

MODELADO Y ANÁLISIS DE LA DESTILACIÓN MOLECULAR DE PELÍCULA DESCENDENTE

Miriam A. Martinello, Facundo Bonino, Eduardo A. Gatica, Maria del C. Pramparo

Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional de Río Cuarto
Ruta 36 - Km 601 - 5800 Río Cuarto – Argentina
e-mail: mpramparo@ing.unrc.edu.ar, web page: <http://www.unrc.edu.ar/>

Palabras clave: destilación molecular, simulación, modelado, evaporación, condensación.

Resumen. *En la industrialización de muchos compuestos se requiere una gran cantidad de etapas en el proceso de elaboración, especialmente etapas de purificación. Entre los procesos de separación de uso común se encuentra la destilación. En el caso de compuestos termolábiles, la destilación molecular presenta importantes ventajas, fundamentalmente por trabajar en alto vacío (bajas temperaturas de operación) y bajos tiempos de residencia.*

En el presente trabajo se describe y analiza la operación de destilación molecular de película descendente mediante el desarrollo y utilización de un modelo matemático fenomenológico del proceso. Se han descrito matemáticamente los procesos de transferencia en ambas películas líquidas, la de evaporación y la de condensación, así como la transferencia en la fase vapor.

Las ecuaciones que se han utilizado para el planteo matemático son las de conservación de masa, energía y cantidad de movimiento. Para la velocidad de evaporación se ha utilizado la ecuación de Langmuir.

El modelo matemático ha sido resuelto mediante una adaptación del método de diferencias finitas implícito, considerando los bordes curvos que presentan las películas descendentes. Se programó en MalLab 5.3.

Se ha empleado el modelo obtenido en el estudio de la influencia de varios parámetros operativos sobre la velocidad de evaporación y la eficiencia de separación, para un sistema binario compuesto por glicerina y propilenglicol. Se han realizado determinaciones experimentales en un destilador molecular UIC KDL4 para comprobar los resultados predichos con el modelo.

INTRODUCCIÓN

La destilación molecular es una tecnología basada en la evaporación de los componentes de una mezcla de baja volatilidad en contacto con una superficie calefaccionada y su posterior condensación en una superficie fría muy cercana a la anterior. Esta operación se lleva a cabo a muy bajas presiones, del orden de 10^{-5} bar. A estas presiones se consiguen altas volatilidades relativas de los componentes intervinientes, lo que permite trabajar a bajas temperaturas, algo que es muy beneficioso en la separación de compuestos termolábiles.

Distintas resistencias al transporte aportan a la eficiencia de separación lograda. En ambas fases líquidas, la de evaporación y la de condensación, se presenta la resistencia a la transferencia de masa, tanto difusiva como convectiva. Las volatilidades relativas de los componentes definen las condiciones imperantes en las superficies interfaciales. Por otra parte la diferencia de temperatura entre la alimentación y el interior del destilador, así como los cambios en temperatura producidos por la evaporación conducen a perfiles de temperatura en ambas películas líquidas, dando origen a las respectivas transferencias de calor intervinientes.

Las características de evaporación y condensación de un destilador molecular, especialmente las distribuciones de temperatura y composición, son muy difíciles de investigar en forma experimental. Mediante el modelado del fenómeno y su implementación en computadora es posible predecir el comportamiento de esta operación, así como avanzar en el 'scale-up' y la optimización del proceso.

Se han llevado a cabo estudios teóricos y experimentales para determinar la performance de los procesos de destilación molecular. Entre los avances en el modelado teórico de esta operación, se encuentra el aporte de Bose y Palmer¹ quienes mostraron que la existencia de gradientes de concentración y temperatura en la fase líquida disminuyen la eficiencia de separación. Bandarkar y Ferron² trabajaron en la transferencia de masa y calor en una película líquida sobre un evaporador cónico centrífugo. Batistella y Muciel³ han aportado resultados comparativos de eficiencia y performance entre destilación molecular en película descendente y en equipos centrífugos. Cvengros et al.^{4,5} analizaron la influencia de algunos parámetros de operación sobre la eficiencia de un evaporador molecular, con un modelo desarrollado para un componente y para mezclas binarias. El efecto de la presión en el proceso de destilación molecular ha sido analizado por Cvengros y Lutisan⁶ usando la propuesta de Boltzmann con una función de distribución de Maxwell para la velocidad de las moléculas en la fase vapor.

