

Fortran para localizar todos los azeótropos homogéneos de ocho mezclas quínicas

Hernández Galván Miguel Ángel*, Aguilar González Luis Faith

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: mnhg@azc.uam.mx

Recibido:

21/abril/2018

Aceptado:

6/agosto/2018

Palabras clave:

Azeótropo,
multicomponente, Wilson

Keywords:

Azeotrope,
multicomponent, Wilson

RESUMEN

La capacidad de predecir si una determinada mezcla multicomponente formará uno o más azeótropos y el determinar las condiciones de presión o temperatura junto con la composición de cada azeótropo que se forma, son esenciales para diseñar la estrategia para llevar a cabo la separación de cada uno de los componentes. Análogamente, es necesario tomar en cuenta el efecto de la temperatura y la presión sobre la composición del azeótropo en el diseño de procesos de separación. En este trabajo se determinó los azeótropos binarios, ternarios, cuaternarios y quínicos de ocho mezclas con cinco componentes cada una a presión atmosférica. La desviación de los resultados al comparar la mezcla multicomponente acetona, cloroformo, metanol, etanol y benceno con valores de los puntos azeotrópicos reportados en la literatura fue de 6.4% en composición y 1.1% en temperatura utilizando el modelo de solución de la fase líquida de Wilson.

ABSTRACT

The ability to predict if a given multicomponent mixture will form one or more azeotropes and to obtain the pressure or temperature and the composition of each azeotrope that is formed, are essential to design the strategy to carry out the separation of each component. Another hand it is necessary to take into account the effect of temperature and pressure on the composition of the azeotrope in the design of processes separation. In this work were determined binary, ternary, quaternary and quinary azeotropes from eight mixtures of five components at atmospheric pressure. The deviation obtained in the mixture acetone, chloroform, methanol, ethanol and benzene with reported values in literature was 6.4% and 1.1% in composition in temperature respectively with the Wilson model.

Introducción

La búsqueda de la existencia de azeótropos y la determinación de las variables temperatura, presión y composición del punto azeotrópico son muy importantes en el diseño de procesos de separación, el conocimiento de dicho punto azeotrópico es muy relevante para calcular la máxima separación que se puede alcanzar en el proceso de separación. Por lo que el objetivo del presente trabajo es contar con un método de cálculo robusto que permita predecir a partir de la presión la temperatura y la composición azeotrópica de una mezcla multicomponente no ideal y que sea capaz de predecir para este tipo de mezclas todos los puntos azeotrópicos, utilizando el modelo de solución adecuado para la mezcla seleccionada.

La destilación azeotrópica homogénea es de gran interés industrial (Widagdo y Seider, 1996). Recientes investigaciones en la destilación de mezclas no ideales analiza cada uno de los factores que determinan la factibilidad (Fien y Liu, 1994; Widagdo y Seider, 1996; Gmehling y Möllmann, 1998). El que se presenten o no puntos azeotrópicos y el tipo de azeótropo que se forma es de enorme importancia en el proceso de destilación. Una de las formas más comunes de separar mezclas azeotrópicas homogéneas mediante destilación es mediante la adición de un componente, conocido como un agente de separación o entrainer, para facilitar la separación (Julka et al., 2009).

Existe una considerable cantidad de publicaciones en donde se reportan la presencia de puntos azeotrópicos obtenidos de forma experimental, pero la enorme cantidad de nuevos componentes que se sintetizan día a día hace imposible que se cuente con la información suficiente de datos de equilibrio líquido vapor que permita conocer el comportamiento de nuevas mezclas. De ahí la importancia de predecirlos numéricamente a partir del modelamiento del equilibrio líquido vapor (Harding et al., 1997). La falta de datos experimentales de datos de equilibrio líquido vapor asociado a la dificultad que se tiene para su determinación experimental requiere contar con un método predictivo del equilibrio líquido-vapor (Edujje y Tiwari, 1976; Kudryavtseva y Toome, 1984). Una forma de predecir los puntos azeotrópicos de una mezcla multicomponente es por medio de la correlación de los parámetros de los modelos termodinámicos con la información experimental del equilibrio líquido-vapor. Para estimar los azeótropos de mezclas multicomponentes es necesario contar con datos experimentales de azeótropos binarios o de los coeficientes de actividad a dilución infinita (Mandagarán y Campanella, 1999). Para la búsqueda de todos los

azeótropos presentes en las mezclas multicomponentes se han empleado diferentes técnicas numéricas y esto depende si los azeótropos son homogéneos (Maier et al., 1998; Salomone y Espinosa, 2001; Aslam y Sunol, 2004), heterogéneos (Wasykiewicz et al., 1999), reactivos (Harding y Floudas, 2000), o de cualquier tipo (Qi y Sundmacher, 2004). Aslam y Sumol realiza un análisis de la sensibilidad del punto azeotrópico a las condiciones del sistema y a los parámetros de los modelos de coeficiente de actividad.

