



# **CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA OPERACION**

## **DE DESTILACION DISCONTINUA MEDIANTE**

### **SIMULACION**

T 01150  
1400354341

BIBLIOTECA DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA  
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Memoria de Tesis Doctoral

presentada por

**Anna Bonsfills Pedrós**

para optar al grado de Doctora en Ciencias (Químicas)

Barcelona, Septiembre de 2001

Director de la Tesis: Dr. Lluís Puigjaner Corbella

Departament d'Enginyeria Química

Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials de Barcelona

Universitat Politècnica de Catalunya

### 5.1.6. SIMULACIONES CON VOLATILIDAD RELATIVA VARIABLE

Algunas de las simulaciones realizadas con volatilidad relativa constante, se presentan ahora con volatilidad relativa variable. En las simulaciones N° 5 y N° 6, se trabaja con un tiempo a reflujo total de 75 min y con dos razones de reflujo, una baja ( $Re=1$ ) y otra alta ( $Re=2.5$ ). En las simulaciones N° 7 y N° 8, el tiempo a reflujo total es de 35 min y también se trabaja a una razón de reflujo pequeña ( $Re= 1.5$ ) y a otra superior ( $Re=3$ ).

En las distintas figuras los perfiles con  $\alpha$  variable se comparan con los de  $\alpha$  constante.

#### • Simulación N°5

$x_{\text{metanol inicial}} = 0.2$  ;  $x_{\text{agua inicial}} = 0.8$  ;  $\ln \alpha_{12} = 1.90-1.12x_1$  ; **Tiempo a reflujo total = 75 min**

$Re = 1.0$  ;  $D = 0.23$  moles / min ; TFIN = 14 h 35 min (875 min)

El perfil de concentraciones se indica en la figura siguiente, donde puede observarse que los dos perfiles son bastante comparables, pero no idénticos.

Simulación N° 5a-1a

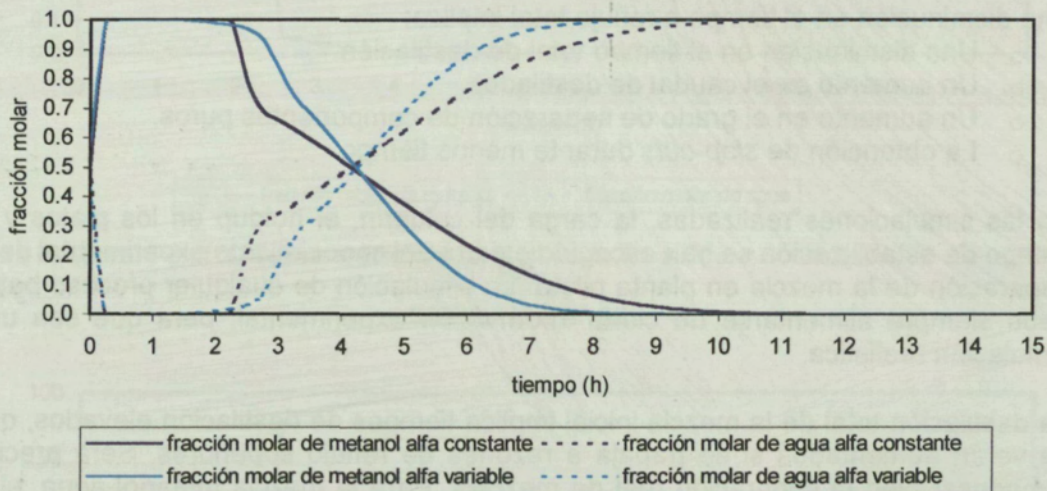


Figura 5.1.6.1. Comparación entre los perfiles de concentración en el **destilado** con  $\alpha$  constante y  $\alpha$  variable.  $Re = 1$ .

El mismo comportamiento presentado en el perfil de concentraciones en el destilado, puede observarse al comparar los perfiles de temperatura, que se indican en la figura 5.1.6.2. Los distintos perfiles estudiados para platos intermedios de la columna, presentan un comportamiento similar al destilado.

Así, a razones de reflujo pequeñas se observa un ligero desplazamiento entre el modelo de  $\alpha$  constante y el de  $\alpha$  variable.

## Simulación N° 5b-1b

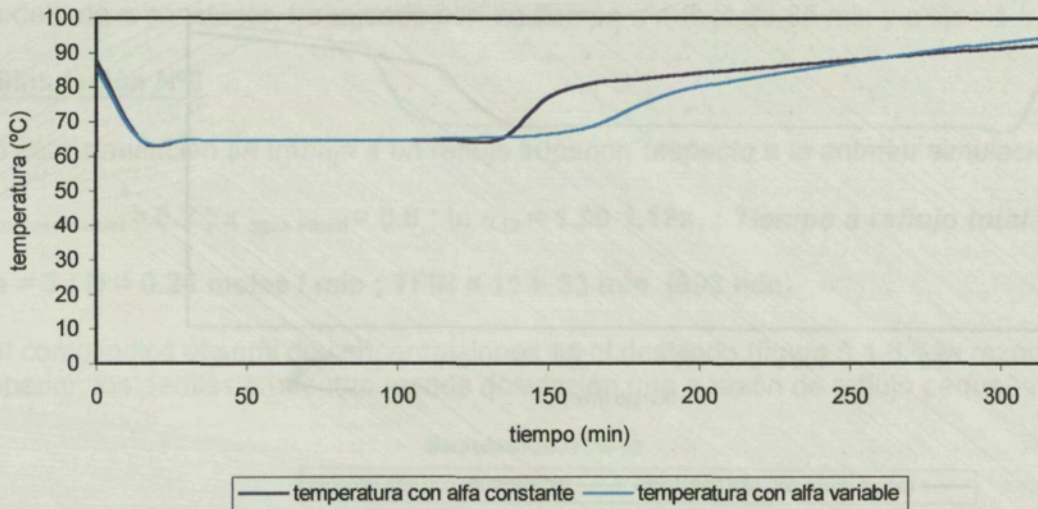


Figura 5.1.6.2. Comparación entre los perfiles de temperatura en el **destilado** con  $\alpha$  constante y  $\alpha$  variable.  $Re = 1$ .

## • Simulación N°6

En esta simulación se trabaja a una razón de reflujo superior, con el fin de conocer la diferencia de comportamiento de ambos modelos.

$x_{\text{metanol inicial}} = 0.2$  ;  $x_{\text{agua inicial}} = 0.8$  ;  $\ln \alpha_{12} = 1.90 - 1.12x_1$  ; **Tiempo a reflujo total = 75 min**

**$Re = 2.5$  ;  $D = 0.16$  moles / min ; TFIN = 20 h 25 min (1225 min)**

En la figura 5.1.6.3. se indica el perfil de concentraciones en el destilado y en la figura 5.1.6.4. el perfil de temperaturas en el destilado.

## Simulación N° 6a-2a

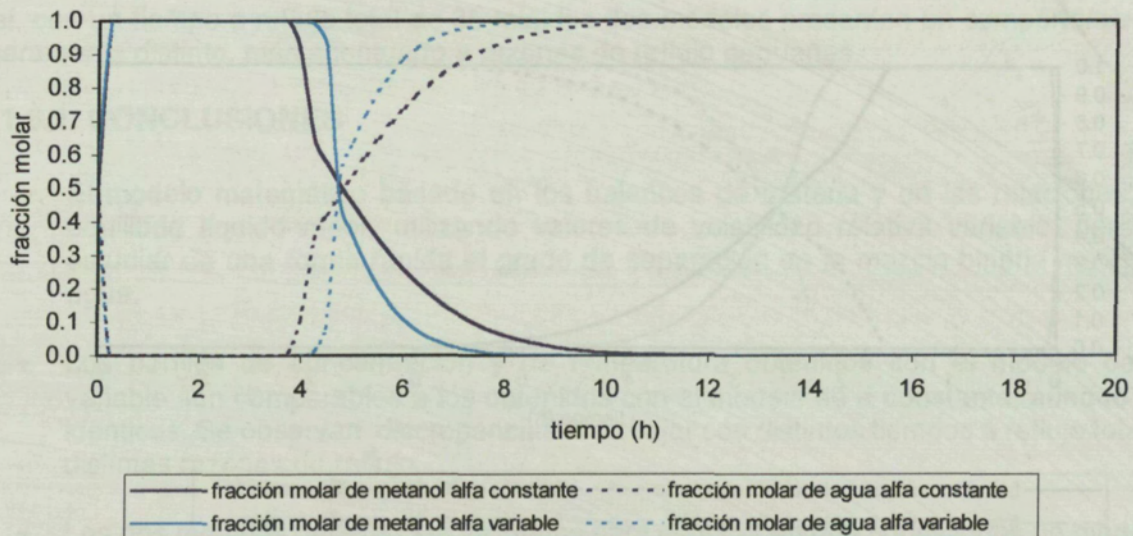


Figura 5.1.6.3. Comparación entre los perfiles de concentración en el **destilado** con  $\alpha$  constante y  $\alpha$  variable.  $Re = 2.5$ .

## Simulación N° 6b-2b

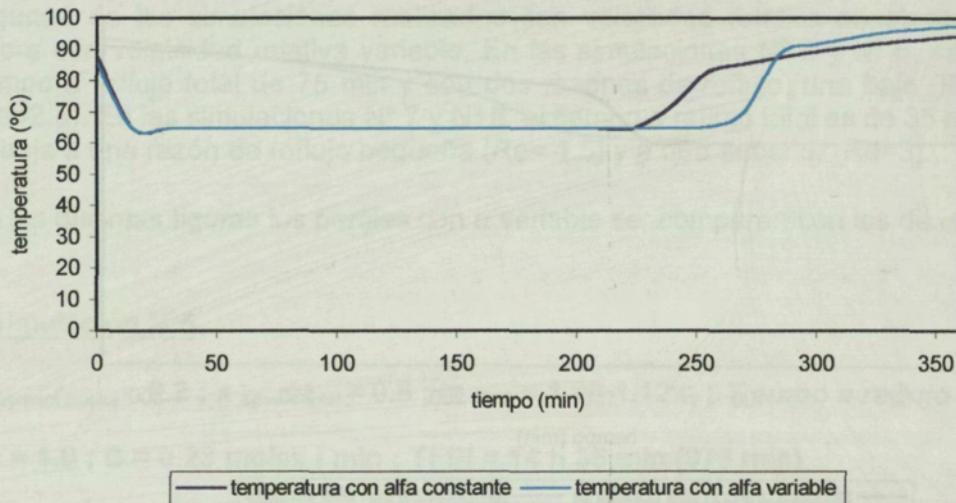


Figura 5.1.6.4. Comparación entre los perfiles de temperatura en el **destilado** con  $\alpha$  constante y  $\alpha$  variable.  $Re = 2.5$ .

Trabajando a una razón de reflujo superior ( $Re=2.5$ ) también se observa una ligera variación entre los perfiles respectivos. El perfil de concentraciones en el destilado obtenido con  $\alpha$  variable indica que se podría obtener un poco más de metanol puro que con el modelo de  $\alpha$  constante.

Así, para un tiempo a reflujo total de 75 min, tanto a razones de reflujo pequeñas como más elevadas, los perfiles simulados con el modelo de  $\alpha$  constante y con el modelo de  $\alpha$  variable no coinciden completamente.

