

3. Metodología experimental y análisis

A la hora de validar un nuevo método de cálculo se ofrecen varias posibilidades. Cuando ya existen métodos de cálculo que simulan satisfactoriamente un determinado proceso, la meta en el desarrollo del nuevo modelo es el aumento de velocidad y fiabilidad de la simulación. Un desarrollo de este estilo también puede pretender de aumentar la facilidad de uso, ya que muchos métodos de cálculo exigen un conocimiento profundo del proceso por parte del usuario para poder utilizarlos con éxito. En este caso, el de la existencia de un modelo, es suficiente validar el nuevo desarrollo con métodos existentes que demuestren las mejoras mencionadas.

En caso contrario queda como única posibilidad la validación del cálculo mediante experimentos. Aunque la realización de experimentos es cara y representa un gran consumo de tiempo, es necesario llevarlos a cabo, porque los experimentos representan la mejor forma de validación.

3.1. Realización de los experimentos

Los experimentos se realizaron con el propósito de la obtención de perfiles de temperatura y concentración para la destilación de un lote de una mezcla líquida de componentes orgánicos. Distintas mezclas binarias y ternarias fueron usadas. Las materias destiladas y algunas de sus propiedades están apuntadas en el anexo en la Tabla-1.

Con el propósito de tener el mismo punto de partida para la simulación y el experimento, se ha optado por la realización del proceso de arranque mediante reflujo total. Así se asegura que la columna se encuentra en estado estacionario en el momento de sacar el primer destilado de la misma. A efectos de cálculo esto significa, que se realiza primero un cálculo de estado estacionario de la columna suponiendo todas las derivadas igual a cero.

Haciendo una prueba a reflujo total durante varias horas - tomando muestra cada quince

minutos -, se pudo comprobar, que la columna alcanza el estado estacionario dentro de aproximadamente una hora. Este fue el tiempo elegido como tiempo de arranque del proceso. Para poder despreciar las diferencias en la dinámica del calderín debido a diferentes entalpías de vaporización de diferentes compuestos, el tiempo de arranque cuenta a partir del momento en el cual llega el vapor hacia al condensador. Este momento se detecta fácilmente por un salto brusco de temperatura del termoelemento más cercano al condensador.

3.1.1. La toma de muestra

Para determinar el perfil de concentración de la columna se han tomado muestras de líquido en cuatro puntos diferentes de la columna. Una muestra es la muestra del destilado, que está fácilmente al alcance, ya que solo hace falta instalar una válvula de tres vías en el conducto del destilado. Las demás muestras se toman en adaptadores especiales en los cuales se encuentra un embudo perforado, que recoge líquido en toda la superficie de la columna asegurando así una muestra representativa. Por las perforaciones del embudo pasa el vapor que sube adentro de la columna provocando una pérdida de carga despreciable. Un esquema de adaptador muestra la Figura 3.

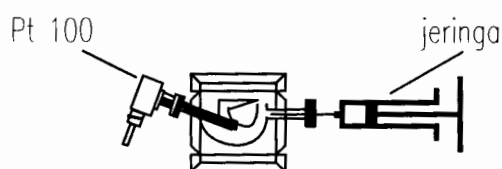


Figura 3 : Adaptador para toma de muestra y termoelemento

La toma de muestra en sí, se efectúa mediante una jeringa de una capacidad máxima de un mililitro perforando un septum de silicona. Aunque se trata de un procedimiento simple, se puede usar también cuando la columna opera a vacío, porque el septum proporciona una buena adherencia hacia a la aguja y así la columna no pierde el vacío en el momento de tomar la muestra.

El intervalo de tiempo de toma de muestra debe ser lo suficientemente rápido para poder

seguir la trayectoria más rápida del proceso. Según la situación del proceso (carga inicial del calderín, potencia de calefacción, relación de reflujo, etc.) puede haber trayectorias muy rápidas en determinados intervalos de tiempo y variaciones casi nulas en otros intervalos. Por lo tanto se ha optado por un intervalo de toma de muestra variable. Esto tiene la ventaja de influir menos sobre el proceso, ya que cualquier medición siempre incluye una alteración. Además representa una disminución del esfuerzo necesario para el análisis de las muestras.