El desarrollo teórico en la termodinámica molecular para la descripción del comportamiento de una solución líquida comúnmente se expresa en el concepto de composición local. Dentro de una solución líquida, las composiciones locales, diferentes de la composición general de las mezclas, se supone que consideran un arreglo de corto alcance y las orientaciones moleculares no aleatorias que resultan de las diferencias de tamaño molecular y en las fuerzas intermoleculares. El concepto lo introdujo Wilson en 1964 (Wilson, 1964), el éxito de esta ecuación en la correlación de los datos de EVL aceleró el desarrollo de modelos alternativos de composición local, el más notable es la ecuación NRTL (Non-Random-Two-Liquid) de (Renon y Prausnitz, 1968) y la ecuación UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical) de (Abrams y Prausnitz, 1975). Un avance importante, basado en la ecuación UNIQUAC, es el método UNIFAC (Fredenslund et al., 1975), en el cual los coeficientes de actividad se calculan a partir de las contribuciones de los varios grupos que configuran las moléculas de una solución.

Metodología

En este trabajo se predicen los azeótropos de ocho diferentes mezclas quaternarias utilizando el programa de Fortran desarrollado para este fin, el cual permite predecir la composición y temperatura de todos los azeótropos binarios, ternarios, cuaternarios y quaternarios. En el caso de la mezcla quaternaria acetona - cloroformo - metanol - etanol y benceno a la presión atmosférica, los resultados obtenidos de la predicción de los puntos azeotrópicos con el programa de Fortran se comparan con lo reportado en otros artículos (Maranas et al., 1996) y (Fidkowski et al., 1993) en donde predicen los valores de composición y temperatura de los azeótropos de esta misma mezcla utilizando otro método de cálculo.

En el equilibrio la fugacidad de cada componente de la mezcla tanto en la fase líquida como la fase vapor son iguales. y viene dado por la siguiente expresión:

$$y_i P \hat{\phi}_i = x_i \gamma_i f_i^o \quad (1)$$

El lado izquierdo corresponde a la fugacidad de la fase vapor y el derecho a la fugacidad de la fase líquida. En este trabajo el coeficiente de fugacidad de la fase vapor se consideró igual a 1, considerando que la fase vapor es un gas ideal a la presión de 1 atm. A bajas presiones

f_i^o se considera igual a la presión de saturación que se obtiene con la ecuación de Antoine, para los coeficientes de actividad se empleó el modelo de solución de la fase líquida de Wilson. Los coeficientes de actividad se derivan de la energía de Gibbs, para el modelo de Wilson (Wilson, 1964) que es el que se emplea en este trabajo, la energía de Gibbs de exceso para una mezcla multicomponente está dada por la siguiente expresión:

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) \quad (2)$$

Los coeficientes de actividad para una mezcla multicomponente son:

$$\ln(\gamma_i) = -\ln \left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_{k=1}^m \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{kj}} \quad (3)$$

donde:

$$\Lambda_{ij} = \Lambda_{ji} = 1 \quad (4)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp \left(-\frac{\lambda_{ij}}{RT} \right) \quad (5)$$

Las ecuaciones de Wilson utilizan sólo dos parámetros para cada sistema binario Λ_{12} y Λ_{21} tanto para la energía de Gibbs de exceso y los coeficientes de actividad cuyas expresiones están dadas por:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) \quad (6)$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right) \quad (7)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right) \quad (8)$$

donde:

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp \left(-\frac{a_{12}}{RT} \right) \quad (9)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp \left(-\frac{a_{21}}{RT} \right) \quad (10)$$

La condición de azeotropía requiere que la composición del vapor sea igual a la del líquido para los azeótropos homogéneos o igual a la composición global del líquido (dos fases líquidas en equilibrio) para los azeótropos heterogéneos. La predicción de los puntos azeotrópicos se realizaron con el programa de Fortran, el cual permite predecir la composición y temperatura del punto azeotrópico, dando como datos las constantes de Antoine, los volúmenes molares y los parámetros de interacción del modelo de Wilson. El programa de Fortran debe contar con un método robusto y eficiente para la predicción de los azeótropos de una mezcla multicomponente no ideal y que garantice que se pueden predecir todos los azeótropos.

