

Cálculo y Predicción de Azeótropos Multicomponentes con Modelos de Coeficientes de Actividad

Beatriz A. Mandagarán y Enrique A. Campanella*

INTEC (CONICET-UNL), Güemes 3450, S3000GLN Santa Fe-Argentina
(e-mail: tquique@santafe-conicet.gov.ar)

*autor a quien debe ser dirigida la correspondencia

Resumen

Se estudia la capacidad predictiva de azeótropos multicomponentes con modelos de coeficiente de actividad. Para los azeótropos homogéneos se utilizan Wilson y UNIFAC y para los azeótropos heterogéneos se utilizan UNIQUAC y UNIFAC. Los cálculos se realizan con el software comercial DISTIL y HYSYS con los parámetros binarios de la base de DISTIL ó en su defecto estimados a partir de información experimental de los binarios. Los resultados del trabajo indican que la capacidad predictiva de los modelos disminuye al aumentar el número de componentes de la mezcla. La predicción es buena para azeótropos ternarios y regular para azeótropos de 4 y 5 componentes, tanto para Wilson como para UNIQUAC. Las predicciones con UNIFAC son comparables a los cálculos con los otros modelos pero introducen inmiscibilidad de fases en algunos sistemas homogéneos.

Palabras claves: azeótropos, coeficiente actividad, destilación azeotrópica, mezclas multicomponentes

Calculation and Prediction of Multicomponent Azeotropes with Activity Coefficient Models

Abstract

This paper studies the multicomponent azeotropic capacity prediction of activity coefficient models. Wilson and UNIFAC models are used for homogeneous azeotropes while UNIQUAC and UNIFAC models are used for heterogeneous azeotropes. Calculations were done with the commercial software DISTIL and HYSYS using the DISTIL Data Base for the binary parameters. In the case that binary parameters were not available they were estimated from binary experimental data. The prediction capability of the models decreases as the number of components in the mixtures increases. Prediction from Wilson and UNIQUAC are good for ternaries and poor for 4 and 5 component mixtures. Prediction using UNIFAC is as good as those from Wilson and UNIQUAC. However, calculations with UNIFAC produce occasionally two liquid phases in homogeneous systems.

Keywords: azeotropes, activity coefficient, azeotropic distillation, multicomponent mixtures

INTRODUCCIÓN

Dentro de los procesos de destilación, la destilación azeotrópica homogénea y heterogénea ha sido objeto de un importante estudio y es de gran interés industrial. Como resultado de las investigaciones han surgido nuevos esquemas de separación y la posibilidad de analizar todo un conjunto de comportamientos como son la multiplicidad de estados estacionarios, el rol del reflujo y los límites en la factibilidad de las separaciones (Fien y Liu, 1994; Widagdo y Seider, 1996; Gmehling y Möllmann, 1998; Bekiaris y Morari, 1996; Thong et al., 2003). Recientemente Pöpken y Gmehling (2004), han discutido un método simple de determinación de regiones de destilación y, Ji y Liu (2007) la posibilidad de cruzar los límites entre las regiones de destilación.

La presencia o ausencia de los azeótropos y sus características juegan un rol determinante en la destilación azeotrópica. Por esta razón se han realizado numerosos esfuerzos para medirlos en forma experimental (Gmehling et al., 1994) y para calcularlos numéricamente modelando el equilibrio líquido-vapor (Harding et al., 1997). Los datos experimentales de azeótropos de mezclas multicomponentes son muy escasos debido a la dificultad en medirlos, de allí que se trata de predecirlos a partir de información previa (Eduljee y Tiwari, 1976; Kudryavtseva y Toome, 1984; Vahdat y Sather, 1985). Una forma de predecirlos es extrapolando información experimental con un modelo termodinámico. Usualmente, los parámetros de estos modelos se obtienen a partir de los datos binarios de equilibrio líquido-vapor. También es posible estimarlos a partir de los datos experimentales de los azeótropos binarios y de los coeficientes de actividad a dilución infinita. Estas alternativas han sido analizadas por Mandagarán y Campanella (1999a; 1999b) utilizando los modelos de coeficiente de actividad de Van Laar y de Wilson y posteriormente con UNIFAC, NRTL y UNIQUAC. Más recientemente diversos autores han discutido técnicas numéricas para encontrar todos los azeótropos presentes en una mezcla multicomponente ya sea si los azeótropos son homogéneos (Maier et al., 1999; Salomone y Espinosa, 2001; Aslam y Sunol, 2004), heterogéneos (Wasylkiewicz et al., 1999), reactivos (Harding y Floudas, 2000), o de cualquier tipo (Qi y Sundmacher, 2005). Aslam y Sunol (2006) presentan una interesante discusión de la sensitividad de los azeótropos a las condiciones del sistema y los parámetros de los modelos de coeficiente de actividad.

En este trabajo se comparan la estimación de los azeótropos ternarios y cuaternarios con los datos experimentales tanto para sistemas homogéneos como heterogéneos con la idea de utilizar el conocimiento generado en sistemas más complejos.

METODOLOGÍA DE CÁLCULO

Una fase líquida y una fase vapor están en equilibrio cuando las fugacidades de cada componente de la mezcla son iguales en ambas fases. La expresión exacta para representar el equilibrio entre una fase vapor y una fase líquida es:

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i P_i^0 \phi_i \exp \int_{P_i^0}^P \frac{\bar{v}_i}{RT} dP \quad (1)$$

donde ϕ_i, P_i^0, \bar{v}_i y γ_i son, respectivamente, el coeficiente de fugacidad, la presión de vapor, el volumen molar parcial y el coeficiente de actividad para el componente i , y_i y x_i son las fracciones molares de i en las fases vapor y líquido, P y T la presión y temperatura del sistema y R la constante general de los gases. El factor exponencial de la ecuación 1 es el factor de Poynting y rara vez es mayor en un 1 % del valor unitario para sistemas a presión atmosférica, motivo por el cual no se incluye en los cálculos la corrección de la presión. En este trabajo los coeficientes de fugacidad de la fase vapor se calcularon usando la ecuación de estado de gas ideal. La excepción fueron los sistemas que contienen ácidos carboxílicos, en estos casos se considera la presencia de dímero en la fase gaseosa. Para los coeficientes de actividad se emplearon los modelos de UNIFAC, Wilson y UNIQUAC (Prausnitz et al., 1999). Se partió del conocimiento previo de que Wilson es el mejor modelo

para sistemas homogéneos y UNIQUAC para sistemas heterogéneos (Mandagarán y Campanella, 1999b).

