



# **CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA OPERACION**

## **DE DESTILACION DISCONTINUA MEDIANTE**

### **SIMULACION**

T 01150  
1400354341

BIBLIOTECA DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA  
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Memoria de Tesis Doctoral

presentada por

**Anna Bonsfills Pedrós**

para optar al grado de Doctora en Ciencias (Químicas)

Barcelona, Septiembre de 2001

Director de la Tesis: Dr. Lluís Puigjaner Corbella

Departament d'Enginyeria Química

Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials de Barcelona

Universitat Politècnica de Catalunya

## **7. SEPARACION DE LA MEZCLA AZEOTROPICA TOLUENO – n-BUTANOL**

En los apartados anteriores se ha desarrollado un modelo sencillo basado en los balances de materia y en las relaciones de equilibrio líquido-vapor para describir el comportamiento de una columna de destilación batch. Dicho modelo se ha aplicado a la mezcla binaria metanol-agua y a la mezcla ternaria ciclohexano-tolueno-clorobenceno, con buenos resultados, lo que hace que el modelo sea una herramienta rápida y eficaz cuando se han de tomar decisiones en la operación de separación de disolventes.

En este trabajo, el siguiente paso será estudiar si el modelo sencillo utilizado anteriormente, con algunas variaciones, sirve para predecir el comportamiento de mezclas azeotrópicas. La separación de mezclas azeotrópicas es un tema complejo y de continuo estudio, en el que trabajan varios grupos de investigación. Con todo, pocas son las referencias sobre trabajos experimentales con mezclas azeotrópicas.

El modelo sencillo para mezclas azeotrópicas se aplicará a la mezcla azeotrópica tolueno-n-butanol, formada por componentes orgánicos volátiles y que presenta un azeótropo de punto de ebullición mínimo. La simulación del modelo se validará con resultados experimentales.

Algunos modelos sencillos se encuentran en la bibliografía, como el que presenta Diwekar (1995), basado en relaciones empíricas. Para las relaciones de equilibrio líquido-vapor utiliza el estudio realizado por Anderson y Doherty (1984).

El modelo que se utiliza en este trabajo, para predecir el comportamiento de mezclas azeotrópicas, está basado en los balances de materia y en el estudio de Anderson y Doherty (1984).

El estudio de la mezcla azeotrópica tolueno-n-butanol comprende distintas partes. En primer lugar se realiza la simulación de la mezcla azeotrópica con el modelo modificado (apartado 7.1.) para estudiar si el modelo es capaz de predecir el comportamiento del azeótropo. A continuación se realiza el estudio experimental de separación de la mezcla en la planta piloto (apartado 7.2.). Los resultados obtenidos con el modelo se comparan con los obtenidos con el simulador Batchsim (apartado 7.3.). Finalmente se validan los resultados obtenidos por simulación con el modelo utilizado con los resultados experimentales y con Batchsim (apartado 7.4.). Este último apartado nos permitirá conocer si el modelo modificado permite predecir el comportamiento del azeótropo.

### **7.1. SIMULACION DE LA MEZCLA**

Se adaptan los programas realizados en Fortran 77 para la mezcla azeotrópica y se estudian las relaciones de equilibrio líquido-vapor para la mezcla tolueno-n-butanol.

#### **7.1.1. MODELO MATEMATICO**

El modelo utilizado para simular la separación de la mezcla azeotrópica tolueno-n-butanol es el mismo que se ha utilizado para la mezcla binaria metanol-agua y para la mezcla ternaria

ciclohexano-tolueno-clorobenceno, en cuanto a los balances de materia. Para las relaciones de equilibrio líquido-vapor, se utiliza la transformación de variables propuesta por Anderson y Doherty (1984) para mezclas azeotrópicas binarias, que se indica explícitamente en el apartado 3.4.

Así, el modelo matemático para una mezcla azeotrópica binaria queda definido por las ecuaciones (3.14), (3.15), (3.16), (3.17) y (3.18) que corresponden a los balances de materia y por las ecuaciones (3.21), (3.22), (3.23), (3.25), (3.26), (3.27), (3.28), (3.29) y (3.30) que corresponden al equilibrio líquido-vapor.

Se pretende estudiar el comportamiento del azeótropo binario tolueno-n-butanol, mediante este modelo sencillo, siguiendo los objetivos y motivación de esta tesis, enunciados en el capítulo 2.

### 7.1.2. EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

En el estudio del equilibrio líquido-vapor se pueden encontrar tres tipos de mezclas distintas.

- Mezclas ideales, en las que la volatilidad relativa de sus componentes es prácticamente constante.
- Mezclas reales sin azeótropos, en las que la volatilidad relativa de sus componentes varía con la composición.
- Mezclas reales con azeótropos, en las que la volatilidad relativa de sus componentes varía de tal forma que puede tener un valor superior o inferior a la unidad para un mismo componente. La mezcla tolueno - n-butanol pertenece a este tipo de mezclas.

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

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

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

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

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

En el equilibrio igualando las dos ecuaciones anteriores :

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

$p_j$  : presión parcial componente j

$P$  : presión total

$P_j^o$  : presión de vapor del componente puro j

$y_j$  : fracción molar del componente j en la fase gas

$x_j$  : fracción molar del componente j en la fase líquida

$\gamma_j$  : coeficiente de actividad del componente j

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

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

$T$  : temperatura, °C

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

Tabla 7.1.2.1. Constantes de Antoine para tolueno y n-butanol.

Componente	A	B	C
Tolueno	6.95464	1344.8	219.482
n-Butanol	7.65521	1462.06	188.7

- Los coeficientes de actividad  $\gamma_i$  dependen de la concentración y para calcularlos se utilizarán las Ecuaciones de Wilson para mezclas binarias:

$$\ln \gamma_1 = 1 - \ln (x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - [x_1 / (x_1 + x_2 \Lambda_{12})] - [(x_2 \Lambda_{21}) / (x_2 + x_1 \Lambda_{21})] \quad (5)$$

$$\ln \gamma_2 = 1 - \ln (x_2 + x_1 \Lambda_{21}) - [x_2 / (x_2 + x_1 \Lambda_{21})] - [(x_1 \Lambda_{12}) / (x_1 + x_2 \Lambda_{12})] \quad (6)$$

$\gamma_1$  : coeficiente de actividad para el tolueno a la fracción molar líquida  $x_1$ .

$\gamma_2$  : coeficiente de actividad para el n-butanol a la fracción molar líquida  $x_2$ .

$\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$  : parámetros de Wilson específicos para cada mezcla binaria.

Los parámetros de Wilson para la mezcla tolueno – n-butanol son:

$$\Lambda_{12} = 0.43642 \quad i \quad \Lambda_{21} = 0.44407$$

Con las ecuaciones anteriores, se pueden obtener las relaciones del equilibrio líquido-vapor mediante un cálculo por tanteo, tal como se indica a continuación:

1. Se supone una  $x_1$ , con lo cual tendremos un valor de  $x_2$ , ya que  $x_1 + x_2 = 1$ .
2. Mediante las ecuaciones de Wilson (5) y (6) y los parámetros  $\Lambda_{12}$  y  $\Lambda_{21}$ , se obtienen los coeficientes de actividad  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  para cada componente.
3. Se supone una temperatura  $T$  (°C) y mediante las constantes de Antoine para cada componente y la ecuación de Antoine (4) se obtienen las respectivas presiones de vapor  $P_1^o$  y  $P_2^o$  para cada componente.
4. Mediante la ecuación (3) encontramos las fracciones molares  $y_1$  y  $y_2$  para cada componente. La presión total es de 760 mm Hg.
5. Si el cálculo ha sido correcto, la suma de fracciones molares en la fase gas debe ser la unidad y todos los valores anteriores habrán sido correctos.  
Si  $y_1 + y_2 \neq 1$  se debe volver al punto 3 del tanteo y suponer una nueva temperatura hasta que  $y_1 + y_2 = 1$ .



Veamos el procedimiento de cálculo en un caso concreto. Supongamos que la fracción molar del componente más volátil en la fase líquida es de 0.1:

1.  $x_1 = 0.10$ , con lo que  $x_2 = 0.90$
2.  $\gamma_1 = 2.949$      $\gamma_2 = 1.015$
3. Suponemos una temperatura  $T = 111^\circ\text{C}$   
 $P_1^\circ = 768.12$  mm Hg     $P_2^\circ = 598.13$  mm Hg
4.  $y_1 = 0.2981$      $y_2 = 0.7196$
5.  $y_1 + y_2 = 1.0177 \neq 1$  Es preciso volver al punto 3 y suponer una nueva temperatura.

- 3'. Suponemos  $t = 110.5^\circ\text{C}$   
 $P_1^\circ = 757.29$  mm Hg     $P_2^\circ = 587.01$  mm Hg
- 4'.  $y_1 = 0.2939$      $y_2 = 0.7061$
- 5'.  $y_1 + y_2 = 1$ , por lo tanto son correctos los valores:

$$x_1 = 0.10, x_2 = 0.90, \gamma_1 = 2.949, \gamma_2 = 1.015, y_1 = 0.2939, y_2 = 0.7061$$

Con este sistema de cálculo se obtiene la tabla 7.1.2.2. La última columna de la tabla contiene los valores de volatilidad relativa ( $\alpha$ ) del tolueno respecto al n-butanol calculados mediante la ecuación:

$$\alpha = \frac{y_1(1-x_1)}{(1-y_1)x_1}$$

Tabla 7.1.2.2. Datos de equilibrio de la mezcla tolueno – n-butanol a 1 atm de presión.