Resultados y discusión

Se analizaron ocho mezclas quínicas no ideales, los componentes de estas mezclas se ordenaron de acuerdo al punto de ebullición a la presión atmosférica. Al aplicar el programa de Fortran a cada una de las mezclas multicomponentes no ideales se encontró los puntos azeotrópicos de los sistemas binarios, ternarios y cuaternarios que forman con los componentes de la mezcla. La tabla 1 reporta la cantidad de azeótropos presentes en cada una de las mezclas quínicas, por ejemplo, en la mezcla 8 se tienen 7 azeótropos binarios, 4 azeótropos ternarios, 2 cuaternario y 1 quinario, dando un total de 14 azeótropos.

Tabla 1. Determinación del número de azeótropos de cada mezcla quínicaria.

Mezclas de cinco componentes	Sistemas Azeotrópicos				Total
	Binarios	Ternarios	Cuaternarios	Quinarios	
1. Acetona (1)/Cloroformo (2)/Metanol (3)/Etanol (4)/Benceno (5)	6	2	1	0	9
2. 2,3-dimetilbutano (1)/Acetato de Etilo (2)/Benceno (3)/Cloroformo (4)/2-propanol (5)	5	3	2	1	11
3. Acetona (1)/2,3-dimetilbutano (2)/Cloroformo (3)/Metilciclopentano (4)/Etanol (5)	5	4	1	1	11
4. Acetona (1)/2,3-dimetilbutano (2)/Metanol (3)/Metilciclopentano (4)/Tetracloruro de Carbono (5)	5	4	2	1	12
5. Acetona (1)/2,3-dimetilbutano (2)/Metanol (3)/Metilciclopentano (4)/Heptano (5)	5	4	2	1	12
6. Acetona (1)/2,3-dimetilbutano (2)/Cloroformo (3)/Metanol (4)/Metilciclopentano (5)	6	3	2	1	12
7. Acetato de metilo (1)/2,3-dimetilbutano (2)/Cloroformo (3)/Hexano (4)/Etanol (5)	6	6	1	1	14
8. Acetona (1)/2,3-dimetilbutano (2)/Cloroformo (3)/Hexano (4)/Etanol (5)	7	4	2	1	14

Se puede observar que la mezcla quínicaria número uno formada por los componentes acetona - cloroformo - metanol - etanol - benceno es la única de las ocho mezclas reportadas, que no presenta azeótropo quínicario, solo presenta un azeótropo con un máximo de cuatro componentes. En la tabla 2 se reportan las predicciones obtenidas al emplear el programa de Fortran, de la composición y la temperatura azeotrópica de las mezclas quínicas estudiadas en el presente trabajo a la presión de 101.315 kPa.

Tabla 2. Composición y temperatura azeotrópica de las ocho mezclas quiniarias predichas en el presente trabajo.

Mezclas Azeotrópicas						
	x1	x2	x3	x4	x5	T (°C)
1. Acetona (1)/Cloroformo (2)/Metanol (3)/Etanol (4)/Benceno (5)	0.3450	0.1650	0.4750	-	0.1150	57.00
2. 3-dimetilbutano (1)/Acetato de Etilo (2)/Benceno (3)/Ciclohexano (4)/2-propanol (5)	0.0930	0.0849	0.0885	0.4327	0.2999	49.25
3. Acetona (1)/2,3-dimetilbutano (2)/Cloroformo (3)/Metilciclohexano (4)/Etanol (5)	0.1238	0.0837	0.1699	0.3769	0.2454	41.58
4. Acetona (1)/2,3-dimetilbutano (2)/Metanol (3)/Metilciclohexano (4)/Tetracloruro de Carbono (5)	0.3088	0.0143	0.1988	0.5977	0.1808	54.66
5. Acetona (1)/2,3-dimetilbutano (2)/Metanol (3)/Metilciclohexano (4)/Heptano (5)	0.3668	0.0049	0.4229	0.1343	0.0684	54.96
6. Acetona (1)/2,3-dimetilbutano (2)/Cloroformo (3)/Metanol (4)/Metilciclohexano (5)	0.1293	0.1729	0.2951	0.3206	0.0814	55.81
7. Acetona de metilo (1)/2,3-dimetilbutano (2)/Cloroformo (3)/Hexano (4)/Etanol (5)	0.3094	0.1912	0.1921	0.2028	0.1339	49.61
8. Acetona (1)/2,3-dimetilbutano (2)/Cloroformo (3)/Hexano (4)/Etanol (5)	0.0266	0.1407	0.5549	0.1754	0.1023	58.25

