1.4643	1.2121
338.43	0.9999	0.4079	0.0001	0.5921	1.5751	1.1491
339.61	0.9999	0.3738	0.0001	0.6262	1.6470	1.1208
342.03	0.9999	0.3280	0.0001	0.6720	1.7577	1.0890
344.18	0.9999	0.2677	0.0001	0.7323	1.9098	1.0559
345.70	0.9987	0.2618	0.0013	0.7382	1.9368	1.0534
348.26	0.9999	0.2214	0.0001	0.7786	2.0596	1.0369
349.47	0.9944	0.2153	0.0056	0.7847	2.0863	1.0347
350.83	0.9999	0.1957	0.0001	0.8043	2.1507	1.0282
351.49	0.9999	0.1835	0.0001	0.8165	2.1900	1.0246
356.82	0.9980	0.1412	0.0020	0.8588	2.3609	1.0141
358.05	0.9894	0.1239	0.0106	0.8761	2.4245	1.0108

* γ_i : Coeficientes de actividad estimados usando los parámetros calculados

Fuente: Autor

Tabla 4. 7 Resultados experimentales del ELV para el sistema etanol-glicerina a 101.3 kPa. y_1 : Fracción molar de la fase de vapor, x_1 : Fracción molar de la fase líquida, γ_i : Coeficiente de actividad del componente i

T (K)	y_1	x_1	y_2	x_2	γ_1^*	γ_2^*
371.42	0.9830	0.1840	0.0170	0.8160	2.3554	1.0249
368.75	0.9983	0.2157	0.0017	0.7843	2.2425	1.0353
365.38	0.9961	0.2432	0.0039	0.7568	2.1406	1.0462
363.95	0.9999	0.2822	0.0001	0.7178	2.0261	1.0650
363.00	0.9999	0.2918	0.0001	0.7082	1.9948	1.0703
363.17	0.9999	0.2940	0.0001	0.7060	1.9904	1.0715
362.90	0.9999	0.3016	0.0001	0.6984	1.9692	1.0760
362.74	0.9999	0.3217	0.0001	0.6783	1.9180	1.0886
362.45	0.9990	0.3492	0.0010	0.6508	1.8497	1.1081
361.15	0.9994	0.3957	0.0006	0.6043	1.7357	1.1477
360.61	0.9999	0.4387	0.0001	0.5613	1.6410	1.1931
360.51	0.9999	0.4856	0.0001	0.5144	1.5471	1.2548
358.04	0.9999	0.5530	0.0001	0.4470	1.4159	1.3686
358.32	0.9983	0.5990	0.0017	0.4010	1.3428	1.4728
358.37	0.9999	0.6354	0.0001	0.3646	1.2889	1.5739
355.90	0.9999	0.7414	0.0001	0.2586	1.1514	1.9916
355.51	0.9997	0.7436	0.0003	0.2564	1.1484	2.0006
354.04	0.9999	0.8298	0.0001	0.1702	1.0688	2.5801
353.77	0.9981	0.8548	0.0019	0.1452	1.0510	2.8146
352.81	0.9999	0.9063	0.0001	0.0937	1.0221	3.4246
352.31	0.9972	0.9072	0.0028	0.0928	1.0215	3.4221

* γ_i : Coeficientes de actividad estimados usando los parámetros calculados

Fuente: Autor

En la figura 4.8 se emplea para comparar la tendencia de la información obtenida en el presente trabajo con los datos reportados por Coelho et al. (Coelho R 2011) y con los datos de ELV generados a partir de la información regresada. En la figura se observa una tendencia similar con la información del autor brasileño y la buena correlación de los datos empleando el modelo NRTL, sustentada por la información de la desviación de las propiedades, presentada mas adelante.

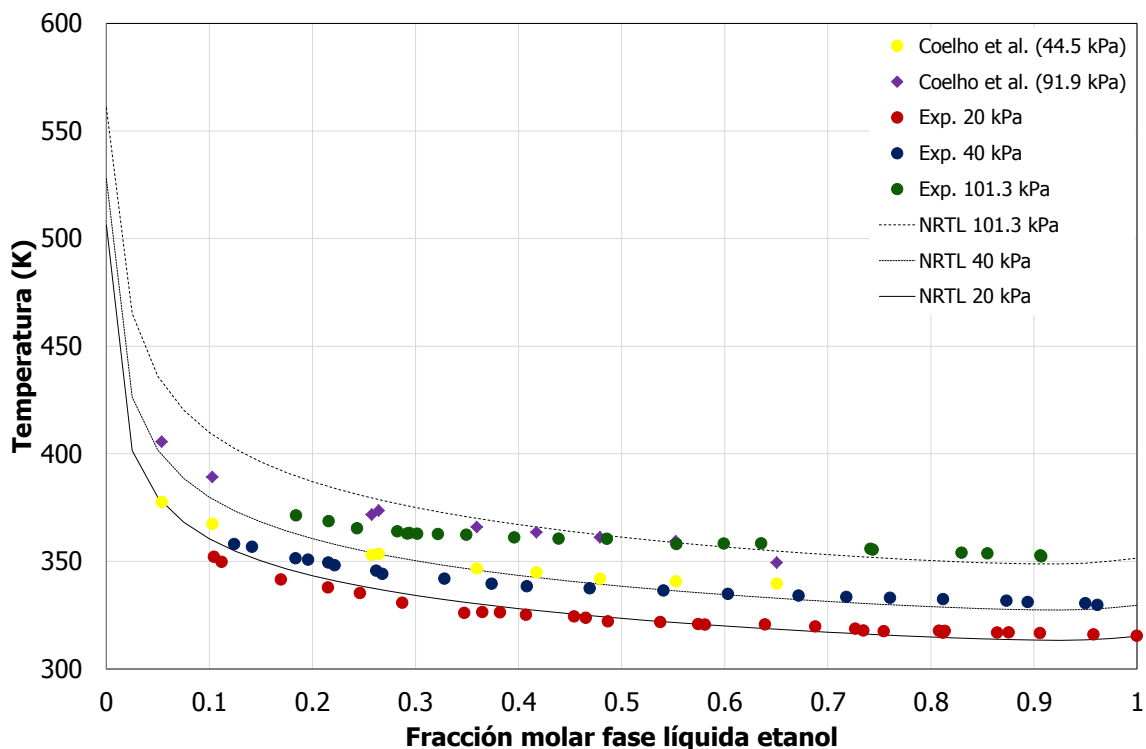


Figura 4. 8 ELV - Diagrama T-x del sistema etanol-glicerina. Comparación con datos experimentales. Fuente: Autor

4.2. Análisis de consistencia termodinámica

La verificación de la calidad de los datos obtenidos se llevó a cabo usando los métodos de consistencia termodinámica presentados en el capítulo 3. Los métodos requieren información de presión de vapor, temperaturas críticas y de ebullición de los componentes puros y la entalpía de vaporización para cada uno de ellos. Toda la información necesaria se presenta en las tablas 4.8 y 4.9.

Tabla 4. 8 Parámetros para la determinación de presión de vapor

Compuesto	A	B	C	D	Intervalo de T/K	Ecuación
Glicerina	7.3662	2529.08	-90.409	---	292-723	<i>Antoine</i> (Sanz M T 2001; PRO/II October 1999)
Agua	-7.7645	1.4583	-2.7758	1.2330	275 – 647.3	Wagner (Reid R C 1988)
Etanol	-8.5183	0.3416	-5.7368	8.3258	293 – 513.9	Wagner (Reid R C 1988)

Tabla 4. 9 Parámetros y propiedades críticas ((Aspen Tech ® 2010; NIST 2012))

Compuesto	Temperatura crítica T_c (K)	Temperatura de ebullición normal T_b (K)	Entalpía de vaporización normal ΔH_{vi} (J/mol)
Glicerina	850	561	65646.96
Agua	647.09	373.15	40784.79
Etanol	514.±7	351.44	38908.69

Los resultados para los métodos desarrollados se encuentran en la tabla 4.10 para los tres sistemas estudiados y a las diferentes condiciones de operación a las que fueron determinados. El método de Wisniak (Wisniak 1993) puede ser usado para identificar datos anómalos y que pueden rechazarse para la siguiente etapa correspondiente a la regresión de datos. En la tabla 4.10 se presenta el promedio de la relación L_i/W_i para cada punto experimental y el resultado para el factor D del método de área. Los datos obtenidos son consistentes termodinámicamente, de acuerdo con los límites mencionados en el capítulo 4. Así mismo, el método que ofrece Aspen Plus[®] para la evaluación de la consistencia termodinámica se usó para cada sistema estudiado. Este método corresponde al de Redlich-Kister presentado en el capítulo 2 (Aspen Tech[®] 2010).

Tabla 4. 10 Resultados de consistencia termodinámica para cada uno de los sistemas estudiados

Sistema	Presión (kPa)	Método Punto - L_i/W_i^5	Wisniak		Aspen plus – Método de Área ⁴
			Método de área	Resultado ³	Resultado
Etanol-Agua	101.3	1.09	1.56	+	+
	20	0.96	0.95	+	+
Agua-Glicerina	39.6	1.18	1.01	+	–
	74.6	1.04	2.26	+	–
	20	1.00	0.02	+	+
Etanol-Glicerina	40	1.17	4.91	+	+
	101.3	1.19	8.07	–	+

³ +: Consistente termodinámicamente, -: No consistente termodinámicamente

⁴: El método área corresponde al método de Redlich-kister. (Aspen Tech[®] 2010)

⁵: Promedio de la relación L_i/W_i del conjunto de datos experimentales

Fuente: Autor

4.3. Obtención de parámetros binarios

La tabla 4.11 presenta los parámetros de interacción obtenidos para el modelo de Wilson a cada una de las presiones estudiadas. Para este cálculo, se usó la ecuación (2.68), correspondiente a la diferencia de las temperaturas experimental y calculada.

Tabla 4. 11 Parámetros regresados para el modelo de Wilson a diferentes presiones

Presión	Parámetro	Agua (1) + Glicerina (2)	Etanol (1) + Glicerina (2)	Agua (1) + Etanol (2)
20 kPa	A_{12}	3.0355	1.1964	N.D
	A_{21}	0.3294	0.1395	N.D
39.6 kPa	A_{12}	1.3221	N.D	N.D
	A_{21}	1.7093	N.D	N.D
74.6 kPa	A_{12}	1.8954	N.D	N.D
	A_{21}	1.1054	N.D	N.D
101.3 kPa	A_{12}	N.D	0.4212	0.2766
	A_{21}	N.D	0.3105	0.7059
40 kPa	A_{12}	N.D	0.7544	N.D
	A_{21}	N.D	0.236	N.D

N.D: No fueron determinados a estas condiciones

Fuente: Autor

En la siguiente sección se usaran los parámetros de interacción binarios para llevar a cabo la simulación de la operación de destilación extractiva de la mezcla etanol-agua, usando el software comercial Aspen Plus de Aspen Technology Inc. De esta forma, se empleará el modelo NRTL, cuya escogencia se justifica con la información experimental obtenida en este trabajo y que se puede observar en las figura 4.9 a 4.14. Así mismo, Gil (Gil I 2006; Gil I 2012), Uyazán (Uyazán et al 2006), Meirelles (Meirelles A 1992) demuestran el uso de este modelo de coeficiente de actividad en cada uno de sus trabajos.

En la tabla 4.12 se presentan los resultados para los parámetros obtenidos del modelo NRTL a cada una de las condiciones de presión trabajadas. Para el modelo NRTL Aspen usa dos parámetros para calcular el parámetro τ_{ij} , como se observa en la ecuación (4.1).

$$\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T \quad (4.1)$$

El parámetro de distribución no al azar α_{ij} para NRTL corresponde a c_{ij} . Los valores de la tabla 4.12 fueron calculados usando la función objetivo de la relación de los coeficientes de actividad, ecuación (2.69).

Tabla 4. 12 Parámetros regresados para el modelo NRTL a diferentes condiciones de presión

Presión (kPa)	Parámetro	Agua (1) + Glicerina (2)
20	a_{ij}	-0.7558
	a_{ji}	-1.4718
	b_{ij}	597.1906
	b_{ji}	160.5540
	$c_{ij} = c_{ji}$	0.3
39.6	a_{ij}	-1.1470
	a_{ji}	-3.3782
	b_{ij}	919.7549
	b_{ji}	775.0539
	$c_{ij} = c_{ji}$	0.3
74.6	a_{ij}	-0.7558
	a_{ji}	-1.4718
	b_{ij}	597.1906
	b_{ji}	160.5540
	$c_{ij} = c_{ji}$	0.3

Fuente: Autor

La tabla 4.13 corresponde a los parámetros obtenidos para cada sistema estudiado. Cada conjunto de parámetros puede ser usado para describir el comportamiento de cada sistema a cualquier condición de presión.

