

Comparación de Modelos Termodinámicos en el Análisis Topológico de Mezclas

Comparison of Thermodynamic Models for Topological Analysis of mixtures

Héctor Forero¹, Ashley Caballero¹, Blanca García², Agustín Castro², Álvaro Gómez¹, Yuri Pisarenko³, Carlos Cardona¹

¹ Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Instituto de Biotecnología y Agroindustria, Km 9 vía Aeropuerto La Nubia, Manizales-Caldas, Colombia

² División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería Química. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, México

³ Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology, Kumakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

ccardonaal@unal.edu.co

Recibido: 15-12-2015. Aceptado después de revisión: 14-08-2016

Resumen. En el presente trabajo se pretende conocer y proponer un modelo termodinámico adecuado para la predicción de las propiedades de la mezcla Propanoato de metilo-Metanol-Ácido propionico-Agua, resultante de la esterificación del ácido propiónico. Para tal fin se realiza un análisis topológico a partir del cálculo de equilibrio de fases y la evaluación de la azeotropía, considerando tres modelos termodinámicos y sus reglas de mezclado (PCSAFT, PRWS y PSRK). Del análisis realizado se determinó que el modelo predictivo Soave Redlich Kwong, es el más apropiado para la mezcla bajo estudio, ya que predice los azeótropos que en la práctica se encuentran reportados. Así mismo, se realizó el análisis conceptual de las trayectorias de proceso mostradas en las curvas de residuo y se estableció una trayectoria de proceso para la obtención de los productos en una torre de destilación conforme a las consideraciones de diseño requeridas.

Palabras Claves: Azeótropo, Destilación, PSRK, Termodinámica Topológica.

Abstract. The objective of this paper is to introduce and propose a thermodynamic model appropriate for predicting the properties of the propanoate methyl – propionic acid – methanol – water mixture, resulting from the esterification of propionic acid. For this purpose, a topological analysis is carried out from phase equilibrium calculation and azeotropy evaluation, considering three thermodynamic models and mixing rules (PCSAFT, PRWS and PSRK). Based on the performed analysis, it was found that the predictive model Soave Redlich Kwong, is the most appropriate for the studied mixture since it predicts the azeotropes that are reported in practice. In addition, the conceptual analysis of the trajectories of process shown in the residue curves was performed and a process trajectory for obtaining the products in a distillation tower according to the required design considerations was established.

Keywords: Azeotrope, Distillation, PSRK, Topological Thermodynamics.

1. Introducción

En el diseño de columnas de destilación para la separación de mezclas multicomponentes se requiere una determinación rigurosa de las temperaturas, presiones, flujos de las corrientes, composiciones y velocidades de transferencia de calor para cada etapa [1]. Gran parte de los cálculos necesarios para ello son: presión de vapor, entalpía, etc., los cuales requieren la disposición de correlaciones exactas basadas en un análisis termodinámico previo, empleando modelos simplificados provistos por la termodinámica clásica o la termodinámica molecular, como el modelo de Peng Robinson y PC-SAFT [2]. Sin embargo, conocer la topología del espacio concentracional de la mezcla, evaluar y conocer las regiones de separación a partir del comportamiento del equilibrio de fases por medio de la termodinámica topológica, permite cualificar y cuantificar las alternativas de separación de una mezcla multicomponente, y de esta manera conocer las posibles composiciones de productos que se obtendrán por destilación convencional y su potencial diseño.

Empleando para ello los diagramas de curvas de residuo, elemento clave para el análisis; ya que permiten identificar de forma fácil la separación de los compuestos presentes mediante el uso de trayectorias tentativas del proceso [3].

En este trabajo se analiza la topología de una mezcla cuaternaria proveniente de la esterificación del ácido propiónico para la producción de propanoato de metilo, empleando los modelos termodinámicos, Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (PCSAFT) ecuación (1), la ecuación cúbica de estado de Peng-Robinson con las reglas de mezclado de Wong-Sandler (PRWS) ecuación (2) y la ecuación cúbica de estado predictiva de Soave-Redlich-Kwong (PSRK) ecuación (3).