$x_1$	$y_1$	$x_2$	$y_2$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	T	$\alpha$
0.00	0.0000	1.00	1.0000			117.530	
0.05	0.1835	0.95	0.8165	3.404	1.004	113.250	4.270
0.10	0.2939	0.90	0.7061	2.949	1.015	110.500	3.746
0.15	0.3675	0.85	0.6325	2.591	1.034	108.650	3.292
0.20	0.4195	0.80	0.5805	2.306	1.060	107.325	2.890
0.25	0.4588	0.75	0.5412	2.074	1.093	106.375	2.543
0.30	0.4900	0.70	0.5100	1.883	1.134	105.700	2.241
0.35	0.5157	0.65	0.4843	1.725	1.183	105.150	1.977
0.40	0.5380	0.60	0.4260	1.593	1.241	104.800	1.746
0.45	0.5580	0.55	0.4420	1.481	1.309	104.500	1.542
0.50	0.5775	0.50	0.4225	1.387	1.390	104.300	1.366
0.55	0.5960	0.45	0.4040	1.307	1.484	104.150	1.207
0.60	0.6150	0.40	0.3850	1.239	1.596	104.100	1.064
<b>0.625</b>	<b>0.6250</b>	<b>0.375</b>	<b>0.3750</b>	<b>1.209</b>	<b>1.659</b>	<b>104.060</b>	<b>1.000</b>
0.65	0.6350	0.35	0.3650	1.181	1.782	104.100	0.936
0.70	0.6578	0.30	0.3422	1.132	1.885	104.175	0.823
0.75	0.6836	0.25	0.3167	1.092	2.074	104.375	0.720
0.80	0.7150	0.20	0.2850	1.059	2.304	104.750	0.627
0.85	0.7535	0.15	0.2465	1.034	2.586	105.350	0.539
0.90	0.8070	0.10	0.1930	1.015	2.937	106.300	0.464
0.95	0.8821	0.05	0.1179	1.004	3.382	107.900	0.393
1.00	1.0000	0.00	0.0000			110.625	

$x_1$ : fracción molar de tolueno en la fase líquida

$y_1$ : fracción molar de tolueno en la fase gas

$x_2$ : fracción molar de n-butanol en la fase líquida

$y_2$ : fracción molar de n-butanol en la fase gas

$\gamma_1$ : coeficiente de actividad del tolueno

$\gamma_2$ : coeficiente de actividad del n-butanol

T: temperatura ( $^\circ\text{C}$ )

$\alpha$ : volatilidad relativa

A través de los datos de la tabla anterior se puede comprobar como el sistema tolueno – n-butanol presenta un azeótropo (datos en cursiva) en el punto donde la fracción molar en la fase líquida del tolueno es de 0.625. Este azeótropo es de mínimo punto de ebullición ya que la mezcla azeotrópica hierve a 104.06 °C mientras que los componentes puros tolueno y n-butanol hierven a 110.625 °C i 117.53 °C respectivamente. Los datos de la tabla anterior nos permiten representar el diagrama de equilibrio  $x,y$  y el diagrama de puntos de ebullición para la mezcla.

En el diagrama de equilibrio (figura 7.1.2.1.) se puede observar como la volatilidad relativa del tolueno respecto al n-butanol es superior a la unidad para fracciones molares de tolueno entre 0 y la fracción molar azeotrópica de 0.625. Para fracciones molares superiores esta volatilidad relativa es inferior a la unidad.

En el diagrama de puntos de ebullición (figura 7.1.2.2.) se puede observar como el azeótropo es de mínimo punto de ebullición. Para mezclas cuya fracción molar inicial de tolueno sea superior a 0.625, nunca será posible obtener por destilación los dos componentes puros. Tal como se puede apreciar en el diagrama, al aumentar la temperatura sólo se obtiene tolueno puro y por lo que respecta al n-butanol, la concentración máxima que se puede obtener es de 0.375, que corresponde a la composición azeotrópica. Para mezclas con fracción molar inicial de tolueno inferior a 0.625, será posible obtener n-butanol puro pero la concentración máxima de tolueno será de 0.625 que corresponde a la composición azeotrópica.

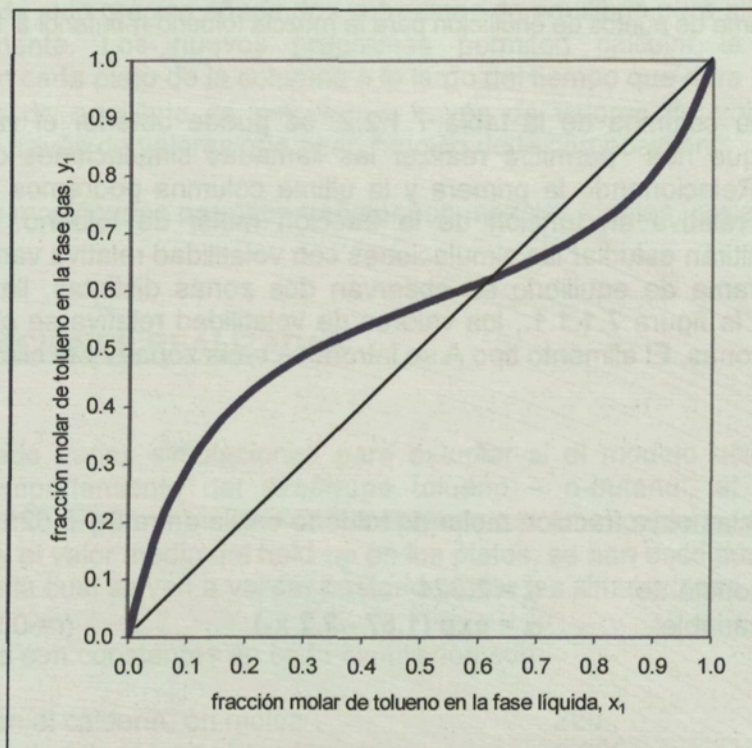


Figura 7.1.2.1. Diagrama de equilibrio líquido-vapor para la mezcla tolueno – n-butanol a 1 atm.



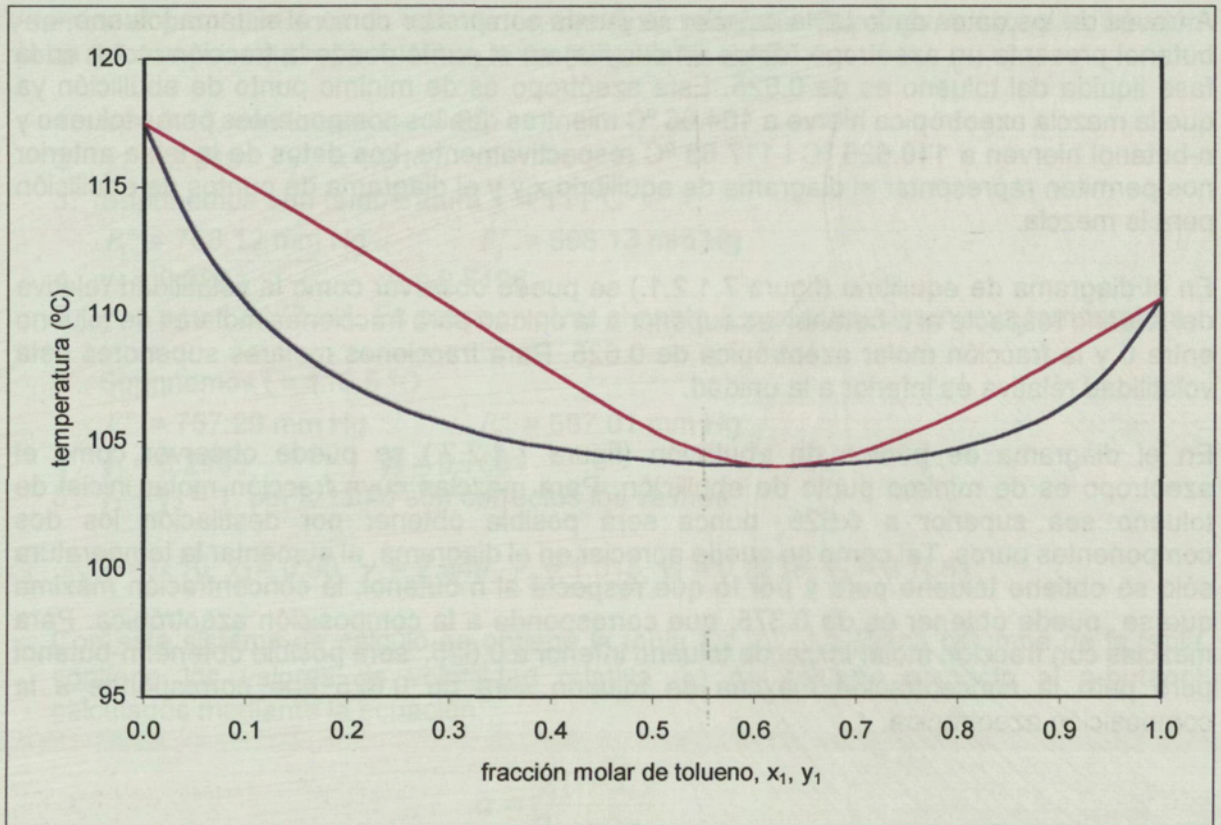


Figura 7.1.2.2. Diagrama de puntos de ebullición para la mezcla tolueno-n-butanol a 1 atm.

A partir de la última columna de la tabla 7.1.2.2. se puede obtener el valor medio de volatilidad relativa que nos permitirá realizar las llamadas simulaciones con volatilidad relativa constante. Relacionando la primera y la última columna podremos obtener cómo varía la volatilidad relativa en función de la fracción molar de tolueno. Estos últimos resultados nos permitirán estudiar las simulaciones con volatilidad relativa variable.

Ya que en el diagrama de equilibrio se observan dos zonas distintas, llamadas A y B respectivamente en la figura 7.1.1.1., los valores de volatilidad relativa se obtendrán para cada una de estas zonas. El alimento tipo A se introduce en la zona A y el alimento tipo B en la zona B.

#### Alimento tipo A

Corresponde a mezclas cuya fracción molar de tolueno oscila entre 0 y 0.625 .

Volatilidad relativa constante:  $\alpha = 2.324$

Volatilidad relativa variable:  $\alpha = \exp(1.57 - 2.2 x_1)$  (r=-0.999)

#### Alimento tipo B

Corresponde a mezclas cuya fracción molar de tolueno oscila entre 0.625 y 1.

Volatilidad relativa constante:  $\alpha = 0.644$

Volatilidad relativa variable:  $\alpha = \exp(1.8 - 2.84 x_1)$  (r=-0.999)

En la tabla siguiente se indican algunas propiedades de los componentes puros de la mezcla.

Tabla 7.1.2.3. Propiedades del tolueno y n-butanol.

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

### 7.1.3. PROGRAMAS REALIZADOS

Los programas base utilizados son los mismos que los utilizados para el estudio de mezclas binarias y ternarias, pero con algunas modificaciones importantes para mezclas azeotrópicas. Ha sido preciso añadir dos subrutinas de equilibrio para alimentos tipo A y tipo B respectivamente. Los nuevos programas permiten calcular la temperatura y la composición en cada plato de la columna a lo largo del tiempo que dura la destilación batch. Las relaciones de equilibrio se calculan a través de valores de volatilidad relativa ( $\alpha$ ) constantes o a través de valores que sean función de la composición.

Los programas modificados permiten trabajar con mezclas ideales, reales y azeotrópicas.

### 7.1.4. SIMULACIONES REALIZADAS

Se han realizado varias simulaciones para estudiar si el modelo utilizado es capaz de predecir el comportamiento del azeótropo tolueno – n-butanol, al ser estudiado por destilación batch a presión atmosférica. La carga inicial en el calderín, el número de platos de la columna y el valor medio del hold-up en los platos, se han escogido de acuerdo con la planta piloto en la cual se van a validar posteriormente las simulaciones.