Tabla 4. 13 Parámetros regresados para el modelo NRTL de todos los sistemas estudiados

Parámetro	Agua (1) + Glicerina (2)	Etanol (1) + Glicerina (2)	Agua (1) + Etanol (2)
a_{ij}	-1.7331	6.8319	-12.1011
a_{ji}	-2.8565	37.1867	-8.0694
b_{ij}	957.6454	-1814.3527	5274.7281
b_{ji}	695.7440	812.7805	2707.9800
$c_{ij} = c_{ji}$	0.3	0.3	0.3

Fuente: Autor

En las figuras 4.9 a 4.14, se aprecia el buen ajuste de los datos experimentales con los modelos de Wilson y NRTL, siendo este último el de mejor ajuste para cada uno de los sistemas. En la tabla 4.14 se presentan los resultados de las relaciones usadas para describir el error del ajuste llevado a cabo con el modelo NRTL, respecto a los datos experimentales. Las ecuaciones (4.2) y (4.3) presentan las expresiones usadas para representar el error del ajuste. En ellas, Z_i corresponde al valor regresado y ZM_i al valor

4. Presentación y análisis de resultados

experimental de la presión, temperatura y composición de la fase de vapor, y k el número de datos.

$$AD = \sum_{i=1}^k \frac{Z_i - ZM_i}{k} \quad (4.2)$$

$$RMSE = \left(\sum_{i=1}^k \frac{(Z_i - ZM_i)^2}{k} \right)^{1/2} \quad (4.3)$$

Donde AD corresponde a desviación media y $RMSE$ es el error cuadrático medio. En los diagramas para los sistemas con glicerina se observa la ausencia de puntos experimentales a composiciones menores a 0.15 en fracción molar, debido a una mayor complejidad a la hora de alcanzar el estado de equilibrio, aun cuando el tiempo empleado para su estabilización era de 5-6 horas de operación. Durante la prueba en laboratorio se observaba una situación de inestabilidad del sistema causada probablemente por el encuentro de la fase líquida que retornaba a la cámara de mezcla con la corriente del condensado de vapor. Esta situación trataba de ser manejada con el calentamiento previo de las corrientes, intentando disminuir la probabilidad de choque térmico.

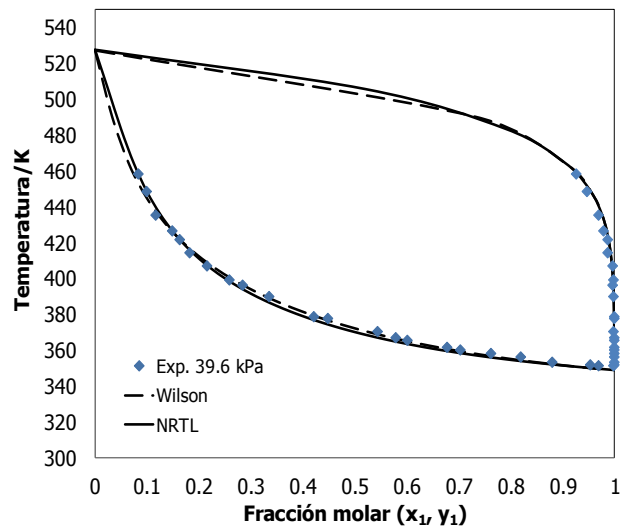


Figura 4. 9 Resultados experimentales del ELV- Sistema Agua (1) – Glicerina (2) a 39.6 kPa. Modelo NRTL y Wilson usando parámetros determinados en este trabajo. Fuente: Autor

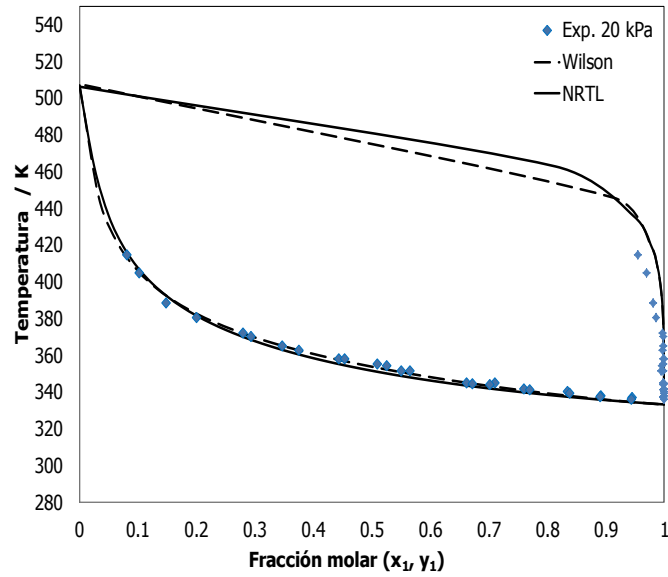


Figura 4. 10 Resultados experimentales del ELV- Sistema Agua (1) – Glicerina (2) a 20 kPa. Modelo NRTL y Wilson usando parámetros calculados en este trabajo. Fuente: Autor

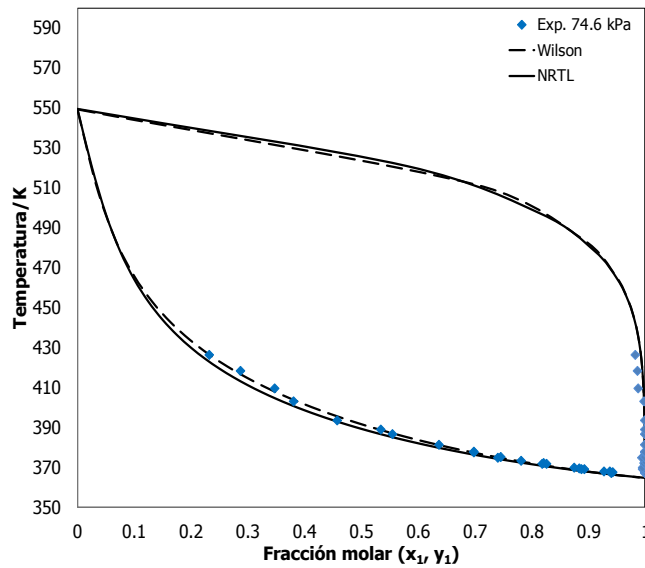


Figura 4. 11 Resultados experimentales del ELV- Sistema Agua (1) – Glicerina (2) a 74.6 kPa. Modelo NRTL y Wilson usando parámetros calculados en este trabajo. Fuente: Autor

4. Presentación y análisis de resultados

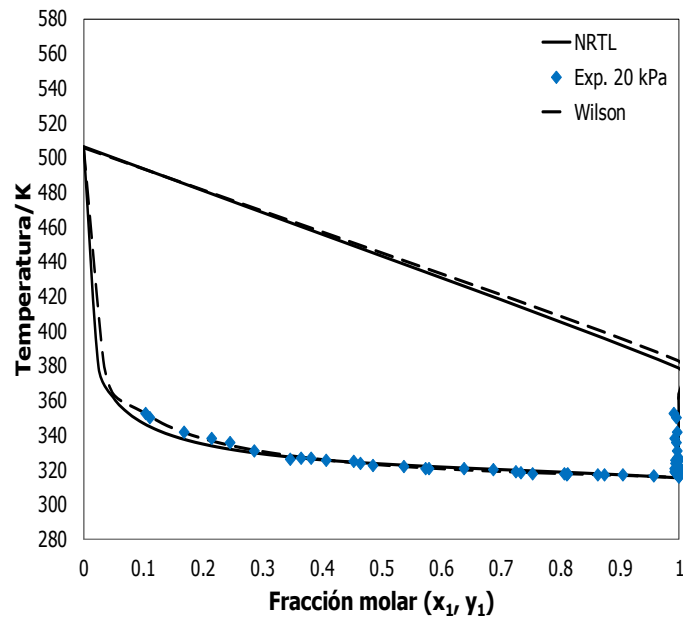


Figura 4. 12 Resultados experimentales del ELV- Sistema Etanol (1) – Glicerina (2) a 20 kPa. Modelo NRTL y Wilson usando parámetros calculados en este trabajo. Fuente: Autor

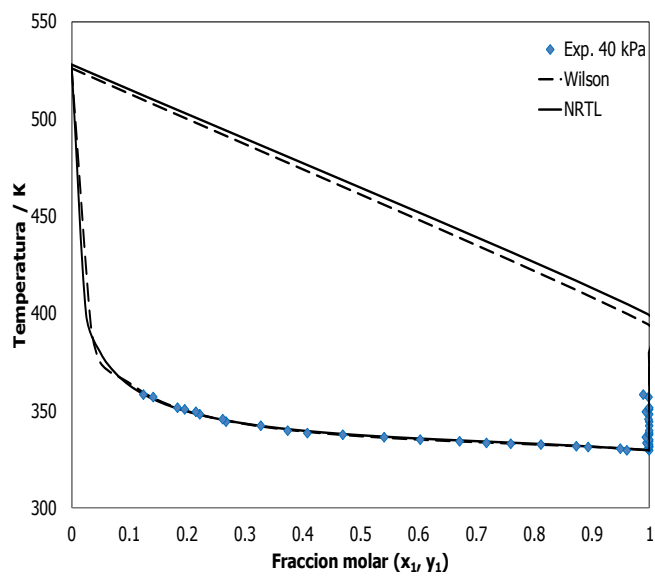


Figura 4. 13 Resultados experimentales del ELV- Sistema Etanol (1) – Glicerina (2) a 40 kPa. Modelo NRTL y Wilson usando parámetros calculados en este trabajo. Fuente: Autor

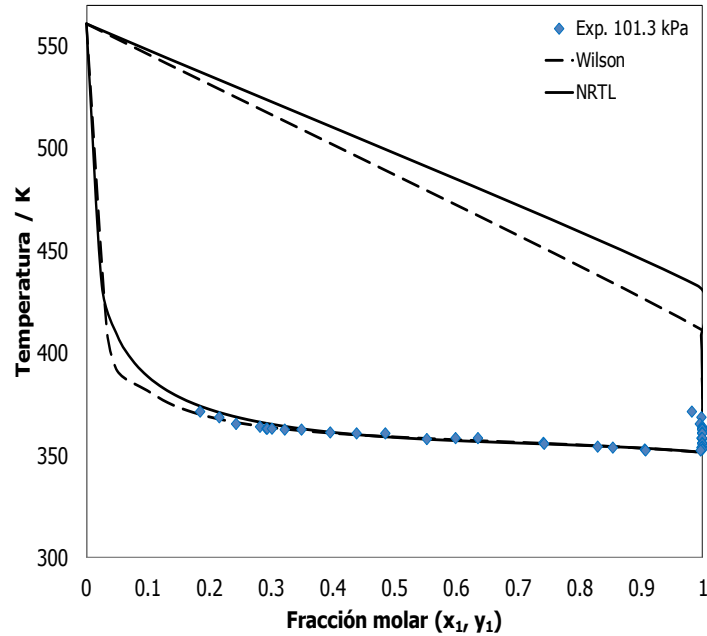


Figura 4. 14 Resultados experimentales del ELV- Sistema Etanol (1) – Glicerina (2) a 101.3 kPa. Modelo NRTL y Wilson usando parámetros calculados en este trabajo.
Fuente: Autor

La tabla 4.14 presenta los resultados de las relaciones usadas para describir el error del ajuste con respecto a los datos experimentales. Como se observa en la columna correspondiente a la temperatura, ésta es la variable que presenta un mayor error respecto a lo que predice el modelo.

Tabla 4. 14 Desviación de propiedades

	P kPa	P		T		y ₁ *	
		AD	RMSE	AD	RMSE	AD	RMSE
Agua (1) - Glicerina (2)	20	0.0200	0.0300	-0.9955	1.5643	0.0036	0.0073
Agua (1) - Glicerina (2)	40	0.0271	0.0329	-0.9763	1.5341	0.0017	0,0031
Agua (1) - Glicerina (2)	74.6	0.0245	0.0321	-0.8966	1.4089	0.0019	0.0035
Etanol (1) –Glicerina (2)	20	0.0018	0.0214	-0.3600	2.1276	0.0024	0.0034
Etanol (1) –Glicerina (2)	40	-0.0055	0.0125	0.1592	0.6172	0.0017	0.0032
Etanol (1) –Glicerina (2)	101.3	-0.0300	0.0665	0.7194	1.5927	0.0014	0.0038
Etanol (1) - Agua (2)	101.3	-0.0003	0.0058	0.0937	0.6743	-0.0180	0.0285

*Variación para la composición de la fase de vapor para la sustancia 1 de la pareja .Fuente: Autor

4.4. Sistema ternario agua-etanol-glicerina

Los datos experimentales del ELV del sistema agua-etanol-glicerina fueron determinados usando el equipo de Fisher Labodest modelo VLE 602. En las figuras 4.15 y 4.16, y en la tabla 4.15 se presentan los datos ternarios obtenidos. Cada prueba experimental se llevó a cabo mediante la preparación gravimétrica de una mezcla de los tres componentes a una relación molar Solvente/Alimento equivalente a 0.33, elegida por la necesidad de trabajar con un mezcla de baja viscosidad, o de lo contrario la experimentación requerirá mayor tiempo de operación. El estado de equilibrio se verifica con la estabilidad de la temperatura durante una hora. De la misma forma como en el caso de los sistemas binarios, fue necesario un tiempo de 4-5 horas para alcanzar la condición de equilibrio para la obtención de un "punto experimental".

