

TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO

PROYECTO

SEPARACIÓN FLASH DE MEZCLA ACETANO Y CICLOHEXANO

PROFESOR:

WADOU BARÉ

BACHILLER:

CHEN C, WILLIAM

C.I: 16.113.714

PREPARADOR:

DAVID OJEDA

MARIÑO, MARYERI

C.I: 15.758.951

RODRIGUEZ, NELIANA

C.I: 14.021.544

CARACAS, FEBRERO DE 2004.

SUMARIO

Las oportunidades de empleo para los ingenieros químicos se mueven entre las petroquímicas, petroleras y nuevas aplicaciones como proceso de materiales, farmacéuticas y alimentos entre otros; pero los destiladores Flash se mantienen en una posición muy importante dentro de un proceso químico; son esenciales para las mejoras de los procesos ya existentes y para el diseño de otros nuevos. Hoy y en el futuro los ingenieros químicos deben estar en capacidad de usar sus conocimientos de destilación en combinación con otras herramientas.

Para el desarrollo del proyecto, se extrajeron datos termodinámicos del Programa PRO II, el cual es un software que permite simular casi la totalidad de los procesos químicos que se conocen en la actualidad. Siguiendo los criterios que permiten obtener una mejor separación de la mezcla Acetona con Ciclohexano se procede a especificar los rangos de trabajo a la cual el destilador Flash operará durante la simulación, se harán las respectivas simplificaciones y suposiciones cuando sea necesario para poder aplicar, cuando la mezcla esté en equilibrio, las ecuaciones de los distintos sistemas termodinámico como la Ley de Raoult, Peng Robinson, Redlich-Kwong-Soave, Método de Wilson, y la ecuación de Gibas-Duhem. Las condiciones de trabajo del separador Flash fueron obtenidos mediante el uso de los diagramas de equilibrio Líquido Vapor presentado por el PRO II.

Las especificaciones se hicieron para aplicarlas a presión constante y a temperaturas constantes; teniendo en cuenta la importancia del estudio de la factibilidad del proceso a esas condiciones; con la ayuda del programa se obtuvieron las composiciones de la mezcla en el estado de equilibrio (a la salida del destilador Flash). Ya con estas primeras especificaciones se procede a obtener las constantes de interacción binaria entre las moléculas de los dos compuestos que forman la mezcla, se realizó este cálculo para tres puntos diferente de equilibrio de la mezcla, empleando como sistema

termodinámico las ecuaciones de Peng Robinson, el cual es uno de los métodos que más precisión permite obtener.

Para verificar si los datos obtenidos por el simulador son consistentes termodinámicamente se procede a comparar los datos experimentales con los teóricos mediante el uso de la ecuación de Gibbs-Duhem.

Para un futuro estudio de la separación de la mezcla de Acetona con Ciclohexano se realizan algoritmos que especifican paso por paso como se puede obtener los valores o condiciones necesarias para obtener el equilibrio de la mezcla.

Para las comparaciones del comportamiento de la mezcla según cada método con la idealidad, se efectuaron los cálculos de la solución en forma ideal y la misma como gas ideal, este estudio permite establecer las desviaciones que presenta la mezcla de a las condiciones especificadas.

La existencias de diversos tipos de destiladores Flash, nos proporciona un amplio grupo de resultados para la determinación del equilibrio, por ello se verificó el comportamiento para dos de estos tipos de destiladores como es el isotérmico y el adiabático.

Finalmente, se presentan las gráficas de equilibrio líquido vapor a partir del rango de trabajo obtenidos aplicados para cada sistema termodinámico a estudiar.

ÍNDICE

	Pág.
➤ Introducción_____	1
➤ Marco Teórico_____	3
➤ Metodología_____	18
➤ Resultados y Análisis _____	21
➤ Conclusiones_____	36
➤ Bibliografía_____	37
Anexos_____	38

INTRODUCCIÓN

En la industria de los procesos químicos, los ingenieros a expensas de muchas horas de trabajo e investigación han logrado optimizar ciertas operaciones con cambios, que en algunos casos incluyen sustitución de equipos por otros totalmente distintos que cumplen con la misma finalidad, pero sin importar que cambios se efectúen, el destilador, ocupa una posición central en todo proceso. Alrededor de este se encuentran los equipos para el tratamiento físico de las corrientes de alimentación y salida, tales como bombas para transporte de fluidos, intercambiadores de calor, equipos de separación y mezclado entre otros.

Usualmente la coexistencia de fases más encontradas en la práctica industrial son la de líquido-vapor, aunque también puedan presentarse los estados líquido-líquido, vapor-sólido, y líquido-sólido, de allí la importancia de este informe, pues siendo la coexistencia de fases más común, es idóneo poseer un buen manejo y conocimiento del equilibrio de mezclas de este tipo, partiendo de una solución de dos o más componentes para su posterior separación determinando finalmente el equilibrio entre las fases de cada mezcla.

En el presente informe se analizará la naturaleza del equilibrio de una mezcla binaria de acetona-ciclohexano, con ayuda de un programa especializado (PROII) se simulará la separación en una etapa simple de dicha mezcla (equivalente a la operación de un tanque flash) empleando la ecuación de estado de Peng-Robinson, Redlich-Kwong-Soave y el modelo de Wilson, para ello se partirá de las gráficas T-X-Y o P-X-Y con el fin de obtener la mejor composición a la entrada del destilador, esto es donde ocurra la mayor separación de la mezcla de entrada.

Una vez determinada la composición y la temperatura o presión en el que trabajará el flash se procede a determinar el equilibrio de las mezclas de salida, cuyo resultado será analizado por comparación con los distintos métodos verificando: consistencia termodinámica, idealidad de la mezcla aplicando Ley de Raoult, interacción molecular proporcionada por los parámetros de Wilson. Se analizará también la variación de los resultados al utilizar un flash isotérmico y uno adiabático.

Cuando la termodinámica se aplica al equilibrio vapor-líquido, el objetivo es encontrar mediante cálculos las temperaturas, presiones y las composiciones de las fases de equilibrio, en este caso se hizo un estudio termodinámico partiendo de la ecuación virial aplicada al método seleccionado (Peng Robinson en este caso) para obtener conjuntamente con la aplicación de Wilson los coeficientes de fugacidad para el líquido y el vapor cuya comparación permitió la determinación del equilibrio ($f^L=f^V$).

Aprovechamos la oportunidad para dar gracias a todas aquellas personas e instituciones que brindaron su ayuda para hacer posible este proyecto.

MARCO TEÓRICO

Destilación Flash

Destilación Flash es un proceso típicamente usado para separar una mezcla de componentes. El proceso involucra calentamiento y expansión del flujo a alimentar en una válvula manteniéndolo a baja presión.

