



Encuentro
de JÓVENES
INVESTIGADORES

RECUPERACIÓN SELECTIVA DE TOLUENO A PARTIR DE UNA MEZCLA CUATERNARIA TOLUENO-ETANOL-AGUA-BIODIESEL MEDIANTE DESTILACIÓN AZEOTRÓPICA HETEROGÉNEA

Latini Spahn, Silvio Nicolás

Facultad de Ingeniería Química FIQ-UNL

Director: Gross, Martín Sebastián

Área: Ingeniería

Palabras claves: Destilación, Simulación, Azeótropo.

INTRODUCCIÓN

Los azeótropos limitan la separación por destilación una sola columna debido a que las fases de vapor y líquido tienen la misma composición en ese punto. Sin embargo, es posible superar esta limitación incorporando dos o más columnas de destilación. En este trabajo, se estudió el equilibrio líquido-líquido-vapor del sistema tolueno-etanol-agua-biodiesel con el objetivo de recuperar el tolueno presente en una mezcla de desecho de laboratorio, producto de un análisis de caracterización de biodiesel. Se utilizaron modelos de actividad de fase líquida para describir el comportamiento de las fases líquidas y se realizaron experimentos de destilación azeotrópica heterogénea. Se analizaron las curvas de residuos y destilación para determinar la viabilidad de la separación. Los resultados obtenidos permitieron comprender la separación de esta mezcla compleja y los desafíos asociados a la separación de mezclas con azeótropos.

OBJETIVOS

- Verificar la viabilidad de la separación propuesta mediante simulaciones en UniSim Design®.
- Determinar parámetros de simulación que logren resultados que se correspondan con información experimental disponible.
- Comprobar la calidad de la simulación mediante ensayos experimentales de destilación.

METODOLOGÍA

Separación de biodiesel

En una primera instancia, se estudió la separación preliminar del biodiesel desde la mezcla cuaternaria, para centrar el estudio en la terna etanol-tolueno-agua. Se consideró al oleato de metilo como componente característico del biodiesel. La composición en base molar

Título del proyecto (práctica extracurricular de investigación): SIMULACIÓN DE PROCESOS DE DESTILACIÓN AZEOTRÓPICA MULTICOMPONENTES

Instrumento: CAI+D 2020 50520190100068LI

Año convocatoria: 2022

Organismo financiador: UNL

Director: Gross, Martín Sebastián



aproximada de la mezcla estudiada (alimentación) fue: 40% tolueno; 40% etanol; 10% agua; 10% oleato de metilo.

Estudio del equilibrio de la mezcla ternaria tolueno-etanol-agua

Para obtener una descripción precisa del equilibrio líquido-líquido-vapor de esta mezcla ternaria, se realizó un análisis exhaustivo de conjuntos de datos experimentales de equilibrio. La naturaleza química del sistema es compleja, ya que presenta 4 azeótropos. Dos de ellos son binarios homogéneos (etanol-agua y etanol-tolueno), uno es binario heterogéneo (tolueno-agua) y el cuarto es ternario. Este último, según el modelo fisicoquímico elegido y los valores de sus coeficientes binarios, puede ser heterogéneo u homogéneo. Gomis, Font y Saquete (2008) afirman que este azeótropo es homogéneo. Sin embargo, Stichlmair, Klein y Rehfeldt (2021, p. 455) aseguran la heterogeneidad de este azeótropo en particular.

Se encontró que dos modelos de coeficientes de actividad en fase líquida son capaces de describir la miscibilidad parcial entre las fases líquidas y la existencia de diferentes azeótropos: UNIQUAC y NRTL. Se realizaron regresiones no lineales de los datos experimentales para obtener los valores adecuados de los coeficientes binarios de UNIQUAC. Esto se hace porque los modelos termodinámicos generan mejores resultados cuando se aplican en la región de operación en la que se obtuvieron los parámetros binarios. Estas regresiones se llevaron a cabo con el software Unisim ThermoWorkbench, y los datos experimentales se obtuvieron de la base de datos del NIST.