El objetivo de este trabajo es el de desarrollar una herramienta de simulación del proceso de destilación molecular en película descendente aplicada a la separación de glicerol y propilenglicol, que permita evaluar el efecto de las distintas resistencias involucradas y de las variables operativas sobre la eficiencia de separación y la velocidad de evaporación.

MODELADO MATEMÁTICO

En la Figura 1 se muestra en forma esquemática el funcionamiento de un destilador molecular de película descendente. Las ecuaciones de transporte que describen el proceso que tiene lugar en la película de evaporación surgen de los planteos de los balances de cantidad de movimiento, de masa y de energía.

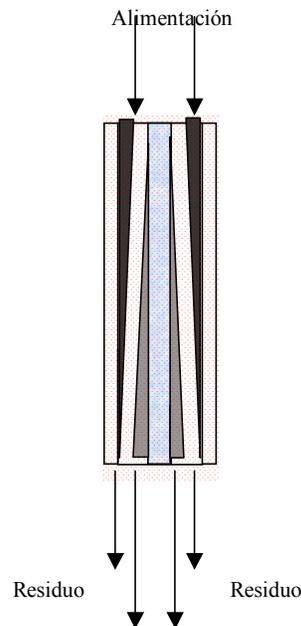


Figura 1: Esquema de un equipo de destilación molecular.

Las siguientes consideraciones han sido realizadas en el planteo del modelo:

1. Condición de estado estacionario durante toda la operación.
2. Temperatura de condensación suficientemente baja como para evitar la re-evaporación desde la superficie de condensación.
3. Sistema de coordenadas rectangulares para la descripción de las variables sobre la película, por tratarse de una película de espesor muy reducido en comparación con el radio de la superficie de evaporación.
4. Despreciables coaliciones entre moléculas de la fase vapor.

Para la descripción del movimiento, se plantea el balance de cantidad de movimiento al sistema considerando un flujo laminar de fluido:

$$\mu \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} + \rho \cdot g_y = 0 \quad (1)$$

con las siguientes condiciones de borde:

$$\begin{aligned} z = 0 \quad v_y \Big|_{z=0} &= 0 \\ z = h \quad \frac{\partial v_y}{\partial z} \Big|_{z=h} &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

A partir de la ecuación de continuidad para el componente A de una mezcla binaria (A+B) se obtiene:

$$v_y \frac{\partial x_A}{\partial y} = D_{AB} \frac{\partial^2 x_A}{\partial z^2} \quad (3)$$

sujeta a las siguientes condiciones de borde:

$$\begin{aligned} y = 0 \quad x_A|_{y=0} &= x_A^{a\text{lim.}} & \forall z \\ z = 0 \quad \frac{\partial x_A}{\partial z}|_{z=0} &= 0 & \forall y \end{aligned} \quad (4)$$

Para la condición de borde en $z=h$, se utiliza la primera ley de Fick de la difusión:

$$N_A|_{z=h} = x_A^{\text{sup}} (N_A|_{z=h} + N_B|_{z=h}) - D_{AB} c \left. \frac{\partial x_A}{\partial n} \right|_{\text{sup}} \quad (5)$$

donde n representa la dirección normal a la superficie de evaporación.

La densidad de flujo molar para los componentes se expresa en función de la velocidad de evaporación:

$$\begin{aligned} N_A|_{z=h} &= x_A^{\text{sup.}} \cdot k_A \\ N_B|_{z=h} &= (1 - x_A^{\text{sup.}}) \cdot k_B \end{aligned} \quad (6)$$

siendo x_A^{sup} la fracción molar del componente A en la superficie de evaporación.