• **Simulación N°7**

$x_{\text{metanol inicial}} = 0.2$  ;  $x_{\text{agua inicial}} = 0.8$  ;  $\ln \alpha_{12} = 1.90 - 1.12x_1$  ; **Tiempo a reflujo total = 35 min**

$Re = 1.5$  ;  $D = 0.38$  moles / min ;  $TFIN = 8$  h 40 min (520 min)

## Simulación N° 7-3a

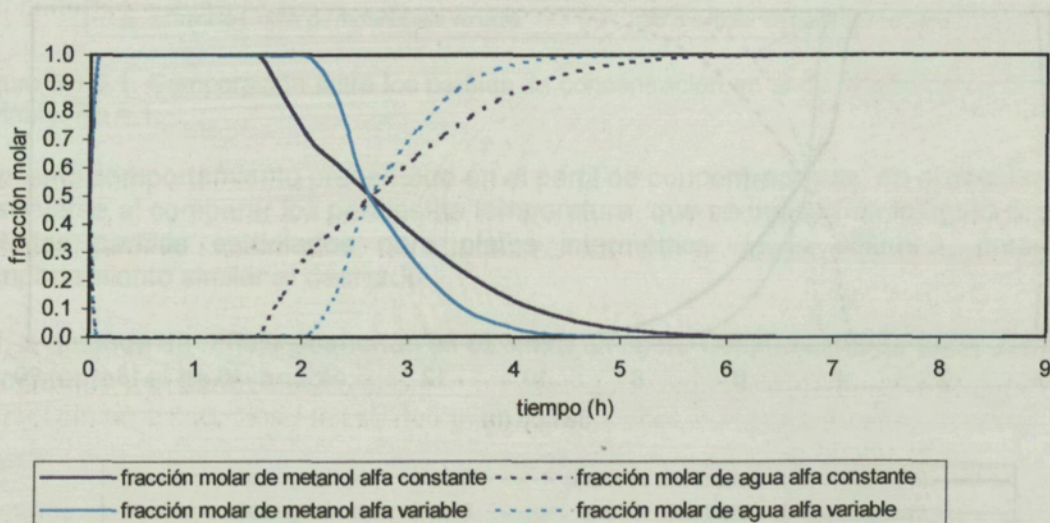


Figura 5.1.6.5. Comparación entre los perfiles de concentración en el **destilado** con  $\alpha$  constante y  $\alpha$  variable.  $Re = 1.5$ .

En la figura 5.1.6.5. se puede observar cómo los dos perfiles presentan una ligera variación. Con el modelo de  $\alpha$  variable se podría obtener más cantidad de metanol puro que con el modelo de  $\alpha$  constante, trabajando con un tiempo a reflujo de 35 min y a  $Re = 1.5$ .

### • Simulación N°8

En esta simulación se trabaja a un reflujo superior, respecto a la anterior simulación.

$x_{\text{metanol inicial}} = 0.2$  ;  $x_{\text{agua inicial}} = 0.8$  ;  $\ln \alpha_{12} = 1.90 - 1.12x_1$  ; **Tiempo a reflujo total = 35 min**

**$Re = 3$  ;  $D = 0.28$  moles / min ; TFIN = 11 h 33 min (693 min)**

Tal como indica el perfil de concentraciones en el destilado (figura 5.1.6.6.) a razón de reflujo superior, los perfiles presentan menos desviación que a razón de reflujo pequeña.

Simulación N° 8-4a

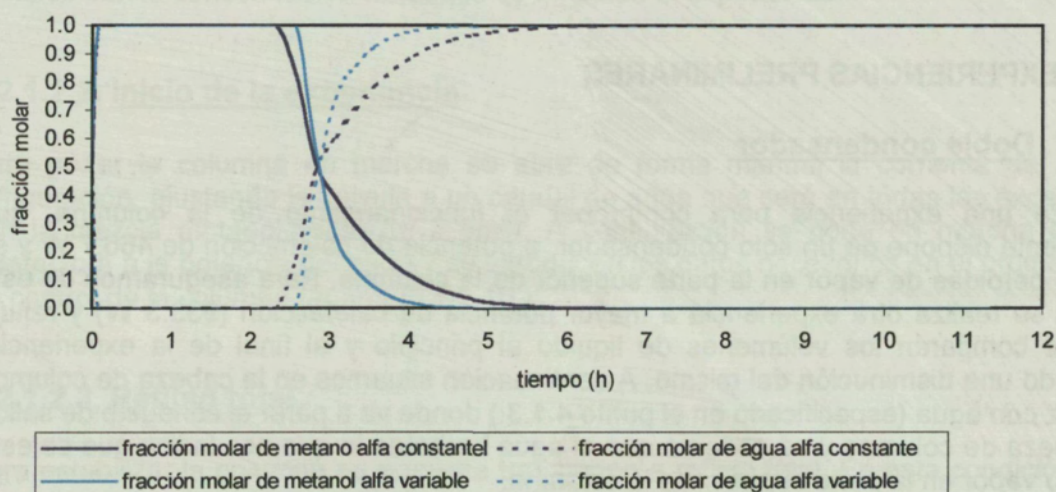


Figura 5.1.6.6. Comparación entre los perfiles de concentración en el **destilado** con  $\alpha$  constante y  $\alpha$  variable.  $Re = 3$ .

Así, con un tiempo a reflujo total de 35 min, los dos modelos presentan un comportamiento ligeramente distinto, más acentuado a razones de reflujo pequeñas.

#### 5.1.6.1. CONCLUSIONES

- El modelo matemático basado en los balances de materia y en las relaciones de equilibrio líquido-vapor, utilizando valores de volatilidad relativa variable, permite estudiar de una forma rápida el grado de separación de la mezcla binaria metanol-agua.
- Los perfiles de concentración y de temperatura obtenidos con el modelo de  $\alpha$  variable son comparables a los obtenidos con el modelo de  $\alpha$  constante, aunque no idénticos. Se observan discrepancias al trabajar con distintos tiempos a reflujo total y distintas razones de reflujo.
- Los dos modelos deberán ser validados para conocer en que condiciones un modelo es mejor que otro. En apartados posteriores se realizarán las validaciones con el simulador comercial Pro/II y experimentalmente con la planta piloto.

## 5.2. SEPARACION DE LA MEZCLA EN PLANTA PILOTO

La planta piloto con la que trabajamos ha sido diseñada y construida en el desarrollo de esta Tesis y la mezcla metanol-agua es la primera mezcla realizada experimentalmente en esta planta.

### 5.2.1. PUESTA EN MARCHA DE LA COLUMNA

La puesta en marcha de la columna consta de dos partes. En una primera parte se realizan una serie de experiencias preliminares para comprobar el funcionamiento de la columna y poder detectar posibles anomalías y solucionarlas. En una segunda parte, una vez ya asegurado el buen funcionamiento de la columna, se detalla el procedimiento experimental a seguir en cada experimento.

#### 5.2.1.1. EXPERIENCIAS PRELIMINARES

##### 5.2.1.1.1. Doble condensador

Se realiza una experiencia para comprobar el funcionamiento de la columna, que originalmente dispone de un solo condensador, a potencia de calefacción de 466.7 W y se observan pérdidas de vapor en la parte superior de la columna. Para asegurarnos de esta anomalía se realiza otra experiencia a mayor potencia de calefacción (933.3 W) y reflujo total y se comparan los volúmenes de líquido al principio y al final de la experiencia, observando una disminución del mismo. A continuación situamos en la cabeza de columna un matraz con agua (especificado en el punto 4.1.3.) donde va a parar el conducto de salida de la cabeza de columna y se observa que el agua borbotea lo que nos indica que se está perdiendo vapor en la parte superior de la columna.

Para solucionar este problema se sitúa otro condensador en la cabeza de columna, con el fin de aumentar el área de refrigeración y así evitar pérdidas de vapor. El matraz utilizado previamente se deja instalado como medida de control del vapor. De esta forma la columna tendrá dos condensadores en las experiencias a realizar, tal como se indica en las figuras 4.1.1. y 4.1.2.

##### 5.2.1.1.2. Razón de reflujo real

Tal como se ha realizado el programa, la razón de reflujo utilizada en el mismo,  $r$ , está relacionada con la razón de reflujo real,  $Re$ , por la expresión:

$$r = 1/(Re + 1)$$

donde  $r$  es la razón de reflujo que debe entrarse en el ordenador en tanto por uno, y  $Re$  la razón real de reflujo. Así se obtiene la siguiente tabla:

Tabla 5.2.1.1.2.1. Razón de reflujo real.

$r$	0.00	0.25	0.34	0.50	0.75	1.00
$Re$	$\infty$	3.00	2.00	1.00	0.33	0.00

### **5.2.1.1.3. Determinación del tiempo a reflujo total**

Para determinar el tiempo a reflujo total se realizan dos experiencias preliminares, una para cada potencia de calefacción (466.7 W y 933.3 W). Cuando el vapor llega al plato más próximo al destilado (plato 1) se mantiene la columna a reflujo total hasta estabilizar la temperatura y la concentración en cada plato de la columna.

## **5.2.1.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **5.2.1.2.1. Carga del calderín**

En las experiencias a realizar utilizaremos siempre la misma carga de líquido en el calderín, a fin de poder comparar resultados. En todos los casos se trabajará con 4 litros de mezcla metanol-agua al 20% en volumen de metanol. La muestra que se introduce en el calderín se analiza por cromatografía de gases para conocer con exactitud su concentración y si ésta coincide con la concentración requerida se empieza la experiencia.

### **5.2.1.2.2. Inicio de la experiencia**

Para poner la columna en marcha se abre de forma manual la corriente de agua de refrigeración, ajustando la válvula a un caudal de agua que será en todas las experiencias, con la mezcla metanol-agua, de 2 l/min. A continuación se pone en marcha la manta calefactora a la potencia deseada y se introducen los datos necesarios en el programa *spip* de control de la columna (apartado 4.1.10.)

### **5.2.1.2.3. Reflujo total**

Para estabilizar la columna se empieza trabajando a reflujo total. En esta condición, en un plato determinado, la composición va aumentando hasta llegar a un máximo donde se estabiliza. Lo mismo ocurre con la temperatura.

Según la potencia de calefacción la columna tardará más o menos tiempo en estabilizarse. Si la experiencia se realiza a potencia de calefacción 1 (466.7 W), el tiempo de estabilización es de 1 hora y cuarto. Si la experiencia se realiza a potencia de calefacción 2 (933.3 W), el tiempo de estabilización es de 35 minutos.

Durante el tiempo que se mantiene la columna a reflujo total, se extraen muestras en 4 puntos de la columna lo que nos permitirá conocer los perfiles de concentración en las diferentes zonas. Cuando las concentraciones en un mismo plato se mantienen, la columna se ha estabilizado.

Las muestras se extraen con jeringas de 1 ml, ya que los puntos de toma de muestras de la columna poseen un orificio cubierto con junta de silicona donde se hace la punción con la jeringa. Cada muestra se pone en un recipiente de 2 ml que se guarda en el congelador para su posterior análisis.

Mientras se mantiene la columna a reflujo total se obtienen los datos necesarios para conocer los perfiles de temperatura y concentración que corresponden a esta etapa.

#### 5.2.1.2.4. Reflujo determinado

Cuando la columna se ha estabilizado a reflujo total, se empieza a trabajar con una razón de reflujo concreta. Para ello no es preciso interrumpir la experiencia iniciada a reflujo total, basta con abrir la llave de tres vías que conecta la cámara divisora de reflujo con el receptor de destilado que previamente se habrá tarado y ir a la opción *Consignas* del programa para introducir la razón de reflujo de trabajo que nos interese.