Utilizando el software UniSim Design se ejecutaron simulaciones de destilación continua de la mezcla ternaria para determinar la relación entre la relación de reflujo externo y el número de etapas teóricas, y así poder determinar las condiciones de operación, fijando las composiciones superiores e inferiores dadas por el mapa de curvas de residuo. En la parte superior se obtendría el azeótropo ternario y prácticamente tolueno puro en el fondo.

Se llevó a cabo una corrida de destilación discontinua para determinar experimentalmente el rendimiento del equipo utilizado, que constó de una columna de 4 cm de diámetro y 95 cm de altura útil de relleno, anillos de acero inoxidable de 6 mm de altura, 5mm de diámetro interno y 6mm de diámetro externo, colocados al azar. El hervidor es un balón de vidrio de cinco litros de capacidad, calefaccionado con una manta que suministra una potencia calefactora de 800W. El condensador es un equipo de doble tubo, refrigerado con agua. El sistema de recolección de destilado consta de dos balones de 250 ml de capacidad que pueden conectarse alternativamente a través de una llave de tres vías. Para regular la relación de reflujo se utilizó un electroimán, que al activarse (o desactivarse) durante periodos de tiempo preestablecidos mediante un temporizador automático con relé, permite que el condensado producido se retorne a la columna o retire como producto destilado.

El flujo de líquido que retorna a la columna, reflujo, que circula en contracorriente con el vapor que asciende, llega finalmente de nuevo al hervidor. En este trayecto de descenso esta fase líquida se va empobreciendo en las sustancias más volátiles que componen la mezcla, mientras que, por el contrario, el vapor en su recorrido ascendente, se va enriqueciendo en los componentes más volátiles que constituyen la mezcla. Por lo tanto, en el hervidor a medida que transcurre el tiempo la composición se va modificando hasta eliminar de manera total o parcial las sustancias más volátiles.

Obtención de curva de residuo experimental

Se llevó a cabo la determinación experimental de la curva de residuo correspondiente a la composición de la mezcla ternaria que se obtuvo a partir de la primera separación, tomando muestras del hervidor cada determinado intervalo de tiempo en una experiencia de destilación diferencial discontinua. Las composiciones de cada muestra tomada se determinaron mediante cromatografía gaseosa con un detector de ionización de llama para los componentes orgánicos, y la concentración de agua se determinó mediante el método de Karl Fisher.



RESULTADOS

Separación de biodiesel

Se concluyó que dicha separación es muy sencilla, ya que el biodiesel no presenta azeótropos con alguno de los demás compuestos, y su volatilidad es notablemente más baja comparada con las de los demás. Por lo tanto, por la corriente de fondo se obtiene la totalidad de biodiesel de la mezcla cuaternaria. Se obtuvo por la corriente de fondo la totalidad del biodiesel presente en la mezcla original, mientras que por tope se obtuvo la mezcla ternaria etanol-tolueno-agua con composiciones molares de: 44,4% tolueno; 44,4% etanol; 11,1% agua. Los valores de las composiciones de la corriente de tope fueron verificados experimentalmente mediante análisis cromatográfico.

Estudio del equilibrio de la mezcla ternaria tolueno-etanol-agua

Se encontró que el valor de los coeficientes para los pares agua-tolueno y tolueno-agua (que son asimétricos) determinan si el azeótropo ternario se encuentra dentro o fuera de la laguna de miscibilidad, es decir, si es heterogéneo u homogéneo. Se observó que, con una pequeña variación en el valor de estos coeficientes binarios, en todos los casos inferior al 10%, el tamaño de la laguna de miscibilidad se modifica significativamente. Los valores predichos para las composiciones y temperaturas de los diferentes azeótropos no cambian significativamente con la variación de estos parámetros. Dado que las composiciones de los azeótropos no presentan cambios importantes, las fronteras de destilación tampoco se modifican significativamente. Sin embargo, el tamaño de la laguna de miscibilidad sí lo hace. En una situación, el azeótropo ternario es heterogéneo, como se puede observar en la Figura 1A, y en la otra es homogéneo, como muestra la Figura 1B.