Los valores que son constantes en cada simulación son:

- Carga inicial en el calderín, en moles	220
- Fracción molar de tolueno en el azeótropo	0.625
- Número de platos de la columna	15
- Valor medio del holdup, en moles	0.2
- Valor de los incrementos DELTA	0.005

Las variables de trabajo según cada simulación son:

- Fracción molar inicial de tolueno,  $x_1$  inicial
- Fracción molar inicial de n-butanol,  $x_2$  inicial
- Razón de reflujo,  $Re$
- Volatilidad relativa,  $\alpha$
- Tiempo de estabilización a reflujo total
- Caudal de destilado en moles/minuto,  $D$
- Tiempo en el cual se parará la simulación, TFIN

Se han escogido ocho de las simulaciones realizadas con los programas propios, de las cuales cuatro corresponden a simulaciones con volatilidad relativa constante y las otras cuatro a simulaciones con volatilidad relativa variable. Dentro de cada grupo se han realizado simulaciones para mezclas tipo A y para mezclas tipo B. Se ha estudiado el comportamiento de cada mezcla con dos valores de razón de reflujo.

La concentración de trabajo para la mezcla tipo A es : 20% moles tolueno y 80% moles de n-butanol. Para la mezcla tipo B es: 90% moles de tolueno y 10% moles de n-butanol.

Estas concentraciones se mantienen fijas en las simulaciones presentadas, ya que el objetivo que se pretende es estudiar cómo una misma mezcla inicial se comporta al variar la razón de reflujo externa, trabajando con volatilidad relativa constante o variable.

Las variables de trabajo para cada simulación se indican en la tabla 7.1.4.1.

Tabla 7.1.4.1. Simulaciones realizadas con los programas propios para la mezcla tolueno-n-butanol.

Nº simulación	Tipo de alimento	Fracción molar inicial de tolueno	Fracción molar inicial de n-butanol	Re	$\alpha$	Tiempo a reflujo total (min)	Caudal de destilado D (moles/min)	Tiempo de destilación TFIN (min)
1	A	0.2	0.8	1.5	Constante	65	0.65	380
2	A	0.2	0.8	2.0	Constante	65	0.65	380
3	B	0.9	0.1	2.0	Constante	65	0.35	525
4	B	0.9	0.1	2.5	Constante	65	0.35	525
5	A	0.2	0.8	1.5	Variable	65	0.65	380
6	A	0.2	0.8	2.0	Variable	65	0.65	380
7	B	0.9	0.1	2.0	Variable	65	0.35	525
8	B	0.9	0.1	2.5	Variable	65	0.35	525



### 7.1.5. SIMULACIONES CON VOLATILIDAD RELATIVA CONSTANTE

#### • Simulación N°1 : Mezcla tipo A

$x_{\text{tolueno inicial}}=0.2$ ;  $x_{\text{n-butanol inicial}}=0.8$ ;  $\alpha = 2.324$  ; Tiempo a reflujo total = 65 min

$Re = 1.5$  ;  $D=0.65$  moles/min; TFIN = 6 h 20 min (380 min)

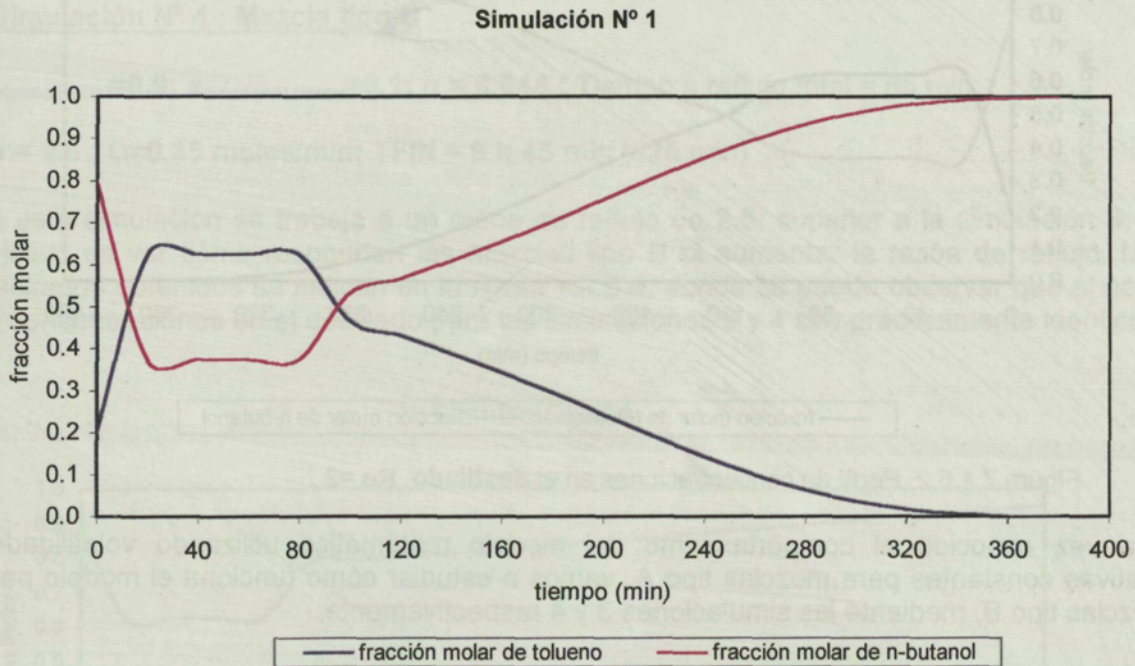


Figura 7.1.5.1. Perfil de concentraciones en el **destilado**.  $Re = 1.5$  .

La simulación de la mezcla azeotrópica a partir de las condiciones iniciales y a una razón de reflujo constante de 1.5 nos permite obtener un tolueno cuya pureza máxima es la que corresponde a su composición azeotrópica que es de 0.625 en fracción molar; esta composición se obtiene durante unos 15 minutos. A partir de este tiempo la fracción molar de tolueno disminuye y aumenta la de n-butanol, pudiéndose obtener n-butanol puro cuando el tiempo de destilación llega a ser de 380 min (6 horas y 20 minutos).

Este comportamiento es el que cabía esperar a partir del conocimiento del diagrama de puntos de ebullición a presión atmosférica de la mezcla tolueno-n-butanol (figura 7.1.2.2.), que nos indicaba que a partir de mezclas tipo A sólo era posible obtener mezcla de composición azeotrópica y uno de los componentes puros, en este caso el n-butanol.

#### • Simulación N° 2 : Mezcla tipo A

$x_{\text{tolueno inicial}}=0.2$ ;  $x_{\text{n-butanol inicial}}=0.8$ ;  $\alpha = 2.324$  ; Tiempo a reflujo total = 65 min

$Re = 2.0$  ;  $D=0.65$  moles/min; TFIN = 6 h 20 min (380 min)

Cuando aumentamos la razón de reflujo a 2, observamos un perfil de concentraciones en el destilado comparable al obtenido para la razón de reflujo de 1.5. Al trabajar a un reflujo superior se obtiene tolueno de fracción molar azeotrópica durante más tiempo, unos 40 minutos que corresponde alrededor del minuto 100 en la figura 7.1.5.2.; a partir de este tiempo el comportamiento es igual al visto en la figura 7.1.5.1. Si continuáramos simulando



el comportamiento de la mezcla para las mismas condiciones iniciales, pero aumentando la razón de reflujo, lo único que iríamos observando es que el tiempo en que se obtiene tolueno de fracción molar azeotrópica iría aumentando, pero nunca conseguiríamos obtener tolueno puro.

### Simulación N° 2

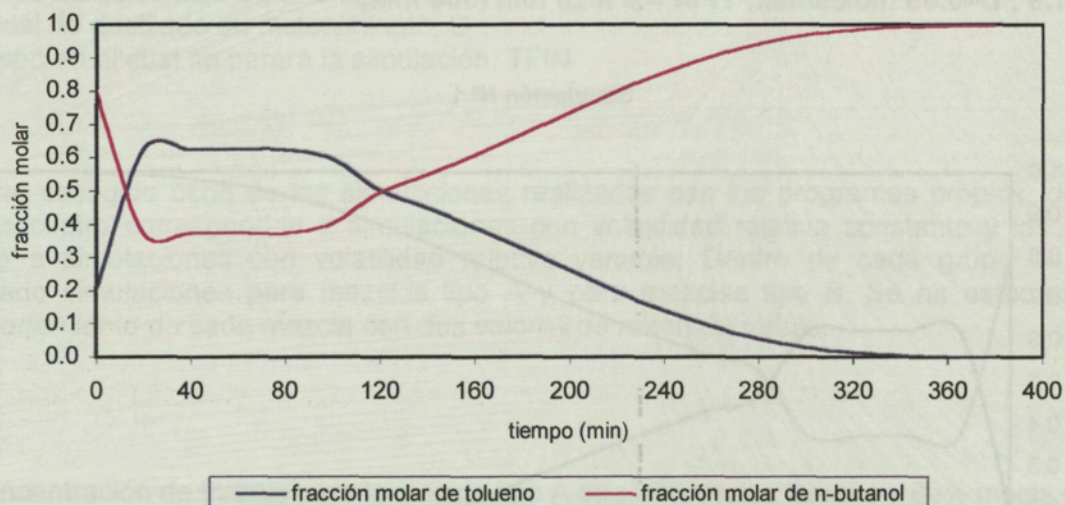


Figura 7.1.5.2. Perfil de concentraciones en el **destilado**.  $Re = 2$ .

Una vez conocido el comportamiento del modelo matemático utilizando volatilidades relativas constantes para mezclas tipo A, vamos a estudiar cómo funciona el modelo para mezclas tipo B, mediante las simulaciones 3 y 4 respectivamente.

### • Simulación N° 3 : Mezcla tipo B

$x_{\text{tolueno inicial}} = 0.9$ ;  $x_{\text{n-butanol inicial}} = 0.1$ ;  $\alpha = 0.644$ ; Tiempo a reflujo total = 65 min

$Re = 2.0$ ;  $D = 0.35$  moles/min;  $T_{FIN} = 8$  h 45 min (525 min)

### Simulación N° 3

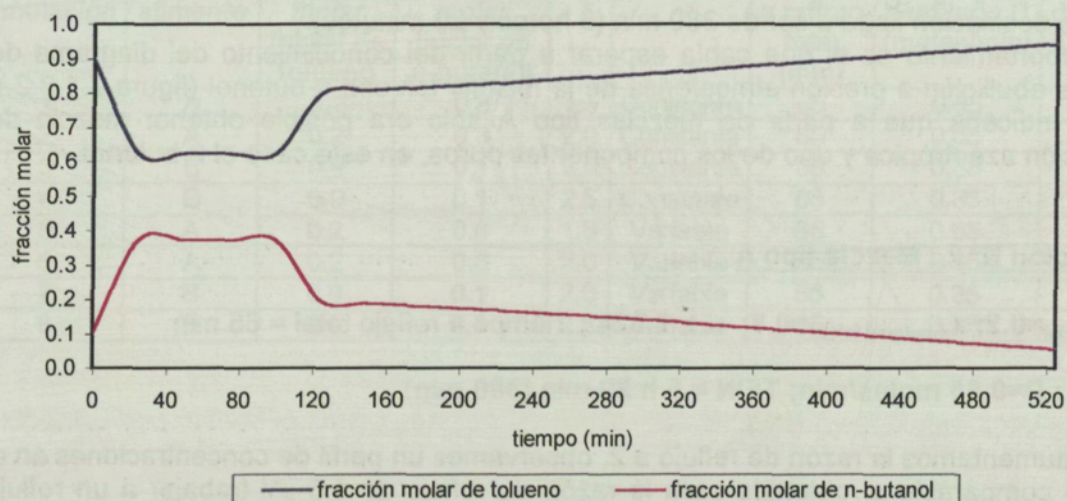


Figura 7.1.5.3. Perfil de concentraciones en el **destilado**.  $Re = 2$ .