$$a^{res} = a^{dis} + a^{cadena} + a^{asoc} \quad \text{Ecuación (1)}$$

$$P = \frac{RT}{v - b_1} - \frac{a(T)}{v^2 + 2b_1v - b_1^2} \quad \text{Ecuación (2)}$$

$$P = \frac{RT}{v - b_2} - \frac{a \propto}{v^2 + b_2v} \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde:

$$\frac{a^{cadena}}{RT} = \sum_i x_i (1 - m_i) \ln [g_{ii} (d_{ii})^{hs}] \quad \text{Ecuación (4)}$$

$$\frac{a^{asoc}}{RT} = \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right] + \frac{M_i}{2} \quad \text{Ecuación (5)}$$

$$X^{A_i} = \left[\sum_j \sum_{B_j} \rho_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad \text{Ecuación (6)}$$

$$\Delta^{A_i B_j} = d_{ij}^3 g_{ij} (d_{ij})^{seg} \kappa^{A_i B_j} \left[e^{\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{\kappa T}} - 1 \right] \quad \text{Ecuación (7)}$$

$$a(T) = 0.45724 \frac{RT_c^2}{P_c} \left(1 + k \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \right) \right)^2 \quad \text{Ecuación (8)}$$

$$k = 0.37454 + 1.54226w - 0.26992w^2 \quad \text{Ecuación (9)}$$

$$b_1 = 0.077880 \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{Ecuación (10)}$$

$$a = \frac{R^2 T_c^2}{9 P_c (2^{1/3} - 1)} \quad \text{Ecuación (11)}$$

$$b_2 = \frac{(2^{1/3} - 1) R T_c}{3 P_c} \quad \text{Ecuación (12)}$$

$$\alpha = (1 + (0.48508 + 1.5517w - 0.15613w^2)(1 - T_r^{0.5}))^2 \quad \text{Ecuación (13)}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{Ecuación (14)}$$

Donde,

a^{disp} = energía de Helmholtz,

X^{A_i} = fracción de moléculas i no enlazadas al sitio A ,

M_i = número de sitios asociados en la molecula i ,

ρ_j = densidad molar,

w = factor acéntrico

T_c = temperatura crítica

P_c = presión crítica

R = constante universal de los gases

v = volumen

2. Metodología

2.1 Análisis termodinámico

Con el fin de analizar los mejores esquemas de separación de la mezcla bajo estudio y evaluar los modelos termodinámicos mostrados anteriormente, se seleccionaron dos sistemas: Agua–Metanol–Propanoato de metilo y Agua–Metanol–Ácido propiónico, obteniéndose los parámetros de interacción binaria para los modelos termodinámicos (PRWS y PSRK), con sus respectivas reglas de mezclado por medio de regresiones a partir de datos experimentales reportados en la literatura [4-14]. A partir de ello se evaluó la topología de mezclas binarias y ternarias seleccionandose el modelo termodinámico más adecuado para llevar a cabo la separación. Una vez especificado el método, se procedió a hacer el análisis conceptual de las trayectorias de proceso mostradas por medio de curvas de residuo y la construcción de un camino para la obtención de los productos según las consideraciones requeridas consiguiendo con ello las relaciones de

correspondencia entre el modelo termodinámico seleccionado y lo reportado en la literatura.

2.2 Separación

Para el diseño de la columna es considerada una mezcla cuaternaria proveniente de la esterificación, con las composiciones mostradas en la Tabla 1.



Tabla 1. Especificaciones de las mezclas a analizar.

Componente	Mezcla
	Fracción Molar
Metanol	0.25
Ácido Propiónico	0.15
Agua	0.30
Propanoato de Metilo	0.30
Flujo Total	55 Kmol/h

Con lo anterior se evaluó el modelo tomando como referencia el ácido propiónico a una presión de 1 bar, y se procedió al diseño de la torre, para lo cual se especificó el número de etapas y la etapa de alimentación con base a los resultados del método corto FUG [1,15] empleando el software Aspen Plus v8.2.

3. Resultados

El objetivo principal del análisis topológico de la mezcla fue determinar la precisión de los modelos termodinámicos y descartar la formación de pseudo-azeótropos. Los resultados indicaron en la predicción realizada con el modelo PSRK la existencia de 2 azeótropos, así como la formación de una separatriz que divide el diagrama ternario en dos regiones Figura 1. Sin embargo, estas dos regiones son diferentes a las mostradas por el método PRWS puesto que no reporta el azeótropo de temperatura mínima entre el propanoato de metilo y el metanol, por lo que las curvas de residuo mostraron caminos termodinámicos diferentes.