Los datos obtenidos fueron evaluados con el método de consistencia termodinámica propuesto por McDermott y Ellis (McDermott C 1965). Para las dos condiciones estudiadas, el máximo valor de D encontrado fue de 0.0429 y el valor más pequeño para D_{max} fue de 1.3240, este último muy por encima del valor recomendado por Wisniak (Wisniak 1993). Estos resultados indican un resultado negativo para la consistencia termodinámica de los datos, teniendo en cuenta este método ($D < D_{max}$).

Tabla 4. 15 Resultados experimentales de ELV para el sistema ternario agua (1) - etanol (2) - glicerina (3) a 75 kPa bar y S/F=0.33. y_1 : Fracción molar de la fase de vapor, x_1 : Fracción molar de la fase líquida

$T(K)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	X_2	Y_2
358.57	0.6780	0.0567	0.2653	0.5322	0.4678	0.0000	0.0772	0.4678
355.17	0.6964	0.0618	0.2418	0.4738	0.5257	0.0005	0.0815	0.5260
352.46	0.6325	0.1390	0.2285	0.4100	0.5899	0.0001	0.1802	0.5900
350.40	0.5819	0.1693	0.2488	0.3729	0.6271	0.0000	0.2254	0.6271
349.68	0.4686	0.2900	0.2414	0.3221	0.6779	0.0000	0.3823	0.6779
348.81	0.3887	0.3825	0.2288	0.2430	0.7570	0.0000	0.4960	0.7570
348.99	0.3503	0.4038	0.2459	0.2528	0.7472	0.0000	0.5355	0.7472
348.81	0.3223	0.4375	0.2402	0.2179	0.7821	0.0000	0.5758	0.7821
348.50	0.1880	0.5339	0.2781	0.1447	0.8552	0.0001	0.7396	0.8553
349.49	0.1593	0.5972	0.2435	0.1289	0.8711	0.0000	0.7894	0.8711
348.93	0.0941	0.6375	0.2684	0.0911	0.9089	0.0000	0.8714	0.9089
348.25	0.0679	0.6953	0.2368	0.0504	0.9495	0.0001	0.9110	0.9496
348.18	0.0386	0.7125	0.2489	0.0376	0.9624	0.0000	0.9486	0.9624
347.67	0.0313	0.7314	0.2373	0.0108	0.9892	0.0000	0.9590	0.9892

Fuente: Autor

Para el caso de los datos obtenidos a 75 kPa, figura 4.15, se observa que existe una buena correlación en la zona de alta composición de etanol pero en la zona cercana al

azeótropo se observa una desviación apreciable, entre la información experimental determinada a una $S/F = 0.33$ y el comportamiento que predice el modelo NRTL empleando la información regresada. Sin embargo, es evidente el efecto de la glicerina sobre la volatilidad relativa del sistema ya que elimina el azeótropo etanol-agua y modifica el ELV alejándolo de la línea de 45° haciendo más factible el sistema para su separación. Es decir, mediante el uso del solvente no solo se elimina el azeótropo sino que, pensando en una operación de destilación, una menor cantidad de etapas teóricas sería necesaria para el desarrollo de la operación. En la figura, también se presentan el ELV pseudobinario a diferentes relaciones solvente/alimento (S/F) generados a partir de los parámetros binarios regresados, observando que a una mayor relación S/F , originada por una mayor cantidad de glicerina, se obtiene una curva de ELV mas distanciada de la línea de 45° .

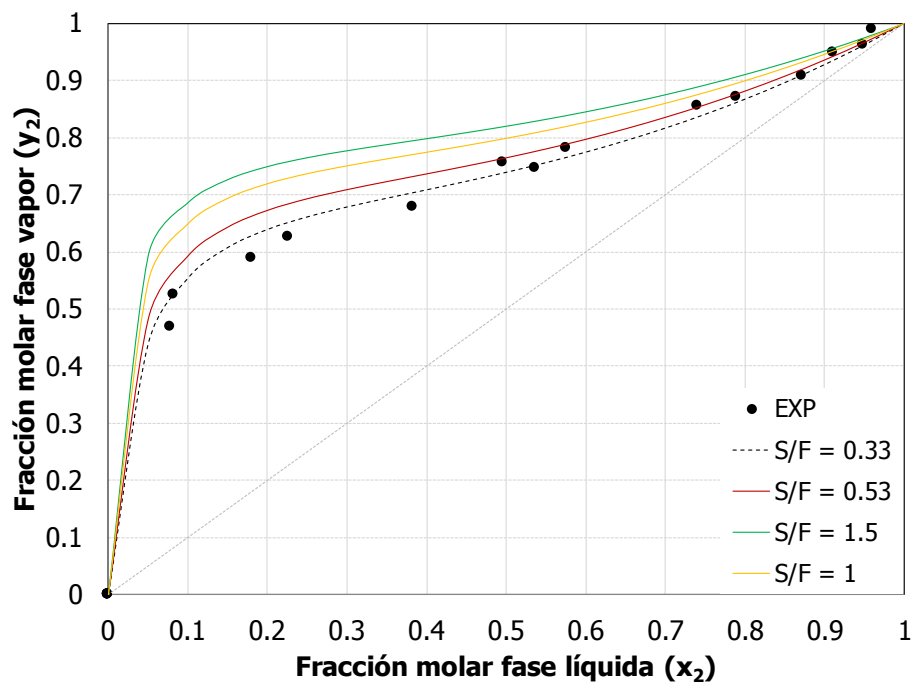


Figura 4. 15 ELV pseudobinario del sistema agua-etanol-glicerina. Diagrama x - y . 75 kPa. $S/F=0.33$ experimental. Fuente: Autor

4. Presentación y análisis de resultados

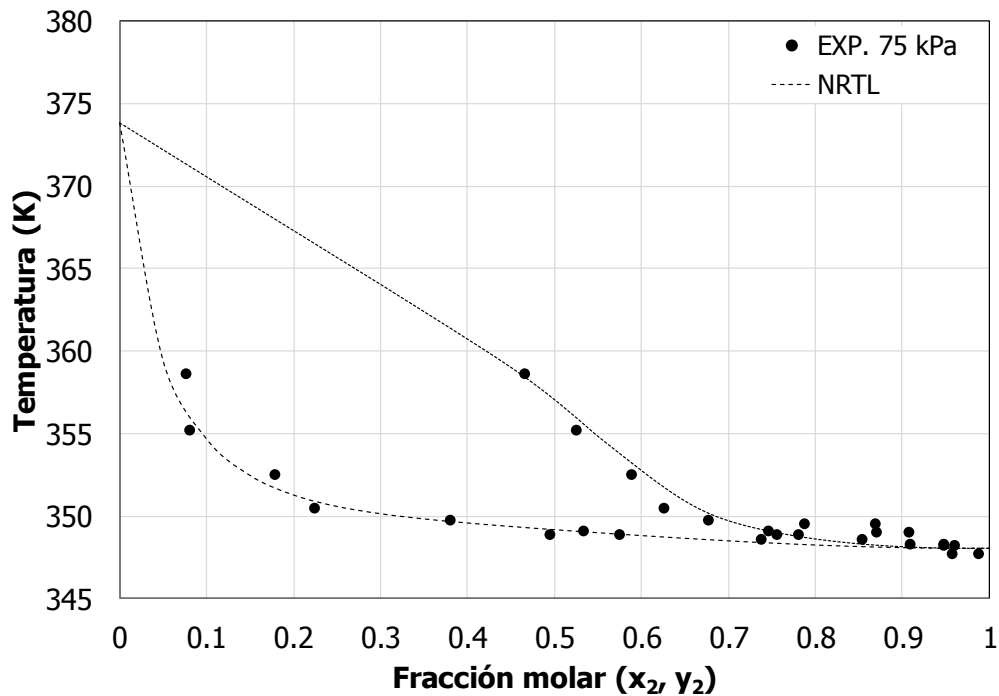


Figura 4. 16 ELV pseudobinario del sistema agua-etanol-glicerina. Diagrama T-xy. 75 kPa. S/F=0.33 experimental. Fuente: Autor

Tabla 4. 16 Resultados experimentales de ELV para el sistema ternario agua (1) - etanol (2) - glicerina (3) a 1.013 bar. y_1 : Fracción molar de la fase de vapor, x_1 : Fracción molar de la fase líquida

$T(K)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	X_2	Y_2
379.29	0.7616	0.0050	0.2334	0.9206	0.0794	0.0000	0.0065	0.0794
368.30	0.7129	0.0549	0.2322	0.5580	0.4420	0.0000	0.0715	0.4420
360.65	0.6449	0.1169	0.2382	0.3968	0.6032	0.0000	0.1535	0.6032
358.35	0.5593	0.1915	0.2492	0.3179	0.6821	0.0000	0.2551	0.6821
357.68	0.4440	0.3170	0.2390	0.2842	0.7158	0.0000	0.4166	0.7158
356.57	0.3267	0.4417	0.2316	0.2417	0.7583	0.0000	0.5748	0.7583
356.30	0.2742	0.4770	0.2488	0.1879	0.8121	0.0000	0.6350	0.8121
355.13	0.2340	0.5317	0.2343	0.1721	0.8278	0.0001	0.6944	0.8279
355.34	0.2180	0.5558	0.2262	0.1819	0.8180	0.0001	0.7183	0.8181
355.25	0.1621	0.6013	0.2366	0.0914	0.9086	0.0000	0.7877	0.9086
355.56	0.0570	0.7156	0.2274	0.0292	0.9707	0.0001	0.9262	0.9708

Fuente: Autor

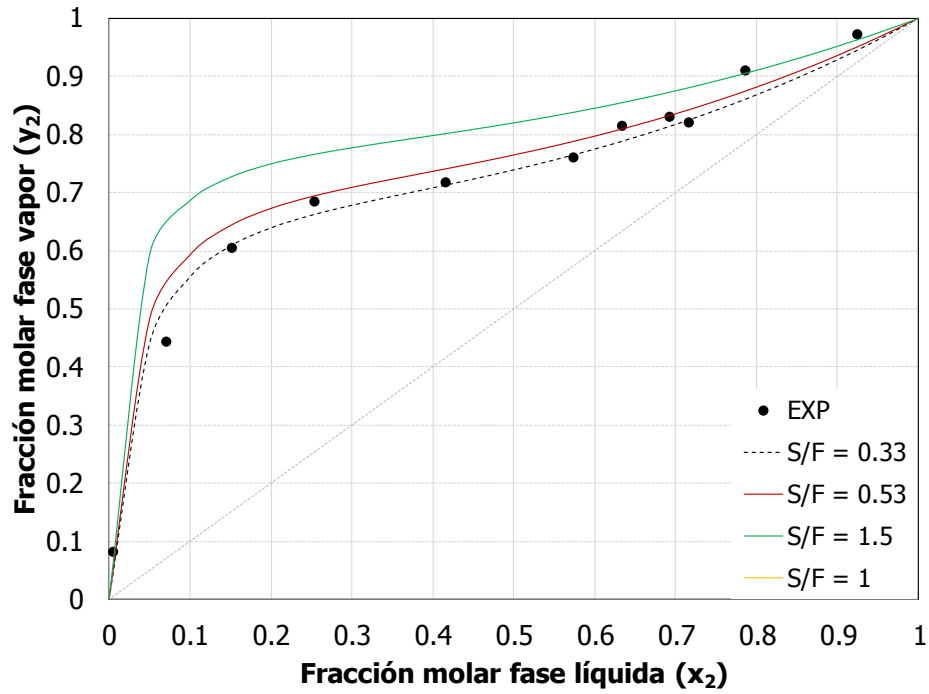


Figura 4. 17 ELV pseudobinario del sistema agua-etanol-glicerina. Diagrama x-y. 101.3 kPa. S/F=0.33 experimental. Fuente: Autor

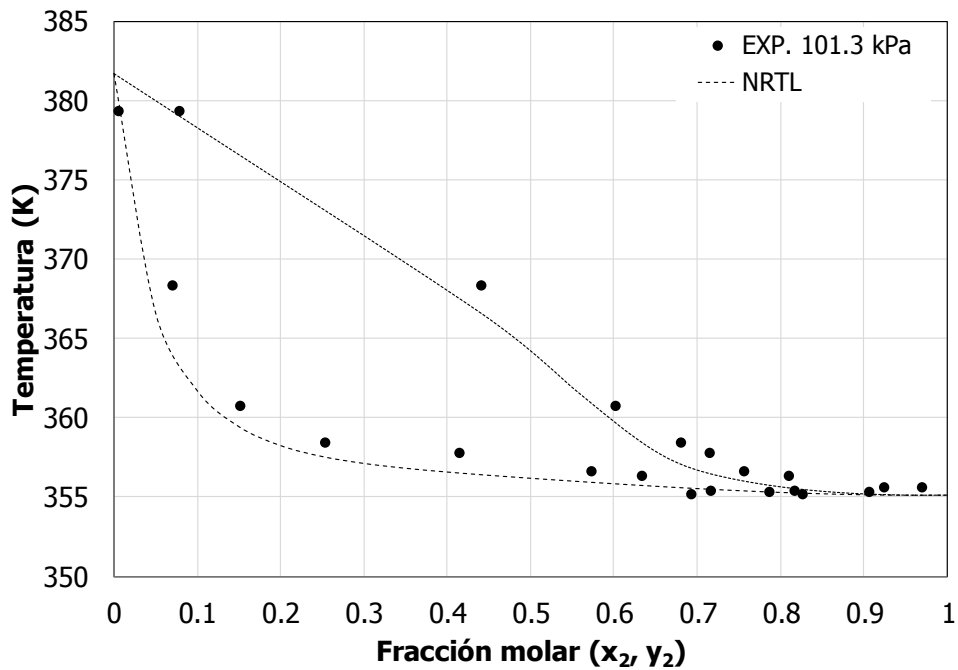


Figura 4. 18 ELV pseudobinario del sistema agua-etanol-glicerina. Diagrama T-xy. 101.3 kPa. S/F=0.33. Fuente: Autor

4. Presentación y análisis de resultados

En el trabajo de Lee (Lee F y Pahl R 1985) se muestra que en la zona de baja concentración de etanol el efecto del solvente, o más precisamente la relación Solvente/Etanol-Agua, no afecta la volatilidad relativa de la mezcla. Allí se muestra entonces que el ELV en esta zona tiene el mismo comportamiento con o sin solvente de extracción. Los resultados obtenidos en este trabajo, figura 4.15 y 4.16, muestran que aparentemente existe un efecto más fuerte de la glicerina en esta zona de composición, generando un comportamiento más marcado relacionado con un aumento en la distancia de la curva de ELV a la línea de 45°.