La toma de muestras de la columna se realiza de la misma forma que durante el tiempo a reflujo total aunque en este caso se toman muestras cada 15 minutos.

Para acabar la experiencia es preciso ir a la opción *Fin* del menú del programa. El siguiente paso es cerrar la calefacción de la columna y pasada una media hora cerrar el agua de refrigeración.

La experiencia a un reflujo determinado nos permite obtener perfiles de concentración y temperatura y también la evolución del peso y caudal de destilado obtenido.

### 5.2.2. CONDICIONES DE OPERACIÓN

En las experiencias realizadas hay una serie de condiciones que son comunes y constantes en todas las experiencias y otras que son variables para cada experiencia.

#### 5.2.2.1. CONDICIONES GLOBALES

Llamaremos condiciones globales las que no cambian en ninguna experiencia y son comunes a todas ellas.

- |                                      |                           |
|--------------------------------------|---------------------------|
| • Carga inicial en el calderín       | 4 litros                  |
| • Composición inicial en el calderín | 20% en volumen de metanol |
| • Caudal agua de refrigeración       | 2 l/min                   |
| • Presión de trabajo                 | 1000 mb                   |

#### 5.2.2.2. CONDICIONES VARIABLES

Son las condiciones que diferencian una experiencia de otra. Al tener dos potencias de calefacción podremos realizar experiencias con distintos valores de razón de reflujo y a distintas potencias de calefacción. Las experiencias realizadas son:

- |   |                      |
|---|----------------------|
| • Potencia de calefacción 1 (466.7 W) ..... | Razón de reflujo 1   |
|   | Razón de reflujo 1.5 |
|   | Razón de reflujo 2   |
|   | Razón de reflujo 2.5 |
|   | Razón de reflujo 3   |
| • Potencia de calefacción 2 (933.3 W) ..... | Razón de reflujo 1   |
|   | Razón de reflujo 1.5 |
|   | Razón de reflujo 2   |
|   | Razón de reflujo 2.5 |
|   | Razón de reflujo 3   |



### 5.2.3. ANALISIS DE LAS MUESTRAS

Para analizar la concentración de agua y metanol de las muestras obtenidas utilizaremos dos métodos. La cromatografía de gases para las muestras con un contenido de metanol entre el 0% y el 50% en volumen y la valoración Karl-Fisher para muestras con un contenido de agua superior al 50% en volumen.

#### 5.2.3.1. CROMATOGRAFIA DE GASES

El análisis por cromatografía de gases se utilizará para identificar muestras con un contenido en metanol inferior al 50% en volumen. El motivo es que para poder analizar mezclas de metanol-agua se debe hacer una calibración a partir de varios patrones y realizar una curva de calibrado que mediante regresión nos permita interpolar el área de un pico y poder conocer la concentración de la muestra problema. Al realizar en nuestro caso la curva de calibrado en el intervalo de concentraciones del 0% al 100% se observa una buena linealidad para valores pequeños de concentración de metanol pero no para valores elevados, tal como se indica en la figura 5.2.3.1.1.

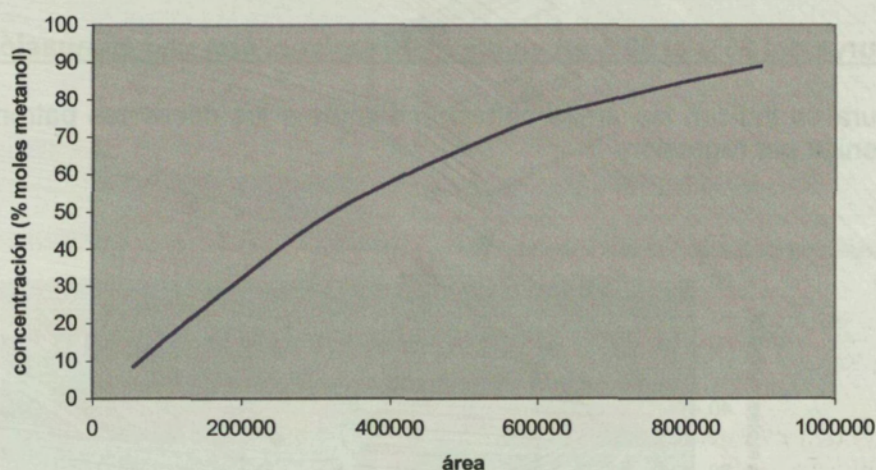


Figura 5.2.3.1.1. Curva de calibrado para concentraciones entre el 0% y el 100% en moles de metanol.

Así, y con el fin de realizar el mínimo error posible, utilizaremos dos curvas de calibrado, una del 0% al 25% de metanol y otra del 25% al 50% de metanol. Las curvas obtenidas son las siguientes:

#### 1. Curva del 0% al 25% en volumen de metanol con una atenuación de 32.

En la figura se indican las áreas correspondientes a los diferentes patrones así como la recta obtenida por regresión.

El cromatograma para los patrones ha sido obtenido a una velocidad de 1 cm/min, un tiempo máximo de análisis de 2.5 minutos y una atenuación de 32.

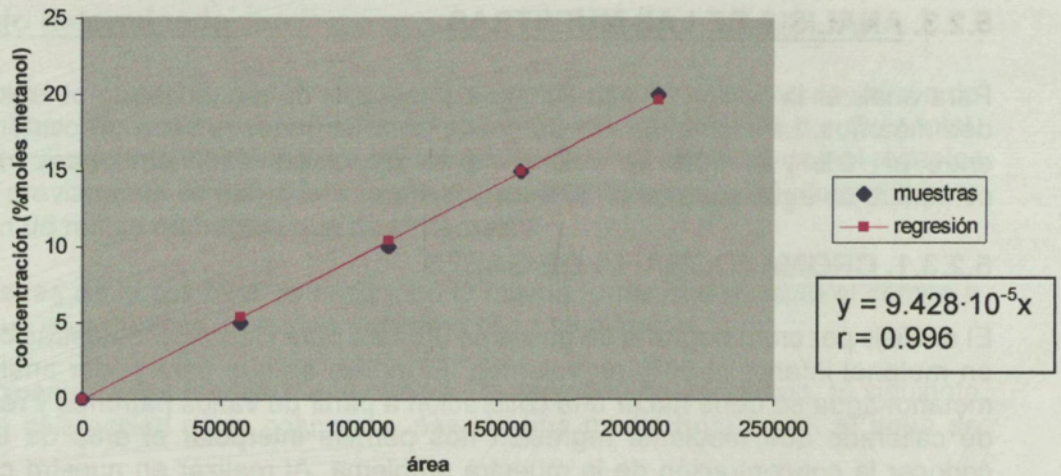


Figura 5.2.3.1.2. Curva de calibrado para concentraciones entre el 0% y el 25% en moles de metanol.

## 2. Curva del 25% al 50% en volumen de metanol con una atenuación de 64.

En la figura se indican las áreas correspondientes a los diferentes patrones así como la recta obtenida por regresión.

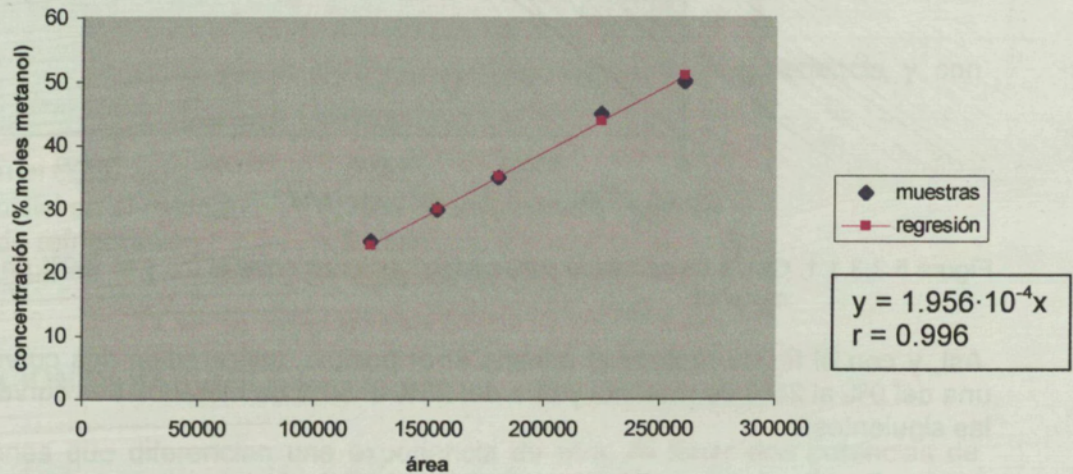


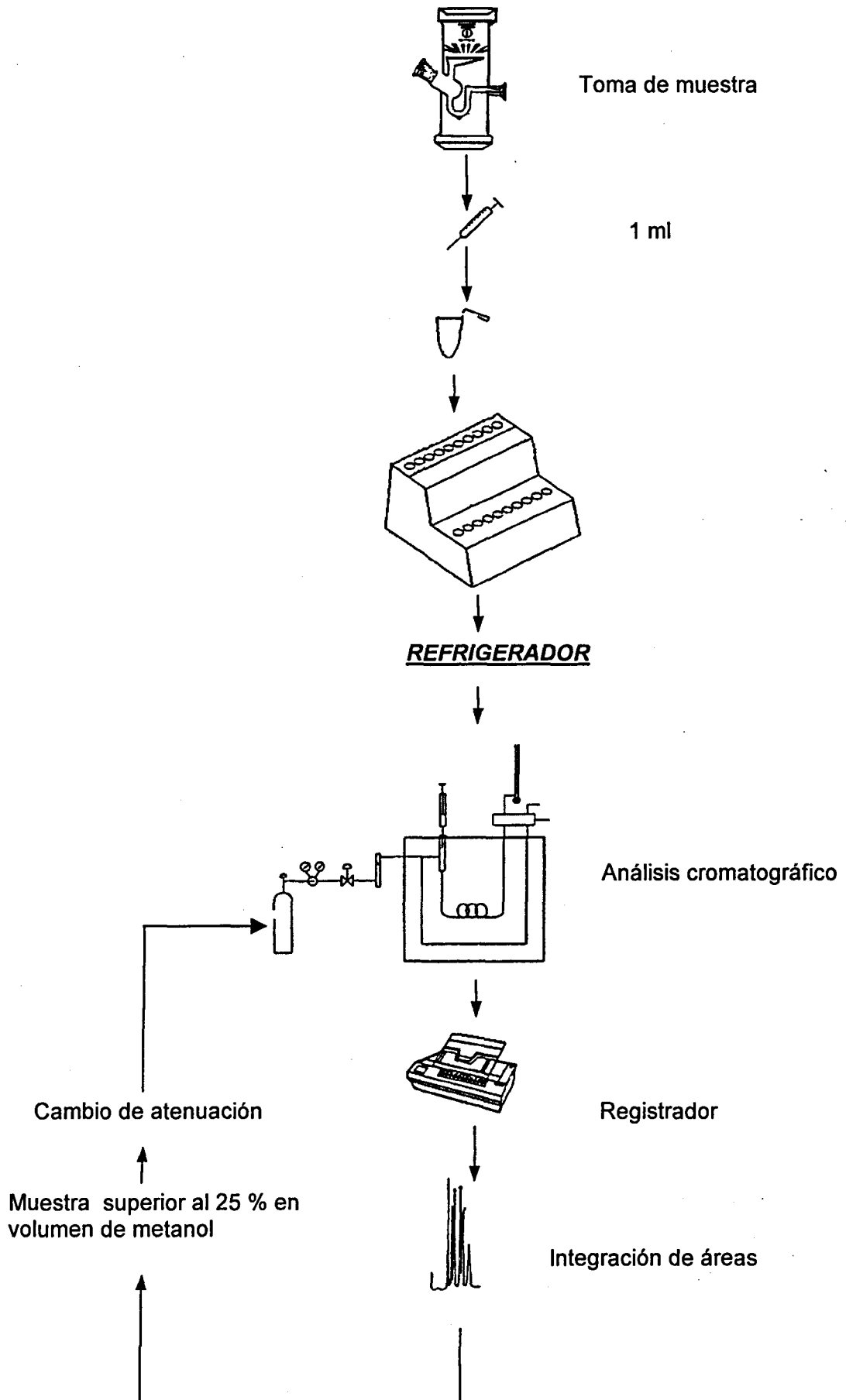
Figura 5.2.3.1.3. Curva de calibrado para concentraciones entre el 25% y el 50% en moles de metanol.