Una unidad de destilación calcula el estado termodinámico de cualquier flujo de entrada cuando dos especificaciones (por ejemplo temperatura y presión) son dadas. Una vez que el equilibrio de fase es determinado, las fases pueden ser separadas en distintos flujos de salida.

En la destilación gobierna la diferencia relativa de volatilidad; el vapor que sale de la parte superior contiene en mayor proporción el compuesto de mayor volatilidad.

Un proceso de destilación binaria involucra un equilibrio entre dos fases líquido y vapor. Para una mezcla, un equilibrio de fase existe sobre un rango de temperatura, (Ver Figura N° 3, Anexos)

Donde:

F = Flujo de entrada (Mezcla Binaria).

V = Flujo de Salida (Vapor).

L = Flujo de Salida (Líquido).

Z_i = Composición en F.

X_i = Composición en L.

Y_i = Composición en V.

P = Presión.

T = Temperatura.

Flujos de Entrada y Salida

La unidad de Flash puede tener cualquier cantidad de flujos de alimentación. Las posibles fases de los productos son vapor, líquido, agua decantada (segunda fase líquida), una mezcla líquido vapor, y sólidos. Una unidad Flash no hace ningún cálculo de equilibrio para la fase sólida, pero puede ser removido como un flujo de salida si se quiere.

Convenciones Generales de Alimentación de Entrada

Para alimentaciones de líquidos la entrada se ubica en la parte superior del Flash y la alimentación de vapor es por la parte inferior.

Balance de energía en Destilador Flash

Cuando se requiere calcular el equilibrio líquido vapor que se produce en un proceso de destilación se realiza un balance de energía en el destilador flash (Ver Figura N° 3, Anexos). Este consiste en:

$$\text{Balance Total de Masa } F = V + L \quad 1(\text{Sandler, 1989})$$

$$\text{Balance Por Componente } F \cdot Z_i = V \cdot Y_i + L \cdot X_i \quad 2(\text{Sandler, 1989})$$

$$\text{Equilibrio } Y_i = K_i \cdot X_i \quad \sum Y_i - \sum X_i = 0 \quad 3(\text{Sandler, 1989})$$

$$\text{Flash Isotérmico } X_i = \frac{Z_i}{(K_i - 1) \frac{V}{F} + 1} \quad 4(\text{Sandler, 1989})$$

Equilibrio Termodinámico

Cuando una mezcla o una solución está en equilibrio termodinámico, se refiere a que las propiedades macroscópicas de un sistema no cambian con el tiempo. Esto se evidencia cuando las fugacidades, potencial químico, coeficientes de fugacidad, presión y temperatura de cada componente son iguales en cada fases.

Consistencia Termodinámica

Para la determinación del equilibrio líquido vapor en una unidad de destilación Flash se requieren hacer cálculos teóricos siguiendo un sistema termodinámico o una ecuación que permite modelar las propiedades de la mezcla a separar. Estos valores obtenidos por correlaciones de estado pueden ser relacionados a los valores obtenidos experimentalmente mediante la ecuación de Gibbs-Duhem empleando su forma diferencial, la cual permite laborar una prueba de consistencia que deben satisfacer los datos del coeficiente de actividad, y por lo tanto se puede emplear para aceptar o rechazar los datos experimentales. Esta consistencia termodinámica es muy importante y esencial para los estudios de separación de mezclas multicomponentes permitiendo analizar y verificar la veracidad del proceso de destilación realizado.

$$d\left(\frac{G^e}{RT}\right) = X_1 d \ln \gamma_1 + \ln \gamma_1 dx_1 + x_2 d \ln \gamma_2 - \ln \gamma_2 dx_2 \quad 5(\text{Sandler,1989})$$

$$G^e = H^e - TS^e \quad 6(\text{Sandler,1989})$$

$$dx_2 = -dx_1 \quad 7(\text{Sandler,1989})$$

Mediante combinaciones de las tres ecuaciones anteriores se llegó a la siguiente ecuación que es la expresión mínima que se obtuvo, la cual permite

comprobar la consistencia termodinámica de los datos del coeficiente de actividad:

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dx_1 = 0 \quad \text{8(Sandler, 1989)}$$

Como los datos de trabajo son experimentales, estos mismos arrastran errores los cuales no permiten que la ecuación anterior cumpla con exactitud la igualdad. Sin embargo, existe otra forma similar de verificar la relación anterior, esta es (Ver Figura N°4, Anexos):

$$-0.02 \leq \frac{|areaI| - |areaII|}{|areaI| + |areaII|} \leq 0.02 \quad \text{9(Sandler, 1989)}$$

Energía de Interacción

Esta energía viene expresada por los parámetros que se encuentran en la ecuación de Wilson (λ), para su cálculo se parte de una ecuación cúbica, que permiten con gran eficiencia determinar los coeficientes de actividad con los cuales se pueden buscar la energía de la interacción binaria, como por ejemplo Peng-Robinson y Redlich-Kwong-Soave, desarrolladas de manera específicas para equilibrio líquido vapor, la cual viene expresada de la siguiente manera:

$$Z = \beta + (Z + \varepsilon\beta)(Z + \sigma\beta) \left(\frac{1 + \beta - Z}{q\beta} \right) \quad \text{10(Smith, 2003)}$$

Donde: los parámetros b y $a(T)$ dependen de la ecuación cúbica seleccionada (Ver respectivas ecuaciones cúbicas)

$$\beta = \frac{bP}{RT} \quad 11(\text{Smith, 2003})$$

$$q = \frac{a(T)}{bRT} \quad 12(\text{Smith, 2003})$$

Y los valores de ε, σ dependiendo de la ecuación de estado están tabulados (Ver Tabla N°1, Anexos).

Usando de manera eficiente la ecuación 10, se puede encontrar una relación de esta con los coeficientes de actividad. Esta relación se aprecia en la siguiente ecuación:

$$\ln \gamma_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - Z_i + 1 - \ln \frac{(Z - \beta)}{(Z_i - \beta_i)} - \bar{q}_i I_i + q_i I_i \quad 13(\text{Smith, 2003})$$

Donde:

Los símbolos sin subíndices son propiedades de la mezcla.

Los símbolos con subíndices son propiedades de la sustancia pura de i.

BREVE DESCRIPCION DE LAS ECUACIONES

Ecuación de Peng Robinson

La ecuación de estado Peng Robinson (PR) es una modificación de la ecuación de estado de Redlich-Kwong y fue publicada por Peng y Robinson en 1976. Es similar a la ecuación de Soave-Redlich-Kwong desde muchos puntos de vista y fue diseñada para mejorar la pobre predicción de la densidad de líquidos del método de SRK.

