



Sistemas de separación de etanol obtenidas mediante computador

Jaya Aymacaña, Evelyn Jazmin

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Trabajo de Unidad de Integración Curricular, previo a la obtención del título de Petroquímica

Tuza Alvarado, Pablo Vinicio, D. Sc.

24 de febrero de 2022

Latacunga

Reporte de verificación de contenido



Tuza Alvarado, Pablo Vinicio, D. Sc.

C.C.:1104063241



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE PETROQUÍMICA

Certificación

Certifico que el trabajo de integración curricular: “**Sistemas de separación de etanol obtenidas mediante computador**” fue realizado por la señorita **Jaya Aymacaña, Evelyn Jazmin**; el mismo que cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, además fue revisado y analizado en su totalidad por la herramienta de prevención y/o verificación de similitud de contenidos; razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que se lo sustente públicamente.

Latacunga, 24 de febrero del 2022



Firmado electrónicamente por:
**PABLO VINICIO
TUZA ALVARADO**

Tuza Alvarado, Pablo Vinicio, D. Sc.

C.C.:110406324-1



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE PETROQUÍMICA

Responsabilidad de autoría

Yo, **Jaya Aymacaña, Evelyn Jazmin**, con cédula de ciudadanía n° 055000915-3, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de integración curricular: **Sistemas de separación de etanol obtenidas mediante computador** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos, y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Latacunga, 24 de febrero del 2022



Jaya Aymacaña, Evelyn Jazmin

C.C.: 055000915-3



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE PETROQUÍMICA

Autorización de publicación

Yo, **Jaya Aymacaña, Evelyn Jazmin**, con cédula de ciudadanía n° 055000915-3, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de integración curricular: **Sistemas de separación de etanol obtenidas mediante computador** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, 24 de febrero del 2022

Jaya Aymacaña, Evelyn Jazmin

C.C.: 055000915-3

Dedicatoria

Dedico mi trabajo de titulación a Dios por cuidarme, protegerme y estar presente en cada momento de mi vida, y a mi mamá María Esperanza Aymacaña Jami, por ser mi fuerza y guía.

Agradecimientos

A mi madre María Esperanza Aymacaña Jami por ser mi apoyo emocional, económico y moral en el transcurso de mi vida, también le agradezco por ser un ejemplo de lucha, constancia, respeto, por corregirme y sobre todo por enseñarme que siempre existe una manera correcta de hacer las cosas.

A cada uno de mis hermanos, Andrés, Braulio, Jessica, María José, Cristina, por aportar con sus ideas, por sus ocurrencias, por sus ganas de salir adelante, por no darse por vencidos, por cada momento bueno y malo que hemos pasado.

A mi cuñada Taña y mis dos sobrinos Dylan y Daniel.

A mi tutor del presente trabajo de titulación, Dr. Pablo Tuza por guiarme con su experiencia en el desarrollo del trabajo de titulación, así como también, por su paciencia, por su respeto, por su seriedad y dedicación ante nuestros trabajos de titulación.

A cada una de las personas que formaron parte de mi vida, por ayudarme en algún momento de mi vida, por darme algún consejo, por acompañarme en momentos importantes, en fracaso y en la vida cotidiana.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Carátula	1
Reporte de verificación de contenidos.....	2
Certificación	3
Responsabilidad de auditoria	4
Autorización de publicación	5
Dedicatoria	6
Agradecimientos.....	7
Índice de Contenido.....	8
Índice de Tablas	14
Índice de Figuras	16
Resumen.....	19
Abstract	20
Capítulo I: Introducción.....	21
Antecedentes	21
Planteamiento del problema	23
Justificación e importancia.....	24
Objetivos	27
<i>Objetivo general</i>	27
<i>Objetivos específicos</i>	27
Hipótesis	27
Variables de la investigación	27

<i>Variables dependiente</i>	27
<i>Variable independiente</i>	28
Capítulo II: Marco teórico	29
Etanol.....	29
<i>Etanol anhidro</i>	29
<i>Aplicaciones</i>	30
Síntesis de etanol	30
<i>Síntesis del etanol vía gas de síntesis</i>	30
<i>Síntesis del etanol vía cassava rhizome</i>	32
<i>Materia prima</i>	32
<i>Pretratamiento</i>	33
<i>Desintoxicación, adición de cal y acondicionamiento</i>	34
<i>La sacarificación y cofermentación simultáneas (SSCF)</i>	34
<i>Separación Downstream</i>	35
<i>Otros procesos</i>	35
Equilibrio de fase de mezclas binarias.....	36
<i>Coeficiente de actividad</i>	36
<i>Diagramas $x-y$, $T-x-y$</i>	37
<i>Azeótropo</i>	39
Diagramas de fase de mezclas de tres componentes	39
<i>Curvas de residuo</i>	39

<i>Puntos estacionarios en el diagrama ternario</i>	41
<i>Diagramas de fase líquido-líquido-vapor</i>	42
Métodos de separación de mezclas líquidas	44
<i>Destilación ordinaria</i>	45
<i>Número de diferentes secuencias de columnas de destilación ordinarias</i>	46
<i>Destilación de columnas complejas y acopladas térmicamente</i> .	47
<i>Selección de la secuencia óptima de destilación acopladas térmicamente</i>	47
<i>Destilación por oscilación de presión</i>	50
<i>Destilación azeotrópica heterogénea</i>	51
<i>Destilación extractiva</i>	53
<i>Stripping</i>	53
<i>Adsorción de líquidos</i>	54
<i>Membranas</i>	54
PRO/II	54
<i>Paquetes termodinámicos de PROII</i>	55
<i>NRTL</i>	55
<i>SOUR</i>	56
Capítulo III: Marco metodológico	57
Introducción	57
Extracción de los datos de la producción de etanol del gas de síntesis .	58

<i>Determinación de la fracción molar</i>	58
Extracción de los datos de la producción de bioetanol de Cassava rhizome.....	59
Determinación de la idealidad de la mezcla de alimentación	59
Extracción de propiedades de la mezcla.....	66
Sistemas de separación para mezclas casi ideales	66
<i>Selección de la presión y el tipo de condensador</i>	67
<i>Número de columnas y secuencias de separación ordinaria</i>	68
<i>Selección de la secuencia óptima de destilación ordinaria por heurística</i>	70
Sistemas de separación para mezclas no ideales.....	71
<i>Destilación por oscilación de presión</i>	72
<i>Destilación azeotrópica heterogénea</i>	74
Extracción de datos para una destilación rigurosa.....	77
Capítulo IV: Análisis y discusión de resultados	84
Introducción	84
Composición iniciales de las mezclas con etanol	84
<i>Etanol producto de gas de síntesis</i>	84
<i>Bioetanol producto de cassava rhizome</i>	85
Idealidad de las mezclas iniciales de etanol	86
<i>Etanol producto de gas de síntesis</i>	87
<i>Bioetanol producto de cassava rhizome</i>	87

Propiedades de los compuestos	88
Selección de la secuencia óptima de separación para mezclas casi ideales	90
<i>Secuencia de destilación ordinaria</i>	90
<i>Secuencia de destilación acopladas térmicamente</i>	92
Sistemas de separación para mezclas no ideales.....	94
<i>Destilación por oscilación de presión</i>	94
Tren de separación en PRO/II	95
Destilación ordinaria con secuencia directa.....	95
<i>Datos de la columna Shortcut</i>	97
<i>Secuencia de destilación en PRO/II</i>	97
Destilación con rectificador de corriente lateral de vapor	100
<i>Datos de la columna Shortcut</i>	102
<i>Secuencia de destilación en PRO/II</i>	102
Destilación por oscilación de presión.....	105
<i>Datos de la columna Shortcut</i>	106
<i>Secuencia de destilación en PRO/II</i>	107
Destilación azeotrópica heterogénea.....	110
<i>Datos de la columna Shortcut</i>	114
<i>Secuencia de destilación en PRO/II</i>	115
Capítulo V: Recomendaciones y conclusiones	119
Conclusiones	119

Recomendaciones	122
Bibliografía	123
Anexos.....	127

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. <i>Volatilidades relativas posibles para 3 especies químicas</i>	49
Tabla 2. <i>Información de la síntesis de la mezcla de etanol</i>	58
Tabla 3. <i>Números de secuencias y separadores en función del número de productos requeridos</i>	69
Tabla 4. <i>Fracciones molares predecidas para el sistema de destilación azeotrópica</i>	77
Tabla 5. <i>Composición de la mezcla de etanol producida de gas de síntesis</i>	85
Tabla 6. <i>Datos de la mezcla de bioetanol producida de cassava rhizome</i>	86
Tabla 7. <i>Datos de idealidad de los pares binarios posibles de la mezcla de etanol</i>	87
Tabla 8. <i>Datos de idealidad de los pares binarios posibles de la mezcla de bioetanol</i> ..	88
Tabla 9. <i>Propiedades de las especies químicas</i>	89
Tabla 10. <i>Flujos molares de alimentación de la mezcla casi ideal</i>	91
Tabla 11. <i>Volatilidades relativas de las especies de la mezcla ideal</i>	93
Tabla 12. <i>Valores del diagrama x – y del etanol agua con la variación de presión</i>	95
Tabla 13. <i>Resultado de los parámetros de la columna Shortcut para la secuencia directa</i>	98
Tabla 14. <i>Resultado de los equipos de la secuencia directa</i>	98
Tabla 15. <i>Resultado de las corrientes de salida de la secuencia directa</i>	99
Tabla 16. <i>Resultado de parámetros de la columna Shortcut para la secuencia con corriente lateral</i>	102
Tabla 17. <i>Resultado de las corrientes de la secuencia con rectificador de corriente lateral de vapor</i>	103

Tabla 18. <i>Resultado de los equipos de la secuencia con rectificador de corriente lateral de vapor</i>	104
Tabla 19. <i>Resultado de parámetros de la shortcut en la destilación por oscilación de presión.....</i>	107
Tabla 20. <i>Resultado de las corrientes de la secuencia por oscilación de presión</i>	108
Tabla 21. <i>Resultado de los equipos de la secuencia por oscilación de presión</i>	109
Tabla 22. <i>Resultado de parámetros de la Shortcut en la destilación azeotrópica heterogénea.....</i>	114
Tabla 23. <i>Resultado de las corrientes de la secuencia de destilación azeotrópica heterogénea.....</i>	116

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. <i>Obtención del etanol por gas de síntesis</i>	31
Figura 2. <i>Diagrama de bloques de la síntesis de bioetanol</i>	32
Figura 3. <i>Equilibrio de fase de mezclas binarias</i>	38
Figura 4. <i>Esquema de destilación simple</i>	40
Figura 5. <i>Diagrama ternario con puntos estacionarios</i>	42
Figura 6. <i>Puntos estacionarios de mezclas de tres componentes</i>	43
Figura 7. <i>Diagrama ternario con la presencia del equilibrio líquido – líquido</i>	44
Figura 8. <i>Diagrama de una columna de destilación ordinaria</i>	46
Figura 9. <i>Ocho configuraciones de destilación ordinaria complejas de tres especies</i> ...	48
Figura 10. <i>Selección de la secuencia por región de optimización</i>	50
Figura 11. <i>Destilación azeotrópica heterogénea del sistema etanol – agua – tolueno</i> ..	52
Figura 12. <i>Selección de componentes de la mezcla</i>	61
Figura 13. <i>Selección del paquete termodinámico</i>	62
Figura 14. <i>Curvas de equilibrio líquido – vapor para mezclas binarias</i>	63
Figura 15. <i>Propiedades de los compuestos</i>	64
Figura 16. <i>Pasos para determinar la Presión de vapor vs Temperatura</i>	65
Figura 17. <i>Diagrama de selección de tipo de condensador y presión</i>	67
Figura 18. <i>Ingreso de datos en el flash para el cálculo de la presión de burbuja</i>	68
Figura 19. <i>Números de secuencias y columnas de destilación para tres especies</i>	70
Figura 20. <i>Composición azeotrópica etanol - agua con variación de presión</i>	73
Figura 21. <i>Efecto de la presión y temperatura en el azeótropo etanol – agua</i>	73

Figura 22. <i>Diagrama ternario para el sistema etanol – agua - tolueno.....</i>	75
Figura 23. <i>Trazado de la secuencia de destilación azeotrópica predecida</i>	75
Figura 24. <i>Columna shortcut en PRO/II.....</i>	79
Figura 25. <i>Especificaciones de la columna shortcut en PRO/II.....</i>	79
Figura 26. <i>Resultado de la columna shortcut en PRO/II.....</i>	80
Figura 27. <i>Columna Distillation en PRO/II</i>	80
Figura 28. <i>Parámetros existentes en la columna Distillation en PRO/II</i>	81
Figura 29. <i>Presiones de funcionamiento de la columna Distillation en PRO/II.....</i>	81
Figura 30. <i>Plato de alimentación de la columna Distillation en PRO/II.....</i>	82
Figura 31. <i>Especificaciones de la columna Distillation en PRO/II.....</i>	82
Figura 32. <i>Tipo de condensador de la columna Distillation en PRO/II</i>	83
Figura 33. <i>Convergencia de la columna Distillation sin errores en PRO/II.....</i>	83
Figura 34. <i>Presión de vapor vs Temperatura para la mezcla de etanol de gas de síntesis</i>	89
Figura 35. <i>Presión de vapor vs Temperatura para la mezcla de etanol de cassava rhizome.....</i>	90
Figura 36. <i>Secuencia de destilación ordinaria directa.....</i>	91
Figura 37. <i>Regiones esperadas de optimización para $ESI > 1,6$</i>	93
Figura 38. <i>Destilación con rectificador de corriente lateral de vapor.....</i>	93
Figura 39. <i>Especificaciones de la primera columna de la secuencia directa.....</i>	96
Figura 40. <i>Especificaciones de la segunda columna de la secuencia directa</i>	97
Figura 41. <i>Tren de separación por secuencia directa para mezclas casi ideales.....</i>	100

Figura 42. <i>Rectificador con una Shortcut</i>	101
Figura 43. <i>Tren de separación con rectificador de corriente lateral de vapor para mezclas casi ideales</i>	104
Figura 44. <i>Disminución de la presión con una válvula</i>	105
Figura 45. <i>Columna de separación por oscilación de presión para mezclas no ideales</i>	109
Figura 46. <i>Trazado de la secuencia de destilación azeotrópica resultante</i>	111
Figura 47. <i>Obtención del flujo de la corriente S13</i>	111
Figura 48. <i>Tren de separación por destilación azeotrópica heterogénea para mezclas no ideales</i>	118

Resumen

En el presente trabajo se diseñó cuatro sistemas diferentes de destilación para las mezclas de alimentación con etanol y con bioetanol en función del grado de idealidad. Los sistemas fueron los siguientes: destilación con secuencia directa, una destilación con rectificador de corriente lateral de vapor, destilación por oscilación de presión y destilación azeotrópica heterogénea. El software empleado para la simulación de los sistemas de separación fue PRO/II, ya que, la Universidad de las Fuerzas Armadas dispone de la licencia para este simulador. Como datos de entrada se emplearon los correspondientes de dos mezclas, llamadas primera y segunda mezcla, respectivamente. La primera mezcla es etanol y dioles ($C_3 - C_4$) producida de gas de síntesis. La segunda mezcla es bioetanol que contiene etanol, agua, ácido acético y furfural, la cual se produce de cassava rhizome. Esta última mezcla se produjo usando PRO/II. La mezcla de etanol se determinó como sistema casi ideal, mientras que, la mezcla de bioetanol resultó ser un sistema no ideal. En la secuencia directa, se obtuvo fracciones molares de 1 para el etanol, 0,9964 y 0,9998 para los dioles C_3 y C_4 . En la destilación con rectificador, se alcanzó fracciones molares de 0,9972 para etanol, 0,9841 y 0,9864 para los dioles C_3 y C_4 , respectivamente. Finalmente, en los dos sistemas de destilación para mezclas no ideales se obtuvieron dos corrientes de producto, una corriente el etanol y otra corriente de agua, ácido acético y furfural, En la destilación por oscilación de presión y en la destilación azeotrópica se obtuvo una fracción molar de etanol igual a 0,9937, y 0,9992, respectivamente.

Palabras clave: etanol, destilación con secuencia directa, destilación con rectificador, destilación azeotrópica, destilación por oscilación de presión

Abstract

In the present work, four distillation systems were designed for ethanol and bioethanol mixtures depending on the mixture ideality. The systems were as follows: direct sequence distillation, distillation with vapor sidestream rectifier, pressure swing distillation, and heterogeneous azeotropic distillation. The software used for the simulation of the separation systems was PRO/II, since the Universidad de las Fuerzas Armadas has a license for this simulator. Two mixtures were employed, called the first and second mixture, respectively. The first mixture was ethanol, C₃, and C₄ diols produced from synthesis gas. The second mixture was ethanol, water, acetic acid, and furfural, produced from cassava rhizome, whose production was simulated using the software above. Thus, bioethanol was employed. The ethanol mixture was determined as a nearly ideal system, while the bioethanol mixture was non-ideal. In the direct sequence distillation system, molar fractions of 1, 0.9964, and 0.9998 were obtained for ethanol, C₃, and C₄ diols, respectively. Regarding the distillation with vapor sidestream rectifier, molar fractions of 0.9972, 0.9841, and 0.9864 were obtained for the ethanol, C₃, and C₄ diols, respectively. Ethanol was separated from water, acetic acid, and furfural mixture for non-ideal mixture distillation systems. An ethanol molar fraction of 0.9937 and 0.9992 was achieved for pressure swing distillation and azeotropic distillation, respectively.

Key words: ethanol, direct sequence distillation, distillation with vapor sidestream rectifier, azeotropic distillation, pressure swing distillation

Capítulo I

Introducción

Antecedentes

Para convertir la biomasa en compuestos valiosos se aplica el proceso de fermentación de etanol y sus sustratos principales son la melaza y el grano. Sin embargo, la viabilidad económica del proceso de fermentación basado en melaza ha disminuido debido al costo de la materia prima (Meesukanun & Satirapipathkul, 2014).

Dos tipos de propiedades de mezcla se encuentran comúnmente en el diseño de productos químicos: (1) propiedades funcionales para una mezcla en una fase específica y (2) propiedades relacionadas con el equilibrio de fase de los compuestos en la mezcla, por ejemplo, coeficientes de actividad de la fase líquida para las especies en la mezcla, temperaturas de punto de burbuja y de rocío. Para calcular estas propiedades de mezcla, se necesitan propiedades de componentes puros con algoritmos de cálculo y solucionadores de ecuaciones (Seider et al., 2017).

La separación de una mezcla líquida de componentes químicos por destilación se basa en el comportamiento de equilibrio de fase de la mezcla. Debido a la presencia de no idealidad de la solución líquida, se utilizan métodos de coeficientes de actividad para describir el comportamiento de la fase líquida (W. L. Luyben & Chien, 2010).

Un azeótropo es una mezcla de componentes químicos que tiene composiciones idénticas de las fases líquida y vapor en equilibrio entre sí. Este último fenómeno ocurre debido a interacciones moleculares entre diferentes componentes químicos. Si los componentes contienen moléculas y estructuras elementales similares, la interacción molecular es muy leve y no se producen azeótropos, por ejemplo, las mezclas de hidrocarburos (propano, butano, pentano, etc.). Estas últimas mezclas tienen un comportamiento de equilibrio de fase cercano al

ideal y, a menudo, tienen volatilidades relativas que son casi constantes (W. L. Luyben & Chien, 2010).

