

INGENIERÍA DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES

Selva Pereda y Esteban A. Brignole

Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI
Universidad Nacional del Sur - CONICET
Camino La Carrindanga Km 7 – CC 717, Bahía Blanca, Argentina
E-mail: spered@plapiqui.edu.ar

Resumen

El diseño del escenario de fases tiene valiosas aplicaciones en una diversidad de procesos químicos, así como en muchos otros campos como la metalurgia, geología, climatología, diseño de materiales, la ingeniería de yacimientos de petróleo, por nombrar sólo unos pocos. Un escenario de fases que cumpla con las necesidades del proceso es lo que hemos llamado un problema de Ingeniería del Equilibrio entre Fases (IEF). Esta disciplina combina métodos de la termodinámica con los requisitos del proceso para obtener los escenarios de fase deseados. El rol del diseño del equilibrio de fase es fundamental para la síntesis de un esquema de proceso exitoso. La IEF enfatiza la importancia del flujo efectivo de información entre la planta química o el proceso y el laboratorio, la termodinámica del equilibrio de fases y el modelado y simulación del proceso. Esta grilla de cuatro nodos y su interacción a través de las vías que los conectan, constituyen la esencia de la Ingeniería del Equilibrio entre Fases. Este manuscrito, con su enfoque ingenieril, orientado a aplicaciones, muestra cómo poner a la termodinámica del equilibrio de fases a trabajar, construyendo así un puente entre la ciencia y la tecnología e innovación.

Palabras clave: diseño de procesos; herramienta termodinámica; equilibrio de fases; condiciones de factibilidad operativa

Abstract

Phase Equilibrium Engineering. Phase design engineering has valuable applications in a variety of chemical processes as well as in many other fields such as metallurgy, geology, climatology, materials design, and oil reservoir engineering, to name only a few. The design of the phase scenario that meets the process needs is what we have called a Phase Equilibrium Engineering (PEE) problem. This discipline combines methods of phase equilibrium thermodynamics with process requirements in order to obtain the desired phase scenarios. The role of phase equilibrium design is critical for the synthesis of a successful process scheme. PEE emphasizes the importance and the need for effective information flow along the pathways connecting the chemical plant or process to the laboratory, to the thermodynamics and phase equilibria, and to modeling and simulations. This four-node grid and their interplay form the essence of Phase Equilibrium Engineering. This manuscript with its application-oriented engineering approach shows how to put phase equilibrium thermodynamic to work, building a bridge between science and technology and innovation.

Keywords: process design; thermodynamic tools; phase equilibrium; feasible operating conditions

Introducción

El objetivo principal de la ingeniería del equilibrio entre fases es el diseño de las condiciones del sistema para alcanzar el escenario de fases que el proceso a desarrollar requiere. La mezcla a tratar y el proceso a llevar a cabo iluminan la búsqueda de las variables termodinámicas del proceso que permitan alcanzar el estado de fases requerido. La solución de este tipo de problemas requiere especificar una amplia gama de variables de diseño: presión, temperatura, composición de la alimentación, agentes de arrastre, solventes, condiciones supercríticas, etc. para modificar el escenario de fases.

El mundo actual de la termodinámica aplicada tiene cuatro puntos cardinales: (1) *la planta química o proceso*, (2) *el laboratorio*, (3) *el modelado termodinámico* y (4) *el simulador de proceso*. Cómo armonizar estos componentes para conseguir un mejor diseño y una operación óptima del proceso es el objetivo central de la ingeniería del equilibrio entre fases.

La Fig. 1 ilustra el mundo del equilibrio entre fases y el flujo de información entre los principales protagonistas, donde cada par define *campos de actividad*. El intercambio de información entre la planta química y el laboratorio es habitual en el ámbito industrial y lo mismo entre este último y el modelado termodinámico en el ámbito académico. Sin embargo, la información sobre el proceso químico es menos tenida en cuenta en el modelado del equilibrio entre fases. La parametrización de los modelos termodinámicos se basa usualmente en información adquirida en laboratorio sobre mezclas binarias. Estos modelos y sus parámetros están disponibles en los modernos simuladores de procesos. Por otra parte, los simuladores de proceso suelen ser usados en la industria sin un ajuste adecuado de los modelos termodinámicos a las necesidades del proceso. En la industria, la planta virtual (el simulador) y el proceso real coexisten y a menudo arbitrarias suposiciones son adoptadas para que la operación de la planta virtual se ajuste a los datos del proceso real. Estas suposiciones pueden conducir a errores serios en la estimación de parámetros de las unidades de proceso, en ampliaciones de planta, en la optimización del proceso y en nuevos diseños.

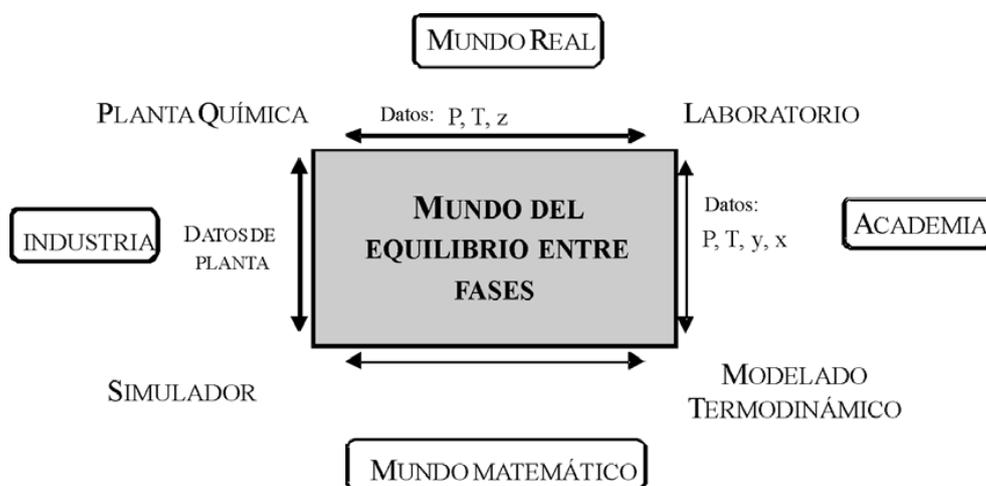


Fig. 1. Mundos del equilibrio entre fases.

Una mezcla fluida multicomponente puede estar en una fase homogénea, en condiciones supercríticas, como un líquido subenfriado o vapor sobrecalentado, en estado heterogéneo de líquido-vapor o líquido-líquido. La envolvente de fases o diagrama presión-temperatura, para el equilibrio líquido-vapor, es un gráfico útil para evaluar una mezcla de composición dada. Este gráfico describe las líneas de puntos de burbuja y rocío de la mezcla y su punto crítico. La Fig. 2 presenta un esquema de una envolvente de fases para una mezcla dada con tres requerimientos típicos de escenarios de fases. La zona encerrada por la curva es heterogénea. Por encima de la presión máxima se tiene una sola fase a cualquier temperatura. Por supuesto, durante el curso de una reacción o de un proceso de separación distintas envolventes de fases serán obtenidas con el cambio de composiciones. La trayectoria del proceso debe ser diseñada de forma tal que el sistema se mantenga siempre en el escenario de fases deseado.

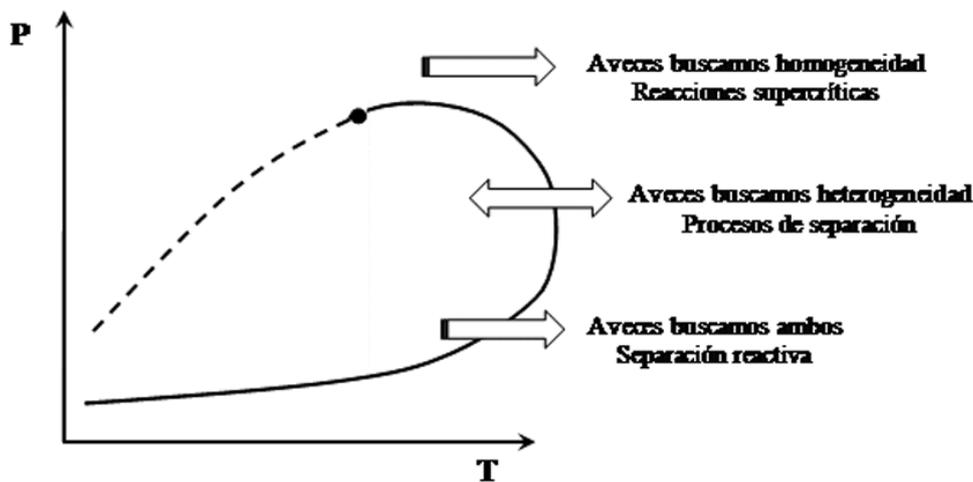


Fig. 2. Posibles escenarios de fases. Línea punteada: curva de puntos de burbuja. Línea sólida: curva de puntos de rocío. •: punto crítico de la mezcla.

Luego de hacer una breve revisión de conceptos termodinámicos básicos, se discute la aplicación de los mismos a distintos problemas de ingeniería originales. El enfoque sistemático en la formulación del problema y su solución, sienta las bases de los *principios de la ingeniería del equilibrio entre fases* propuestos por los autores y su importancia en el desarrollo de nuevas tecnologías. Cabe destacar que la aplicación de los conceptos discutidos requiere de modelos y técnicas experimentales para la adquisición de datos, que pueden ser muy simples o complejos. No es objetivo de este manuscrito discutir detalles sobre los mismos. Pereda y Brignole[1] otorgan una revisión de estos temas.

Comportamiento fisicoquímico de fluidos

La primera etapa en el diseño de un escenario de fases es analizar la mezcla a tratar en el proceso. Qué componentes la componen, cuál es su naturaleza química, composición, estado físico, presión y temperatura. Esta es una instancia crítica y a menudo se debe retornar a esta etapa para encontrar soluciones al problema de diseño de fases. El

comportamiento de fases de una mezcla está fuertemente determinado por las interacciones moleculares entre los componentes que la constituyen.

Si buscamos una expresión que relacione la presión, temperatura y composición de una mezcla con su estado físico debemos comenzar con la ley de los gases perfectos:

$$Pv = RT \quad (1)$$

Esta es la forma más simple de una ecuación de estado; es válida a presiones bajas y puede ser derivada de la teoría cinética de los gases. En esta teoría, las únicas interacciones entre las moléculas son debidas a colisiones elásticas perfectas. Sin embargo, fuertes desviaciones de la ley de los gases perfectos se observa en gases reales a presiones moderadas y altas, aun tratándose de gases nobles. La principal limitación de esta ley es que no puede describir el fenómeno de condensación de un gas, dado que en la teoría cinética no existen fuerzas de atracción.