La velocidad de evaporación para cada uno de los componentes se evalúa a través de la ecuación de Langmuir, basada en la teoría cinética de los gases⁷:

$$\begin{aligned} k_A &= \frac{P v_A (T^{\text{sup}})}{\sqrt{2\pi R M_A T^{\text{sup}}}} \\ k_B &= \frac{P v_B (T^{\text{sup}})}{\sqrt{2\pi R M_B T^{\text{sup}}}} \end{aligned} \quad (7)$$

donde T^{sup} corresponde a la temperatura en la superficie de evaporación.

Como resultado del planteo de un balance de masa global, se obtiene una ecuación para la variación del flujo molar total:

$$\frac{dI}{dy} = -2\pi R_1 (x_A^{\text{sup.}} \cdot k_A + (1 - x_A^{\text{sup.}}) \cdot k_B) \quad (8)$$

la cual está sujeta a la siguiente condición de borde:

$$y = 0 \quad I = I^{a\text{lim}} \quad (9)$$

donde $I^{a\text{lim}}$ es el flujo molar alimentado.

La ecuación de balance de energía planteada para este sistema resulta en:

$$\rho c_v v_y \frac{\partial T}{\partial y} = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (10)$$

Esta ecuación se resuelve con las siguientes condiciones de borde:

$$\begin{aligned} y = 0 & \quad T = T^{alim} & \quad \forall z \\ z = 0 & \quad T = T^{pared} & \quad \forall y \end{aligned} \quad (11)$$

donde T^{alim} y T^{pared} son las respectivas temperaturas de alimentación y pared. Para la condición de borde en $z=h$, se tiene:

$$z = h \quad -k \left. \frac{\partial T}{\partial n} \right|_{sup} = \Delta \hat{H} v_A x_A^{sup} k_A + \Delta \hat{H} v_B (1 - x_A^{sup}) k_B \quad \forall y \quad (12)$$

El valor del espesor de la película, h , se vincula con el flujo molar I a través de:

$$I = \frac{2}{3} \pi \frac{\rho g R_1}{\nu} h^3 \quad (13)$$

En la Figura 2 se muestra la red de nodos considerada para el desarrollo del método numérico aplicado para la resolución por computadora. Las ecuaciones diferenciales son planteadas en términos de ecuaciones en diferencias finitas implícitas, considerando los bordes curvos que presentan las películas descendentes, y el conjunto de ecuaciones constituye un sistema de ecuaciones lineales resuelto por el método de Gauss-Seidel.

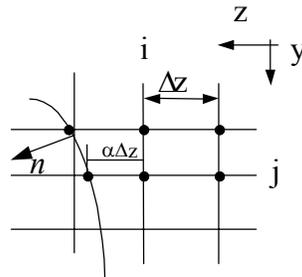


Figura 2: Esquema de la red de nodos utilizada en la aplicación del método numérico.

El valor de α se determina mediante:

$$\alpha = h(j) - \Delta z \cdot n_z(j) \quad (14)$$

Las ecuaciones que representan el modelo matemático para la condensación son las respectivas ecuaciones de conservación de cantidad de movimiento, masa y energía ya planteadas para la película en evaporación con los siguientes cambios:

1- la velocidad inicial de la película es cero.

$$y = 0 \quad ; \quad z = 0 \quad ; \quad v_y \Big|_{y=0} = 0 \quad (15)$$

2- el caudal I inicial es cero:

$$y = 0 \quad I = 0 \quad (16)$$

3- la temperatura inicial es igual a la temperatura de la pared colindante con el medio de enfriamiento:

$$y = 0 \quad T = T^{pared} \quad \forall z \quad (17)$$

4- las composiciones iniciales de A y B pueden determinarse a partir de:

$$y = 0 \quad \left. \frac{x_A}{x_B} \right|_{y=0} = \frac{Pv_A(T^{pared})\sqrt{M_B}}{Pv_B(T^{pared})\sqrt{M_A}} \quad \forall z \quad (18)$$