Como se mencionó al inicio para determinar la fiabilidad de los resultados obtenidos, se realizó la predicción de los puntos azeotrópicos del sistema quinario número uno de la tabla 1 que corresponde a la mezcla acetona - cloroformo - metanol - etanol - benceno a la presión atmosférica. El resultado obtenido de los azeótropos binarios, ternarios y cuaternario presentes en esta mezcla se comparan con los valores reportados en la literatura. Para la determinación de los azeótropos de esta mezcla multicomponente no ideal, el programa de Fortran se debe proporcionar las constantes de Antoine, los volúmenes molares y los parámetros de interacción del modelo de Wilson, los cuales se reportan en la tabla 3 y fueron obtenidos de la literatura (Holmes y Winkle, 1970; Chen et al., 1995), donde se asume que son independientes de la temperatura en el intervalo en el que se encuentran los azeótropos. En la tabla 3 se reportan los parámetros de interacción binarios del modelo de Wilson, de las 10 mezclas binarias presentes en la mezcla acetona, cloroformo, metanol, etanol y benceno.

Tabla 3. Parámetros de interacción binaria del modelo de Wilson obtenidos de (Holmes et al., 1970; Chen et al., 1995).

Sistema Binario	a_{12}	a_{21}
Acetona (1)/Cloroformo (2)	-72.2	-332.2
Acetona (1)/Metanol (3)	-215.0	664.1
Acetona (1)/Etanol (4)	38.2	419.0
Acetona (1)/Benceno (5)	494.9	-167.9
Cloroformo (2)/Metanol (3)	-373.3	1703.7
Cloroformo (2)/Etanol (4)	-199.2	1086.8
Cloroformo (2)/Benceno (5)	-204.2	141.6
Metanol (3)/Etanol (4)	598.4	-511.4
Metanol (3)/Benceno (5)	1620.4	153.9
Etanol (4)/Benceno (5)	1297.9	131.5

La presión de saturación se calcula con la ecuación de Antoine:

$$\ln(P^{sat} / kPa) = A - \frac{B}{T / ^\circ C + C} \quad (11)$$

Los volúmenes molares líquidos para los componentes puros se calcularon mediante la ecuación de Rackett modificada propuesta por (Yamada y Gunn, 1973) y los valores se reportan en la tabla 4.

Tabla 4. Volúmenes molares y constantes de Antoine de cada uno de los componentes de la mezcla quiniaria Acetona (1)- Cloroformo (2)- Metanol (3)- Etanol (4)-Benceno (5).

Componente	Constantes de Antoine			Volumen Molar V (cm ³ /mol)
	A	B	C	
Acetona	14.3145	2756.22	228.060	71.36
Cloroformo	13.7324	2548.74	218.552	94.25
Metanol	16.5785	3638.27	239.500	38.94
Etanol	16.8958	3795.17	230.918	57.91
Benceno	13.7819	2726.81	217.572	94.30

En el presente trabajo el método de búsqueda para localizar los azeótropos homogéneos de una mezcla multicomponente no ideal, está basado en el algoritmo simplificado dado en la figura 1, que emplea el método de Newton para resolver el sistema de ecuaciones no lineales (Press et al. 1992).

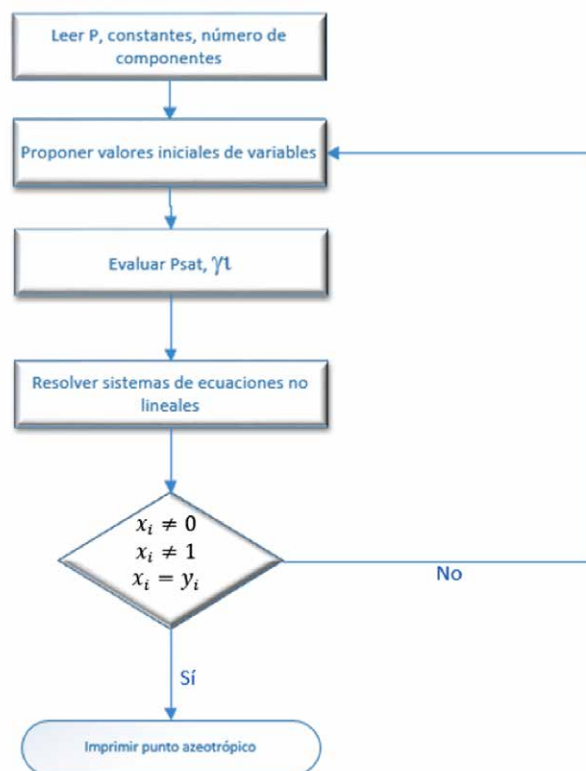


Figura 1. Algoritmo simplificado para localizar los azeótropos homogéneos de una mezcla multicomponente.