La condición de azeotropía requiere que la composición del vapor debe ser 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. Los cálculos de azeótropos incluyeron en algunos casos cálculos de líneas de residuo / líneas de destilación (Mandagarán y Campanella, 2006).

Los cálculos se realizaron con el software comercial DISTIL y HYSYS. Ambos programas detectan la presencia de más de una fase líquida y por lo tanto en los resultados presentados se indica la inmiscibilidad de fases. Se utilizaron los parámetros binarios de la base de DISTIL y en su defecto se estimaron de la siguiente forma según las características del sistema:

- i) sistema binario homogéneo: si tiene azeótropo y se disponía del valor experimental, a partir de ese dato, caso contrario a partir de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor y si no los hubiera, los parámetros se estimaron con UNIFAC;
- ii) sistema binario heterogéneo: a partir de datos experimentales de equilibrio líquido-líquido si se disponía de la información, caso contrario los parámetros se estimaron con UNIFAC.

La misma metodología detallada en *i* e *ii* se utilizó cuando los azeótropos binarios estimados con los parámetros de la base estaban fuera del rango experimental. Las funciones objetivo para la estimación de los parámetros fueron: coeficientes de actividad para datos azeotrópicos homogéneos y de equilibrio líquido-vapor; factor de separación para datos de equilibrio líquido-líquido. El método de optimización es local pero con diferentes condiciones iniciales garantiza la unicidad de los parámetros. Los parámetros se presentan como material suplementario.

BASE DE DATOS

Las Tablas 1 y 2 presentan los sistemas ternarios homogéneos y heterogéneos estudiados. Cada sistema está numerado de forma tal que en las tablas y figuras posteriores se hace referencia a ellos con esa numeración. En las tablas se incluye la información experimental disponible del azeótropo ternario y sus binarios tanto para la temperatura (T) como para la fracción molar (y_i). Cuando hay más de un dato para cada sistema, se indican los rangos de T e y_i . En otra columna aparece la referencia de los datos y por último la clasificación topológica del sistema según Serafimov (1970). La clasificación es importante para ver si se preserva con los errores. Aún con errores pequeños un cambio de clasificación topológica significaría un grave error en el diseño.

Las Tablas 3 y 4 muestran los sistemas cuaternarios homogéneos y heterogéneos analizados. Como en las Tablas 1 y 2, los sistemas están numerados y se indican los valores o el rango experimental de T e y_i para el azeótropo cuaternario, los ternarios y los binarios que lo forman y la referencia experimental.

Los sistemas ternarios pretenden representar una muestra de los numerosos sistemas medidos, en particular de los ternarios integrantes de los sistemas cuaternarios estudiados. La mayoría presentan azeótropos de mínima temperatura, otros son "saddle", uno de los sistemas, el T11, presenta inconsistencia de acuerdo con el principio de conservación topológica para sistemas ternarios (Doherty y Malone, 2001) y por eso aparece el signo de interrogación en la tabla.

Los sistemas cuaternarios estudiados son un alto porcentaje de los sistemas medidos que presentan azeótropos registrados en Gmehling et al. (1994).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de los cálculos se presentan en las figuras 1 a 5. Las figuras tienen la misma escala para facilitar la comprensión de los resultados. La figura 1 muestra la diferencia entre temperatura y composición azeotrópica calculada y experimental para los azeótropos ternarios homogéneos. Los

Tabla 1: Datos experimentales de azeótropos ternarios homogéneos y sus binarios a $P=101.33$ kPa. Si no se indica el tipo het. (heterogéneo), el azeótropo es homogéneo. La referencia corresponde a páginas de Gmehling et al. (1994). La clasificación es según Serafimov (1970).

Nº	Sistemas homogéneos	Rango T (ºC) (tipo)	Rango $y_1 (y_2)$	Refer.	Clasif.
T1	2 Metil 2 Buteno(1)-Bromoetano(2)-Metanol(3) (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	32.00	.4870, .3420	1613	3.1-2
		35.00-35.40	.4890-.5191	298	
		33.10	.7800-.7840	134	
		34.90-35.50	.8390-.8600	118	
T2	2 Propanona(1)-Metanol(2)-Hexano(3) (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	47.00	.3274, .2814	1621	3.1-2
		55.10-55.95	.7500-.8160	121	
		49.60-49.80	.6250-.6480	500	
		49.40-50.60	.4910-.5210	141	
T3	Metilacetato(1)-Metanol(2)-Hexano(3) (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	47.40	.3180, .3050	1622	3.1-2
		53.48-54.15	.6480-.6800	122	
		51.70-51.80	.6420-.6690	516	
		49.40-50.60	.4910-.5210	141	
T4	Metilacetato(1)-Metanol(2)-Ciclohexano(3) (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	50.80	.4073, .3449	1622	3.1-2
		53.48-54.15	.6480-.6800	122	
		55.50	.8000	515	
		54.20-54.70	.5950-.6060	140	
T5	2 Propanona(1)-Metanol(2)-Ciclohexano(3) (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	51.20	.4380, .2820	1621	3.1-2
		55.10-55.95	.7500-.8160	121	
		53.00-53.70	.7463-.7550	499	
		54.20-54.70	.5950-.6060	140	
T6	Metilacetato(1)-Cloroformo(2)-Metanol(3) (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	56.42	.2500, .2920	1602	3.1-4
		64.36-65.10	.3125-.3600	58	
		53.48-54.15	.6480-.6800	122	
		53.33-54.00	.6450-.6631	54	
T7	Cloroformo(1)-Hexano(2)-Etanol(3) (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	57.50	.4400, .3580	1604	3.1-2
		60.30-60.40	.7800-.8000	64	
		59.30-59.53	.8350-.8490	56	
		58.50-58.70	.6590-.6680	374	
T8	2 Propanona(1)-Cloroformo(2)-Metanol(3) (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	57.67-57.87	.3160-.3180, .2380-.2410	1602	3.1-4
		63.33-64.75	.3155-.3670	58	
		55.10-55.95	.7500-.8160	121	
		53.33-54.00	.6450-.6631	54	
T9	2 Propanona(1)-Cloroformo(2)-Hexano(3) (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	60.60-60.80	.0650-.0800, .6000-.6070	1605	3.1-4
		63.33-64.75	.3155-.3670	58	
		49.60-49.80	.6250-.6480	500	
		60.30-60.40	.7800-.8000	64	
T10	Benceno(1)-Ciclohexano(2)-2 Propanol(3) (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	69.00-69.15	.1420-.1820, .4520-.4740	1680	3.1-2
		76.85-77.70	.5020-.5684	1083	
		71.48-72.00	.5850-.6160	616	
		68.80-69.60	.5920-.6300	618	
T11	Etanol(1)-Acetonitrilo(2)-Agua(3), $P=101.98$ kPa (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	73.00	.5206, .4518	1633	?
		72.60-72.80	.5213-.5470	231	
		78.00-78.30	.8900-.9050	381	
		76.00-76.80	.6810-.7260	243	
T12	Benceno(1)-Ciclohexano(2)-1 Propanol(3) (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	73.70-73.81	.2850-.3050, .4990-.5200	1675	3.1-2
		76.85-77.70	.5020-.5684	1083	
		76.00-77.12	.7432-.7990	602	
		74.26-75.00	.7430-.7590	603	
T13	Benceno(1)-Ciclohexano(2)-2 Metil 2 Butanol(3) (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	76.90-77.87	.4700-.4891, .4800-.4870	1706	3.1-2
		76.85-77.70	.5020-.5684	1083	
		79.20	.8500	993	
		78.80-79.40	.8550-.8900	994	
T14	2 Propanol(1)-Agua(2)-Nitrometano(3) (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	78.00	.5462, .1763	1610	3.1-2
		79.70-80.72	.6645-.7041	624	
		79.30-79.40	.6933-.7211	101	
		83.60-83.75 (het.)	.5113-.5160	109	
T15	1 Propanol(1)-Agua(2)-Nitrometano(3) (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	82.30	.1900, .4169	1610	3.1-2
		87.55-88.10	.4180-.4350	610	
		89.30	.5289-.5638	101	
		83.60-83.75 (het.)	.5113-.5160	109	
T16	Piridina(1)-1 Butanol(2)-n Octano(3) (1)-(2) (1)-(3) a $P=96.02$ kPa (2)-(3)	110.12	.3400,.2300	1691	3.1-4
		118.7-118.85	.2760-.2950	797	
		107.80	.6660	886	
		108.45-109.50	.5235-.5540	809	