Luyben & Chien (2010) mencionan que, si las moléculas son diferentes, las mismas pueden exhibir repulsión o atracción. La repulsión aumenta las presiones de vapor de los componentes a una temperatura determinada y puede producir azeótropos de punto de ebullición mínimo. Si la repulsión es lo suficientemente grande, las fuerzas repulsivas pueden conducir a la formación de azeótropos heterogéneos de punto de ebullición mínimo.

La existencia de azeótropos se conoce desde hace muchos años, probablemente desde que el hombre obtuvo etanol. (W. L. Luyben & Chien, 2010). Los azeótropos ocurren en sistemas binarios, ternarios y multicomponentes. Pueden ser "homogéneos" (una sola fase líquida) o "heterogéneos" (dos fases líquidas). Pueden ser de "ebullición mínima" o "ebullición máxima". El azeótropo etanol/agua es un azeótropo homogéneo de mínima ebullición (Luyben, 2013).

El advenimiento de la tecnología informática mejoró enormemente nuestra capacidad para explorar sistemas azeotrópicos de manera cuantitativa. Dos de los primeros trabajadores en el desarrollo y aplicación de herramientas computacionales modernas fueron Michael Doherty y Michael Malone en la Universidad de Massachusetts. Estos últimos investigadores demostraron cómo los diagramas ternarios y los conceptos de curvas de residuos y límites de destilación pueden usarse para ayudar en el diseño conceptual de sistemas azeotrópicos. Michael Doherty y Michael Malone desarrollaron el software de simulación Mayflower para realizar cálculos de destilación azeotrópica, que luego fue comercializado por Hyprotech en el programa DISTIL y por AspenTech en el programa SPLIT (W. L. Luyben & Chien, 2010).

Hay muchas aplicaciones industriales importantes de separaciones azeotrópicas, que emplean una variedad de métodos, por ejemplo, la destilación por cambio de presión, la

destilación azeotrópica con un agente de arrastre ligero, la destilación extractiva con un agente de arrastre pesado (disolvente) y la pervaporación, para sistemas azeotrópicos etanol-agua, isopropanol – agua, n-butanol – agua, y ácido acético – agua. Existen técnicas aplicables a una amplia gama de sistemas, las cuales ayudan a la resolución de un sistema de separación óptimo (W. L. Luyben & Chien, 2010).

Planteamiento del problema

El etanol es una de las primeras sustancias químicas en ser preparadas y purificadas para las diversas aplicaciones que tiene el mismo, En la actualidad existen varios procesos de producción del etanol, por ejemplo, por fermentación de granos como el maíz, la cebada y el sorgo, por gas de síntesis y por la hidratación directa e indirecta del etileno. En la producción de etanol se emplean procesos de purificación, por ejemplo, la deshidratación (McMurry, 2008).

Los procesos emergentes de biocombustibles suelen tener productos de fermentación que forman azeótropos con el agua, que está presente en gran exceso en el fermentador. El ejemplo más importante es el etanol, que forma un azeótropo binario homogéneo de mínima ebullición con agua (W. L. Luyben & Chien, 2010).

Estos procesos de transformación química dan como resultado una mezcla con etanol, que contiene una diversidad de subproductos, dependiendo del proceso de transformación, el cual debe ser sometido a secuencias de destilación para obtener productos de alta pureza.

Muchas mezclas de componentes químicos forman azeótropos. Una mezcla azeotrópica tiene fases de vapor y líquido que tienen composiciones idénticas. La ocurrencia de este fenómeno significa que la destilación simple no puede usarse para lograr una separación completa porque la destilación depende de las diferencias en las composiciones entre las fases líquida y de vapor. Los azeótropos ocurren debido al equilibrio de fase no ideal que resulta de

la interacción molecular (ya sea repulsión o atracción) de componentes químicos diferentes (W. L. Luyben & Chien, 2010).

Un azeótropo común en las mezclas con etanol en los procesos de destilación ordinaria, es el sistema etanol – agua, que forma un azeótropo con un punto bajo de ebullición y el 5% de agua contenida no puede ser separada, debido a que en el proceso de destilación no se puede aumentar la concentración de etanol de manera directa (Roehr, 2001).

En el sistema etanol-agua, hay una repulsión significativa porque el extremo CH₃-CH₂ de la molécula de etanol es bastante diferente del extremo OH de la molécula de agua. El sistema no exhibe idealidad y se produce un azeótropo de ebullición mínima. Este azeótropo es homogéneo, por ende, sólo una fase líquida en equilibrio con una fase de vapor (W. L. Luyben & Chien, 2010).

Justificación e importancia

En la actualidad el etanol ha generado una gran demanda como aditivo en los combustibles por el incremento del índice de octano (Monsalve et al., 2006). Además de ser un biocombustible renovable, obtenido a partir de distintos cultivos bioenergéticos y biomasa (Wade, 2011).

Al utilizar el etanol como aditivo de la gasolina, esta sustancia mejora sus propiedades. Es recomendable una mezcla en proporción (10 al 25)%, logrando así la obtención de un índice de octano entre 70 y 75. La mezcla de etanol – gasolina permite el aumento de la compresión en el motor, dando un funcionamiento más regular, un menor recalentamiento y puede ser utilizado a un mayor número de revoluciones (Monsalve et al., 2006).

El etanol, no solo se usa como aditivo de combustible, sino que tiene diversas aplicaciones que se pueden dividir convenientemente en usos como solvente y como químico. Como solvente, el etanol disuelve muchos materiales orgánicos como grasas, aceites e

hidrocarburos. Como intermediario químico, el etanol es un precursor del acetaldehído, el ácido acético y el éter dietílico, y se utiliza en la fabricación de éteres etílicos de glicol, etilaminas y muchos ésteres etílicos (Mata & Hatch, 2000).

Debido a que el etanol se obtiene de diferentes procesos de producción de materias primas distintas, la mezcla resultante con etanol contiene subproductos que deben ser sometidos a procesos de separación, para poder obtener etanol anhidro. Por ende, es de vital importancia el análisis del grado de idealidad de la mezcla.

En los diversos sistemas de destilación se puede presentar como consistente en numerosos estados de equilibrio de fase entre flujos de líquido y vapor que tienen diferentes composiciones. El análisis geométrico del proceso es el principal instrumento para comprender sus regularidades. Por eso, antes de comenzar el examen del proceso de destilación existente y su interpretación geométrica, es necesario considerar la interpretación geométrica del equilibrio de fase. (Petlyuk, 2004).

En consecuencia, la existencia del comportamiento no ideal produce azeótropos en algunos sistemas químicos. Si los componentes químicos son disímiles y las fuerzas de repulsión son fuertes, los coeficientes de actividad son mayores que la unidad, y pueden formarse azeótropos de ebullición mínima, mientras que si el comportamiento de la mezcla es ideal, su coeficiente de actividad es igual a uno (W. L. Luyben & Chien, 2010)

Un aumento adicional en la no idealidad y la transición a azeótropos heterogéneos hace posible separar mezclas, no usando solo una columna de destilación, sino una columna con decantador (Petlyuk, 2004).

El uso de diagramas ternarios para mostrar mapas de curvas de residuos, límites de destilación, y equilibrio líquido-líquido (LLE), nos ayudan a predecir el comportamiento y las

características de la mezcla no ideal al momento de sintetizar la separación (W. L. Luyben & Chien, 2010).

Dado que existen muchos tipos de azeótropos con una variedad de propiedades físicas, habrá muchas formas de separación. Los azeótropos binarios homogéneos se pueden separar usando varios métodos, por ejemplo, la destilación por oscilación de presión o la destilación azeotrópica heterogénea. (W. L. Luyben & Chien, 2010).

En relación a lo expuesto, es importante la obtención de varios sistemas de separación en función al grado de idealidad de la mezcla, de tal manera que podamos seleccionar una secuencia de destilación óptima que permita obtener etanol anhidro, con la ayuda de un simulador de procesos químicos, por ejemplo, PRO/II, ya que la simulación del proceso de separación es importante en la industria porque permite predecir costos de separación.

Objetivos

Objetivo general

Obtener sistemas de separación de etanol provenientes de procesos reportados en la literatura.

Objetivos específicos

Colectar información de la composición de mezclas líquidas que contienen etanol reportadas en la literatura.

Analizar y seleccionar los datos de la revisión bibliográfica realizada de mezclas con etanol.

Determinar el grado de idealidad de las mezclas con etanol, por medio de los coeficientes de actividad y diagramas $x - y$, $T - x - y$.

Seleccionar la secuencia óptima de separación en caso de sistemas ideales y en caso de sistemas no ideales.

Seleccionar las condiciones óptimas de operación de las columnas de destilación en el caso de sistemas no ideales.

Sintetizar sistemas de separación en función al grado de idealidad de la mezcla con el uso de PRO/II.

Hipótesis

¿Es posible diseñar sistemas de separación de etanol en función del grado de idealidad de una mezcla empleando el simulador de procesos químicos PRO/II?

Variables de la investigación

Variables dependientes

Pureza del etanol

Sistema de separación

Azeótropos

Variable independiente

Idealidad de la mezcla con etanol

Capítulo II

Marco teórico

Etanol

El etanol es una molécula química polar y miscible de fórmula química C_2H_5OH , en su estructura tienen un grupo OH, el cual forma enlaces tipo puente hidrógeno con las moléculas de agua (Wade, 2011).

Roehr (2001) define el etanol como un líquido incoloro, volátil, inflamable, tóxico, hierve a $78,4\text{ }^\circ\text{C}$ y su punto de fusión es $-112,3\text{ }^\circ\text{C}$, su peso específico es 0,7851 a $20\text{ }^\circ\text{C}$. Además, el mencionado autor, define que el etanol que se obtiene del proceso de fermentación se lo denomina como “bioetanol”.

Por otro lado, según McMurry (2008), el etanol es un disolvente prótico, el cual hace que las reacciones S_N2 sean lentas, debido a la solvatación de un nucleófilo reactivo. Las moléculas del disolvente van a formar enlaces denominados como puente de hidrógeno con el nucleófilo, y tienden a formar una “jaula” a su alrededor, provocando así que la energía y reactividad disminuya.

Etanol anhidro

Según INEN (2009), el etanol anhidro es el producto sintetizado en el proceso de deshidratación, en el cual, se abarcan dos tipos de etanol de acuerdo al porcentaje en volumen, que son el etanol anhidro grado carburante y el etanol anhidro grado carburante desnaturalizado.

El etanol anhidro grado carburante es adecuado como aditivo en combustibles líquidos y consiste en al menos un 99,6% de etanol en volumen, porcentaje que será determinado por el método de ensayo NTE INEN 340. En cambio, cuando se le agrega al etanol anhidro grado

carburante una sustancia desnaturalizante, este recibe el nombre de etanol anhidro grado carburante desnaturalizado con un mínimo de 96,3% de etanol por volumen, porcentaje que será determinado por el método ASTM D 5501 (INEN, 2009).

Aplicaciones

El etanol posee innumerables aplicaciones, a continuación, describiremos algunos ejemplos:

Es utilizado como un solvente, anticongelante, extractante, como suplemento del combustible, y materia prima intermediaria en la síntesis de productos químicos orgánicos (Roehr, 2001).

Además, el etanol se encuentra en las bebidas fermentadas de consumo humano, por ejemplo, el vino y el aguardiente. A nivel industrial el etanol es empleado en distintos procesos, por ejemplo, la disolución de la nitrocelulosa, como disolvente de colorantes en la industria alimenticia y textil, en la síntesis del jabón, cera, disolvente de resinas y la oxidación en la fabricación de acetaldehído y ácido acético (Monsalve et al., 2006).

Según Wade (2011) uno de los usos principales del etanol, es el correspondiente en la oxigenación de la gasolina, lo que mejora la oxidación de hidrocarburos y disminuye las emisiones a la atmósfera provocadas por el monóxido de carbono, los compuestos aromáticos y compuestos volátiles. Por ende, es un aditivo para la gasolina, que se denomina como "gasohol", el cual es un combustible oxigenado. Además, el etanol ha reemplazado al metil ter butil éter, el cual era utilizado como un aditivo de combustibles oxigenados (Wade, 2011).

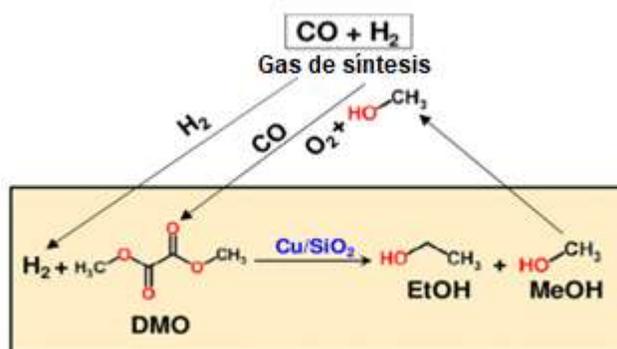
Síntesis de etanol

Síntesis del etanol vía gas de síntesis

En la síntesis del etanol por medio del gas de síntesis, primero el CO reacciona con el metanol en presencia de oxígeno para formar oxalato de dimetilo (DMO). Luego ocurre la hidrogenación a etanol y metanol, utilizando al metanol como reactivo para la obtención del DMO (Figura 1). En la reacción de hidrogenación del DMO, utilizaron diversos catalizadores observando el rendimiento del etanol y la conversión del DMO, por ejemplo, el uso de nanocluster (Ni, Co) soportados en Si (Gong et al., 2012).

Figura 1

Obtención del etanol por gas de síntesis.



Nota. Recuperado de *Synthesis of Ethanol via Syngas on Cu/SiO₂ Catalysts with Balanced Cu⁰ – Cu⁺ Sites*, por Gong et al, 2012.

En este último caso, la selectividad del etanol baja con la posterior formación del metano. Estableciendo que los catalizadores de Cu/SiO₂ presentan una mejor selectividad, se usó este catalizador en diferentes proporciones. Finalmente, en este último estudio, se determinó en el catalizador de 20% Cu/SiO₂ una conversión constante de DMO de 100% y un rendimiento del 83% para el etanol y 17% para dioles (1,2-propanodiol y 1,2-butanodiol) a una temperatura de 553 K por 200 h (Gong et al., 2012).

Síntesis del etanol vía cassava rhizome

En la Figura 2, se observa el diagrama de bloques de la obtención de etanol por cassava rhizome, que se subdivide en áreas, que contienen varios procesos, pero con un objetivo en común (Seider et al., 2017). A continuación, se describe cada área.

Materia prima

La materia prima necesaria en la síntesis son las astillas de madera, las cuales son enviadas al área de manipulación de alimentos para su respectivo almacenamiento y disminución de tamaño. La cassava rhizome se muele en pedazos pequeños, previo al envío a la sección de pretratamiento (Seider et al., 2017).

Según Roehr (2001), la cassava rhizome, también llamada como yuca o tapioca, es cultivada en muchos países tropicales como Indonesia, Brasil y Zaire, los cuales son los principales productores. Las raíces de la yuca contienen 20-35% en peso de almidón y 1-2% en peso de proteína.

Figura 2

Diagrama de bloques de la síntesis de bioetanol.



Nota. Recuperado de *Product and process design principles: Synthesis, Analysis, and Evaluation* (p.189), por Seider et al., 2017, John Wiley and Sons, Inc.

Las ventajas de la cassava rhizome como cultivo energético para la producción de alcohol como combustible son altos rendimientos de alcohol por cada hectárea de tierra, menor calidad de suelo en comparación a la requerida por la caña de azúcar, , alta tolerancia a las sequías y enfermedades de cultivos (Roehr, 2001).

La cassava es un subproducto de las plantas de yuca, y su composición principal es de celulosa, hemicelulosa y lignina. La cassava es eliminada como un desecho, en un (20 al 35)% del peso original como un desecho sólido (Meesukanun & Satirapipathkul, 2014).

Debido a su complejidad, la estructura matriz lignocelulósica es la barrera al hidrólisis ácida enzimática, por ende, es necesario un pretratamiento para la eliminación de la matriz circundante. Además de proporcionar una fracción rica en celulosa, se obtienen azúcares, los cuales pueden ser utilizados como una fuente de carbono para la producción de biogás y biocombustibles.

Pretratamiento

El reactor de pretratamiento es el área con mayor importancia en el proceso de pretratamiento, debido a que el reactor convierte la mayor fracción de la hemicelulosa de la materia prima en azúcares solubles, como la xilosa, galactosa, arabinosa (Seider et al., 2017).

Por medio de hidrólisis con ácido sulfúrico diluido, a una temperatura elevada. En el proceso de hidrólisis a las mismas condiciones se solubiliza cierta parte de la lignina en la materia prima (Seider et al., 2017).

Posteriormente, se libera ácido acético del proceso de hidrólisis de la hemicelulosa, además de que se forman productos de degradación de azúcares de pentosa, como el furfural y azúcares de hexosa como el hidroximetilfurfural. El hidrolizado es una mezcla de partículas líquidas y sólidas que se enfrían rápidamente. Durante esta última operación se evaporan grandes cantidades de agua, ácido acético y furfural (Seider et al., 2017).

Desintoxicación, adición de cal y acondicionamiento

La fase sólida que no reacciona es separada del hidrolizado líquido, el cual contiene ácido sulfúrico y otros inhibidores además de los azúcares que posee la hemicelulosa. Previo al proceso de fermentación, es necesario la desintoxicación del hidrolizado líquido para la eliminación de los inhibidores que se forman durante el pretratamiento de la biomasa. El intercambio de iones es utilizado para la eliminación del ácido acético y el ácido sulfúrico, los cuales son tóxicos para los microorganismos en el proceso de fermentación. Se debe considerar que para el proceso con cassava rhizome, no se utiliza la operación de intercambio de iones (Seider et al., 2017).

Después del proceso de intercambio iónico, Seider et al. (2017) menciona que, el pH se eleva a 10; por ende, se agrega cal, para mantener este valor durante un periodo de tiempo. La neutralización y la precipitación del yeso continúan al paso de sobrecalcificación. El yeso es eliminado durante el proceso de filtración. Finalmente, el hidrolizado vuelve a ser mezclado con la fracción sólida, que proviene de la unidad de separación de detoxificación sólido-líquido.

La sacarificación y cofermentación simultáneas (SSCF)

Después de la adición de cal, una pequeña porción de la suspensión desintoxicada es enviada al área del proceso de semillas de SSCF, para la producción de microorganismos como los *Zymomonas Mobilis*.

El material grueso es enviado al área de proceso SSCF en donde se realizan dos operaciones diferentes, que son la sacarificación que es la hidrólisis de la celulosa restante a glucosa utilizando enzimas de celulosa y la fermentación de la glucosa resultante y otros azúcares a etanol. Para el proceso de fermentación de etanol, se utiliza la bacteria recombinante *Zymomonas Mobilis*. El caldo de etanol resultante es recolectado y enviado al área de separación *downstream*. (Seider et al., 2017).