Fue reemplazada en la ecuación de SRK el término de a/T^2 por un término más general de pendiente de temperatura, $a(T)$. La expresión es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T)}{[V(V+b)+b(V-b)]} \quad 14(\text{PRO/II, 2002})$$

Donde:

$$b = \sum x_i \cdot b_i \quad 15(\text{PRO/II, 2002})$$

T_{ci}, P_{ci} = Temperatura y presión crítica del componente i.

$$a(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad 16(\text{PRO/II, 2002})$$

$$a_i = a_{ci} \alpha_i \quad 17(\text{PRO/II, 2002})$$

$$a_{ci} = \frac{0.45724(RT_{ci})^2}{P_{ci}} \quad 18(\text{PRO/II, 2002})$$

$$\alpha^{0.5} = 1 + n_i(1 - T_{ci}^{0.5}) \quad 19(\text{PRO/II, 2002})$$

$$n_i = 0.7464 + 1.54226\omega_i + 0.26992\omega_i^2 \quad 20(\text{PRO/II, 2002})$$

ω_i = Factor Acéntrico del componente i.

k_{ij} = Constante de interacción binaria para el componente i y j.

La introducción del término alfa fue con el objeto de mejorar la predicción de la presión de vapor para componentes puros.

La combinación de fórmula fue hecha con la intención de mejorar la predicción de las propiedades de la mezcla.

Al usar la formulación de Peng-Robinson para predecir las propiedades de las mezcla implica dos pasos. Primero, el componente del factor acéntrico, y segundo el término de k_{ij} , que es determinado a partir de datos experimentales.

Se ha conseguido mucha precisión de predicción para mezclas no polares de hidrocarburos; pero no tiene mucha precisión para las predicciones de componentes polares.

Ecuación de Redlich-Kwong-Soave

La ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave (SKR) es una modificación de la ecuación de estado de Redlich-Kwong (basada en la ecuación de van der Waals) y fue publicada por Georgi Soave en 1972. Soave reemplazó el término de $\frac{a}{T^{0.5}}$ en la ecuación de Redlich-Kwong por un término general dependiente de la temperatura, $a(T)$. Su expresión modificada es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad 21(\text{PRO/II}, 2002)$$

Donde:

$$b = \sum x_i \cdot b_i \quad 22(\text{PRO/II}, 2002)$$

$$b_i = \frac{0.08664RTc_i}{Pc_i} \quad 23(\text{PRO/II}, 2002)$$

Tc_i, Pc_i = Temperatura y presión crítica del componente i.

$$a(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad 24(\text{PRO/II}, 2002)$$

$$\alpha^{0.5} = 1 + m_i (1 - T_{ci}^{0.5}) \quad 25(\text{PRO/II}, 2002)$$

$$a_i = a_{ci} \alpha_i \quad 26(\text{PRO/II}, 2002)$$

$$m_i = 0.48 + 1.54\omega_i + 0.176\omega_i^2 \quad 27(\text{PRO/II}, 2002)$$

ω_i = Factor Acéntrico del componente i.

k_{ij} = Constante de interacción binaria para el componente i y j.

Al usar la formulación de Redlich-Kwong-Soave para predecir las propiedades de la mezcla implica dos pasos. Primero, el componente del factor acéntrico, y segundo el término de k_{ij} , que es determinado a partir de datos experimentales.

Se ha conseguido mucha precisión de predicción para mezcla no polar de hidrocarburos; pero no tiene mucha precisión para las predicciones de componentes polares.

Modelo Wilson

La ecuación de Wilson fue el primer concepto incorporado al concepto de la "composición local". La idea básica es que, por las diferencias de las fuerzas intermoleculares, la composición de moléculas específicas en la solución será diferente a la del líquido promedio. La expresión para el coeficiente de actividad es:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_{j=1}^N x_j A_{ij} - \sum_{k=1}^K \frac{x_k A_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j A_{kj}} \quad 28(\text{PRO/II, 2002})$$

Donde:

$$A_{ij} = \frac{v_i^L}{v_j^L} \exp \left[-\frac{a_{ij}}{T} \right] \quad 29(\text{PRO/II, 2002}) \quad (\text{Cuando la unidad de } a_{ij} \text{ es K})$$

$$A_{ij} = \frac{v_i^L}{v_j^L} \exp\left[-\frac{a_{ij}}{RT}\right] \quad 30(\text{PRO/II}, 2002) \quad (\text{Cuando la unidad de } a_{ij} \text{ es KCAL})$$

v_i^L Es el volumen líquido molar del componente i.

Desarrollada para cada componente es:

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

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

31(PRO/II, 2002)

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

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

32(PRO/II, 2002)

Donde:

λ = Coeficiente de Interacción Binaria.

a_{ij} Representa la energía de interacción entre las especies i y j. No hay ninguna dependencia explícita de la temperatura en la ecuación de parámetros de Wilson; la derivación de esta es tal que la ecuación puede ser usada con confianza sobre un amplio rango de temperatura.

Y es mucho más exitoso en las correlaciones de mezclas que contienen componentes polares. Es fácil de emplear pero matemáticamente no puede

predecir la separación de un líquido en dos fases parciales miscibles, por lo que es completamente indebido usarlos para problemas que involucren equilibrio líquido - líquido.

Ley de Raoult

Esta ecuación de Raoult es generalmente aplicado a sistemas los cuales exhiben un comportamiento cercano a la idealidad en la fase líquida. Una solución ideal a temperatura y presión constantes, la fugacidad de cada componente es proporcional a su fracción molar.

La ley de Raoult permite reducir los cálculos de Equilibrio Líquido Vapor basándose en dos suposiciones:

- La fase de vapor se comporta como gas ideal.
- La fase líquida se comporta como solución ideal.

La primera suposición implica que la ley de Raoult se aplica sólo a presiones bajas a moderadas. Y la segunda suposición tiene validez aproximada siempre y cuando los componentes que los componen son semejantes.

Para cada componente i , la siguiente relación fundamental de equilibrio termodinámico muestra:

$$f_i^v = f_i^l \quad 33(\text{PRO/II, 2002})$$

$$f_i^v = y_i P \quad 34(\text{PRO/II, 2002})$$

$$f_i^l = x_i f_{purei}^l = x_i P_i^{sat} \quad 35(\text{PRO/II}, 2002)$$

La ley de Raoult establece que:

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad 36(\text{PRO/II}, 2002)$$

Donde:

l = Propiedades del compuesto en la fase líquido.

v = Propiedades del compuesto en la fase de vapor.

f_i = Fugacidad.

P = Presión en el sistema.

x_i = Composición del compuesto i en la fase líquida.

y_i = Composición del compuesto i en la fase de vapor.

Información Básica de los compuestos y sus propiedades.

