

Evaluación de propiedades termodinámicas de mezclas etanol-agua (I)

Evaluation of thermodynamics properties of ethanol-water mixtures (I)

*Osney Pérez Ones**, Jorge Díaz Rodríguez, Lourdes Zumalacárregui, Osvaldo Gozá León

Grupo de Análisis de Procesos, Facultad de Ingeniería Química, Instituto Superior Politécnico “José Antonio Echeverría” Ave 114 N.º 11901 e/ 119 y 127 Marianao. Ciudad Habana, Cuba.

(Recibido el 4 de septiembre de 2009. Aceptado el 8 de enero de 2010)

Resumen

En este trabajo se presentan modelos y algoritmos para el cálculo de propiedades termodinámicas en mezclas de etanol-agua para diferentes presiones. Esto se logra a través de un método rápido y sencillo con un mínimo de información, partiendo de propiedades que se puedan medir experimentalmente. Los modelos para el cálculo de la entalpía, la capacidad calorífica, el calor latente, la entropía y el coeficiente de actividad se obtienen a partir de consideraciones termodinámicas y ajustes estadísticos. Los valores de entalpías específicas obtenidas con estas ecuaciones se comparan con los reportados en la literatura, mostrándose la bondad de los ajustes.

----- *Palabras clave:* alcohol etílico, etanol, entalpía, energía, entropía, exergía, modelación

Abstract

In this work, models and algorithms to estimate thermodynamics properties in ethanol-water mixtures are shown for different pressures. This is achieved through a quick and simple method, requiring minimum information, of measurable properties. Models to estimate enthalpy, heat capacity, latent heat, entropy and activity coefficients models are based on thermodynamics principles and statistic methods. Specific enthalpies values obtained are compared with different literature sources, showing satisfactory adjustments.

----- *Keywords:* ethyl alcohol, ethanol, enthalpy, energy, entropy, exergy, modelling

* Autor de correspondencia: teléfono: + 53 + 7 + 266 33 96, correo electrónico: osney@quimica.cujae.edu.cu.(O. Perez)

Introducción

En cualquier proceso tecnológico, los balances de materiales y energía son de vital importancia para detectar pérdidas y poder optimizar la operación, con el consiguiente ahorro de materia prima y combustible. La solución de los balances de energía, a partir de primera ley de la termodinámica, presupone la evaluación de la variación de entalpía de las corrientes involucradas en el proceso. Por otra parte, los principios y procedimientos de los análisis exergéticos han sido reportados en diversos trabajos [1]. El objetivo principal de estos análisis es determinar la calidad de la energía que se produce y la distribución de pérdidas en una planta con vistas a reducir sus consumos energéticos [2]. Las variables termodinámicas necesarias para el cálculo de las exergías de flujo en un sistema son la entalpía y la entropía. Dado que la información relacionada con la estimación de propiedades de mezclas etanol-agua se encuentra dispersa en la literatura y que en todos los casos no se brinda la calidad del ajuste ni el error de estimación de las propiedades calculadas, en este trabajo se desarrolla un método que permite la evaluación de las entalpías y entropías específicas para cualquier mezcla etanol-agua en las diferentes condiciones de operación a través de modelos obtenidos fenomenológicamente a partir de las leyes de la termodinámica y estadísticamente con STATGRAPHICS Centurión XV. Estos modelos forman parte del paquete de propiedades del simulador de procesos para fábricas de azúcar y etanol (STA).

Evaluación de propiedades

El éxito de la modelación de un proceso depende totalmente de la correcta descripción de las propiedades físicas y termodinámicas y del equilibrio de las fases que componen el sistema objeto de estudio [3]. Muchos trabajos [4] han sido escritos discutiendo la importancia de la predicción de propiedades en la simulación de procesos. Según Coon y colaboradores [5], una buena introducción en este campo son los trabajos

publicados por Mathias y Klotz [6] y Carlson [7]. En ellos se discuten acerca de cómo varios modelos son más o menos apropiados para la evaluación de las propiedades físicas. También se sugiere que para seleccionar el método apropiado de evaluación de propiedades se deben tener en cuenta los siguientes factores: la naturaleza de las propiedades de interés, la composición de la mezcla, los intervalos de presión y temperatura y la disponibilidad de parámetros.

La mezcla multicomponente obtenida realmente en la fermentación (vino) se consideró como una mezcla binaria etanol-agua. Esto es posible dado que el contenido de impurezas en el alcohol bruto es del orden de 10^{-3} , expresado en fracción másica y todas reunidas representan entre 0,5% y 1% del contenido de alcohol [8]. Estas sustancias, llamadas congéneres, están usualmente presentes en un vino a concentraciones entre 10^{-6} a 10^{-4} mg/L. [9, 10]

Estados físico-técnicos

Para evaluar la entalpía de una mezcla etanol-agua se requiere determinar el estado físico-técnico en que se presenta, esto es, líquido subenfriado, líquido saturado, mezcla húmeda, vapor saturado y vapor sobrecalentado, dado que la dependencia de la entalpía con la temperatura y la presión no es igual para todas las posibles fases. Para determinar el estado físico-técnico en mezclas etanol-agua se utiliza un algoritmo (Figura 1) basado en la comparación inicial entre la temperatura de la mezcla, la temperatura del azeótropo y la temperatura de ebullición del agua a una presión dada. Para la determinar la temperatura y composición del punto azeotrópico se ajustaron modelos a partir de datos reportados en la literatura [11] válidos en el intervalo de presiones entre 9,3 y 101,3 kPa:

$$T_{az} = \frac{5,7719 + 3,6726 P}{1 + 0,0456 P - 7,64 * 10^{-5} P^2} \quad (1)$$

$$x_{1,AZ} = 1,0104 - 0,0014 P + 8,94 * 10^{-6} P^2 \quad (2)$$

$$x_1 = \left(-74,7294 + 0,97131 T\right) \left(\frac{-1}{3,1994}\right) \quad (5)$$

Para valores entre 79,8 y 86,7 °C

$$x_1 = 48,8531 - 1,0893 T + 0,0061 T^2 \quad (6)$$

Para valores entre 86,7 y 100 °C

$$x_1 = -1,4302 + \frac{142,194}{T} \quad (7)$$

Para valores entre 78,15 y 84,1 °C

$$y_1 = \frac{-999,217 + 13,0802 T}{1 - 17,065 T + 0,2222 T^2} \quad (8)$$

Para valores entre 84,1 y 100 °C

$$y_1 = -15,698 + 0,3964 T - 0,0024 T^2 \quad (9)$$

Para determinar las composiciones de los puntos de burbuja y de rocío, a presiones inferiores a la atmosférica se ajustaron ecuaciones en función de la temperatura en el intervalo de presión entre 6,7 y 101,3 kPa, según los datos reportados en la literatura [13].