Separación Downstream

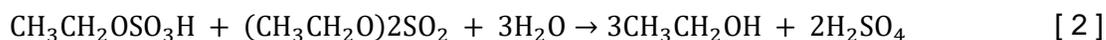
Después de la SSCF, se lleva a cabo la destilación y la adsorción por tamiz molecular, para poder recuperar el etanol de la cerveza del fermentador y poder producir etanol puro al 100%. La destilación es realizada en dos columnas, en donde la primera columna denominada como “columna de cerveza”, elimina el CO_2 disuelto y la mayor parte del agua. La segunda columna de destilación concentra el etanol hasta una composición que sea casi azeotrópica. Luego, el agua residual de la mezcla es eliminada mediante adsorción por tamiz molecular en fase vapor (Seider et al., 2017).

Otros procesos

El alcohol etílico sintético (conocido como etanol para diferenciarlo del alcohol de fermentación) se producía originalmente por hidratación indirecta del etileno en presencia de ácido sulfúrico concentrado. Los sulfatos mono y dietilo formados se hidrolizan con agua a etanol y ácido sulfúrico, que se regenera (Mata & Hatch, 2000).



Etileno Ácido sulfúrico sulfatos mono y dietilo



Sulfatos mono y dietilo Agua Etanol Ácido sulfúrico

La hidratación directa del etileno con agua es el proceso que se utiliza actualmente. Este proceso se lleva a cabo en un reactor a aproximadamente 573,15 K y 7092,75 kPa. La reacción se ve favorecida a temperaturas relativamente más bajas y presiones más altas (Mata & Hatch, 2000).

El ácido fosfórico en tierra de diatomeas es el catalizador. Para evitar pérdidas de catalizador se utiliza una relación molar de agua/etileno inferior a uno y la conversión de etileno se limita al rango del (4 al 5)% en estas condiciones y el etileno sin reaccionar se recicla. Con este proceso se obtiene una alta selectividad del 95 al 97% al etanol (Mata & Hatch, 2000).



Etileno Agua Etanol

Equilibrio de fase de mezclas binarias

Coefficiente de actividad

Según Luyben & Chien (2010) un parámetro muy útil a la hora de estudiar mezclas no ideales, es el coeficiente de actividad líquida γ_j^L , el cual representa la desviación de toda la mezcla en referencia a la idealidad.

Al clasificar las muchas mezclas, es útil examinar sus desviaciones de la ley de Raoult, cuando dos o más fases fluidas están en equilibrio físico, el potencial químico, la fugacidad y la actividad de cada especie son las mismas en cada fase (Seider et al., 2017).

Además, según Seider et al. (2017) para una mezcla binaria con una solución líquida ideal ($\gamma_j^L = 1$), una fase de vapor que forma una solución gaseosa ideal, obedece la ley de los gases ideales ($\bar{\phi}_j^V = 1, f_j^L = P_j^S$). En estas últimas condiciones se establecen las ecuaciones 4 y 5 para dos componentes 1 y 2.

$$y_1 P = x_1 P_1^S \quad [4]$$

$$y_2 P = x_2 P_2^S \quad [5]$$

Donde,

P_j^s = presión de vapor de la especie j

P = presión total

x_i, y_i = fracciones molares

Sumando las ecuaciones 4 y 5, teniendo en cuenta que las fracciones molares deben sumar 1, tenemos:

$$(y_1 + y_2)P = P = P_2^s + (P_1^s + P_2^s)x_1 \quad [6]$$

Sin embargo, cuando la mezcla forma una fase líquida no ideal y exhibe una desviación positiva de la ley de Raoult ($\gamma_j^L > 1, j = 1,2$), la ecuación 6, se convierte en la ecuación 7.

$$P = x_1\gamma_1^L P_1^s + (1 - x_1)\gamma_2^L P_2^s \quad [7]$$

Además, si los puntos de ebullición de los dos componentes están lo suficientemente cerca, las curvas de punto de burbuja y punto de rocío pueden alcanzar un máximo en la misma composición, que por definición es el punto azeotrópico (Seider et al., 2017).

Diagramas x – y, T – x – y

Los diagramas isobáricos de tipo x – y, son representaciones de las fracciones molares de los componentes del sistema binario de la mezcla. Usualmente en el eje x se representa la fracción molar del componente más volátil en su fase líquida, mientras que en el eje y se representa la fracción molar del componente más volátil en fase de vapor (W. L. Luyben, 2012).

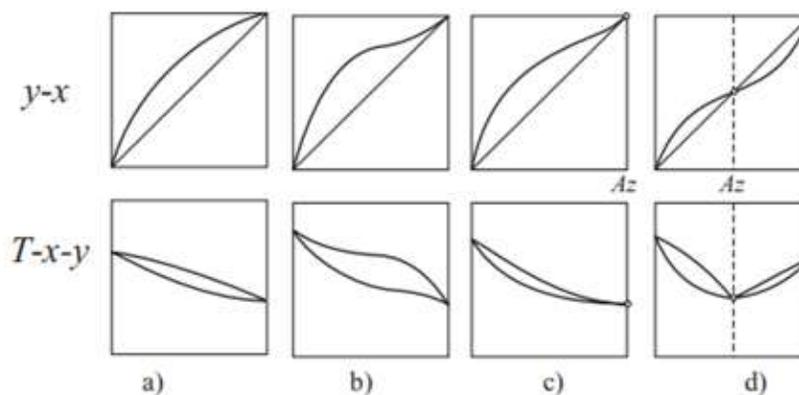
Los diagramas isobáricos de tipo T – x – y son representaciones del equilibrio de la fracción molar del componente más volátil en sus fases líquida y vapor frente a la temperatura a la cual se alcanza este equilibrio (Cengel & Boles, 2009).

Por lo general, en los diagramas $T - x - y$ suelen aparecer dos curvas de equilibrio. Según Cengel & Boles (2009) la curva de vapor saturado indica la temperatura y composición de vapor a la cual la mezcla alcanza su punto de rocío. Esta última curva se conoce como curva $T - y$. También, en el mismo gráfico, se genera la curva de líquido saturado la cual describe la temperatura y composición de líquido en la cual la mezcla alcanza su punto de burbuja.

En la Figura 3 se representa el comportamiento mutuo de los componentes dependiendo del grado de no idealidad de la mezcla causado por la diferencia en las propiedades moleculares de los componentes (Petlyuk, 2004).

Figura 3

Equilibrio de fase de mezclas binarias.



Nota. El gráfico representa el grado de idealidad de una mezcla binaria, donde, (a) mezcla ideal; (b) mezcla no ideal; (c) mezcla azeotrópica tangencial ($x_{1, Az} = 1$); (d) mezcla azeotrópica con temperatura mínima. Az = punto azeotrópico. Recuperado de *Distillation Theory and Its Application to Optimal Design of Separation Units Distillation* (p.4), por Petlyuk, 2004, Cambridge University Press.

Azeótropo

Un estado azeotrópico es el estado en el que la composición molar de cada fase permanece constante (Diamond et al., 2004). Además, un punto azeotrópico es aquel en el que la composición de cada componente es la misma en todas las fases coexistentes, es decir pueden existir más de 2 fases en la mezcla (Tao et al., 2003).

Si las moléculas presentan fuerzas de repulsión, el azeótropo tendrá una ebullición mínima y puede ser homogéneo (una fase líquida) o heterogéneo (dos fases líquidas). Si las moléculas presentan fuerzas de atracción el azeótropo será de ebullición máxima (W. L. Luyben & Chien, 2010).

Diagramas de fase de mezclas de tres componentes

Las mezclas de tres componentes representan el tipo más simple de mezclas de varios componentes. La mayoría de las peculiaridades de las mezclas de varios componentes se manifiestan en las mezclas de tres componentes. Esta es la razón por la cual las mezclas de tres componentes se estudian mejor (Petlyuk, 2004).

Por lo tanto, estos sistemas de tres componentes se representan en diagramas ternarios bidimensionales. Hay tres componentes, pero la suma de las fracciones molares debe sumar la unidad. Por lo tanto, especificar dos fracciones molares define completamente la composición (W. Luyben, 2013).

Curvas de residuo

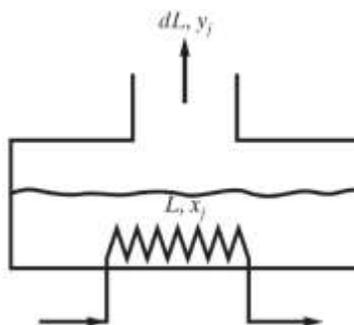
Para comprender mejor las propiedades de mezclas azeotrópicas que contienen tres especies químicas, según Seider et al. (2009), se tienen que examinar las propiedades de las curvas de residuos en un diagrama ternario. Cada curva de residuo se construye trazando la composición del residuo líquido en equilibrio de una destilación simple en el tiempo,

comenzando desde una composición inicial seleccionada de la carga hasta el destilador, utilizando el siguiente procedimiento numérico.

Considere L moles de líquido con fracciones molares x_j ($j = 1, \dots, C$) en una destilación simple aún en su punto de burbuja, como se ilustra en la Figura 4.

Figura 4

Esquema de destilación simple.



Nota. Recuperado de *Product and process design principles: Synthesis, Analysis, and Evaluation* (p.226), por Seider et al., 2009, John Wiley and Sons, Inc.

Tenga en cuenta que el destilador no contiene bandejas y que no se proporciona reflujo. Cuando comienza el calentamiento, una pequeña porción del líquido, ΔL moles, se vaporiza. La fase de vapor tiene fracciones molares y_j ($j = 1, \dots, C$), que se supone que están en equilibrio con el líquido restante. Como el líquido residual, $L - \Delta L$ moles, tiene fracciones molares $x_j + \Delta x_j$, el balance de masa para la especie j viene dado por la ecuación 8 (Seider et al., 2009).

$$Lx_j = (\Delta L)y_j + (L - \Delta L)(x_j + \Delta x_j) \quad j = 1, \dots, C - 1 \quad [8]$$

En el límite, como $\Delta L \rightarrow 0$,

$$\frac{dx_j}{dL/L} = x_j - y_j = x_j (1 - K_j \{T, P, \underline{x}, \underline{y}\}) \quad j = 1, \dots, C - 1 \quad [9]$$

y ajustando $d\hat{t} = dL/L$,

$$\frac{dx_j}{d\hat{t}} = x_j - y_j \quad j = 1, \dots, C - 1 \quad [10]$$

En la ecuación 10, \hat{t} puede interpretarse como el tiempo sin dimensiones. Con la solución que define una familia de curvas de residuos, como se ilustra en la Figura 5.

Una propiedad de las curvas de residuo es que las curvas de residuo representan el cambio en la composición de una mezcla durante el proceso de evaporación abierta. Cada punto de esta línea corresponde a un momento determinado de una porción de líquido evaporado (Petlyuk, 2004).

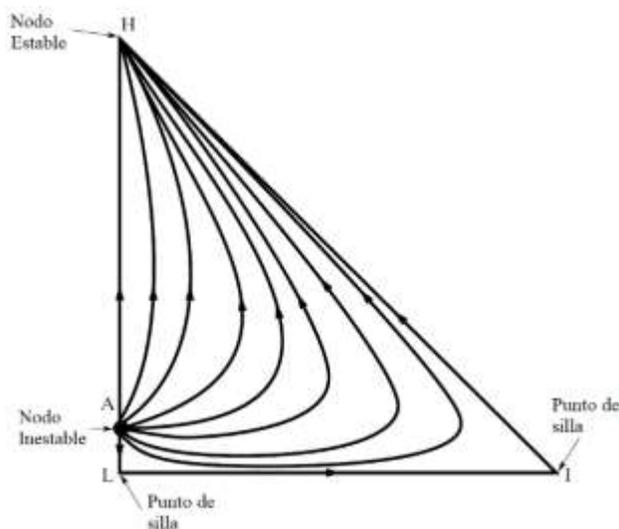
Además, es importante, tener en cuenta, que los puntos fijos de las curvas de residuos son puntos donde la fuerza impulsora para un cambio en la composición líquida es cero; es decir, $dx/d\hat{t} = 0$. Esta condición se cumple en los puntos azeotrópicos y en los vértices de especies puras (Seider et al., 2009).

Puntos estacionarios en el diagrama ternario

En la Figura 5 y Figura 6, además de observar las curvas de residuo se observan varios puntos. Un punto estacionario en el que terminan todas las curvas de residuos se denomina nodo estable (la temperatura aumenta en la dirección de este punto). Un punto específico en el que comienzan todas las curvas de residuos se denomina nodo inestable (la temperatura aumenta en la dirección opuesta a este punto). El resto de puntos estacionarios se denominan sillas de montar (“saddle node” por su traducción en inglés) (Petlyuk, 2004).

Figura 5

Diagrama ternario con puntos estacionarios.



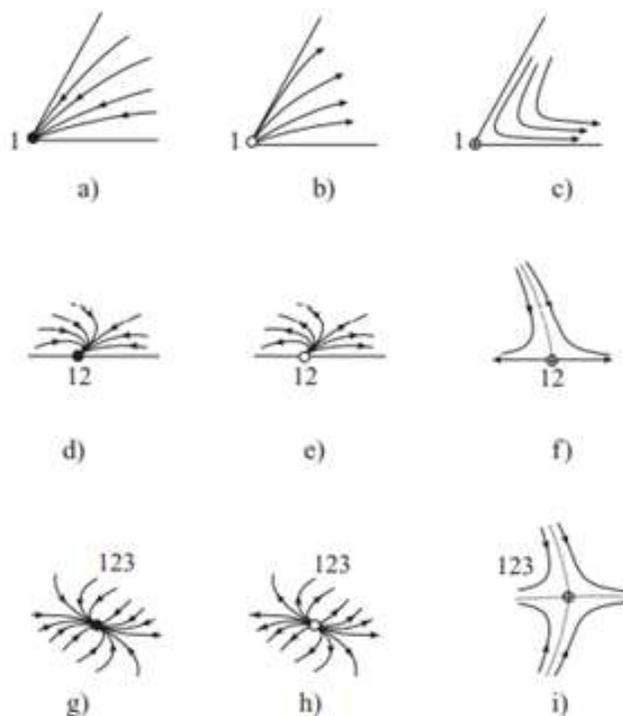
Nota. Recuperado de *Product and process design principles: Synthesis, Analysis, and Evaluation* (p.226), por Seider et al., 2009, John Wiley and Sons, Inc.

Diagramas de fase líquido-líquido-vapor

Para separar mezclas en las que los componentes se caracterizan por una solubilidad limitada, no solo es de gran importancia el equilibrio líquido-vapor (como se consideró a lo largo de las secciones anteriores), sino que también es importante el equilibrio líquido-líquido (W. Luyben, 2013).

Figura 6

Puntos estacionarios de mezclas de tres componentes.



Nota. (a) nodo estable de un componente, (b) nodo inestable de un componente, (c) silla de montar de un componente, (d) nodo estable de dos componentes, (e) nodo inestable, (f) silla de montar de dos componentes, (g) nodo estable de tres componentes, (h) nodo inestable de tres componentes, y (i) silla de tres componentes. Flechas: dirección de las curvas de residuo.

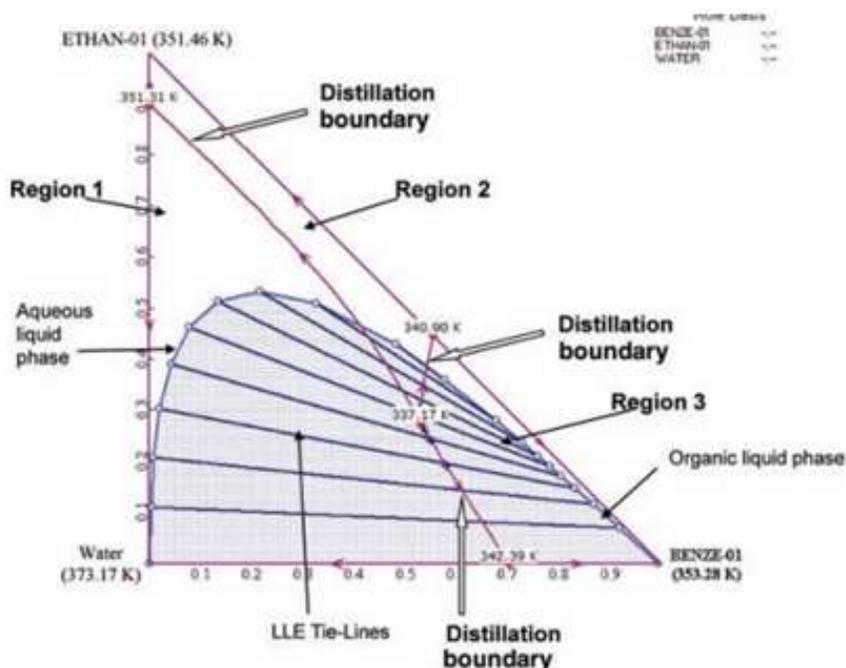
Recuperado de *Distillation Theory and Its Application to Optimal Design of Separation Units Distillation* (p.6), por Petlyuk, 2004, Cambridge University Press.

Dado que el equilibrio líquido-líquido rara vez está disponible en forma algebraica, los cálculos tienden a ser iterativos o gráficos. Utilice un enfoque de McCabe-Thiele modificado si se dispone de datos. Cuando uno tiene un diagrama de triángulo equilátero conveniente, la construcción se puede hacer directamente en el triángulo. Algunos autores se refieren a esto como el método Hunter-Ash (Ghasem, 2015).

En la Figura 7, se presenta un ejemplo de un diagrama ternario del sistema etanol – agua – benceno, en el cual, se puede diferenciar el equilibrio líquido – líquido, donde se presentan dos fases líquidas, una orgánica y acuosa. Además de la presencia de un azeótropo ternario y tres azeótropos binarios.

Figura 7

Diagrama ternario con la presencia del equilibrio líquido – líquido.



Nota. Recuperado de *Distillation Design and Control Using Aspen Simulation* (p.27), por Luyben, 2013, John Wiley & Sons, Inc.

Métodos de separación de mezclas líquidas

La separación de mezclas es el proceso inverso a la formación de mezclas, es decir, es la división de las sustancias componentes de una mezcla. Para separar la mezcla obtenida en sus especies químicas constituyentes se hace uso de procesos que suministran el trabajo termodinámico para inducir a la separación deseada. La definición de separación de mezcla es

una operación que transforma una mezcla de sustancia en dos o más productos que difieren entre sí en composición (de Haan et al., 2020).

Según Seider et al. (2009), cuando se tienen las mezclas ideales, la secuencia más económica incluirá columnas de destilación ordinarias debido a que las volatilidades entre los componentes clave seleccionados será mayor a 1,05.

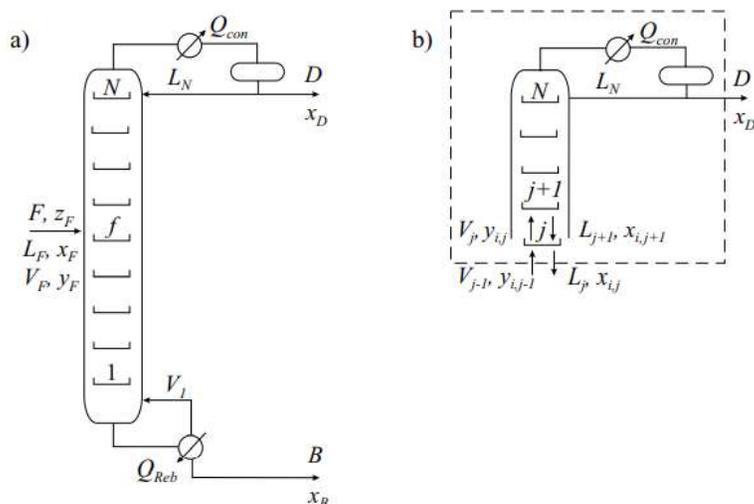
En cambio, cuando las mezclas son no ideales la separación por medio de columnas de destilación ordinarias no será viable cuando las volatilidades relativas entre los dos componentes clave sean menor de 1,05 y en particular si se forman azeótropos. Para mezclas no ideales se emplean secuencias compuestas de columnas de destilación ordinarias, columnas de destilación mejorada y equipos de extracción líquido-líquido (Seider et al., 2009).