Por otro lado en la Figura 2 se muestra el diagrama ternario para el sistema; Metanol-Ácido propiónico-Agua en el que se observa la presencia de un azeótropo entre el ácido propiónico y el agua lo que causa la aparición de una separatriz dentro del diagrama, caso contrario a la predicción con la ecuación de PRWS que no reportaba el azeótropo binario.

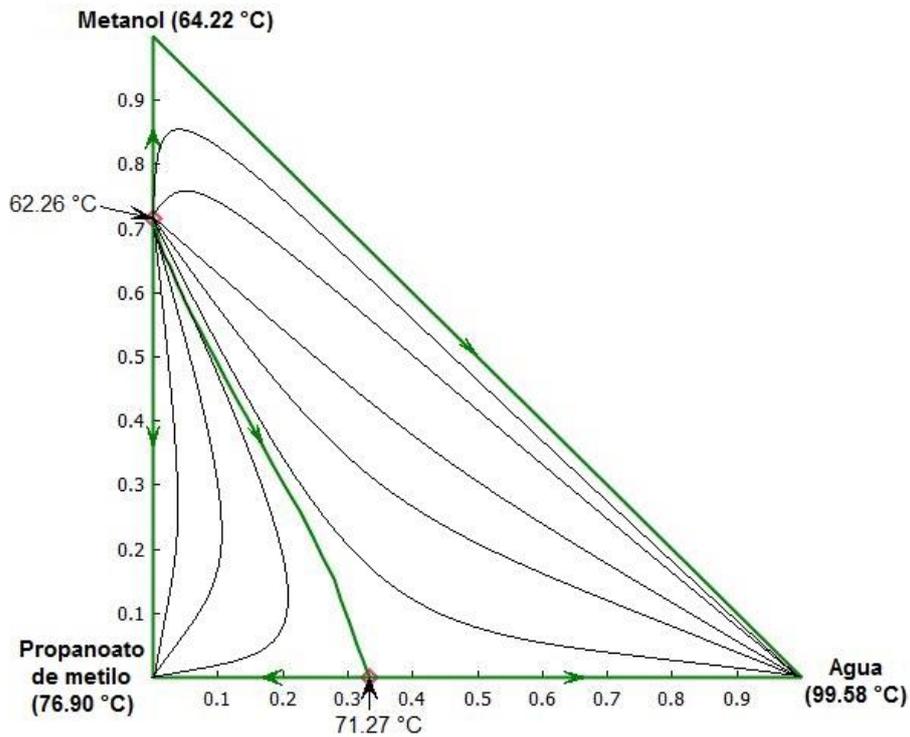


Figura 1. Mapa ternario para el sistema agua – metanol - propanoato de metilo con PSRK

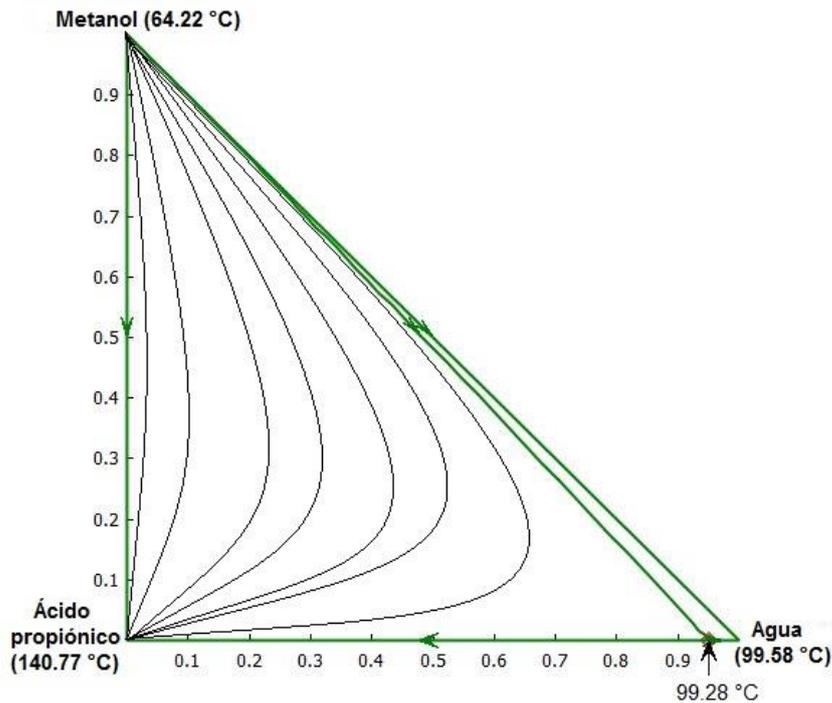


Figura 2. Mapa ternario para el sistema agua – metanol - ácido propiónico con PSRK.