El cromatograma para los patrones ha sido obtenido a una velocidad de 1 cm/min, un tiempo máximo de análisis de 2.5 minutos y una atenuación de 64.

La columna cromatográfica utilizada para todas las mezclas metanol-agua es *Carbowax 20 M* con una presión de gas portador nitrógeno de 1 psi.

En el siguiente apartado se indica un esquema de los pasos a seguir en el análisis por cromatografía de gases.

5.2.3.1.1. Ficha de trabajo



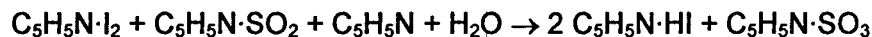
### 5.2.3.2. METODO DE KARL-FISHER

En este apartado se comenta el fundamento del método de Karl-Fisher así como el procedimiento a seguir. Ya que es una metodología que sólo va a utilizarse para las mezclas metanol-agua con un contenido en agua superior al 50%, y no es una metodología general del trabajo se indica en este apartado.

El método de Karl-Fisher es una volumetría redox que sirve para analizar el contenido de agua de una muestra. Es aplicable no sólo a la determinación de agua en sistemas orgánicos e inorgánicos, sino también a muchas determinaciones indirectas basadas en reacciones cuantitativas que consumen o producen agua.

El método Karl-Fisher consiste en la valoración de la muestra en metanol anhidro con un reactivo compuesto por yodo, dióxido de azufre y piridina en metanol. El punto final de la valoración corresponde a la aparición del primer exceso de yodo, que se detecta visualmente o por medios electroanalíticos.

El yodo y el dióxido de azufre se hallan presentes en forma de compuestos de adición con la piridina. Se ha demostrado que el transcurso de la reacción implica dos pasos distintos. El primer paso es el de reacción entre el yodo y el dióxido de azufre en presencia de piridina y agua para formar una sal del ácido piridin-N-sulfónico. La piridina actúa como base formando yoduro de piridinio:

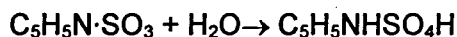


Este primer paso comprende la reducción del yodo y la oxidación del dióxido de azufre, actuando el agua como una fuente de ion óxido. En ausencia de metanol, la sal de piridina, *trióxido de azufre-piridina*, puede ser aislada como un producto estable.

En el segundo paso de la reacción interviene el metanol, formándose sulfato de metil piridinio:



El metanol juega un papel importante; sin él, en el segundo paso participaría el agua en lugar del metanol, con la formación de sulfato de hidrógeno y piridinio:



Esta reacción no es específica, ya que cualquier compuesto con hidrógeno activo puede reemplazar al metanol. En la práctica las valoraciones siempre se llevan a cabo en presencia de un exceso de metanol. En estas condiciones, la reacción global implica 1 mol de yodo por 1 mol de agua, de modo que la reacción global simplificada puede escribirse:



En este trabajo, el método de Karl-Fisher se utilizará para determinar el contenido de agua en mezclas metanol-agua que contengan del 50% al 100% en moles de metanol. El aparato utilizado es de Crison, modelo MicroKF 2026 y permite valorar de forma automática el contenido de agua y procesa el valor del punto final de la valoración para darlo en las unidades requeridas por el usuario: ml de reactivo KF gastados, mg de agua, o ppm de agua en la muestra problema. Los reactivos utilizados son:

- **Reactivo Karl Fischer:** es un reactivo standard que contiene yodo, dióxido de azufre y una amina adecuada (por ejemplo, piridina). Está ajustado a una cantidad de agua de  $5.00 \pm 0.02$  mg  $H_2O/ml$  reactivo.
- **Disolvente:** se utiliza como medio de trabajo y contiene dióxido de azufre y una amina (por ejemplo piridina), disueltos en metanol. Esta solución está predeshidratada y contiene como máximo 0.005% de agua.
- **Ajuste del factor:** El factor del reactivo KF debe ajustarse regularmente. Para ello pueden usarse sustancias como tartrato sódico dihidratado, metanol acuoso o standard no higroscópico, libre de metanol. En este trabajo se ha utilizado standard con  $5.00 \pm 0.02$  mg  $H_2O/ml$ .

En la figura 5.2.3.2.1. se indica un esquema de un aparato de Karl Fischer. Mediante los reactivos anteriores el método operatorio es:

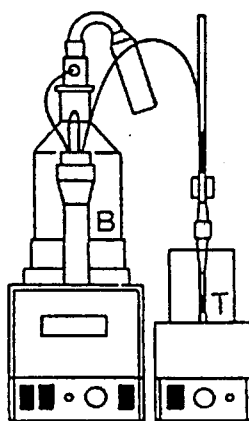


Figura 5.2.3.2.1. Aparato Karl Fisher.

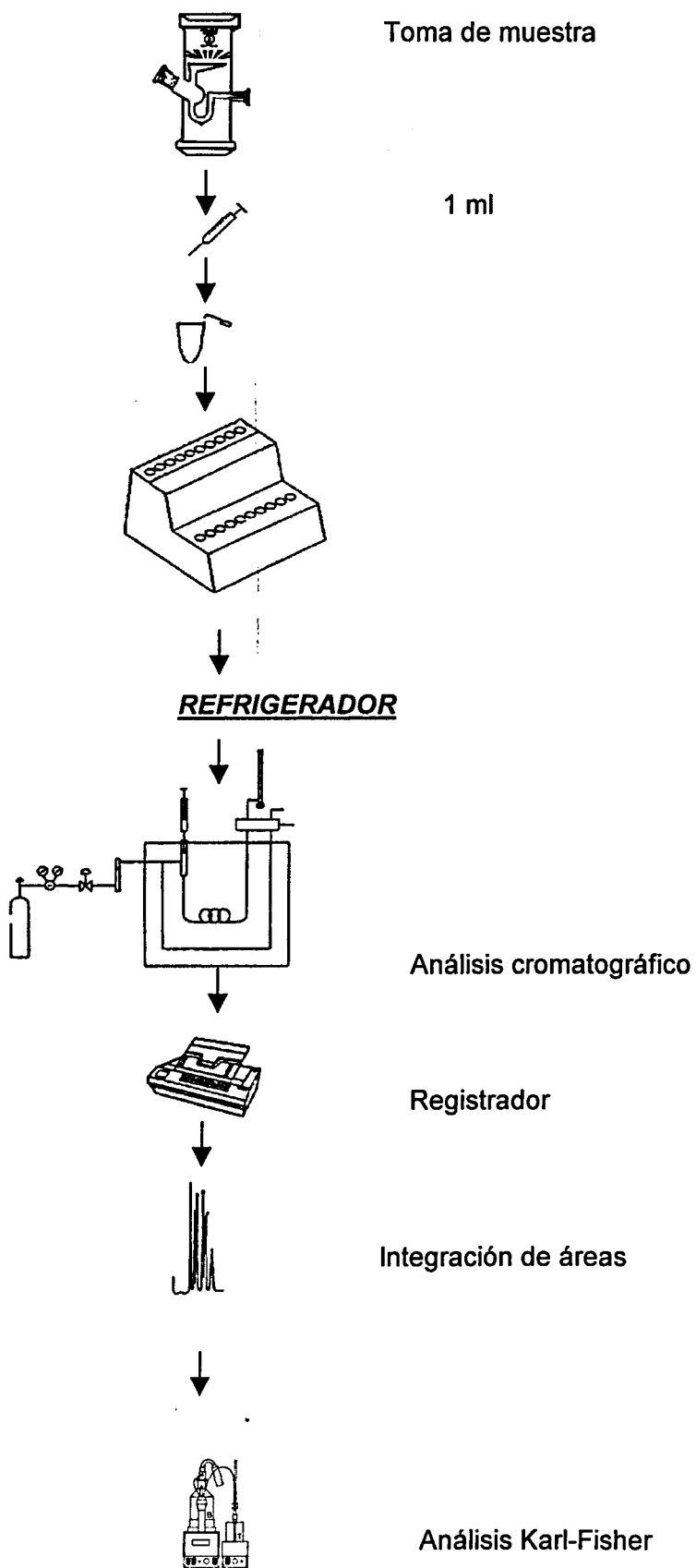
1. El reactivo de KF se introduce en la bureta B.
2. En el vaso de valoración T, previamente seco, se colocan unos 20 ml de disolvente.
3. Se deshidrata el disolvente mediante una valoración de éste con el reactivo KF.
4. Se añaden 5 ml de standard en el vaso T, para determinar el factor del reactivo KF.
5. Se coloca la muestra a analizar en el vaso T y se valora con el reactivo KF. La cantidad de muestra introducida es de 0.5 ml. Es conveniente ajustar el pH entre 4 y 7 para que la reacción transcurra bien.

Los resultados de la valoración KF se han obtenido en mg  $H_2O$ . El % en moles de  $H_2O$  y  $CH_3OH$  viene indicado por:

$$\% \text{ moles } H_2O = \left( \frac{[\text{mg } H_2O (1 \text{ g } H_2O/1000 \text{ mg } H_2O)] (1 \text{ ml } H_2O/1 \text{ g } H_2O)}{[\text{ml muestra problema}]} \right) 100$$

$$\% \text{ moles } CH_3OH = 100 - \% \text{ moles } H_2O$$

Así, mediante el análisis de las muestras analizadas por Karl Fischer y las analizadas por cromatografía de gases se podrán obtener los perfiles de concentración en las distintas condiciones de operación de la columna.

**5.2.3.2.1. Ficha de trabajo**

#### 5.2.4. ELABORACION DE LOS DATOS

Los datos para elaborar los perfiles de concentración se obtienen off-line mediante las distintas técnicas analíticas y no necesitan ningún tratamiento posterior.

Los datos para elaborar los perfiles de temperatura que se obtienen a partir del programa *spip* de control de la columna deben tratarse antes de poderlos utilizar para graficar los perfiles de temperatura, tal como se indica en el apartado 4.1.10.

Los datos para elaborar los perfiles de caudal molar de destilado se obtienen a partir del peso de destilado y de la concentración en % en moles de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) en el destilado. El caudal de destilado que se obtiene en mol/min es:

$$\text{Caudal de destilado} = (\Delta \text{ moles destilado} / \Delta \text{ tiempo})$$

Los moles de destilado se obtienen:

$$\text{Moles destilado} = \text{peso de destilado} / \text{masa molecular del destilado}$$

La masa molecular del destilado se obtiene a partir de la concentración del destilado:

$$\text{MM destilado} = [(c \text{ moles } \text{CH}_3\text{OH} / 100 \text{ moles totales}) \cdot (32 \text{ g } \text{CH}_3\text{OH} / 1 \text{ mol } \text{CH}_3\text{OH})] + [(1 - c \text{ moles } \text{CH}_3\text{OH} / 100 \text{ moles totales}) \cdot (18 \text{ g } \text{H}_2\text{O} / 1 \text{ mol } \text{H}_2\text{O})]$$

Operando:

$$\text{MM destilado} = ((14/100)) \cdot c + 18$$

Donde  $c$  es la concentración en % en moles de  $\text{CH}_3\text{OH}$  en el destilado.