Destilación ordinaria

En la destilación ordinaria, el agente de separación es el calor. La gran variación de densidades entre los flujos de líquido y vapor facilitan la separación de fases y la organización de un contacto de contracorriente eficiente. En condiciones de ebullición, las viscosidades de las fases son bajas y se obtienen excelentes condiciones de transferencia de masa. Como regla principal, la destilación ordinaria debe ser la primera alternativa a aplicar (Brignole & Pereda, 2013). En la Figura 8, se observa un diagrama esquemático de una columna de destilación ordinaria con un condensador, un rehervidor y capacidad de reflujo.

Figura 8

Diagrama de una columna de destilación ordinaria.



Nota. (a) columna de destilación ordinaria, (b) volumen de control (línea de puntos) para obtener ecuaciones de balance de materia para la sección superior. Recuperado de *Distillation Theory and Its Application to Optimal Design of Separation Units Distillation* (p.21), por Petlyuk, 2004, Cambridge University Press.

Número de diferentes secuencias de columnas de destilación ordinarias

Seider et al. (2009), establece una ecuación para el número de diferentes secuencias de columnas de destilación ordinarias, N_s . Para producir una serie de productos, P , se puede desarrollar de la siguiente manera. Para el primer separador en la secuencia, los puntos de separación $P - 1$ son posibles. Por lo tanto, el número de secuencias diferentes para productos P , se representa en la ecuación 11.

$$N_s = \sum_{j=1}^{P-1} N_j N_{P-j} = \frac{[2(P-1)]!}{P!(P-1)!} \quad [11]$$

Existen dos métodos descritos en Seider et al. (2009) en la selección de la secuencia de destilación óptima. Por un lado, tenemos el uso de heurísticas, las cuales han resultado útiles para reducir el número de secuencias para un examen detallado.

Pero cuando la aplicación de las heurísticas anteriores para secuenciar columnas de destilación ordinarias es incierta o se obtienen resultados contradictorios, es recomendable usar métodos menos rigurosos disponibles, por ejemplo el método de la velocidad marginal de vapor (Seider et al., 2009).

Destilación de columnas complejas y acopladas térmicamente

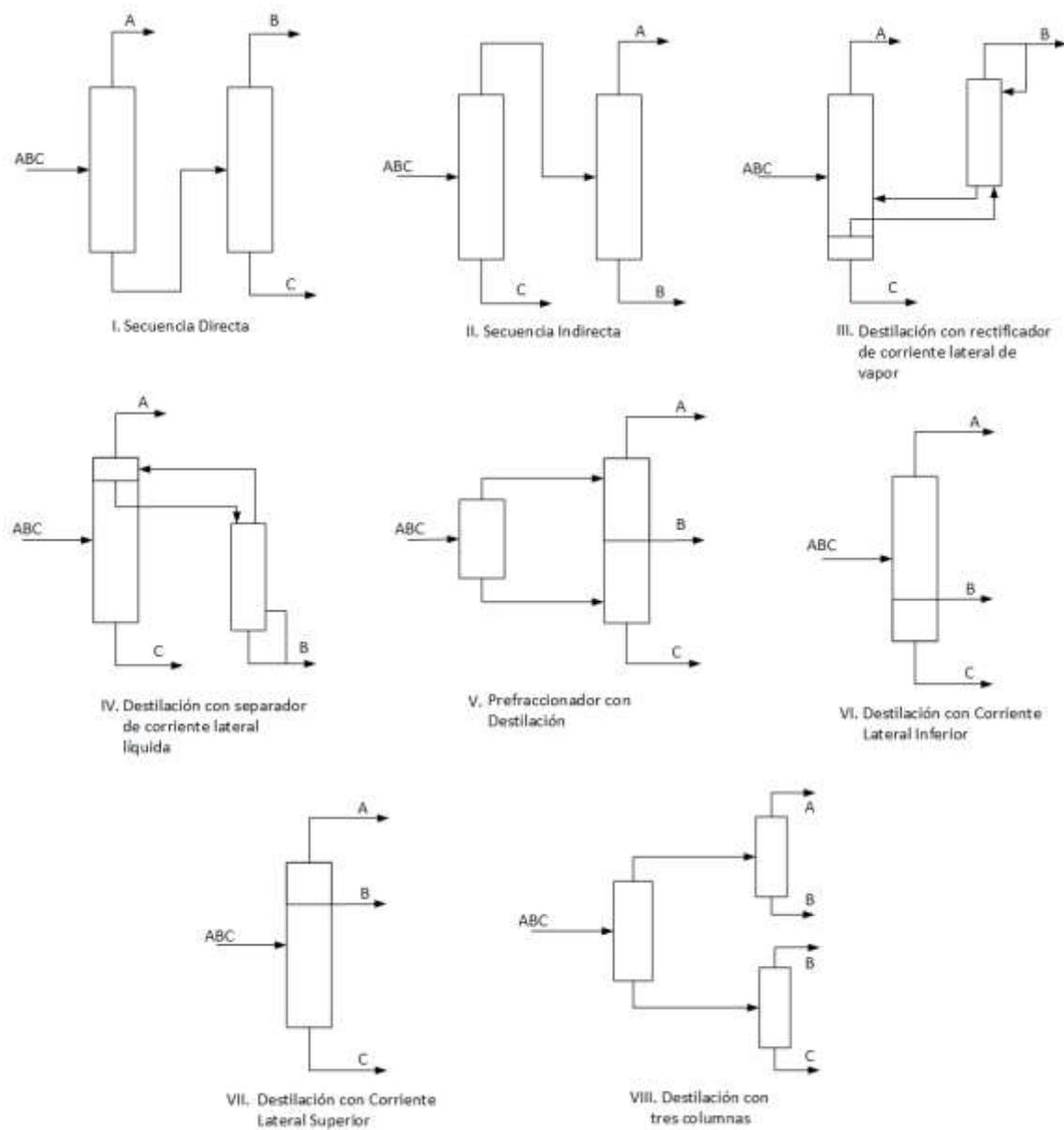
Según Arturo (2003) el estudio de la optimización de las secuencias de destilación ordinaria para una solución de tres especies químicas A, B y C, tomando como objetivo reducir el consumo de energía empleada, ha llevado al diseño de columnas complejas acopladas térmicamente, que pueden estar en una variedad de proporciones. El estudio y análisis de 8 configuraciones de destilación acopladas térmicamente fue ejecutado por Tedder & Rudd (1978), mostradas en la Figura 9.

Selección de la secuencia óptima de destilación acopladas térmicamente

Para la elección de la secuencia óptima de las 8 configuraciones complejas y acopladas térmicamente, representada en la Figura 9, se fundamenta en dos aspectos, el primero en el resultado del cálculo del índice de facilidad de separación (ESI) y segundo, la composición que tenga la mezcla ternaria (Tedder & Rudd, 1978).

Figura 9

Ocho configuraciones de destilación ordinaria complejas de tres especies.



Nota. Recuperado de *Parametric studies in industrial distillation: Part I. Design comparisons* (p. 303 - 304), por Tedder & Rudd, 1978, AIChE Journal.

De manera general cuando un valor de ESI mayor a la unidad predice que la separación es más fácil que cuando un ESI es menor a la unidad, se considera que la separación es compleja (Tedder & Rudd, 1978).

Según Seider et al. (2009) el cálculo del ESI es la volatilidad relativa de A, B sobre la volatilidad relativa de B, C. A su vez, la volatilidad relativa α_{ij} se define como la relación de las presiones de vapor de dos especies P'_i y P'_j . Las presiones de las especies deben ser tomadas a un mismo valor de temperatura. Definiciones que se representan en la ecuación 12 y 13.

Para 3 especies químicas, las posibles relaciones de volatilidades relativas de la mezcla; se muestran en la Tabla 1.

$$ESI = \frac{\alpha_{AB}}{\alpha_{BC}} \quad [12]$$

Donde,

ESI = índice de facilidad de separación

α_{AB} = volatilidad relativa de (A) y (B)

α_{BC} = volatilidad relativa de (B) y (C)

$$\alpha_{ij} = \frac{P'_i}{P'_j} \quad [13]$$

Donde,

α_{ij} = volatilidad relativa de i y j

P'_i = presión de vapor de la especie i

P'_j = presión de vapor de la especie j

Tabla 1

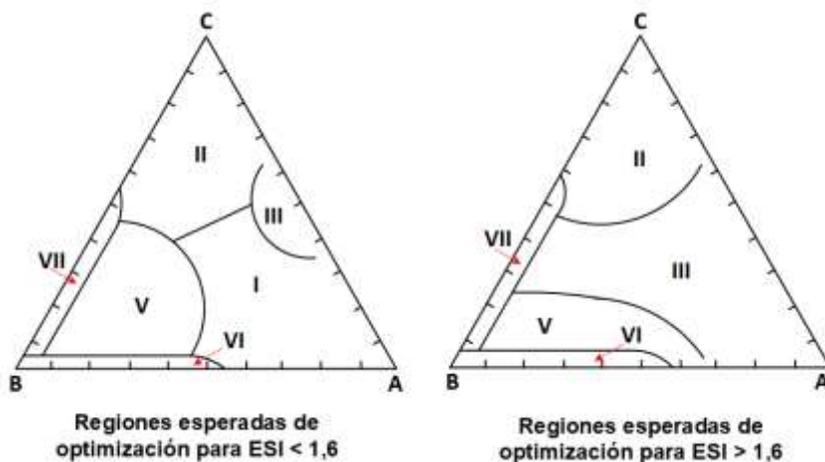
Volatilidades relativas posibles para 3 especies químicas.

$\alpha_{A,B}$	$\alpha_{B,C}$	$\alpha_{A,C}$
$\alpha_{A,B} = \frac{P'_A}{P'_B}$	$\alpha_{B,C} = \frac{P'_B}{P'_C}$	$\alpha_{A,C} = \frac{P'_A}{P'_C}$

Teniendo el valor del índice de facilidad de separación calculado, se analiza si el $ESI > 1,6$ o el $ESI < 1,6$ y con la composición de la mezcla ternaria, se seleccionó la secuencia óptima de acuerdo a la Figura 10.

Figura 10

Selección de la secuencia por región de optimización.



Nota. Recuperado de *Parametric studies in industrial distillation: Part I. Design comparisons* (p. 305), por Tedder & Rudd, 1978, AIChE Journal.

Destilación por oscilación de presión

La destilación por oscilación de presión utiliza una secuencia de dos columnas operadas a diferentes presiones para la separación de azeótropos sensibles a la presión (de Haan et al., 2020).

En la siguiente Figura se ilustra el efecto de la presión sobre la temperatura y la composición de un azeótropo de ebullición mínima. El azeótropo binario se puede cruzar separando primero el componente que ebulle más que el azeótropo a baja presión. La composición de la parte superior debe ser lo más cercana posible a la del azeótropo a esta presión. A medida que la presión aumenta, la composición azeotrópica torna un mayor porcentaje de A y el componente B se puede separar del azeótropo como producto de fondo en

la segunda columna. La sobrecarga de la segunda columna se devuelve a la primera columna (de Haan et al., 2020).

Un ejemplo de este tipo de procesos, según Kumar et al. (2010) describe que, la concentración de etanol en el azeótropo etanol-agua varía según la presión cambia. La concentración de etanol en el azeótropo etanol-agua aumenta con la disminución de la presión. Por debajo de aproximadamente 11,5 kPa, el etanol y el agua no forman un azeótropo y, en teoría, los componentes pueden separarse mediante destilación convencional.

Destilación azeotrópica heterogénea

La secuencia de destilación azeotrópica heterogénea comúnmente se usa en la industria para separar mezclas de volatilidad relativa cercana y también para romper azeótropos (como ejemplo tenemos la deshidratación de etanol o alcohol isopropílico) (Chien et al., 2004).

Estos azeótropos pueden existir en la mezcla inicial o ser creados por medio de un agente de arrastre. La síntesis de secuencias de separación que implican azeótropos es un asunto complicado, pero se dispone de métodos sistemáticos basados en mapas de curvas de residuos (Dimian, 2003).

Según, Brignole & Pereda (2013) la separación de la mezcla azeotrópica binaria (A+B) es posible porque en el azeótropo ternario las proporciones relativas de la mezcla binaria son diferentes de sus valores en la composición azeotrópica original. La característica distintiva de esta técnica es que uno de los azeótropos binarios con el agente de arrastre forma un azeótropo heterogéneo, y cuando el destilado se condensa, se divide en dos fases líquidas, usualmente, en una fase acuosa y otra orgánica.

La fase orgánica, rica de agente de arrastre, recicla al plato superior de la columna azeotrópica y la fase acuosa se envía a una columna de destilación para recuperar un

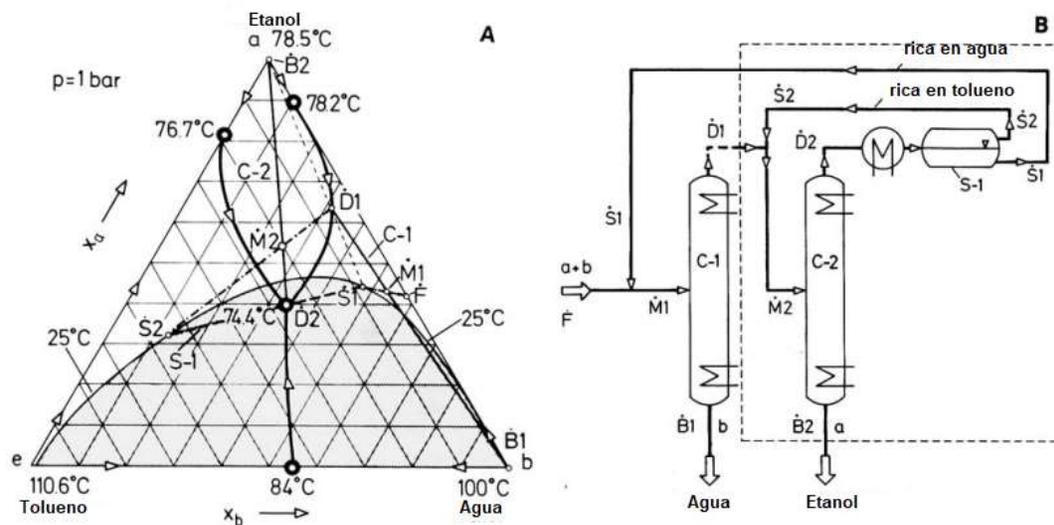
azeótropo binario (A+B) de la parte superior y B de la parte inferior. El azeótropo binario se devuelve a la columna de destilación azeotrópica donde se recupera A puro de los fondos (Brignole & Pereda, 2013).

La Figura 11 presenta un proceso para la separación de etanol-agua por tolueno. El proceso es idéntico al proceso generalizado, pero el tercer paso de separación se realiza por decantación en lugar de destilación (Stichlmair & Herguajuela, 1992).

Esto es posible porque el tolueno incorporador no es completamente miscible con agua y mediante el uso de un decantador en lugar de una tercera columna de destilación, la inversión y los costos operativos se reducen drásticamente (Stichlmair & Herguajuela, 1992).

Figura 11

Destilación azeotrópica heterogénea del sistema etanol – agua – tolueno.



Nota. Recuperado de *Separation and Regions and Processes of Zeotropic Azeotropic Ternary Distillation* (p. 1533), por Stichlmair & Herguajuela, 1992, AIChE Journal.

Destilación extractiva

En la destilación extractiva, el solvente, generalmente un punto de ebullición alto, se agrega cerca de la parte superior de la columna para aumentar selectivamente la volatilidad entre los componentes que se van a separar (Dimian, 2003).

Un ejemplo para este tipo de proceso, según Kumar et al. (2010), es la producción de etanol anhidro a partir de mezclas de etanol y agua. Este método utiliza un solvente líquido relativamente no volátil que se introduce en una columna de destilación unos platos por encima del plato de alimentación de etanol.

La presencia del disolvente en una concentración relativamente alta en el líquido de los platos altera la volatilidad de uno de los componentes de la alimentación más que del otro, por lo que se puede realizar una separación de los componentes de la alimentación en la columna. Dicho solvente se denomina solvente de destilación extractiva (Dimian, 2003).

Stripping

La separación por stripping todavía se basa en la volatilidad relativa, pero los flujos de vapor/líquido se realizan por medio de un agente separador externo. Una columna de extracción simple utiliza la inyección de gas o vapor para eliminar los componentes ligeros (Dimian, 2003).

Además, Dimian (2003) menciona, que este método es apropiado cuando el producto de fondo es térmicamente sensible. En la extracción rehervida, el flujo de vapor se crea por medio de un rehervidor externo, como en una destilación simple, pero falta el condensador para el vapor superior.

También existe un stripping a reflujo, que se utiliza para separar compuestos orgánicos ligeros mediante inyección directa de vapor (destilación con vapor). Luego, el vapor superior se condensa y se envía a la separación de fases por decantación (Dimian, 2003).

Adsorción de líquidos

La adsorción tiene lugar de forma selectiva debido a (1) las diferencias entre adsorbato y líquido no adsorbido, o (2) diferencias en tamaño y características estructurales de las moléculas. En la primera categoría podemos mencionar el carbón activado, en la segunda los tamices moleculares. La adsorción de líquidos es adecuada tanto para la recuperación de pequeñas cantidades de soluciones diluidas como para separaciones a granel (Dimian, 2003).

Membranas.

A pesar de la intensa investigación, según Dimian (2003) el uso de membranas se considera una tecnología emergente. La mayoría de las aplicaciones están orientadas a pequeña escala. La disponibilidad de membranas adecuadas sigue siendo problemática y puede explicar la renuencia de los diseñadores. Las más interesantes para separaciones a gran escala son la pervaporación y la ósmosis inversa.

La pervaporación se empleó con éxito para la purificación de disolventes orgánicos que contenían pequeñas cantidades de agua, para romper el azeótropo etanol - agua y para eliminar los componentes orgánicos volátiles (COV) de las aguas residuales (Dimian, 2003).

PRO/II

AVEVA PRO/II es un simulador de procesos en estado estacionario para el diseño de procesos y análisis operativo para procesos en las industrias de procesamiento de químicos, petroquímicos y polímeros (Ghasem, 2021).

PRO/II incluye una base de datos de componentes químicos, métodos de predicción de propiedades termodinámicas y operaciones unitarias como intercambiadores de calor, compresores, columnas de destilación y reactores que se encuentran en las industrias de procesamiento químico. Además, puede realizar cálculos de balances de masa y energía en estado estacionario para modelar procesos continuos (Ghasem, 2021).