Para poder realizar intervalos variables de toma de muestras es necesario efectuar un cálculo previo, que muestra las zonas de grandes y pequeñas variaciones. Generalmente se ha aplicado una variación del intervalo de toma de muestras del orden de quince minutos en intervalos de variaciones poco significantes, y del orden de diez minutos en intervalos de variaciones muy significantes.

3.1.2. La medición de la temperatura

En el esquema del adaptador (Figura 3) se puede ver como está situado el termoelemento. Se encuentra en el circuito del líquido, que está constituido por el embudo de la entrada y un pequeño tubo de forma de U. De esa manera, el termoelemento siempre está bañado en líquido que acaba de entrar desde el interior de la columna y existiendo la circulación continua no hay peligro de que se forme una zona muerta con una temperatura de líquido que no corresponda a la actual.

El perfil de temperatura de la columna es una información, que está disponible en cualquier instante (capturación de la señal "online"). Existe un total de cinco puntos de medida, uno en el calderín y cuatro a lo largo de la columna, de los cuales tres están instalados adentro de los adaptadores para toma de muestra. Los valores capturados por el sistema de adquisición de datos son transformados en temperaturas y almacenados en un fichero de datos. La frecuencia de muestreo de la temperatura debe ser suficientemente alta para poder seguir la trayectoria más rápida esperada. La frecuencia de muestreo posible de la temperatura es muy alta, porque se trata de una señal electrónica, que se puede obtener directamente sin más que un termoelemento. Por eso

la decisión por una frecuencia de muestreo es solo una optimización entre exactitud necesaria y espacio de disco ocupado por las lecturas almacenadas. Para todos los experimentos se ha optado por un intervalo de grabación de temperaturas de un minuto.

3.2. Análisis de las muestras

Según el tipo de mezcla destilada en la columna, se han usado diferentes métodos de análisis. El método usado para el análisis depende de las exigencias de exactitud y de la posibilidad de análisis. En caso de tener una mezcla solo de componentes orgánicos se recurrió a la cromatografía y en el caso de tener una mezcla acuosa se acudió a ambos métodos, análisis Karl Fischer y cromatografía. Algunas propiedades de los compuestos usados se pueden encontrar en el anexo en la Tabla 1.

3.2.1. La mezcla metanol agua

Las primeras pruebas de comprobación del funcionamiento de la columna fueron hechas con la mezcla binaria de metanol y agua. Algunas de las propiedades de los componentes están apuntadas en la Tabla 3; el diagrama de distribución x-y de la mezcla metanol agua se puede contemplar en la Figura 5. Metanol y agua forman una mezcla casi ideal sin punto azeotrópico y ambos componentes son baratos y de fácil acceso. Además se trata de una mezcla habitualmente usada en ensayos y estudios publicados en la literatura (entre otros: Yu, 1984).

La desventaja, desde el punto de vista de análisis de composiciones, es que se trata de una mezcla con un componente no combustible, lo que puede provocar problemas cuando se quiere analizar la mezcla mediante cromatografía de gases. Como se trata de una mezcla binaria, sería posible analizar la concentración midiendo el índice de refracción. La refractometría es una operación que también se puede efectuar on-line mediante un refractómetro equipado con una interfase de ordenador, ya que no existe ningún tiempo de retención como en el caso de la cromatografía de gases.

No obstante, dado el equipo actualmente disponible, se ha optado por el análisis mediante cromatógrafo para las muestras con poco metanol y mucha agua y por el método de titración según Karl Fischer para las muestras con mucho metanol y poca agua. Se ha usado un cromatógrafo de gases de la marca Carlo Erba modelo GC 6000 con una columna de dos metros de longitud y un diámetro de dos milímetros. El relleno de la columna es Carbowax CW-20M (6.6%) con una temperatura máxima de 225 °C sobre un portador Carbopack BAW 80/120. A parte de la temperatura del horno, que debe estar por encima de la temperatura de ebullición del componente más pesado, es necesario ajustar los caudales de aire, portador y hidrógeno, para que esta mezcla se quemara estequiométricamente. Para alcanzar este objetivo, se regularon los caudales en 30 ml/min para el portador y el hidrógeno, y en 300ml/min para el aire.

Como se trata de muestras obtenidas en una planta de proceso discontinuo no se conoce a priori el margen de concentración de cada uno de los componentes. Por eso es preciso hacer un análisis previo con carácter de prueba para determinar en cuál rango de concentración está la muestra.