Correspondiente a la Figura 1 y 2 evaluadas con el método PSRK se muestran los puntos singulares de las mezclas analizadas en la Tablas 2 y 3.

Tabla 2. Puntos singulares de la mezcla agua-metanol-propanoato de metilo con PSRK.

T (°C)	Clasificación	Tipo	No. Componentes	Agua	Metanol	Propanoato de metilo
99.58	Nodo estable	Homogéneo	1	1	0	0
76.9	Nodo estable	Homogéneo	1	0	0	1
71.27	Silla	Homogéneo	2	0.3535	0	0.6465
64.22	Silla	Homogéneo	1	0	1	0
62.26	Nodo inestable	Homogéneo	2	0	0.7116	0.2884

Tabla 3. Puntos singulares de la mezcla sistema agua - metanol - ácido propiónico con PSRK.

T (°C)	Clasificación	Tipo	No. Componentes	Agua	Metanol	Ácido propiónico
99.58	Nodo Estable	Homogéneo	1	1	0	0
64.22	Nodo Inestable	Homogéneo	1	0	1	0
140.77	Nodo Estable	Homogéneo	1	0	0	1
99.28	Silla	Homogéneo	2	0.9503	0	0.0497

Así mismo, al estudiar la mezcla Propanoato de metilo-Metanol-Ácido propiónico se observó que a pesar de existir un azeótropo entre el propanoato de metilo y el metanol no existe una separatriz del diagrama ternario (ver en Figura 3). Sin embargo, desde el azeótropo parten las curvas de residuo al ser clasificado como un punto singular como nodo inestable por ser un azeótropo de temperatura mínima de ebullición. Mientras que en la Figura 4 la presencia del azeótropo entre ácido propiónico y el agua hace que se forme una separatriz que divide el sistema en dos regiones, además entre el agua y el propanoato de metilo puede existir un equilibrio líquido-líquido-vapor, así como la presencia de un azeótropo heterogéneo.

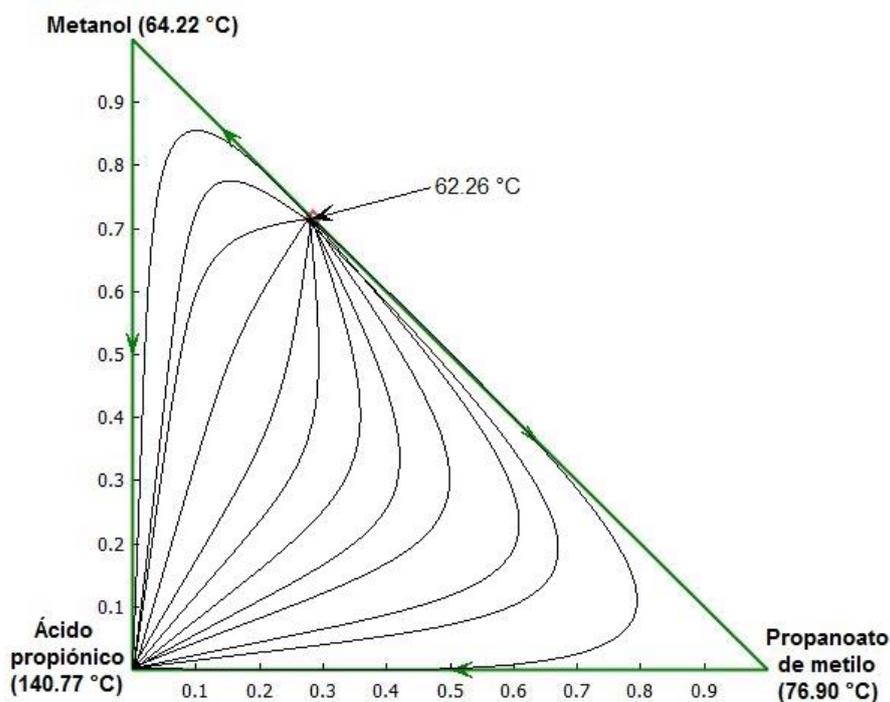


Figura 3. Mapa ternario para el sistema propanoato de metilo - metanol - ácido propiónico con PSRK