Según, Ghasem (2021) PRO/II es un simulador de procesos de estado estacionario diseñado para el diseño de procesos y el estudio operativo, especialmente para ingenieros de procesos en las industrias química y de gas natural. Existen varios pasos para construir una simulación en PRO/II: unidad de medida, selección de componentes, termodinámica, construcción de diagramas de flujo, especificaciones de flujo, especificación de operaciones unitarias, funcionamiento del sistema y presentación de resultados.

Paquetes termodinámicos de PROII

Los paquetes termodinámicos de PRO/II, son generadores de propiedades que predicen los valores K , la entalpía, la densidad y, opcionalmente, las propiedades de entropía y transporte. Al fijar la composición de una corriente y dos variables de corriente independientes (como la presión y la temperatura, o la presión y la entalpía), el programa puede calcular completamente todas las propiedades termodinámicas de esa corriente con los generadores definidos en ese conjunto (AVEVA, 2020).

NRTL

Non – random two liquids (“NRTL” por sus siglas en inglés), se utiliza para predecir el comportamiento de fase VLE y/o LLE. Es generalmente útil para aplicaciones no ideales, especialmente para sistemas parcialmente inmiscibles (AVEVA, 2020).

SOUR

El paquete SOUR se utiliza para predecir el comportamiento de la fase VLE y/o LLE. Este método no es compatible con la decantación de agua libre. Este paquete termodinámico utiliza el método API/EPA SWEQ (Sour Water Equilibrium) desarrollado por Grant Wilson para modelar los componentes NH_3 , H_2S , CO_2 y H_2O del agua ácida. El paquete SOUR es generalmente útil para aplicaciones que involucran agua ácida que contiene menos del 30% en peso de componentes ácidos (AVEVA, 2020).

Capítulo III

Marco metodológico

Introducción

Para la ejecución del presente trabajo de Titulación, se usó el simulador PRO/II 2020 (AVEVA, 2020a). Tanto para la obtención de los datos termodinámicos, por ejemplo, curvas de equilibrio líquido-vapor, diagramas $T - x - y$, presiones de vapor, temperaturas de ebullición y coeficientes de actividad, así como también, en la síntesis del sistema de separación en estado estacionario de mezclas de soluciones casi ideales y no ideales.

Criterios como el coeficiente de actividad, factor de separación, volatilidad relativa, presencia de azeótropos, entre otros, se tomaron en cuenta para determinar si la mezcla es ideal, casi ideal o no ideal.

Cuando una mezcla es no ideal, primero debemos analizar los azeótropos presentes en la mezcla, y el tipo de azeótropo, que puede ser homogéneo o heterogéneo. Cuando se tiene un azeótropo homogéneo se puede realizar una destilación por oscilación de presión, o también considerar el uso de agentes de arrastre para formar azeótropos heterogéneos en donde se utiliza la destilación azeotrópica heterogénea (Seider et al., 2009).

Con el proceso de destilación seleccionada, se inició la simulación en una columna shortcut para la obtención de parámetros como, el número de platos, plato de alimentación, relación de reflujo y flujo molar del destilado, con el objetivo de sintetizar un tren de separación rigurosa.

Extracción de los datos de la producción de etanol del gas de síntesis

En la obtención de la composición molar de la mezcla de etanol a partir de gas de síntesis, se parte de los rendimientos que se muestran en la Tabla 2, extraída de “Synthesis of Ethanol via Syngas on Cu/SiO₂ Catalysts with Balanced Cu⁰ – Cu⁺ Sites” de Gong et al. (2012).

Tabla 2

Información de la síntesis de la mezcla de etanol.

Productos	Rendimiento (%)
Etanol	83
Etilenglicol	0
Glicolato de metilo	0
dioles (C ₃ – C ₄)	17
Condiciones de reacción	
Temperatura [K]	553
H ₂ /DMO [mol/mol]	200
Conversión DMO [%]	100
Catalizador	20 Cu/SiO ₂
Tiempo [h]	200

Nota. Recuperado de Synthesis of Ethanol via Syngas on Cu/SiO₂ Catalysts with Balanced Cu⁰ – Cu⁺ Sites (p. 13923), por Gong et al, 2012, Journal of the American Chemical Society.

Determinación de la fracción molar

Tomando los rendimientos de la Tabla 2, se determina la fracción molar de los compuestos de la mezcla producto. Según Fogler (2008) el rendimiento se define como el cociente de las moles del producto p sobre la resta entre las moles iniciales del reactivo

(limitante) y las moles actuales de esta última especie química. Tanto las moles del reactivo como del producto se obtendrán al terminar la reacción, como se muestra en la ecuación 1.

$$\tilde{Y}_P = \frac{N_P}{N_{RO} - N_R} \quad [134]$$

Donde,

\tilde{Y}_P =Rendimiento del producto p

N_P =moles del producto p al final de la reacción

N_{RO} =moles del reactivo al inicio de la reacción

N_R =moles del reactivo al final de la reacción

Extracción de los datos de la producción de bioetanol de Cassava rhizome

Para la extracción de datos de la mezcla de bioetanol a partir de Cassava rhizome, se simuló en PRO/II el proceso denominado “Bioethanol Process Simulation” del texto de “Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis, and Evaluation” de Seider et al. (2017). En el apéndice 2 se detalla la simulación con los equipos y corrientes de salida obtenidos.

Determinación de la idealidad de la mezcla de alimentación

Para determinar si las alimentaciones a simular son mezclas casi ideales o no ideales, se analiza el equilibrio líquido-vapor de los pares binarios en el simulador PRO/II, con el objetivo de calcular los coeficientes de actividad del líquido y determinar la presencia de azeótropos en nuestra composición. En PRO/II se ejecuta un nuevo archivo y a continuación se realiza los pasos enumerados para obtener dichos diagramas:

1. Ingresar los compuestos en Component Selection > Select from Lists > Search String > Add Components, mostrado en la Figura 12.
2. Seleccionar el paquete termodinámico en Thermo > Category (Liquid Activity) > Primary Method (NRTL) > Add > OK, mostrado en la Figura 13.

3. Cálculo de las curvas de equilibrio binario y el coeficiente de actividad a 101,325 kPa en *Tools > Binary VLE > Components > Calculations of Constant > Calculate*. El proceso de obtención de los diagramas binarios es mostrado en la Figura 14.

Cabe enfatizar que el paquete termodinámico empleado para la determinación de la idealidad de la mezcla fue el NRTL porque dicho paquete termodinámico se emplea en el caso en el que se tiene valores del coeficiente de actividad mayores a uno (Seider et al., 2009) o en torno de uno (Ghasem, 2015).

Figura 12

Selección de componentes de la mezcla.

The screenshot shows the AVEVA PRO/II software interface with the Component Selection dialog box open. The dialog is titled "Component Selection - List/Search" and has a menu bar with "UOM", "Range", and "Help". The "Component Databank" is set to "All Component Banks". The "Sort/Search by" options are "Full Name" (selected), "Chemical Formula", "SIMSCI Name/Alias", and "CAS Number". The "Match" options are "Initial String" (selected) and "Embedded String".

The "Search String" field contains "1,2-Ethanedithiol". The "Add Components" button is highlighted with a red box. The "Component Databank" list shows the following components:

Component Full Name	SIMSCI Name/Alias	Formula	CAS Number	Component Databank
1,2-Ethanedithiol	1,2EDTHD	C2H6S2	584-03-2	
Ethanol	ETHANOL	C2H6O	64-17-5	
1,2-Propanediol	1,2PG	C3H8O2	57-55-6	
1,2-Butanediol	1,2BD	C4H10O2	584-03-2	

The "Additions to Component List" section shows the following components:

Component Full Name	SIMSCI Name/Alias	Formula	CAS Number	Component Databank
Ethanol	ETHANOL	C2H6O	64-17-5	
1,2-Propanediol	1,2PG	C3H8O2	57-55-6	
1,2-Butanediol	1,2BD	C4H10O2	584-03-2	

The "Component Selection" dialog box also shows a list of components in the "Component Name/Alias" column:

Component Name/Alias	Databank
1 ETHANOL	CURRENT
2 1,2PG	CURRENT
3 1,2BD	CURRENT

The "Component Selection" dialog box also has a "Component Selection" section with a "Component" field and an "Add" button. The "Select from Lists..." button is highlighted with a red box. The "Component Selection" dialog box also has a "Component Selection" section with a "Component" field and an "Add" button. The "Component Selection" dialog box also has a "Component Selection" section with a "Component" field and an "Add" button.

Figura 13

Selección del paquete termodinámico.

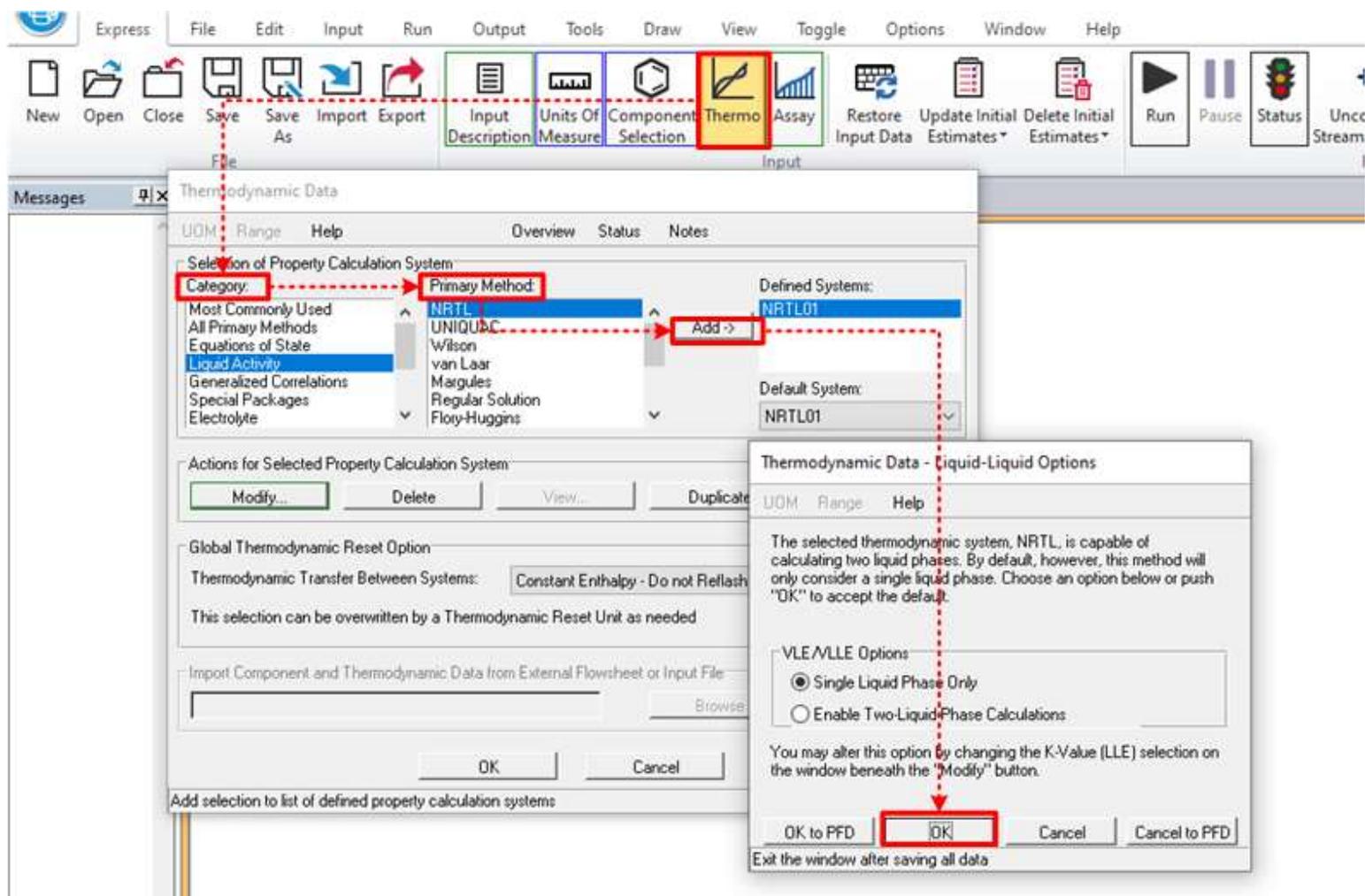


Figura 14

Curvas de equilibrio líquido – vapor para mezclas binarias.

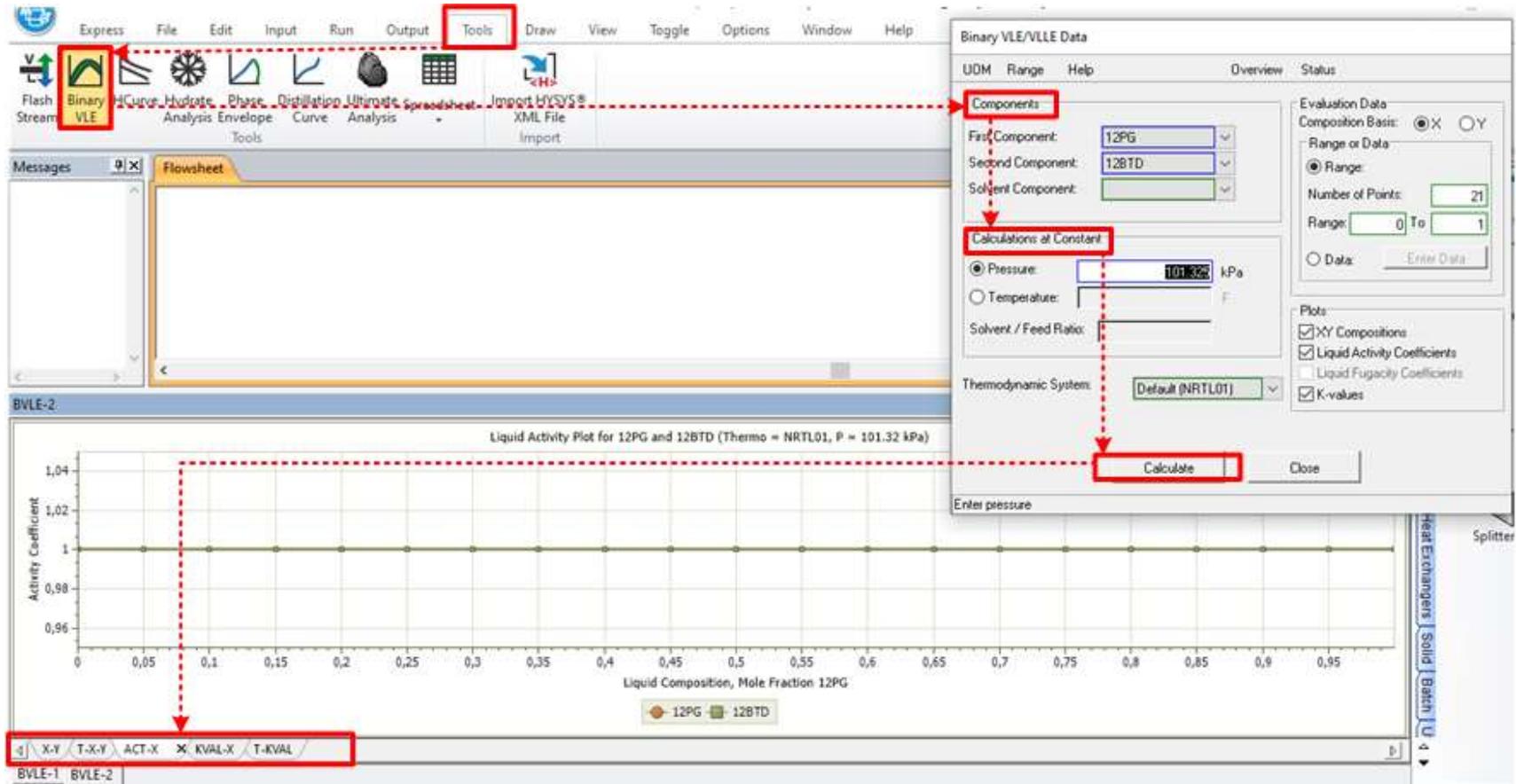


Figura 15

Propiedades de los compuestos.

The screenshot displays the 'Component Properties' dialog box in a software application. The 'Input' menu is highlighted in red. The 'Component Properties' dialog is open, showing the 'Fixed' property type selected. Below the dialog, a table titled 'Component Properties - Fixed Properties' is shown. The 'Normal Boiling Point' column in the table is highlighted in red. A red dashed arrow points from the 'Fixed' property type in the dialog to the 'Normal Boiling Point' column in the table.

	CAS Number	Molecular Weight	Standard Liquid Density	Normal Boiling Point	Critical Temperature	Critical Pressure	Critical Volume	Critical Compressibility Factor	
Copy									
Paste	ETHANOL	64-17-5	46.069	794.27 kg/m ³	172.92 F	465.39 F	6148.0 kPa	0.16700 m ³ /kg-mol	0.24
Reset	12PG	57-55-6	76.0953	1039.7 kg/m ³	369.69 F	667.13 F	6100.0 kPa	0.23900 m ³ /kg-mol	0.28
	12BD	584-03-2	90.1222	1006.5 kg/m ³	381.20 F	665.33 F	5000.0 kPa	0.23200 m ³ /kg-mol	0.281

Figura 16

Pasos para determinar la Presión de vapor vs Temperatura.

The screenshot illustrates the software interface for determining vapor pressure vs temperature for Ethanol. Key elements include:

- Main Menu:** Express, File, Edit, Input, Run, Output, Tools, Draw, View, Toggle, Options.
- Component Properties Window:**
 - Thermophysical Properties: Temperature Dependent... (highlighted)
 - UNIFAC Structures...
- Component Properties - Temperature Dependent Properties:**
 - Properties table for ETHANOL, 12PG, and 128TD.
 - Properties Legend: Vapor Pressure (VP), Enthalpy (H), Heat Capacity (Cp), Latent Heat (ΔH).
 - Temperature Extension Options: Use extended maximum limits for ideal gas enthalpy and solid enthalpy.
- Component Properties - Phase:**
 - Select Phase for Vapor Pressure for ETHANOL: Liquid... (highlighted)
- Component Properties - Data Source Selection:**
 - Supply Liquid Vapor Pressure for ETHANOL:
 - Source for Temperature vs Property Data: Correlation Coefficients: Enter Data... (highlighted)
- Plot1 Window:** Vapor Pressure of ETHANOL. Shows a graph of Vapor Pressure (kPa) vs Temperature (K).
- View Correlation Curve:**
 - Plot Options: Property vs. Temperature (selected)
 - UOM for Plot: Liquid Vapor Pressure, kPa
 - Temperature: K
 - Minimum Plot Temperature: 255.372 K
 - Maximum Plot Temperature: 366.483 K
 - Number of Evaluation Points: 21
 - View Curve... (highlighted)
- Component Properties - Correlation Selection:**
 - Equation Form: Standard
 - Equation: $\ln(\text{Prop}) = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 T^{C_5} + C_6 T^3 + C_7 T^6 + \frac{C_8}{T^2} + \frac{C_9}{T^4} + C_{10} T^2$
 - The Equation supports Kelvin (K) and Rankine (R) Temperature units Only.
 - Units of Correlation: Temperature: K, Vapor Pressure: Pa
 - Logarithm Type for Property: Natural Logarithm [LN]
 - Reference Pressure: 101.33 Pa
 - Correlation Coefficients:

Minimum Temperature:	159.05 K	Maximum Temperature:	513.92 K
C1:	74.475	C2:	-7164.3
C3:	-7.327	C4:	3.124e-006
C5:	2	C6:	0
C7:	0	C8:	0
C9:	0	C10:	0
 - View Curve... (highlighted)

Extracción de propiedades de la mezcla

Después de determinar si la mezcla a separar es casi ideal o no ideal, extraemos los datos de temperaturas de ebullición, masa molecular, presiones de vapor y número CAS, ingresando a *Input > Component Properties > Fixed*, como se muestra en la Figura 15, o en el diagrama de presión de vapor vs temperatura (255,372 - 366,483) K, indicado en la Figura 16. Luego, disponiendo de las presiones de vapor se procede a calcular las volatilidades relativas.