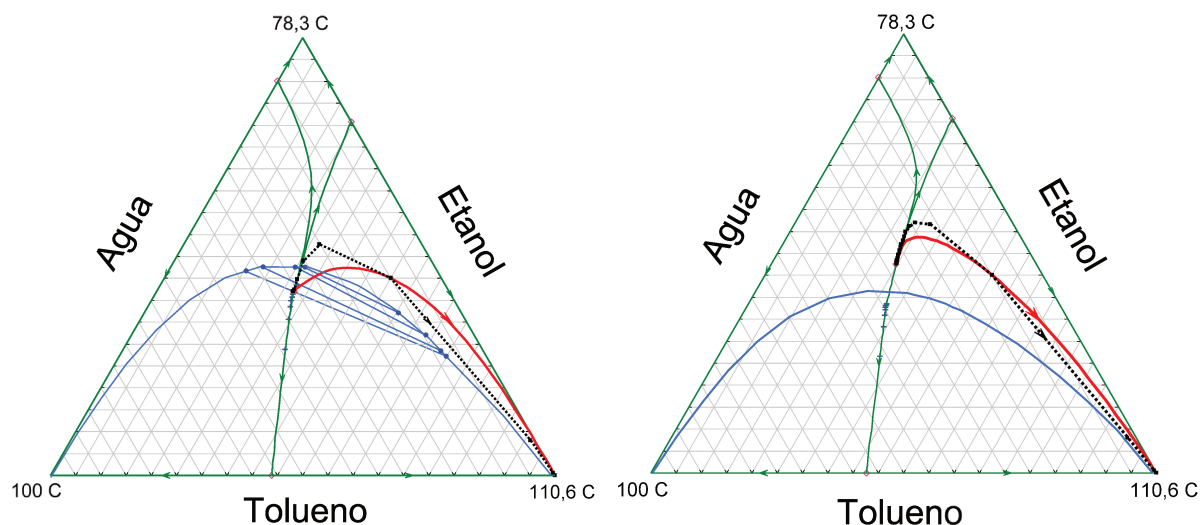


Figura 1: Diagrama ternario de destilación del sistema etanol-agua-tolueno. A) Azeótropo ternario heterogéneo. B) Azeótropo ternario homogéneo. Verde: fronteras de destilación simple; Azul: equilibrio líquido-líquido; Línea punteada en negro: curva de destilado; Rojo: curva de residuo

Como se muestra, la composición inicial de la mezcla a separar se encuentra en la región de destilación que contiene tanto una curva de residuos como una curva de destilación para la composición citada. Teóricamente, es posible recuperar el tolueno tan puro como se pretenda. Las diferencias que se observan en la laguna de miscibilidad parcial pueden tener un fuerte impacto en el rendimiento de la columna de destilación, ya que, si el diseño se realiza considerando un sistema homogéneo en la fase líquida, pero en realidad, dos líquidos coexisten con el vapor en equilibrio, el funcionamiento de los platos superiores y del condensador se verá afectado.

La Figura 2 muestra las regiones de destilación. Una columna de destilación no puede cruzar estas fronteras de destilación. Un balance de materia, graficado con la línea roja, representa los caudales de alimentación y productos, los cuales deben estar en una misma región.