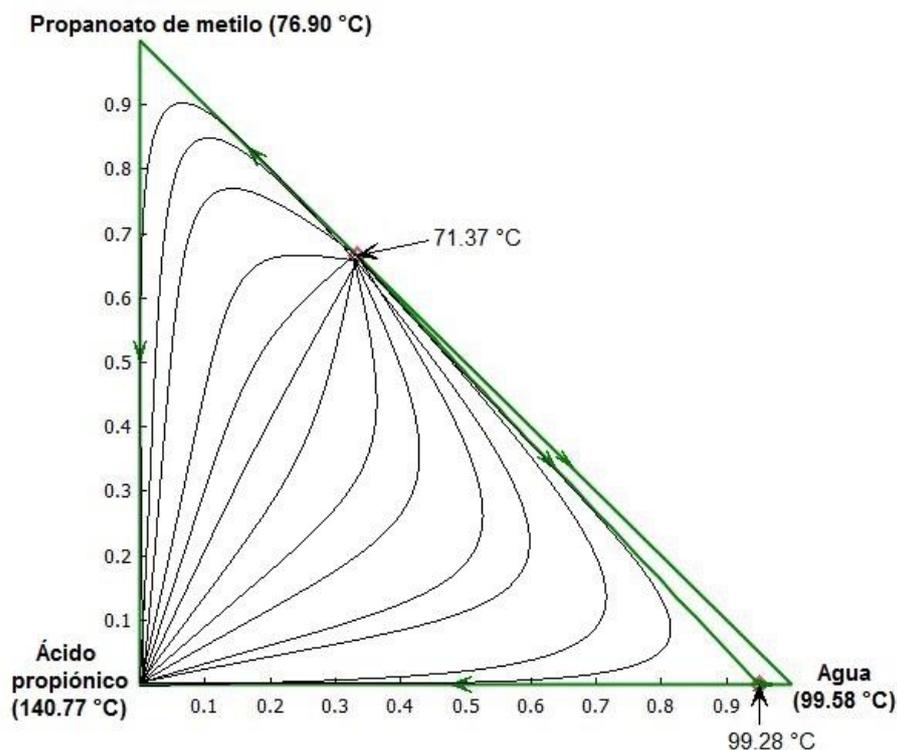


Figura 4. Mapa ternario para el sistema propanoato de metilo- agua- ácido propiónico con PSRK.

Los puntos singulares de las mezclas reportadas en la Figura 3 y 4 se muestran en las Tablas 4 y 5

Tabla 4. Punto singulares de la mezcla propanoato de metilo - metanol - ácido propiónico con PSRK.

T (°C)	Clasificación	Tipo	No. Componentes	Propanoato de Metilo	Metanol	Ácido propiónico
76.9	Silla	Homogéneo	1	1	0	0
64.22	Silla	Homogéneo	1	0	1	0
140.77	Nodo Estable	Homogéneo	1	0	0	1
62.26	Nodo Inestable	Homogéneo	2	0.2884	0.7116	0

Tabla 5. Puntos singulares de la mezcla propanoato de metilo - agua - ácido propiónico con PSRK

T (°C)	Clasificación	Tipo	No. Componentes	Agua	Propanoato de metilo	Ácido propiónico
99.58	Nodo Estable	Homogéneo	1	1	0	0
76.9	Silla	Homogéneo	1	0	1	0
140.77	Nodo Estable	Homogéneo	1	0	0	1
71.37	Nodo Inestable	Heterogéneo	2	0.3277	0.6723	0
99.28	Silla	Homogéneo	2	0.9503	0	0.0497

3.2 Diseño conceptual de un esquema de separación para una torre de destilación

La Figura 5 indica el perfil de la columna de destilación para la mezcla estudiada, donde es importante resaltar que a pesar de que no se encuentra el ácido propiónico, éste sí es considerado en los cálculos. En ella se observa el perfil (línea rosa) de la zona de despojamiento cuyos puntos representan el número de etapas. Mientras que la línea azul representa el perfil de la zona de rectificación y la línea punteada la línea del balance de materia.