Sistemas de separación para mezclas casi ideales

El presente procedimiento se aplicó a la mezcla de etanol a partir de gas de síntesis, la cual es una mezcla casi ideal, lo cual se determinó usando el procedimiento mostrado en el tema "Determinación de la idealidad de la mezcla de alimentación". La composición consta de tres especies químicas, que son el etanol (A), el 1,2-propanodiol (B) y el 1,2-butanodiol (C) ordenados de forma decreciente de volatilidad.

Según Seider et al. (2009), para separar mezclas casi ideales usualmente se utiliza una secuencia de columnas de destilación simple, en la cual se ingresa una alimentación y tenemos dos corrientes de salida, el destilado y el fondo.

Para separar la mezcla ABC, también se empleó una configuración de destilación complejas acopladas térmicamente, que consisten en una columna ordinaria con una corriente lateral líquida o vapor, en algunos casos, conectada a otra columna que carece de rehervidor o condensador y con reciclo (Seider et al., 2009). La justificación de uso de dicho sistema de separación se encuentra en el tema "Secuencia de destilación acopladas térmicamente" del Capítulo IV, Resultados y Discusión.

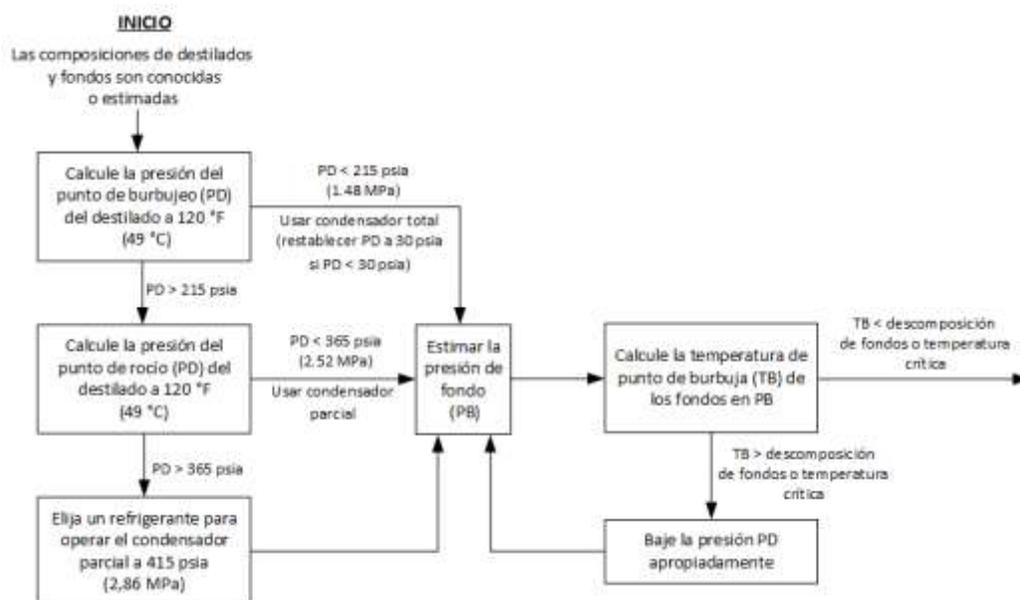
Finalmente, para diseñar los dos sistemas de separación, que son el uso de columnas de destilación simple y la secuencia de destilación compleja acoplada térmicamente, se empleó el procedimiento que se indica a continuación.

Selección de la presión y el tipo de condensador

Para elegir el tipo de condensador a utilizar y la presión de alimentación, del rehervidor y condensador que se colocará en la columna de destilación simple, se usó la Figura 17. Se inicia estimando las composiciones del destilado para la separación propuesta, a una recuperación del 99,9%.

Figura 17

Diagrama de selección de tipo de condensador y presión.



Nota. Recuperado de *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis, and Evaluation* (p. 216), por Seider et al., 2009, John Wiley and Sons, Inc.

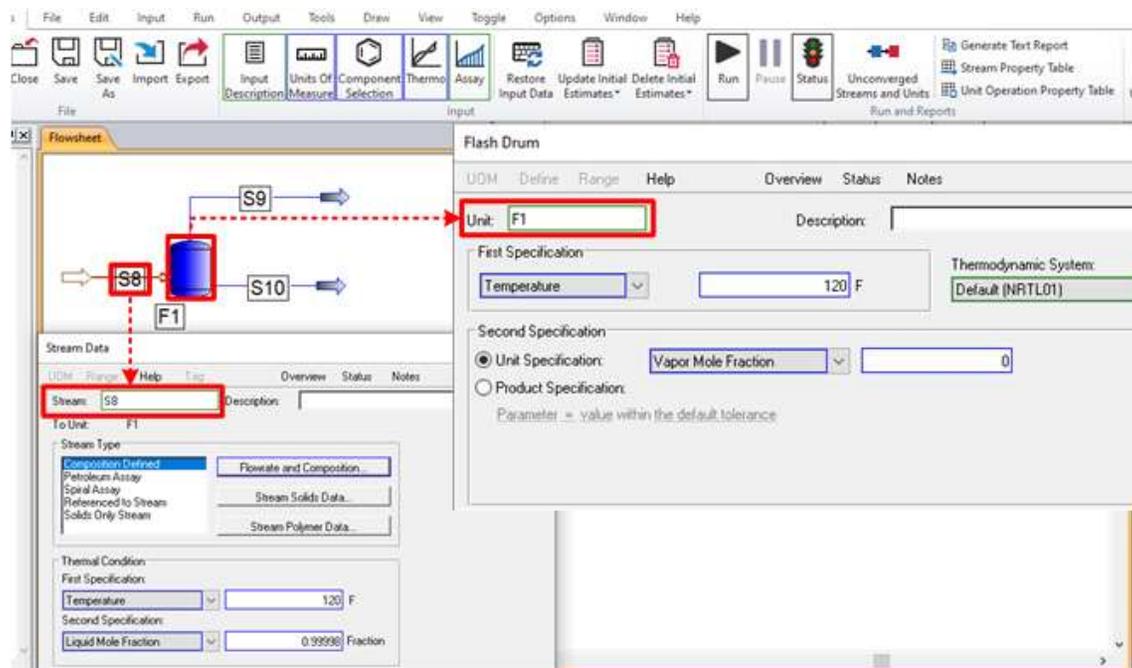
Después en un flash en PRO/II se coloca como alimentación el flujo predecido a una temperatura de 322,039 K y fracción de vapor igual a cero, obteniendo así la presión del condensador y el tipo de condensador, como se muestra en la Figura 18.

La presión del rehervidor será igual a la presión del condensador más 70 kPa, teniendo en cuenta que si la temperatura resultante es mayor a la temperatura crítica se debe reducir la

presión y para la presión de la alimentación del proceso adicionamos 35 kPa a la presión de condensador (Seider et al., 2009).

Figura 18

Ingreso de datos en el flash para el cálculo de la presión de burbuja.



Número de columnas y secuencias de separación ordinaria

La secuencia de columnas de destilación simple está en función del número de componentes a obtener como producto del proceso de separación. La mezcla contiene 3 compuestos (el etanol, el 1,2-propanodiol y el 1,2-butanodiol), por lo tanto, en base a la Tabla 3, tendremos 2 separadores ordinarios y 2 tipos de secuencias diferentes. En la Figura 19 se observan las dos configuraciones de columnas de destilación simple posibles, utilizando la siguiente simbología: A= etanol, B=1,2-propanodiol y C=1,2-butanodiol, donde A, B y C están en orden creciente de temperatura de ebullición.

Tabla 3

Números de secuencias y separadores en función del número de productos requeridos.

Número de Productos (P)	Número de separadores en la secuencia	Número de secuencias Diferentes (N_S)
2	1	1
3	2	2
4	3	5
5	4	14
6	5	42
7	6	132
8	7	429
9	8	1430
10	9	4862

Nota. Recuperado de *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis, and Evaluation* (p. 218), por Seider et al., 2009, John Wiley and Sons, Inc.

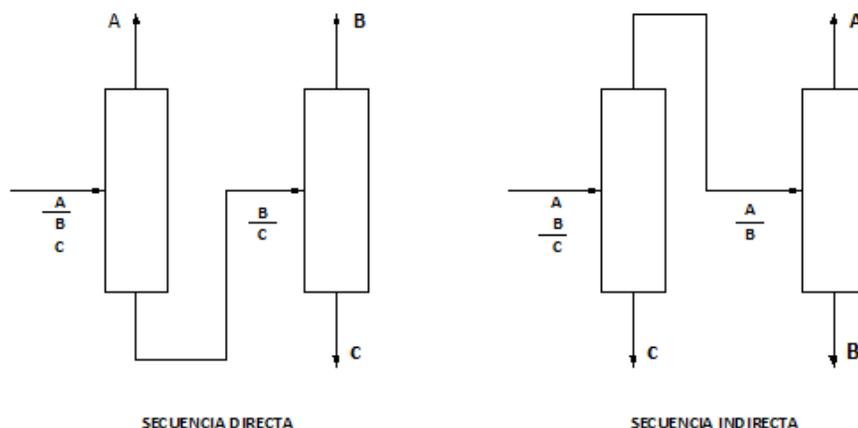
La secuencia directa es el tipo de destilación ordinaria, donde los productos salen por el destilado, en orden decreciente de volatilidad, siendo el producto que se obtiene al final de la secuencia, el de mayor temperatura de ebullición en comparación con la correspondiente de las otras especies químicas que constituyen la mezcla. En cambio, la secuencia indirecta se caracteriza porque todas las especies de alimentación salen por el destilado, excepto uno, el compuesto con menor volatilidad, y por tanto de mayor temperatura de ebullición de la mezcla, obteniendo los productos en los fondos (Sinnott & Towler, 2008).

Selección de la secuencia óptima de destilación ordinaria por heurística

Según Sinnott & Towler (2008) las heurísticas son reglas o normas que permiten resolver problemas, desarrollar simulaciones, que fueron creadas a lo largo de la experiencias e investigaciones de otras personas.

Figura 19

Números de secuencias y columnas de destilación para tres especies.



Se seleccionará la secuencia óptima de columnas de destilación ordinaria, mostradas en la Figura 19, en base a heurísticas. Seider et al. (2009); Sinnott & Towler (2008) reporta seis heurísticas para la selección de la secuencia óptima de destilación ordinaria, que son:

1. Separar primero las sustancias corrosivas, tóxicas e inflamables, para evitar la compra de materiales costosos.
2. La secuencia directa, porque ha sido ampliamente usada en la industria, para evitar la liberación de residuos no deseados.
3. Obtener como producto final al inicio de la secuencia, por ejemplo, en la columna que recibe la alimentación, los compuestos con mayor porcentaje de fracción molar en la alimentación, para reducir la alimentación a las otras

columnas del sistema de separación, y por tanto el diámetro, y la energía del rehervidor de las mismas.

4. Usar secuencias que promuevan la separación de especies químicas en orden descendente de volatilidad relativa, en la que se lleve a cabo la separación más compleja de especies químicas al final de la secuencia.
5. Usar secuencias de separación que permitan obtener en la última columna especies químicas con la mayor pureza.
6. Usar secuencias de destilación que separen la alimentación en partes iguales de fondo y destilado.

Sistemas de separación para mezclas no ideales

En el sistema de mezclas no ideales, se utilizó el paquete termodinámico NRTL con la mezcla de bioetanol a partir de cassava rhizome, la cual presenta coeficientes de actividad mayores a 1 y que en los diagramas de equilibrio líquido - vapor existe la presencia de azeótropos de puntos de ebullición mínima.

Según Brignole & Pereda (2013) el paquete termodinámico NRTL, describe los equilibrios de fase de mezclas no ideales basándose en información binaria experimental y, sobre esta base, predecir los equilibrios de fase de sistemas multicomponentes. Además, es razonable seleccionar el modelo NRTL para separaciones difíciles en las que las no idealidades podrían ser aprovechadas para mejorar el factor de separación, como en la destilación azeotrópica.

Según Seider et al. (2009) los azeótropos producen límites de separación, por ende, requieren configuraciones de destilación más complejas para lograr productos con pureza alta. En estos casos es necesario analizar diagramas ternarios para poder entender el

comportamiento de las especies en la mezcla con el objetivo de trazar regiones que faciliten la separación de los productos deseados.

Cuando el azeótropo es homogéneo, por ejemplo, etanol - agua, un método físico de separación común, es optar por la destilación por oscilación de presión cuando existe un gran cambio de composición del azeótropo con una variación de presión moderada. Un método eficiente y muy utilizado en la industria, es la destilación azeotrópica heterogénea, en el cual, se introduce un agente de arrastre para formar azeótropos heterogéneos (Sinnott & Towler, 2008).

Destilación por oscilación de presión

La temperatura y la composición de un azeótropo son dependientes de la presión. En muchos casos, los azeótropos son sensibles a variaciones de presión moderadas, por eso es importante analizar la presión vs la composición azeotrópica, con el objetivo de reducir o eliminar por completo el azeótropo (Seider et al., 2009).

Según Seider et al. (2009) para un azeótropo homogéneo binario etanol – agua de temperatura de ebullición mínima, la variación de la presión es significativa en la composición del azeótropo, así por ejemplo, cuando la presión se reduce de 101,325 kPa a 13,332 kPa la fracción molar del etanol en el azeótropo cambia de 0,894 a 0,980 y cuando se alcanzan valores de presión menores a los 9,332 kPa, el azeótropo se elimina.

Para determinar la composición azeotrópica en función de la presión, se tomaron dos compuestos clave, que son el etanol y agua. Después se obtuvieron curvas de equilibrio líquido vapor y curvas de composición vs temperatura para estas dos especies con el paquete termodinámico NRTL, reduciendo la presión inicial de la mezcla de bioetanol en (101,325 - 13,332 - 9,332 – 8,666) kPa, para su posterior análisis. En la Figura 20 y Figura 21 se observan los diagramas.

Figura 20

Composición azeotrópica etanol - agua con variación de presión.

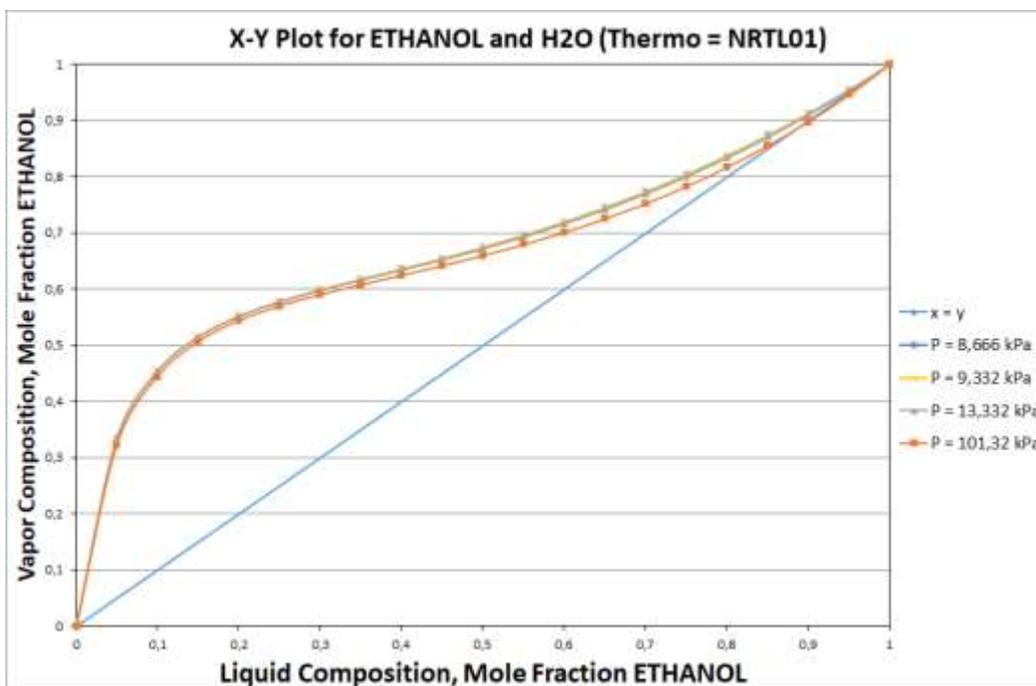
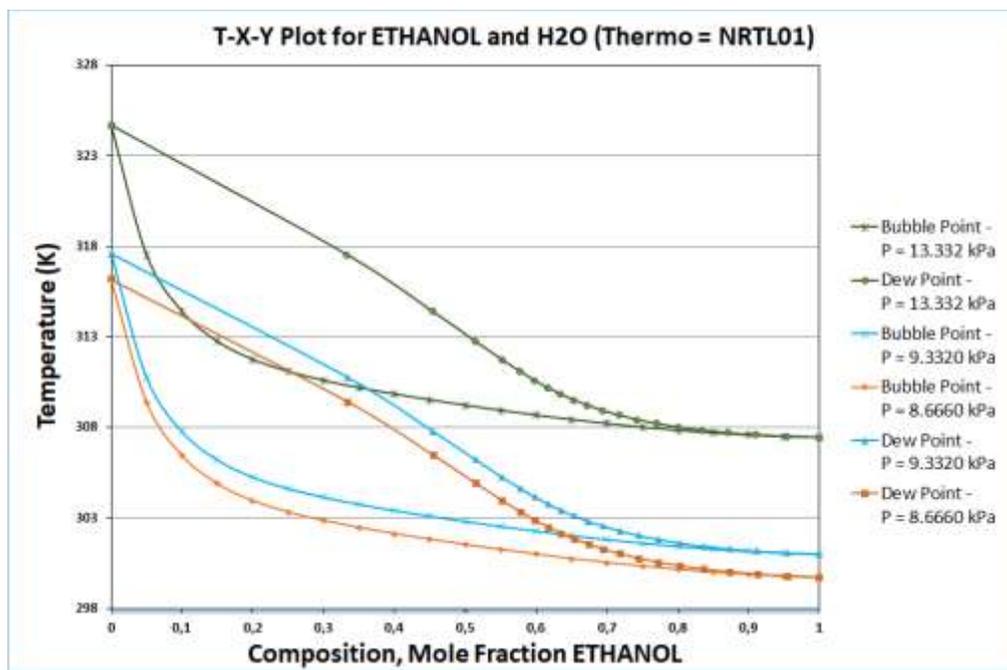


Figura 21

Efecto de la presión y temperatura en el azeótropo etanol - agua.



Destilación azeotrópica heterogénea

Compuestos aromáticos como el benceno y tolueno, son ampliamente utilizados como agente de arrastres por la formación de azeótropos heterogéneos ternarios en la mezcla etanol – agua, lo que permite la separación por destilación azeotrópica heterogénea (Luyben, 2013; Seider et al., 2009).