Tabla 2: Datos experimentales de azeótropos ternarios heterogéneos y sus binarios a P=101.33 kPa. Si no se indica el tipo het. (heterogéneo), el azeótropo es homogéneo. La referencia corresponde a páginas de Gmehling et al. (1994). La clasificación es según Serafimov (1970).

Nº	Sistemas heterogéneos	Rango T (°C) (tipo)	Rango y ₁ (y ₂)	Refer.	Clasif.
T17	2 Propanona(1)-Cloroformo(2)-Agua(3) (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	60.40 (het.) 64.09-64.70 - 56.10-56.20 (het.)	.4643-.4841, .3297-.3533 .3300-.3670 - .8397-.8548	1605 57 - 66	2.1-3a
T18	2 Isopropoxipropano(1)-2 Propanol(2)-Agua(3) (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	61.60-61.90 (het.) 66.10-66.20 62.20-63.00 (het.) 79.70-80.72	.6926-.7310, .0610-.0977 .7820-.8000 .7800-.7900 .6645-.7041	1681 619 1219 624	3.1-2
T19	Ciclohexano(1)-2 Propanol(2)-Agua(3) (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	64.30 (het.) 68.80-69.60 69.40 (het.) 79.70-80.72	.5484-.5660, .1920-.2220 .5920-.6300 .7010 .6645-.7041	1680 618 1179 624	3.1-2
T20	Etanol(1)-Isooctano(2)-Agua(3) (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	68.15-68.17 (het.) <72.40 78.00-78.20 78.80 (het.)	.4180, .3540 <.7366 .8900-.9050 .5580	1657 379 381 1474	3.1-2
T21	Etanol(1)-Ciclohexano(2)-Agua(3) (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	62.10-62.60 (het.) 64.70-64.85 78.00-78.20 69.40 (het.)	.2222-.3121, .5220-.5638 .4300-.4600 .8900-.9050 .7010	1655 372 381 1179	3.1-2
T23	Ciclohexano(1)-1 Propanol(2)-Agua(3) (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	65.90-66.55 (het.) 74.26-75.00 69.40 (het.) 87.55-88.10	.6028-.6130, .1036-.1200 .7430-.7590 .7010 .4180-.4350	1676 603 1179 610	3.1-2
T24	Cloroformo(1)-Etanol(2)-Agua(3) (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	51.80-55.45 (het.) 59.30-59.53 56.10-56.20 (het.) 78.00-78.20	.7338-.7940, .0770-.1070 .8366-.8490 .8397-.8548 .8900-.9050	1604 56 66 381	3.1-2
T25	Hexano(1)-Etanol(2)-Agua(3) (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	56.00-56.04 (het.) 58.50-58.70 61.60-62.30 (het.) 78.00-78.20	.6221-.6410, .1683-.2150 .6590-.6680 .7790-.7890 .8900-.9050	1655 374 1227 381	3.1-2
T26	Benceno(1)-1 Propanol(2)-Agua(3) (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	67.67-68.50 (het.) 76.80-77.12 69.20-69.40 (het.) 87.55-88.10	.6272-.6410, .0870-.0907 .7760-.7990 .7000-.7050 .4180-.4350	1676 602 1095 610	3.1-2
T27	Benceno(1)-2 Propanol(2)-Agua(3) (1)-(2) (1)-(3) (2)-(3)	66.15-66.55 (het.) 71.48-72.00 69.20-69.40 (het.) 79.70-80.72	.5550-.5650, .1861-.1960 .5850-.6160 .7000-.7050 .6645-.7041	1680 616 1095 624	3.1-2

resultados son para dos modelos: Wilson con datos experimentales binarios y UNIFAC. Se puede observar que el azeótropo ternario de la mezcla benceno-ciclohexano-2 propanol (T10) no es predicho por ninguno de los dos modelos. Para el sistema T11 (etanol-acetonitrilo-agua) los errores con ambos modelos son muy grandes, además Wilson predice un sistema 3.1-2 en la clasificación de Serafimov (1970) mientras que para UNIFAC el sistema es 3.1-4. No hay gran diferencia en la capacidad predictiva entre los modelos, ambos exhiben errores grandes para los sistemas T14 y T15. Es necesario puntualizar que UNIFAC introduce inmiscibilidad de fase en ocho de los sistemas y por lo tanto varios azeótropos binarios predichos son heterogéneos al igual que el ternario marcado con asterisco en la figura 1.