Fuerzas intermoleculares

La estructura molecular y las fuerzas de enlace entre los átomos determinan la forma en la cual las moléculas acumulan energía (calor específico) y sus propiedades químicas. En tanto las fuerzas intermoleculares establecen las llamadas propiedades configuracionales de un sistema tales como presión de vapor, fugacidad, calor de fusión y vaporización, entre otros. Asimismo, las fuerzas intermoleculares generan la energía potencial necesaria para condensar moléculas. La existencia de varios estados de la materia (gas, líquido y sólido), ya sea en compuestos puros o mezclas, está entonces vinculado a dichas fuerzas intermoleculares y a lo efectos de la presión, temperatura y composición sobre las mismas. Estas fuerzas son mucho mayores que la energía cinética de las moléculas en estado sólido, comparables en estado líquido y débiles en un gas a baja presión y/o alta temperatura. Existen fuerzas intermoleculares de distinta naturaleza, de largo y corte alcance así como de tipo transitorias o permanentes.

Las *interacciones dispersivas* están presentes en todo tipo de moléculas. Estas fuerzas son de naturaleza electrostática y se originan en las oscilaciones de las nubes de electrones alrededor de los átomos de una molécula. Estas oscilaciones dan lugar a dipolos instantáneos, que inducen atracciones dipolo-dipolo con una molécula vecina.

Las *fuerzas polares* son originadas por la existencia de momentos dipolares permanentes en una molécula, generando interacciones dipolo – dipolo con moléculas vecinas. El potencial de estas fuerzas de interacción, al igual que el de las fuerzas dispersivas depende de r^{-6} , en consecuencia estas fuerzas son consideradas de corto alcance y no tienen influencia cuando las moléculas se encuentran alejadas como en un gas a baja presión. También existen *interacciones por dipolos inducidos*. El campo electrostático de una molécula polar induce un momento dipolar en una molécula no polar, siendo esta interacción proporcional a la polarizabilidad de esta última.

Las *fuerzas de asociación* son interacciones más importantes que las observadas por la existencia de polaridad permanente o inducida. Están vinculadas a la transferencia de cargas entre moléculas debido a efectos de asociación, similares a los encontrados en el fenómeno de puente hidrógeno. La fuerza de asociación en estos casos es uno o dos órdenes de magnitud mayor que aquellas debidas a fuerzas de dispersión o a interacciones dipolo – dipolo.

Las interacciones más fuertes entre moléculas, son las de largo alcance entre componentes con cargas eléctricas. Estas *fuerzas electrostáticas* se describen con el potencial Culombico que depende de las cargas de las especies en cuestión y es inversamente proporcional a la distancia que las separa, lo que hace que sean de largo alcance, a diferencia de las anteriores.

Asimismo, merecen atención las *fuerzas repulsivas*. Las desviaciones a la ley del gas perfecto, medidas a través del valor del factor de compresibilidad ($Z = Pv/RT$) de gases reales es una indicación de la existencia de fuerzas repulsivas entre las moléculas. Debido a las fuerzas repulsivas hay un límite para el valor del volumen molar v a presiones muy altas. De esta forma el valor de Z a altas presiones varía linealmente con la presión. Lo mismo puede decirse sobre la casi nula compresibilidad de líquidos y sólidos, Esta fuerza predomina a distancias muy cortas y el potencial repulsivo crece en forma muy pronunciada a medida que se reduce la distancia intermolecular. Un clásico potencial que tiene en cuenta las fuerzas repulsivas y atractivas es el potencial Lennard-Jones, que hace las interacciones repulsivas proporcionales a r^{-12} .

Clasificación de moléculas

Las fuerzas intermoleculares que presentan distintas moléculas es una base racional para una clasificación que permita inferir el comportamiento de fases de estos componentes en su estado puro o en mezclas. Una clasificación simple de moléculas en base a sus interacciones atractivas se presenta en la Tabla I. Esta clasificación puede aplicarse al modelado termodinámico, a la selección de procesos de separación y a la diseño de la condición de fases requerida.

Tabla I. Clasificación de Moléculas

Tipo	Clase	Subclase	Interacción	Ejemplos
I	Simple	Esféricas Normales	Dispersiva	CH ₄ , Ar, N ₂ C ₂ H ₆ , CO
II	Complejas (no polares)	Globular Lineal	Dispersiva	CCl ₄ , i-C ₄ n-C ₇ , i-C ₅
III	Polar	Apróticas	Momento Dipolar	SO ₂ , acetona, esteres
IV	Donor/aceptor de electrones	H activo y donador de electrones H activo (aceptor de e-) Donador de electrones	Asociación	-etanol -agua -ácidos carboxílicos -cloroformo -butadieno -acetona
V	Electrolitos		Fuerzas electrostáticas	-acetato de sodio -líquidos iónicos -sales inorgánicas

Diagramas de equilibrio entre fases

El conocimiento del equilibrio entre fases es requerido para el diseño de todo tipo de procesos químicos: destilación, extracción, reacciones, flujo de fluidos, micronización de partículas, etc. Por cierto, en cada caso diferentes escenarios de fases son requeridos para un diseño racional y conceptual del proceso. El manejo de diagramas de fases de mezclas complejas no es una tarea sencilla; sin embargo, las reglas para su construcción se basan en criterios simples. Los diagramas de fases son herramientas esenciales para la ingeniería del equilibrio entre fases y uno puede encontrar en ellos guías claves para determinar regiones factibles y óptimas para el proceso. Es importante entender el significado fenomenológico de cada comportamiento y su relación con las propiedades moleculares. También que “un diagrama de fases no es una pintura aislada sino una instantánea del comportamiento del equilibrio de fases en coordenadas de presión, temperatura y composición”, como lo formulan Swaan Arons y de Loos [2]. Especial atención debe prestarse al comportamiento de fases de sistemas binarios. A pesar de que en la práctica no es frecuente encontrar mezclas tan simples, estos sistemas brindan información valiosa para entender el comportamiento de sistemas multicomponentes.

Diagramas de fases de mezclas binarias

Van Konynenburg y Scott [3] encontraron que hay cinco tipos de diagramas que cubren el comportamiento de la gran mayoría de las mezclas que han sido estudiadas experimentalmente. Por otra parte, también mostraron que todos estos comportamientos pueden ser cualitativamente predichos por la clásica y simple ecuación de estado de van der Waals. La Fig. 3, muestra esquemáticamente estos cinco tipos de comportamientos sobre diagramas presión-temperatura, donde sólo se grafican líneas univariante, esto es con un sólo grado de libertad, como son las curvas de presión de vapor de los componentes puros, las líneas de puntos críticos y las líneas de equilibrio trifásico líquido-líquido-vapor. Asimismo, la Figura 3 muestra la transición entre cada tipo de comportamiento, según sean las interacciones moleculares y la asimetría del binario en cuestión [4].

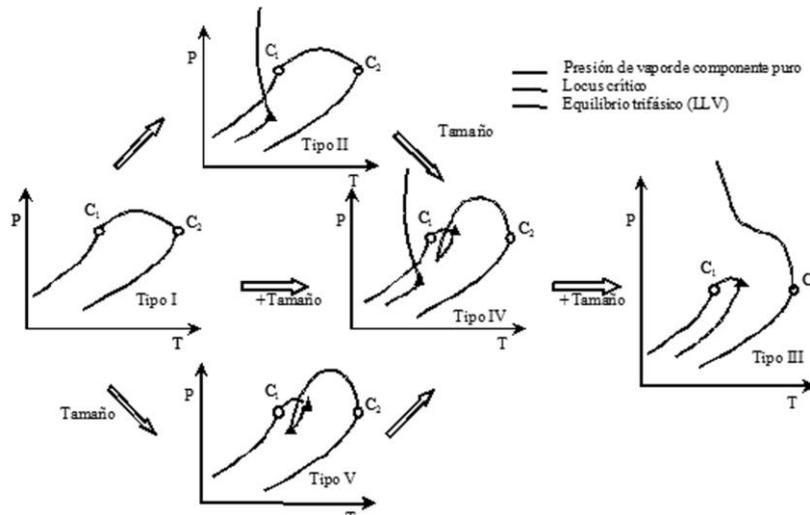


Fig. 3. Comportamiento de fases de sistemas binarios y su transición en función de interacciones moleculares y asimetrías en tamaño de las especies que forman el binario: O punto crítico compuesto puro y ▲ punto crítico inferior o superior (PCI, PCS).

El comportamiento Tipo I es característico de mezclas binarias de moléculas de tamaño similar y de interacción cercana a la ideal. En este caso se observa un locus continuo de los puntos críticos de las mezclas binarias que unen el punto crítico del componente más

volátil con el del más pesado (ver Fig. 3). La región de equilibrio líquido-vapor es acotada por las curvas de presión de vapor de los componentes puros.

Cuando la no idealidad de la mezcla binaria se incrementa, se observa que el sistema presenta una región de equilibrio líquido-líquido a bajas temperaturas, pero todavía existe un locus continuo de puntos críticos de mezclas binarias entre los dos puntos críticos de los componentes puros (Tipo II). Por el contrario, cuando la mezcla binaria es muy asimétrica en tamaño molecular, aún en sistemas con moderada no idealidad, se observa un fenómeno diferente: la aparición equilibrio líquido-líquido cerca del punto crítico del componente más liviano. Esta condición es típica de mezclas binarias de fluidos supercríticos como etano, propano con una amplia gama de productos naturales. En este tipo de mezclas binarias, debido a la aparición de inmiscibilidad líquido-líquido se produce una discontinuidad en el locus de puntos críticos con una transición desde puntos críticos líquido-vapor, comenzando desde el componente pesado, a puntos críticos líquido-líquido que terminan en una línea trifásica líquido-líquido-vapor que caracteriza al comportamiento de Tipo V. Esta condición de equilibrio líquido-líquido-vapor normalmente se observa a altas concentraciones molares del componente liviano y representa una reducción del poder solvente del mismo, cerca de su punto crítico, que da lugar a la formación de una segunda fase líquida. El equilibrio líquido-líquido-vapor se inicia en el llamado punto crítico inferior (PCI) y termina en el punto crítico superior (PCS). Desde este punto arranca una línea crítica líquido-vapor que termina en el punto crítico del componente liviano. Finalmente, cuando las líneas de equilibrio líquido-líquido-vapor de alta y baja temperatura se unen, la línea crítica de equilibrio líquido-líquido diverge hacia presiones por encima del punto crítico del componente más liviano y el comportamiento de fases cambia del Tipo IV al Tipo III. Este último tiene una línea divergente de puntos críticos que comienza en el punto crítico del compuesto liviano y termina como una línea de criticalidad líquido-líquido que diverge a altas presiones.

Peters y *col.* [5] han realizado numerosos estudios experimentales sobre equilibrio de fases de sistemas binarios para ilustrar el comportamiento esperable de fluidos supercríticos con series homólogas de diversos sustratos orgánicos. A modo de ejemplo, la Tabla II resume la evolución del comportamiento de fases de solventes verdes como el CO₂, etano y propano con el peso molecular de distintos sustratos orgánicos.

Tabla II. Evolución del comportamiento de series homologas con etano, propano y CO₂.