Aunque en las figuras 4.15 a 4.18 se observa una tendencia similar aparente entre los puntos experimentales obtenidos y el ELV que predice el modelo NRTL, empleando los parámetros regresados y que corresponden a la tabla 4.13, se debe comentar que no es posible comprobar el comportamiento del sistema ternario que predice los parámetros obtenidos, pero también es claro que no existe información actual del uso de la glicerina que permita rechazar o no la información que aquí se obtuvo.

En la figura 4.19 se hacen las siguientes comparaciones: 1. Se presenta el ELV de la mezcla etanol-agua en presencia de glicerina, usando los parámetros actuales del simulador Aspen Plus con la curva de equilibrio que resulta de la regresión hecha en el presente trabajo. Allí se observa un comportamiento más marcado para la curva obtenida con los parámetros obtenidos. Debe tenerse en cuenta que el simulador Aspen Plus no cuenta con información completa para los parámetros a_{ij} que se usa para el cálculo del término τ_{ij} del modelo NRTL. 2. Si comparamos el modelo que predice los parámetros obtenidos en este trabajo para la glicerina con el efecto del etilenglicol es posible verificar la condición que la glicerina tiene un mayor efecto sobre el ELV, debido a que los puntos experimentales calculados a las mismas condiciones de presión tienen una mayor cantidad de etilenglicol ($x_{etilenglicol} = 0.33$) a diferencia del modelo que fue calculado con $x_{glicerina} = 0.26$.

Por otro lado, los datos experimentales reportados en las tablas 4.15 y 4.16 permiten verificar el efecto de la glicerina sobre el sistema etanol-agua, por lo menos en la zona de mayor composición en etanol, y se verifica la suposición de que la glicerina puede emplearse como agente extractor o arrastrador para la obtención de alcohol anhidro. Se entiende que el efecto de la glicerina es causado por la longitud de su cadena y cuyo efecto se hace más marcado por la presencia de átomos de oxígeno en su estructura ($C_3H_8O_3$). Además, como se presentó en el capítulo 1, la glicerina causa desviaciones positivas de la ley de Raoult, gracias a que tiene la capacidad de formar redes mediante enlaces de hidrógeno.

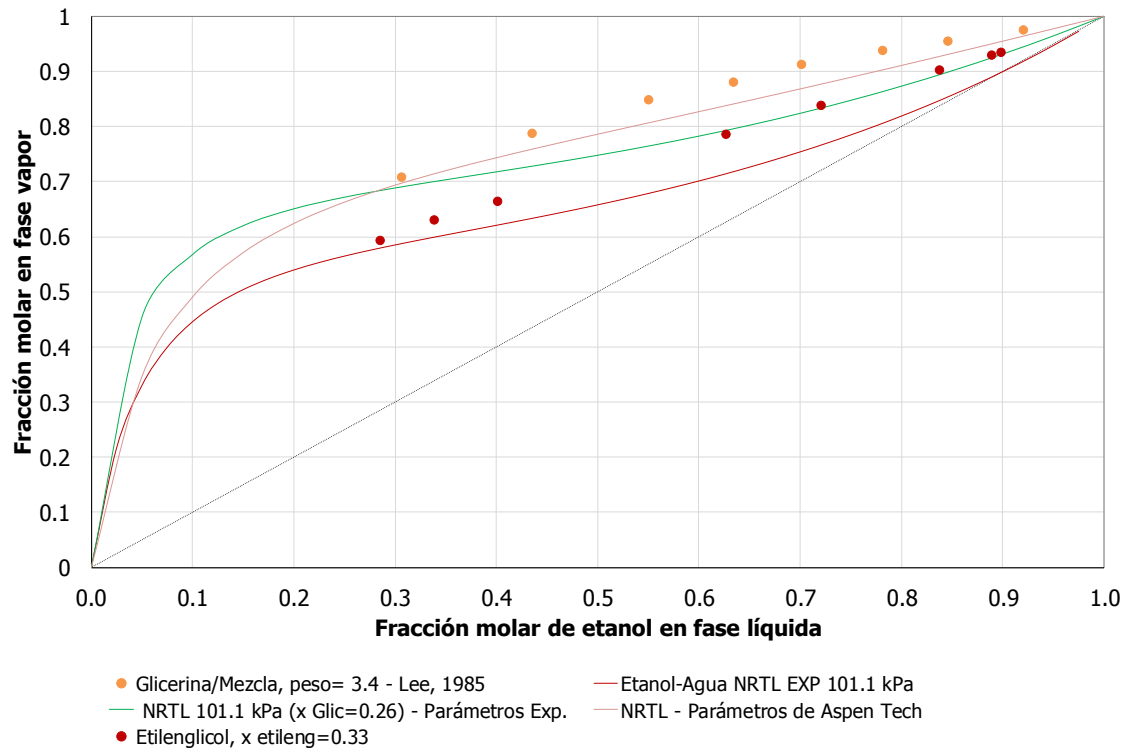


Figura 4. 19 Comparación con datos experimentales. Fuente: Autor

4.5 Equipo experimental

La revisión bibliográfica llevada a cabo durante el presente trabajo y la necesidad de contar con un equipo y montaje para la determinación de datos de ELV condujeron a la construcción de la celda presentada en las figuras 4.20, 4.21 y 4.22. La celda construida corresponde a una modificación del equipo de Othmer (Othmer D 1928), presentado en el capítulo 3, sección 3.1.4.1., que se basa en la circulación de la fase de vapor. Esta condición genera desviaciones en la determinación de temperatura de equilibrio, a diferencia del equipo de circulación de las fases líquida y vapor con el cual se trabajó. Por otro lado, la celda permite alcanzar condiciones de equilibrio en menor tiempo para sistemas de alta viscosidad, pero presenta el inconveniente de una medición imprecisa de la temperatura de equilibrio. El equipo cuenta con un sistema de válvulas, tanque pulmón y equipos adicionales para emplearlo en condiciones de presión de vacío.

En las figuras 4.20 y 4.21, se observa el montaje del equipo construido que se encuentra en los Laboratorios de Ingeniería Química – Laboratorio de Catálisis. En las fotografías se observa la sección del equipo aislada que rodea una resistencia eléctrica usada en primera medida para disminuir las pérdidas de energía, y después para evitar problemas de

4. Presentación y análisis de resultados

condensación parcial sobre las paredes del equipo. El control de la energía que se envía a la resistencia se lleva a cabo empleando un termopar tipo K conectado a un controlador *Watlow Modelo 96*. Así mismo, la medición de la temperatura de equilibrio se lleva a cabo mediante un sensor de temperatura RTD (Extech Instruments 407.907), con una precisión de ± 0.01 °C.

La celda de ebullición (1), ver figura 4.22, fue acondicionada con dos boquillas (2) y (8), una de ellas usada para la extracción de la muestra de la fase líquida y la segunda como entrada del sensor de temperatura. En la parte superior se encuentra un boquilla (9), usada para la entrada del sensor para la medición de la temperatura de la fase de vapor que corresponde a la temperatura de equilibrio.

El vapor generado en la celda de ebullición asciende por el tubo en vidrio y se dirige hacia el condensador de bolas, haciendo contacto con el sensor de temperatura de la fase de vapor. El condensado de vapor obtenido se recoge en el reservorio (7), donde todo el condensado se acumula hasta que alcanza un nivel que permite que el contenido se rebose y regrese a la celda de ebullición. Este reservorio cuenta con un agitador magnético, permitiendo que una muestra homogénea sea retirada a través de la boquilla (6) correspondiente a la muestra del condensado de la fase de vapor. La condición de equilibrio se alcanza cuando la temperatura de la fase de vapor no cambia considerablemente (variación de 0.3 °C, observado experimentalmente) y un goteo de recirculado del condensado de vapor a la celda de ebullición de 30 gotas por minuto, como lo recomiendan Hala (Hála 1958) y Oliveira (Oliveira 2003). La condición de equilibrio puede verificarse de la misma forma que se hace con el equipo de Fisher, analizando la concentración de la fase de vapor y verificando que su composición no cambie con el tiempo.



Figura 4. 20 Montaje para la determinación de ELV Equipo construido. Fuente: Autor



Figura 4. 21 Montaje de ELV - Equipo construido. Fuente: Autor

4. Presentación y análisis de resultados

Celda de equilibrio líquido construido basado en la celda de Othmer (*Recirculación de la fase de vapor*)(Oliveira 2003):

1. Celda de ebullición
2. Boquilla para la toma de muestra de la fase líquida
3. Tubo en vidrio para evitar condensación sobre las paredes
4. Condensador de serpentín
5. Condensador de bolas
6. Boquilla para la toma de muestra del condensado de vapor
7. Contenedor del condensado de vapor
8. Boquilla para el sensor de temperatura de la fase líquida
9. Boquilla para el sensor de temperatura de la fase de vapor
10. Conducto para el trabajo a condiciones de vacío

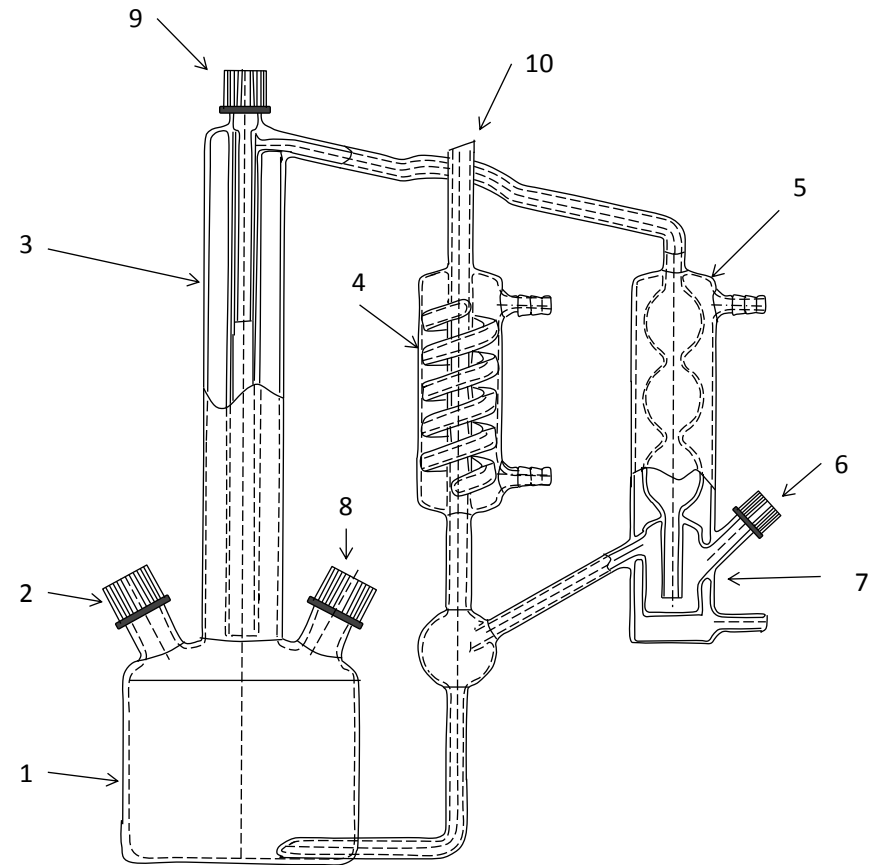


Figura 4. 22 Celda para la determinación de datos de ELV. Fuente: Autor

4.5. Simulación del proceso

La simulación de procesos es una herramienta importante en la ingeniería que permite predecir el comportamiento de un proceso por el uso de balances de energía, masa y equilibrio de fases. La simulación también permite diseñar estrategias de separación, mejorar la operatividad de un proceso y así mismo su productividad. Una buena simulación está basada en información experimental que permite conocer de una manera más precisa la naturaleza de un sistema y, de esta forma, obtener resultados más cercanos al comportamiento real.