Fidkowski (Fidkowski et al., 1993) presenta un interesante método de homotopía para encontrar todos los azeótropos homogéneos. En el artículo de Fidkowski reporta la presencia de los azeótropos formados de la mezcla acetona, cloroformo, metanol, etanol y benceno, en la que se obtiene que de las 10 mezclas binarias que se pueden formar que aparecen en la tabla 3, seis presentan azeótropos binarios, dos mezclas ternarias presentan azeótropo ternario y una mezcla cuaternaria contiene

azeótropo. Fidkowski emplea los parámetros de Wilson reportados por Gmeling (1977) y los resultados de las composiciones azeotrópicas y la temperatura azeotrópica se presentan en la tabla 5.

Tabla 5. Valores de composición y temperatura para los diferentes azeótropos encontrados en la mezcla acetona, cloroformo, metanol, etanol y benceno reportados por (Fidkowski et al., 1993).

	Mezclas Azeotrópicas	x1	x2	x3	x4	x5	T (°C)
1	Acetona (1)/Cloroformo (2)	0.344	0.656	-	-	-	65.5
2	Acetona (1)/Metanol (3)	0.794	-	0.206	-	-	55.3
3	Cloroformo (2)/Metanol (3)	-	0.648	0.352	-	-	53.9
4	Cloroformo (2)/Etanol (4)	-	0.854	-	0.146	-	59.9
5	Metanol (3)/Benceno (5)	-	-	0.616	-	0.384	58.1
6	Etanol (4)/Benceno (5)	-	-	-	0.451	0.549	67.8
7	Acetona (1)/Cloroformo (2)/Metanol (3)	0.323	0.224	0.453	-	-	57.6
8	Acetona (1)/Cloroformo (2)/Etanol (4)	0.335	0.464	-	0.197	-	63.9
9	Acetona (1)/Cloroformo (2)/Metanol (3)/Benceno (5)	0.226	0.160	0.486	-	0.128	57.5

El programa de Fortran que incluye el modelo de Wilson para el cálculo del coeficiente de actividad de sistemas multicomponentes no ideales, fue capaz de predecir los azeótropos binarios, ternarios y el cuaternario de la mezcla acetona, cloroformo, metanol, etanol y benceno a la presión atmosférica. Al aplicar el programa de Fortran para la predicción de los azeótropos de la mezcla uno de la tabla 1 con los valores de los parámetros del modelo de Wilson de la tabla 3, las constantes de la tabla 4 y con las ecuaciones 1, 3 y 5, se obtuvieron los valores reportados en la tabla 6.

Tabla 6. Valores de composición y temperatura para los diferentes azeótropos encontrados en la mezcla acetona, cloroformo, metanol, etanol y benceno. Con el programa de Fortran desarrollado en este trabajo.

	Mezclas Azeotrópicas	x1	x2	x3	x4	x5	T (°C)
1	Acetona (1)/Cloroformo (2)	0.382	0.618	-	-	-	63.9
2	Acetona (1)/Metanol (3)	0.781	-	0.219	-	-	55.3
3	Cloroformo (2)/Metanol (3)	-	0.638	0.362	-	-	53.4
4	Cloroformo (2)/Etanol (4)	-	0.845	-	0.155	-	59.8
5	Metanol (3)/Benceno (5)	-	-	0.626	-	0.374	58.5
6	Etanol (4)/Benceno (5)	-	-	-	0.458	0.542	68.5
7	Acetona (1)/Cloroformo (2)/Metanol (3)	0.383	0.199	0.419	-	-	57.0
8	Acetona (1)/Cloroformo (2)/Etanol (4)	0.367	0.451	-	0.181	-	62.6
9	Acetona (1)/Cloroformo (2)/Metanol (3)/Benceno (5)	0.245	0.165	0.475	-	0.115	57.0

Con estos resultados de la tabla 6 obtenidos en el presente trabajo, se realizó una comparación con los resultados de la tabla 5 por Fidkowski encontrando una desviación absoluta promedio de 6.4% en composición y 1.1% en temperatura para los 9 azeótropos reportados, lo que representa un resultado aceptable. La comparación realizada muestra que el programa desarrollado en Fortran para la realización de este trabajo mostro ser confiable en la determinación de los puntos azeotrópicos de la mezcla quaternaria Acetona(1)- Cloroformo(2)- Metanol(3)- Etanol (4)-Benceno(5).