Solvente	Tipo I	Tipo II	Tipo IV	Tipo V	Tipo III
<i>n-alkanos</i>					
CO ₂	C ₁ -C ₆	C ₇ -C ₁₂	C ₁₃		C ₁₄ -C ₃₂
Etano	C ₁ -C ₁₇			C ₁₈ -C ₂₃	C ₂₄ -C ₂₈
Propano	C ₁ -C ₂₉			C ₃₀ -C ₅₀	C ₆₀
<i>n-alcoholes</i>					
CO ₂	C ₁ -C ₂	C ₃ -C ₄	C ₅		C ₆ -C ₁₄
Etano				C ₁ -C ₁₀	C ₁₀ -C ₁₆
Propano	C ₁ -C ₁₆			C ₁₇ -C ₂₆	
<i>n-ácidos carboxílicos</i>					
Propano	C ₁ -C ₁₄			C ₁₅ -C ₂₂	
<i>alkilbenzenos</i>					
CO ₂	C ₁ -C ₈	C ₉ -C ₁₂			C ₁₃ -C ₂₂
Etano	C ₁ -C ₁₅			C ₁₆ -C ₂₃	

Como se visualiza en la tabla, las transiciones de un tipo de diagrama a otro son graduales a medida que se modifican las asimetrías en tamaño o que crecen las interacciones energéticas. Esto permite inferir el comportamiento de fase de sistemas para los que no se cuenta con información experimental, a partir de sistemas análogos. Sobre la base de propiedades de componente puro y fuerzas atractivas y repulsivas que caracterizan al binario, Brignole y Pereda[1] proponen una clasificación general y condensan los cinco diagramas descritos por Van Konynenburg y Scott[3] en un único diagrama (Fig. 4) que, cómo se discutió, permite inferir la evolución del comportamiento de fases del sistema binario en función de cambios en el tamaño molecular y las fuerzas de interacción binarias.

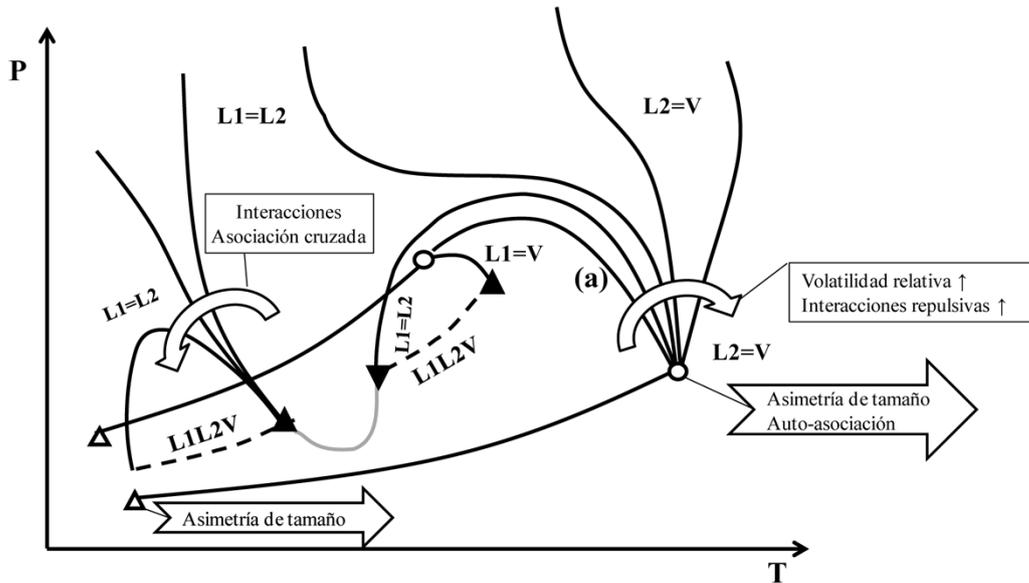


Fig. 4. Efecto de las interacciones moleculares entre componentes y de los tamaños relativos sobre las líneas univariantes y el comportamiento de fases.

Diagramas de fases para sistemas multicomponentes

Cuando se trabaja con sistemas reales, es más frecuente encontrar mezclas multicomponentes que sistemas binarios. Por ejemplo en una simple reacción que involucre sólo dos reactivos para dar dos productos, utilizando un solvente como medio de reacción, nos encontramos con una mezcla de cinco componentes, siempre que no tengamos otras reacciones laterales. La situación es más compleja si varias reacciones simultáneas tienen lugar, como en procesos de pirólisis o Fisher Tropsch. En algunos casos podemos incluso no tener un conocimiento completo de los componentes en la mezcla bajo estudio, lo que es típico en el procesamiento de productos naturales o petróleo.

Diagramas presión-temperatura a composición constante, también llamados isopletras o envolventes de fases, son la mejor opción para representar el escenario de fases de mezclas multicomponentes. En estos diagramas no se indican solamente puntos de saturación (curvas de puntos de burbuja y rocío), sino que además se indican curvas de fracción de líquido o vapor constante, en la región heterogénea. Los siguientes puntos característicos pueden observarse en estos diagramas:

- Punto crítico (C): condiciones a las que dos fases se vuelven idénticas
- Maxcondenterm, (T_{max}): máxima temperatura de la envolvente de fases, por encima de esta el sistema es homogéneo y no puede ser condensado a ninguna presión
- Maxcondenbar (P_{max}): máxima presión de la envolvente de fases; por encima de esta el sistema es homogéneo ya sea como gas o como líquido, dependiendo de la temperatura

Según sea la localización relativa de estos tres puntos, el sistema puede mostrar el fenómeno de evaporación o condensación retrógrada. La Fig. 5 muestra esquemas de diagramas PT con tres diferentes localizaciones de estos puntos. En particular, la Fig. 5a muestra ejemplos de los fenómenos mencionados. La reducción de presión sobre la línea AB causa condensación retrógrada del vapor. Un fenómeno similar puede observarse elevando la temperatura a presión constante siguiendo la línea DE. Los procesos inversos, esto es incrementar la presión o enfriar el sistema, son conocidos como vaporización retrógrada.

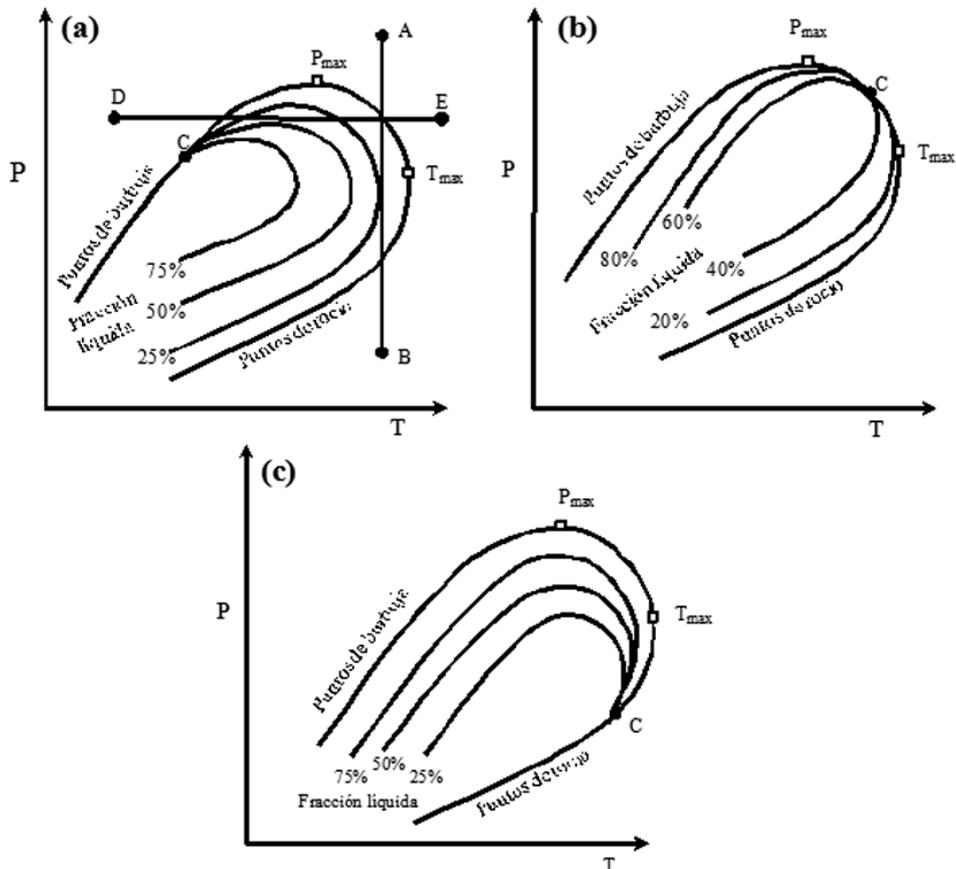


Fig. 5. Envoltentes típicas de mezclas multicomponentes.

En general las envoltentes de fases solo presentan máximos en presión y en temperatura. Sin embargo pueden darse casos no habituales con la presencia de mínimos. Por ejemplo, gases permanentes como el hidrógeno o el metano ocasionan la aparición de mínimos en presión en la envolvente de fases y consecuentemente comportamiento retrógrado como se

indica en la Fig. 6 que muestra una isopleta experimental de una mezcla de hidrógeno + propano + hexadecanol [6]. Si se calienta a presión constante el sistema a lo largo de la línea AB, comenzando por A, donde el sistema es heterogéneo (líquido+vapor) después de cruzar por primera vez la envolvente del sistema, pasamos a un estado homogéneo. Sin embargo, un incremento mayor de temperatura lleva a cruzar nuevamente la envolvente de fases y entrar en una zona heterogénea por condensación. Finalmente, el sistema a mayores temperaturas sufre una nueva transición de fase a un vapor homogéneo. En forma similar pueden encontrarse mínimos en temperatura que provocan el fenómeno conocido como doble condensación retrograda [7].