En esta sección se presentan los resultados de la simulación de la producción de alcohol anhidro, usando destilación extractiva con glicerina. Se utilizan los parámetros que fueron regresados a partir de la información experimental de los equilibrios líquido-vapor obtenida.

4.6. Simulación del proceso usando la información obtenida

En las secciones anteriores se demostró la capacidad de la glicerina para alterar la volatilidad relativa de la mezcla etanol-agua y, de esta forma, modificar el ELV de este sistema, haciéndolo más favorable para la separación por destilación. La glicerina, identificada en este proceso como agente de *separación, solvente, entrainer, etc*, en realidad tendría una acción de arrastre del agua a lo largo de la columna.

Hasta este punto, se cuenta con parámetros de interacción para las tres parejas que se forman en nuestra mezcla de estudio; además, en los trabajos de Gil y Uyazán (Gil I 2006; Uyazán et al 2006) se demuestra la factibilidad de la separación del etanol, empleando destilación extractiva y basándose en el análisis conceptual de mapa de curvas residuales. Para este trabajo, se presenta la figura 4.23 que corresponde al mapa de curvas residuales generado, empleando los parámetros obtenidos. Como se observa en ella, no hay formación de azeótropos adicionales, no hay formación de zonas de inmiscibilidad y solo existe una región de destilación. La figura 4.23 presenta el mapa de curvas residuales generado en este trabajo y el punto alimento corresponde a una composición en fracción molar de $x_{glicerina} = 0.9, x_{etanol} = 0.05$. Esto significa que, partiendo del análisis conceptual, en primera medida sería necesario que mayor cantidad de glicerina ingresara a la columna, en comparación al esquema inicial de Gil.

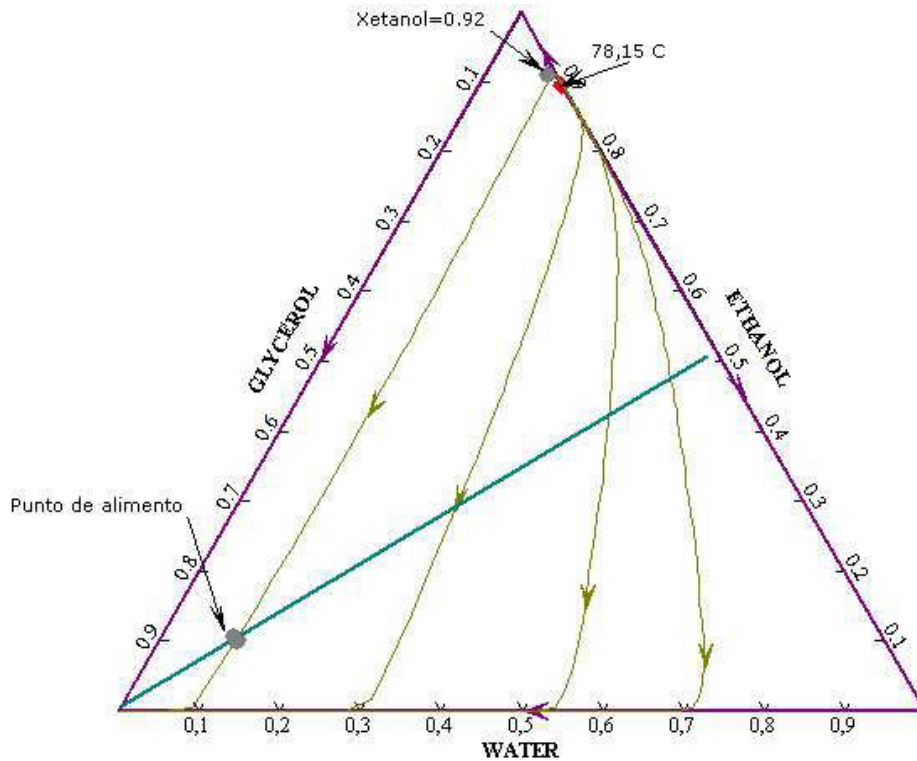


Figura 4. 23 Mapa de curvas residuales generado con los datos experimentales. Fuente: Autor

En la tabla 4.17 se presentan los datos de temperatura para sustancia pura y la composición del azeótropo etanol+agua que predice este trabajo. Como se observa, existe una buena aproximación a los datos obtenidos experimentalmente para estas propiedades.

Tabla 4. 17 Temperaturas y composición del azeótropo del sistema

	T (°C) ¹	T (°C) ²
Agua	100.02	100
Etanol	78.31	78.29
Glicerina	287.71	287.85
Agua + Etanol	78.15	
Fracción másica de azeótropo ¹	x_{agua}	x_{etanol}
	0.0438	0.9562

Fuente: ¹ Obtenida a partir de los parámetros de interacción. ² (Poling B 2004)

Por otro lado, se tiene que a ciertas cantidades de glicerina en la mezcla que ingresa a la columna, es posible obtener corrientes de destilado con composiciones mayores a la del azeótropo, pero que tienen un alto contenido en agua. De esta forma, para el proceso de destilación extractiva, es necesario que la glicerina ingrese a la columna como una corriente independiente y en una etapa de la columna cerca a la cima y por encima del

4. Presentación y análisis de resultados

alimento etanol-agua de composición azeotrópica (Doherty M. and Malone M. 2001; Gil I 2006). Esta configuración permite que en las etapas por encima de la entrada de la glicerina, el etanol se separe de ella, y así mismo se aproveche el efecto de arrastre de la glicerina a lo largo de toda la columna de destilación.

En los trabajos previos de la simulación de este proceso, no se contaba con información suficiente del equilibrio etanol-glicerina; de esta forma, la termodinámica del sistema podría no ser la indicada. Sin embargo, el coeficiente de actividad en estos trabajos se soporta principalmente en la información obtenida por Lee (Lee F y Pahl R 1985) para el efecto de los glicoles sobre la mezcla etanol-agua. Definitivamente, los parámetros binarios obtenidos y que se usarán para llevar a cabo la simulación arrojarán resultados distintos a los trabajos presentados anteriormente (Gil I 2006; Uyazán et al 2006), que se explica por un comportamiento distinto del sistema etanol-agua en la zona de menor composición en etanol, generada indudablemente por la nueva información encontrada.

Para mostrar estos resultados, se hará la comparación de la simulación con el trabajo presentado por Uyazán y Gil (Uyazán et al 2006) que desarrolla el trabajo de simulación mediante el uso del concepto de etapas de equilibrio, en el que se supone que las fases vapor y líquida dejan la etapa de separación en equilibrio termodinámico.

Uyazán y Gil reportan ciertas condiciones de operación para la columna de destilación extractiva, en las que se presenta como resultado inicial el número mínimo de etapas teóricas necesario para obtener alcohol anhidro. El trabajo muestra que un número de etapas menor a 17 no permite obtener etanol anhidro con una composición de 99.5% molar. Así, se toman 18 etapas para llevar cabo la simulación, incluyendo rehervidor y condensador, y se toma como límite de comparación la obtención de alcohol anhidro con una pureza mínima de 99.5% molar en el destilado.

En la tabla 4.19 se presentan los resultados para la simulación, usando los parámetros binarios para los sistemas agua-glicerina y etanol-glicerina obtenidos. Como se esperaba, los resultados obtenidos son diferentes a los presentados por Uyazán (Uyazán et al 2006).

Inicialmente, se lleva a cabo un análisis de sensibilidad para determinar el número de etapas necesarias para llevar a cabo la separación, debido a que con las 17 etapas no es posible obtener alcohol anhidro en ninguna combinación posible, sin incurrir en consumos elevados de energía por encima de $3000 \text{ kJ/kg}_{\text{etanol producido}}$. De esta forma, el análisis permite obtener un total de 22 etapas teóricas, incluyendo el condensador y el rehervidor.

Así mismo, un análisis de sensibilidad para identificar la etapa de alimentación de la glicerina muestra que la etapa que permite una mayor composición de etanol en el destilado debe encontrarse cerca a la cima de la columna, figura 4.24. Estos resultados se esperaban, teniendo en cuenta las consideraciones teóricas ya mencionadas por los

autores (Gil I 2006; Uyazán et al 2006). En la figura 4.25 se observa que al parecer a relaciones de reflujo menores a 1.2, la pureza del etanol en el destilado disminuye a menos de 0.985 en fracción molar. Así mismo, revisando la etapa de alimentación del solvente se observa que alimentando en una etapa más abajo de la etapa 4 la composición disminuye a menos de 0.985 en fracción molar. También se puede ver que la etapa de alimentación del solvente no tiene un efecto importante sobre el consumo energético del proceso.

Tabla 4. 18 Condiciones de operación columna de destilación extractiva

	Uyazán (Uyazán et al 2006)	Este trabajo
Consumo energético (kJ/kg etanol)	1294.318	2428
Concentración de alcohol en el destilado(Fracción molar)	0.9953	0.9952
Número de etapas	18	22
Modelo	Equilibrio	Equilibrio
Etapas de alimento	10	14
Etapas de entrada solvente	3	3
Flujo de destilado (kmol/h)	86.8	86.8
Consumo energético en el rehedidor (kW)	1432.08	2686
Relación de reflujo molar	0.35	1.35
Relación molar Solvente/Etanol azeotrópico	0.4	1.6
Flujo de etanol producido (kg/h)	3980.287	3981.18

Fuente: Uyazán (Uyazán et al 2006) y Autor

En estas condiciones generadas por el ELV del sistema, es necesario un consumo energético de 2428 $kJ/kg_{etanol\ producido}$, dos veces más que el mencionado por los trabajos anteriores. Este consumo es generado por una mayor cantidad de glicerina requerida para llevar a cabo la operación, y así mismo, por la mayor relación de reflujo durante la operación. La tabla 4.19 muestra los resultados de las condiciones de cada una de las corrientes presentes en la operación.

4. Presentación y análisis de resultados

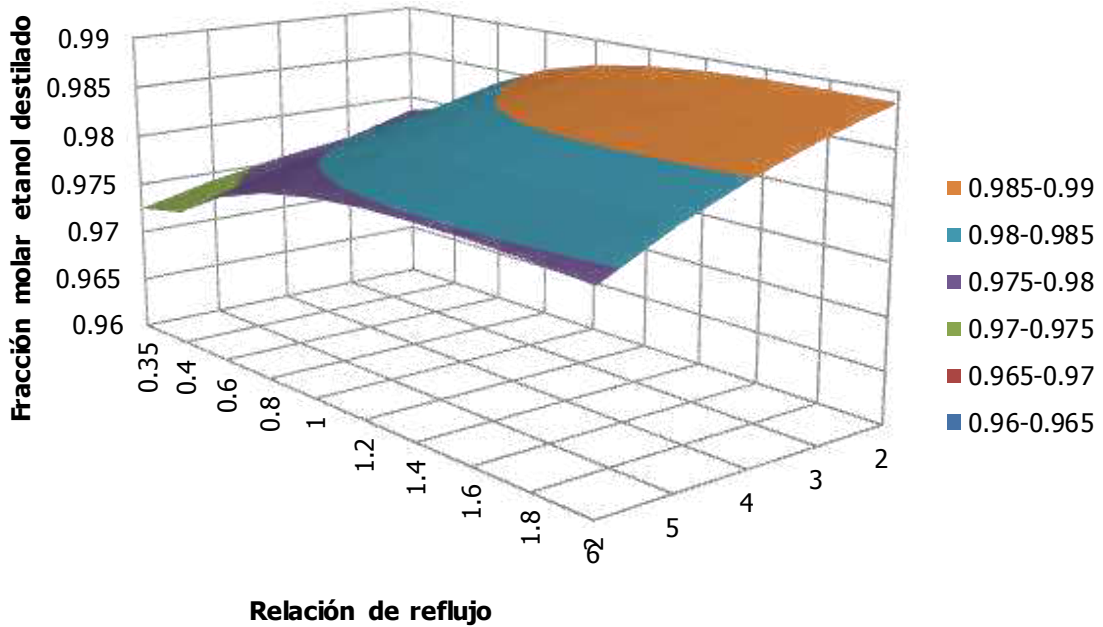


Figura 4. 24 Efecto de la etapa de alimentación del solvente y el reflujo sobre la pureza del etanol en el destilado (22 etapas, $S/F=1$). Fuente: Autor