La separación en dos métodos de análisis según el margen de concentración es necesario, porque el agua es un componente que no aparece en el detector que generalmente se usa en la cromatografía de gases, que es el detector de ionización de llama (FID - Flame Ionization Detector). El FID quema el componente orgánico y mediante ionización de los productos quemados se obtiene una respuesta electrónica que depende directamente de la cantidad de componente quemado. La respuesta del FID es diferente para cada componente y por tanto es necesario calibrarlo. Como el agua no es combustible no puede ser detectado por el FID y aunque puede utilizarse un detector de conductividad de calor (HCD - Heat Conductivity Detector), que distingue los diferentes componentes por su diferente de conductividad de calor. La gran desventaja del HCD es su precisión, que está alrededor de 3 % en moles. Esta precisión no es suficiente para las necesidades de exactitud del presente trabajo, porque con los quince platos instalados la pureza del destilado puede ser muy alta y el error de análisis indicado representaría un error muy elevado en el cálculo del poder de separación de la columna.

La calibración del FID del cromatógrafo se efectuó inyectando diferentes cantidades de metanol puro, correlacionándolas con las lecturas del integrador, que registra todos los impulsos del FID. El valor integral de todos los impulsos es proporcional a la cantidad de metanol inyectado siempre y cuando el FID todavía no llega a saturarse. La Figura 4 demuestra cualitativamente la calibración.

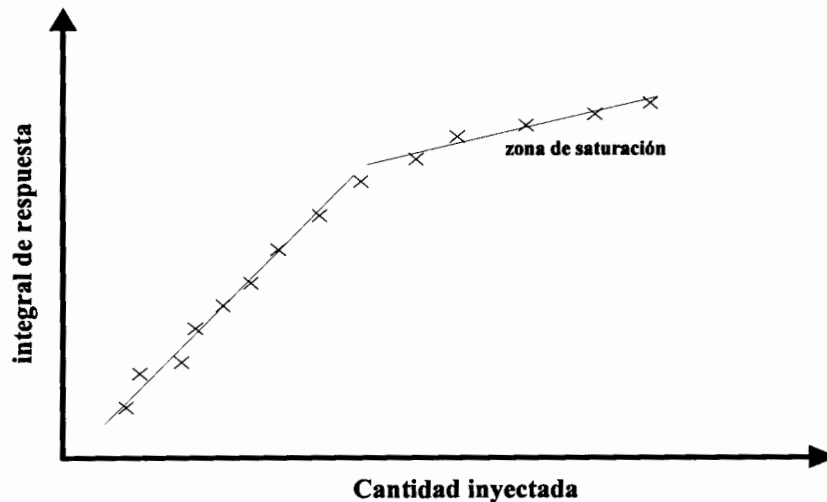


Figura 4: Calibración de FID

El integral de impulsos que detecta el FID no siempre es el mismo para la misma cantidad de líquido inyectado, por la inestabilidad del detector. Una fuente de esta inestabilidad puede ser la consecutiva contaminación del detector con hollín como residuo de la combustión o ligeros cambios de la temperatura del detector por cambios de temperatura ambiental. En consecuencia es preciso efectuar la calibración con regularidad, e.g. después de cada arranque del cromatógrafo. Una posibilidad para evitar estas calibraciones es la del uso de un patrón. Inyectando con cada muestra una cantidad fija de un compuesto del cual se conoce su forma de detección en el FID, se puede calcular como hubiera salido la mezcla en las condiciones conocidas.

El FID es un detector muy sensible y puede llegar a saturarse con pocos microlitros de componente puro. El límite de saturación depende del componente usado ; generalmente cuantos más átomos de carbón o de hidrógeno contenga, más grande es la respuesta del detector. Si la estructura molecular del componente analizado se compone de pocos átomos de carbón o hidrógeno, la respuesta es relativamente pequeña. Lo mencionado

no representaría problema alguno, si fuera posible inyectar con exactitud una cantidad de líquido lo muy pequeña. En realidad el método existente de inyección mediante una aguja no permite inyectar con suficiente certeza una cantidad de líquido menor a uno o dos microlitros. En caso de analizar la composición de una mezcla esto no representa un mayor obstáculo, ya que lo único que interesa es la relación entre un componente y el otro y no la cantidad total como es el caso que nos ocupa.