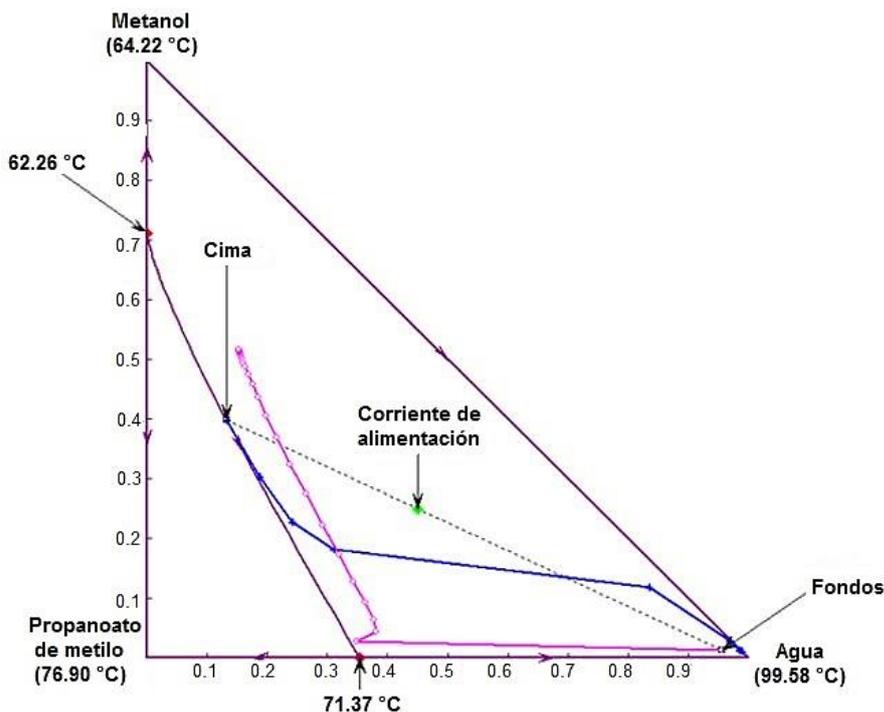


Figura 5. Perfil de columna de destilación para el sistema propanoato de metilo, metanol, agua y ácido propiónico.

Las condiciones para el diseño fueron seleccionadas en orden, recuperando en la medida de lo posible la mayor cantidad de los compuestos más volátiles, por tal motivo para el metanol hay una recuperación del 98 % y para el propanoato de metilo del 96 %. En los fondos la especificación de diseño es recuperar el 82 % de agua y ácido propiónico que fue lo máximo permitido, empleando una relación de reflujo de 6. Bajo estas especificaciones el número de etapas corresponde a 11 (3 etapas de despojamiento y 8 de rectificación), donde la zona de alimentación se ubica en la cuarta etapa. Los resultados obtenidos de la simulación se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Resultados simulación torre de destilación utilizando AspenPlus V8.2.

	Flujo Molar por componente	Alimentación	Cima	Fondos
Agua	Kmol/hr	16.5	4.33	12.17
Metanol	Kmol/hr	13.75	13.66	0.09
Propanoato de metilo	Kmol/hr	16.5	15.78	0.72
Ácido propiónico	Kmol/hr	8.25	1.43E-04	8.25
Flujo Molar Total	Kmol/hr	55	33.77	21.23
Fracción Molar				
Agua		0.3	0.13	0.57
Metanol		0.25	0.40	4.28E-03
Propanoato de metilo		0.3	0.47	0.03
Ácido propiónico		0.15	4.24E-06	0.39

En las Figuras 6, 7 y 8 se muestran los perfiles de temperatura y composiciones, respectivamente en ellas se puede observar que es posible lograr los objetivos planteados; sin embargo, si se desea recuperar más producto y solvente se debe plantear otra columna de destilación tanto para fondos como para cima. Esto se debe a las limitantes termodinámicas que tiene la mezcla anteriormente analizada con los equilibrios binarios y los mapas ternarios.