La simulación de esta mezcla (figura 7.1.5.3.) nos permite obtener en el destilado primero una mezcla de composición azeotrópica y a continuación tolueno prácticamente puro. Estos son los resultados que nos predecía el diagrama de puntos de ebullición de la mezcla (figura 7.1.2.2.) para mezclas tipo B, en las que sólo es posible obtener mezcla azeotrópica y el componente más volátil puro. Nunca será posible obtener los dos componentes puros, a partir de una misma mezcla inicial. Esta es la barrera que presentan las mezclas azeotrópicas.

#### • Simulación N° 4 : Mezcla tipo B

$x_{\text{tolueno inicial}}=0.9$ ;  $x_{\text{n-butanol inicial}}=0.1$ ;  $\alpha = 0.644$  ; Tiempo a reflujo total = 65 min

$Re = 2.5$  ;  $D=0.35$  moles/min;  $TFIN = 8$  h 45 min (525 min)

En esta simulación se trabaja a un razón de reflujo de 2.5, superior a la simulación 3. El objetivo es ver cómo responden las mezclas tipo B al aumentar la razón de reflujo. Los resultados obtenidos se indican en la figura 7.1.5.4. donde se puede observar que el perfil de concentraciones en el destilado para las simulaciones 3 y 4 son prácticamente idénticos.

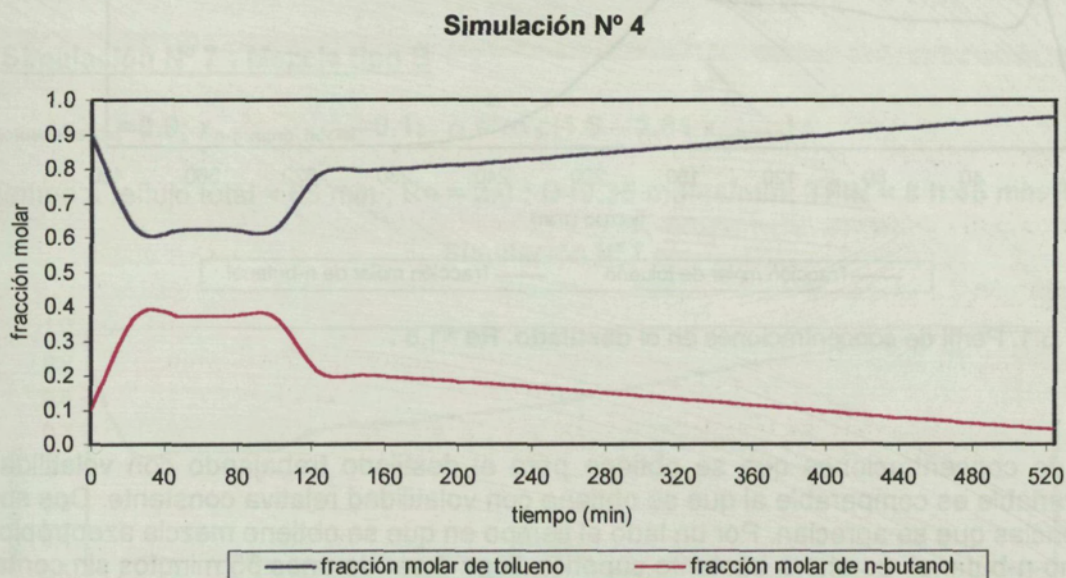


Figura 7.1.5.4. Perfil de concentraciones en el **destilado**.  $Re = 2.5$  .

Estos resultados nos indican que para la zona B un pequeño aumento en la razón de reflujo no modifica el perfil de concentraciones obtenido en el destilado.

En las simulaciones 1 y 2 para mezclas tipo A, un pequeño aumento en la razón de reflujo (de 1.5 a 2.0) hacía modificar el perfil de concentraciones en el destilado. Este es un comportamiento ligeramente distinto entre una y otra zona.

Los resultados obtenidos en las simulaciones anteriores nos permiten pensar que el modelo matemático utilizado puede predecir bastante bien el comportamiento de una mezcla azeotrópica binaria. Las cuatro simulaciones anteriores han sido realizadas utilizando la volatilidad relativa de los componentes constante. En el siguiente apartado se estudian las mismas simulaciones pero utilizando la volatilidad relativa variable.



### 7.1.6. SIMULACIONES CON VOLATILIDAD RELATIVA VARIABLE

#### • Simulación N° 5 : Mezcla tipo A

$x_{\text{tolueno inicial}}=0.2$ ;  $x_{\text{n-butanol inicial}}=0.8$ ;  $\alpha = \exp(1.57 - 2.2 x_{\text{tolueno}})$  ;

Tiempo a reflujo total = 65 min ;  $Re = 1.5$  ;  $D=0.65$  moles/min;  $TFIN = 6$  h 20 min (380 min)

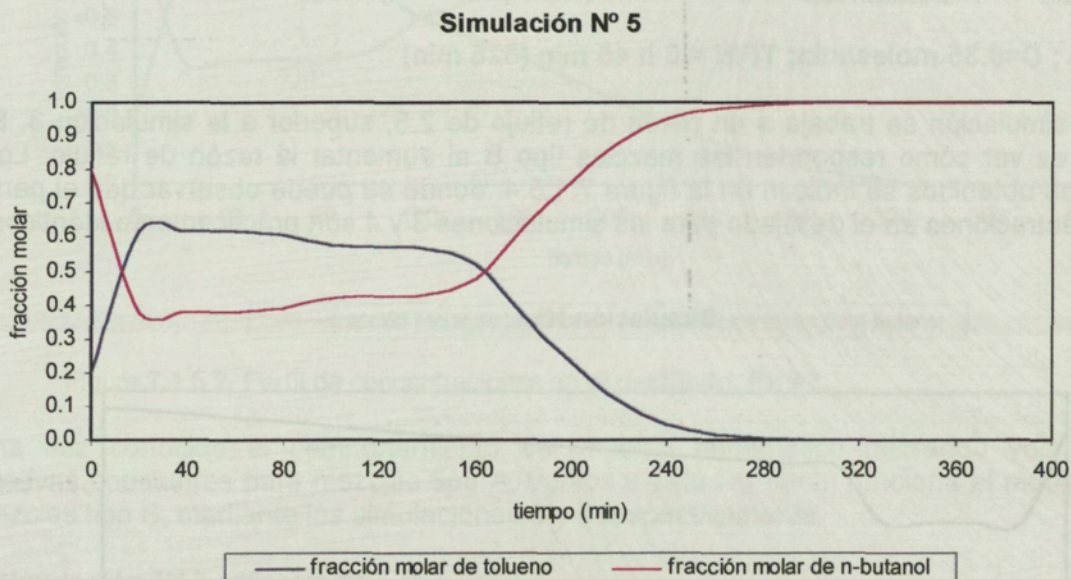


Figura 7.1.6.1. Perfil de concentraciones en el destilado.  $Re = 1.5$  .

El perfil de concentraciones que se obtiene para el destilado trabajando con volatilidad relativa variable es comparable al que se obtiene con volatilidad relativa constante. Dos son las diferencias que se aprecian. Por un lado el tiempo en que se obtiene mezcla azeotrópica de tolueno-n-butanol es ahora bastante superior, llega a ser de unos 85 minutos sin contar el tiempo a reflujo total. Por otro lado, el n-butanol se obtiene con una pureza superior a 0.997 en fracción molar, en un tiempo alrededor de 1 h y 40 min.

#### • Simulación N° 6 : Mezcla tipo A

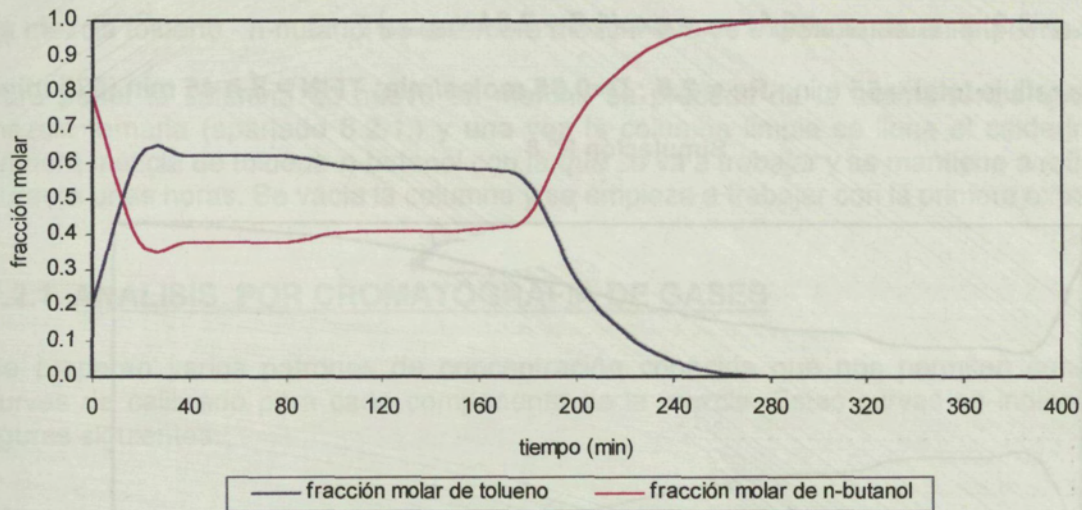
$x_{\text{tolueno inicial}}=0.2$ ;  $x_{\text{n-butanol inicial}}=0.8$ ;  $\alpha = \exp(1.57 - 2.2 x_{\text{tolueno}})$  ;

Tiempo a reflujo total = 65 min ;  $Re = 2.0$  ;  $D=0.65$  moles/min;  $TFIN = 6$  h 20 min (380 min)

A través de la figura 7.1.6.2. se puede observar cómo un aumento en la razón de reflujo nos lleva a obtener en el destilado mezcla de tolueno y n-butanol durante más tiempo. Este comportamiento también se observa al trabajar con volatilidad relativa constante.