Acetona (C₃H₆O/CH₃-CO-CH₃)

La acetona es un compuesto sintético que también ocurre naturalmente en el medio ambiente. Es un líquido incoloro de olor y sabor fáciles de distinguir. Se evapora fácilmente, es inflamable y es soluble en agua. También se le conoce como dimetil cetona, 2-propanona y beta-cetopropano. La acetona se usa en la fabricación de plásticos, fibras, medicamentos y otros productos químicos. También se usa para disolver otras sustancias químicas. Se encuentra en forma natural en plantas, árboles, gases volcánicos, incendios forestales, y como producto de degradación de las grasas corporales. También se encuentra presente en los gases de tubos de escape de automóviles, en humo de tabaco y en vertederos. Los procesos industriales aportan una mayor cantidad de acetona al medio ambiente que los procesos naturales.

PROPIEDADES FISICAS	Punto de ebullición: 56°C	Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1.2
	Punto de fusión: -95°C	Punto de inflamación: -18°C c.c
	Densidad relativa (agua = 1): 0.8	Temperatura de autoignición: 465°C
	Solubilidad en agua: Miscible	Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 2.2-13
	Presión de vapor, kPa a 20°C: 24	
	Densidad relativa de vapor (aire = 1): 2.0	

Para mas información sobre Acetona (Ver Tabla N° 2-3, Anexos)

Nota Importante: Antes de destilar hay que comprobar si existen peróxidos; en caso positivo, eliminarlos.

Ciclohexano (C₆H₁₂)

Ciclohexano, líquido volátil e incoloro con olor penetrante, de fórmula C₆H₁₂, que se produce por hidrogenación del benceno y por destilación del petróleo.

Se usa principalmente como disolvente para resinas, aceites, pinturas y barnices, así como intermedio en la fabricación de otros productos químicos industriales y fibras de nailon.

Para mas información sobre la Ciclohexano (Ver Tabla N° 4-5, Anexos).

PROPIEDADES FISICAS	Punto de ebullición: 81°C	Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1):
	Punto de fusión: 7°C	1.2
	Densidad relativa (agua = 1): 0.8	Punto de inflamación: -18°C (c.c.)
	Solubilidad en agua: Ninguna	Temperatura de autoignición: 260°C
	Presión de vapor, kPa a 20°C: 12.7	Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 1.3-8.4 Conductividad eléctrica: 0.22 pS/m
	Densidad relativa de vapor (aire = 1): 2.9	

Rango de Trabajo

Para la selección del rango de trabajo se estudiaron los principales factores que afectan la separación de una mezcla en un destilador Flash, estos son las condiciones de presión y temperatura de operación del Flash. Para el primer caso el valor de presión escogido es de 1 atm; se escogió este valor porque es la presión atmosférica y esto permite reducir los costos de separación de la mezcla; con esta presión constante se varió la temperatura de operación del Flash, hasta obtener una temperatura donde se obtiene mayor separación. Para un segundo caso se escoge un valor de temperatura, la escogida es de 25°C, la razón por la cual se escogió esta temperatura es porque ésta es la temperatura del ambiente, lo que hace que la destilación de la mezcla sea a bajos costo.

METODOLOGÍA

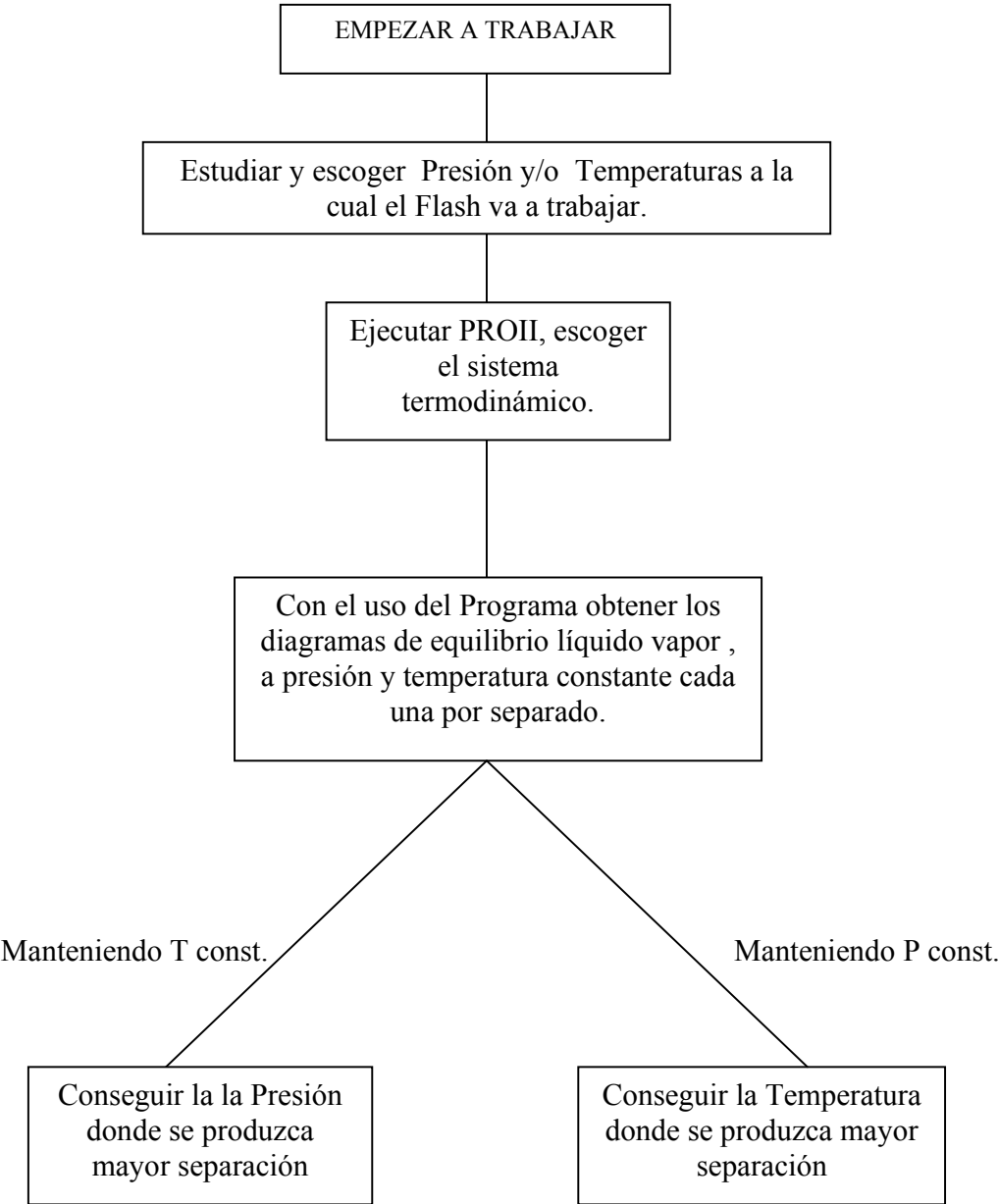
La especificación del rango de trabajo, simplificaciones y de suposiciones adecuadas suele proporcionar un punto de partida para el proceso en el algoritmo de resolución para el proceso de destilación. Sin embargo, estas deben ser razonables y, en general, se hace un estudio previo de los componentes de que se emplean, el proceso en sí, y la factibilidad económica.