Así, una vez conocida la concentración del destilado en % en moles y el peso de destilado, ya podremos calcular el caudal molar de destilado y graficar su perfil. Para graficar este perfil es preciso conocer el perfil de concentraciones previamente.

### **5.2.5. RESULTADOS EXPERIMENTALES A POTENCIA DE CALEFACCION 1**

Se ha estudiado en la planta piloto la separación de la mezcla metanol-agua trabajando a distintos reflujos constantes (1,1.5,2,2.5 y 3) y utilizando primero una calefacción en el calderín de 466.7 W, que la llamaremos potencia 1. Las mezclas de trabajo tendrán el 20% en moles de metanol y en cada experiencia se utilizará un volumen de 4 litros. La columna trabajará a presión atmosférica. Cada experiencia se ha realizado por duplicado para poder contrastar mejor los resultados. En los casos en que la dispersión de los resultados ha sido apreciable se ha realizado una tercera experiencia.

En este apartado se presentan los resultados experimentales a la potencia de calefacción 1. Estos resultados incluyen:

- Perfil de temperaturas en el calderín y en los platos 15, 10, 5 y 1. Estos gráficos se realizan con los datos que proporciona el fichero de control de la columna. En los perfiles presentados se han tomado datos de temperatura cada minuto.
- Perfil de concentraciones en los platos 15, 10, 5 y 1. Los datos de concentraciones para realizar los gráficos se han obtenido por cromatografía de gases y análisis por Karl-Fisher. Al principio de las experiencias se toman muestras en los diferentes puntos de la columna cada 5 minutos y después cada 15 minutos.
- Perfil de caudal molar de destilado.

#### **• Método operativo**

1. Introducimos en el calderín 4 litros de mezcla.
2. Abrimos la válvula del agua de refrigeración y estabilizamos su caudal a 2 l/min.
3. Ponemos en marcha la manta calefactora a potencia 1(466.7 W).
4. Iniciamos un nuevo fichero en el programa de la columna.
5. Esperamos un tiempo hasta que el vapor llega al primer plato y la columna se estabiliza.
6. Abrimos las llaves de reflujo.
7. Ponemos el reflujo de trabajo (1, 1.5, ...)
8. Sacamos muestras de la columna cada cierto tiempo y tomamos los pesos de destilado hasta el final de la experiencia.
9. Cerramos el programa, las válvulas y la manta calefactora.

#### **• Tiempo de las experiencias**

En cada experiencia es preciso tener en cuenta dos fases distintas. Cada una de las fases dura un cierto tiempo y la suma del tiempo de cada fase será el tiempo total de la experiencia. La primera fase se realiza a reflujo total y la segunda a un reflujo determinado.

1.- *Tiempo fase 1* : tiempo de estabilización de la columna.

Esta fase a reflujo total empieza cuando ponemos la manta calefactora en marcha. Mediante la pantalla del ordenador seguimos la evolución de las temperaturas en cada punto de la columna donde tenemos instalada una sonda. En cada punto la temperatura va aumentando hasta llegar un momento en que se estabiliza. Cuando en cada punto la temperatura permanece constante se da por finalizada la fase 1.

Las experiencias previas realizadas en la columna indican que trabajando a potencia de calefacción 1, transcurridos 75 minutos desde el inicio de la experiencia, la columna se ha estabilizado.



El tiempo de esta primera fase depende de la potencia de calefacción y de la composición de la mezcla. Este tiempo será constante para todas las experiencias realizadas a potencia de calefacción 1.

2.- *Tiempo fase 2* : tiempo de destilación.

Esta fase empieza cuando ponemos un reflujo determinado en la columna y acaba cuando termina la destilación. El tiempo de esta fase es variable pues depende de la razón de reflujo empleada en cada experiencia y ésta es distinta en cada una de ellas.

3.- *Tiempo total de destilación* : es la suma del tiempo de cada una de las fases de la experiencia.

$$\text{Tiempo total experiencia} = \text{tiempo fase 1} + \text{tiempo fase 2}$$

### 5.2.5.1. EXPERIENCIA 1: RAZON DE REFLUJO 1

Es la primera experiencia realizada en la columna.

Tiempo fase 1: 75 min

Tiempo fase 2: 240 min

$$\text{Tiempo total Experiencia Reflujo 1: } 315 \text{ min} = 5 \text{ h y } 15 \text{ min}$$

#### 5.2.5.1.1. Perfiles de temperatura

En la figura 5.2.5.1.1. se indica el perfil de temperaturas en el calderín y en los platos de la columna. Se pueden distinguir las dos fases:

- . Fase 1 de estabilización (0-75 minutos)
- . Fase 2 de obtención de destilado (75 min – 315 min)

Experiencia N°1

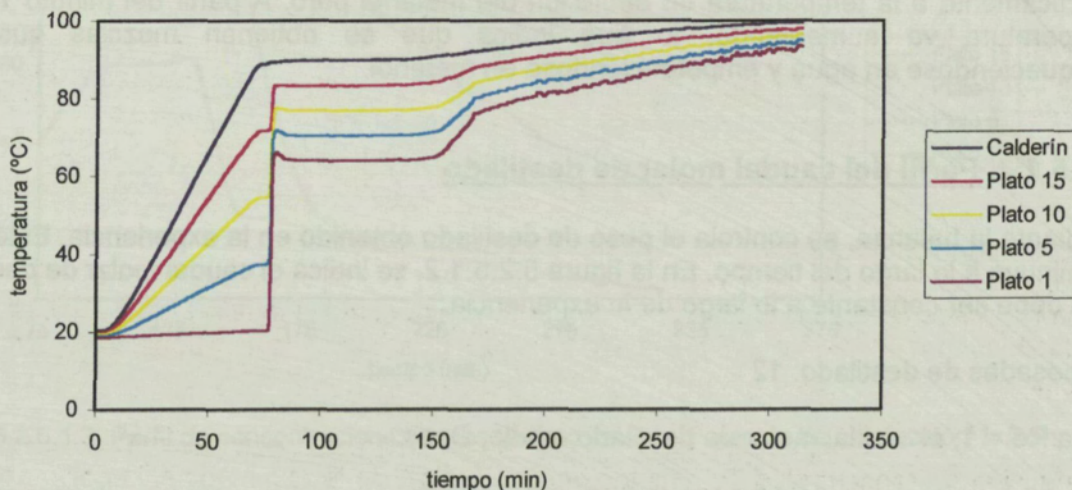


Figura 5.2.5.1.1. Perfil de temperatura en cada plato. Potencia de calefacción 1, Re = 1.

### Fase 1 de estabilización

Trabajando a una potencia de calefacción de 1, el vapor tarda en llegar al primer plato aproximadamente una hora y cuarto; para este plato, en la figura se observa una línea horizontal a 20°C de temperatura que sube rápidamente al final de esta fase, sobre el minuto 75.

Comparando en esta fase los perfiles de temperatura en los distintos platos se observa que la temperatura en el calderín sube gradualmente de 20°C a 90°C, correspondiendo esta última a la temperatura de ebullición de la mezcla al 20% en moles de metanol. En el plato 15 sube gradualmente de 20°C hasta 70°C y luego sube drásticamente hasta 80°C. Lo mismo ocurre con los platos restantes pero cada vez la subida de temperatura es más drástica en los últimos minutos, hasta llegar al plato 1 que en 2 minutos pasa de 20°C a 65°C, correspondiendo esta última a la temperatura de ebullición del metanol prácticamente puro.

En esta fase las temperaturas se estabilizan en función de la concentración de mezcla que haya en cada plato.

Temperatura calderín:	90.0°C
Temperatura plato 15:	83.5°C
Temperatura plato 10:	77.1°C
Temperatura plato 5 :	70.6°C
Temperatura plato 1 :	64.3°C

La temperatura del plato 1, que corresponde al destilado, nos indica que prácticamente tenemos metanol puro.

### Fase 2 de obtención de destilado

Ponemos la razón de reflujo a 1. En el gráfico observamos que las temperaturas se mantienen estables hasta el minuto 150 y a partir de aquí se aprecia un aumento pronunciado de la temperatura en el plato 1 y mucho menor en los siguientes platos. Este aumento de la temperatura se debe a una disminución progresiva de metanol en cada plato, lo que implica mezclas con mayor contenido de agua y por lo tanto con tendencia a aumentar la temperatura de ebullición.

A través del destilado se obtiene metanol puro desde el minuto 75 hasta el minuto 150; en este período de tiempo la temperatura permanece constante a 64.3°C, que corresponde prácticamente a la temperatura de ebullición del metanol puro. A partir del minuto 150, la temperatura va aumentando, lo que indica que se obtienen mezclas que van enriqueciéndose en agua y empobreciéndose en metanol.

#### **5.2.5.1.2. Perfil del caudal molar de destilado**

Mediante la balanza, se controla el peso de destilado obtenido en la experiencia. Este peso disminuye a lo largo del tiempo. En la figura 5.2.5.1.2. se indica el caudal molar de destilado que debe ser constante a lo largo de la experiencia.

Nº pesadas de destilado: 12

Para  $Re = 1$ , el caudal molar de destilado medio,  $D$ , es:

$$D = 0.23 \text{ moles/min}$$

## Experiencia N° 1

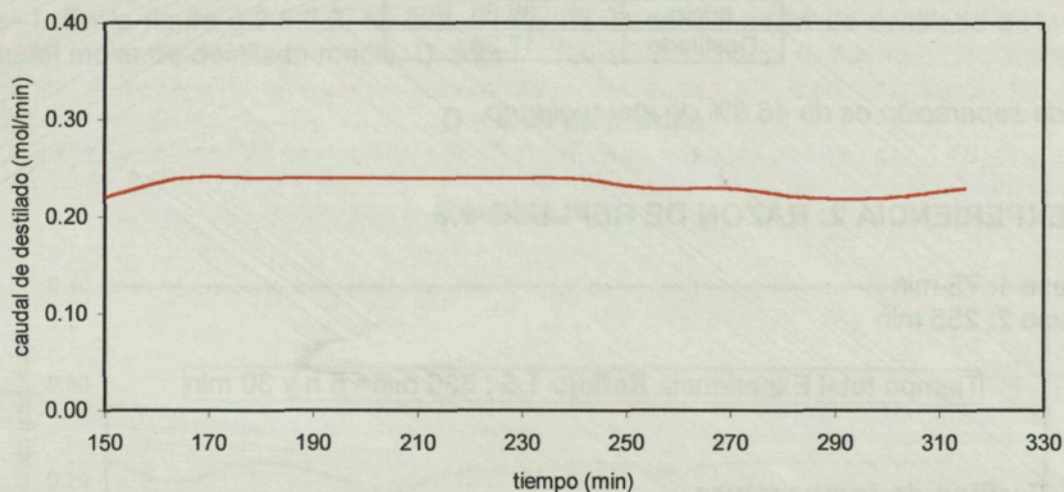


Figura 5.2.5.1.2. Perfil del caudal molar de destilado. Potencia de calefacción 1,  $Re = 1$ .