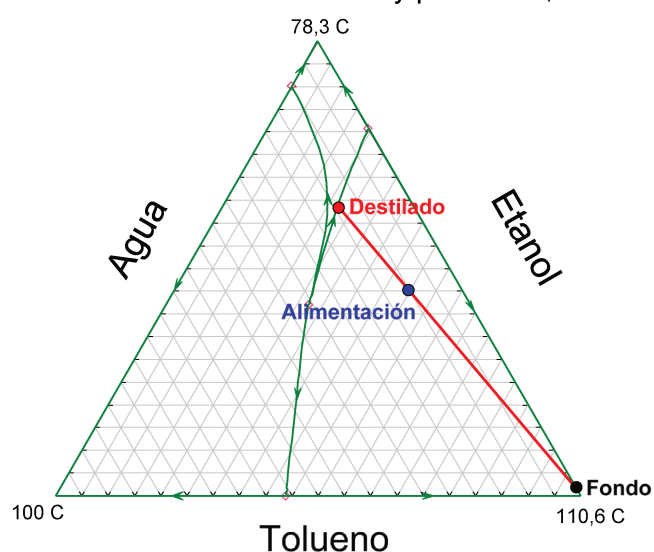


Figura 2: Diagrama ternario de destilación del sistema etanol-agua-tolueno, mostrando la máxima separación posible.

Las determinaciones de las composiciones superior e inferior obtenidas experimentalmente concuerdan satisfactoriamente con los valores predichos por el modelo. Según la ubicación relativa de los puntos que caracterizan a las corrientes, se observa que la cantidad de producto que sale por fondo es menor que la que sale por tope. Además, la concentración de tolueno que sale en la corriente de destilado es relativamente alta, por lo que para aumentar el rendimiento en la recuperación del compuesto aromático será necesario recircular esta corriente liviana.

En la Tabla 1 se muestran los resultados de la simulación de corridas de destilación para lograr la separación de la mezcla ternaria.

Tabla 1: Composiciones en fracciones molares (x_i), másicas (m_i) y cantidades (F_i) [kg/h] de cada corriente en la simulación de la separación de la mezcla ternaria.

Componente	Alimentación			Tope		Fondo	
	x_i	m_i	F_i	m_i	F_i	m_i	F_i
-							
Tolueno	0,444	0,647	40,910	0,387	14,406	0,993	26,504
Etanol	0,444	0,325	20,454	0,564	19,888	0,007	0,566
Agua	0,111	0,028	2,017	0,049	2,016	0	0

CONCLUSIONES

Los diagramas de destilación son útiles para comprender, analizar y elegir métodos de separación de mezclas. Se destaca la capacidad de UniSim Design R492 para generar curvas de destilación en sistemas ternarios, facilitando la comprensión del proceso físico en la destilación. Es esencial elegir el modelo termodinámico adecuado para evitar errores en la separación de mezclas. Los cálculos con el modelo UNIQUAC mostraron resultados cercanos a los valores experimentales, pero al modificar los parámetros agua-tolueno, hubo discrepancias en los datos. Además, se demostró que las fórmulas empíricas y correlaciones pueden predecir el comportamiento de la columna de destilación de manera cualitativa. Con una sola columna, es posible planificar la recuperación de tolueno casi puro, a partir de la alimentación adoptada ya que los puntos de las diferentes corrientes se encuentran en la misma zona de destilación.

BIBLIOGRAFÍA

- Doherty, M. F., & Malone, M. F.** 2001. Conceptual design of Distillation Systems. McGraw-Hill. NY.
- Gomis, V.; Font, A; Saquete, M. D.** 2008. Homogeneity of the water + ethanol + toluene azeotrope at 101.3 kPa. Fluid Phase Equilibria. Vol. 266, Issues 1-2, pp. 8-13
- Honeywell International.** 2019. Unisim Thermo Reference Guide (R470 Release).
- Stichlmair, J., Klein, H., & Rehfeldt, S.** 2021. Industrial Distillation Processes. Distillation principles and practice (Second Edition, pp. 407–480). essay, Wiley-AIChE. New Jersey
- Widagdo, S. and Seider, W.D.** 1996. Journal review. Azeotropic distillation. AIChE J., 42: 96-130.