La diferencia encontrada entre las dos tablas tiene que ver con los valores de las constantes empleadas en el cálculo, como son las constantes de la ecuación de la presión de vapor y los parámetros de interacción binaria utilizados en el cálculo.

Posteriormente se empleó el simulador Aspen Plus para predecir los azeótropos de esta misma mezcla multicomponente no ideal, entrando a la sección de análisis de curvas de residuo que incluye la opción de buscar azeótropos. Lo único que se requiere para su evaluación es definir los componentes, el modelo de solución y la ecuación de estado a emplear. Para la mezcla acetona-cloroformo-metanol-etanol-benceno en la fase gaseosa se consideró el modelo de gas ideal y en la fase líquida los modelos de solución de Wilson, NRTL, Uniquac y Unifac y se realiza una comparación con los valores de los puntos azeotrópicos reportados en el trabajo de Fidkowski. La tabla 7 muestra que los resultados obtenidos con el simulador Aspen son muy similares a los obtenidos por Fidowski en donde se utiliza el modelo de solución de Wilson. El simulador Aspen Plus con el modelo de solución de Wilson da una excelente comparación con los valores de los puntos azeotrópicos reportados por Fidkowski, con una desviación en composición del 3.8% y 0.8% en temperatura, esto probablemente a que el simulador cuenta con expresiones como función de la temperatura de los parámetros del modelo de Wilson.

Tabla 7. Desviación absoluta promedio de los puntos azeotrópicos de la mezcla acetona-cloroformo-metanol-etanol-benceno con los diferentes modelos de solución con el simulador Aspen Plus.

Mezclas Azeotrópicas	% DAP en términos de:	Wilson	Unifac	Uniquac	NRTL
6 Mezclas Binarias	x's	1.5	3.7	3.8	2.3
2 Mezclas ternarias	x's	4.8	1.8	6.1	4.9
1 Mezcla Cuaternaria	x's	5	21.5	11.7	9.1
Todas	Temperatura	0.8	0.8	0.4	0.8

En la tabla 8 se realiza una comparación de los valores de Fidkowski con lo reportado por Maranas et al., 1996, lo reportado en la tabla 7 del simulador Aspen, lo de la tabla 6 obtenido del programa de Fortran del presente trabajo y lo obtenido con el simulador Chemcad. La gran desviación que se presenta con el simulador Chemcad es debido a que el simulador no contaba con los parámetros de interacción de la mezcla cloroformo-etanol y en este caso tiene la opción de predecirlos por medio de UNIFAC, lo cual resulto en un error muy grande.

Tabla 8. Desviación absoluta promedio de los puntos azeotrópicos reportados por Fidkowski con diferentes fuentes, incluyendo lo reportado en este Trabajo.

Mezclas Azeotrópicas	% DAP en términos de:	Maranas e t al.	Aspen	Este Trabajo	ChemCad
6 Mezclas Binarias	x's	3.2	1.5	3.7	9.8
2 Mezclas ternarias	x's	9.4	4.8	9.6	28.2
1 Mezcla Cuaternaria	x's	17.5	5.0	6.0	84.4
Todas	Temperatura	0.8	0.8	1.1	1.4

Finalmente se reporta el análisis para la mezcla ocho de las presentadas en la tabla 1 que corresponde a la mezcla quinaria Acetona(1)- 2-3-dimetilbutano(2)-Cloroformo(3)-Hexano(4)- Etanol(5) a la presión atmosférica (101.325 KPa). Nuevamente al introducir la información de esta mezcla en el programa de Fortran se obtuvo que esta mezcla contiene un total de 14 azeótropos, donde se tiene un azeótropo quinario, situación que no se presentó en la mezcla quinaria previamente analizada; más aún esta mezcla presentó 7 azeótropos de los 9 posibles azeótropos que se pueden formar de las mezclas binarias, cantidad que suele ser muy alta y es muy poco común que se presente.

Para la determinación de los puntos azeotrópicos que contiene esta mezcla quinaria se utilizaron los valores de la Tabla 9, que reporta valores de las constantes de Antoine, los volúmenes molares de los componentes presentes en la mezcla calculados mediante una ecuación de Rackett modificada propuesta por (Yamada y Gunn, 1973).