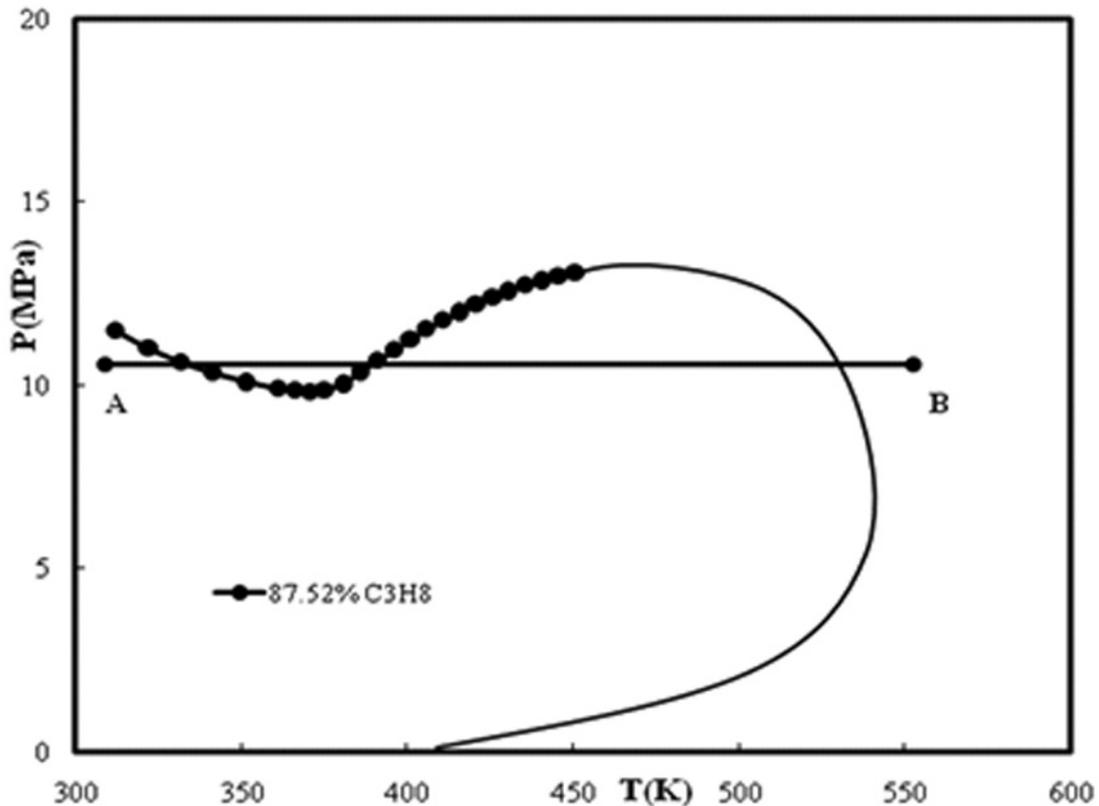


Fig. 6. Comportamiento retrógrado por la presencia de mínimo en presión. Envolverte de fases de una mezcla de H_2 , propano y hexadecanol (HD). H_2/HD molar = 4 y 87.51% propano.

Principios de ingeniería del equilibrio entre fases

El análisis sistemático de problemas de diseño de fases, permite plantear una metodología para la ingeniería del equilibrio entre fases. En este, como ya se indicó, se aplican herramientas termodinámicas para el diseño de la condición de fases y el diseño conceptual del proceso. Los principios básicos a evaluar en el proceso de diseño son los siguientes:

- 1) Identificación mezcla inicial y matriz de corrientes del proceso
 - Composición de la alimentación, temperatura y presión
 - Objetivo del proceso, especificaciones y restricciones
 - Balances de materia
 - Fronteras de temperatura y presión

- 2) Clasificación de las mezclas
 - Análisis de las fuerzas intermoleculares de cada componente
 - Análisis de las interacciones binarias
 - Especificación del tipo de mezcla y su comportamiento
- 3) Identificación de fronteras del estado físico de los componentes puros
 - Curvas de presión de vapor
 - Puntos de fusión, ebullición, crítico y punto triple
- 4) Selección de modelo termodinámico
 - Datos experimentales
 - Estimación de parámetros termodinámicos
 - Análisis de la sensibilidad al equilibrio entre fases
- 5) Estado físico de las mezclas en las corrientes y las unidades de proceso
 - Identificación de los componentes supercríticos
 - Envoltentes de fases
 - Solubilidades
- 6) Selección de la tecnología del proceso
 - Selección de solventes para unidades de separación y reacción
 - Análisis de la sensibilidad termodinámica
 - Sensitividad de las unidades de proceso
- 7) Selección de escenarios físicos claves para su análisis termodinámico

A continuación se ilustra la aplicación de estos principios mediante casos de estudios vinculados al diseño conceptual y optimización de nuevas tecnologías. Los casos elegidos presentan mezclas con no-idealidades que requieren modelos termodinámicos de complejidad creciente. Se muestra en cada caso que en la formulación y especificación del problema está la clave para llevar a cabo una adecuada ingeniería del equilibrio entre fases.

Caso de estudio 1: Recuperación de bifenilo

Este problema se refiere a la recuperación de bifenilo del producto de fondo de una columna que separa tolueno por cabeza. La alimentación a esta columna es un líquido caliente a presión atmosférica que contiene compuestos aromáticos mono y policíclicos. La Tabla III muestra una composición típica de esta muestra. Antes de analizar el esquema de separación y la más adecuada tecnología de separación, observamos cuales son las interacciones moleculares de los componentes de la mezcla. Es claro que en esta mezcla tenemos solamente interacciones de carácter dispersivo dado que no hay componentes polares o de hidrógeno activo para polarizar los anillos aromáticos. En consecuencia se puede suponer mezcla al azar de los componentes, esto es comportamiento ideal.

Tabla III. Composición de la columna de destilación de tolueno.

Componente	Fracción Molar %
Benceno	1.10
Tolueno	25.8
Xilenos	28.0
Etil benceno	0.7
Naftaleno	1.0
1-Metil naftaleno	2.0
Bifenilo	28.8
Dimetil naftaleno	6.0
Difenil metano	5.6
Antraceno	1.

La Tabla IV resume las principales propiedades físicas de todos los componentes incluidos en este corte de productos aromáticos [8]. La mayoría de los componentes son líquidos a temperatura ambiente, sin embargo algunos de ellos, como el naftaleno, bifenilo y antraceno son sólidos a temperatura ambiente y en consecuencia fijan límites sobre las temperaturas de operación de las unidades de proceso.

Tabla IV. Propiedades físicas de los componentes de la mezcla [8].

Componente	PM	T_m/K	T_b/K	$V_L/(m^3/kmol)$	$\delta(J/mol)^{1/2}$	$\Delta H_f(J/mol)$
Benceno	78,11	278,7	353,2	0,0895	18700	9866
Tolueno	92,14	178,2	383,8	0,1066	18250	6636
p-Xileno	106,1	286,4	411,5	0,1239	17910	17110
Etil benceno	106,1	178,2	409,3	0,1229	17980	9180
Naftaleno	128,2	353,4	491,1	0,1310	19490	18980
1-Metilnaftaleno	142,2	242,7	517,8	0,1399	19890	6945
Bifenilo	154,2	342,2	528,1	0,1556	19280	18580
Difenilmetano	168,2	298,4	537,4	0,1679	19520	18200
2,6-Dimetilnaftaleno	156,2	384,5	535,1	0,1682	18050	22300
Antraceno	178,2	488,9	615,2	0,1832	17730	29370

PM: peso molecular, T_f : temperatura de fusión, T_{eb} : temperatura de ebullición, V_L : volumen molar del líquido saturado, δ : parámetro de solubilidad, ΔH_f : calor de fusión

La Tabla IV también reporta parámetros de solubilidad de cada componente de la mezcla. Este parámetro está directamente vinculado a la energía de vaporización por unidad de volumen de los compuestos y brindan información sobre el comportamiento ideal o no de los componentes en la mezcla. Dado que estamos tratando con una mezcla al azar se puede aplicar *la teoría de soluciones regulares*, que permite predecir coeficientes de actividad basado en parámetros de solubilidad. En este caso, los coeficientes de actividad de los componentes de la mezcla serán muy próximos a la unidad dado que todos tienen valores similares del parámetro de solubilidad. Sobre ésta base puede adoptarse la hipótesis de *comportamiento ideal* tanto para la fase líquida como para la fase vapor de la mezcla. Por otra parte, las diferencias de

punto de ebullición (T_b) entre los componentes y el comportamiento ideal de la mezcla garantizan que no hay formación de azeótropos, siendo *la separación por destilación ordinaria factible*.

La expresión cuantitativa del grado de separación en un proceso se denomina factor de separación entre los componentes A y B de la mezcla:

$$S_{AB} = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B} \quad (2)$$

donde y_i y x_i son las composiciones de cada fase. En consecuencia una separación es factible cuando el factor de separación es mayor que uno sobre todo el rango de concentraciones de interés. Otro criterio importante para que la separación sea factible es que ambas fases puedan ser separadas fácilmente. Este criterio siempre se cumple en destilación dada la diferencia de densidad entre la fase líquida y el vapor. En destilación el factor de separación se denomina volatilidad relativa (α_{AB}):

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B} \quad (3)$$

Considerando que la mezcla aromática bajo estudio se comporta como una solución ideal, el criterio de isofugacidad, nos conduce a la clásica la Ley de Dalton y Raoult para los valores de las fugacidades del vapor y del líquido en equilibrio:

$$\bar{p}_i = P_i^S x_i = P y_i \quad (4)$$

En consecuencia la volatilidad relativa puede calcularse directamente como la relación de las presiones de vapor de cada par de componentes presente en la mezcla:

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i^S}{P_j^S} \quad (5)$$

La lista organizada por valores crecientes de punto de ebullición de la Tabla IV también ordena los compuestos por volatilidades relativas. A partir de ésta podemos trazar el esquema de columnas de destilación de la Fig. 7 en la cual, benceno y tolueno son separados en la primera columna como destilado, mientras que xilenos, etilbenceno y naftaleno en el destilado de la segunda columna. Por último, el bifenilo puede ser recuperado como destilado en la tercera columna. La especificación de los productos determina las separaciones claves en cada columna. Por ejemplo, la especificación de alta pureza para el bifenilo (99.5%) requiere una separación estricta en el fondo de la segunda columna entre el metil naftaleno (clave liviano) y el bifenilo (clave pesado). De otra forma el metil naftaleno contaminará el destilado de la tercera columna donde el bifenilo debe ser recuperado prácticamente puro. Finalmente en la tercera columna, donde el bifenilo es el componente clave liviano, es necesaria una separación estricta del bifenilo respecto del dimetil naftaleno (clave pesado).

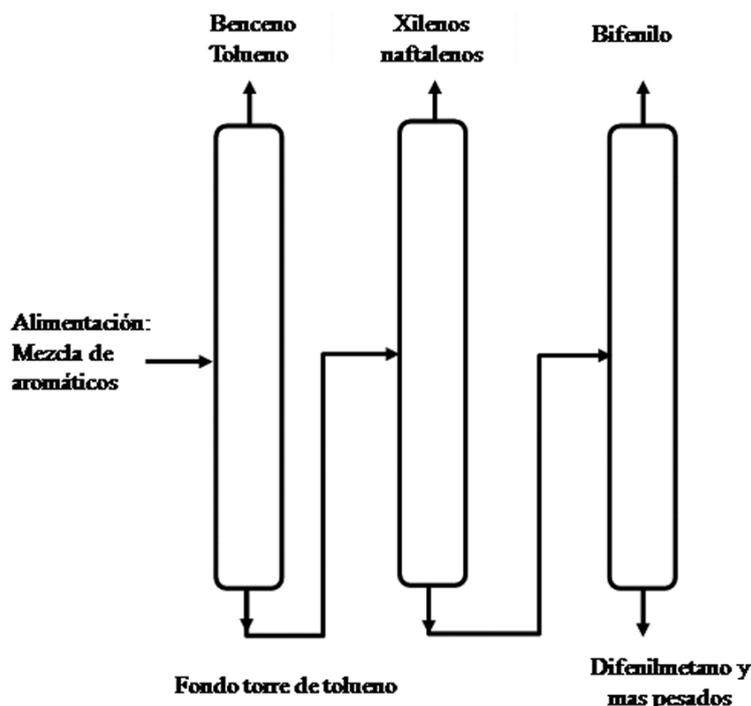


Fig. 7. Tren de recuperación de bifenilo.