Además, según Seider et al. (2009) las configuraciones de separaciones contienen tres columnas cuando se utiliza benceno como agente de separación y dos columnas cuando se utiliza el tolueno como agente de arrastre.

Según Mata & Hatch (2000) la vía principal de la obtención de tolueno es a partir del petróleo con un aproximado del 87% por reformado catalítico de fracciones del petróleo crudo. Cabe recalcar que, una de las principales aplicaciones del tolueno es la síntesis de benceno.

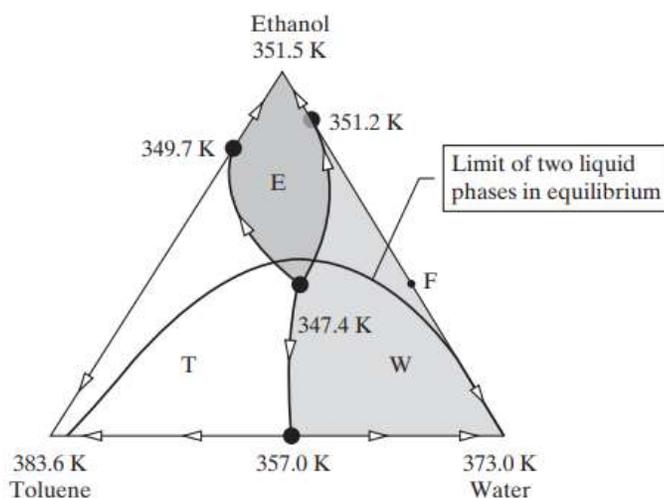
Se inició ubicando la composición de la alimentación en el diagrama. Como en dicho diagrama se ingresa tres especies químicas, se tomó nuestro par de separación clave, etanol – agua y el agente de separación, las fracciones molares de las especies restantes, el ácido acético y furfural se sumaron al agua, ya que estos compuestos poseen mayores temperaturas de ebullición de la mezcla, por ende, saldrán en el fondo junto con el agua.

En la Figura 22 se muestra el diagrama ternario para el sistema etanol, agua y tolueno con la composición inicial de alimentación F, donde se observa características como las dos fases líquidas en equilibrio, la presencia de un azeótropo ternario y tres azeótropos binarios.

Por lo tanto, F representa el punto de alimentación en el diagrama a 101,325 kPa de la Figura 23. Con este último punto se traza una línea hacia el extremo del equilibrio líquido – líquido, el cual será el punto S1. S1 está determinado por la composición en el destilado de la columna separadora de etanol.

Figura 22

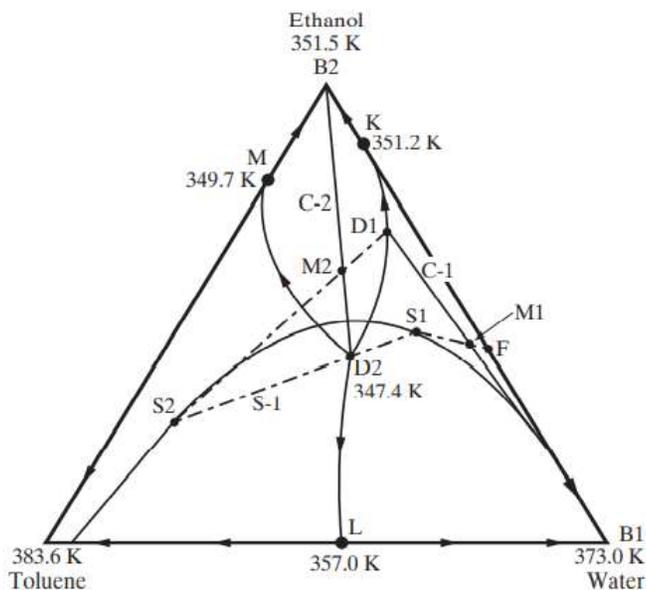
Diagrama ternario para el sistema etanol – agua - tolueno.



Nota. Recuperado de *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis, and Evaluation* (p. 265), por Seider et al., 2017, John Wiley and Sons, Inc.

Figura 23

Trazado de la secuencia de destilación azeotrópica predecida.



Nota. Recuperado de *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis, and Evaluation* (p. 231), por Seider et al., 2009, John Wiley and Sons, Inc.

Al adicionar un flujo de composición S1 a F se obtendrá un punto M1, que se encuentra dentro de un área en donde se obtendrá agua pura. A este punto se traza una línea de balance de material global para obtener los puntos D1 y B1, que serán composiciones del destilado y del fondo, respectivamente. Con ayuda del equilibrio líquido – líquido se traza una línea de unión desde la fase rica en agua S1 al otro extremo del equilibrio para poder encontrar el punto de composición de la fase rica en tolueno S2. Esta última línea de unión atraviesa la composición en el destilado de la columna separadora de etanol. Se traza otra línea de balance de material global entre S2 y D1, para obtener el punto M2.

Es importante analizar la línea formada por S2 y D1, porque adicionar un flujo de composición S2 al destilado D1 permite un desplazamiento de la composición desde el área de la derecha del azeótropo ternario etanol – agua – tolueno, (B1-F-K-D1-L-B1) al área superior de dicho azeótropo (B2-M-D2-K-B2), permitiendo que el punto M2 se encuentre en una región que permite obtener etanol con 99,5 % de fracción molar, a la presión atmosférica.

De la misma manera, trazamos una línea de destilación en M2, del cual se obtiene el punto B2 como fondo y el punto D2 como destilado. Es muy importante que, al momento de trazar las líneas de destilación nos fijemos en las curvas de residuo, porque estas curvas nos orientarán en la determinación de la composición en el destilado y en el fondo de las columnas empleadas para separar el etanol de la mezcla. En la Tabla 4 se presenta cada uno de los puntos predecidos para el sistema de destilación azeotrópica.

Tabla 4

Fracciones molares predecidas para el sistema de destilación azeotrópica.

Simbología	Fracción molar			Total
	Etanol	Agua	Tolueno	
F	0,5054	0,4946	0	1
M1	0,522	0,447	0,031	1
D1	0,8437	0,1062	0,05	1
M2	0,7804	0,0956	0,124	1
D2	0,6022	0,1728	0,225	1
S2	0,315	0,016	0,669	1
S1	0,6156	0,1798	0,2046	1

Extracción de datos para una destilación rigurosa

Una simulación de destilación rigurosa está representada en PRO/II con la columna denominada "Distillation". Para obtener los parámetros de operación de este tipo de columna, se acude al uso de una columna "Shortcut".

Según AVEVA (2020b) el estado del funcionamiento de las operaciones unitarias en PRO/II se identifican por el uso de los colores amarillo, azul, rojo y rosado. Cuando el ícono del equipo está de color azul, este último color es un indicativo de que el programa converge sin errores, por lo tanto, la operación unitaria se resolvió.

Para la obtención del número de platos, calculamos la relación de reflujo (operating reflux ratio) con la ecuación 2. Esta última ecuación es presentada por PRO/II al momento de reportar el número de platos, como se observa en la Figura 26.

$$\text{Relación de reflujo} = 1,2 * \text{Reflujo mínimo}$$

[15]

Además, Luyben (2013) menciona que para obtener una simulación rigurosa de destilación simple óptima económica, se usa una relación de reflujo igual al 120 % del reflujo mínimo por heurística. Para explicar los pasos realizados en la obtención del número de platos de la columna, plato de alimentación, y la relación de reflujo, se toma como ejemplo, la primera columna de la separación de mezclas casi ideales por secuencia directa. Se establece un flujo molar de 100 kmol/h con una recuperación del 99,9% de la especie más volátil, junto con un condensador total y presión de condensador y rehervidor (206,843 – 276,843) kPa, en función de lo indicado en el apartado 3.6.1. Se realizan los pasos siguientes:

1. Seleccionar *Column > Shortcut > Ok*, como se observa en la Figura 24.
2. Ingresar las especificaciones de la shortcut, paso representado en la Figura 25.
3. Ejecutar la simulación y verificar que la columna shortcut este de color azul, para poder extraer los datos, que se visualiza en la Figura 26.
4. Reemplazar los datos obtenidos de la shortcut de la Figura 26 en una columna Distillation. Como se indica en la Figura 27, seleccionar *Column > Distillation > Ok*.
5. De la Figura 28 hasta la Figura 32, se muestran los parámetros y especificaciones ingresados en la columna de destilación rigurosa.
6. Colocar los datos y ejecutar el programa, verificar que las corrientes del destilado y fondo contengan las especificaciones requeridas, como se representa en la Figura 33. Se tiene que considerar que la columna tiene que presentar convergencia sin errores.

Figura 24

Columna shortcut en PRO/II.

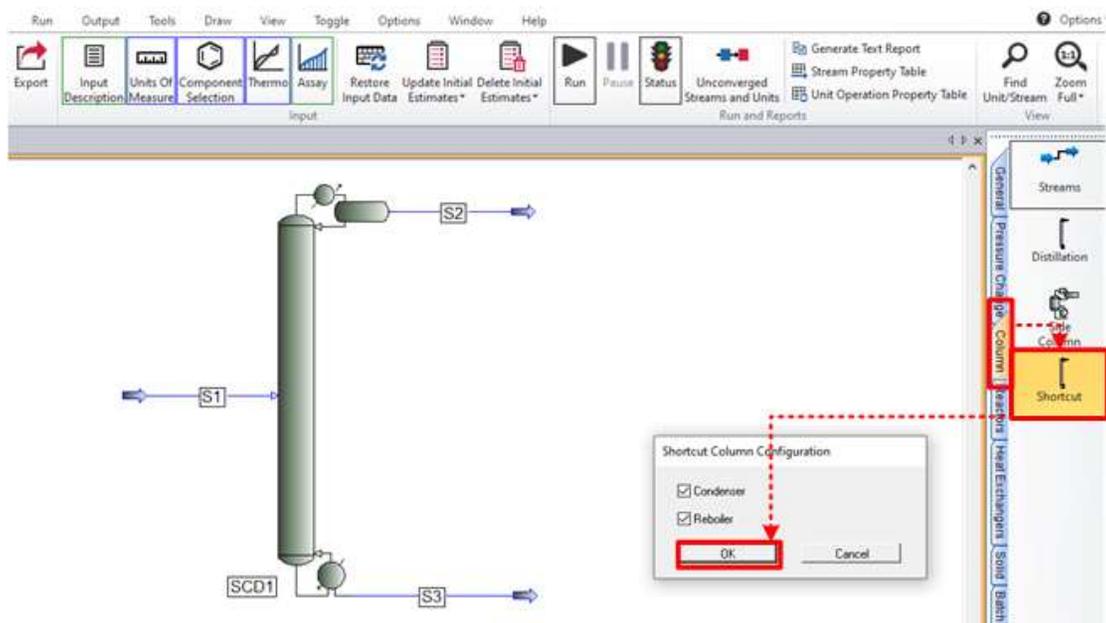


Figura 25

Especificaciones de la columna shortcut en PRO/II.

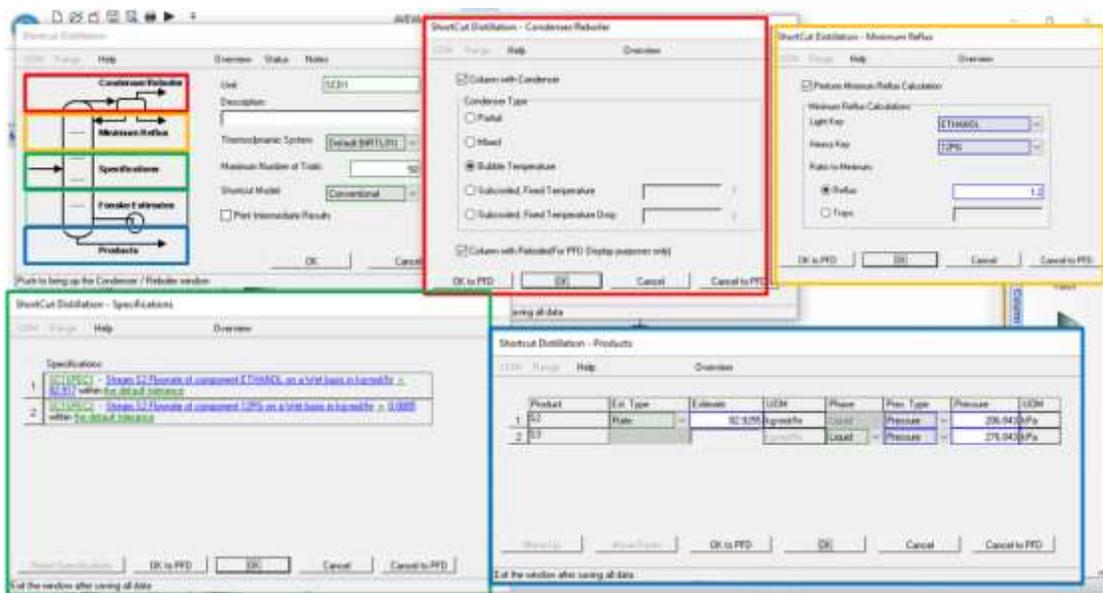


Figura 26

Resultado de la columna shortcut en PRO/II.

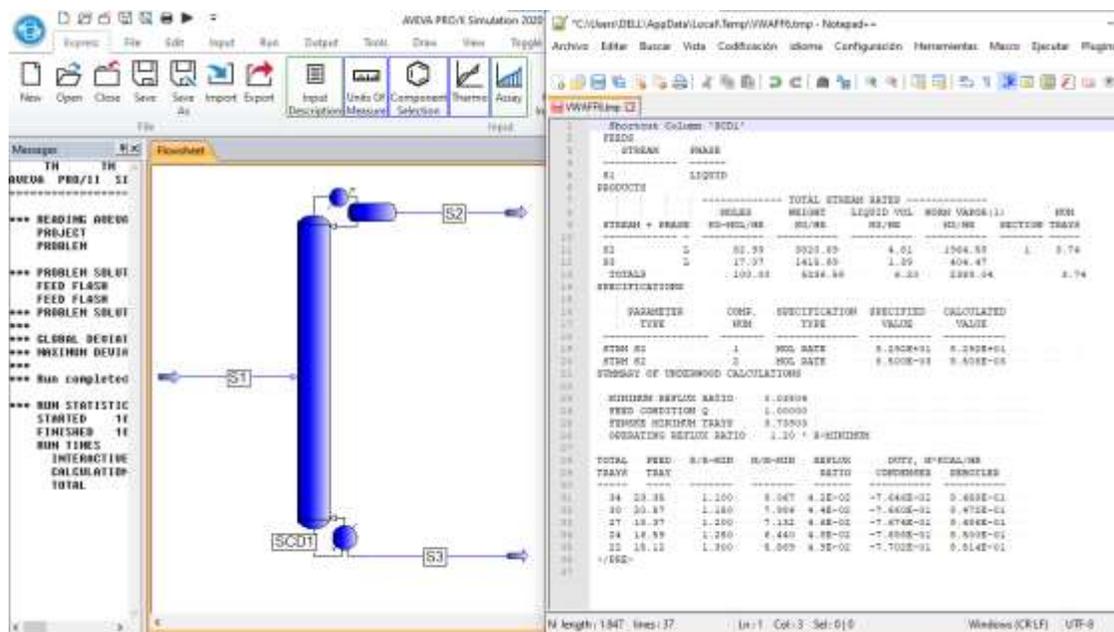


Figura 27

Columna Distillation en PRO/II.

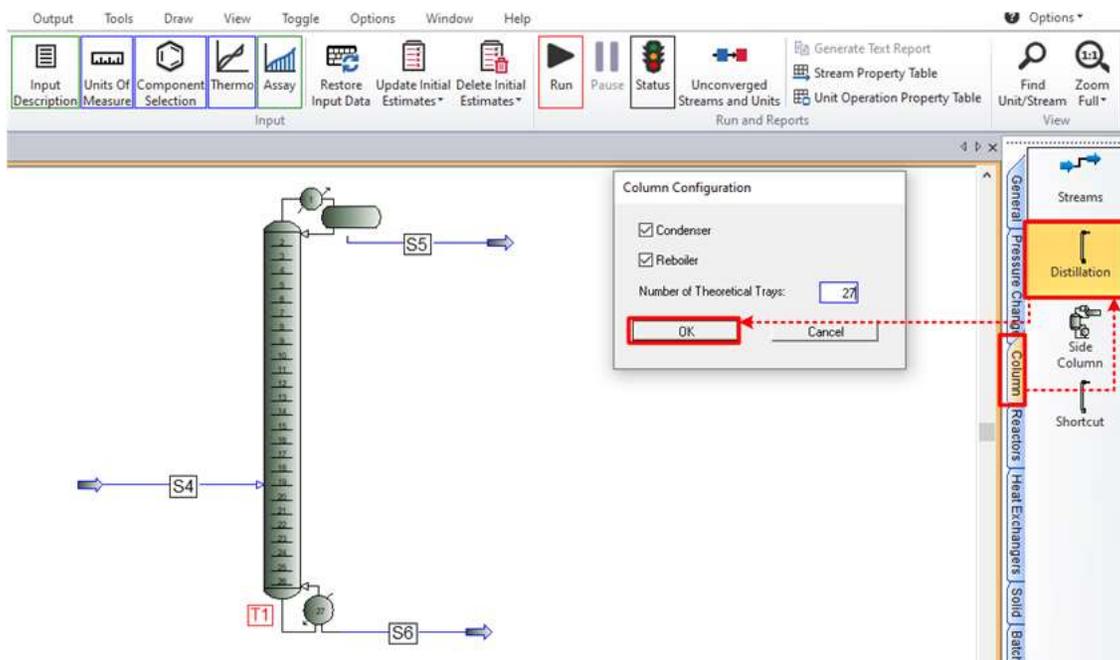


Figura 28

Parámetros existentes en la columna Distillation en PRO/II.

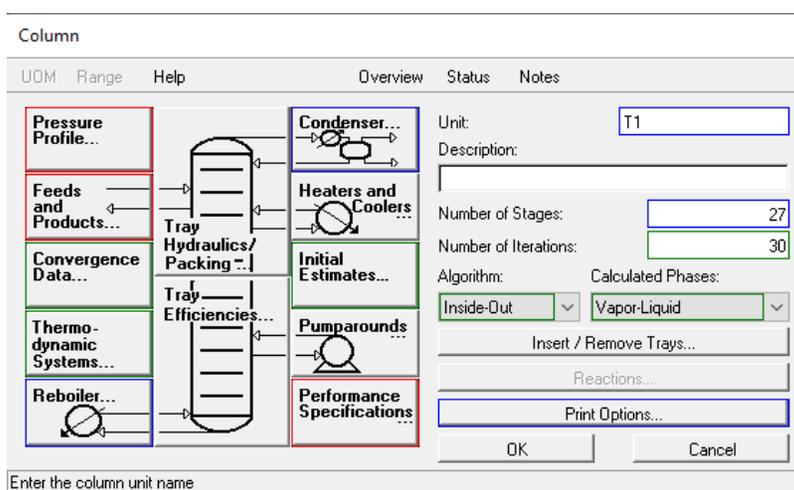


Figura 29

Presiones de funcionamiento de la columna Distillation en PRO/II.