Para valores de presión entre 6,7 y 13,3 kPa

$$x_1 = -28,4534 + 0,3737 T + 7,4890 P - 0,3259 P^2 + 0,0061 T^2 - 0,1650 P T + 0,0070 P^2 T \quad (10)$$

Para valores de presión entre 13,3 y 50,7 kPa

$$x_1 = 26,2913 + 0,4724 P - 0,7377 T + 0,0071 T^2 - 0,0098 P T - 356,589 T^{-1} + 3,8 * 10^{-5} P^2 T \quad (11)$$

Para valores de presión entre 50,7 y 101,3 kPa

$$x_1 = 14,9552 + 0,1353 P - 0,4592 T + 0,0003 P^2 + 0,0035 T^2 - 0,0021 P T \quad (12)$$

$$y_1 = 3,8142 + 0,0239 P - 0,0651 T - 6,616 * 10^{-7} P^3 - 1,04 * 10^{-6} T^3 - 11,218 P^{-1} \quad (13)$$

Evaluación de entalpía

El método de cálculo que se presenta se corresponde con el desarrollo teórico para la construcción del diagrama entalpía composición para mezclas binarias de líquidos miscibles entre sí [14] y fue utilizado previamente [15] para el sistema etanol-agua. Se aplicaron técnicas estadísticas de ajuste a los datos experimentales reportados en la literatura y necesarios para la obtención de las ecuaciones [11-20]. Se hace uso de datos iniciales de la temperatura, la presión y la composición de la mezcla. El conjunto de ecuaciones empleadas en los cálculos de las entalpías específicas, según los requerimientos del método, se presenta a continuación.

Entalpía base

Se seleccionó como estado de referencia para el etanol puro y el agua pura, la entalpía del líquido saturado igual a cero a 273 K (0 °C), es decir $h_i(Tr) = 0$. Para la isoterma base se adoptó la temperatura base de 293 K (20 °C) ya que se disponía de datos experimentales a esta temperatura. Para la determinación de las entalpías de los componentes puros a la temperatura base se utilizó la siguiente expresión:

$$h_i(Tb) = h_i(Tr) + \int_{Tr=273,15K}^{Tb=293,15K} C_{p,iL} dT \quad (14)$$

Para obtener las ecuaciones que permiten calcular las entalpías de las soluciones a la temperatura base se utilizó la expresión conocida como isoterma base, en la cual aparece, como una de las variables independientes, el calor integral de solución. Se encontraron valores de calores integrales de solución para el sistema etanol-agua a la temperatura de 20 °C en la literatura [11] y se procedió al ajuste de modelos con dichos valores. Por las características de la curva en cuestión fue preciso dividir el intervalo en dos partes, hasta 30% másico y más de 30% másico.

Para valores entre 0 y 30% másico

$$qs = \frac{-0,2060 + 40,6683 x_1^{1,85773}}{0,00318943 + x_1^{1,85773}} \quad (15)$$

Para valores entre 30 y 100% másico

$$qs = 65,8833 - 87,9901 x_1 + 22,7486 x_1^2 \quad (16)$$

Entalpías de las soluciones

Líquidos subenfriados y saturados

La entalpía de las soluciones líquidas subenfriadas y saturadas se evalúa siguiendo el algoritmo presentado en la figura 2.

La dependencia de la capacidad calorífica del etanol en fase líquida con la temperatura entre 273 y 373 K (0-100 °C) [20] se ajustó a la ecuación siguiente:

$$Cp_{1L} = 2,1625 - 0,00686531 (T + 273,15) + 2,657 * 10^{-5} (T + 273,15)^2 \quad (17)$$

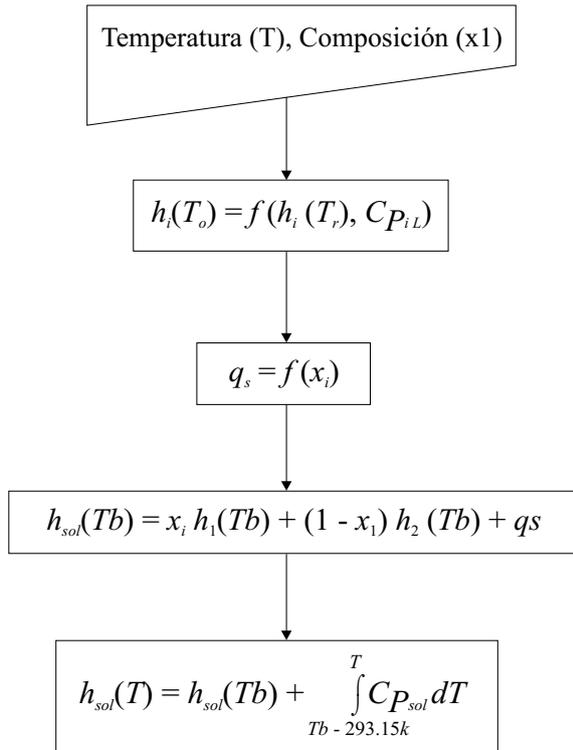


Figura 2 Algoritmo para entalpía de soluciones líquidas

En el caso del agua para el mismo intervalo de temperatura [21] se obtuvo el siguiente modelo:

$$Cp_{2L} = 10,8533 - 0,05825 (T + 273,15) + 1,675 * 10^{-4} (T + 273,15)^2 - 1,5829 * 10^{-7} (T + 273,15)^3 \quad (18)$$

Para la determinación de la capacidad calorífica de las mezclas etanol-agua en fase líquida, se ajustó un modelo en función de la temperatura entre 273 y 423 K (0-150 °C) y la composición de etanol en la mezcla a partir de datos reportados en la literatura [11]:

$$Cp_{solL} = 5,16765 - 0,0026108 T - 3,80691 x_1 - 0,00469903 x_1^3 T + 35,1179 * 10^{-6} T^2 x_1 \quad (19)$$

Vapores saturados

La entalpía de las mezclas etanol-agua como vapores saturados se determina siguiendo el algoritmo presentado en la figura 3.

Empleando el algoritmo de la figura 2 para $x_1=0$ y $T=373$ K (100 °C), y $x_1=1$ y $T=351,3$ K (78,3 °C) respectivamente, se obtiene la entalpía de los líquidos puros saturados. Con los calores latentes de vaporización para los componentes puros obtenidos a partir de los modelos ajustados a partir de datos de la literatura [11] válidos en el intervalo desde 12,7 hasta 490 kPa, se obtienen los puntos extremos de la línea de vapor saturado:

$$\lambda_{vap1} = 910,558 - 1.206,05 * e^{(-10,1139 * P^{-0,258814})} \quad (20)$$

$$\lambda_{vap2} = 2.840,97 (P - 27,1203)^{-0,048051} \quad (21)$$

Mezclas húmedas

Para determinar la entalpía de mezclas húmedas se utiliza un algoritmo (Figura 4) que hace uso de los algoritmos para soluciones líquidas (Figura 2) y vapores saturados (Figura 3).