### 5.2.5.1.3. Perfiles de concentración

N° muestras analizadas: 88

La columna presenta 4 puntos a través de los cuales se pueden sacar muestras líquidas y analizarlas por cromatografía de gases. Estos puntos corresponden a los platos 15, 10, 5 y 1, siendo este último el destilado. En la figura 5.2.5.1.3. se indica el perfil de concentración para el metanol, en los platos anteriormente citados. Se observa que en el destilado se obtiene metanol puro durante más tiempo que en los platos inferiores.

## Experiencia N°1

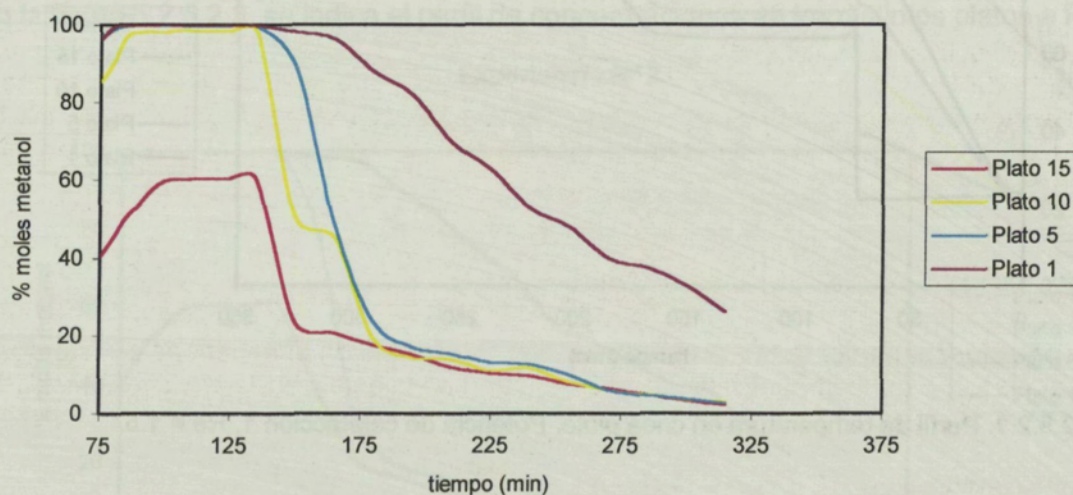


Figura 5.2.5.1.3. Perfil de concentraciones en los distintos platos. Potencia de calefacción 1,  $Re = 1$ .

Los balances de materia nos permiten conocer la cantidad de metanol puro que se obtiene a través del destilado, trabajando a  $Re=1$ .

Tabla 5.2.5.1.3. Balances de materia a  $Re=1$ .

	Metanol (moles)
Inicio	36.86
Destilado	17.25

El grado de separación es de 46.8% de metanol puro.

### 5.2.5.2. EXPERIENCIA 2: RAZON DE REFLUJO 1.5

Tiempo fase 1: 75 min

Tiempo fase 2: 255 min

Tiempo total Experiencia **Reflujo 1.5** : 330 min = 5 h y 30 min

#### 5.2.5.2.1 Perfiles de temperatura

Al aumentar la razón de reflujo a 1.5, el perfil de temperaturas en los distintos platos de la columna es comparable al obtenido a  $Re=1$ . La fase de estabilización es idéntica a la anterior experiencia y será siempre igual en todas las experiencias posteriores, ya que la mezcla inicial de trabajo metanol-agua siempre tiene la misma composición y se trabaja con la misma potencia de calefacción. En la fase 2, se obtiene metanol puro en el plato 1 (destilado) desde el minuto 75 hasta el minuto 165, lo cual queda indicado por la temperatura constante en este plato de  $64.3^{\circ}\text{C}$ .

Experiencia N° 2

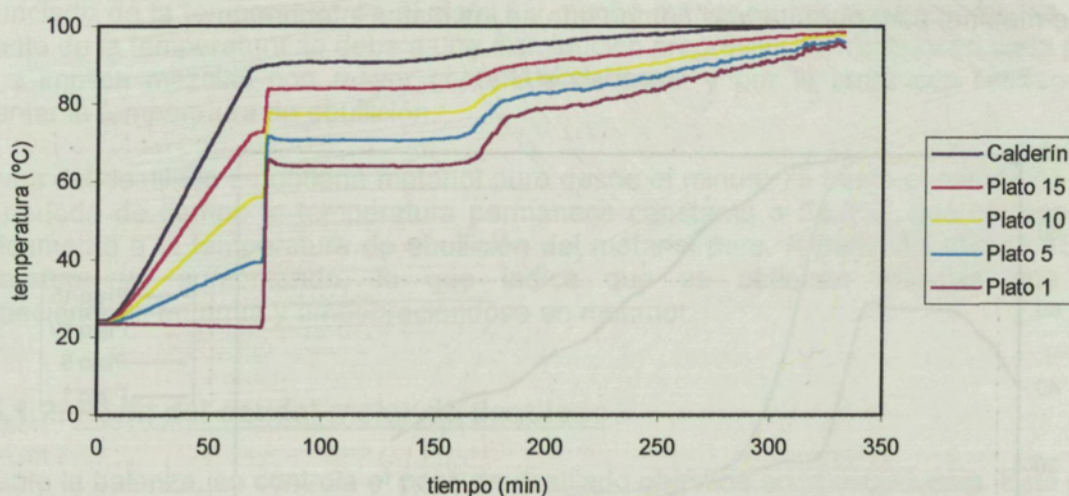


Figura 5.2.5.2.1. Perfil de temperatura en cada plato. Potencia de calefacción 1,  $Re = 1.5$ .

#### 5.2.5.2.2. Perfil del caudal molar de destilado

N° pesadas de destilado: 13

Un aumento en la razón de reflujo implica una disminución en el caudal de destilado obtenido. Así, a  $Re=1.5$ , el caudal molar de destilado debe ser menor que el obtenido a  $Re=1$ . En la figura 5.2.5.2.2. se indica el perfil de caudal molar de destilado a  $Re=1.5$ . El caudal molar de destilado medio,  $D$ , es:

$$D = 0.20 \text{ moles/min}$$

### Experiencia N°2

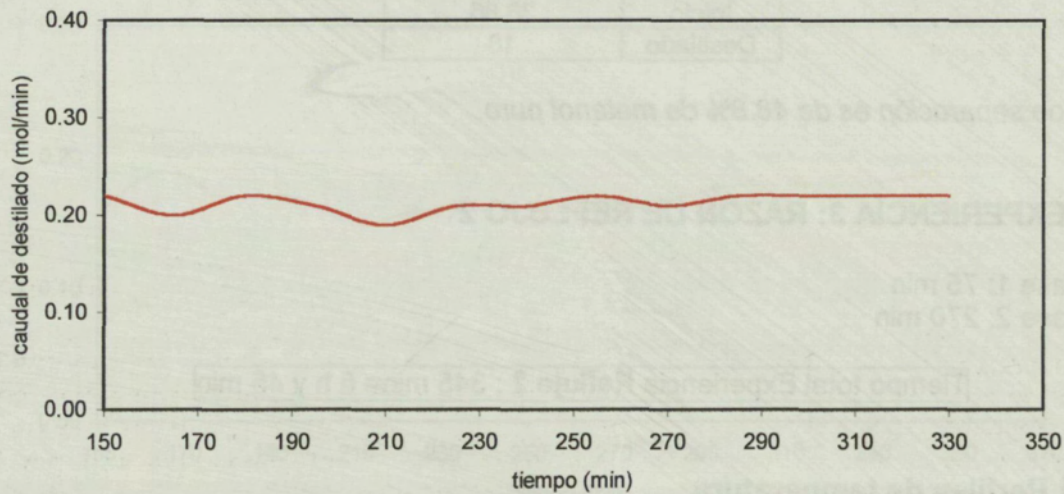


Figura 5.2.5.2.2. Perfil del caudal molar de destilado. Potencia de calefacción 1,  $Re = 1.5$ .

### 5.2.5.2.3. Perfiles de concentración

N° muestras analizadas: 92

En la figura 5.2.5.2.3. se indica el perfil de concentraciones en los distintos platos a  $Re=1.5$ .

### Experiencia N° 2

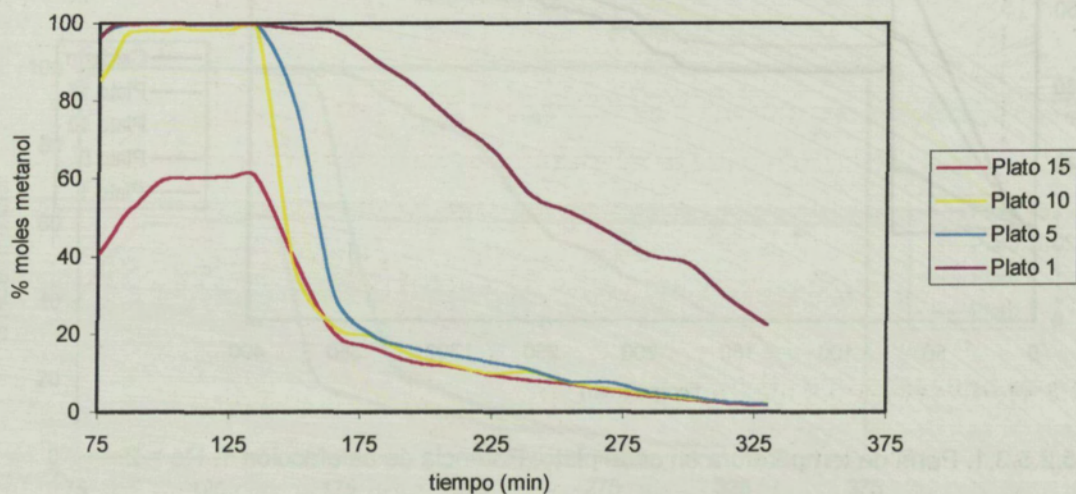


Figura 5.2.5.2.3. Perfil de concentraciones en los distintos platos. Potencia de calefacción 1,  $Re = 1.5$ .

El perfil es comparable al obtenido a  $Re=1$ . Los perfiles para los platos 1, 5 y 10 coinciden prácticamente hasta el minuto 135, presentado una elevada pureza respecto al metanol. A partir de este tiempo, la concentración de metanol en los platos 5 y 10 disminuye drásticamente; en el destilado (plato 1) esta disminución es más gradual. En el plato 15, la concentración máxima de metanol que se alcanza es del 60%.

Al trabajar a  $Re=1.5$ , se obtiene metanol puro en el destilado durante 90 min.

Tabla 5.2.5.2.3. Balances de materia a  $Re=1.5$

	Metanol (moles)
Inicio	36.86
Destilado	18

El grado de separación es de 48.8% de metanol puro.

### 5.2.5.3. EXPERIENCIA 3: RAZON DE REFLUJO 2

Tiempo fase 1: 75 min

Tiempo fase 2: 270 min

Tiempo total Experiencia **Reflujo 2** : 345 min = 5 h y 45 min

#### 5.2.5.3.1 Perfiles de temperatura

Al aumentar la razón de reflujo se observa que aumenta el tiempo en que las temperaturas de los platos permanecen constantes. Este tiempo comprende desde el minuto 75 hasta el minuto 180. A partir de este tiempo la temperatura en todos los platos va aumentando. La temperatura del plato 1 (destilado) presenta un aumento de temperatura menos brusco que el que presentaba a razones de reflujo inferiores.