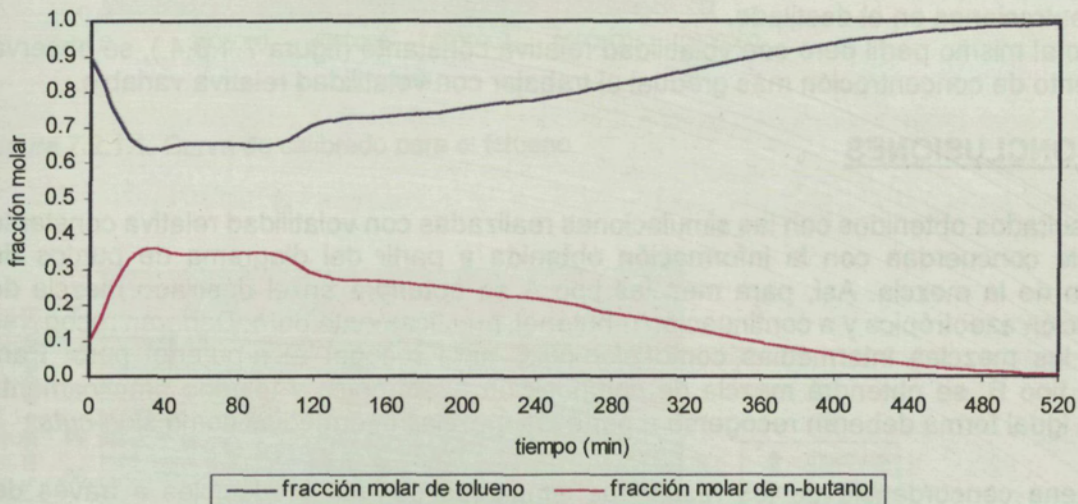
## Simulación N° 6

Figura 7.1.6.2. Perfil de concentraciones en el **destilado**.  $Re = 2$ .• **Simulación N° 7 : Mezcla tipo B**

$x_{\text{tolueno inicial}} = 0.9$ ;  $x_{\text{n-butanol inicial}} = 0.1$ ;  $\alpha = \exp(1.8 - 2.84 x_{\text{tolueno}})$  ;

Tiempo a reflujo total = 65 min ;  $Re = 2.0$  ;  $D = 0.35$  moles/min;  $TFIN = 8$  h 45 min (525 min)

## Simulación N° 7

Figura 7.1.6.3. Perfil de concentraciones en el **destilado**.  $Re = 2$ .

Para mezclas tipo B con volatilidad relativa constante o variable se aprecia un perfil de concentraciones en el destilado similar. Primero se obtiene un destilado de composición azeotrópica y a continuación tolueno puro. Trabajando con volatilidad relativa variable se observa un aumento de concentración más gradual que el que se observa con volatilidad relativa constante, llegándose a obtener tolueno más puro durante la última hora de destilación.



### • Simulación N° 8 : Mezcla tipo B

$x_{\text{tolueno inicial}}=0.9$ ;  $x_{\text{n-butanol inicial}}=0.1$ ;  $\alpha = \exp(1.8 - 2.84 x_{\text{tolueno}})$  ;

Tiempo a reflujo total = 65 min ;  $Re = 2.5$  ;  $D=0.35$  moles/min;  $T_{\text{FIN}} = 8 \text{ h } 45 \text{ min } (525 \text{ min})$

Simulación N° 8

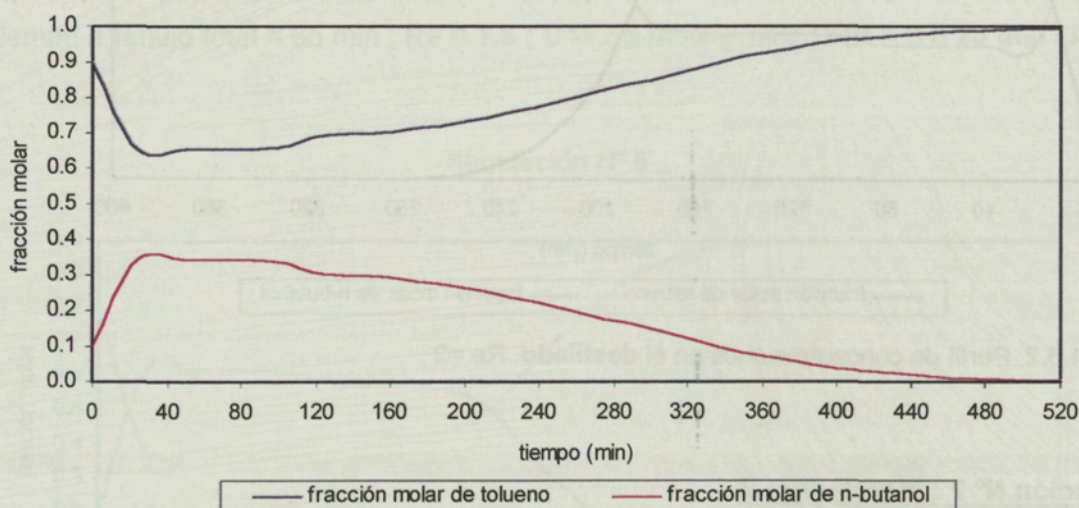


Figura 7.1.6.4. Perfil de concentraciones en el **destilado**.  $Re = 2.5$  .

En esta simulación el objetivo era ver cómo influenciaba el aumento de la razón de reflujo en el perfil de concentraciones en el destilado. Al aumentar la razón de reflujo de 2.0 a 2.5 los perfiles son prácticamente idénticos para mezclas tipo B trabajando con volatilidad relativa variable. Así, un pequeño aumento en la razón de reflujo en la zona B no modifica el perfil de concentraciones en el destilado.

Respecto al mismo perfil pero con volatilidad relativa constante (figura 7.1.5.4.), se observa un aumento de concentración más gradual al trabajar con volatilidad relativa variable.

### 7.1.7. CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos con las simulaciones realizadas con volatilidad relativa constante y variable concuerdan con la información obtenida a partir del diagrama de puntos de ebullición de la mezcla. Así, para mezclas tipo A se obtendrá en el destilado mezcla de composición azeotrópica y a continuación n-butanol prácticamente puro. Deberán recogerse a parte las mezclas intermedias como *slop-cuts*, para recoger el n-butanol puro. Para mezclas tipo B, se obtendrá mezcla de composición azeotrópica y tolueno prácticamente puro; de igual forma deberán recogerse a parte las mezclas intermedias como *slop-cuts*.
- La buena concordancia de los resultados simulados con los predecibles a través del diagrama de puntos de ebullición, nos indica que el modelo matemático utilizado es capaz de predecir el comportamiento del azeótropo binario.
- Se han observado unas pequeñas diferencias en el comportamiento del modelo utilizando volatilidad relativa constante o variable. Las validaciones que se harán posteriormente nos han de permitir decidir cual es el modelo que mejor sigue nuestra mezcla.
- La mezcla estudiada ha sido el azeótropo binario tolueno-n-butanol. Los programas elaborados permiten trabajar con cualquier azeótropo binario del cual se conozcan los datos del equilibrio líquido-vapor.



## 7.2. SEPARACION DE LA MEZCLA EN PLANTA PILOTO

La mezcla tolueno - n-butanol es la tercera mezcla que se experimenta en la planta piloto.

Para poner la columna de nuevo en marcha se procede de la misma forma que con la mezcla ternaria (apartado 6.2.1.) y una vez la columna limpia se llena el calderín con la primera mezcla de tolueno-n-butanol con la que se va a trabajar y se mantiene a reflujo total durante unas horas. Se vacía la columna y se empieza a trabajar con la primera experiencia.

### 7.2.1. ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GASES

Se preparan varios patrones de concentración conocida que nos permiten conocer las curvas de calibrado para cada componente de la mezcla. Estas curvas se indican en las figuras siguientes.

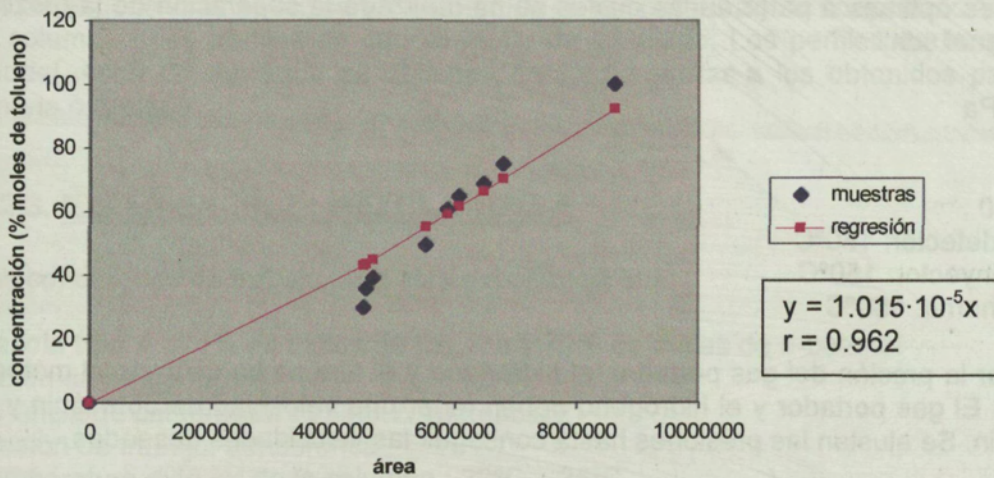


Figura 7.2.1.1. Curva de calibrado para el tolueno.

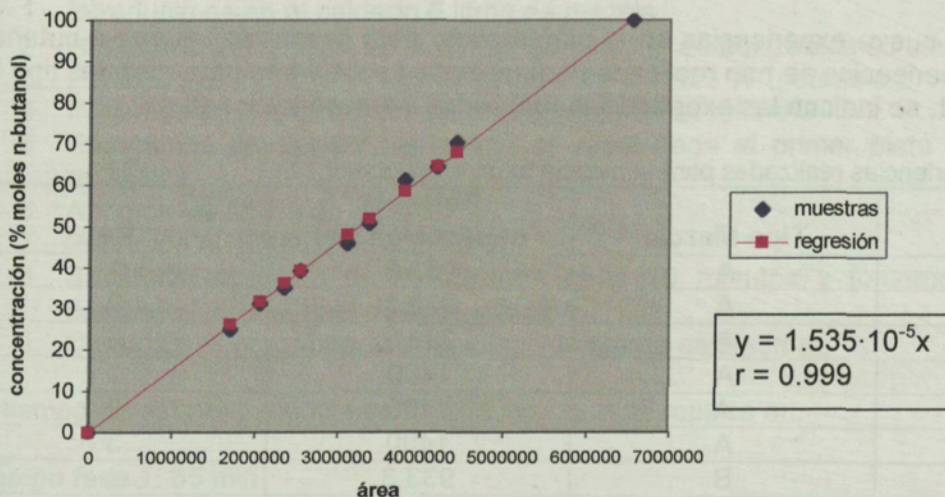


Figura 7.2.1.2. Curva de calibrado para el n-butanol.