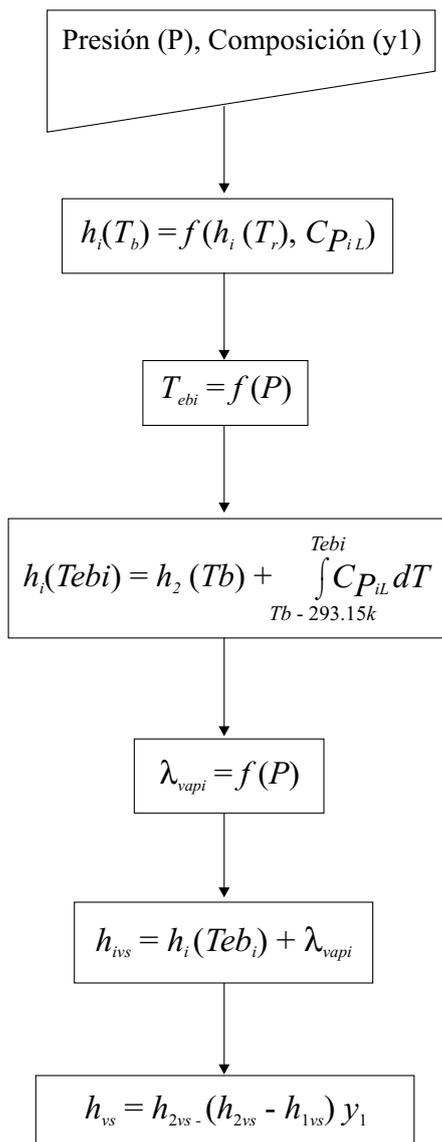


Figura 3 Algoritmo para entalpía de vapor saturado

Vapores sobrecalentados

Se pueden presentar dos casos para las mezclas gaseosas:

- Vapores sobrecalentados cuyas temperaturas están por encima de la temperatura de ebullición del líquido menos volátil.
- Vapores sobrecalentados cuyas temperaturas están por debajo de la temperatura de ebullición del líquido menos volátil pero que son superiores a la del más volátil.

El algoritmo para la solución de las entalpías de vapores sobrecalentados se presenta en la figura 5. La dependencia de la capacidad calorífica del etanol en fase gaseosa con la temperatura entre 300 y 1.100 K (26,85-826,85 °C) se determina a partir de la ecuación de Dobratz [20]:

$$Cp_{1G} = 0,2629 + 43,0626 * 10^{-4} (T + 273,15) - 13,9057 * 10^{-7} * (T + 273,15)^2 \quad (22)$$

Para describir la dependencia de la capacidad calorífica del agua en fase gaseosa con la temperatura se utiliza la ecuación de Hougen [22]:

$$Cp_{2G} = 1,79 + 1,067 * 10^{-4} T + 5,858 * 10^{-7} T^2 - 1,995 * 10^{-10} T^3 \quad (23)$$

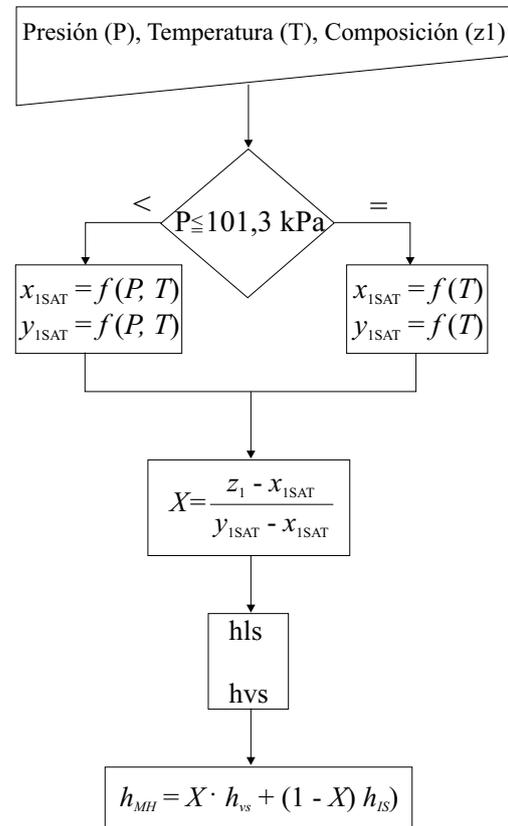


Figura 4 Algoritmo para entalpía de mezcla húmeda

La capacidad calorífica de la mezcla etanol-agua en fase gaseosa, considerando que la mezcla se comporta como solución ideal, se determina a partir de la regla aditiva:

$$C_{p_{solG}} = \sum y_i C_{p_{iG}} \quad (24)$$

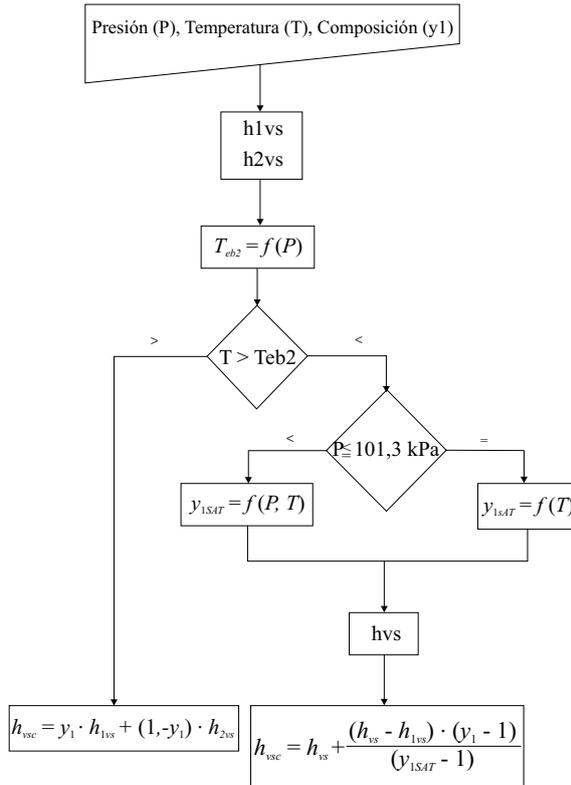


Figura 5 Algoritmo para entalpía de vapor sobrecalentado

Evaluación de entropía

Se presenta el conjunto de ecuaciones empleadas en los cálculos de las entropías específicas, según los requerimientos del método para confeccionar un diagrama entropía-composición.

Entropía base

Se seleccionó como estado de referencia para el etanol puro y el agua pura, la entropía del

líquido saturado igual a cero a 273 K (0 °C), es decir $S_i(T_r) = 0$. Para la isoterma base, se adoptó la temperatura base de 293 K (20 °C) por disponer de datos experimentales a dichas condiciones y además por haber sido ésta la temperatura seleccionada para el cálculo de los modelos para la determinación de entalpía. Para la determinación de las entropías de los componentes puros a la temperatura base se utilizó la siguiente expresión:

$$S_i(T_b) = S_i(T_r) + \int_{T_r=273,15K}^{T_b=293,15K} \frac{C_{p_{iL}}}{T} dT \quad (25)$$

Entropías de las soluciones

Líquidos subenfriados y saturados

La entropía de las soluciones líquidas se evalúa siguiendo el algoritmo presentado en la figura 6. Para la aplicación del algoritmo de cálculo se requiere de los modelos de evaluación de la capacidad calorífica y de los coeficientes de actividad.

Para la determinación de los coeficientes de actividad de la mezcla etanol-agua se utiliza la ecuación integrada de Gibbs-Duhem [23] desarrollada por Van Laar, pues es la que mejor correlaciona los datos experimentales (Figura 7). Utilizando como parámetros promedios de $A_{12} = 1,7059$ y $A_{21} = 0,8848$, obtenidos a partir de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor para esta mezcla, reportados en el Manual del Ingeniero Químico [20], una vez comprobada su consistencia termodinámica.