Para circunvalar el problema de la saturación del detector se disuelve la muestra con un disolvente adecuado. Para la mezcla metanol - agua se ha usado agua como disolvente, ya que el FID no lo detecta y por tanto no influye en el resultado del análisis. De esta manera se pueden analizar todas las muestras que tienen como componente mayoritario agua. Cuando el componente mayoritario es el metanol, el error de análisis se hace demasiado grande usando el cromatógrafo, porque la detección del agua solo es posible a través de la diferencia entre cantidad total analizada y la cantidad de metanol detectada.

El análisis según el método de Karl Fischer :

Para detectar las pequeñas cantidades de agua en las muestras, que tienen como componente mayoritario metanol, se ha usado el método de titración de Karl Fischer en la determinación del agua según Eugen Scholz. El principio de la titración fue publicado en 1935, pese a que Karl Fischer todavía no había captado del todo el curso de la reacción. Otros autores publicaron más tarde una primera ecuación cinética, que describía acertadamente la estequiometría de la reacción. Un conocimiento más exacto de la cinética de las reacciones debe atribuirse a las investigaciones de Verhoef y Barendrecht, lo que ha obligado a formular de nuevo la reacción de Karl Fischer para soluciones metanólicas (Scholz, 1984). Para la reacción de Karl Fischer es imprescindible que se forme la sal del ácido metilsulfuroso, la cual se oxida con yodo en presencia de agua. El mecanismo de reacción es el siguiente :



La titración de Karl Fischer ofrece diferentes variantes, de las cuales se ha elegido la variante de titración volumétrica con un reactivo de un solo componente. La realización del análisis con el reactivo de un solo componente resulta más simple pero tiene como inconveniente la hidrofiliidad del reactivo. Por lo tanto el reactivo único está sujeto a un desgaste elevado, ya que la más mínima apertura del recipiente al aire provoca su reacción con la humedad y en consecuencia su descomposición.

Tabla 3: Propiedades de metanol y agua

	Metanol	Agua
Fórmula	CH ₄ O	H ₂ O
Masa molar kg /kmol	32,04	18,02
Densidad normal ¹⁾ kg/m ³	(1,43)	(0,80)
Temperatura de fusión °C	-97,65	0,00
Entalpía de fusión kJ/kg	103,0	335
Temperatura de ebullición °C(1013mbar)	64,65	100,0
Entalpía de evaporación kJ/kg (1013mbar)	1100	2257
Temperatura crítica °C	239,45	374
Presión crítica bar	81,0	220,64
Densidad crítica kg/m ³	0,272	0,322
Densidad kg/m ³ (0°C)	812	999,8
Densidad kg/m ³ (100°C)	714	958,3

¹⁾ Densidad a 0°C y 1013 mbar. Valores entre paréntesis están calculados para un gas hipotético en este estado.