El modelo matemático completo ha sido resuelto por computadora, utilizando MaLab 5.3. Se ha adaptado el modelo a un sistema binario compuesto por glicerina y propilenglicol. Para la determinación de las propiedades físicas, se utilizaron datos y correlaciones disponibles en bibliografía⁸⁻¹¹.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El programa desarrollado permite el estudio de la influencia de varios parámetros operativos sobre la velocidad de evaporación y la eficiencia de separación. A continuación se muestran resultados de la simulación para el sistema binario compuesto por glicerina y propilenglicol. En la Figura 3 se pueden observar los perfiles de composición del componente más volátil (propilenglicol), tanto en la coordenada y (altura del evaporador), como en la coordenada z (espesor de la película). A la entrada del evaporador, $y=0$, la composición es la misma para toda la película y su valor corresponde al de la alimentación. A medida que la película desciende en contacto con la superficie caliente se produce la evaporación preferencial del componente más volátil, de modo que su concentración disminuye hasta alcanzar el valor final a la salida del evaporador.

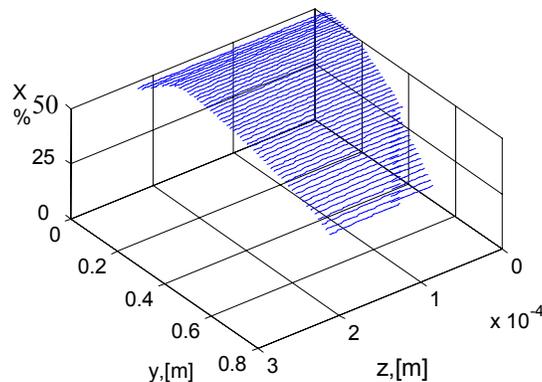


Figura 3: Perfiles de composición del componente más volátil. $F_v^{alim}=1$ ml/min ; $T^{alim}=318^\circ\text{K}$; $T^{pared}=323^\circ\text{K}$.

La Figura 4 corresponde al gráfico de perfiles de temperatura pelicular en las mismas coordenadas que en la Figura 3. La temperatura de la película aumenta a medida que ésta desciende en la primera parte del evaporador, ya que la temperatura de la alimentación es inferior a la temperatura de la superficie calefactora y a la temperatura de evaporación, produciéndose entonces una primera etapa de precalentamiento del líquido.

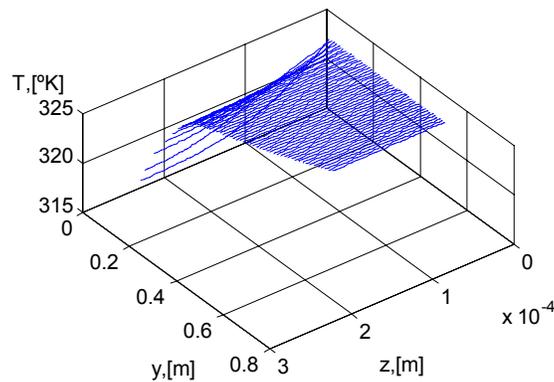


Figura 4: Perfiles de temperatura. $F_v^{alim}=1$ ml/min ; $T^{alim}=318^\circ\text{K}$; $T^{pared}=323^\circ\text{K}$.

La variación del espesor de la película con la altura del evaporador se puede observar a través de la variación del espesor z tanto en la Figura 3 como en la Figura 4. La cantidad de líquido y consecuentemente el espesor de la película disminuye progresivamente desde la entrada hasta la salida, a medida que se produce la evaporación. El espesor pelicular se ve afectado además por la variación de las propiedades físicas con la temperatura (fundamentalmente la viscosidad).