La figura 2 presenta la diferencia entre temperatura y composición azeotrópica calculada y experimental para los azeótropos ternarios heterogéneos. El valor experimental se obtuvo del promedio previa eliminación de los valores menos probables. Los resultados son para dos modelos: UNIQUAC con datos experimentales binarios y UNIFAC. Los cálculos con los dos modelos son similares y los errores mucho menores que en el caso de los sistemas de azeótropos homogéneos.

Tabla 3: Datos experimentales de azeótropos cuaternarios homogéneos, sus ternarios y binarios a P=101.33 kPa. Si no se indica el tipo, el azeótropo es homogéneo. La referencia corresponde a páginas de Gmehling et al. (1994).

Nº	Sistemas homogéneos	Rango T (°C) (tipo)	Rango $y_1 (y_2, y_3)$	Refer.
C1	2 Propanona(1)-Cloroformo(2)-Metanol(3)-Benceno(4)	57.90	.1820, .1200, .5000	1720
	(1)-(2)-(3)	57.67-57.87	.3160-.3180, .2380-.2410	1602
	(1)-(2)-(4)	-	-	1604
	(1)-(3)-(4)	-	-	1620
	(2)-(3)-(4)	57.65-60.90	-	1603
	(1)-(2)	63.33-64.75	.3155-.3670	57
	(1)-(3)	55.10-55.95	.7500-.8160	121
	(1)-(4)	-	-	498
	(2)-(3)	53.33-54.00	.6450-.6631	54
	(2)-(4)	-	-	63
	(3)-(4)	56.80-58.41	.6000-.6270	137
C2	Piridina(1)-Ac.acético(2)-Etilbenceno(3)-n Nonano(4)	127.90-128.90	.3131-.3410, .2310-.2730, .1220-.1555	1724
	(1)-(2)-(3)	129.08	.2843, .2006	1639
	(1)-(2)-(4)	128.00	.3360, .3120	1639
	(1)-(3)-(4)	-	-	1703
	(2)-(3)-(4)	-	-	1641
	(1)-(2)	138.00-140.00	.4000-.4220	280
	(1)-(3)	-	-	886
	(1)-(4)	115.00-115.10	.9350-.9359	887
	(2)-(3)	114.65	.7744	289
	(2)-(4)	112.90	.8250-.8262	290
	(3)-(4)	-	-	1419
C3	2 Propanona(1)-Cloroformo(2)-Hexano(3)-Etanol(4) ¹	55.00	.0650-.0730, .3680-.3060, .4250-.4110	1720
	(1)-(2)-(3)	60.60-60.80	.0650-.0800, .6000-.6070	1605
	(1)-(2)-(4)	63.20	.3500, .4600	1603
	(1)-(3)-(4)	-	-	-
	(2)-(3)-(4)	57.50	.4400, .3580	1604
	(1)-(2)	63.33-64.75	.3155-.3670	57
	(1)-(3)	49.60-49.80	.6250-.6480	500
	(1)-(4)	-	-	356
	(2)-(3)	60.30-60.40	.7800-.8000	64
	(2)-(4)	59.30-59.53	.8350-.8490	56
	1. P= 94.1 kPa	58.50-58.70	.6590-.6680	374
C4	2 Propanona(1)-Metilacetato(2)-Metanol(3)-Hexano(4) ²	48.60	.1200, .2170, .2980	1723
	(1)-(2)-(3)	53.90	-	1620
	(1)-(2)-(4)	49.40	.6040, .0520	1668
	(1)-(3)-(4)	47.40	.3274, .2814	1621
	(2)-(3)-(4)	47.70	.3072, .3402	1622
	(1)-(2)	55.61-56.10	.5440-.6470	490
	(1)-(3)	55.10-55.95	.7500-.8160	121
	(1)-(4)	49.60-49.80	.6250-.6480	500
	(2)-(3)	53.48-54.15	.6480-.6800	122
	(2)-(4)	51.70-51.80	.6420-.6690	516
	2. P= 106.4 kPa	49.40-50.60	.4910-.5210	141
C5	Etilacetato (1)-Etanol (2)-2 Butanona(3)-Ciclohexano(4) ³	61.40	.0930, .3560, .0001	1726
	(1)-(2)-(3)	-	-	1650
	(1)-(2)-(4)	64.85	.0820, .4160	1651
	(1)-(3)-(4) a P=106.4 kPa	73.00	.2570, .2450	1686
	(2)-(3)-(4) a P=102.0 kPa	65.00	.4185, .0536	1650
	(1)-(2)	70.90-72.14	.5190-.5750	361
	(1)-(3)	76.40-77.05	.7885-.8600	710
	(1)-(4)	71.60	.5490	727
	(2)-(3)	73.80-75.70	.4500-.5150	361
	(2)-(4)	64.70-64.85	.4300-.4600	372
	3. P= 90.2 kPa	71.00-71.80	.4730-.5000	715
C6	Piridina(1)-1 Butanol (2)-Etilbenceno(3)-1,4 Dimetilbenceno(4)	117.92	.4200, .4350, .0700	1729
	(1)-(2)-(3)	118.03	.5000, .3400	1691
	(1)-(2)-(4)	118.00	.5200, .3000	1691
	(1)-(3)-(4)	-	-	-
	(2)-(3)-(4)	-	-	-
	(1)-(2)	118.70-118.85	.2760-.2950	797
	(1)-(3)	-	-	886
	(1)-(4)	-	-	886
	(2)-(3)	115.05-115.85	.7285-.7527	808
	(2)-(4)	115.70-116.00	.7527-.7650	808
	(3)-(4)	-	-	1417

Tabla 4: Datos experimentales de azeótropos cuaternarios heterogéneos, sus ternarios y binarios a P=101.33 kPa. Si no se indica el tipo het. (heterogéneo), el azeótropo es homogéneo. La referencia corresponde a páginas de Gmehling et al. (1994).