Ya que la correlación es mejor para el n-butanol que para el tolueno, la concentración de n-butanol de las muestras se obtendrá a partir de su curva de calibrado y las concentraciones de tolueno las obtendremos por diferencia respecto a las de n-butanol:

$$\text{Concentración (\% moles tolueno)} = 100 - \text{concentración(\% moles n-butanol)}$$

La columna cromatográfica que se utiliza para la separación de tolueno – n-butanol tiene las características siguientes:

Material de la columna: SS  
 Fase líquida: Carpopack  
 Diámetro interior: 6 mm  
 MAOT: 225°C  
 WT%: 6.6%  
 Longitud: 2 m  
 Diámetro exterior: 1/8"  
 Rango de la malla: 80/120

Las condiciones óptimas a partir de las cuales se ha realizado la separación de la mezcla tolueno-n-butanol son:

Carrier: 250 kPa  
 Aire: 80 kPa  
 H<sub>2</sub>: 72 kPa  
 Atenuación: 10  
 Temperatura detector: 150°C  
 Temperatura inyector: 150°C  
 Temperatura horno: 150°C

Para encontrar la presión del gas portador, el hidrógeno y el aire se ha utilizado el método de la burbuja. El gas portador y el hidrógeno deben tener una velocidad de 30 ml/min y el aire 300 ml/min. Se ajustan las presiones hasta conseguir las velocidades deseadas.

El tiempo de retención del tolueno es de 2.2 min y el del n-butanol de 2.8 min.

### 7.2.2. EXPERIENCIAS REALIZADAS

Se han realizado nueve experiencias en la planta piloto para la mezcla tolueno-n-butanol. Seis de estas experiencias se han realizado para mezclas tipo A y tres para mezclas tipo B. En la tabla 7.2.2.1. se indican las experiencias realizadas y sus condiciones.

Tabla 7.2.2.1. Experiencias realizadas para la mezcla tolueno-n-butanol.

	Tipo Mezcla	Potencia calefacción (W)	Re
Experiencia 1	A	933.3	1
Experiencia 2	A	933.3	2
Experiencia 3	A	933.3	3
Experiencia 4	A	1400	1
Experiencia 5	A	1400	2
Experiencia 6	A	1400	3
Experiencia 7	B	933.3	1
Experiencia 8	B	933.3	2
Experiencia 9	B	933.3	3

En las seis primeras experiencias, la concentración inicial para las mezclas tipo A es siempre la misma. En las experiencias 7, 8 y 9 la concentración inicial de mezclas tipo B también se mantiene constante.

El objetivo de las tres primeras experiencias es estudiar cómo se comporta la mezcla con una potencia de calefacción de 933.3 W al aumentar la razón de reflujo exterior. En el caso de las experiencias 4, 5 y 6, el objetivo es estudiar cómo se comporta la mezcla al aumentar la potencia de calefacción a 1400 W. Finalmente, el objetivo de las tres últimas experiencias es estudiar el comportamiento de una mezcla tipo B a 933.3 W.

Cabe también comentar que se han probado experiencias a 466.7 W de potencia de calefacción, en las cuales la destilación era muy lenta, los experimentos resultaban muy largos y se han desestimado.

Por razón de brevedad, de todas las experiencias realizadas, se presentan a continuación la 2 y la 8, que son las experiencias que posteriormente se van a utilizar en la validación (apartado 7.4).

En las experiencias se indicarán los perfiles de temperatura y de concentración a lo largo de la columna y los perfiles de caudal molar de destilado. Los perfiles de temperatura y de caudal molar de destilado se obtienen de forma similar a los obtenidos para la mezcla binaria o ternaria.

### **7.2.3. EXPERIENCIA 2 : MEZCLA TIPO A**

Las condiciones de trabajo para esta experiencia son:

**Mezcla tipo A** : 21% en moles de tolueno y 79% en moles de n-butanol

Razón de reflujo: 2

Potencia de calefacción : 933.3 W (potencia 2)

Presión de trabajo: atmosférica

Temperatura exterior de la columna : 22°C – 25°C

#### **• Método operativo**

1. Introducimos en el calderín 6 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 933.3 W (potencia 2)
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 a 2.
8. Sacamos muestras de la columna cada 10 minutos y tomamos los pesos de destilado hasta el final de la destilación
9. Cerramos el programa, las válvulas y la manta calefactora.

El tiempo de esta experiencia es de 265 min que se reparte en:

Tiempo fase 1: 65 min

Tiempo fase 2: 200 min



Tiempo total Experiencia 2 a **Reflujo 2**: 265 min = 4 horas y 25 minutos

### 7.2.3.1. PERFILES DE TEMPERATURA

En la figura 7.2.3.1.1. se indica el perfil de temperaturas en distintos puntos de la columna. En los primeros 65 minutos la columna se estabiliza, llegando la temperatura del calderín a 112°C, la del plato 15, a 106°C, la del plato 5, a 102.3°C y la del destilado (plato 1) a 92°C.

Al utilizar una razón de reflujo de 2, las temperaturas aumentan pero muy suavemente. La temperatura del destilado se mantiene alrededor de 104°C durante un tiempo, lo que nos indica que se obtiene una mezcla azeotrópica de tolueno y n-butanol, y llega al final de la destilación a 116°C, lo que nos indica la obtención de n-butanol prácticamente puro, ya que el punto de ebullición del n-butanol puro es de 117.2°C.

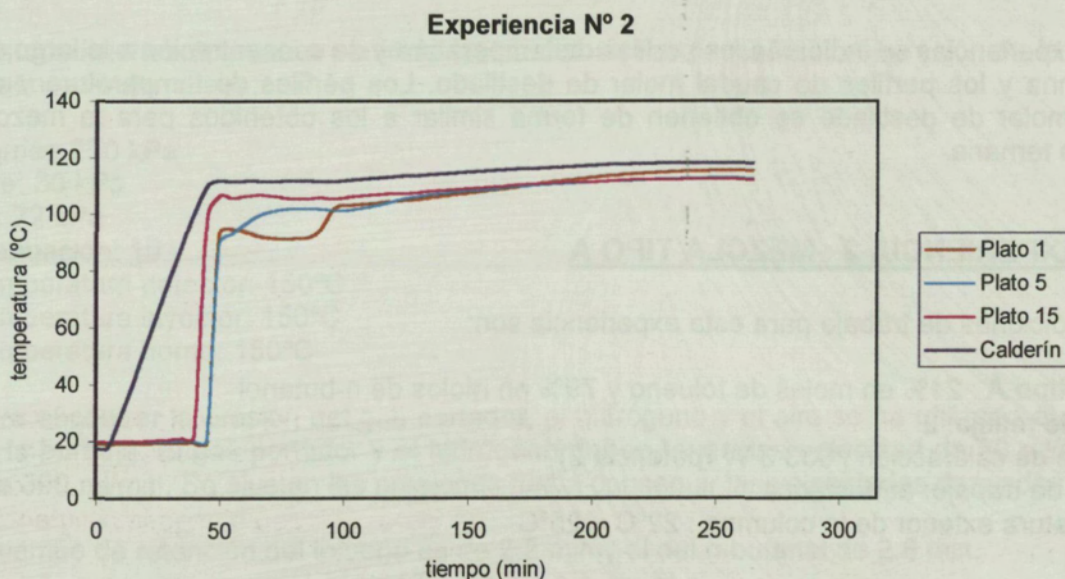


Figura 7.2.3.1.1. Perfil de temperaturas en los platos.  $Re = 2$ .

El perfil de temperaturas obtenido para esta mezcla no permite una lectura directa de los componentes que se obtienen en la destilación, debido a la proximidad de los puntos de ebullición de los componentes puros. Las mezclas metanol-agua y ciclohexano-tolueno-clorobenceno presentaban unos perfiles de temperaturas más diferenciados en cuanto a temperaturas, lo que facilitaba el conocimiento de los componentes obtenidos.

### 7.2.3.2. PERFIL DEL CAUDAL MOLAR DE DESTILADO

Nº pesadas de destilado: 17

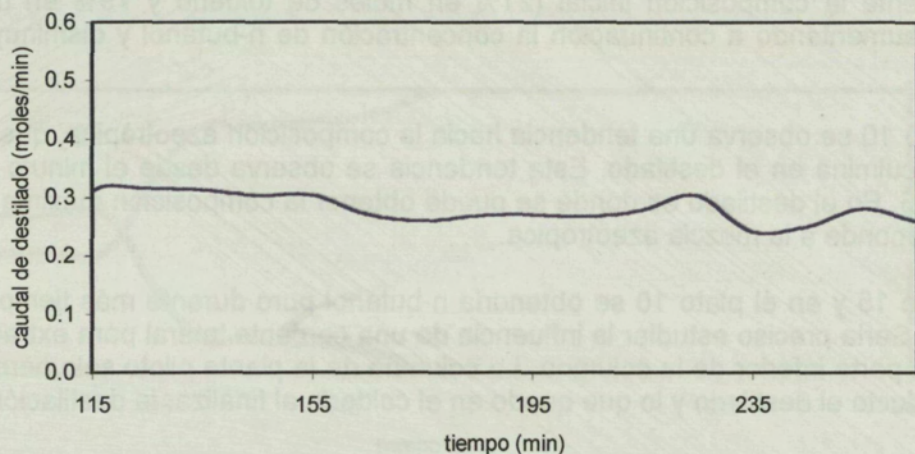
El caudal molar medio de destilado,  $D$ , es:

$$D = 0.28 \text{ moles/min}$$

El perfil del caudal molar de destilado se indica en la figura 7.2.3.2.1.



## Experiencia N° 2

Figura 7.2.3.2.1. Perfil del caudal molar de destilado.  $Re = 2$ .

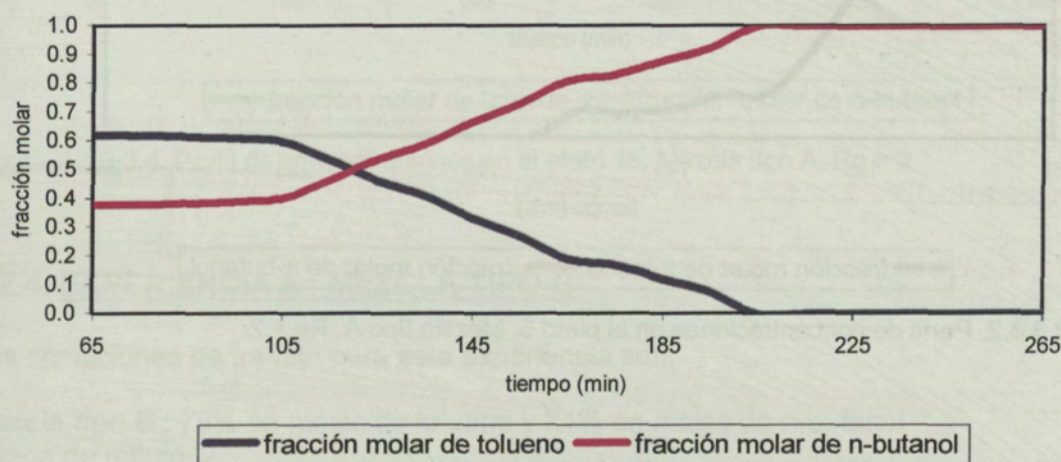
## 7.2.3.3. PERFILES DE CONCENTRACION

N° muestras analizadas: 83

• Destilado

El perfil de concentraciones obtenido en el destilado concuerda con el perfil de temperaturas del destilado. Pasado el tiempo a reflujo total, se obtiene una mezcla de tolueno y n-butanol que corresponde a la composición azeotrópica (62% en moles de tolueno). A continuación disminuye la concentración de tolueno y aumenta la de n-butanol, obteniéndose n-butanol puro a partir del minuto 200 hasta el final de la destilación.