Tabla 9. Parámetros de los componentes de la mezcla Acetona (1) - 2-3-dimetilbutano (2)- Cloroformo (3) - Hexano (4)- Etanol (5).

Componente	Constantes de Antoine			Volumen Molar V (cm ³ /mol)
	A	B	C	
Acetona	14.3145	2756.22	228.060	71.36
2,3-dimetilbutano	13.6652	2595.44	228.900	132.06
Cloroformo	13.7324	2548.74	218.552	94.25
Hexano	13.8193	2696.04	224.317	136.38
Etanol	16.8958	3795.17	230.918	57.91

Y los parámetros de interacción del modelo de Wilson obtenidos de (Holmes y Winkle, 1970). Al aplicar el programa de Fortran realizado para predecir todos los azeótropos de la mezcla no ideal acetona (1)-2-3-dimetilbutano(2)-cloroformo(3)-hexano(4)-etanol(5) se predicen los valores de la composición y la temperatura del punto azeotrópico y son reportados en la tabla 10.

Como se puede observar en la tabla 10 para la mezcla quinaria ideal el programa de Fortran predice la presencia

de siete azeótropos en mezclas binarias, cuatro azeótropos que incluyen tres componentes, dos azeótropos con cuatro componentes y un azeótropo de cinco componentes. Como se muestra en el diagrama de flujo de la figura 1, es importante proporcionar al programa valores iniciales cercanos en la composición y temperatura para la localización de los puntos azeotrópicos.

Tabla 10. Valores de composición y temperatura para los diferentes azeótropos encontrados en la mezcla Acetona(1) - 2-3-dimetilbutano(2)- Cloroformo(3)-Hexano(4)- Etanol(5).

Mezclas Azeotrópicas	x1	x2	x3	x4	x5	T (°C)
1 Acetona (1) - 2,3-dimetilbutano (2)	0.5005	0.4915	-	-	-	45.00
2 Acetona (1) - Cloroformo (3)	0.3435	-	0.6565	-	-	64.14
3 Acetona (1)- Hexano (4)	0.6420	-	-	0.358	-	49.75
4 2,3-dimetilbutano (2)- Cloroformo (3)	-	0.5754	0.4246	-	-	55.85
5 Cloroformo (3)- Hexano (4)	-	-	0.8015	0.1985	-	60.20
6 Cloroformo (3)- Etanol (5)	-	-	0.8544	-	0.1456	59.33
7 Hexano (4) - Etanol (5)	-	-	-	0.6589	0.3411	58.39
8 Cloroformo (3) - Hexano (4) - Etanol (5)	-	-	0.4345	0.3523	0.2132	57.18
9 Acetona (1) - Cloroformo (3) - Hexano (4)	0.0448	-	0.683	0.2722	-	60.36
10 Acetona (1) - Cloroformo (3) - Etanol (5)	0.3533	-	0.4702	-	0.1765	62.79
11 2,3-dimetilbutano (2) - Hexano (4) - Etanol (5)	-	0.4344	-	0.4125	0.1531	62.78
12 Acetona (1) - Cloroformo (3) - Hexano (4) - Etanol (5)	0.0057	-	0.4131	0.3647	0.2164	57.18
13 2,3-dimetilbutano (2) - Cloroformo (3) - Hexano (4) - Etanol (5)	-	0.1311	0.6346	0.1359	0.0905	58.18
14 Acetona (1)- 2,3-dimetilbutano (2) - Cloroformo (3) - Hexano (4)- Etanol (5)	0.0266	0.1407	0.5549	0.1754	0.1023	58.25

Conclusiones

El programa de Fortran desarrollado en el presente trabajo se utilizó en la predicción de la composición y temperatura del punto azeotrópico, a partir de las relaciones de equilibrio y del modelo de coeficientes de actividad de Wilson para mezclas multicomponentes. Este programa se empleó para la mezcla quinaria no ideal acetona-cloroformo-metanol-etanol-benceno y se compararon los puntos azeotrópicos predichos con lo reportado en la literatura por Fidkowski, mostrando una desviación absoluta promedio de 6.4% en composición y 1.1% en temperatura para los nueve azeótropos encontrados, lo que representa un muy buen resultado.