Dado que en estas mezclas el modelado termodinámico puede llevarse a cabo usando el concepto de solución ideal, no es necesario estimar parámetros del modelo. Sin embargo, en este caso se deben determinar presiones de vapor de componentes poco volátiles. Además, las presiones de vapor de algunos componentes pueden no estar disponibles en la literatura abierta y es necesario realizar mediciones experimentales. Tal fue el caso de 2,4 dimetil naftaleno. En el fondo de la segunda columna (corte del metil naftaleno/bifenilo) las volatilidades relativas entre los componentes claves son 1.29 y 1.45 a 500 K y 430 K, respectivamente. Según sea la temperatura, la columna debe ser operada cerca de la presión atmosférica (500K) o bajo vacío en el caso más frío (430K). Ambos valores de volatilidad relativa muestran que la separación es difícil pero factible, en consecuencia la sensibilidad del proceso de destilación con respecto a la volatilidad relativa debe ser tenida en cuenta. En este caso la variable termodinámica relevante es la volatilidad relativa.

Sensitividad termodinámica del proceso

En la síntesis y diseño de un proceso, es de gran importancia conocer cómo las variables termodinámicas impactan en el cálculo de las unidades de proceso. El diseño del proceso puede no ser sensitivo a ciertas variables mientras que muy dependiente de otras. Este conocimiento es útil para evitar costos innecesarios orientando el esfuerzo en conseguir datos de alta precisión sólo de aquella variable para la que el proceso presenta alta sensibilidad. Por ejemplo, en el caso bajo estudio, el error estimado de las presiones de vapor informadas por la base de datos DIPPR[8] es menor a un 3%. Suponiendo que se predice las volatilidades relativas con un error del 2%, se puede estimar el efecto de este error en el cálculo del reflujo mínimo de las columnas de destilación bajo estudio. Si la alimentación a las columnas es un líquido saturado y tenemos una separación estricta, el reflujo mínimo puede estimarse adecuadamente con la siguiente expresión:

$$r_{\min} = \left(\frac{F}{D}\right) \frac{1}{\alpha - 1} \quad (6)$$

donde F es la alimentación a la columna y D el destilado. A partir de esta ecuación la sensibilidad del reflujo mínimo puede obtenerse como [9]:

$$Sr_{\min} = \frac{\partial r}{\partial \alpha} \cdot \frac{\alpha}{r} = -\frac{\alpha}{\alpha - 1} \quad (7)$$

Por lo tanto, el error o incertidumbre en el cálculo del reflujo mínimo resulta:

$$\Delta r_{\min} / r_{\min} = Sr_{\min} \cdot \Delta \alpha / \alpha \quad (8)$$

Cuando el error en volatilidad relativa es del 2%, esta ecuación indica un error en el cálculo del reflujo mínimo de 8.9% y de 6.4% a 500K y 430K, respectivamente. Para una separación difícil, como la discutida en este caso, el valor del reflujo es elevado (ver Ecuación 6). Por lo tanto, el error estimado redundaría en un consumo importante e innecesario de energía, señal que valores más precisos de las presiones de vapor son necesarios para evitar errores en el dimensionamiento de la columna. La monografía de Boublik y col. [10] presenta valores experimentales seleccionados de presiones de vapor y las respectivas constantes de Antoine para su estimación, evaluadas sobre rangos de temperaturas más reducidos que los de la base de datos DIPPR [8]. La Tabla V brinda los coeficientes de Antoine de los componentes claves en el rango de temperaturas de interés.

Tabla V. Coeficientes de Antoine - $\log(P^S / mmHg) = A - \frac{B}{C + t/^{\circ}C}$

Componente	A	B	C	Rango de T /K
1- Metil naftaleno	7.03409	1825.445	194.833	415-518
Bifenilo	7.24541	1998.725	202.733	332-544
Difenilmetano	6.291	1260.512	105.269	480-555

La monografía de datos de presión de vapor indica que las correlaciones de Antoine de la Tabla V tienen un error estimado del 0.2% para el bifenilo y del 0.1% para el metil naftaleno. Sin embargo, cuando las presiones de vapor predichas por ambas fuentes de datos son comparadas, los valores obtenidos son muy próximos, indicando que sobre el rango de temperaturas de interés ambas fuentes brindan datos de alta calidad. Con la nueva información sobre errores en la estimación de presiones de vapor, la incertidumbre en el cálculo del reflujo mínimo es menor al 1%.

Límites de operación y diseño de escenario de fases

Los datos de la Tabla IV indican que la mezcla está formada por compuestos aromáticos de altos punto de ebullición lo que indicaría que puede ser razonable la operación bajo moderado vacío de las columnas 2 y 3. Sin embargo debe tenerse precaución en el descenso del nivel térmico de las columnas ya que algunos componentes son sólidos a

temperatura ambiente o superiores. Por ejemplo, el bifenilo que es obtenido puro como destilado de la tercera columna, tiene un punto de fusión de 342.1K. En consecuencia, el problema de solidificación del bifenilo debe ser tenido en cuenta en el diseño del tanque condensador de destilado y reflujo, de bombas y de cañerías. Por otra parte, la estimación de las solubilidades de otros componentes de mayor punto de fusión debe ser calculada para evitar precipitación de los mismos en las unidades de proceso[1].

El bifenilo es un compuesto tóxico con un olor muy irritante. Es un sólido a temperatura ambiente con un valor relativamente alto de presión de sublimación. En consecuencia, en el lugar donde este producto es envasado se requiere un tratamiento del aire para reducir su concentración a valores seguros y tolerables. Entre las alternativas posibles para su remoción se encuentran tecnologías como adsorción, enfriamiento del aire o absorción. Para evaluar esta última alternativa se requiere calcular la constante de Henry de bifenilo en un solvente adecuado. Este solvente debe ser no polar y con una muy baja presión de vapor para evitar una contaminación adicional del aire. Una opción adecuada puede ser un aceite lubricante mineral[11]. Si bien la solubilidad del bifenilo en el aceite es muy elevada, el valor de la constante de Henry es importante para el diseño y la evaluación del desempeño del equipo de absorción.

La estimación de la constante de Henry (H_i) de un sólido, revela otra función de la ingeniería del equilibrio entre fases, *imaginar el escenario* termodinámico que mejor describe la realidad física que se debe modelar. En este caso tendremos una solución de bifenilo en aceite mineral, donde las moléculas disueltas de bifenilo “ignoran” completamente que en su estado puro son un sólido y se comportan como moléculas de un líquido. En consecuencia exhibirán una presión parcial proporcional a su presión de vapor, coeficiente de actividad y composición:

$$Py_i = P_i^S \gamma_i x_i = H_i x_i \quad (9)$$

Ahora el problema se reduce a computar la presión de vapor del bifenilo en un estado líquido (P_i^s) por debajo de su punto de fusión. La Fig. 8 brinda un esquema del diagrama de fases de un componente puro en un diagrama presión-temperatura, donde las líneas sólidas representan el equilibrio líquido-vapor, líquido-sólido y sólido-vapor; mientras la línea a trazos es la línea de presión de vapor del bifenilo como líquido subenfriado a las temperaturas de operación de la torre de absorción. El cambio de energía de Gibbs (ΔG) entre la fase sólida y el líquido subenfriado, es obtenido directamente de relaciones de la termodinámica clásica:

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_i^S}{P_i^{sub}} \quad (10)$$

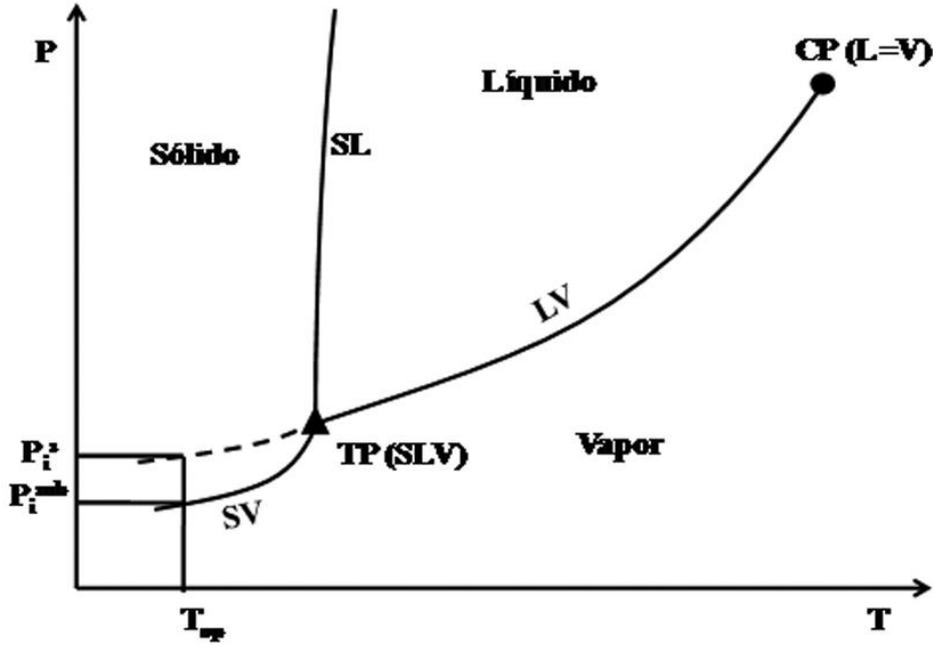


Fig. 8. Esquema diagrama de fases de compuesto puro.

El valor de ΔG puede ser obtenido a partir de la suma de varios cambios en el estado termodinámico: primero calentar el sólido desde la temperatura de interés hasta el punto de fusión (punto triple), segundo pasar el sólido a estado líquido por agregado del calor de fusión y finalmente enfriar el líquido a la temperatura del sistema. Como los cambios de energía de calentamiento y enfriamiento prácticamente se cancelan, El cambio de energía de Gibbs se debe al proceso de fusión:

$$\Delta G^f = \Delta h^f - T \Delta S^f = \Delta h^f - T \Delta h^f / T_{TP} \quad (11)$$

$$RT \ln \frac{P_i^S}{P_i^{sub}} = \Delta h^f \left[1 - \frac{T}{T_{TP}} \right] \quad (12)$$

A partir de la base de datos DIPPR [8] $T_{TP} = 342.2$; y a 300 K la presión de sublimación del bifenilo es: 1.574 Pa y el calor de fusión $\Delta H^f = 18580$ J/mol. Con estos datos a 300 K la presión de vapor del bifenilo subenfriado es $P_i^S = 3.86$ Pa. El coeficiente de actividad del bifenilo diluido en aceite mineral fue medido mediante la técnica de cromatografía inversa [11] obteniendo finalmente un valor de la constante de Henry del bifenilo en aceite mineral a 300 K es de 4.6 Pa.