Para empezar a trabajar, se debe primero hacer un detallado estudio de las propiedades de cada una de los compuestos, de acuerdo a estos estudios se procede a establecer las condiciones de las alimentaciones y las del destilador Flash Isotérmico.

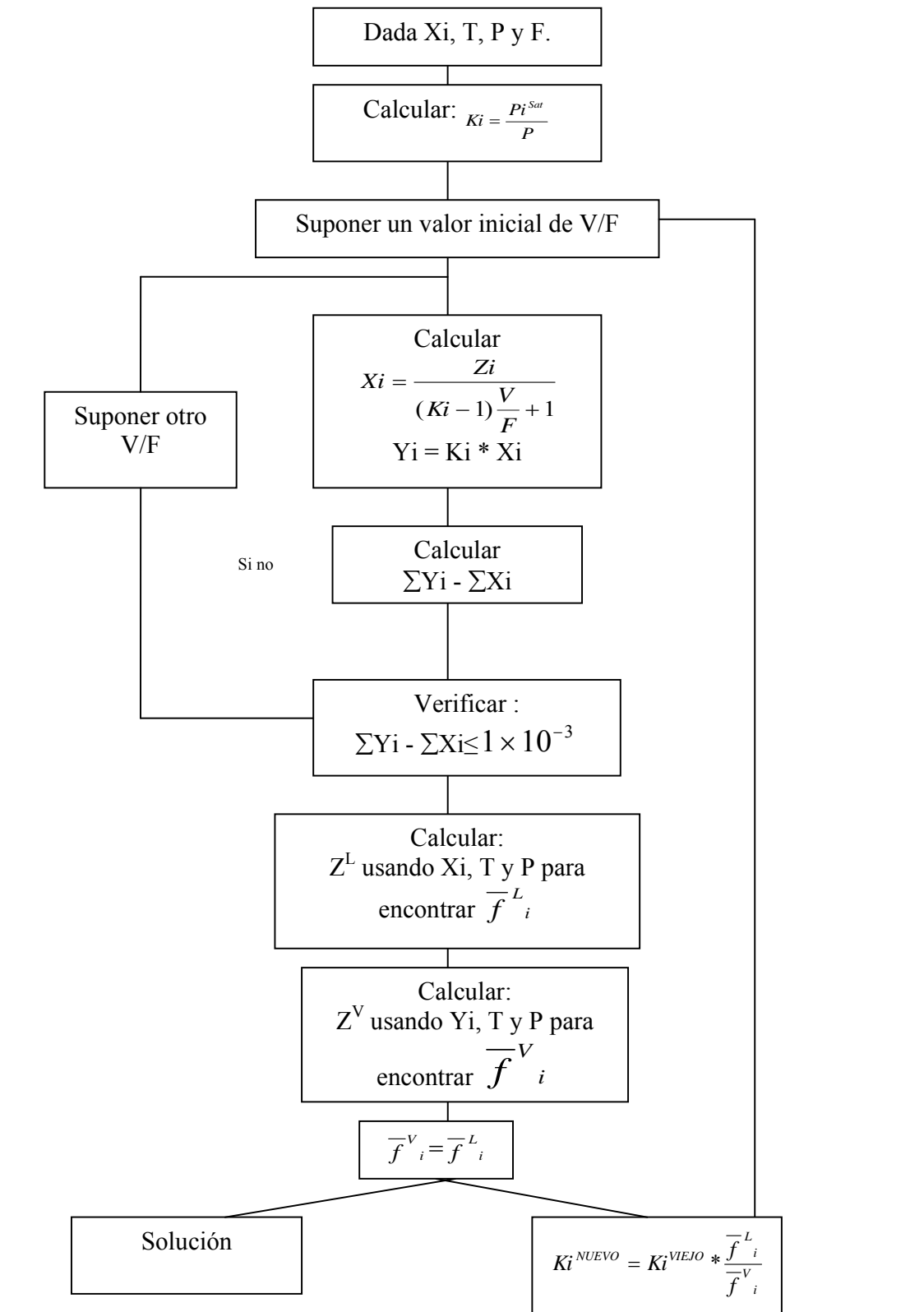
Para hacer esto se estudia las gráficas de equilibrio de la mezcla a la Presión constante escogida variando temperatura ó estudiar las gráficas de equilibrio de líquido vapor de la mezcla a Temperatura constante variando la presión; en ambos casos se debe escoger la mejor, esto es, la que produce la mayor separación del compuesto i más volátil del la mezcla.

Luego de tener las mejores condiciones para el proceso de destilación se procede a calcular el equilibrio líquido vapor. Esto se hace mediante un balance de masa en el destilador Flash.

Algoritmo N°1: Determinación de condiciones de operación.



Algoritmo N°2: Determinación del Equilibrio.



RESULTADOS Y ANÁLISIS

El programa PROII permite la simulación de procesos de destilación, la cual puede ser efectuada para diferentes sistemas termodinámicos. Al especificar las condiciones de operación del destilador Flash, PROII, realiza cálculos iterativos, siguiendo las leyes del sistema termodinámico escogido, para determinar y realizar cálculos en el punto de equilibrio de la mezcla.

Luego de haber simulado la separación de una mezcla de Acetona con Ciclohexano para tres diferente sistemas termodinámicos se obtuvieron los siguientes datos de equilibrio líquido vapor en las diferentes corrientes de salida del destilador:

DESTILACIÓN FLASH ISOTÉRMICO a P=1atm

Para hacer comparaciones de esta operación, se varió la temperatura manteniendo la presión del Flash y las composiciones de alimentación, a continuación se presentan los resultados obtenidos para cada sistema seleccionado.

Tabla N°1: Composición de Acetona y Ciclohexano en la fase líquida y vapor.
Redlich-Kwong-Soave P=1atm $X_1^o=0,5$

Temperatura	68°C	68°C	69°C	69°C	70°C	70°C
Fase	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor
Flujo de Salida	0,779	0,221	0,522	0,478	0,269	0,731
Acetona	0,462	0,634	0,417	0,591	0,374	0,546
Ciclohexano	0,538	0,366	0,583	0,409	0,626	0,454

Aunque la variación de los datos con las distintas temperaturas es poca, es en 70 C donde se obtiene la mayor separación de los componentes de la

mezcla, para una temperatura mayor a esta, los resultados no superaban los obtenidos anteriormente.