Nº	Sistemas heterogéneos	Rango T (ºC) (tipo)	Rango $y_1 (y_2, y_3)$	Refer.
C7	Agua(1)-Nitrometano(2)-Tetracloroeteno(3)-n Octano(4)	76.60 (het.)	.3620-.3630, .3600-.3590, .1310-.1370	1721
	(1)-(2)-(3) a P=99.3 kPa	77.84 (het.)	-	1609
	(1)-(2)-(4) a P=99.3 kPa	77.35 (het.)	.3840, .4050	1610
	(1)-(3)-(4)	-	-	-
	(2)-(3)-(4)	-	-	-
	(1)-(2)	83.60-83.75 (het.)	.5113-.5160	109
	(1)-(3)	88.50 (het.)	.6566	179
	(1)-(4)	89.60 (het.)	.6840	1473
	(2)-(3)	-	-	98
	(2)-(4)	92.00	.6785	108
C8	(3)-(4)	<120.50	<.8879	179
	Etanol(1)-2 Butanona(2)-Ciclohexano(3)-Agua(4)	61.90-62.30 (het.)	.2210-.2530, .0900-.1460, .4490-.4920	1726
	(1)-(2)-(3) a P=102.0 kPa	65.00	.4182, .0536	1650
	(1)-(2)-(4)	73.30	.1260, .5800	1651
	(1)-(3)-(4)	62.10-62.60 (het.)	.2222-.3121, .5220-.5638	1655
	(2)-(3)-(4)	64.00 (het.)	.3250, .4480	1688
	(1)-(2)	73.80-75.70	.4500-.5150	361
	(1)-(3)	64.70-64.85	.4300-.4600	372
	(1)-(4)	78.00-78.20	.8900-.9050	381
	(2)-(3)	71.00-71.80	.4730-.5000	715
C9	(2)-(4)	73.30-74.70	.6310-.6691	718
	(3)-(4)	69.40 (het.)	.7010	1179
	Etanol(1)-Benceno(2)-Ciclohexano(3)-Agua(4)	- (het.)	.2237-.2545, .1572-.1630, .3800-.3899	1726
	(1)-(2)-(3)	64.70-65.10	.4200-.4300, .0700-.1580	1653
	(1)-(2)-(4)	64.85-64.86 (het.)	.2281, .5387	1654
	(1)-(3)-(4)	62.10-62.60 (het.)	.2222-.3121, .5220-.5638	1655
	(2)-(3)-(4)	67.05 (het.)	.3780, .3650	1709
	(1)-(2)	67.70-68.30	.4300-.4640	370
	(1)-(3)	64.70-64.85	.4300-.4600	372
	(1)-(4)	78.00-78.20	.8900-.9050	381
C10	(2)-(3)	77.00-77.70	.5020-.5684	1083
	(2)-(4)	69.20-69.40 (het.)	.7000-.7050	1095
	(3)-(4)	69.40 (het.)	.7010	1179
	Etanol(1)-Benceno(2)-n Heptano(3)-Agua(4)	- (het.)	.2377, .4678, .0701	1726
	(1)-(2)-(3)	-	-	1654
	(1)-(2)-(4)	64.85-64.86 (het.)	.2281, .5387	1654
	(1)-(3)-(4)	68.00 (het.)	.3035, .3340	1656
	(2)-(3)-(4)	-	-	-
	(1)-(2)	67.70-68.30	.4300-.4640	370
	(1)-(3)	70.90-72.00	.6180-.6763	377
C11	(1)-(4)	78.00-78.20	.8900-.9050	381
	(2)-(3)	-	-	1089
	(2)-(4)	69.20-69.40 (het.)	.7000-.7050	1095
	(3)-(4)	79.20-80.50 (het.)	.5250-.5490	1387
	Etanol(1)-Benceno(2)-Isooctano(3)-Agua(4)	64.30 (het.)	.2305-.2370, .4723-.4690, .0741-.0870	1727
	(1)-(2)-(3)	-	-	-
	(1)-(2)-(4)	64.85-64.86 (het.)	.2281, .5387	1654
	(1)-(3)-(4)	68.15-68.17 (het.)	.4180, .3540	1657
	(2)-(3)-(4)	-	-	-
	(1)-(2)	67.70-68.30	.4300-.4640	370
	(1)-(3)	<72.40	<.7366	379
	(1)-(4)	78.00-78.20	.8900-.9050	381
	(2)-(3)	80.10	.9840-.9850	1092
	(2)-(4)	69.20-69.40 (het.)	.7000-.7050	1095
	(3)-(4)	78.80 (het.)	.5580	1474

En ninguno de los casos estudiados cambia con el cálculo la clasificación de Serafimov del dato experimental de la Tabla 2.

La figura 3 presenta los cálculos para los azeótropos cuaternarios homogéneos. Los resultados son evidentes de la gráfica. UNIFAC sólo calcula azeótropo en un sistema y Wilson en tres sistemas. La figura 4 muestra los resultados para los sistemas ternarios integrantes de los cuaternarios. Los

resultados son similares a los de la figura 1. Por lo tanto se puede sugerir que al aumentar el número de componentes la calidad de la predicción de azeótropos se deteriora.