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \cdot \left(\frac{A_{21} \cdot (1 - x_{1mol})}{A_{12} \cdot x_{1mol} + A_{21} \cdot (1 - x_{1mol})} \right)^2 \quad (26)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \cdot \left(\frac{A_{12} \cdot x_{1mol}}{A_{12} \cdot x_{1mol} + A_{21} \cdot (1 - x_{1mol})} \right)^2 \quad (27)$$

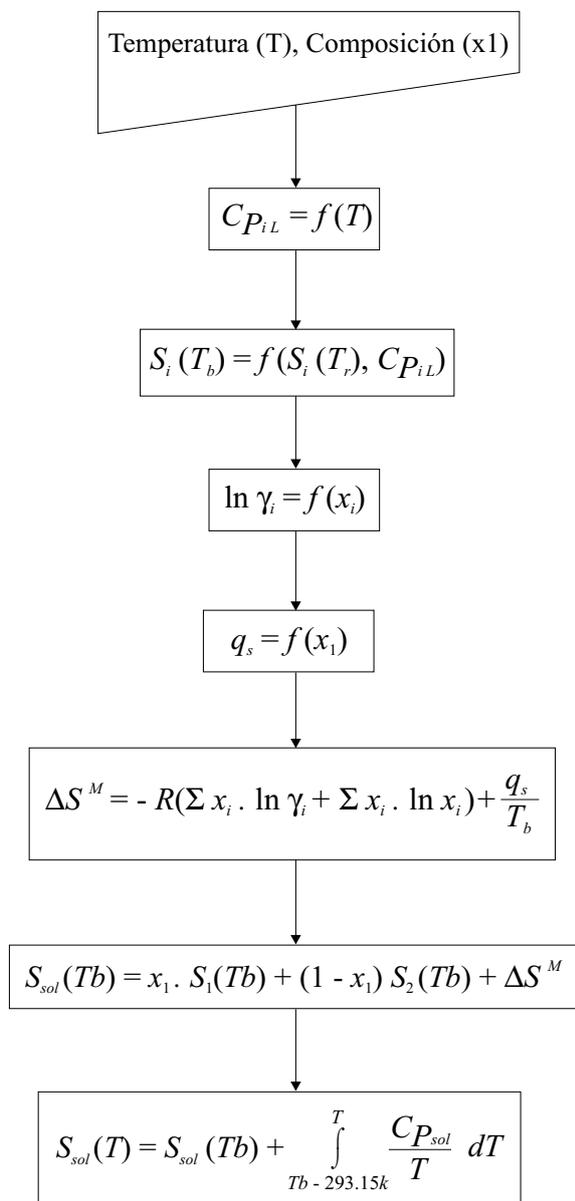


Figura 6 Algoritmo para entropía de soluciones líquidas

Para el cálculo de los coeficientes de actividad fueron ensayadas además las ecuaciones integradas de Margules, Redlich- Kister, Wilson, NRTL y UNIFAC. El criterio de selección de la mejor, fue el del menor error absoluto promedio de la composición de etanol en la fase vapor (Tabla 1).

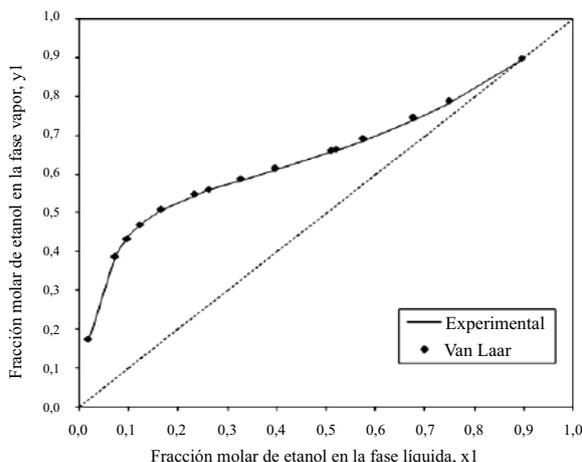


Figura 7 Curva de equilibrio

Tabla 1 Comparación de errores entre ecuaciones integradas

Ecuación integrada de Gibbs-Duhem	Error absoluto promedio En	
	Composición de etanol en la fase vapor	Temperatura de equilibrio (°C)
Van Laar	0,0043	0,13
Margules	0,0057	0,33
Redlich y Kister	0,0060	0,40
Wilson	0,0067	0,24
NRTL	0,0059	0,23
UNIFAC	0,0075	0,45

Vapores saturados

La entropía de las mezclas etanol-agua como vapores saturados se determinan siguiendo el algoritmo presentado en la figura 8.

Mezclas húmedas

Para determinar la entropía de mezclas húmedas se utiliza un algoritmo (Figura 9) que hace uso de los algoritmos para soluciones líquidas (Figura 6) y vapores saturados (Figura 8).

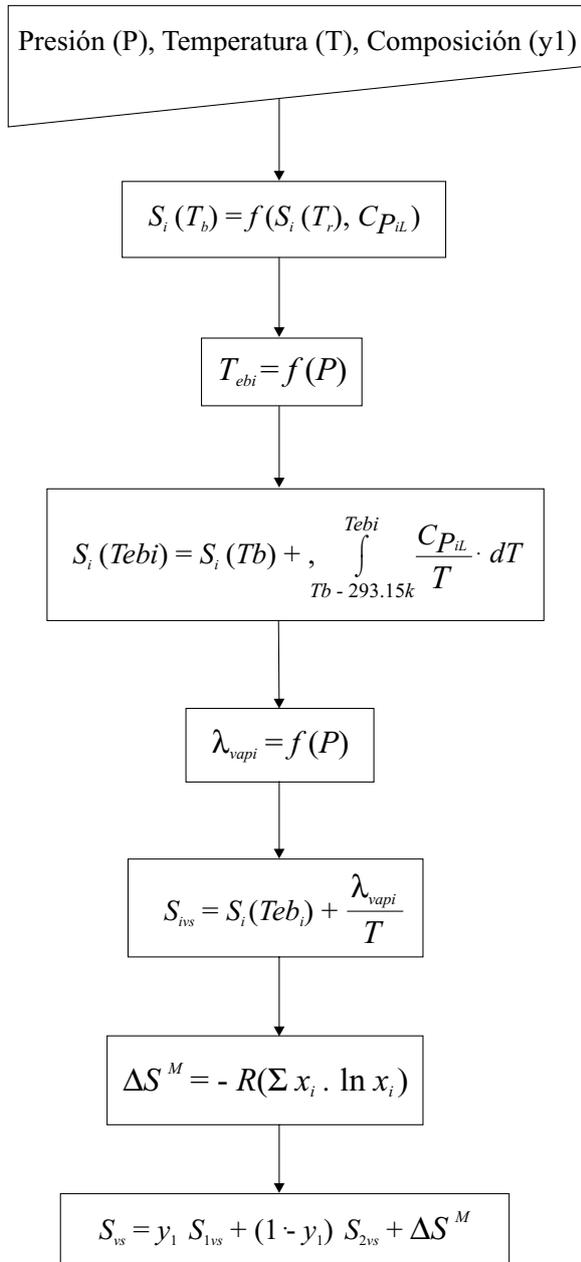


Figura 8 Algoritmo para entropía del vapor saturado

Vapores sobrecalentados

El algoritmo presentado en la figura 10, se utiliza para la evaluación de la entropía de la mezcla como vapor sobrecalentado.