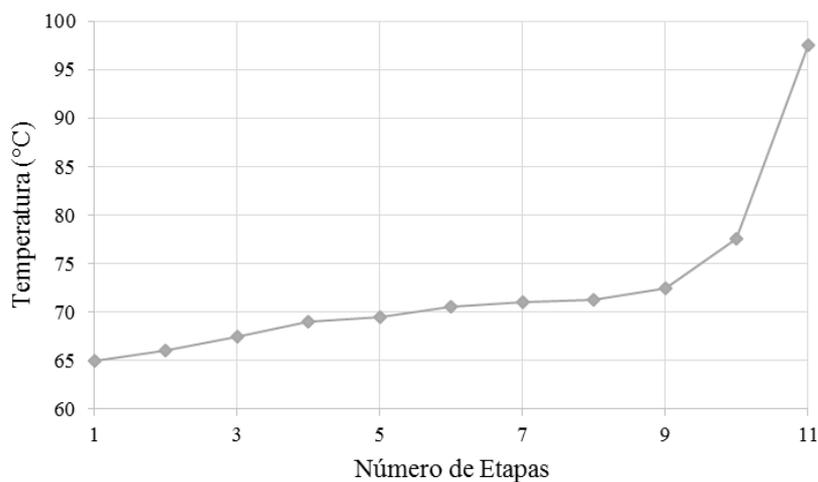


Figura 6. Perfil de temperatura en función del número de etapas.

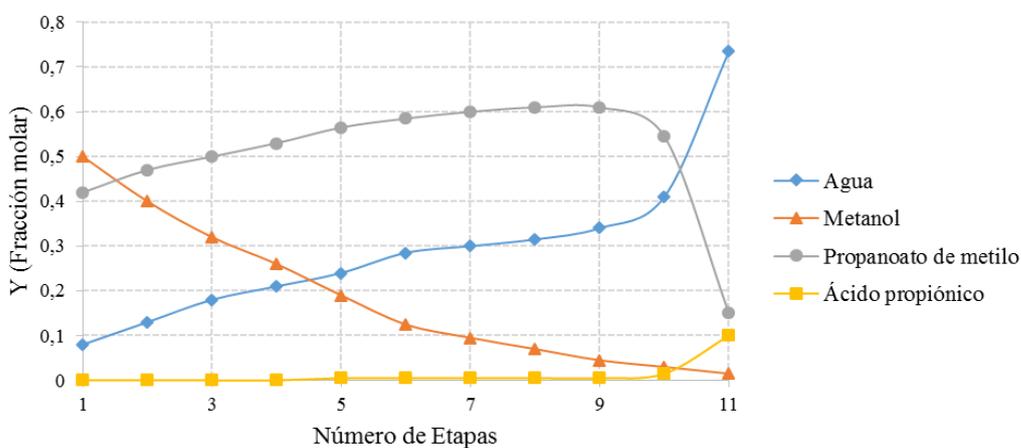


Figura 7. Perfil de composiciones en función del número de etapas en la fase vapor.

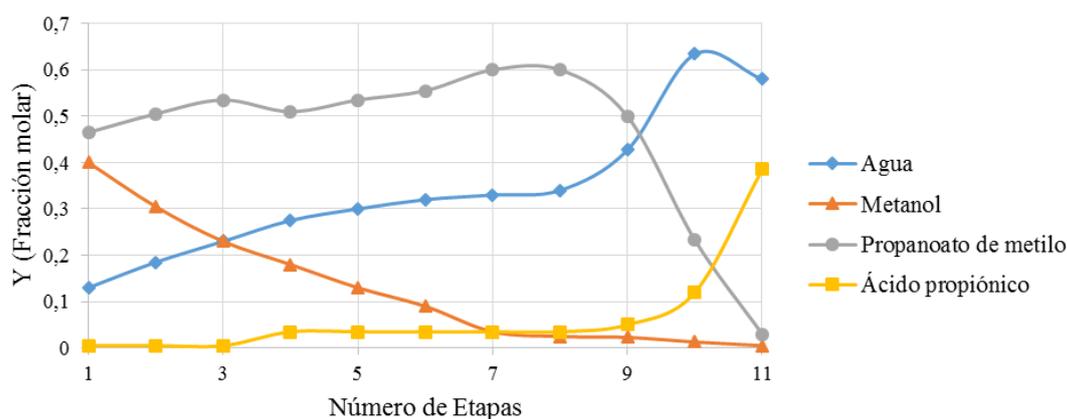


Figura 8. Perfil de composiciones en función del número de etapas en la fase líquida.