## Experiencia N°2

Figura 7.2.3.3.1. Perfil de concentraciones en el destilado. Mezcla tipo A.  $Re = 2$ .



En las tres figuras siguientes se indica la evolución de los perfiles de concentración en los platos 5, 10 y 15 respectivamente. En el plato 15, al principio los componentes presentan prácticamente la composición inicial (21% en moles de tolueno y 79% en moles de n-butanol), aumentando a continuación la concentración de n-butanol y disminuyendo la de tolueno.

En el plato 10 se observa una tendencia hacia la composición azeotrópica, que sigue en el plato 5 y culmina en el destilado. Esta tendencia se observa desde el minuto 65 hasta el minuto 105. En el destilado es donde se puede obtener la composición máxima de tolueno que corresponde a la mezcla azeotrópica.

En el plato 15 y en el plato 10 se obtendría n-butanol puro durante más tiempo que en el destilado. Sería preciso estudiar la influencia de una corriente lateral para extraer n-butanol puro en la parte inferior de la columna. La columna de la planta piloto solo permite recoger como producto el destilado y lo que quede en el calderín al finalizar la destilación.

Los resultados experimentales obtenidos indican que de una mezcla tipo A, será posible obtener tolueno, con una concentración máxima correspondiente a la azeotrópica y n-butanol puro. Las fracciones de destilado comprendidas entre la composición azeotrópica y la obtención de n-butanol puro, deberán recogerse como *slop-cuts*.

#### • Plato 5

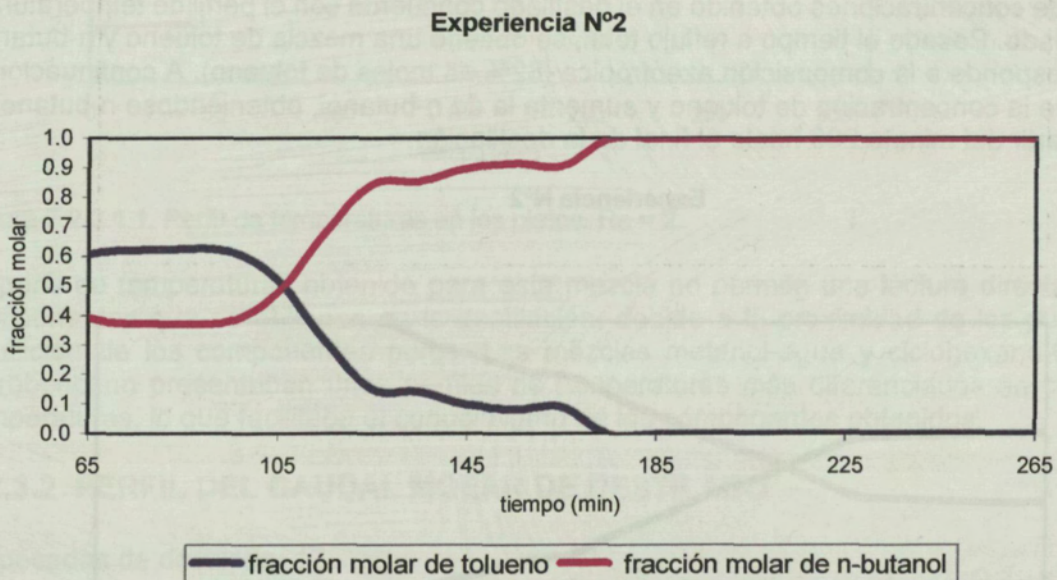
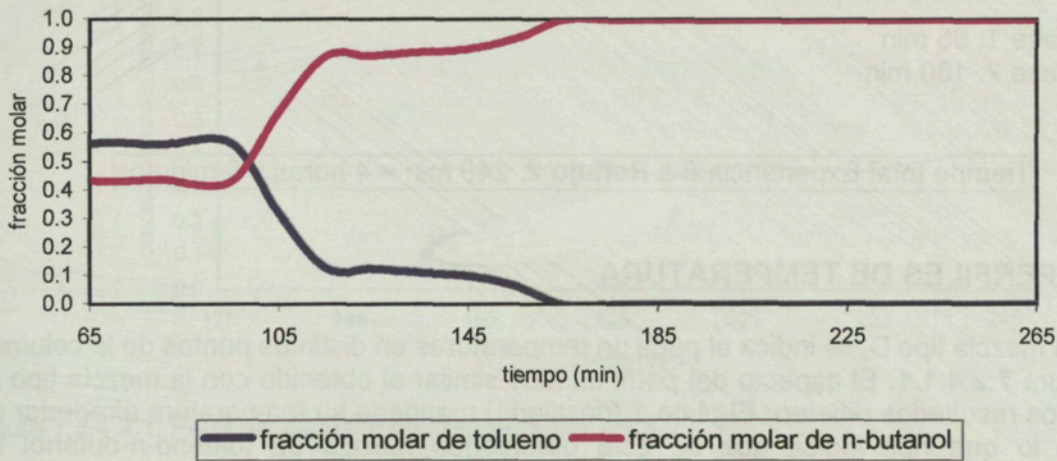
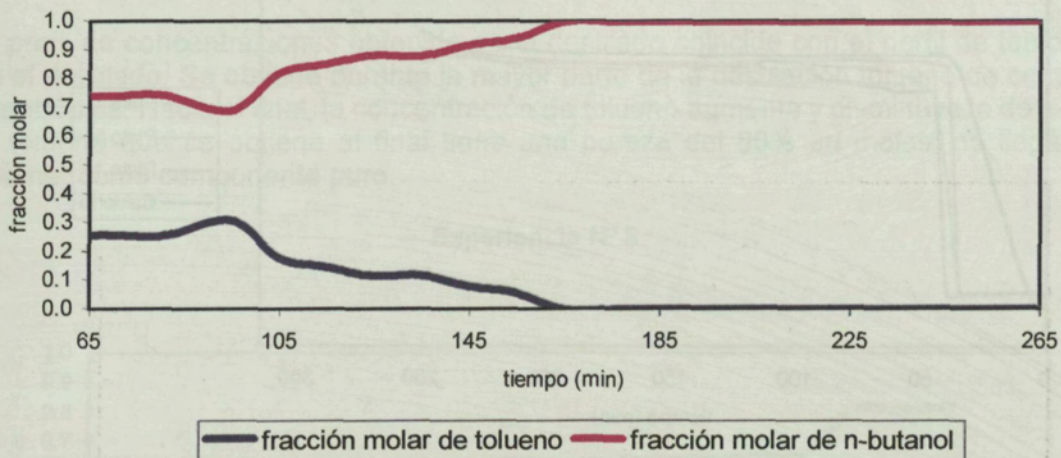


Figura 7.2.3.3.2. Perfil de concentraciones en el plato 5. Mezcla tipo A.  $Re = 2$ .



• **Plato 10****Experiencia N°2**Figura 7.2.3.3.3. Perfil de concentraciones en el plato 10. Mezcla tipo A.  $Re = 2$ .• **Plato 15****Experiencia N°2**Figura 7.2.3.3.4. Perfil de concentraciones en el plato 15. Mezcla tipo A.  $Re = 2$ .**7.2.4. EXPERIENCIA 8 : MEZCLA TIPO B**

Las condiciones de trabajo para esta experiencia son:

**Mezcla tipo B** : 79% en moles de tolueno y 21% en moles de n-butanol

Razón de reflujo: 2

Potencia de calefacción : 933.3 W (potencia 2)



Presión de trabajo: atmosférica

Temperatura exterior de la columna : 22°C – 25°C

El método operativo es el mismo que el indicado en la experiencia anterior (apartado 7.2.3.)  
El tiempo de esta experiencia es de 245 min que se reparte en:

Tiempo fase 1: 65 min

Tiempo fase 2: 180 min

Tiempo total Experiencia 8 a **Reflujo 2**: 245 min = 4 horas y 5 minutos

### 7.2.4.1. PERFILES DE TEMPERATURA

Para una mezcla tipo B, se indica el perfil de temperaturas en distintos puntos de la columna en la figura 7.2.4.1.1. El aspecto del perfil es muy similar al obtenido con la mezcla tipo A, aunque los resultados difieren. El plato 1 (destilado) mantiene su temperatura alrededor de 103.5°C, lo que nos indica que se está obteniendo mezcla de tolueno-n-butanol de composición azeotrópica. Esta temperatura aumenta suavemente llegando al final de la destilación a valores de 108°C, lo que nos indica que se obtienen mezclas ricas en tolueno. El punto de ebullición del tolueno puro es de 110°C.

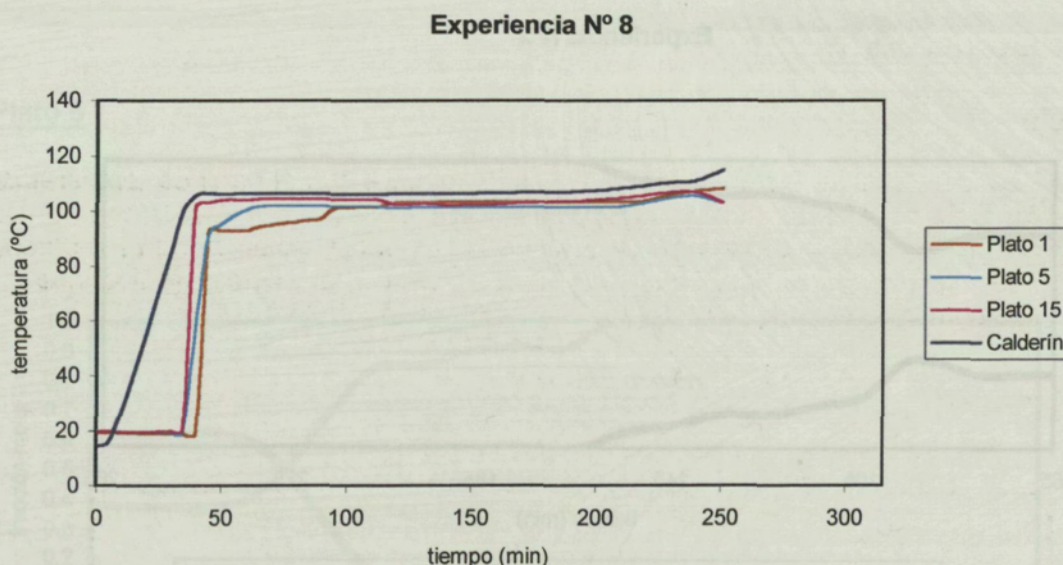


Figura 7.2.4.1.1. Perfil de temperaturas en los platos.  $Re = 2$ .