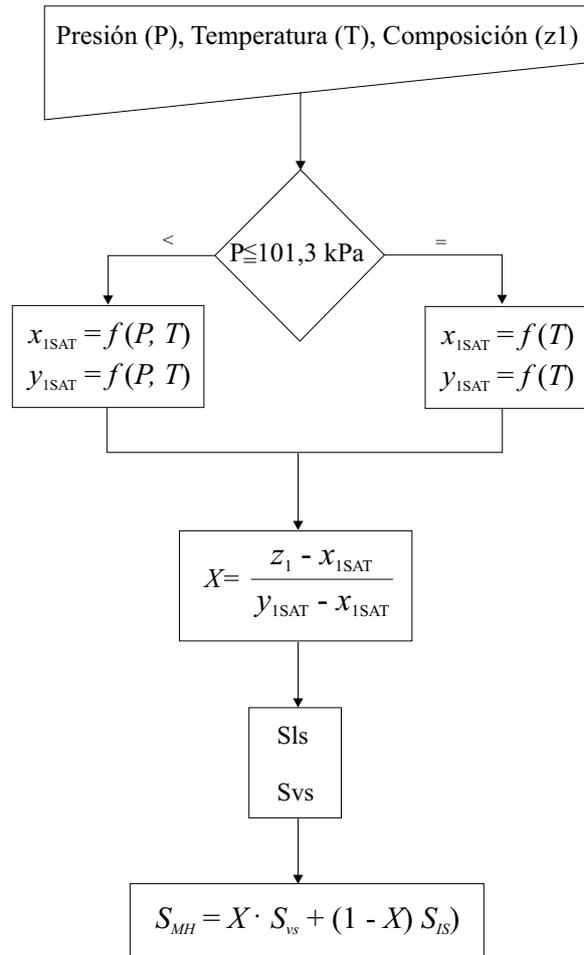


Figura 9 Algoritmo para entropía de mezcla húmeda

Resultados y Discusión

En la tabla 2 se presentan algunos de los parámetros estadísticos de los modelos descritos anteriormente, obtenidos por los autores. En todos los casos el valor de probabilidad fue igual a cero para $F_c < F_{calculadas}$. Los coeficientes que se reportan en cada modelo resultaron significativos para más de 95% de confianza utilizando para ello el criterio de la t de Student.

La confiabilidad de los modelos ajustados puede observarse en la tabla 3.

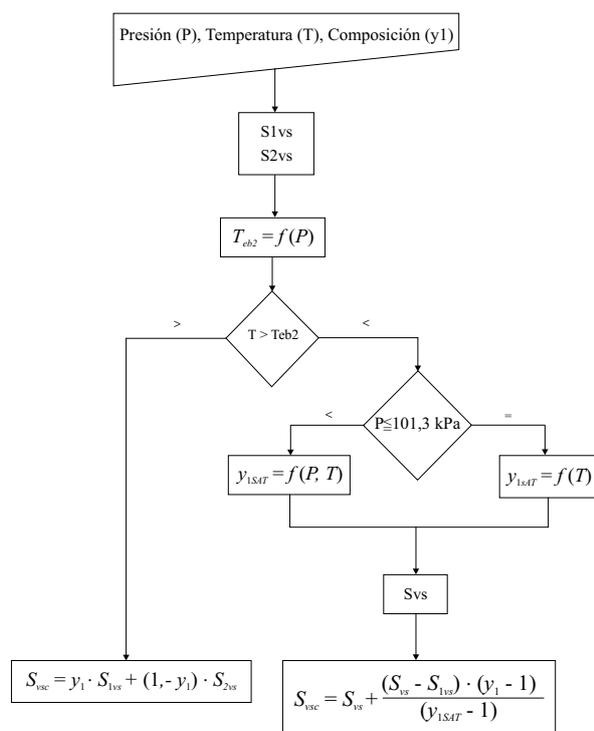


Figura 10 Algoritmo para entropía de vapor sobrecalentado

Los resultados de los modelos obtenidos para las propiedades del azeótropo (Ec. 1 y 2) fueron comparados con la literatura [11, 13], obteniendo un error promedio para la temperatura de 0,48% y 0,74% respectivamente y para la composición de etanol de 0,25% y 0,24%. Los modelos de equilibrio (Ec. 5-9) fueron comparados con los resultados experimentales reportados en el Manual del Ingeniero Químico [20], dando un error promedio total de 2,23% para la composición en la fase líquida y 0,95% para la composición en la fase vapor. Los errores en todos los intervalos de trabajo del modelo se comportan de manera similar. Aquí solo se muestran los valores de la rama a la izquierda del punto azeotrópico y se observa que para composiciones bajas en la fase líquida y composiciones altas en la fase vapor hay un alejamiento del modelo propuesto. Para los modelos (Ec. 10-13), que permiten evaluar las fracciones másicas del etanol y del agua a presiones inferiores a la atmosférica, se obtuvieron errores promedio totales de

10,87% para la fracción másica en fase líquida y 12,98% para la fracción másica en fase vapor al compararlos con la literatura [13]. Los errores en todos los intervalos de trabajo del modelo se comportan de manera similar. La evaluación se realiza en todo el intervalo de composiciones para cada presión. Los valores integrales de solución, según los modelos (Ec. 15 y 16), muestran la existencia de un máximo a la composición de 0,3. Estos resultados se compararon con la literatura [11], obteniéndose un error promedio total de 0,45%. Para ambos intervalos de trabajo los errores del modelo se comportan de manera similar. Los resultados del modelo (Ec. 17) que describe la dependencia de la capacidad calorífica del etanol en fase líquida fueron comparados con los que ofrecen los modelos presentados por Rodríguez [15] y Daubert y colaboradores [20], obteniéndose un error promedio de 2,68% y 1,17% respectivamente. El modelo (Ec. 18) que describe esta dependencia para el agua presenta un error promedio de 0,03%, 0,12%, 0,16% y 0,12% al comparar los resultados con los reportados por Robinson y Guilliand [24], Daubert y colaboradores [20], Pávlov [25] y Lide [21], respectivamente. En el caso de la capacidad calorífica de la mezcla (Ec. 19), los resultados del modelo ajustado estadísticamente se compararon con los que ofrece Stabnikov [11], obteniéndose un error promedio de 1,86%. Los resultados del modelo (Ec. 20) para estimar el calor latente de vaporización del etanol fueron comparados con los que ofrecen los modelos de varias fuentes [20, 26, 27] obteniéndose un error promedio de 1,03%, 0,78% y 3,12%, respectivamente. En el caso del agua los resultados del modelo (Ec. 21) fueron comparados con los que ofrecen diversos autores [20, 26], obteniéndose un error promedio de 0,54% y 0,52%, respectivamente. En ambos casos los menores errores se obtienen cuando se comparan con los resultados ofrecidos por Hougen, quien utiliza la relación de Trouton para esta estimación [26]. La capacidad calorífica del etanol en fase gaseosa se evaluó según (Ec. 22) y los valores fueron comparados con los que ofrece la ecuación de Harrison y Seaton [20], válida entre 27 y 1.227 °C. Para ello se tomaron datos de temperatura