Caso de estudio 2: Extracción de líquidos (NGLs) del gas natural

El gas natural es una mezcla de metano e hidrocarburos livianos con otros gases como el nitrógeno y el dióxido de carbono. Por otra parte, los NGLs, llamados así por su sigla en inglés, son los hidrocarburos livianos del gas natural que pueden ser almacenados como líquidos a temperatura ambiente: etano, propano, butanos, pentanos y gasolina liviana. Como podemos ver en la Tabla VI estos componentes tienen temperaturas críticas mayores que la temperatura ambiente, en consecuencia son normalmente almacenados como gases licuados a presión.

Tabla VI. Propiedades físicas de los componentes del gas natural.

Componente	T _c	P _c	T _m	ω	T _b
Metano	190.5	46.	90.7	0.0115	111.66
Etano	305.3	48.7	90.35	0.0995	184.55
Propano	369.8	42.8	85.4	0.1523	231.11
n-Butano	425.1	37.96	134.8	0.2001	272.65
n-Pentano	469.7	33.7	143.4	0.2515	309.22
n-Hexano	507.6	30.35	173.8	0.301	341.88
Nitrogeno	126.2	34.0	63.1	0.0377	77.34
Dioxido de carbono	304.2	33.8	215.6	0.2236	-

El desarrollo de la industria petroquímica incrementó la demanda de etano y motivó la necesidad de desarrollar una nueva tecnología, la destilación criogénica en reemplazo de absorción refrigerada. En la destilación criogénica, la baja temperatura requerida para obtener una alta recuperación de etano, se alcanza por expansión del gas natural en una turbina, más comúnmente llamada turboexpander. En relación al tema que se aborda en este trabajo, Elliot y *col.* [12] publicaron una revisión del impacto económico de la investigación en propiedades de fluidos y cálculos de equilibrio de fases sobre el desarrollo de la tecnología criogénica para el procesamiento del gas natural.

En la Fig. 9 se muestran un esquema de planta con diferentes alternativas de enfriamiento. En una planta criogénica típica, el gas natural es comprimido y enfriado en aeroenfriadores antes de entrar en la sección de intercambio de calor y separación. En esta sección el gas es enfriado usando refrigeración externa (RE) y/o intercambio de calor con las corrientes frías que se extraen de la columna demetanzadora, en la que tiene lugar la extracción del los NGLs. El gas de alimentación, parcialmente condensado, es enviado a un separador de alta presión, comúnmente llamado tanque frío. Del tanque frío, la fracción líquida es alimentada a la columna de destilación en la sección intermedia y la fracción de vapor al tope, después de su expansión a la presión de la columna demetanzadora a través de un turboexpander (TE) o de una válvula Joule-Thompson (JT). La expansión del gas reduce la temperatura al valor requerido por la especificación de recuperación de NGL. Por otra parte, la descarga del TE o de la JT está parcialmente condensada, sirviendo de reflujo a la columna demetanzadora. Del tope de la columna se obtiene el gas residual que intercambia calor con la corriente de alimentación de gas natural. Después del intercambio de calor el gas residual es enviado a un recompresor (booster) y finalmente recomprimido a la presión del gasoducto. El NGL extraído es obtenido del fondo de la columna demetanzadora. Para alcanzar una alta recuperación de NGL es necesario obtener una temperatura muy baja en el tope de la columna demetanzadora.

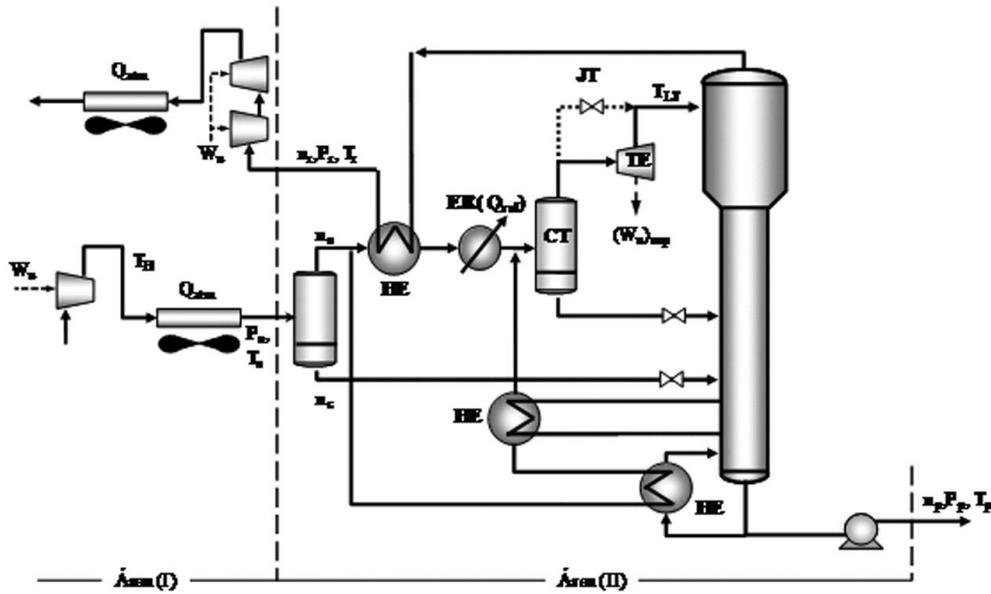


Fig. 9. Planta criogénica de gas natural con diferentes alternativas de enfriamiento.

Objetivo del proceso y selección de tecnología

En una consulta sobre selección de tecnología para extraer NGL de una mezcla relativamente rica en gases licuables, se intentó desarrollar un proceso basado en turboexpansión. El fracaso de esta elección para satisfacer el objetivo del proceso obliga llevar a cabo un enfoque más sistemático para la selección de tecnología. La Tabla VII presenta varias mezclas de gas natural a ser consideradas para la recuperación de la fracción de etano y mas pesados (C2+): un gas de gasoducto pobre en C2+(A), un gas natural típico (B) y tres mezclas ricas en la fracción licuable (C, D y E). Está claro que el objetivo del proceso es recuperar una parte importante de la fracción C2+. La alimentación se encuentra a la presión de gasoducto (~60 atm) y completamente en fase vapor.

Tabla VII. Composición molar de distintas mezclas de gas natural a ser consideradas para la recuperación de NGLs. (A): gas pobre en NGLs, (B): gas natural típico y (C,D y E): tres mezclas ricas en fracción licuable

Componente	A	B	C	D	E
Nitrogeno	0.010	0.010	0.010	0.010	0.110
CO2	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
Metano	0.920	0.880	0.750	0.680	0.400
Etano	0.030	0.050	0.130	0.150	0.160
Propano	0.015	0.025	0.054	0.075	0.190
Butanos	0.009	0.015	0.026	0.045	0.093
Pentanos	0.003	0.005	0.010	0.015	0.019
C6+	0.003	0.005	0.010	0.015	0.018
C2+ %	6	10	23	30	48

La primera etapa en el análisis de la ingeniería de equilibrio de fases es la selección del proceso de separación adecuado. Considerando la naturaleza molecular de la mezcla, la destilación resulta la más atractiva operación de separación. Otra decisión clave es la selección de la tecnología de enfriamiento adecuada para la mezcla bajo estudio. Con este objetivo se introduce el balance de energía como otra etapa en el análisis del proceso. Así se demuestra que la composición de la mezcla bajo estudio es la variable determinante de la selección tecnológica [13], como se mostrará a continuación.

Desde el punto de vista del modelado termodinámico, considerando que se trata de gases no polares a presiones moderadas y altas en condiciones cercanas a la región crítica, se requiere de una ecuación estado. Por otra parte, teniendo en cuenta que solo tenemos interacciones dispersivas entre los componentes de la mezcla una ecuación de estado cúbica con reglas de mezclado clásicas es apropiada. Para este estudio podemos aplicar la ecuación de Soave Redlich Kwong (SRK) [14]. Brignole y Pereda [1] discuten además el diseño del escenario de fases para que la tecnología seleccionada opere adecuadamente.

Selección del escenario físico para el balance de energía

¿Cuál es el escenario físico que determina la selección de la tecnología? Este proceso puede dividirse en dos áreas, una operando por encima de la temperatura ambiente (Área I) y otra por debajo (Área II). La Fig. 10 esquematiza en forma diagrama de flujo ambos sectores claramente identificados y sus intercambios de materia y energía. En el Área I se lleva a cabo la compresión de la materia prima, la recompresión de gas residual e intercambio de calor con los aerofriadores. Mientras que en el Área II suceden el intercambio de calor y refrigeración externa, si es requerida, por debajo de la temperatura ambiente, el tanque frío, el turboexpander y la columna demetanizadora. En el Área II, la alimentación es enfriada por integración con el gas residual y con los hervidores laterales de la columna demetanizadora y el rebullidor de fondo.

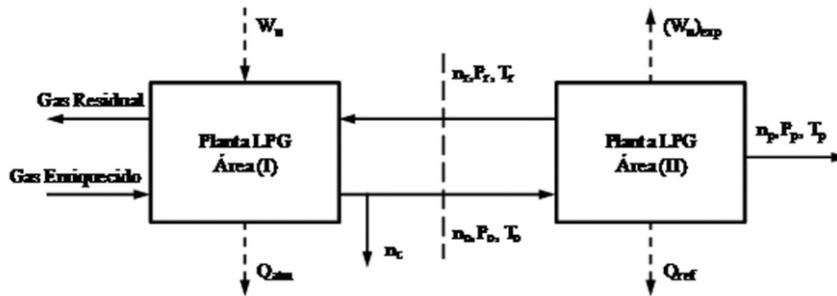


Fig. 10. Áreas de planta por encima (Área I) y por debajo (Área II) de temperatura ambiente.

Esta división es natural para hacer un análisis energético, dado que el enfriamiento por debajo de la temperatura ambiente es el principal objetivo del sistema de refrigeración.

El balance de materia para el Área II se basa en la recuperación especificada de NGL:

$$n_0 = n_r + n_p \tag{13}$$

donde n_0 , n_r y n_p son los flujos molares de la alimentación, el gas residual y los productos. El cambio entálpico del proceso por debajo de la temperatura ambiente (ΔH_{II}), es obtenido del balance entálpico sobre el Área II:

$$\Delta H_{II} = n_r H_r + n_p H_p - n_o H_o \quad (14)$$

Suponiendo que todas las unidades están aisladas térmicamente

$$\Delta H_{II} = Q_{REF} + (Wu)_{EXP} \quad (15.4.15)$$

Cabe destacar que en este balance el calor o el trabajo entregado al proceso son positivos. Q_{REF} es la mínima carga de refrigeración externa requerida. Este valor es mínimo porque se asume que no hay límites a la integración energética y el sistema está térmicamente aislado. Asimismo, se supone que no es requerida calefacción externa para el funcionamiento de la columna demetanizadora, ya que esta energía es provista por la alimentación de gas natural. El cambio entálpico del proceso ΔH_{II} es en general negativo o cercano a cero. Cuando la fracción de C2+ es relativamente importante, ΔH_{II} es negativa debido al calor latente de condensación de esta fracción que debe ser removido del proceso para obtener el producto líquido n_p .