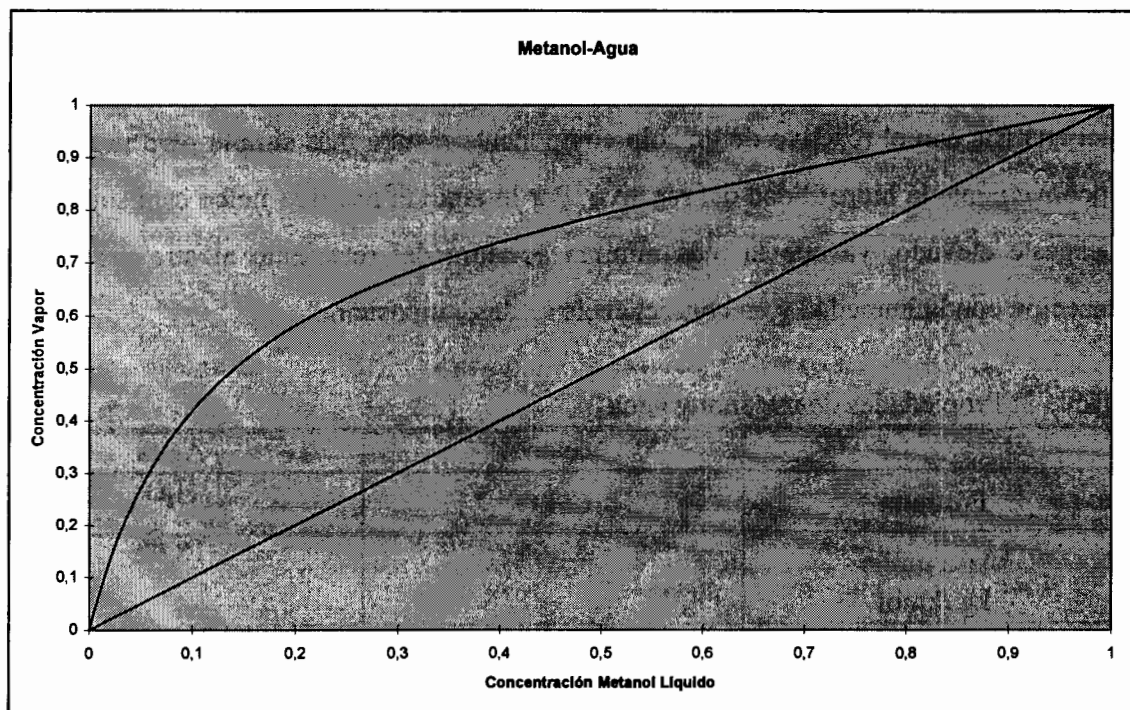


Figura 5 : Diagrama de distribución de la mezcla metanol agua

3.2.2. La mezcla ciclohexano, tolueno, clorobenceno

La mezcla de ciclohexano, tolueno y clorobenceno fue usada como primer mezcla multicomponente, que no tiene un punto azeotrópico entre ninguno de los tres componentes. En las tres Figuras (Figura 6, Figura 7 y Figura 8) demuestran el diagrama de distribución x-y para cada par binario y la Tabla 4 da un resumen de las propiedades de los tres componentes. Todos los componentes de la mezcla pueden ser detectados por el FID del cromatógrafo y por lo tanto no hace falta usar dos diferentes métodos de análisis. El detector tiende a saturarse con pequeños volúmenes de muestra y es necesario diluir las muestras.

El disolvente debe ser elegido cuidadosamente, ya que tiene que cumplir varias funciones. Primera, y lo más importante, se tiene que tratar de un compuesto que realmente disuelve la muestra completamente en todo el rango de concentración. Generalmente cuando es miscible con todos los componentes puros también disuelve cualquier mezcla de esos componentes puros. Segunda, el disolvente no debe influir de

ninguna manera el resultado del análisis, en cuanto a respuesta del detector y tiempo de retención.

El tiempo de retención del disolvente tiene que ser, o bien más corto que el tiempo de retención más pequeño de los componentes en cuestión, o bien más largo, que el tiempo de retención más grande de todos los componentes, de manera que los picos provocados por el disolvente salgan o al principio o en la cola del análisis. Otro aspecto es el de la sensibilidad del FID frente al disolvente. Esta sensibilidad debe ser lo más baja posible para que el disolvente inyectado en cantidad grande no provoque una saturación del detector, que conlleva la posible desaparición de los picos de los componentes a analizar.

Un disolvente que cumple con las mencionadas necesidades es el tetracloruro de carbono, que diluye la mezcla y sobre todo tiene una respuesta muy baja en el FID. Esto es así, porque el tetracloruro de carbono es una molécula que no contiene ningún átomo de hidrógeno, que podría ser detectado por el FID.

Tabla 4 : Propiedades de ciclohexano, tolueno, clorobenceno

	Ciclohexano	Tolueno	Clorobenceno
Fórmula	C_6H_{12}	C_7H_8	C_6H_5Cl
Masa molar kg /kmol	84,16	92,14	112,56
Densidad normal ¹⁾ kg/m ³	(3,75)	(4,11)	(5,02)
Temperatura de fusión °C	6,55	-95,15	-45,55
Entalpía de fusión kJ/kg	31,4	72,0	-45,55
Temperatura de ebullición °C(1013mbar)	80,75	110,65	131,75
Entalpía de evaporación kJ/kg (1013mbar)	360	360	325
Temperatura crítica °C	280,25	318,55	359,25
Presión crítica bar	40,7	41,1	45,2
Densidad crítica kg/m ³	0,273	0,292	0,365
Densidad kg/m ³ (0°C)	797	885	1128
Densidad kg/m ³ (100°C)	700	793	1019

¹⁾ Densidad a 0°C y 1013 mbar. Valores entre paréntesis están calculados para un gas hipotético en este estado.