en el intervalo de validez obteniéndose un error promedio de 2,27%. Los resultados también fueron verificados con los del modelo de Daubert y colaboradores [20] obteniéndose un error promedio de 1%. El error promedio que se obtiene al comparar los resultados de la capacidad calorífica del agua en fase gaseosa, calculada por la (Ec. 23) y los ofrecidos por Daubert y colaboradores [20], fue de 0,47%. En la figura 11, se muestran los resultados al aplicar los modelos para evaluar la entalpía como líquido saturado. Se compararon con: Stabnikov [11], De Camargo y colaboradores [18], DESTILA [28] y Hougen y colaboradores [26], obteniendo errores promedios; 2,83%, 3,38%, 2,29% y 3,32%, respectivamente. Para el caso de la entalpía del vapor saturado se compararon los valores con los de los mismos autores e

incluyendo a Rodríguez y Díaz [15], dando errores de: 2,00%, 0,53%, 3,23%, 2,57%, 1,37% y 2,04% respectivamente. Esta comparación se presenta en la figura 12. Los resultados obtenidos de comparar las entalpías que ofrecen los modelos propuestos en este trabajo para los diferentes estados físico-técnicos con los datos que ofrecen Hougen y otros [26], muestran errores promedios para: líquido subenfriado 3,37%, mezcla húmeda 3,53% y vapores sobrecalentados 2,17%, obteniendo para las entalpías de líquidos subenfriados y vapor sobrecalentado un mayor alejamiento a las menores composiciones. (Figuras 13, 14 y 15). El resultado de la aplicación de los algoritmos para calcular las entropías en sus diferentes estados físicos-técnicos, se compararon con los de Hougen y colaboradores [26].

Tabla 2 Parámetros estadísticos de los modelos

<i>Propiedad</i>	<i>Ecuación</i>	<i>Parámetro</i>		
		<i>Coefficiente de correlación ajustado por grados de libertad (%)</i>	<i>Error estándar de estimación</i>	<i>Estadígrafo Durbin-Watson</i>
$T_{AZ} = f(P)$	1	99,96	0,3874	2,7135
$x_{1AZ} = f(P)$	2	94,48	0,0042	2,4164 (P=0,3498)
	5	99,31	0,0076	2,7893
$x_1 = f(T)$	6	99,94	0,0044	2,0370 (P=0,1427)
	7	98,87	0,0107	2,3361
$y_1 = f(T)$	8	98,77	0,0076	1,4813
	9	99,71	0,0154	1,9451 (P=0,0561)
$x_1 = f(T, P)$	10	96,66	0,0609	1,8112 (P=0,0612)
	11	96,52	0,0660	1,9552 (P=0,1731)
$y_1 = f(T, P)$	12	99,51	0,0247	1,7142 (P=0,0587)
	13	96,43	0,0558	1,7818 (P=0,0903)
$qs = f(x_1)$	15	100,00	0	2,7989
	16	99,91	0,4363	2,1421 (P=0,1216)
$Cp_{1L} = f(T)$	17	99,90	0,0110	2,4054 (P=0,4574)
$Cp_{2L} = f(T)$	18	92,74	0,0039	2,0091 (P=0,1115)
$Cp_{sol} = f(x_1, T)$	19	96,83	0,1095	1,7815 (P=0,0806)
$\lambda_1 = f(P)$	20	99,94	1,4034	2,5732
$\lambda_2 = f(P)$	21	97,83	15,5591	2,7888

La confiabilidad de los algoritmos para cada estado fisico-técnico puede observarse en la tabla 4.

En las figura 16, 17, 18, 19 y 20, se puede apreciar el comportamiento de la entropía. En el caso de la mezcla húmeda se observa un alejamiento a composiciones superiores a 0,4.

Tabla 3 Confiabilidad de los modelos

Propiedad	Ecuación	Error relativo promedio (%)
$T_{AZ} = f(P)$	1	0,48
$x_{1AZ} = f(P)$	2	0,25
	5	0,46
$x_1 = f(T)$	6	0,75
	7	0,56
	Total	0,65
	8	0,60
$y_1 = f(T)$	9	1,93
	Total	0,95
	10	11,85
$x_1 = f(T, P)$	11	14,02
	12	11,74
	Total	12,51
$y_1 = f(T, P)$	13	12,98
	15	0,15
$qs = f(x_1)$	16	2,03
	Total	1,47
$Cp_{1L} = f(T)$	17	0,22
$Cp_{2L} = f(T)$	18	0,12
$Cp_{solL} = f(x_1, T)$	19	1,86
$\lambda_1 = f(P)$	20	1,03
$\lambda_2 = f(P)$	21	0,54
$Cp_{1G} = f(T)$	22	2,27
$Cp_{2G} = f(T)$	23	0,47

Tabla 4 Confiabilidad de los algoritmos de entalpía y entropía

Algoritmo	Error relativo promedio (%)	Algoritmo	Error relativo promedio (%)
h_{LSUB}	3,37	S_{LSUB}	1,46
h_{LS}	2,83	S_{LS}	3,04
h_{MH}	3,53	S_{MH}	5,49
h_{VS}	2,00	S_{VS}	0,65
h_{VSC}	2,17	S_{VSC}	1,71