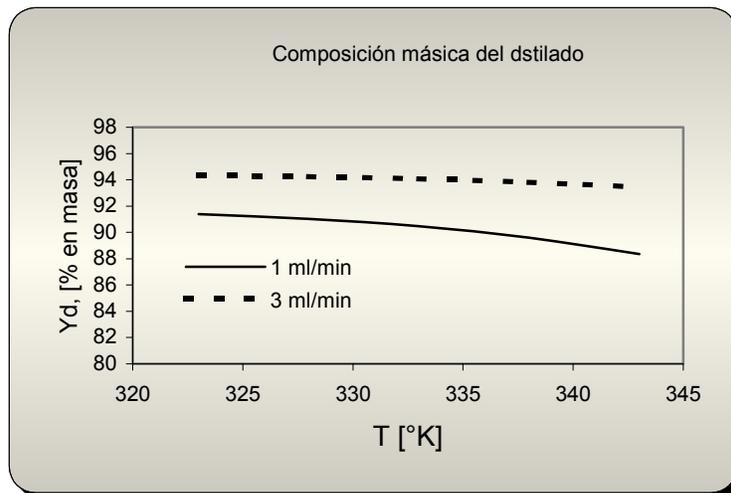


Figura 5: Composición global del destilado en función de la temperatura de pared de evaporación, para dos flujos volumétricos de alimentación..

En la Figura 5 se ha graficado la composición global del destilado Y_d en función de la temperatura de la pared de evaporación utilizada, paramétrica en el flujo de alimentación. Esta composición es obtenida promediando los perfiles de composición obtenidos del modelado. La composición del más volátil disminuye con el aumento de la temperatura, fundamentalmente debido a que, a mayores temperaturas, se destila más cantidad del menos volátil. Con respecto al flujo de alimentación, se obtienen menores composiciones a mayores flujos, debido probablemente a la existencia de menores gradientes de fuerza impulsora para la evaporación.

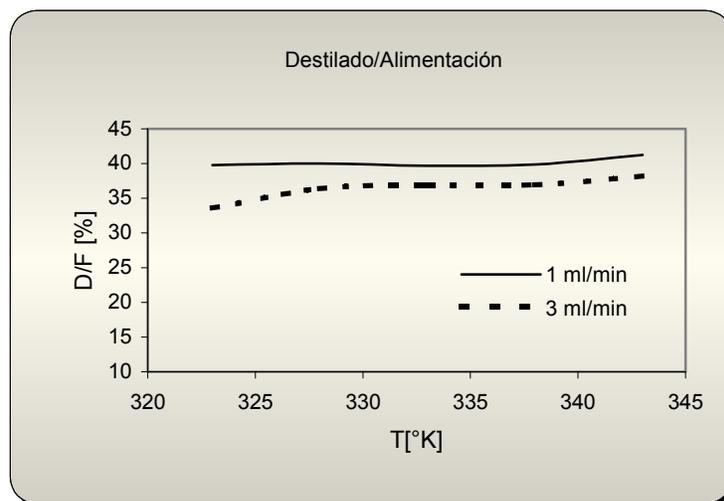


Figura 6. Relación másica destilado a residuo en función de la temperatura de pared de evaporación, para dos flujos volumétricos de alimentación..

En la Figura 6 se ha graficado la relación másica de caudal de destilado a residuo D/F en forma porcentual en función de la temperatura de la pared de evaporación, paramétrica en el flujo volumétrico de alimentación. El flujo de destilado aumenta con el aumento de la temperatura fundamentalmente por el aumento de la presión de vapor de los componentes con la temperatura. El aumento del flujo de alimentación conduce a una disminución de la cantidad de destilado total obtenido, fundamentalmente debido a la disminución del tiempo de residencia y por consiguiente, del tiempo disponible para la evaporación..

Se han realizado determinaciones experimentales en un destilador molecular UIC KDL4 para comprobar los resultados predichos con el modelo, utilizando mezclas de propilenglicol y glicerina al 50% en peso.

En la Tabla 1 se muestran algunos resultados de la simulación contrastados con valores obtenidos experimentalmente.

CONCLUSIONES

Se ha obtenido un software que permite simular la operación de destilación molecular de una mezcla binaria y se ha aplicado al caso de la mezcla propilenglicol-glicerina. Los resultados del programa son de gran utilidad, tanto para comprender la naturaleza de la

operación como para obtener los datos necesarios para evaluar la eficiencia del proceso y la influencia de las variables involucradas en el mismo.