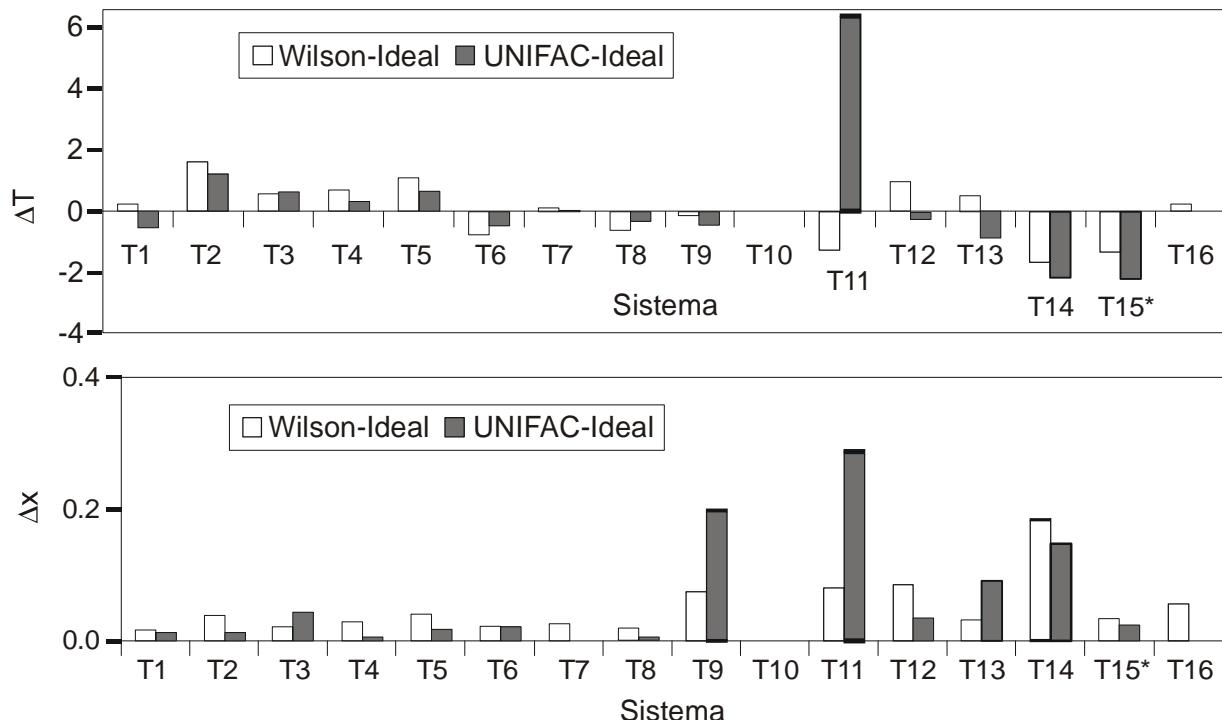


Fig. 1: Diferencia entre cálculo y experimento para la temperatura y la composición de azeótropos ternarios homogéneos. $\Delta T = T^{\text{cal}} - T^{\text{exp}}$; $\Delta x = [(x_1^{\text{cal}} - x_1^{\text{exp}})^2 + (x_2^{\text{cal}} - x_2^{\text{exp}})^2]^{1/2}$.

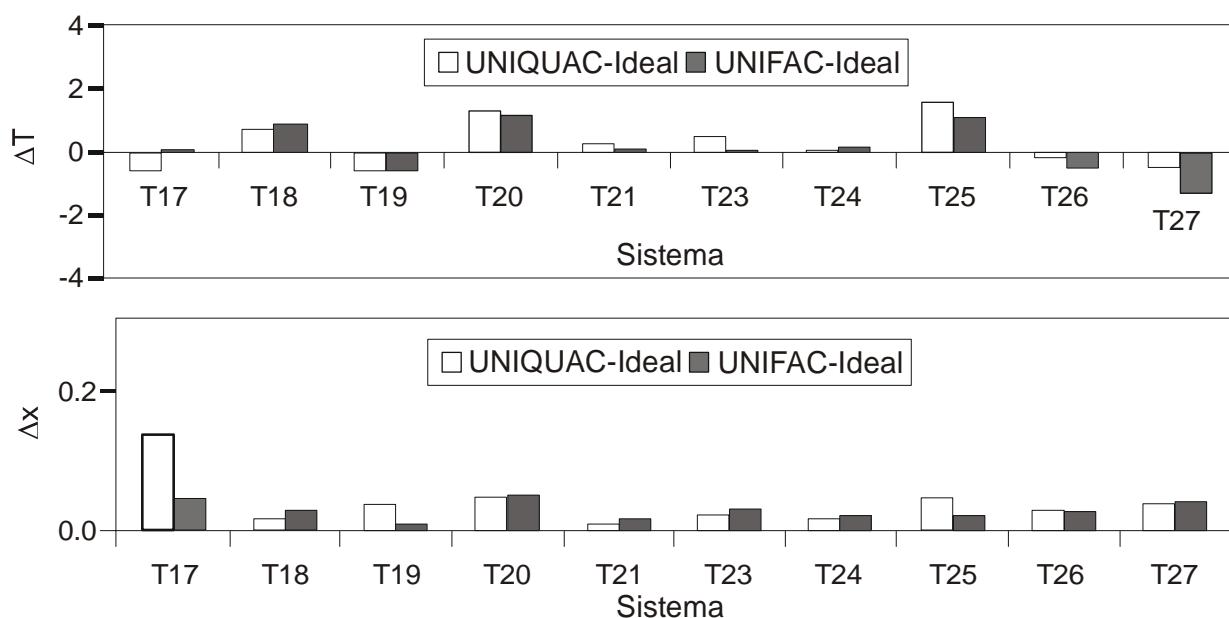


Fig. 2: Diferencia entre cálculo y experimento para la temperatura y la composición de azeótropos ternarios heterogéneos. $\Delta T = T^{\text{cal}} - T^{\text{exp}}$; $\Delta x = [(x_1^{\text{cal}} - x_1^{\text{exp}})^2 + (x_2^{\text{cal}} - x_2^{\text{exp}})^2]^{1/2}$.

En el caso de los azeótropos cuaternarios heterogéneos de la Tabla 4 el deterioro de la capacidad predictiva es aún mayor. Ambos modelos, UNIQUAC y UNIFAC, no predicen azeótropos cuaternarios.

La figura 5 muestra los cálculos para los azeótropos ternarios integrantes de los cuaternarios y la predicción es comparable a la presentada en las figuras 1 y 2. Nuevamente la calidad de la predicción empeora con el número de componentes.

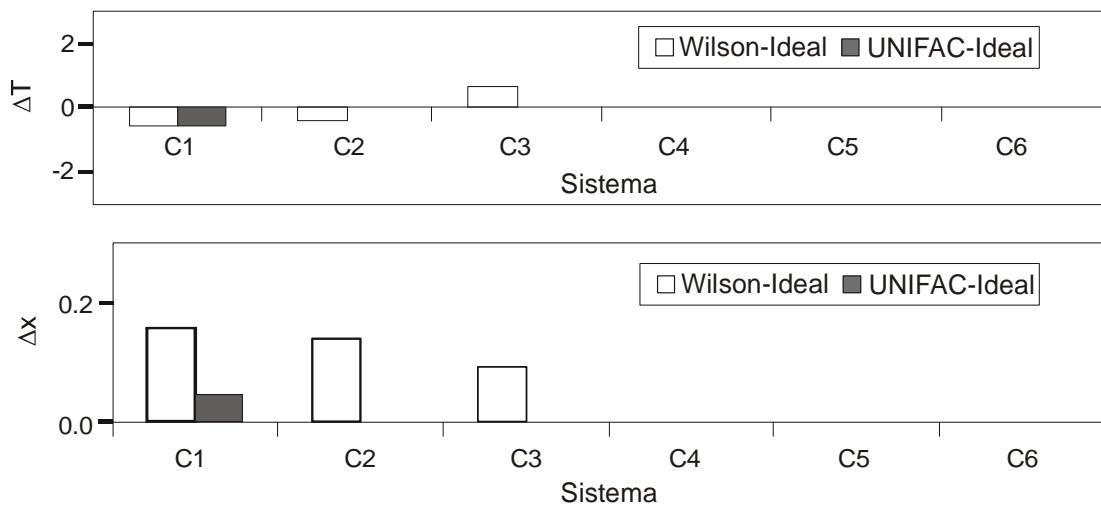


Fig. 3: Diferencia entre cálculo y experimento para la temperatura y la composición de azeótropos cuaternarios homogéneos. $\Delta T = T^{\text{cal}} - T^{\text{exp}}$; $\Delta x = [(x_1^{\text{cal}} - x_1^{\text{exp}})^2 + (x_2^{\text{cal}} - x_2^{\text{exp}})^2 + (x_3^{\text{cal}} - x_3^{\text{exp}})^2]^{1/2}$.