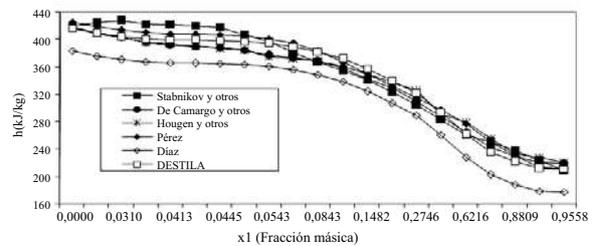


Figura 11 Entalpía de la mezcla como líquido saturado

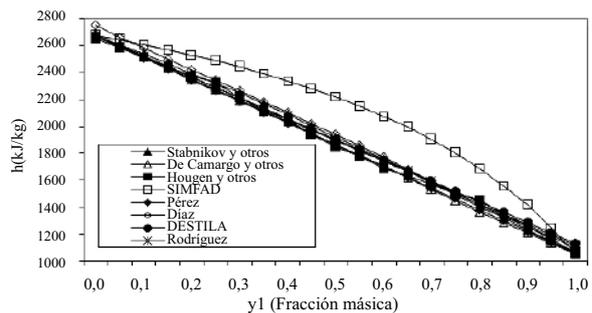


Figura 12 Entalpía de la mezcla como vapor saturado

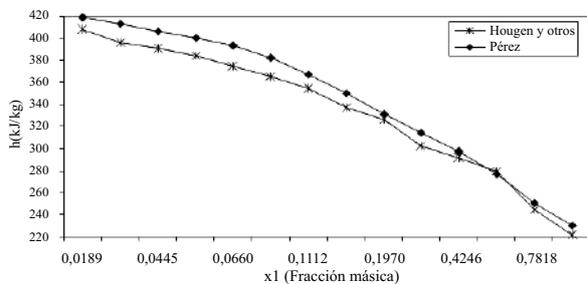


Figura 13 Entalpía de la mezcla como líquido subenfriado

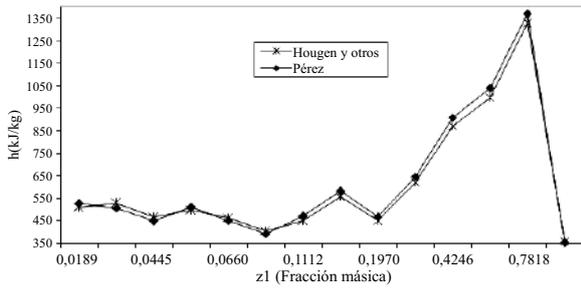


Figura 14 Entalpía de la mezcla como mezcla húmeda

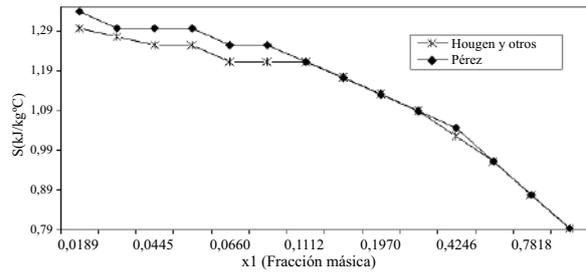


Figura 18 Entropía de la mezcla como líquido subenfriado

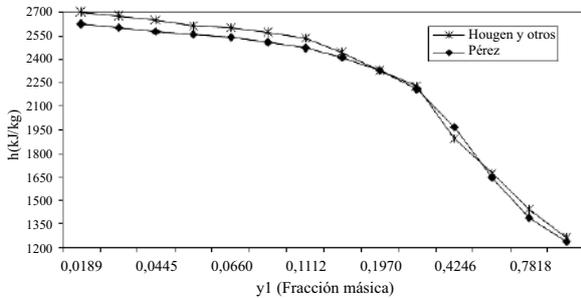


Figura 15 Entalpía de la mezcla como vapor sobrecalentado

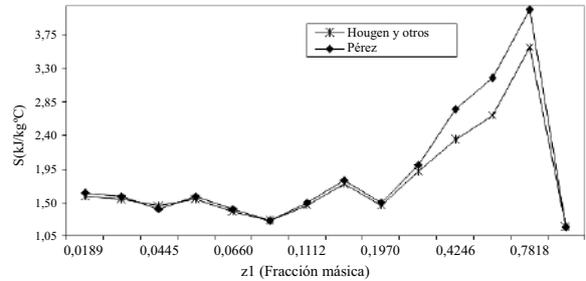


Figura 19 Entropía de la mezcla como mezcla húmeda

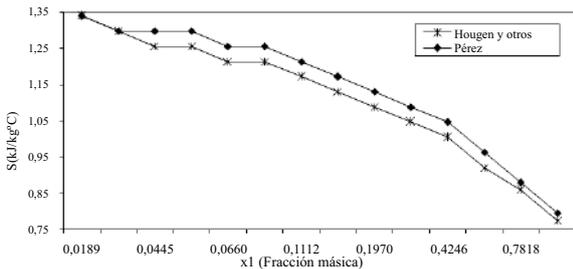


Figura 16 Entropía de la mezcla como líquido saturado

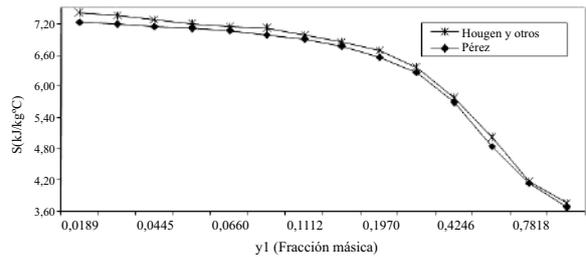


Figura 20 Entropía de la mezcla como vapor sobrecalentado

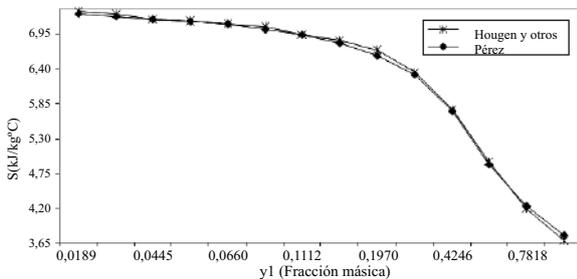


Figura 17 Entropía de la mezcla como vapor saturado

Conclusiones

Se obtuvieron modelos que permiten calcular propiedades termodinámicas de las mezclas etanol-agua como: entalpía, capacidad calorífica, calor integral de solución, calor latente, entropía y coeficiente de actividad.

El ajuste de los modelos estadísticos utilizando *Statgraphics Centurión XV* muestra una correlación estadísticamente significativa entre las variables dependientes e independientes

para un 95% de confiabilidad, con residuos aleatoriamente distribuidos.

Los modelos desarrollados son confiables ya que los errores en las estimaciones son menores al 5%, en su mayoría. Los valores de los parámetros estadísticos obtenidos para cada ecuación demuestran la bondad de los ajustes.

De forma preliminar, los modelos que presentan errores mayores del 5% pueden ser utilizados para predecir las propiedades, conociendo el error que se introduce en la determinación.