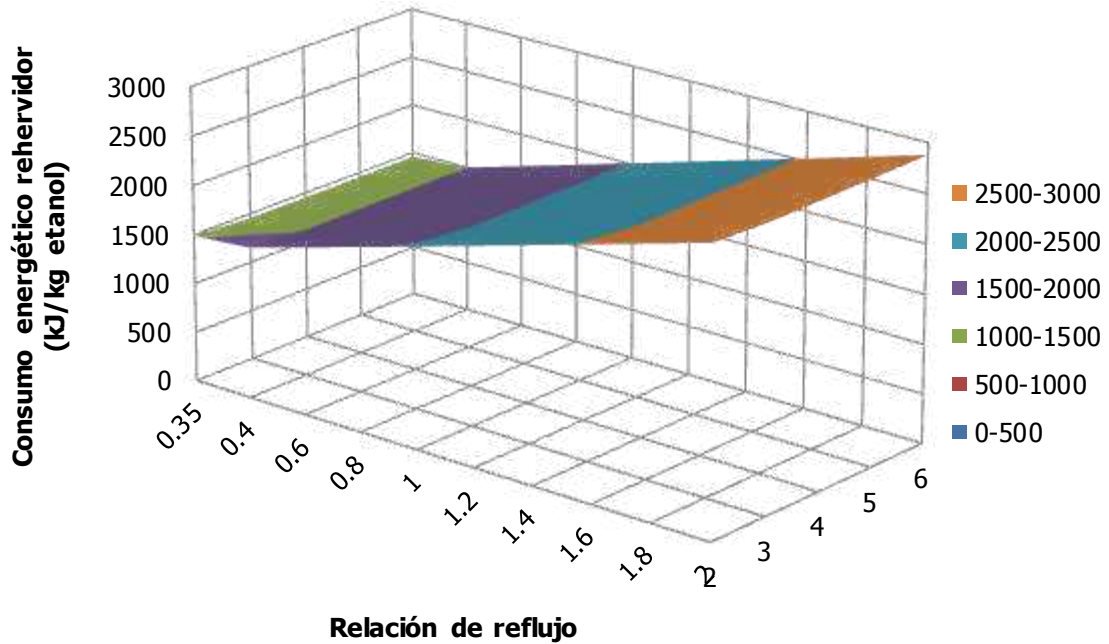


Figura 4. 25 Efecto de la relación de reflujo y la etapa de alimentación del solvente sobre el consumo energético en el rehervidor (22 etapas, $S/F=1$). Fuente: Autor

Tabla 4. 19 Resultados simulación condiciones de operación de Uyazán

	Alimento azeotrópico	Glicerina	Alcohol anhidro	Fondos
Temperatura (°C)	78.00	80.00	78.30	134.02
Presión (bar)	1.2	1.2	1.013	1.129
Flujo molar (kmol/h)	100	40	86.864	53.136
Flujo másico (kg/h)	4298.313	3680.826	3990.437	3988.701
Flujo másico por componente (kg/h)				
Etanol	4100.1446	0.0000	3983.1775	116.9671
Agua	198.1681	0.7206	7.2592	191.6295
Glicerina	0.0000	3680.1050	0.0005	3680.1046
Fracción másica				
Etanol	0.9539	0.0000	0.9982	0.0293
Agua	0.0461	0.0002	0.0018	0.0480
Glicerina	0.0000	0.9998	0.0000	0.9226
Flujo molar (kmol/h)				
Etanol	89.0000	0.0000	86.4610	2.5390
Agua	11.0000	0.0400	0.4029	10.6371
Glicerina	0.0000	39.9600	0.0000	39.9600
Fracción molar				
Etanol	0.8900	0.0000	0.9954	0.0478
Agua	0.1100	0.0010	0.0046	0.2002
Glicerina	0.0000	0.9990	0.0000	0.7520

Fuente: (Uyazán et al 2006)

Tabla 4. 20 Resultados simulación condiciones de operación de este trabajo

	Alimento azeotrópico	Glicerina	Alcohol anhidro	Fondos
Temperatura (°C)	78	90	77.9606757	138.890558
Presión (bar)	1.2	1.2	1	1.1428
Flujo molar (kmol/h)	100	141	86.864	154.136
Flujo másico (kg/h)	4298.313	12974.910	3989.221	13284.002
Flujo másico por componente (kg/h)				
Etanol	4100.1446	0.0000	3981.1803	118.9642
Agua	198.1681	2.5402	8.0402	192.6680
Glicerina	0.0000	12972.37	0.0002	12972.37
Fracción másica				
Etanol	0.9539	0.0000	0.9980	0.0090
Agua	0.0461	0.0002	0.0020	0.0145

4. Presentación y análisis de resultados

Glicerina	0.0000	0.9998	0.0000	0.9765
Flujo molar (kmol/h)				
Etanol	89.0000	0.0000	86.4177	2.5823
Agua	11.0000	0.1410	0.4463	10.6947
Glicerina	0.0000	140.8590	0.0000	140.8590
Fracción molar				
Etanol	0.8900	0.0000	0.9949	0.0168
Agua	0.1100	0.0010	0.0051	0.0694
Glicerina	0.0000	0.9990	0.0000	0.9139

Fuente: Autor

En la figura 4.26 puede verse que alimentando el etanol azeotrópico en la etapa 19 y con una relación de reflujo de 1.65 es posible obtener el etanol en el destilado con una composición de 0.995 en fracción molar. Esta configuración generaría un consumo energético de $2559.54 \text{ kJ/kg}_{\text{etanol producido}}$ y que puede verse en la figura 4.27. Allí también se presenta cómo, a medida que la etapa de alimentación del etanol azeotrópico se acerca al fondo de la columna el consumo energético disminuye. En ellas puede verse también como el consumo energético aumenta casi linealmente con la relación de reflujo hasta un valor de $2983 \text{ kJ/kg}_{\text{etanol producido}}$ para una relación de reflujo de 2. Composiciones de etanol por encima de 0.995 pueden obtenerse solo a condiciones de operación con relaciones de reflujo mayores a 1.1.

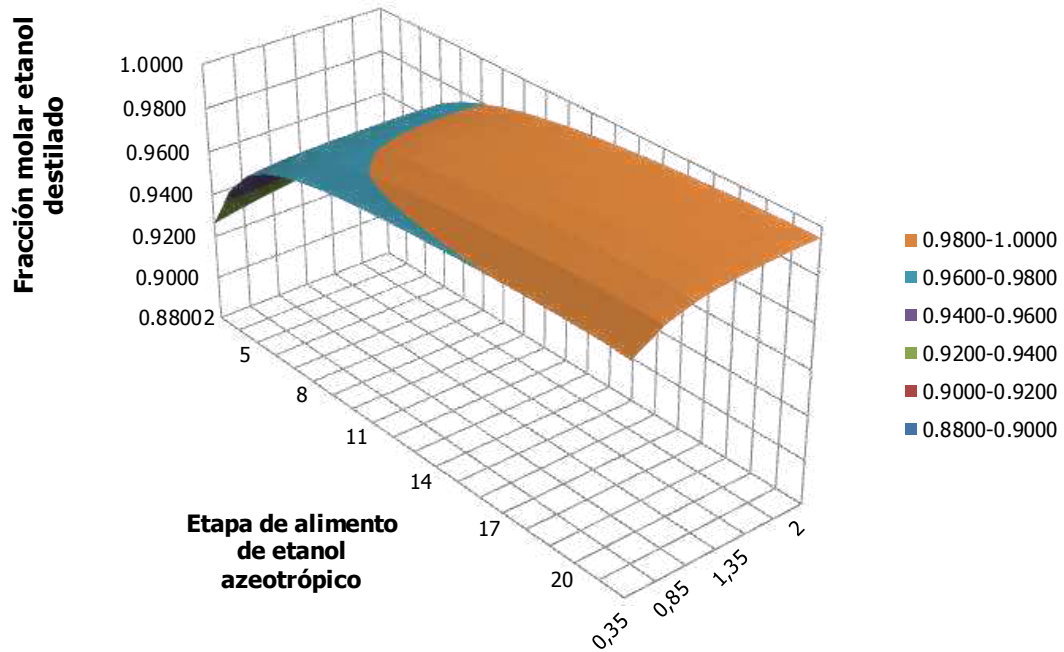


Figura 4. 26 Efecto de la etapa de alimento de etanol azeotrópico y la relación de reflujo sobre la composición de etanol en el destilado. Fuente: Autor

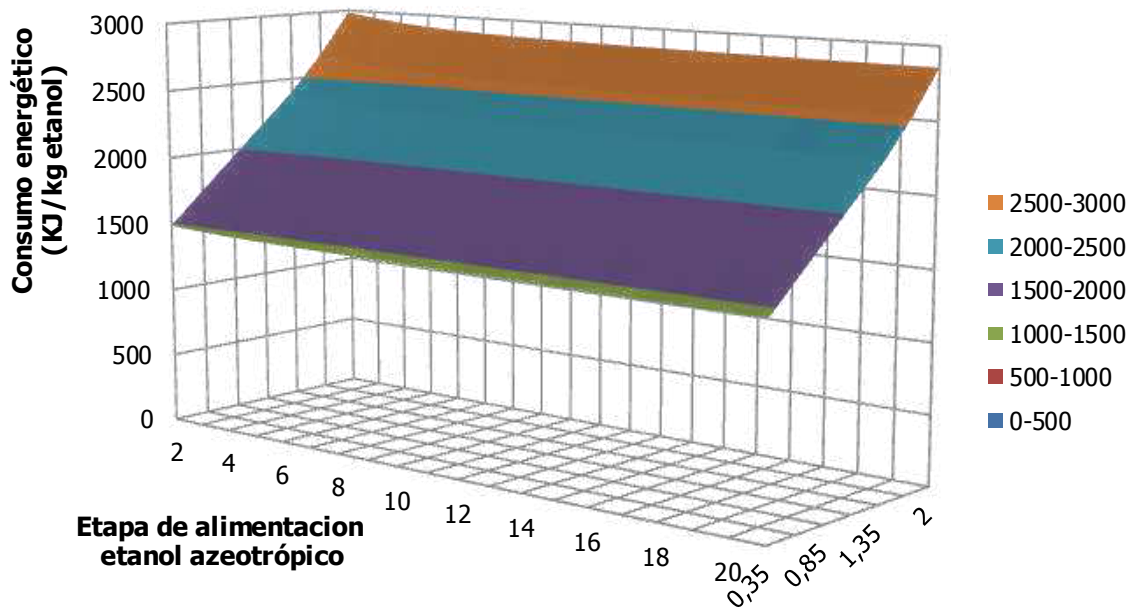


Figura 4. 27 Relación de reflujo y etapa de alimentación del etanol sobre el consumo energético. Fuente: Autor

4. Presentación y análisis de resultados

Los resultados presentados en la figura 4.28 muestran que es necesaria una mayor cantidad de glicerina para modificar el ELV de la mezcla etanol-agua y eliminar el azeótropo arrastrando el agua. La relación molar de glicerina/alimento azeotrópico debería ser mayor a 1.1, tres veces más que el valor obtenido por Uyazán y Gil en sus trabajos, para obtener destilados con una pureza mayor al 0.99 en fracción molar. Por otro lado se puede ver que la relación de reflujo no afecta considerablemente la pureza del etanol en el destilado. Una relación de reflujo de 1.35 y una relación solvente/alimento de 1.63 permiten obtener etanol en el destilado con 0.9952 de pureza, en fracción molar.

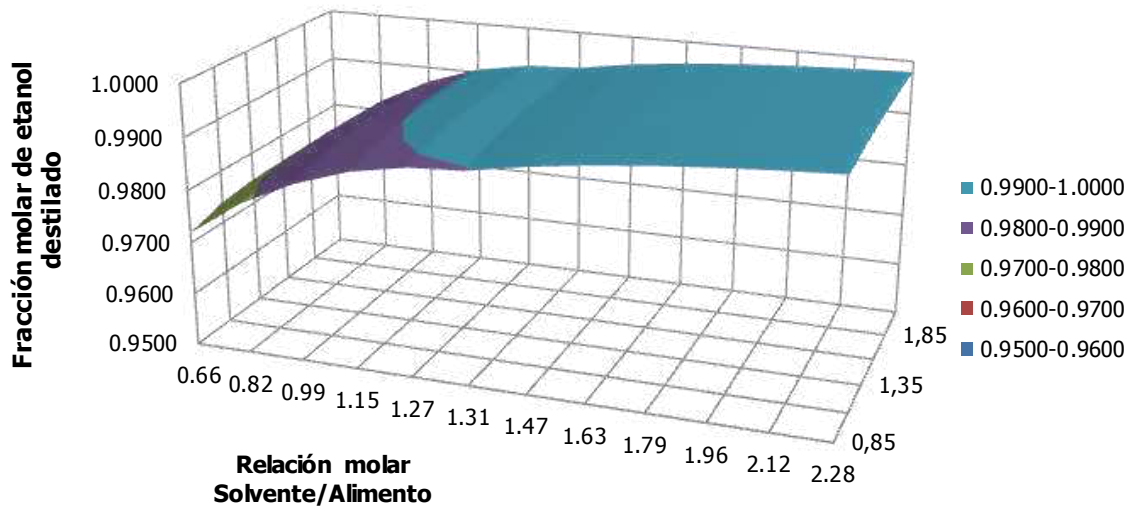


Figura 4. 28 Efecto de la relación Solvente/alimento y relación de reflujo molar sobre la pureza del destilado (Entrada Glicerina: 3, Entrada Alimento: 14). Fuente: Autor

La figura 4.29 muestra el efecto de la relación solvente/alimento sobre el consumo energético del proceso. Para relaciones solvente/alimento entre 1.1 y 2.1 se obtienen consumos energéticos entre $(2000 - 2500)kJ/kg_{etanol\ producido}$. Para el caso específico de la configuración anterior (S/F: 1.63 y RR: 1.35) el consumo energético en la obtención de alcohol al 0.995 en fracción molar, corresponde a $2428 kJ/kg_{etanol\ producido}$.