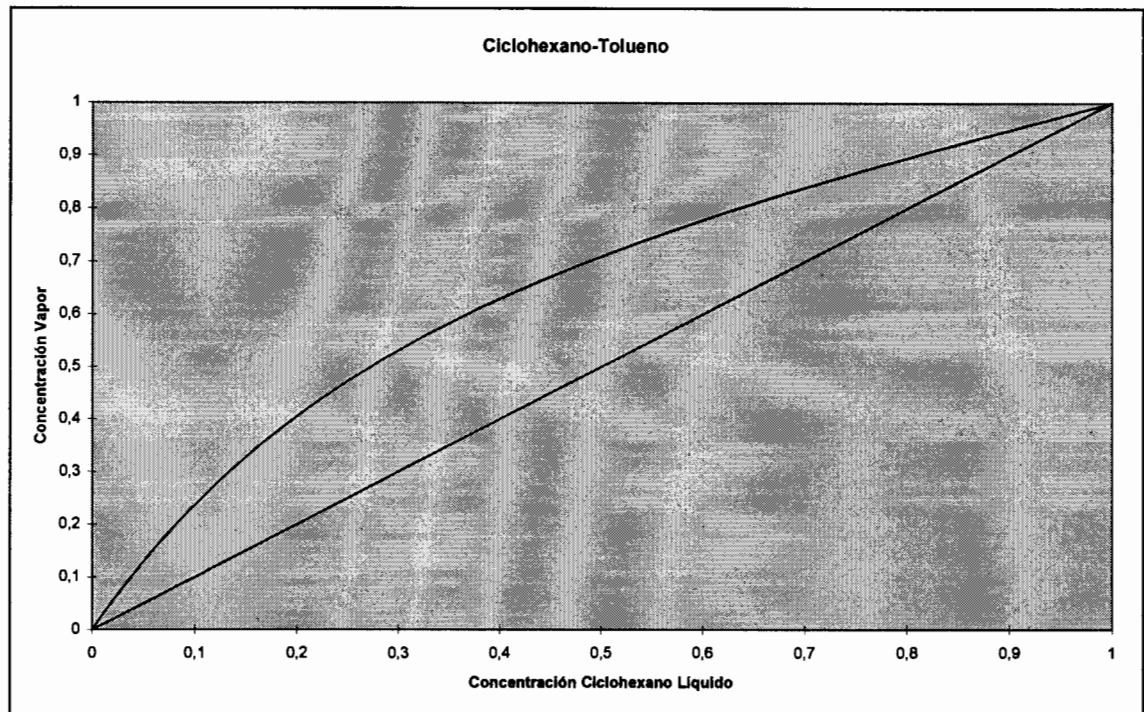


Figura 6 : Diagrama de distribución de la mezcla ciclohexano tolueno

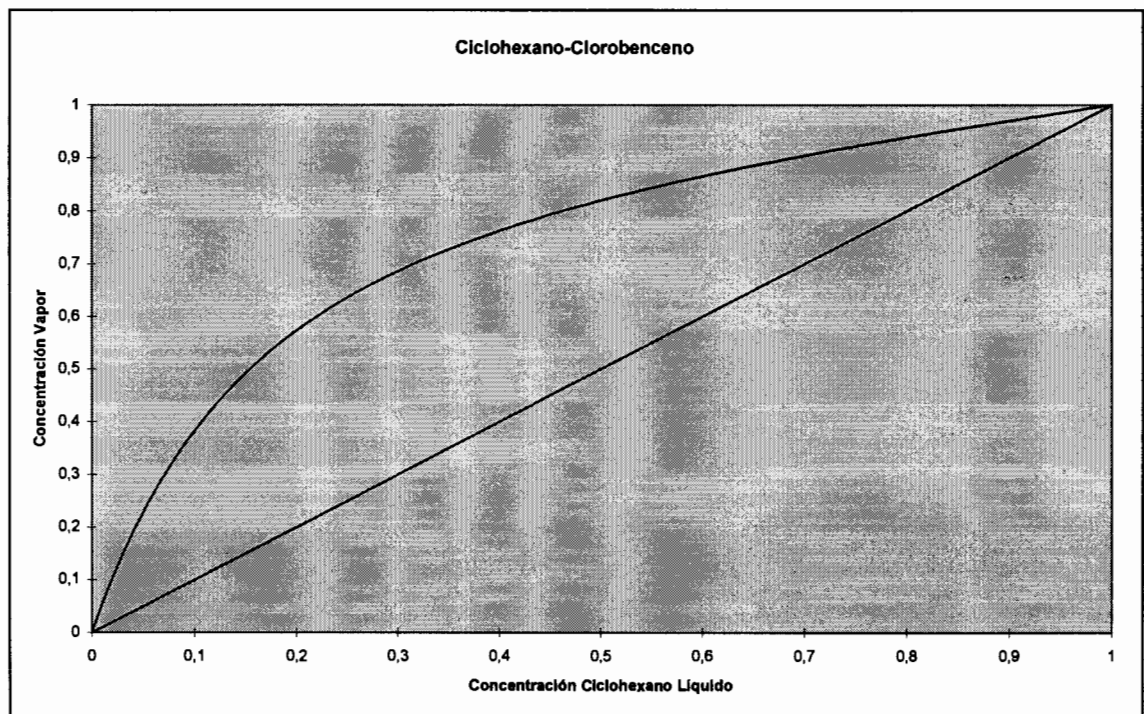