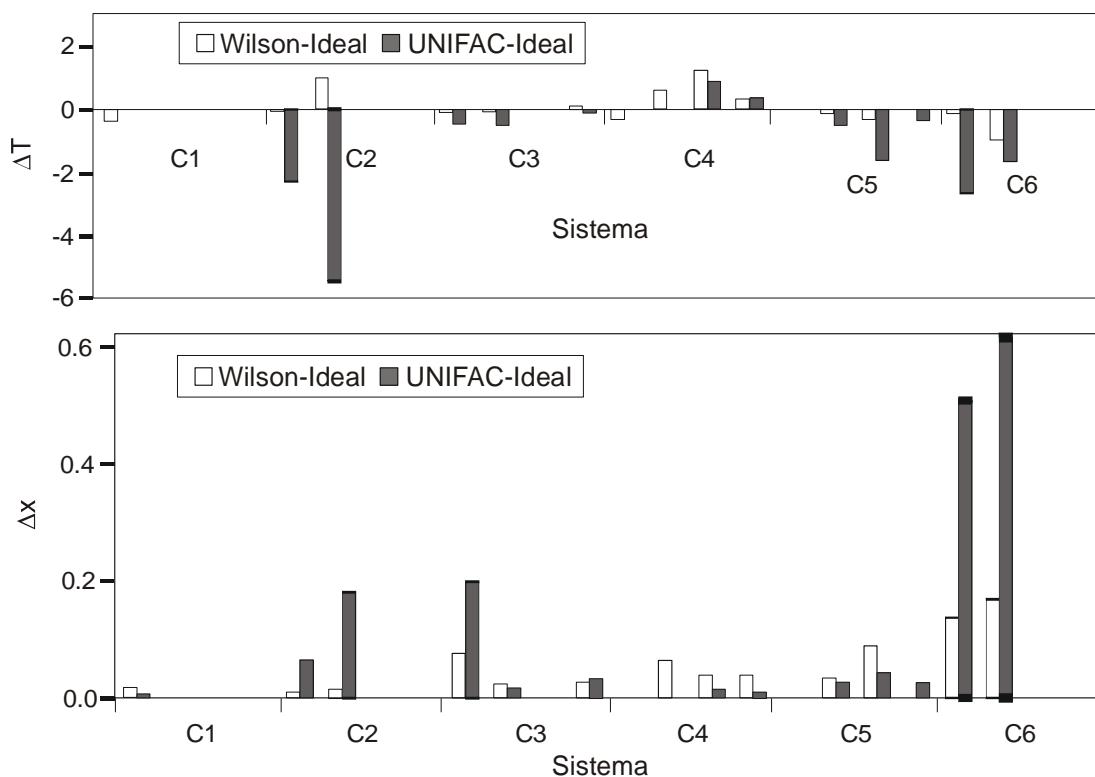


Fig. 4: Diferencia entre cálculo y experimento para la temperatura y la composición de los azeótropos ternarios integrantes de los cuaternarios homogéneos. $\Delta T = T^{\text{cal}} - T^{\text{exp}}$; $\Delta x = [(x_1^{\text{cal}} - x_1^{\text{exp}})^2 + (x_2^{\text{cal}} - x_2^{\text{exp}})^2]^{1/2}$.

Para constatar la tendencia del deterioro en la predicción con el aumento en el número de componentes se realizaron cálculos para el sistema de cinco componentes: agua - nitrometano-tetracloroeteno - n octano - n propanol (Malesinska, 1964). El sistema presenta diez azeótropos binarios, seis azeótropos ternarios, cuatro azeótropos cuaternarios y un azeótropo quinario. Wilson predice diez binarios, ocho ternarios, dos cuaternarios y no predice el quinario. UNIQUAC predice diez binarios, nueve ternarios, un cuaternario y no el quinario. UNIFAC predice diez binarios, ocho ternarios, un cuaternario y no el quinario.

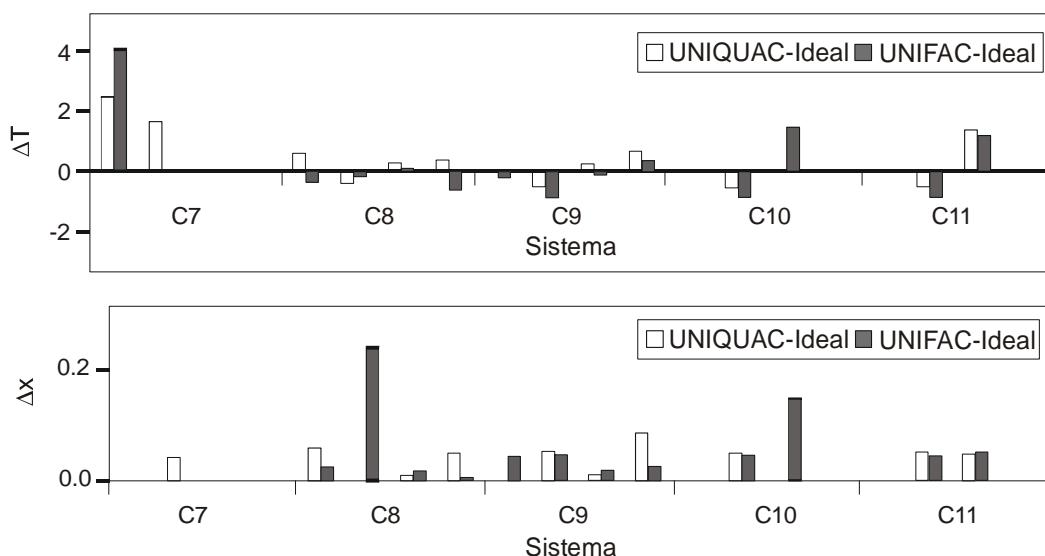


Fig. 5: Diferencia entre cálculo y experimento para la temperatura y la composición de los azeótropos ternarios integrantes de los cuaternarios heterogéneos. $\Delta T = T^{\text{cal}} - T^{\text{exp}}$; $\Delta x = [(x_1^{\text{cal}} - x_1^{\text{exp}})^2 + (x_2^{\text{cal}} - x_2^{\text{exp}})^2]^{1/2}$.