Tabla N°2: Composición de Acetona y Ciclohexano en la fase líquida y vapor.
Peng Robinson $P=1\text{atm}$ $X_1^\circ=0,5$

Temperatura	68°C	68°C	69°C	69°C	70°C	70°C
Fase	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor
Flujo de Salida	0,703	0,297	0,444	0,556	0,185	0,815
Acetona	0,45	0,619	0,405	0,576	0,362	0,531
Ciclohexano	0,55	0,381	0,595	0,424	0,638	0,469

Aunque se varió el modelo termodinámico, el criterio con que se seleccionó la temperatura fue el mismo y como la diferencia de los resultados no es muy grande conlleva a seleccionar 70C como la temperatura más adecuada.

Tabla N°3: Composición de Acetona y Ciclohexano en la fase líquida y vapor.
Modelo de Wilson $P=1\text{atm}$ $X_1^\circ=0,25$

Temperatura	70°C	70°C	71°C	71°C	72°C	72°C
Fase	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor
Flujo de Salida	0,205	0,795	0,112	0,878	0,02	0,98
Acetona	0,034	0,306	0,029	0,281	0,025	0,255
Ciclohexano	0,966	0,694	0,971	0,719	0,975	0,745

Para este modelo, con la presión que se seleccionó se obtuvo un punto azeotrópico, sin embargo pese a que el criterio de selección de esa presión fue por la factibilidad económica, los resultados muestran que a pesar de la

presencia del punto azeotrópo es posible la separación de la mezcla para esta presión y 70 C la cual nos da la mayor separación posible.

DESTILACIÓN FLASH ISOTÉRMICO a T=25°C

Para propósitos de comparación del funcionamiento de los diferentes métodos termodinámicos se simuló el proceso de destilación a temperatura constante y las composiciones de entrada, variando la presión de operación. Se obtuvieron los siguientes resultados de equilibrio termodinámico:

Tabla N°4: Composición de Acetona y Ciclohexano en la fase líquida y vapor.
Redlich-Kwong-Soave T=25°C X1°=0,5

Presión	0,176 atm	0,176 atm	0,177 atm	0,177 atm	0,178 atm	0,178 atm
Fase	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor
Flujo de Salida	0,005	0,995	0,053	0,947	0,099	0,901
Acetona	0,329	0,501	0,336	0,509	0,344	0,517
Ciclohexano	0,671	0,499	0,664	0,491	0,656	0,483

La mayor separación se obtuvo para una presión de 0,176 atm, siendo el criterio de selección de temperatura la factibilidad económica.

Tabla N°5: Composición de Acetona y Ciclohexano en la fase líquida y vapor.
Peng Robinson T=25°C X1°=0,5

Presión	0,184 atm	0,184 atm	0,185 atm	0,185 atm	0,186 atm	0,186 atm
Fase	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor
Flujo de	0,016	0,984	0,063	0,937	0,109	0,891

Salida						
Acetona	0,334	0,503	0,341	0,511	0,348	0,518
Ciclohexano	0,666	0,497	0,659	0,489	0,652	0,482

La presión seleccionada que proporciona la mayor separación es de 0,184 atm, la variación de esta con respecto al resultado anterior se asume es por la aplicación de modelos termodinámicos diferentes.

Tabla N°6: Composición de Acetona y Ciclohexano en la fase líquida y vapor.
Modelo de Wilson T=25°C X1°=0,25

Presión	0,184 atm	0,184 atm	0,185 atm	0,185 atm	0,186 atm	0,186 atm
Fase	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor
Flujo de Salida	0,016	0,984	0,063	0,937	0,109	0,891
Acetona	0,334	0,503	0,341	0,511	0,348	0,518
Ciclohexano	0,666	0,497	0,659	0,489	0,652	0,482

En forma general, para una operación Flash a presión constante se evidenció que al aumentar la temperatura dentro del rango de mezcla líquido vapor en equilibrio la cantidad de Acetona (más volátil) formada en la fase de vapor es mayor. Por otra parte se pudo verificar que los diferentes métodos de termodinámicos dan resultados distintos de equilibrio para la mezcla. Por otro lado se sabe que el método de Wilson se emplea para mezcla preferiblemente de compuestos polares y el de Peng Robinson se emplea preferiblemente en mezclas de compuesto no polares. Como la mezcla de Acetona con Ciclohexano contiene un compuesto no polar y un compuesto polar no se puede afirmar cual sistema termodinámico modela con mayor precisión el comportamiento de la mezcla en la destilación, esto es debido a que no se tienen las tablas de equilibrio de los datos experimentales para hacer las comparaciones respectivas.

COMPARACIÓN DEL FUNCIONAMIENTO DE UN DESTILADOR FLASH Y UN DESTILADOR ADIABÁTICO.

Las separaciones de mezclas específicas requieren de un determinado tipo de destilador Flash. En el caso de la mezcla Acetona y Benceno se hace la comparación de operación de un Flash isotérmico con uno adiabático.

Los resultados obtenidos son:

Tabla N° 7: Composiciones de los compuestos i a la salida.

FLASH	Isotermico		Adiabático	
	T=70°C P=1atm	T=70°C P=1atm	T=70°C	T=70°C
Fase	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor
Flujo de Salida	0,205	0,795	0,118	0,882
Acetona	0,034	0,306	0,029	0,282
Ciclohexano	0,966	0,694	0,971	0,72

Los datos de la Tabla N° 7 fueron obtenidos mediante el uso del programa PROII, operando a una temperatura de 70°C para ambas unidades de destilación. Se puede observar que el destilador adiabático requiere de conocimientos de entalpías en las corrientes de salida y en la alimentación. Se supuso que la variación de entalpía entre la entrada y la salida es cero.