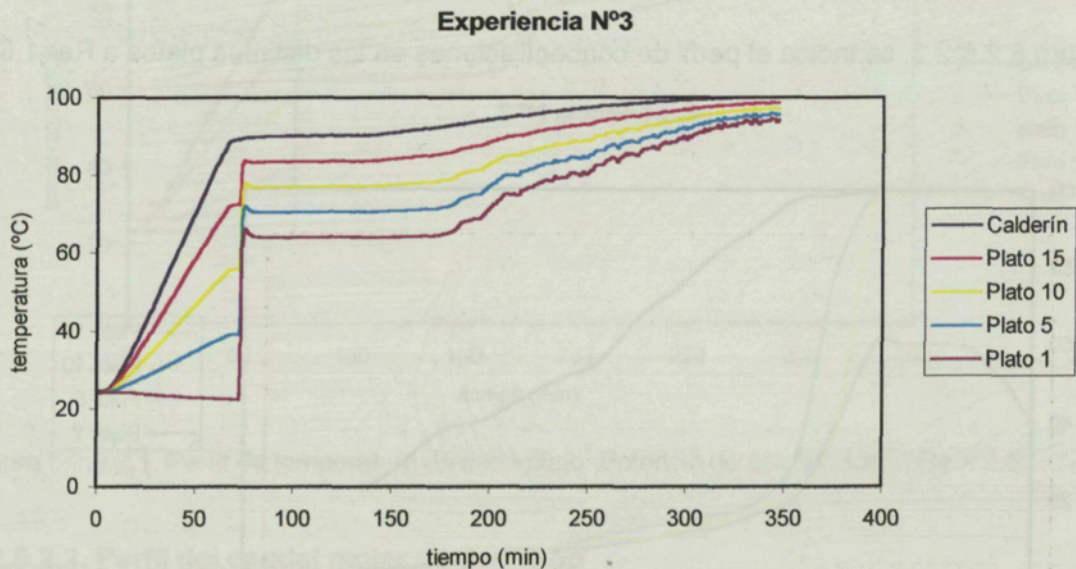


Figura 5.2.5.3.1. Perfil de temperatura en cada plato. Potencia de calefacción 1,  $Re = 2$ .

### 5.2.5.3.2. Perfil del caudal molar de destilado

Nº pesadas de destilado: 14

Para esta experiencia el caudal molar de destilado medio,  $D$ , es:

$$D = 0.17 \text{ moles/min}$$

Experiencia Nº 3

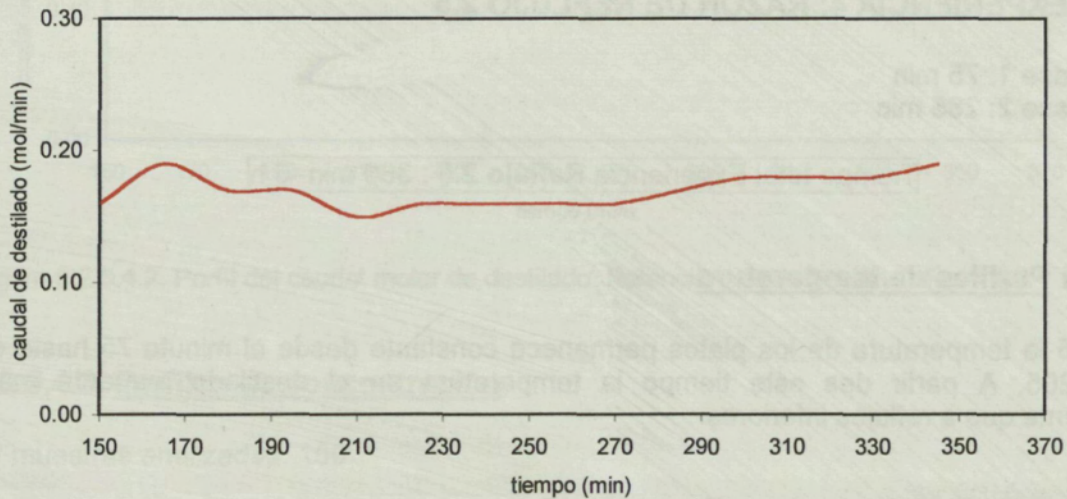


Figura 5.2.5.3.2. Perfil del caudal molar de destilado. Potencia de calefacción 1,  $Re = 2$ .

### 5.2.5.3.3. Perfiles de concentración

Nº muestras analizadas: 96

A  $Re=2$ , se obtiene metanol puro en el destilado durante 110 minutos, tiempo superior al de las anteriores experiencias. Así, al aumentar la razón de reflujo, aumenta la cantidad de metanol puro recuperada.

Experiencia Nº 3

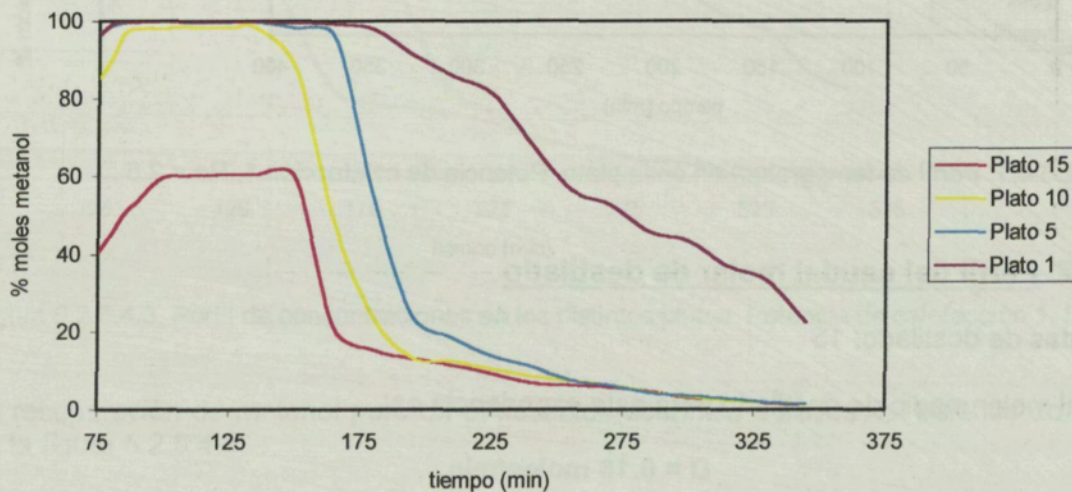


Figura 5.2.5.3.3. Perfil de concentraciones en los distintos platos. Potencia de calefacción 1,  $Re = 2$ .

En la tabla 5.2.5.3.3. se indica el balance de materia para la recuperación de metanol puro.

Tabla 5.2.5.3.3. Balances de materia a  $Re=2$ .

	Metanol (moles)
Inicio	36.86
Destilado	18.7

El grado de separación es de 50.7% de metanol puro.

#### 5.2.5.4. EXPERIENCIA 4: RAZON DE REFLUJO 2.5

Tiempo fase 1: 75 min

Tiempo fase 2: 285 min

Tiempo total Experiencia Reflujo 2.5 : 360 min=6 h

##### 5.2.5.4.1 Perfiles de temperatura

A  $Re=2.5$  la temperatura de los platos permanece constante desde el minuto 75 hasta el minuto 205. A partir des este tiempo la temperatura en el destilado aumenta más suavemente que a reflujos inferiores.

#### Experiencia N° 4

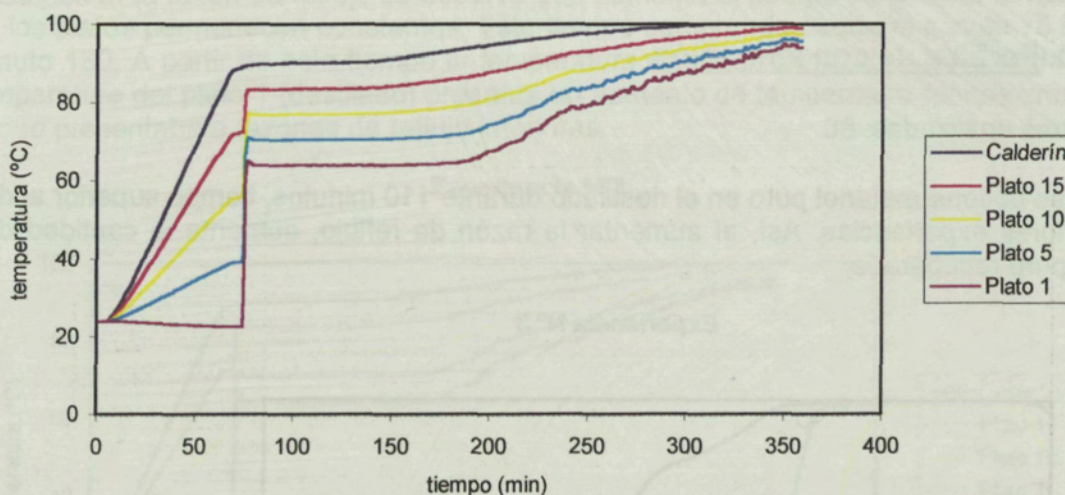


Figura 5.2.5.4.1. Perfil de temperatura en cada plato. Potencia de calefacción 1,  $Re = 2.5$ .

##### 5.2.5.4.2. Perfil del caudal molar de destilado

N° pesadas de destilado: 15

El caudal molar medio de destilado para esta experiencia es:

$$D = 0.16 \text{ moles/min}$$



## Experiencia N° 4

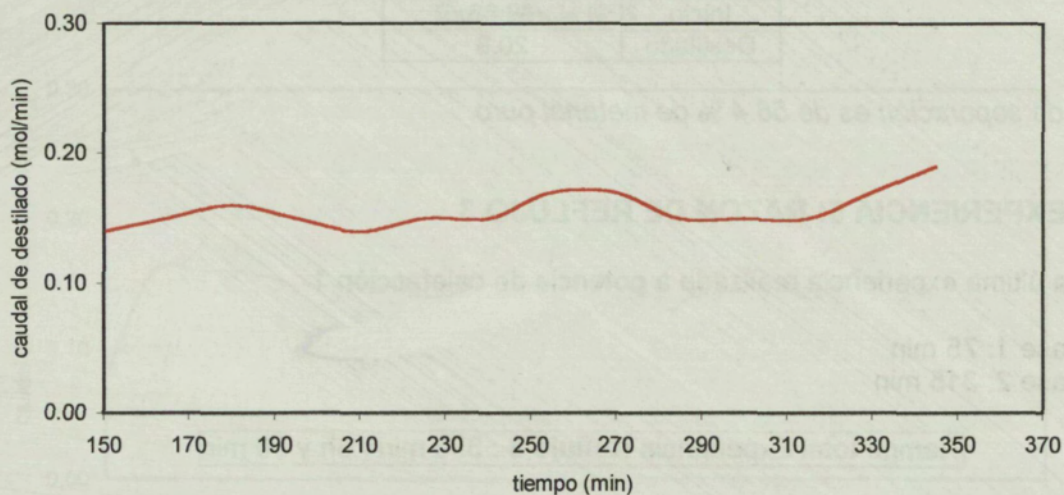


Figura 5.2.5.4.2. Perfil del caudal molar de destilado. Potencia de calefacción 1,  $Re = 2.5$ .