El material suplementario conteniendo los parámetros de interacción binaria puede solicitarse a tquique@santafe-conicet.gov.ar.

CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo indican que la predicción de azeótropos con modelos termodinámicos y datos binarios es más difícil a medida que aumenta el número de compuestos en el azeótropo. La predicción de azeótropos ternarios homogéneos con el modelo de Wilson y datos binarios es aceptable. En cambio la predicción de azeótropos cuaternarios homogéneos es regular. Las mismas afirmaciones, predicción aceptable para ternario y regular para cuaternarios, es válida para los azeótropos heterogéneos utilizando el modelo UNIQUAC. Los cálculos con UNIFAC son comparables a los cálculos con los otros modelos con el inconveniente de introducción de inmiscibilidad de fases en sistemas homogéneos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido apoyado económicoamente por el CONICET y por la Universidad Nacional del Litoral.

REFERENCIAS

- Aslam N. y A.K. Sunol; "Sensitivity of Azeotropic States to Activity Coefficient Model Parameters and Systems Variables", *Fluid Phase Equilib.*: 240 (1), 1-14 (2006).
- Aslam N. y A.K. Sunol; "Reliable Computation of Binary Homogeneous Azeotropes of Multicomponent Mixtures at Higher Pressures through Equation of States", *Chem. Eng. Sci.*: 59 (3), 599-609 (2004).
- Bekiaris N. y M. Morari; "Multiple Steady States in Distillation: Predictions, Extensions, and Implications for Design, Synthesis, and Simulation", *Ind. Eng. Chem. Res.*: 35 (11), 4264-4280 (1996).
- Doherty M.F. y M.F. Malone; "Conceptual Design of Distillation Systems", McGraw-Hill, New York (2001).
- Eduljee G.H. y K.K. Tiwari; "Correlation of Azeotrope Data", *Chem. Eng. Sci.*: 31 (7), 535-540 (1976).
- Fien G-J. A.F. y Y.A. Liu; "Heuristic Synthesis and Shortcut Design of Separation Processes Using Residue Curve Maps: A Review", *Ind. Eng. Chem. Res.*: 33 (11), 2505-2522 (1994).

Gmehling J. y Ch. Möllmann; “*Synthesis of Distillation Processes Using Thermodynamic Models and the Dortmund Data Bank*”, Ind. Eng. Chem. Res.: 37 (8), 3112-3123 (1998).

Gmehling J., J. Menke , J. Krafczyk y K. Fischer; “*Azeotropic Data, Parts I and II*”, 1st edition, VCH-Publishers, Weinheim, New York (1994).

Harding S.T. y C.A. Floudas; “*Locating All Heterogeneous and Reactive Azeotropes in Multicomponent Mixtures*”, Ind. Eng. Chem. Res.: 39 (6), 1576-1595 (2000).

Harding S.T., C.D. Maranas, C.M. Mc Donald y C.A. Floudas; “*Locating All Homogeneous Azeotropes in Multicomponent Mixtures*”, Ind. Eng. Chem. Res.: 36 (1), 160-178 (1997).

Ji G. y G. Liu; “*Study on the Feasibility of Split Crossing Distillation Compartment Boundary*”, Chem. Eng. Process.: 46 (1), 52-62 (2007).

Kudryavtseva L. y M. Toome; “*Method for Predicting Ternary Azeotropes*”, Chem. Eng. Commun.: 26 (4-6), 373-383 (1984).

Maier R.W., J.F. Brennecke y M.A. Stadtherr, “*Reliable Computation of Homogeneous Azeotropes*”, AIChE J.: 44 (8), 1745-1755 (1999).

Malesinska B.; Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.: 12, 853 (1964).

Mandagarán B.A. y E.A. Campanella; “*Correlation of Vapor-Liquid Equilibrium Data for Acetic Acid-Isopropanol-Water-Isopropylacetate Mixtures*”, Braz. J. Chem. Eng.: 23 (1), 93-103 (2006).

Mandagarán B.A. y E.A. Campanella; “*Prediction of Ternary Azeotrope Concentration and Temperature*”, Información Tecnológica: 10 (5), 103-110 (1999a).

Mandagarán B.A. y E.A. Campanella; “*Ternary Azeotropic Prediction*”, Actas del II Congreso de Ingeniería de Procesos del Mercosur, 1-6, Florianópolis – Brasil, 30 de Agosto al 2 de Septiembre (1999b).

Pöpken T. y J. Gmehling; “*Simple Method for Determining the Location of Distillation Region Boundaries in Quaternary Systems*”, Ind. Eng. Chem. Res.: 43 (3), 777-783 (2004).

Prausnitz J.M., R.N. Lichtenthaler y E. Gomes de Azevedo; “*Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*”, 3rd edition, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs (1999).

Qi Z. y K. Sundmacher; “*Geometrically Locating Azeotropes in Ternary Systems*”, Ind. Eng. Chem. Res.: 44 (10), 3709-3719 (2005).

Salomone E. y J. Espinosa; “*Prediction of Homogeneous Azeotropes with Interval Analysis Techniques Exploiting Topological Considerations*”, Ind. Eng. Chem. Res.: 40 (6), 1580-1588 (2001).

Serafimov L.A.; “*The Azeotropic Rule and the Classification of Multicomponent Mixtures. VII. Diagrams for Ternary Mixtures*”, Russ. J. Phys. Chem.: 44 (4), 567-571 (1970).

Thong D., G. Liu, M. Jobson y R. Smith; “*Synthesis of Distillation Sequences for Separating Multicomponent Azeotropic Mixtures*”, Chem. Eng. Process.: 43 (3), 239-250 (2003).

Vahdat N. y G.A. Sather; “*Prediction of Multicomponent Azeotrope Composition and Temperature*”, The Chem. Eng. Journal: 31 (2), 83-96 (1985).

Wasylkiewicz S.K., M.F. Doherty y M.F. Malone; “*Computing All Homogeneous Azeotropes in Multicomponent Mixtures*”, Ind. Eng. Chem. Res.: 38 (12), 4901-4912 (1999).

Widagdo S. y W.D. Seider; “*Azeotropic Distillation*”, AIChE J.: 42 (1), 96-130 (1996).