Como el valor de ΔH_{II} depende directamente de la fracción C2+, el análisis energético se basa en computar el valor de ΔH_{II} y comparar estos valores con la capacidad de refrigeración obtenida del trabajo de expansión del gas para las distintas mezclas de gas natural. De esta forma el análisis energético brinda criterios para la selección de tecnología de enfriamiento. Las siguientes especificaciones son usadas para computar el balance de energía para las mezclas de la Tabla VII:

- Recuperación de etano 80%.
- Relación metano/etano: 0.02 en el fondo de la demetanizadora.
- Relación de expansión: 3 ó 6.
- Condiciones de las corrientes que entran y salen del Área II:
 - Alimentación: $T_o = 298.1$ K, $P_o = 60$ bar, gas
 - Gas residual: $T_r = 295.1$ K, $P_r = 10$ ó 20 bar, gas
 - Producto: $T_p = 298.1$ K, $P_p = 30$ bar, líquido

El trabajo de refrigeración por expansión se puede calcular a partir del punto de rocío del gas que deja la columna demetanizadora (a 10 y 20 bar). Desde esta condición se calcula el trabajo isentrópico de compresión a las condiciones del tanque frío a 60 bar: $(Wu)_{COMP} = - (Wu)_{EXP}$.

La Fig. 11 muestra los resultados del análisis energético para las dos relaciones de expansión y las cinco mezclas de gas natural presentadas en la Tabla VII. Los valores de $(Wu)_{EXP}$ y ΔH_{II} están graficados en función de la fracción molar de C2+ de cada alimentación. De esta figura podemos ver que para el gas A el valor de ΔH_{II} es muy cercano a cero y en consecuencia JT puede ser una alternativa factible. En el caso del gas B existe necesidad de refrigeración que es ampliamente cubierta por el trabajo de expansión. En el caso de las mezclas E y D los valores de $(Wu)_{EXP}$ y ΔH_{II} son del mismo orden. En consecuencia, es previsible que en plantas de turboexpansión que procesen estas mezclas pueda requerirse refrigeración externa. Por último, para un gas natural tan rico en la fracción C2+ como el gas E es razonable remover una fracción importante de gases licuables por refrigeración y enviar el gas residual a una planta de turboexpansión para obtener los niveles de recuperación de etano especificados.

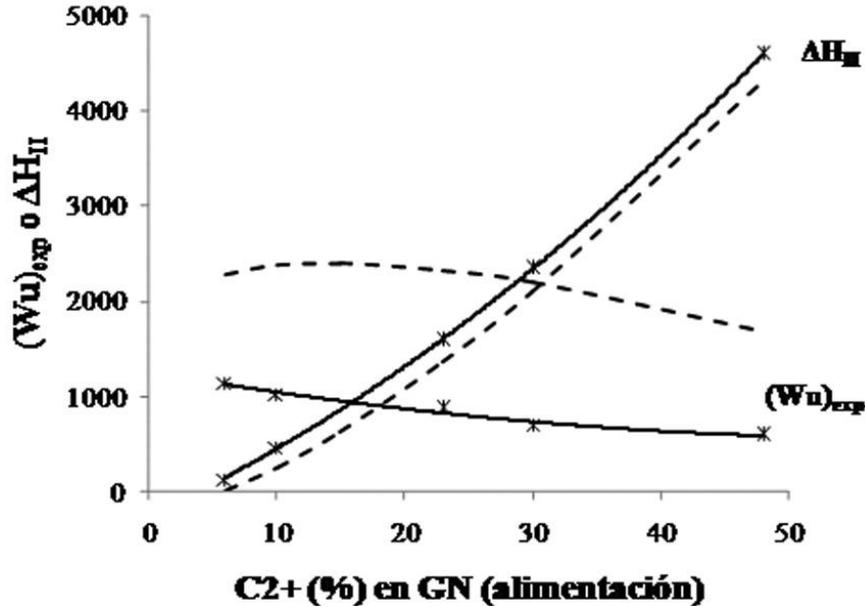


Fig. 11. Tecnología de refrigeración por turboexpansión. $(Wu)_{exp}$ y ΔH_{II} en función de la fracción C_{2+} . Líneas sólidas: relación de expansión = 3(60/20); Línea punteada: relación de expansión = 6 (60/10).

La tecnología de turboexpansión cumple dos funciones: cubrir total o parcialmente la demanda de refrigeración y brindar las bajas temperaturas requeridas en el tope de la demetanizadora para asegurar una alta recuperación de etano.

A partir del balance energético para la mezcla A, podemos ver que si bien el proceso JT puede ser factible, una relación de expansión de seis no puede brindar el nivel de recuperación de la fracción C_{2+} deseada. Para $\Delta H_{II} = 0$, obtenemos que:

$$n_p/n_o = (H_r - H_o) / (H_r - H_p) \tag{16}$$

que para las condiciones fijadas nos brinda solo un 72% de recuperación de la fracción C_{2+} . En resumen, la Tabla VIII brinda una guía preliminar para la selección de tecnología de enfriamiento.

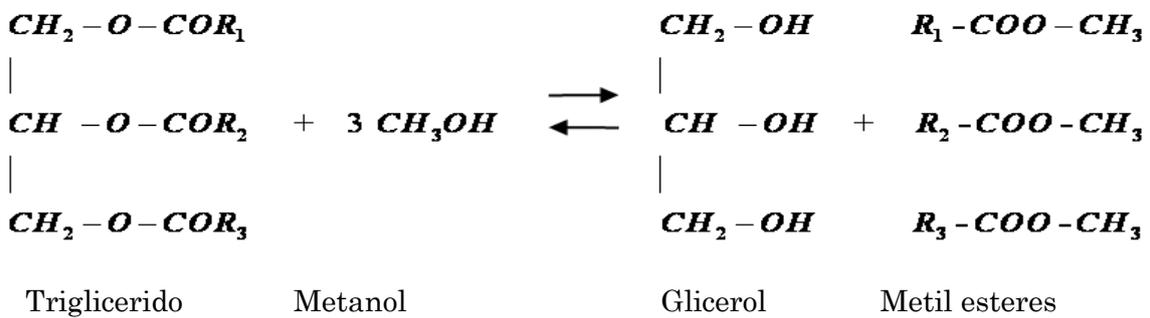
Tabla VIII. Guías para selección de tecnología de enfriamiento

Condición	Selección
$\Delta H_{II} \approx 0$	JT y TE son alternativas factibles
$(Wu)_{EXP} \gg \Delta H_{II}$	TE es recomendable
$(Wu)_{EXP} \approx \Delta H_{II}$	TE y RE son requeridas
$(Wu)_{EXP} \ll \Delta H_{II}$	Planta de RE seguida de planta de TE

La principal conclusión del análisis energético es que la composición de la mezcla es crucial para determinar, el modelado termodinámico, la tecnología de enfriamiento y el proceso de separación (destilación criogénica). Asimismo, se destaca la importancia del modelado de la situación física para que el balance energético nos brinde información clave, en una simple expresión, de cómo está condicionada la operación de una compleja unidad industrial.

Caso de estudio 3: Producción supercrítica de biodiesel

El biodiesel es comúnmente obtenido por transesterificación de aceites vegetales y grasas mediante su tratamiento con un exceso de metanol, además generalmente se utiliza un catalizador para acelerar la reacción. Una tecnología alternativa es la transesterificación con metanol supercrítico que no requiere catalizador, evitando problemas de contaminación y permitiendo el uso de materias primas menos refinadas y en consecuencia más económicas. En esta tecnología más sustentable la velocidad de reacción se incrementa un orden de magnitud, lo que permite una reducción importante del volumen del reactor. Los aceites son mezclas de triglicéridos de ácidos grasos de cadena larga que luego de la transesterificación con metanol se convierten en una mezcla de metil ésteres grasos que constituyen el biodiesel. Un esquema de la reacción global es el siguiente:



donde R_1 , R_2 y R_3 son diferentes radicales alquílicos. Esta es una reacción reversible que requiere un exceso de metanol para obtener altos rendimientos hacia ésteres metílicos. El proceso de transesterificación en condiciones supercríticas tiene lugar a alta presión y temperatura (100-200 bars y 560-600 K, respectivamente). Hegel *y col.* [15] han encontrado que es posible obtener una alta conversión en un rango de presiones entre 10-15 MPa a temperaturas cercanas a 600 K, si la densidad global de la mezcla reactiva está en el orden de 0.5 g/cm^3 y la relación molar metanol / aceite es del orden de 40. Cabe destacar que en el proceso convencional esta relación es seis. En consecuencia la optimización del reciclo del exceso de metanol es clave para la viabilidad económica del proceso supercrítico de transesterificación. Con este fin un esquema de bomba de calor es propuesto para hacer un uso eficiente del calor de condensación del metanol [16]. La Fig. 12 muestra un esquema de una planta supercrítica de producción de biodiesel. En el tanque de alimentación (V1) se combinan el metanol de reciclo con la mezcla de metanol y aceite vegetal frescos. Esta corriente es bombeada a la presión del reactor y precalentada en dos intercambiadores de calor y un calentador (HE1, HE2, HE3) a las temperaturas de reacción (570-580K). El producto de reacción, previo intercambio térmico con la alimentación al reactor, se expande a una presión entre 3-10 bar, al evaporador de recuperación de metanol. Este evaporador trabaja con un esquema de bomba de calor, comprimiendo el vapor de metanol y utilizándolo como fuente de calor para la evaporación del metanol de su mezcla con biodiesel y glicerol.

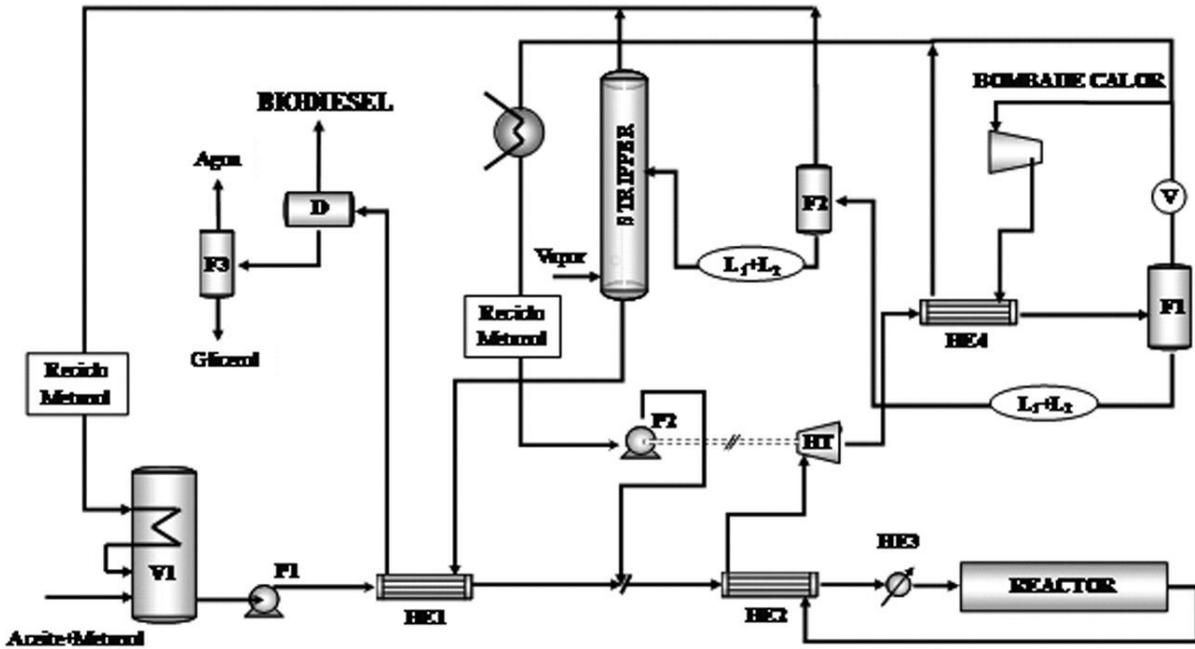


Fig. 12. Planta para la producción supercrítica de biodiesel con bomba de calor en el reciclo de metanol.