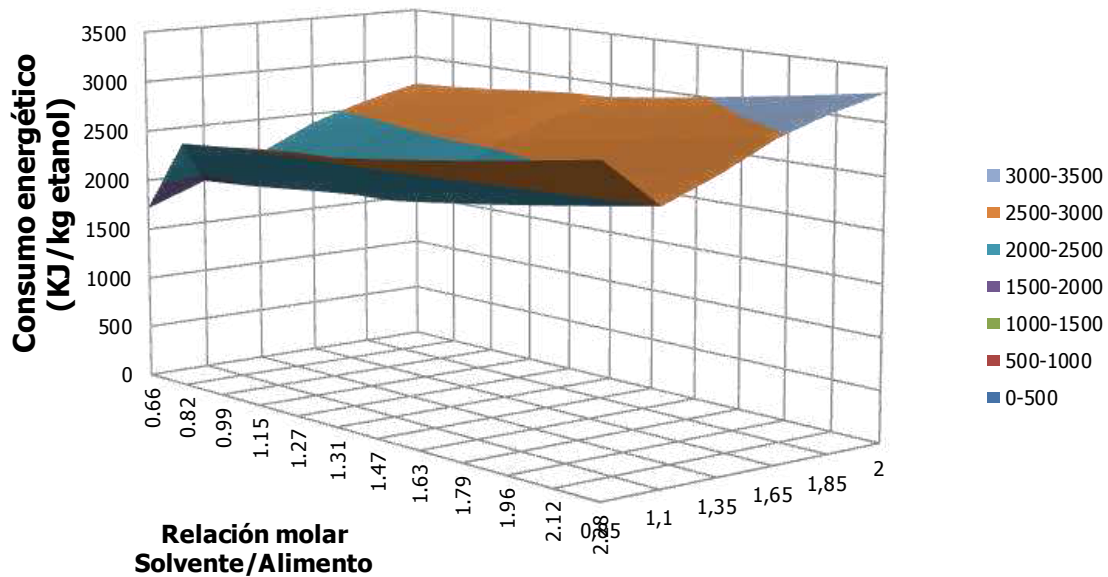


Figura 4. 29 Efecto de la relación Solvente/alimento y relación de reflujo molar sobre el consumo energético (EG: 3, EA: 14). Fuente: Autor

A partir del análisis de sensibilidad desarrollado para cada variable, con el objetivo de cumplir con las especificaciones tales como mínimo consumo energético y composición mínima en el destilado de 0.95 en fracción molar, se pueden obtener las condiciones óptimas de operación para el sistema. Estas condiciones de operación corresponden a relación solvente/alimento de 1.63 y relación de reflujo molar de 1.35, la cual requiere un consumo de $2428 \text{ kJ/kg}_{\text{etanol producido}}$.

Finalmente, la información experimental obtenida usada para describir el comportamiento del sistema lleva a un mayor consumo energético en el rehervidor para obtener alcohol con una pureza de 0.9952 en fracción molar. Este consumo corresponde al doble del calculado por los trabajos de Uyazán (Uyazán et al 2006) y Gil (Gil I 2006). Además, el análisis conceptual muestra cómo es necesaria una mayor cantidad de glicerina para lograr las especificaciones de pureza, así como un mayor número de etapas en la columna de destilación para lograr la separación.

4.7. Columna de destilación extractiva en planta piloto

Esta sección incluye la simulación del proceso de obtención de alcohol anhidro, empleando la columna de destilación extractiva que se encuentra en los laboratorios de Ingeniería

4. Presentación y análisis de resultados

Química de la Universidad Nacional de Colombia - Bogotá. El diseño y montaje de la columna hace parte del trabajo de tesis de Maestría del Ingeniero Iván Gil (Gil I 2006).

La columna de destilación fue inicialmente diseñada para emplear etilenglicol como solvente. Se espera que el uso de la glicerina, al modificar más fuertemente el ELV de la mezcla etanol-agua requiera menos etapas de operación y, de esta forma, pueda ser probada en la columna piloto.

La columna de destilación es una columna empacada con anillos Nutter Ring #0.7 en acero inoxidable 316 L de 0.127 m de diámetro con una altura total de lecho empacado de 9 m distribuida en 6 secciones para facilitar el montaje y el mantenimiento. La columna está diseñada para procesar 50 L/h de etanol azeotrópico y obtener etanol con una composición molar superior al 99%.

El análisis conceptual de Gil muestra como una columna con 17 y menos etapas teóricas no puede ser usada para obtener alcohol con una composición molar de 99.5% en el destilado. De esta forma se eligen 22 etapas incluyendo rehervidor y condensador. Con el fin de implementar un modelo de no-equilibrio para la simulación del proceso, se hace la semejanza con 22 segmentos, para llevar a cabo la simulación de una forma más rigurosa.

La simulación se lleva cabo usando el módulo RadFrac de Aspen Plus a presión atmosférica de Bogotá (0.75 bar), tomando como tipo de cálculo RateBased. A la columna se alimentan 50 L/h de etanol azeotrópico y se toman como etapas de alimentación la 3^a para la glicerina y la 14^a para el etanol azeotrópico. El objetivo de la simulación es obtener etanol en el destilado con una composición molar mínima del 99.5%.

Con la configuración mostrada y mediante análisis de sensibilidad del proceso, se obtiene la figura 4.30 en la que se analiza el efecto de relación de reflujo y la etapa de alimentación de la glicerina sobre la pureza del destilado. Se observa como efectivamente la entrada de glicerina en las etapas más cercanas a la cima permite obtener etanol con mayor pureza, así mismo, el aumento en la relación de reflujo permite que la pureza en el destilado aumente pero ambas a composiciones por debajo de 0.960 fracción molar.

La figura 4.31 muestra que a estas condiciones de operación el proceso requiere 3000 $\text{kJ}/\text{kg}_{\text{etanol producido}}$ para obtener etanol a composiciones más bajas de 0.96. Los resultados obtenidos muestran que es necesario una mayor cantidad de glicerina para lograr las especificaciones de pureza y, de esta forma un mayor consumo energético también es requerido (figura 4.32 y 4.33). Para cada una de las configuraciones de relación de solvente/alimento y relación de reflujo, no es posible alcanzar la pureza de etanol en el destilado sin incurrir en flujos muy altos de glicerina y consumos energéticos muy altos.

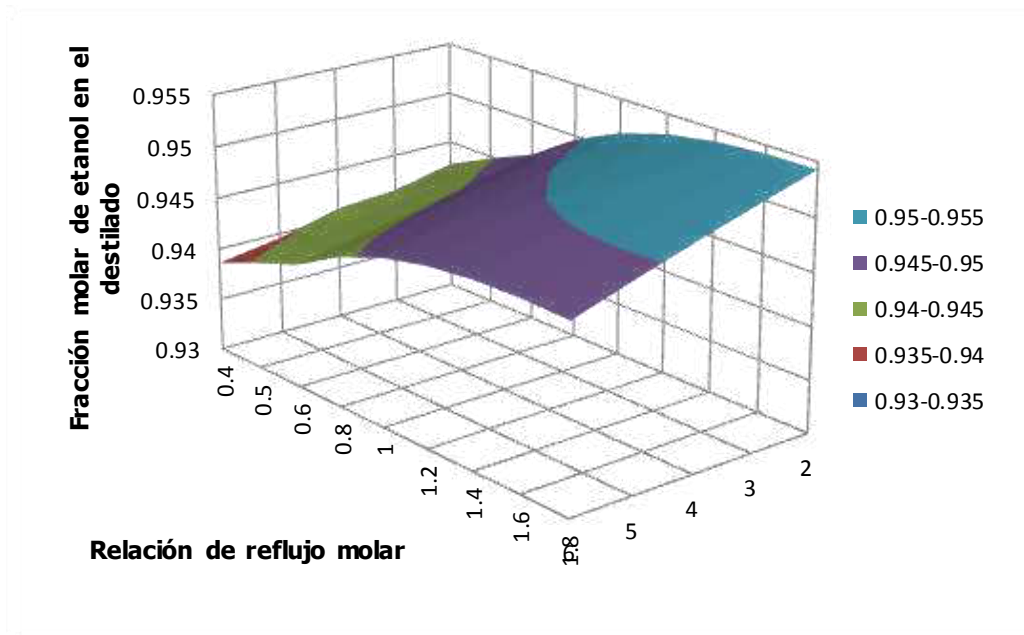


Figura 4. 30 Efecto de la relación de reflujo molar y etapa de alimento del solvente sobre la fracción molar de etanol en el destilado. Fuente: Autor

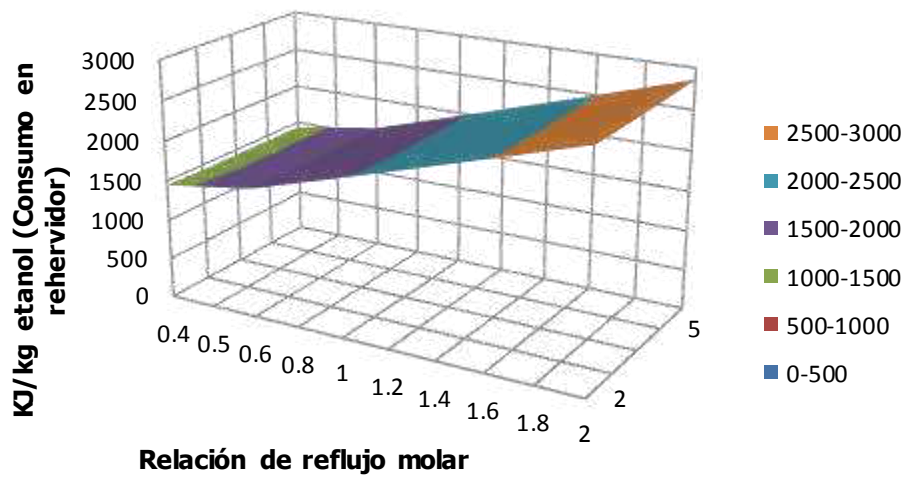


Figura 4. 31 Efecto de la relación de reflujo molar y la etapa de alimentación del solvente sobre el consumo energético en el rehervidor. Fuente: Autor

4. Presentación y análisis de resultados

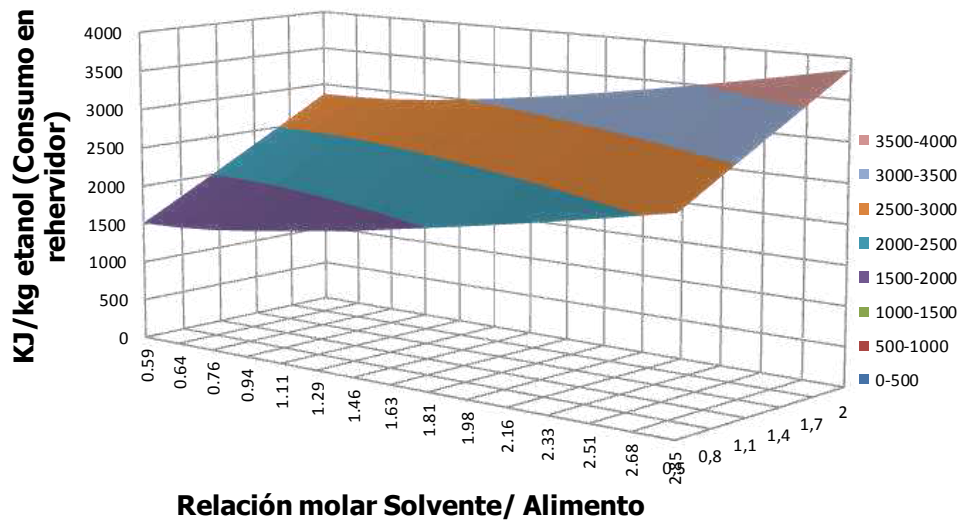


Figura 4. 32 Efecto de la relación Solvente/alimento y relación de reflujo sobre el consumo energético. Fuente: Autor

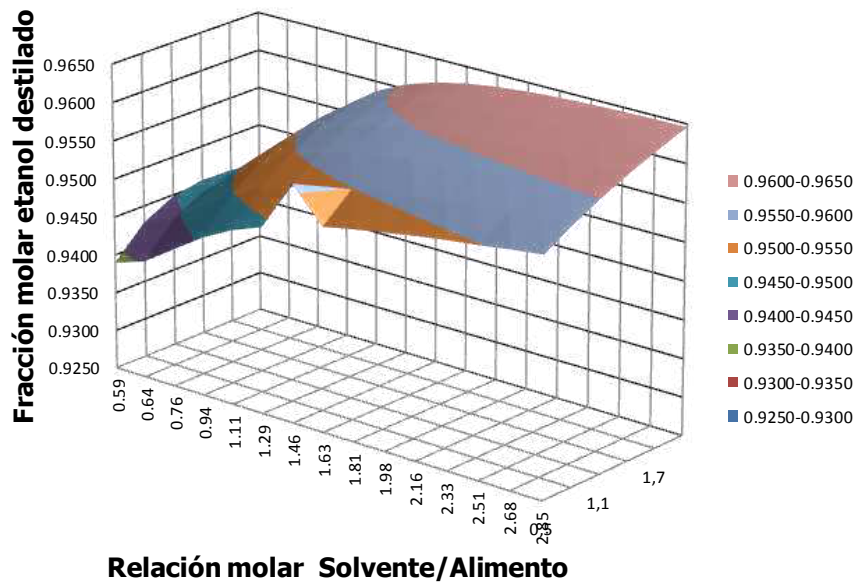


Figura 4. 33 Efecto de la relación solvente/alimento y relación de reflujo sobre la composición de etanol en el destilado. Fuente: Autor