### 7.2.4.2. PERFIL DEL CAUDAL MOLAR DE DESTILADO

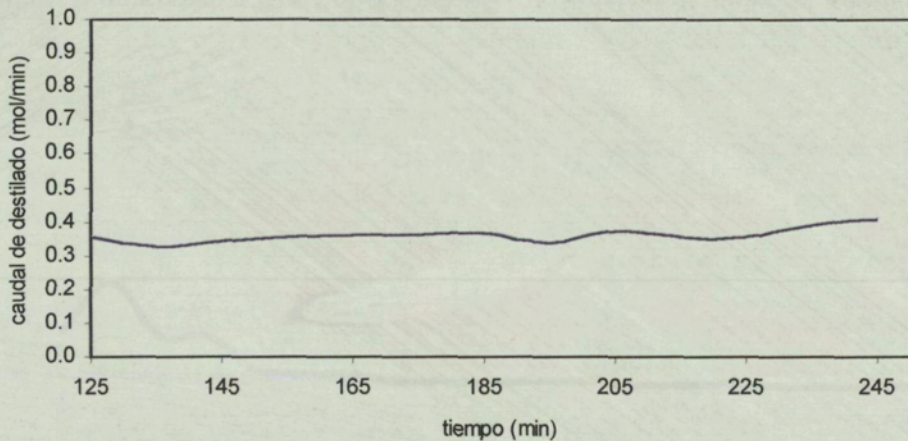
N° pesadas de destilado: 13

El caudal molar medio de destilado,  $D$ , es

$$D = 0.35 \text{ moles/min}$$



## Experiencia N° 8

Figura 7.2.4.2.1. Perfil del caudal molar de destilado.  $Re = 2$ .

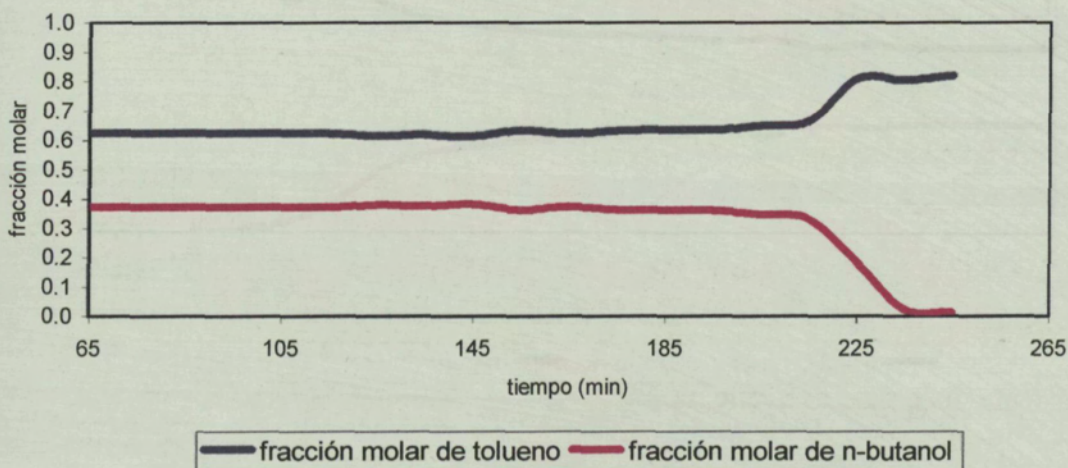
## 7.2.4.3. PERFILES DE CONCENTRACION

N° muestras analizadas: 76

• Destilado

El perfil de concentraciones obtenido en el destilado coincide con el perfil de temperaturas en el destilado. Se obtiene durante la mayor parte de la destilación tolueno de composición azeotrópica. Hacia el final, la concentración de tolueno aumenta y disminuye la de n-butanol. El tolueno que se obtiene al final tiene una pureza del 80% en moles, no llegándose a obtener como componente puro.

## Experiencia N° 8

Figura 7.2.4.3.1. Perfil de concentraciones en el destilado. Mezcla tipo B.  $Re = 2$ .



Si observamos la evolución de los perfiles en los platos 5, 10 y 15 respectivamente, veremos que en todos ellos se alcanza la composición azeotrópica durante un largo período de tiempo. Después aumenta la concentración de tolueno y disminuye la de n-butanol.

• **Plato 5**

Experiencia N°8

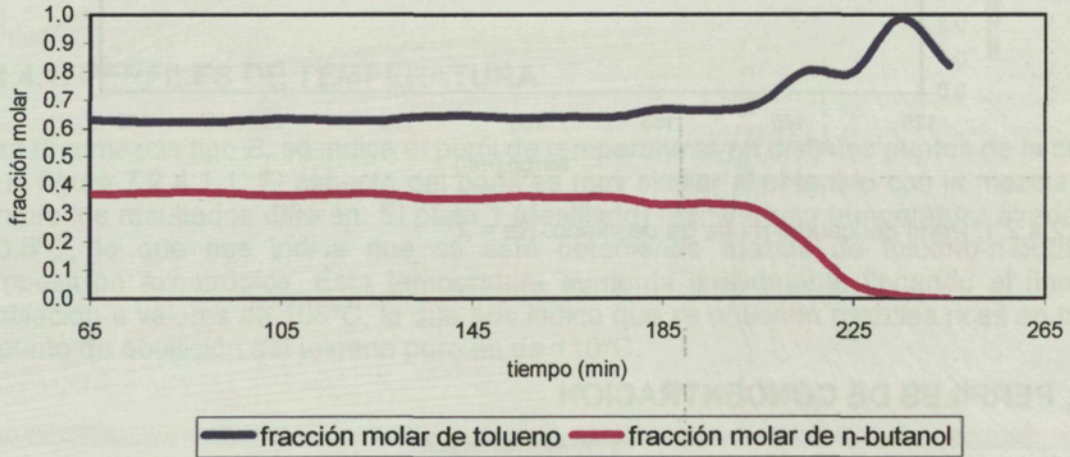


Figura 7.2.4.3.2. Perfil de concentraciones en el plato 5. Mezcla tipo B.  $Re = 2$ .

• **Plato 10**

Experiencia N° 8

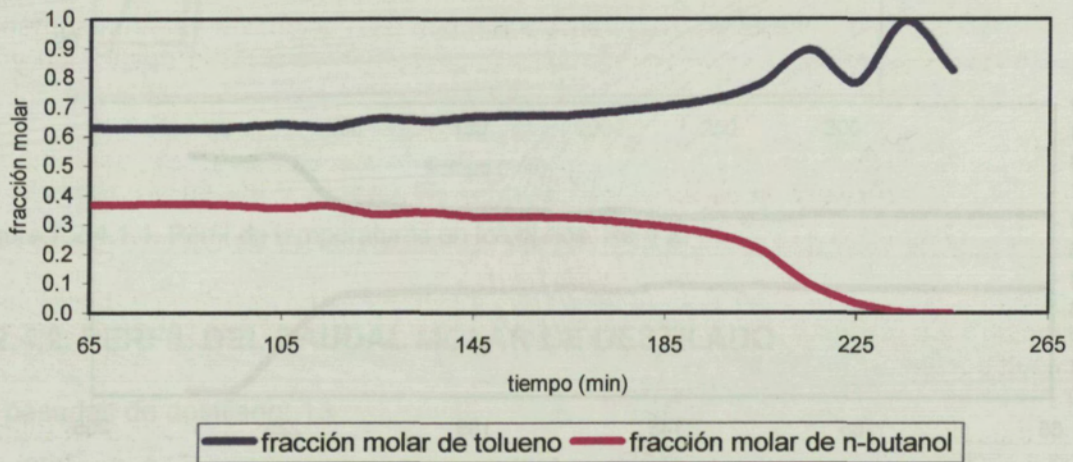


Figura 7.2.4.3.3. Perfil de concentraciones en el plato 10. Mezcla tipo B.  $Re = 2$ .



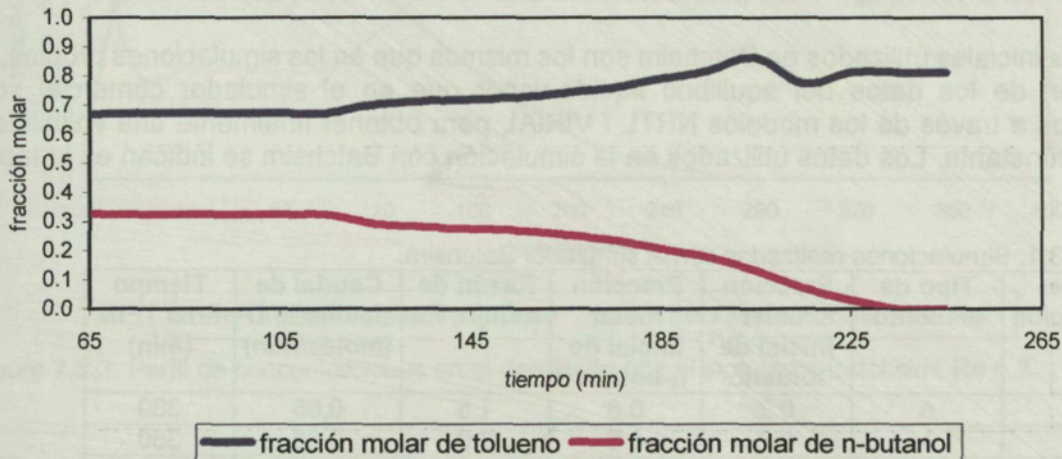
• **Plato 15****Experiencia N° 8**

Figura 7.2.4.3.4. Perfil de concentraciones en el plato 15. Mezcla tipo B.  $Re = 2$ .

Los resultados de esta experiencia nos indican que para una mezcla tipo B se obtiene tolueno de composición azeotrópica (62.5% en moles) y tolueno con una composición del 80% en moles. No es posible obtener n-butanol puro.

De las restantes experiencias realizadas, que no se han reproducido aquí por razones de concisión, se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- Para mezclas tipo A, trabajando a una potencia de calefacción concreta, un aumento en la razón de reflujo implica un aumento en el tiempo total de la destilación y la obtención de n-butanol puro durante más tiempo.
- Para mezclas tipo B, trabajando a una potencia de calefacción concreta, un aumento en la razón de reflujo implica la obtención de tolueno bastante puro durante más tiempo. También el tiempo total de destilación aumenta.
- Para mezclas tipo A y tipo B, trabajando a una potencia de calefacción concreta, un aumento en la razón de reflujo implica una disminución en el caudal molar de destilado.
- Al aumentar la potencia de calefacción aumenta el caudal molar de destilado obtenido, disminuye el tiempo de estabilización de la columna y el tiempo total de destilación.