$$\Delta H = 0 = \sum H_{Salida} - \sum H_{Entrada}$$

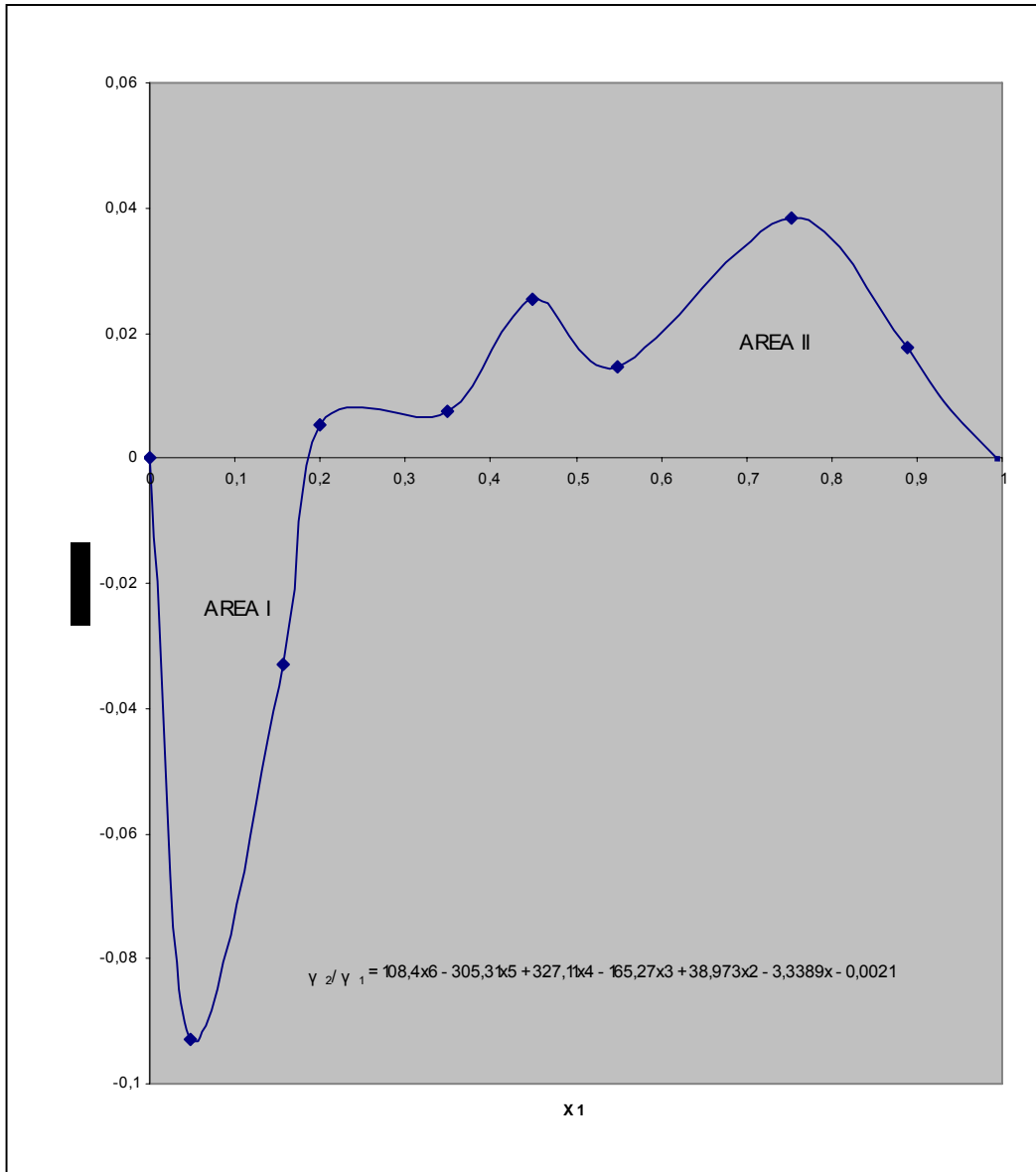
Se observa que la cantidad de vapor que sale del destilador flash isotérmico es más pequeño que la del destilador adiabático, y además la cantidad de acetona (más volátil) que se obtiene en la fase de vapor del destilador adiabático es mayor que la del destilador isotérmico.

VALORES DE ENERGÍA DE INTERACCIÓN

Estos valores de interacción binaria se representan en la siguiente tabla:

Tabla N° 8: Tabla de Energía de Interacción Binaria

	$\ln\gamma_1$	$\ln\gamma_2$	Λ_{12}	Λ_{21}	$\lambda_{12}-\lambda_{11}$	$\lambda_{21}-\lambda_{22}$
T=70°C	$3,497 \cdot 10^{-3}$	$1,0197 \cdot 10^{-4}$	0,163586	2,239266	62.587,09	-
T=69°C	$4,66 \cdot 10^{-4}$	$3,746 \cdot 10^{-4}$	2,85053	0,06728	-18.912,31	66.004,96
T=68°C	$2,706 \cdot 10^{-4}$	$1,582 \cdot 10^{-4}$	108,92624	-0,87725	122.088,49	-



VERIFICACIÓN DE LA CONSISTENCIA TERMODINÁMICA

FIGURA N°7: Prueba de consistencia termodinámica.

Los datos obtenidos, para cada sistema termodinámico y para cada tipo de destilador, pueden ser comparados con los valores experimentales considerando la desviación que presentan estos datos.

Para verificar si son consistentes los datos, se obtuvo por medio de excel la mejor tendencia de la curva cuya expresión viene dada por:

$$\ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} = 108,4X^6 + 305,31X^5 + 327,11X^4 - 135,27X^3 + 38,973X^2 - 3,3389X - 0,0021$$

La cual se integro por separado para cada área y se verificó la consistencia de la ecuación 2, los resultados obtenidos fueron:

AREAI: -0,01135

AREAI: 0,03601

Al sustituirlos en la ecuación 2:0.03207

$$\frac{|-0,01135| - |0,03601|}{|-0,01135| + |0,03601|} = -0,52$$

Cuyo resultado indica que el conjunto de datos que se considera en este caso muestran una desviación absoluta promedio mayor que el rango permisible y por tanto contiene un error significativo y el grado en que los datos fallan al satisfacer la ecuación de Gibbs-Duhem se refleja en estos resultados.

COMPORTAMIENTO IDEAL DE LA MEZCLA. APLICACIÓN DE LA LEY DE RAUOLT:

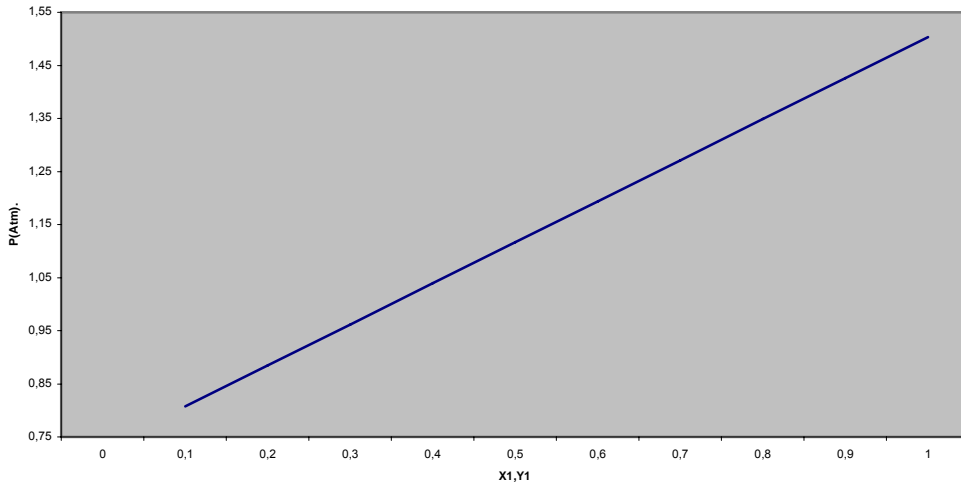


FIGURA N°8: Aplicación de la Raoult.