Balance de materia y equilibrio multifásico

Analizando el problema de optimizar la bomba de calor, podemos seleccionar una condición adecuada teniendo en cuenta el equilibrio de fases del producto de reacción. El binario esteres metílicos+glicerol es inmisible cuando una fracción importante de metanol es evaporada del producto de reacción; por lo tanto, bajo esas condiciones se observa un equilibrio trifásico líquido-líquido-vapor. De acuerdo a la regla de la fases,

$$F = N - \pi + 2 \quad (17.4.17)$$

donde π y N son, respectivamente, el número de fases y componentes, mientras que F los grados de libertad resultantes. Esta restricción indica que a una dada temperatura y presión, un sistema ternario en equilibrio trifásico tiene determinadas las composiciones de las fases líquidas y vapor.

Para visualizar esta condición de equilibrio multifásico, la línea de unión del equilibrio líquido-líquido puede ser proyectada sobre un diagrama ternario, como se muestra en la Fig. 13. En consecuencia, manteniendo constante la temperatura e incrementando la fracción de metanol (que provoca aumento de la presión del sistema), se ve la evolución de la región de equilibrio líquido-líquido-vapor hasta un punto de completa miscibilidad líquida. Esta es una forma eficiente de proyectar un diagrama ternario de fases a una dada temperatura. Andreatta y col. [17] midieron experimentalmente la región de equilibrio líquido-líquido-vapor. Las condiciones de operación del circuito de la bomba de calor pueden derivarse directamente a partir de estos datos.

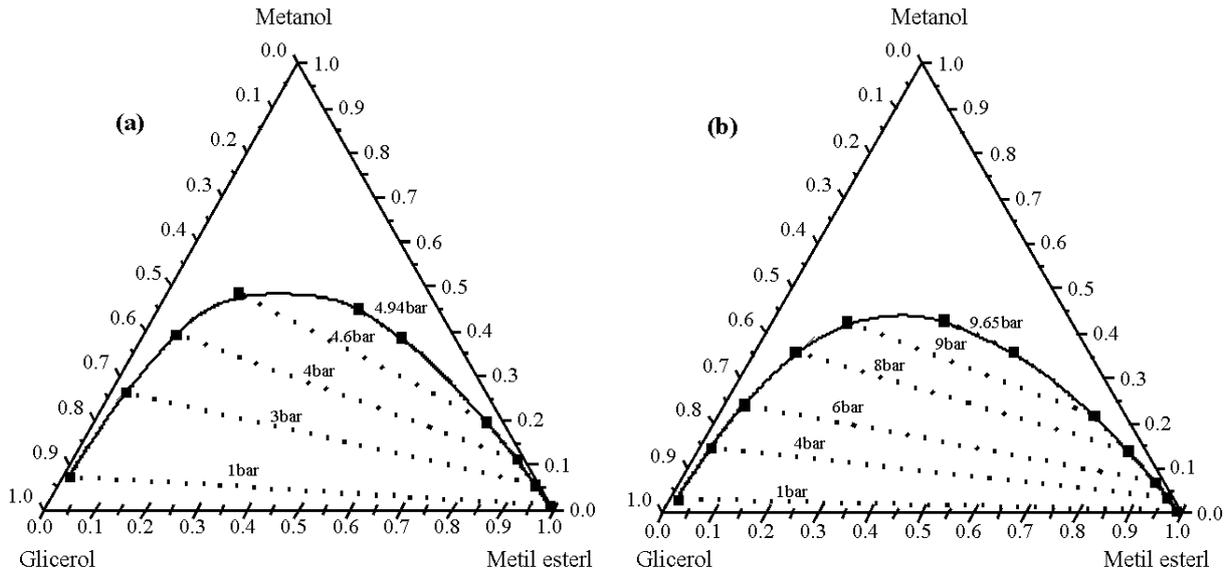


Fig. 13. Curva binodal de equilibrio liquido-liquido de metil ester+metanol+glicerol a) 393K y b) 423K. Puntos críticos de miscibilidad líquido-líquido: a) 9.65 bar y b) 4.94 bar.

La Tabla IX muestra la composición de las dos fases líquidas en equilibrio, la fase vapor es metanol prácticamente puro dado que los otros componentes tienen muy baja volatilidad a 393.15K. Realizando un balance de materia sobre el reactor, es posible estimar que a esta temperatura y una presión de 3.5 bar se puede reciclar el 90% del metanol con muy bajo consumo energético. Si se fija un ΔT de 10 K para el intercambiador del evaporador, el metanol debe ser comprimido de 3.5 a 8.4 bar. Por último, el líquido heterogéneo que deja el evaporador es enviado a una columna de destilación para remover el metanol remanente. Otras condiciones operativas del evaporador pueden ser exploradas fácilmente como se indica en la Tabla X. Operando el evaporador a menores presiones, es posible una mayor recuperación de metanol pero a expensas de aumentar el requerimiento de potencia del compresor de la bomba de calor.

Tabla IX. Datos experimentales de equilibrio líquido-líquido y líquido-líquido-vapor del sistema metil oleato(1) + metanol(2) + glicerol(3) a 393K [15]

P bar	Fase glicerínosa			Fase oleosa		
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₁	x ₂	x ₃
1.77	0.010	0.237	0.753	0.874	0.121	0.005
2.17	0.003	0.295	0.702	0.826	0.164	0.010
3.05	0.006	0.386	0.609	0.720	0.267	0.013
3.19	0.003	0.409	0.588	0.700	0.285	0.015
3.50	0.002	0.443	0.556	0.656	0.326	0.018
3.92	0.002	0.507	0.491	0.594	0.389	0.017
4.05	0.002	0.544	0.454	0.574	0.409	0.017
4.65	0.006	0.629	0.365	0.436	0.517	0.047
4.70	0.002	0.644	0.354	0.430	0.525	0.044
5.12	0.008	0.733	0.259	0.296	0.624	0.080

Tabla X. Recuperación de metanol versus presión del evaporador a 393K

Presión evaporador (bar)	Relación de compresión	Recuperación de metanol
1.77	4.74	0.96
2.17	3.87	0.95
3.5	2.40	0.91
4.7	1.78	0.86

Este problema ilustra cómo un escenario de equilibrio multifásico puede guiar el diseño del proceso y la importancia de aplicar la regla de las fases ya que esta puede determinar el balance de materia y el consumo energético del proceso.

Conclusiones

En este trabajo, a través de conceptos termodinámicos básicos y modelos se abordaron diversos problemas de síntesis de procesos. En todos los casos el primer paso es considerar en detalle las propiedades de la alimentación al proceso, sus componentes, sus propiedades físicas y sus interacciones moleculares. Esta información permite seleccionar modelos termodinámicos, tecnologías de separación y escenarios de fases adecuados para cumplir los objetivos del proceso. La aplicación sistemática de este enfoque a la resolución de problemas de diseño y optimización de procesos químicos, permite definir zonas factibles de operación que conduzcan a diseños exitosos. Esta metodología sienta las bases y determina los principios de la ingeniería del equilibrio entre fases.

Referencias

- [1] A. Brignole & S. Pereda, Phase Equilibrium Engineering, en *Supercritical Fluids Science and Technology* E. Kiran (Editor), Vol. III, Elsevier, New York (2013).
- [2] J. Swaan Arons & T.W.d. Loos, en *Models for thermodynamic and phase equilibria calculations*, S.I. Sandler (Editor) Marcel Dekker, New York, 363 (1994).
- [3] P.H. VanKonynenburg & R.L. Scott, *Philosoph. Transact. Royal Soc. London. Series A*, **298**, 495 (1980).
- [4] K.D. Luks, *Fluid Phase Equil.* **29**, 209(1986).
- [5] H.G.A.Coorens, C.J. Peters & J. De Swaan Arons, *Fluid Phase Equil.* **40**, 135 (1988).
- [6] L.J. Rovetto, C.J. Peters & E.A. Brignole, *J. Supercrit. Fluids* **34**, 183 (2005).
- [7] S. Espinosa, S. Raeissi, E.A. Brignole & C.J. Peters *J. Supercrit. Fluids* **32**, 63 (2004).
- [8] T.E. Daubert & R.P. Danner, DIPPR, *Physical and thermodynamic properties data compilation*, Taylor and Francis, Bristol, PA (1989).
- [9] L. Urlic, S.B. Bottini, E.A. Brignole & J.A. Romagnoli, *Comput. Chem. Eng.* **15**, 471 (1991).
- [10] T. Boublik, V.Fried & E. Hala, *The vapour pressures of pure substances*, Elsevier, Amsterdam (1973).
- [11] A.C. Mengarelli, S.B. Bottini & E.A. Brignole, *J. Chem. Eng. Data* **40**, 746

- (1995).
- [12] D.G. Elliot, J.J. Chen, T.S. Brown, E.D. Sloan & A.J. Kidney, *Fluid Phase Equil.* **116**, 27 (1996).
- [13] J.A. Bandoni, A.M. Eliceche, G.D.B. Mabe & E.A. Brignole, *Comput. Chem. Eng.* **13**, 587 (1989).
- [14] G. Soave, *Chem. Eng. Sci.* **27**, 1197 (1972).
- [15] P. Hegel, G.D.B. Mabe, S. Pereda & E.A. Brignole, *Indust. Eng. Chem. Res.* **46**, 6360 (2007).
- [16] M.S. Diaz, S. Espinosa & E.A. Brignole, *Energy & Fuels* **23**, 5587 (2009).
- [17] A.A. Andreatta, L.M. Casas, P. Hegel, S.B. Bottini & E.A. Brignole, *Indust. Eng. Chem. Res.* **47**, 5167 (2008).

Manuscrito recibido el 4 de mayo de 2015.

Aceptado el 14 de mayo de 2015.