Referencias

- Aspen Tech®, I. (2010). Aspen Plus 7.2. Burlington.
- Calvar N, G. B., Gómez E and Domínguez A (2009). "Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol + Water +1-Butyl-3-methylimidazolium Methylsulfate and the Corresponding Binary Systems at 101.3 kPa." *J. Chem. Eng. Data* **54**: 1004-1008.
- Coelho R, d. S. P., Mafra M, Cardozo-Filho L, Corazza M (2011). "(Vapor + liquid) equilibrium for the binary systems {water + glycerol} and {ethanol + glycerol, ethyl stearate, and ethyl palmitate} at low pressures." *J. Chem. Thermodynamics* **43**: 1870-1876.
- Dalager, P. (1969). *J. Chem. Eng. Data* **14**: 298.
- Doherty M. and Malone M. (2001). *Conceptual Design of Distillation Systems*.
- Gil I (2006). Diseño, Montaje y Puesta en Marcha de un Sistema de Destilación Extractiva a Nivel Piloto para la Producción de Alcohol Anhidro. *Departamento de Ingeniería Química y Ambiental*. Bogotá, Universidad Nacional de Colombia. **Magister en Ingeniería Química**.
- Gil I, G. J., Rodríguez G (2012). "Control of an extractive distillation process to dehydrate ethanol using glycerol as entrainer." *Computers and Chemical Engineering* **39**: 129- 142.
- Gmehling J, O. U. (1995). *VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM DATA COLLECTION*. Dortmund, Universität Dortmund.
- Hála, E. (1958). *Vapour-Liquid Equilibrium*, Pergamon Press Ltd.
- Herington, E. F. (1951). "Tests for the Consistency of Experimental Isobaric Vapour-Liquid Equilibrium Data." *J. Inst. Pet.* **37**: 457-470.
- Kurihara K, N. M. a. K. K. (1993). "Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Methanol + Ethanol + Water and the Three Constituent Binary Systems." *J. Chem. Eng. Data* **38**: 446-449
- Lee F y Pahl R (1985). "Solvent Screening Study and Conceptual Extractive Distillation Process To Produce Anhydrous Ethanol from Fermentation Broth." *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev* **24**: 168-172.
- McDermott C , E. S. (1965). "A multicomponent consistency test." *Chemical Engineering Science* **20**: 293-296.
- Meirelles A (1992). "Ethanol Dehydration by Extractive Distillation." *Journal Chemistry and Biotechnology* **53**: 181-188.
- NIST, N. I. o. S. a. T. (2012). "Web book NIST." Retrieved 31/01/2012, 2012.
- Oliveira, H. (2003). *Determinacao de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor para Sistemas Hidrocarbonetos e Desenvolvimento de uma Nova Célula Dinâmica*. Tese de Doutorado. Brasil.
- Orchillés A, M. P., Llopis F, Vercher E and Martínez-Andreu A (2011). "Isobaric VaporLiquid Equilibria for the Extractive Distillation of Ethanol + Water Mixtures Using 1-Ethyl-3-methylimidazolium Dicyanamide." *J. Chem. Eng. Data* **56**: 4875-4880.
- Othmer D (1928). *Ind. Eng. Chem. Res.* **20**: 743.
- Poling B, P. J., O'Connell J (2004). *The Properties of Gases and Liquids, Fifth Edition*.
- PRO/II, L. (October 1999). Simulation Sciences Inc.
- Reid R C, P. B. E., Poling B E (1988). *The Properties of Gases and Liquids*. New York, McGraw-Hill Book Company.
- Sanz M T, B. B., Beltran S, Cabezas J L, Coca J (2001). "Vapor Liquid Equilibria of Binary and Ternary Systems with Water, 1, 3-Propanediol, and Glycerol " *J. Chem. Eng. Data* **46**: 635-639.
- Soujanya J, S. B., Vittal Prasad T (2010). "Experimental (vapour + liquid) equilibrium data of (methanol + water), (water + glycerol) and (methanol + glycerol) systems at atmospheric and sub-atmospheric pressures." *J. Chem. Thermodynamics* **42**: 621-624.
- Uyazán A, G. I., Aguilar J, Rodriguez G, Caicedo L (2006). "Producción de alcohol carburante por destilación extractiva: Simulación del proceso con glicerol." *Revista Ingeniería e Investigación* **26**: 45-50.

4. Presentación y análisis de resultados

Wisniak, J. (1993). "A New Test for the Thermodynamic Consistency of Vapor-Liquid Equilibrium."
Ind. Eng. Chem. Res. **32**: 1531-1533.

5. Conclusiones y recomendaciones

La determinación de datos de equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua-glicerina ha permitido considerar un tema fundamental para el Ingeniero Químico, el aspecto relacionado con el equilibrio de fases, la base para el diseño de estrategias de separación y una de las propiedades fisicoquímicas más importantes para la industria. El trabajo de investigación ha permitido crear un grupo creciente en el Departamento en esta área de la Termodinámica. Durante este periodo se han construido dos celdas en vidrio para emplearse en el estudio del equilibrio de fases de diferentes sistemas. Cada una de ellas cuenta con la instrumentación suficiente para el estudio de distintos sistemas a presiones de vacío. Las celdas se convierten entonces en herramientas académicas para los cursos de termodinámica aplicada.

Durante el periodo de realización del proyecto, del que hacia parte este trabajo de investigación, se adquirió el equipo de Fisher Labodest, unos de los equipos más empleados a nivel mundial en el estudio del equilibrio líquido-vapor y que ha sido utilizado en la publicación de un gran número de documentos en las revistas más destacadas de información termodinámica. Estudiantes de los últimos semestres de ingeniería química han tenido la posibilidad de conocer el funcionamiento del equipo y manipularlo, ofreciéndoles otro campo de estudio e investigación.

Se ha recopilado gran cantidad de información referente al estudio de equilibrios de fases, a la parte conceptual de los diferentes métodos y dispositivos que pueden ser empleados; a partir de esta información, se presentan algunas indicaciones para la elección de un equipo de equilibrio. Se determinaron los equilibrios líquido-vapor isobárico del sistema etanol-agua, con el propósito de verificar el funcionamiento del equipo. Se presenta un manual de operación para el trabajo de sistemas binarios y ternarios. Se obtienen los ELV de los sistemas etanol-glicerina y agua-glicerina, cada uno a tres diferentes condiciones de presión. Esta información creó la necesidad de explorar el campo de consistencia termodinámica, un aspecto importante en la validación y evaluación de datos experimentales. En este documento se presentan tres de los métodos de consistencia termodinámica más aplicados. La etapa de regresión de parámetros permitió evaluar diferentes opciones para llevar a cabo esta operación. Se evaluaron diferentes estrategias para lograr el adecuado ajuste de parámetros de cada modelo termodinámico empleado.

La información correspondiente a cada sistema binario se usó para predecir el comportamiento de la mezcla etanol-agua-glicerina, que corresponde al punto de partida

para la evaluación de la tecnología de deshidratación de alcohol por destilación extractiva. Si bien el comportamiento del sistema ternario no puede ser corroborado por la determinación experimental directa, la información binaria ofrece nuevos resultados para el comportamiento de esta mezcla.

Después de una revisión amplia de cada uno de los sistemas binarios, cada conjunto de datos obtenidos fue revisado y comparado encontrando una tendencia y comportamiento similar a la de los datos recopilados. Los datos de agua-glicerina pueden compararse casi en su totalidad, ya que se cuenta con información completa T, x, y , isobárica, pero no a las mismas condiciones de presión. Para el caso del equilibrio etanol-glicerina la situación es distinta, para este sistema, no existe información T, x, y , solo se reportan datos T, x . Esta condición puede entenderse por la baja volatilidad de la glicerina, que implica que ésta no sea determinada en la fase de vapor.

Es importante mencionar la dificultad en el momento de determinar la información experimental en la zona de baja composición en etanol y el agua, en los sistemas con glicerina. Como se mencionó, a estas composiciones se detectan problemas de estabilidad cuando las fases líquida y condensado de vapor regresan a la cámara de mezcla del equipo. Esta situación se presenta con mayor efecto en el caso del sistema etanol-glicerina, que puede explicarse por algún hecho relacionado con el calor de la solución de la mezcla. Como se demuestra en la cantidad de datos recopilados, durante el trabajo de investigación hubo un fuerte trabajo de laboratorio que si bien no representa mayor dificultad a la hora de desarrollar las pruebas si puede consumir gran cantidad de tiempo, debido a factores como abarcar todo el intervalo de composición, tiempo de estabilización del sistema, alcance del estado de equilibrio y verificación de datos. En esta última etapa, se hace una evaluación previa de los datos obtenidos para rechazarlos o aceptarlos. Los puntos rechazados eran de nuevo preparados para una nueva prueba. Para los sistemas con glicerina y en general con sustancias de muy baja volatilidad se espera que al usar el equipo de Fisher se requieran 5-6 horas de operación para cada prueba experimental, una situación que no ha sido reportada ni mencionada en trabajos anteriores.

En la determinación del sistema ternario hubo una mayor dificultad a la hora de conseguir la estabilización del sistema. Para estos sistemas se lograron obtener un conjunto de datos que validan la tendencia del sistema ternario predicha por las parejas binarias. La consistencia termodinámica arroja resultados positivos para los sistemas binarios pero se obtienen resultados inconsistentes para el ternario. Los datos experimentales permiten verificar el uso de la glicerina como agente arrastrante o solvente en el proceso de destilación extractiva. La relación solvente/alimento estudiada permite verificar esta condición.

En la última sección del trabajo se usaron los parámetros para llevar a cabo la simulación del proceso. Se usan los resultados de trabajos anteriores para hacer una comparación del comportamiento que predice la información aquí obtenida. Los resultados de la simulación son diferentes a los reportados por estos trabajos. Este hecho se explica por el uso de

nuevos parámetros que se aplican para representar el comportamiento de la mezcla etanol-glicerina y cuyos resultados muestran un comportamiento diferente al que comúnmente se describe, no solo en la zona de composiciones cercanas a la composición azeotrópica sino también lo hacen en la zona de baja composición de etanol. Esto definitivamente modifica la simulación del proceso respecto a trabajos anteriores, y que puede verse en la etapa inicial correspondiente al estudio del mapa de curvas residuales y después en el análisis de sensibilidad y las condiciones de operación final. Las simulaciones obtenidas indican que la glicerina puede ser usada como agente arrastrador del agua en la operación de destilación extractiva y, además, que es necesario un mayor consumo energético y una mayor relación solvente/alimento para la obtención de alcohol anhidro.

Recomendaciones

Para el cálculo del sistema ternario se recomienda usar otro dispositivo que permita alcanzar el estado de equilibrio y la estabilidad del sistema en un menor tiempo de operación. De esta forma, se puede validar definitivamente la información obtenida o en caso contrario, rechazarla. Los altos tiempos de operación pueden llevar a problemas de degradación de la glicerina.

La determinación del calor de solución para estos sistemas que involucran la glicerina podría ser revisada con dos propósitos, el primero de ellos analizar de una manera más completa la consistencia termodinámica de los datos y, en segunda medida, observar posibles comportamientos exotérmicos en el momento de la mezcla del alcohol o el agua con la glicerina.

Las consideraciones de flujo continuo durante el desarrollo de una prueba, empleando el equipo de Fisher Labodest y el goteo para la celda de vidrio, deben ser tenidas en cuenta en lo posible. Se sugiere retirar muestras de la fase líquida y vapor por manipulación de las válvulas solenoides y extraer los reservorios (15) y (16) para purgar y limpiar las líneas. Estas condiciones de operación permiten que se alcance más rápidamente la condición de equilibrio y la estabilidad en la operación.

La revisión previa de la composición de los reactivos permite indicar la pureza de la sustancia; contenidos de hasta 1% m/m de alguna impureza pueden modificar la temperatura normal de ebullición en cerca de 4 °C. Se recomienda verificar la pureza de la sustancia a la hora de hacer cada prueba experimental. Así mismo, la determinación de la presión de vapor de cada sustancia a su verdadera composición mejora el ajuste con el modelo termodinámico y la obtención de parámetros.

Finalmente, es importante retomar el estudio del equilibrio de fases, lo que permite encontrar un nuevo campo de investigación cuyos resultados son ampliamente requeridos por la industria. El Departamento de Ingeniería Química y Ambiental cuenta ahora con

nuevos dispositivos que pueden emplearse en este campo de investigación. Cualquier proyecto de diseño de separación de algún sistema de interés debe involucrar en la primera etapa la determinación de esta información experimental que sustente el análisis conceptual y el diseño en detalle. De esta forma, este campo de estudio puede ser enlazado en los proyectos de investigación y convertirse en una fuente de conocimiento.