El programa de Fortran utilizado presenta un método eficiente, robusto y confiable para predecir todos los puntos azeotrópicos de las diferentes mezclas no ideales, analizadas en este trabajo. Al predecir de forma confiable los puntos azeotrópicos de cada una de las mezclas multicomponentes, se podrá seleccionar el proceso adecuado para separar los componentes de la mezcla, y en el caso de elegir la destilación como proceso de separación, permitirá seleccionar el agente de separación que elimine el azeótropo.

Referencias

Abrams D. S., Prausnitz J. M. (1975). Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE J.*, vol. 21, no. 1, pp. 116–128.

- Aslam N., Sunol A. K. (2004). Reliable computation of binary homogeneous azeotropes of multi-component mixtures at higher pressures through equation of states, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, no. 3, pp. 599–609.
- Chen G.-H., Wang Q., Ma Z.-M., Yan X.-H., Han S.-J. (1995). Phase equilibria at superatmospheric pressures for systems containing halohydrocarbon, aromatic hydrocarbon, and alcohol, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 40, no. 2, pp. 361–366.
- Eduljee G. H., Tiwari K. K. (1976). Correlation of azeotrope data, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 31, no. 7, pp. 535–540.
- Fidkowski Z. T., Malone M. F., Doherty M. F. (1993). Computing azeotropes in multicomponent mixtures, *Comput. Chem. Eng.*, vol. 17, no. 12, pp. 1141–1155.
- Fien G.-J. A. F., Liu Y. A. (1994). Heuristic synthesis and shortcut design of separation processes using residue curve maps: a review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 33, no. 11, pp. 2505–2522.
- Fredenslund A., Jones R. L., Prausnitz J. M. (1975). Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures, *AIChE J.*, vol. 21, no. 6, pp. 1086–1099.
- Gmehling, J., Onken, U., & Arlt, W. (1977). *Vapor-liquid equilibrium data collection*. Frankfurt/Main: Dechema.
- Gmehling J., Möllmann C. (1998). Synthesis of distillation processes using thermodynamic models and the Dortmund data bank, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, no. 8, pp. 3112–3123.
- Harding S. T., Floudas C. A. (2000). Locating all heterogeneous and reactive azeotropes in multicomponent mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 6, pp. 1576–1595.
- Harding S. T., Maranas C. D., McDonald C. M., Floudas C. a. (1997). Locating All Homogeneous Azeotropes in Multicomponent Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 609, pp. 160–178.
- Holmes M. J., Winkle M. V. (1970). Prediction of Ternary Vapor-Liquid Equilibria From Binary Data, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 62, no. 1, pp. 21–31.
- Julka, V., Chiplunkar, M., & O'Young, L. (2009). Selecting entrainers for azeotropic distillation. *Chemical Engineering Progress*, 105(3), 47–53.
- Kudryavtseva L., Toome M. (1984). Method for predicting ternary azeotropes, *Chem. Eng. Commun.*, vol. 26, no. 4–6, pp. 373–383.
- Mandagarán B., Campanella E. (1999). Prediction of ternary azeotrope concentration and temperature, *Inf. Tecnológica*, vol. 10, p. 103.
- Maier R. W., Brennecke J. F., Stadtherr M. A. (1998). Reliable computation of homogeneous azeotropes, *AIChE J.*, vol. 44, no. 8, pp. 1745–1755.
- Maranas, C. D., McDonald, C. M., & Harding, S. T. (1996). Locating all azeotropes in homogeneous azeotropic systems. *Computers and Chemical Engineering*, 20, 413–418
- Qi Z., Flockerzi D., Sundmacher K. (2004). Singular points of reactive distillation systems, *AIChE J.*, vol. 50, no. 11, pp. 2866–2876.
- Renon H., Prausnitz J. (1968). Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J.*, vol. 14, no. 1, pp. 135–144.
- Press, W.; Flannery, B.; Teukolsky, S.; Vetterling, W. *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing*; Cambridge University Press, 1992.
- Salomone E., Espinosa J. (2001). Prediction of homogeneous azeotropes with interval analysis techniques exploiting topological considerations, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 6, pp. 1580–1588.
- Wasylikiewicz S. K., Doherty M. F., Malone M. F. (1999). Computing all homogeneous and heterogeneous azeotropes in multicomponent mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no. 12, pp. 4901–4912.
- Widagdo S., Seider W. D. (1996). Azeotropic Distillation, *AIChE J.*, vol. 42, no. 1, pp. 96–130.
- Wilson G. M. (1964). Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 86, no. 2, pp. 127–130.
- Yamada T., Gunn R. D. (1973). Saturated liquid molar volumes, the Rackett equation, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 18, no. 2, pp. 234–236.