Tabla 1. Resultados experimentales vs de simulación.

	Simulación	Experimental	Simulación	Experimental
Fracción másica de A en el destilado, Y_d	90,46	91,12	94,34	95,60
Relación porcentual másica D/F	40,50	37,40	32,70	30,30
	Flujo: 1 ml/min Temperatura: 60°C		Flujo: 3 ml/min Temperatura: 50°C	

Los perfiles de concentración y temperatura permiten analizar los fenómenos físicos que tienen lugar en el proceso y la importancia relativa de cada una de las resistencias asociadas a las transferencia de movimiento, calor y masa. Los valores de las variables a la salida del evaporador, promediados en el espesor de la película, permiten calcular la eficiencia de separación y la pureza obtenida, así como los caudales de producto.

NOMENCLATURA

c = densidad molar, [mol/m³]

h = ancho de película, [m]

H = altura del evaporador, [m]

k_i = velocidad de evaporación del componente i ,
[mol/m²,s]

k = conductividad térmica, [Joule/m,°C]

n_z = nro, de intervalos en la dirección z

v = velocidad, [m/s]

x_A = fracción molar del componente A

y = coordenada vertical, [m]

z = coordenada horizontal, [m]

c_v = capacidad calorífica, [Joule/mol,°C]

D_{AB} = coeficiente de difusividad, [m²/s]

I = flujo molar, [mol/s]

M = peso molecular

N = densidad de flujo molar, [mol/m²,s]

P_v = presión de vapor, [Pa]

R = constante universal de los gases

T = temperatura, [°C]

ρ = densidad, [kg/m³]

μ = viscosidad, [kg/m,s]

ν = viscosidad cinemática, [m²/s]

$\Delta\hat{H}_V$ = calor latente de vaporización, [Joule/mol]

Δz = incremento horizontal, [m]

REFERENCIAS

- [1] A. Bose y H. Palmer, "Influence of Heat and Mass Transfer Resistances on the Separation Efficiency in Molecular Distillations", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **23** 459-465 (1984).
- [2] M. Bhandarkar y J. Ferron, "Simulation of Rarefied Vapor Flows", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30** 998-1007 (1991).
- [3] C. Batistella y M. Maciel, "Modeling, Simulation and Analysis of Molecular Distillators: Centrifugal and Falling Film" in *Proceedings of European Symposium, Computers Aided Process Engineering*, Elsevier, Vol, 20, s19-s24 (1996).
- [4] J. Cvengros, J. Lutisan y M. Micov, "Balance Equations for Molecular Distillation", *Separation Science and Technology*, 32 **18** 3051-3066 (1997).
- [5] M. Micov, J. Lutisan y J. Cvengros, "Feed Temperature Influence on the Efficiency of a Molecular Evaporator", *Chemical Engineering Journal*, **78** 61-67 (2000).
- [6] J. Cvengros y J. Lutisan, "Effect of Inert Gas Pressure on the Molecular Distillation Process", *Separation Science and Technology*, 30 **17** 3375-3389 (1995).
- [7] A. Weissberger, *Distillation under High Vacuum* in *Technique of Organic Chemistry, Distillation*, Interscience Publishers, Vol IV 495-602 (1951).
- [8] R. Winter, "Valor y Utilización de los Destilados del Proceso de Desodorización en el Procesamiento de Aceites Comestibles", *A&G*, 54-61, dic, (1994).
- [9] R. Reid y T. Sherwood, *Propiedades de Gases y Líquidos*, 2^{da} edición, THEA, México, (1968).
- [10] R. Reid, J. Prausnitz y B. Poling, *The Properties of Gases & Liquid*, McGraw-Hill, Inc, 4th edition, (1987).
- [11] R. Perry, D. Green and J. Maloney, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Sixth Edition, McGraw Hill, (1984).