Tabla N° 9: Ley de Raoult aplicada a la mezcla.

X1,Y1	P(Atm)
0	0,736
0,1	0,80734
0,2	0,88468
0,3	0,96202
0,4	1,03936
0,5	1,1167
0,6	1,19404
0,7	1,27138
0,8	1,34872
0,9	1,42606
1	1,5034

Puesto que los procesos de destilación se efectúan con más frecuencia a temperatura que a presiones constantes, los diagramas de datos P-X-Y a T constante son de interés práctico, las gráficas identificadas como Figura 1-6 presentan en dos de ellas (Método de Wilson) un punto azótropo de temperatura máxima que comparado con la gráfica de Raoult para T constante, este punto queda por encima de la línea diagonal siendo un máximo en la figura.

CONCLUSIÓN

- 1.- La mezcla acetona-ciclohexano posee comportamiento ideal, ya que los coeficientes de actividad de cada sustancia igualaron la unidad, por otro lado, los coeficientes de fugacidad dieron el mismo resultado.
- 2.- Los resultados indicaron inconsistencia termodinámica, siendo un limitativo la falta de los datos experimentales para verificar la veracidad de los mismos.
- 3.- El uso del Flash adiabático proporciona mayor separación de la mezcla que el Flash isotérmico a las mismas condiciones, de lo que se concluye que el Flash adiabático es más eficiente.
- 4.- El estudio de tres estados de equilibrio distintos, proporcionó datos que indican tendencia aproximada de la temperatura con los parámetros de Wilson (energía de interacción) que se encuentran a partir de los datos para sistemas binarios, lo que hace que la determinación de los mismos para los modelos de composición local sea una tarea de proporciones manejables.
- 5.- El uso de los modelos a trabajar dependen de la polaridad de los compuestos de la mezcla, ya que cada uno modela con mayor precisión un tipo determinado, por ejemplo, Peng Robinson modela con mayor precisión muestras no polares.
- 6.- El componente más volátil de la mezcla es aquel que se obtiene en mayor cantidad en la corriente de salida del vapor, para este caso la acetona.
- 7.- Las gráficas P-X-Y y T-X-Y presentaron azotropos sólo con el modelo de Wilson, cuyo punto fue determinante para seleccionar la composición de entrada.

BIBLIOGRAFÍA

- SMITH, J. M. Y VAN NESS, H. **“Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química”**, Mc Graw Hill, Sexta edición, 2003.

- SANDLER, Stanley. "**Termodinámica del Equilibrio**", Editorial Limusa, Segunda edición 1989.

- PERRY, R. "**Manual del Ingeniero Químico**", Mc Graw Hill, Sexta edición, México, 1996.

- Doherty, M. F. and J. D. Perkins. "**On the Dynamics of Distillation Processes I. The Simple Distillation of Multicomponent, Non-Reacting, Homogeneous Liquid Mixtures.**" Chemical Engineering Science.

- Kudryavtseva, L. S. and M. P. Susarev. 1963a. "**Liquid-Vapor Equilibrium in Chloroform-Hexane and Acetone-Chloroform Systems.**" Zhurnal Prikladnoi Khimii

ANEXOS

D A T O S I M P O R T A N T E S	ESTADO FISICO; ASPECTO Líquido incoloro, de olor característico.	VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación y a través de la piel.
	PELIGROS FISICOS El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante.	RIESGO DE INHALACION Por evaporación de esta sustancia a 20°C, se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración nociva en el aire alcanzándose mucho antes, si se dispersa.
	PELIGROS QUIMICOS La sustancia puede formar peróxidos explosivos en contacto con oxidantes fuertes tales como ácido acético, ácido nítrico y peróxido de hidrógeno. Reacciona con cloroformo y bromoformo en condiciones básicas, originando peligro de incendio y explosión. Ataca a los plásticos.	EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION El vapor de la sustancia irrita los ojos y el tracto respiratorio.
	LIMITES DE EXPOSICION TLV (como TWA): 750 ppm; 1780 mg/m ³ (ACGIH 1993-1994).	EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. El líquido desengrasa la piel.

Tabla N°2: Datos importantes de la Acetona

Tabla N°3: Toxicidad y tipo de peligro de la Acetona.

TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Altamente inflamable.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar.	Polvo, espuma resistente al alcohol, agua en grandes cantidades.
EXPLOSION	Las mezclas vapor/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.
EXPOSICION			
• INHALACION	Salivación, confusión mental, tos, vértigo, somnolencia, dolor de cabeza, dolor de garganta, pérdida del conocimiento.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo y proporcionar asistencia médica.
• PIEL	Piel seca, enrojecimiento.	Guantes protectores.	Quitar las ropas contaminadas y aclarar la piel con agua abundante o ducharse.
• OJOS	Enrojecimiento, dolor, visión borrosa. Posible daño en la córnea.	Gafas de protección de seguridad o pantalla facial. No llevar lentes de contacto.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos.
• INGESTION	Náuseas, vómitos (para mayor información, véase Inhalación).	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca y proporcionar asistencia médica.

Tabla N°4: Datos importantes del Ciclohexano

D A T O S I M P O R T A N T E S	ESTADO FISICO; ASPECTO	VIAS DE EXPOSICION		
	Líquido incoloro.	La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor y por ingestión.		
	PELIGROS FISICOS	RIESGO DE INHALACION		
	El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante. Como resultado del flujo, agitación, etc., se pueden generar cargas electrostáticas.	Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración nociva en el aire.		
	PELIGROS QUIMICOS	EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION		
LIMITES DE EXPOSICION	TLV (como TWA): 300 ppm; 1030 mg/m ³ (ACGIH 1993-1994). MAK: 300 ppm; 1050 mg/m ³ (1993).	La sustancia irrita los ojos y el tracto respiratorio. La ingestión del líquido puede dar lugar a la aspiración del mismo por los pulmones y la consiguiente neumonitis química. La exposición por encima del OEL puede producir pérdida del conocimiento.		
	TIPOS DE PELIGRO/	PELIGROS/	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/

EXPOSICION	SINTOMAS AGUDOS		LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Altamente inflamable.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar.	Polvo, AFFF, espuma, dióxido de carbono.
EXPOSICION			
• INHALACION	Vértigo, dolor de cabeza, náuseas.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo y proporcionar asistencia médica.
• PIEL	Enrojecimiento.	Guantes protectores.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar y lavar la piel con agua y jabón.

Tabla N°5: Toxicidad y tipos de peligro.