Figura 7 : Diagrama de distribución de la mezcla ciclohexano clorobenceno

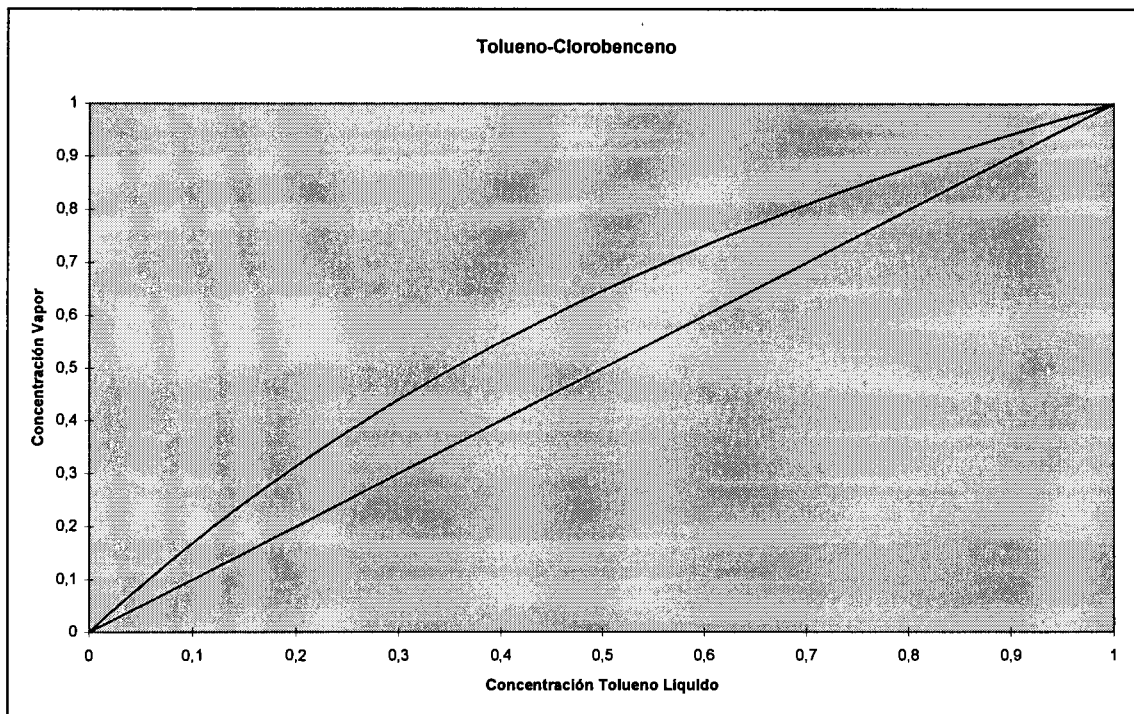


Figura 8 : Diagrama de distribución de la mezcla tolueno clorobenceno