Nomenclatura

P	Presión del sistema (kPa).	X	Calidad de la mezcla (adim.).
T_{az}	Temperatura del punto azeotrópico ($^{\circ}\text{C}$).	$h_i(Tb)$	Entalpía de los componentes puros a la temperatura base (kJ/kg).
T_{ebi}	Temperatura de ebullición de los componentes puros ($^{\circ}\text{C}$).	$h_i(Tr)$	Entalpía de los componentes puros a la temperatura de referencia (kJ/kg).
T	Temperatura de la corriente ($^{\circ}\text{C}$).	$h_{sol}(Tb)$	Entalpía de la mezcla etanol-agua a la temperatura base (kJ/kg).
Tb	Temperatura base ($^{\circ}\text{C}$).	h_{LSUB}	Entalpía del líquido subenfriado (kJ/kg).
Tr	Temperatura de referencia ($^{\circ}\text{C}$).	h_{LS}	Entalpía del líquido saturado (kJ/kg).
q_s	Calor integral de solución (kJ/kg).	h_{MH}	Entalpía de la mezcla húmeda (kJ/kg).
x_{1az}	Composición del azeótropo (adim.).	h_{VS}	Entalpía del vapor saturado (kJ/kg).
x_l	Fracción másica del etanol en la fase líquida (adim.).	h_{VSC}	Entalpía del vapor sobrecalentado (kJ/kg).
y_l	Fracción másica del etanol en la fase vapor (adim.).	x_{Imol}	Fracción molar del etanol en la fase líquida (adim.).
Cp_{iL}	Capacidad calorífica de los componentes puros en fase líquida (kJ/kg. $^{\circ}\text{C}$).	γ_i	Coefficientes de actividad de cada componente (adim.)
Cp_{solL}	Capacidad calorífica de la mezcla etanol-agua en fase líquida (kJ/kg. $^{\circ}\text{C}$).	$S_i(Tb)$	Entropía de los componentes puros a la temperatura base (kJ/kg $^{\circ}\text{C}$).
Cp_{iG}	Capacidad calorífica de los componentes puros en fase gaseosa (kJ/kg. $^{\circ}\text{C}$).	$S_i(Tr)$	Entropía de los componentes puros a la temperatura de referencia (kJ/kg $^{\circ}\text{C}$).
Cp_{solG}	Capacidad calorífica de la mezcla etanol-agua en fase gaseosa (kJ/kg. $^{\circ}\text{C}$).	$S_{sol}(Tb)$	Entropía de la mezcla etanol-agua a la temperatura base (kJ/kg $^{\circ}\text{C}$).
λ_{vap_i}	Calor latente de vaporización de los componentes puros (kJ/kg).	S_{LSUB}	Entropía del líquido subenfriado (kJ/kg $^{\circ}\text{C}$).
Z_i	Fracción másica de la mezcla (adim.).	S_{LS}	Entropía del líquido saturado (kJ/kg $^{\circ}\text{C}$).
		S_{MH}	Entropía de la mezcla húmeda (kJ/kg $^{\circ}\text{C}$).
		S_{VS}	Entropía del vapor saturado (kJ/kg $^{\circ}\text{C}$).
		S_{VSC}	Entropía del vapor sobrecalentado (kJ/kg $^{\circ}\text{C}$).

Referencias

1. P. Le Goff, T. Cachot, R. Rivero. "Exergy analysis of distillation processes". *Chemical Engineering Technology*. Vol. 19. 1996. pp. 478-485.

2. R. Rivero. "Exergy simulation and optimization of adiabatic and diabatic binary distillation". *Energy*. Vol. 26. 2001. pp. 561-593.
3. J. A. Feliu. "Importancia de la termodinámica en la simulación de procesos". *Revista Ingeniería Química*. Vol. 38. 2006. pp. 111-117.
4. C. Black. "Importance of thermophysical data in process simulation". *International Journal of Thermophysics*. Vol. 7. 1986. pp. 987-1002.
5. J. E. Coon, M. G. Kusch, M. C. Rowland, J. R. Cunningham. *Simulation software and engineering expertise: a marriage of necessity*. Presented at the *AIChE Spring Meeting*. New Orleans. L.A. USA. March 10. 1998. pp. 1-10.
6. P. M. Mathias, H. C. Klotz. "Take a closer look at thermodynamic property models". *Chemical Engineering Progress*. Vol. 90. 1994. pp. 67-75.
7. E. C. Carlson. "Don't gamble with physical properties for simulations". *Chemical Engineering Progress*. Vol. 92. 1996. pp. 35-46.
8. M. Villena, R. Rudkowskyj, V. Labarquilla. *Destilación de alcohol. Eliminación de impurezas*. Folleto TOMSA DESTIL S.L. España. 1995. pp. 1-32.
9. A. Hikari, R. Kubo. «Behavior of various impurities in simple distillation of aqueous solutions of ethanol». *J. Chem. Eng.* Vol. 8. 1975. pp. 294-299.
10. J. O. Valderrama, R. Huerta, R. Alarcón. "Base de datos de propiedades de sustancias para procesos de destilación de vinos". *Revista Información Tecnológica*. Vol. 13. 2002. pp.155-166.
11. B. N. Stabnikov, I. M. Roiter, T. B. Prostok. *Alcohol etílico. Manual*. Editora Industria Alimentaria. Moscú. 1976. pp. 68-252.
12. KDB - Korea Thermophysical Properties Data Bank. Binary Vapor-Liquid Equilibrium Data. <http://infosys.korea.ac.kr/kdb/index.html>. Consultada el 15 de noviembre de 2007.
13. E. Kirschbaum. *Destilación y rectificación*. Editorial Aguilar S.A. Madrid. 1954. pp. 52-379.
14. B. E. Dodge. *Chemical Engineering Thermodynamic*. Edición Revolucionaria. Ciudad de la Habana. 1970. pp. 399-403.
15. J. Rodríguez, J. L. Díaz. *Evaluación de las entalpías específicas del sistema etanol-agua para balances de energía por un método computacional*. Trabajo de Diploma. Facultad de Ingeniería Química. ISPJAE. 1985.
16. E. Hala. *Vapour-liquid equilibria*. 2ª ed. Pergamon Express. Oxford. 1967. pp. 325-355.
17. A. Arce, A. Blanco, A. Correa, J. M. Correa, J. Tojo. "Predicción del equilibrio líquido-vapor: sistemas alcohol-agua". *Revista Afinidad*. Vol. XLV. 1988. pp. 81-87.
18. C. A. Camargo, A. H. Ushima, A. M. M. Ribeiro, M. E. P. Souza, N. F. Santos. *Conservação de energia na indústria do açúcar e do álcool. Manual de Recomendações*. Instituto de Pesquisas Tecnológicas. IPT. São Pablo. Brasil. 1990. pp. 764-765.
19. *Basic Data for Ethanol-Water Mixtures Mix*. <http://www.homedistiller.org>. Consultada el 20 de noviembre de 2007.
20. R. H. Perry, D. W. Green. *Manual del Ingeniero Químico*. Sexta Edición. McGraw-Hill. Mexico. 1999. Sección 2. pp. 160-326. Sección 13. pp. 11-15.
21. D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 84ª ed. Online version. CRC Press. Boca Ratón. Florida. 2003. pp. 2390-2391.
22. O. A. Hougen, K. M. Watson, R. A. Ragatz. *Principios de los procesos químicos*. Tomo 1: Balance de materia y energía. Editorial Pueblo y Educación. Ciudad de la Habana. 1985. pp. 338-342.
23. J. M. Smith, H.C. Van Ness. *Introduction to chemical engineering thermodynamic*. 6ª ed. Mc Graw-Hill. 2001. pp. 440-445.
24. C. S. Robinson, E. R. Gilliland. *Elements of fractional distillation*. McGraw-Hill Book Company. Chemical Engineering Series. 4ª ed. USA. 1950. pp. 118-192.
25. K. F. Pávlov. *Problemas y ejemplos para el curso de operaciones básicas y aparatos en tecnología química*. Editorial MIR. Moscú. 1981. pp. 570-576.
26. O. A. Hougen, K. M. Watson, R. A. Ragatz. *Principios de los procesos químicos*. Tomo 2: Termodinámica. Editorial Pueblo y Educación. Ciudad de la Habana. 1985. pp. 366-368. pp. 545-547.
27. R. Sabadí, C. De Armas, R. Hurtado, F. Nieto. *Manual de Usuario del sistema SIMFAD 1.4*. ICIDCA. 1990. pp. 177-182.
28. M. Ribas, R. Hurtado, N. Garrido, R. Sabadí. *Simulación de sistemas de destilación alcohólica DESTILA versión 5.0*. Manual de Usuario. ICIDCA. 2005. pp. 33-38.