### 5.2.5.4.3. Perfiles de concentración

N° muestras analizadas: 100

A  $Re=2.5$ , se obtiene metanol puro durante 205 minutos, tal como puede observarse en el perfil de concentraciones en el destilado (plato 1). Los platos restantes presentan un perfil similar a las experiencias anteriores.

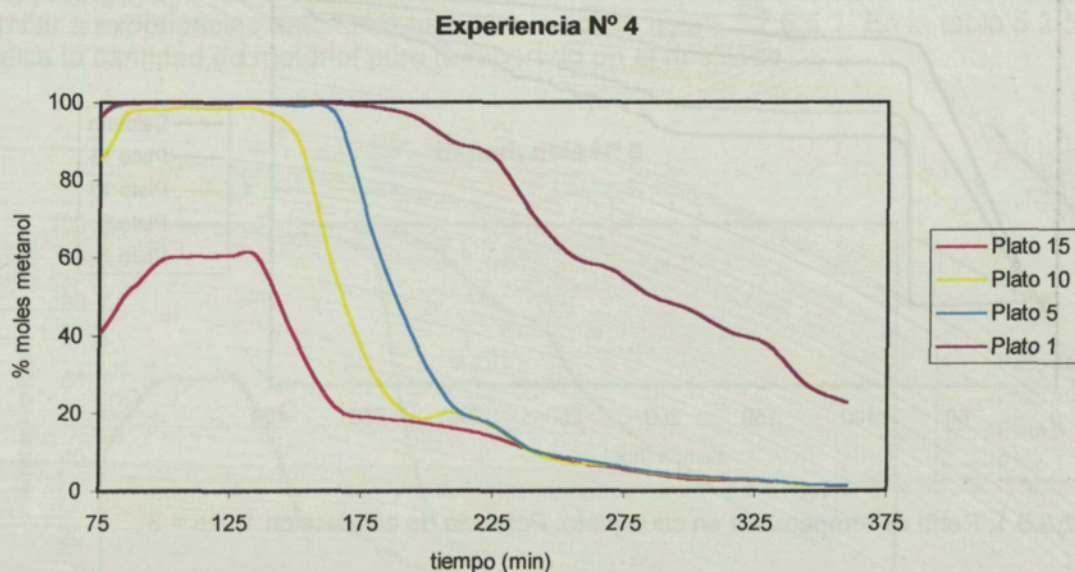


Figura 5.2.5.4.3. Perfil de concentraciones en los distintos platos. Potencia de calefacción 1,  $Re = 2.5$ .

La recuperación de metanol puro en el destilado se indica a través del balance de materia de la figura 5.2.5.4.3.

Tabla 5.2.5.4.3. Balances de materia a  $Re=2.5$ .

	Metanol (moles)
Inicio	36.86
Destilado	20.8

El grado de separación es de 56.4 % de metanol puro.

### 5.2.5.5. EXPERIENCIA 5: RAZON DE REFLUJO 3

Esta es la última experiencia realizada a potencia de calefacción 1.

Tiempo fase 1: 75 min

Tiempo fase 2: 315 min

Tiempo total Experiencia Reflujo 3 : 390 min= 6h y 30 min

#### 5.2.5.5.1 Perfiles de temperatura

Al comparar esta experiencia con la realizada a  $Re=1$ , se puede observar bien como las temperaturas de los platos se mantienen constantes durante más tiempo a  $Re=3$  que a  $Re=1$ . También se puede observar como el aumento de temperatura en el destilado se produce más gradualmente a  $Re=3$  que a  $Re=1$ .

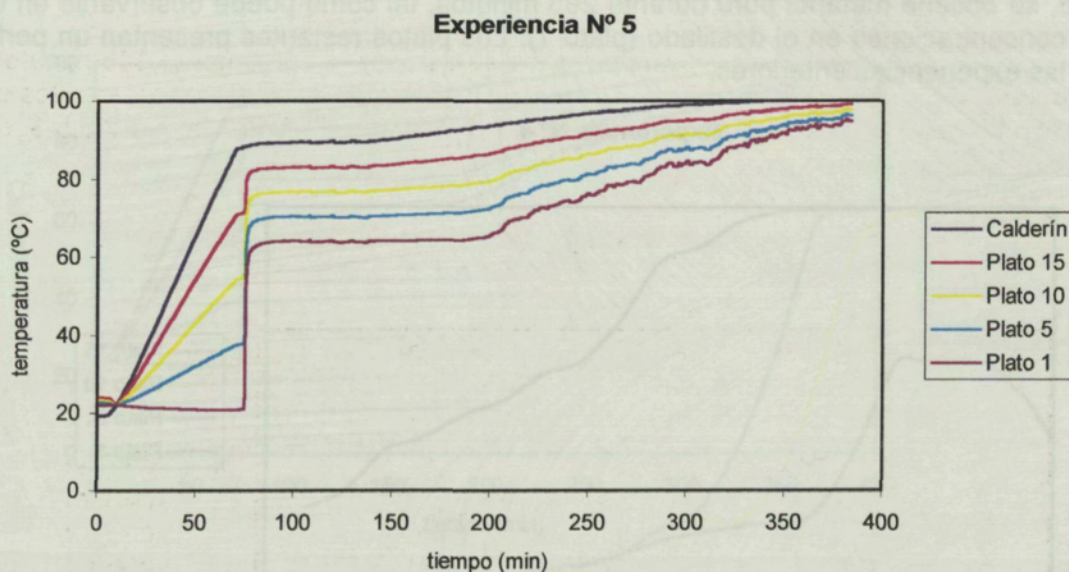


Figura 5.2.5.5.1. Perfil de temperatura en cada plato. Potencia de calefacción 1,  $Re = 3$ .

A  $Re=3$ , se obtiene metanol puro durante 145 minutos, desde el minuto 75 hasta el minuto 220.

#### 5.2.5.5.2. Perfil del caudal molar de destilado

N° pesadas de destilado: 17

A  $Re=3$ , el caudal molar medio de destilado es:

**D = 0.15 moles/min**

**Experiencia N° 5**

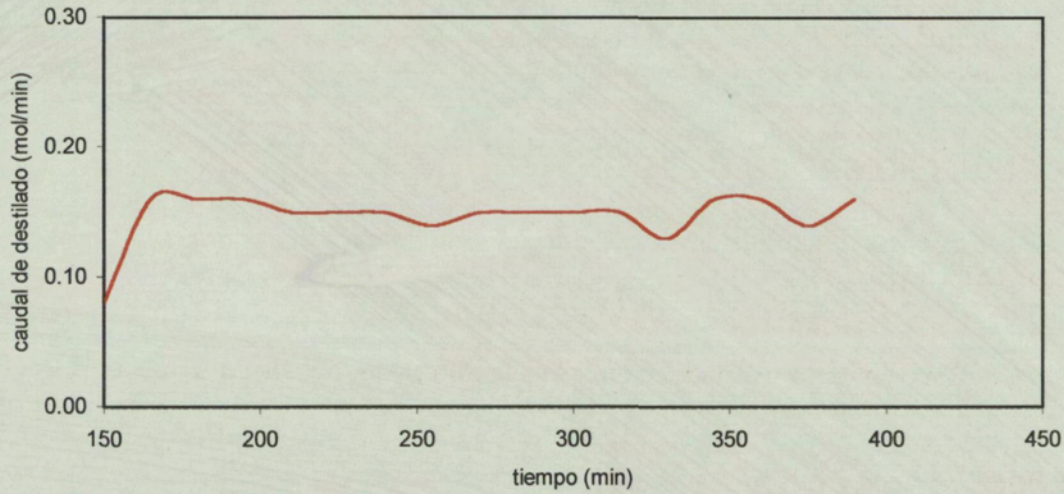


Figura 5.2.5.5.2. Perfil del caudal molar de destilado. Potencia de calefacción 1,  $Re = 3$ .

### 5.2.5.5.3. Perfiles de concentración

N° muestras analizadas: 108

Trabajando a  $Re=3$ , se puede recuperar metanol puro en el destilado durante 145 minutos, tiempo superior a las experiencias anteriores. El comportamiento de los restantes platos es similar a experiencias anteriores tal como indica la figura 5.2.5.5.3. En la tabla 5.2.5.5.3. se indica la cantidad de metanol puro recuperado en el destilado

**Experiencia N° 5**

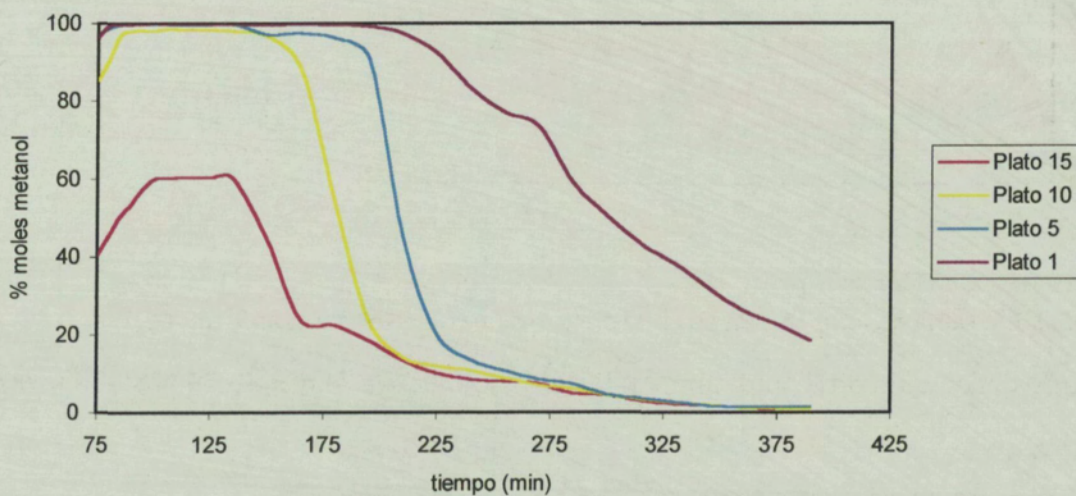


Figura 5.2.5.5.3. Perfil de concentraciones en los distintos platos. Potencia de calefacción 1,  $Re = 3$ .

Tabla 5.2.5.5.3. Balances de materia a  $Re=3$ .

	Metanol (moles)
Inicio	36.86
Destilado	21.8

*El grado de separación es de 59.1 % de metanol puro.*

### 5.2.5.6. CONCLUSIONES

En la tabla 5.2.5.6. se resumen los resultados experimentales obtenidos (970 muestras analizadas).

Tabla 5.2.5.6. Resumen de los resultados experimentales obtenidos a potencia de calefacción 1.

Re	Tiempo experiencia	D (moles/min)	% metanol puro recuperado en el destilado
1	5 h 15 min	0.23	46.8
1.5	5 h 30 min	0.20	48.8
2	5 h 45 min	0.17	50.7
2.5	6 h	0.16	56.4
3	6 h 30 min	0.15	59.1

- Trabajando con una potencia de calefacción de 466.7 W (potencia 1), el tiempo de estabilización de la columna en todas las experiencias es de 75 minutos (tiempo fase 1).
- Al aumentar la razón de reflujo aumenta el tiempo en que se obtiene destilado (fase 2) y por lo tanto aumenta el tiempo total de la experiencia.
- Al aumentar la razón de reflujo disminuye el caudal molar de destilado obtenido.
- La cantidad de metanol puro obtenida en el destilado, aumenta al aumentar la razón de reflujo.
- Los valores experimentales de caudal molar de destilado, D, y tiempo de estabilización (75 min) han sido introducidos en la simulación (apartados 5.1.5. y 5.1.6.).