Conclusiones

En este trabajo se analizaron los modelos matemáticos para tres ecuaciones de estado (PCSAFT, PRWS y PSRK). De la evaluación de los equilibrios binarios y ternarios, se encontró que el modelo PCSAFT no predecía de manera adecuada los equilibrios binarios y por lo tanto los ternarios no eran posible analizarlos por la amplia desviación que existe al utilizar esta ecuación con los parámetros reportados en la literatura para cada sustancia. De igual manera al hacer un análisis más profundo acerca de la topología de la mezcla se concluye que a pesar de que el modelo PRWS da unas buenas aproximaciones no calcula ni predice la formación de azeótropos heterogéneos que se pueden dar por el equilibrio de dos fases líquidas. Esta decisión se tomó bajo el criterio de que las reacciones de esterificación pueden estar en equilibrio químico y equilibrio líquido-líquido incluso a temperaturas cercanas a los 100 °C debido a la volatilidad de los compuestos en solución y la volatilidad de la mezcla. Por lo tanto, el mejor modelo termodinámico es el PSRK, debido a la predicción de azeótropos que en la práctica están reportados como es el caso del azeótropo heterogéneo entre el agua y el propanoato de metilo.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales y al grupo de investigación de Procesos Químicos, Catalíticos y Biotecnológicos.

Referencias

- [1] J. Seader, E.J. Henley y D.K. Roper, *Separation Process Principles*. John Wiley & Sons, 2006.
- [2] E.J. Henley, J.D. Seader, F.M. Vázquez y R.B.M. Chaín, *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química*. Reverté, 1998.
- [3] C.A. Cardona, L.C. Gallego y P.A. Solano Arias, *Introducción a las operaciones de separación no convencionales*. Universidad Nacional, 2007.
- [4] M. Castier, S. Sandler, «Critical points with the Wong-Sandler mixing rule--II. Calculations with a modified Peng-Robinson equation of state», *Chemical Engineering Science*, vol 52, pp. 3579-3588, October 1997.
- [5] T. Holderbaum, J. Gmehling, «PSRK: A group contribution equation of state based on UNIFAC», *Fluid phase equilibria*, vol 70, pp. 251-265, December 1991.
- [6] K. Fischer, J. Gmehling, «Further development, status and results of the PSRK method for the prediction of vapor-liquid equilibria and gas solubilities», *Fluid phase equilibria*, vol 121, pp. 185-206, July 1996.
- [7] A. Keshtkar, F. Jalali, M. Moshfeghian, «Development and extension of PSRK/UNIQUAC model to methane and nitrogen gases», *Fluid phase equilibria*, vol 145, pp. 225-237, April 1998.

[8] J. Gross, G. Sadowski, «Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains», *Fluid phase equilibria*, vol 168, pp. 183-199, February 2000.

[9] W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, «SAFT: equation-of-state solution model for associating fluids», *Fluid phase equilibria*, vol 52, pp. 31-38, December 1989.

[10] J.A. Barker, D. Henderson, «Perturbation Theory and Equation of State for Fluids: The Square Well Potential», *The Journal of Chemical Physics*, vol 47, pp. 2856, 1967.

of vapor-liquid equilibria and gas solubilities, *Fluid phase equilibria*, 112 (1995) 1-22.

[11] P.M. Mathias, T.W. Copeman, «Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: evaluation of the various forms of the local composition concept», *Fluid phase equilibria*, vol 13, pp. 91-108, 1983

[12] K. Nasrifar, M. Moshfeghian, «A saturated liquid density equation in conjunction with the Predictive-Soave-Redlich-Kwong equation of state for pure refrigerants and LNG multicomponent systems», *Fluid phase equilibria*, vol 153. pp. 231-242, December 1998.

[13] J. Chen, K. Fischer, J. Gmehling, «Modification of PSRK mixing rules and results for vapor-liquid equilibria, enthalpy of mixing and activity coefficients at infinite dilution», *Fluid phase equilibria*, vol. 200, pp. 411-429, August 2002.

[14] G. Mosquera, L. Fernando, *Estudio y diseño de procesos reacción extracción simultáneos*. Tesis doctoral Universidad Nacional sede Manizales, 2008.

[15] C.A. Cardona, C.A. Sanchez, L.F. Gutierrez, *Destilación Reactiva: Análisis y Diseño Básico*. Universidad Nacional, 2007.