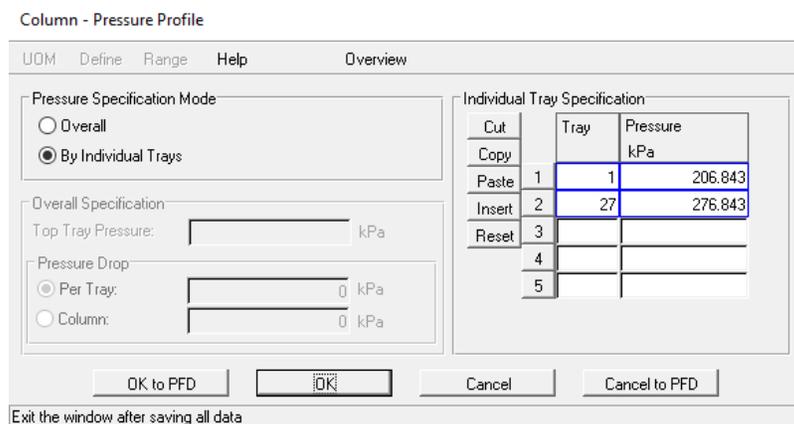


Figura 30

Plato de alimentación de la columna Distillation en PRO/II.

Column - Feeds and Products

UDM Define Flange Help Overview

Feed	Tray	Feed Flash
S7	19	Separate

Feed Flash Default Convention:

Vapor and liquid to be on the feed tray.

Flash the feed adiabatically, vapor onto the tray above and liquid onto the feed tray.

Product	Type of Product	Phase	Tray	Rate	
S5	Overhead	Liquid	1	82.927	kg-mol/hr
S6	Bottoms	Liquid	27		kg-mol/hr

Autogenerate Column Pseudo Streams:

Condenser

Pumparound(s)

Reboiler

Auto Pseudo Streams...

OK to PFD OK Cancel Cancel to PFD

Exit the window after saving all data

Figura 31

Especificaciones de la columna Distillation en PRO/II.

Column - Specifications and Variables

UDM Flange Help Overview

Add Specifications and Variables

Specifications:

	Cut	1	2	Active
Insert	1	COLSPEC1 - Stream S5 Flowrate of component ETHANOL on a Wet basis in kg-mol/hr = 82.917 within the default tolerance		<input checked="" type="checkbox"/>
Reset	2	COLSPEC2 - Column T1 Reflux Ratio on a Mole basis = 0.045 within the default tolerance		<input checked="" type="checkbox"/>

Variables:

	Cut	1	2	Active
Insert	1	Column T1 Duty of Heater CONDENSER		<input checked="" type="checkbox"/>
Reset	2	Column T1 Duty of Heater REBOILER		<input checked="" type="checkbox"/>

The number of active specifications, 2 equals the number of Variables, 2.

Data changes in this window will reinitialize column estimates.

OK to PFD OK Cancel Cancel to PFD

Exit the window after saving all data

Figura 32

Tipo de condensador de la columna Distillation en PRO/II.

Column - Condenser

UOM Define Range Help Overview

Column with Condenser

Condenser Type

Partial

Bubble Temperature

Subcooled, Fixed Temperature

Subcooled, Fixed Temperature Drop

Condenser Data

Pressure: kPa

Temperature Estimate: F

Fixed Temperature: F

Degrees Subcooled: F

Duty: x 106 Kcal/hr

Subcooled Reflux Only

Fixed Temperature

Fixed Temperature Drop

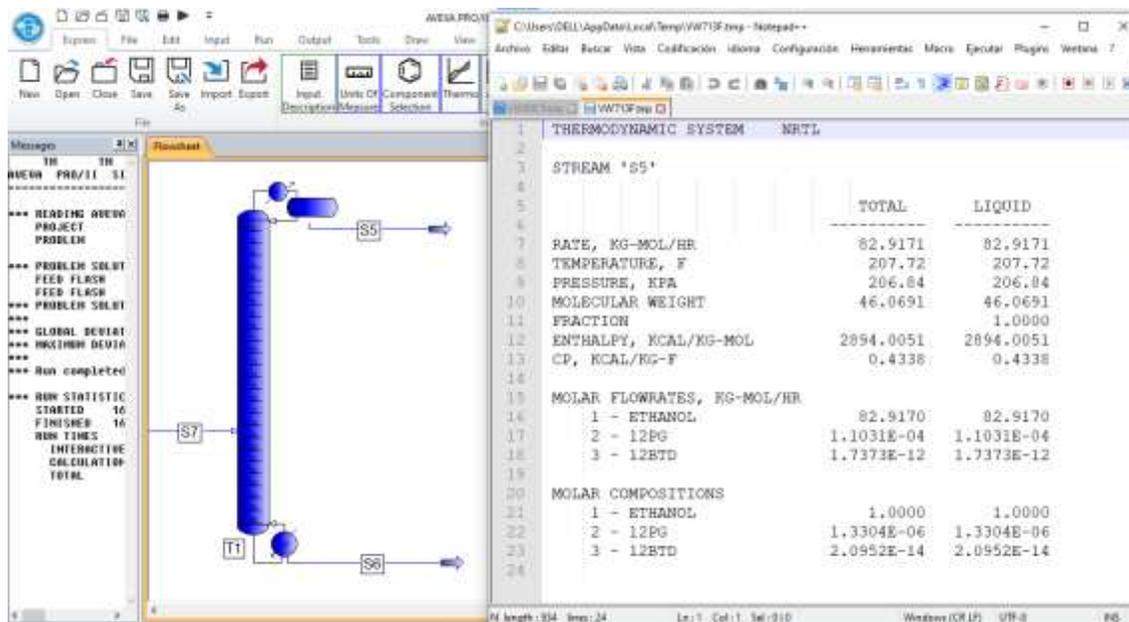
OK Cancel

OK to PFD Cancel to PFD

Select the condenser at bubble temperature

Figura 33

Convergencia de la columna Distillation sin errores en PRO/II.



Capítulo IV

Análisis y discusión de resultados

Introducción

En la extracción de datos se tuvo dos mezclas iniciales con etanol, cada combinación sintetizada con materia prima diferente. Por un lado, tenemos el etanol producido de gas de síntesis, y por el otro lado, el bioetanol obtenido de cassava rhizome.

La composición de la mezcla de etanol proveniente de gas de síntesis se determinó como mezcla casi ideal, mientras que, la composición de la mezcla de bioetanol se determinó como mezcla no ideal. Para cada tipo de mezcla se plantearon dos secuencias de separación distintas.

En el caso de la mezcla casi ideal se tienen la destilación ordinaria con secuencia directa y la destilación con rectificador de corriente lateral de vapor. Mientras que, en el caso de la mezcla no ideal se realizó la destilación por oscilación de presión y la destilación azeotrópica heterogénea.

Composiciones iniciales de las mezclas con etanol

En este apartado, se presentan, la composición molar del etanol y los flujos molares del bioetanol, que se ingresaron como alimentación en la síntesis de los procesos casi ideales y no ideales.

Etanol producto de gas de síntesis

Disponiendo de los rendimientos de la composición de los productos de la obtención de etanol a partir de gas de síntesis de Gong et al. (2012), se obtuvo la fracción molar y la composición en porcentaje molar, mostrado en la Tabla 5.

Tabla 5

Composición de la mezcla de etanol producida de gas de síntesis.

Compuesto	Moles	Composición de la mezcla (%)
Etanol	0,8300	83,00
1,2-propanodiol	0,0850	8,50
1,2-butanodiol	0,0850	8,50
Total	1,0000	100,00

Nota. Los cálculos para las tres especies se muestran en el anexo A.

Bioetanol producto de cassava rhizome

Debido a la limitada información de composiciones de mezclas de etanol en la revisión bibliográfica que se realizó, se optó por realizar la simulación en PRO/II del proceso denominado “Bioethanol Process Simulation” del texto de “Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis, and Evaluation” de Seider et al. (2017), para poder obtener esta composición.

En el Anexo B se observa en detalle el diagrama del proceso, del cual, se obtuvieron los flujos molares, la temperatura y presión de la corriente S65, estos datos se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

Datos de la mezcla de bioetanol producida de cassava rhizome.

Condiciones de la corriente S65	
Temperatura [K]	371,74
Presión [kPa]	179,35
Fracción de vapor	1,00
Flujo total [kmol/h]	179,532
Compuesto	Flujo molar [kmol/h]
Etanol	90,732
Agua	85,248
Ácido acético	3,450
Furfural	0,102
Compuesto	Fracción molar
Etanol	0,5054
Agua	0,4748
Ácido acético	0,0192
Furfural	5,7114 E-04

Idealidad de las mezclas iniciales de etanol

Se graficó las curvas binarias posibles a 101,32 kPa, con un total de número de puntos igual a 100. En los anexos C y D se muestran las diferentes curvas del coeficiente de actividad, diagramas de equilibrio líquido - vapor y diagramas T – x – y para las dos mezclas de alimentación.

Etanol producto de gas de síntesis

En la Tabla 7 se resumió la información de los diagramas del Anexo C, en el cual, podemos determinar que no tenemos presencia de azeótropos en la mezcla, pero uno de los coeficientes de actividad es mayor a uno. Por lo tanto, se deduce que la mezcla de etanol obtenida de gas de síntesis es una mezcla casi ideal.

Además, según Seider et al. (2009) son mezclas casi ideales las soluciones con moléculas químicas análogas entre sí, por ejemplo, los alcoholes, por ende, una opción óptima de separación es hacer uso de columnas de destilación simple.

Tabla 7

Datos de idealidad de los pares binarios posibles de la mezcla de etanol.

Primero Componente	Segundo Componente	Coefficiente de Actividad	Presencia de azeótropos
Etanol	1,2-propanodiol	etanol = 1,22 1,2-propanodiol = 1,00	No
	1,2-butanodiol	1,00	No
1,2-propanodiol	1,2-butanodiol	1,00	No

Bioetanol producto de cassava rhizome

En la Tabla 8 se resumió la información de los diagramas del Anexo D, en el cual, podemos determinar que existe la presencia de azeótropos en la mezcla. Además, los coeficientes de actividad de algunos pares binarios son mayor a uno, en especial del etanol – agua. Por lo tanto, se deduce que la mezcla de etanol obtenida de cassava rhizome es una mezcla no ideal.

Tabla 8

Datos de idealidad de los pares binarios posibles de la mezcla de bioetanol.

Primero componente	Segundo componente	Coefficiente de actividad	Presencia de azeótropos
Etanol	Agua	Etanol = 5,20 Agua = 1	Si
	Ácido acético	Etanol = 0,87 Ácido acético = 1,00	No
	Furfural	1,00	No
Agua	Ácido acético	Agua = 1,73 Ácido acético = 1,00	Si
	Furfural	Agua = 1,54 Furfural = 1,00	Si
	Ácido acético	1,00	No

Propiedades de los compuestos

En la Tabla 9, se anotó algunas propiedades de los compuestos presentes en la síntesis de sistemas de separación de las dos alimentaciones. También, se presenta en la Figura 34 y Figura 35 las presiones de vapor vs Temperatura para estas dos mezclas iniciales.

Tabla 9

Propiedades de las especies químicas.

Nombre	Fórmula química	Número CAS	Peso molecular [kg/kmol]	Temperatura de ebullición [K]
Etanol	C ₂ H ₆ O	64-17-5	46,07	351,44
Agua	H ₂ O	7732-18-5	18,01	373,15
Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7	60,05	391,05
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	98-01-1	96,08	434,85
1,2-Propanodiol	C ₃ H ₈ O ₂	57-55-6	76,09	460,75
1,2-Butanodiol	C ₄ H ₁₀ O ₂	584-03-2	90,12	467,15
Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	92,14	383,78

Figura 34

Presión de vapor vs Temperatura para la mezcla de etanol de gas de síntesis.

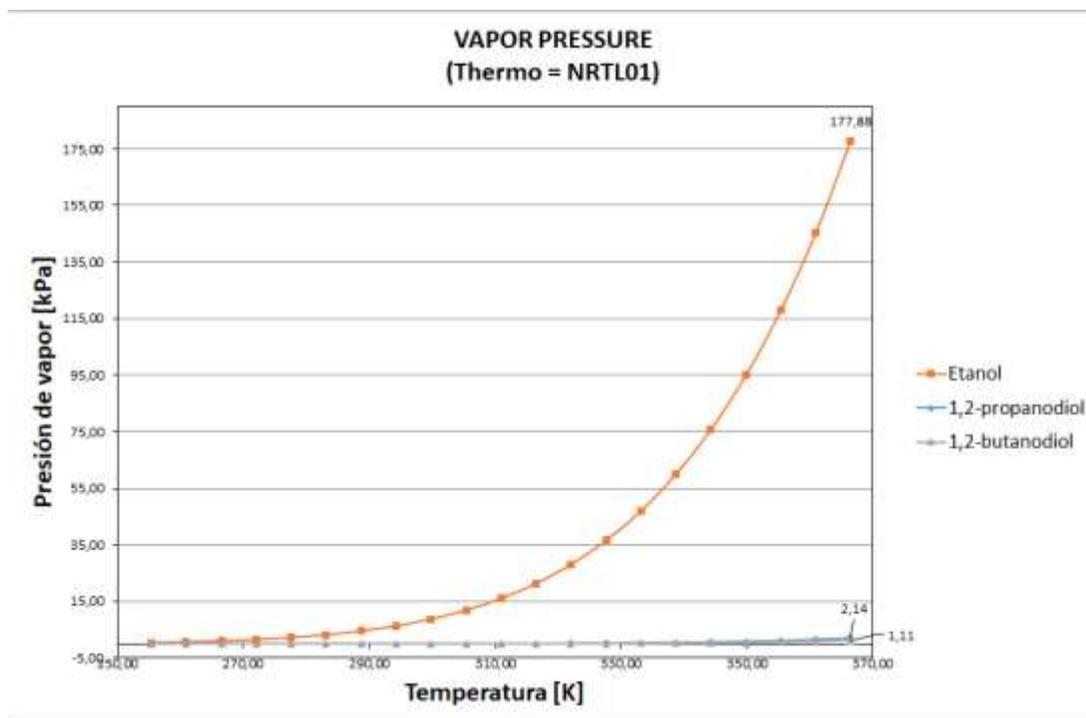
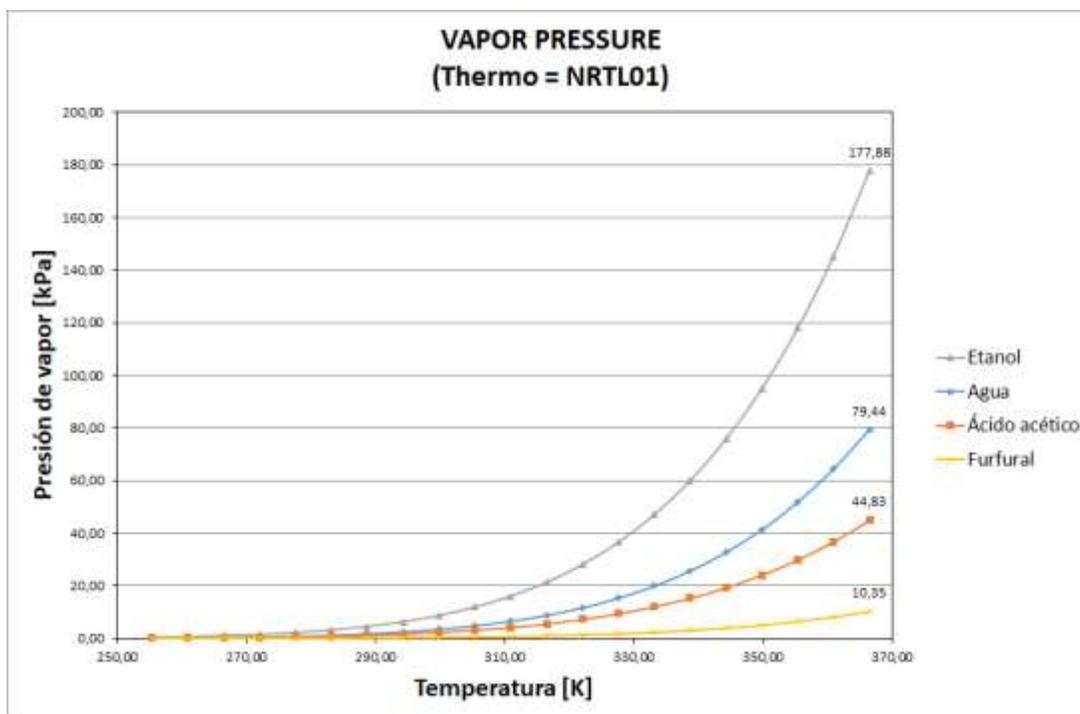


Figura 35

Presión de vapor vs Temperatura para la mezcla de etanol de cassava rhizome.



Selección de la secuencia óptima de separación para mezclas casi ideales

Para la mezcla casi ideal se emplea un flujo molar total de 100 kmol/h de alimentación para la síntesis de las secuencias de separación casi ideales. Además, se seleccionó la secuencia directa para el uso de columnas de destilación ordinarias, mientras que, para el uso de columnas acopladas térmicamente se seleccionó la destilación con rectificador lateral de vapor. A continuación, se muestra el análisis utilizado para dicha selección.

Secuencia de destilación ordinaria

Como se mostró en la Figura 19 y según la Tabla 3, para una mezcla de alimentación de 3 especies, se tienen 2 diferentes configuraciones de destilación, cada secuencia contiene dos columnas de destilación simple.

En la Tabla 10 se muestran los flujos establecidos para cada componente según la Tabla 5 y están ordenados por puntos de ebullición crecientes. También, se presentan variaciones de temperatura de cada par clave de separación y sus respectivas presiones de vapor a 366,483 K.

Tabla 10

Flujos molares de alimentación de la mezcla casi ideal.

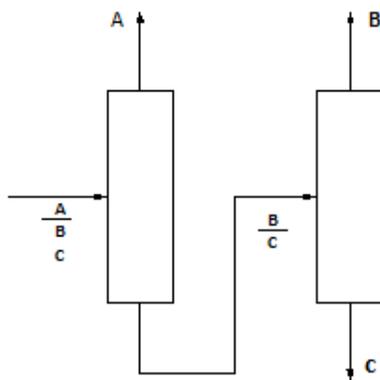
Representación	Compuesto	Flujo molar [kmol/h]	ΔT	Presión de vapor [kPa]
A	Etanol	83,00		177,88
B	1,2-propanodiol	8,50	109,31 ^a	2,14
C	1,2-butanodiol	8,50	6,40 ^b	1,11
Total		100,00		

Nota. a: ΔT_{AB} , b: ΔT_{BC} .

La secuencia directa de la Figura 36, se seleccionó como secuencia óptima para columnas de destilación ordinarias de mezclas casi ideales, en base a las heurísticas 2, 3, 4 y 6 (Seider et al. 2009). A continuación, se presenta el análisis de cada heurística utilizada:

Figura 36

Secuencia de destilación ordinaria directa.



Heurística 2: obtener etanol a una pureza alta es nuestro principal objetivo, sus propiedades físicas (temperatura de ebullición y presión de vapor), nos indican que, este componente es el más volátil en la mezcla, por ende, deberá ser el primer producto obtenido como destilado, evitando así, que se separe con otras especies químicas de la mezcla.

Heurística 3: separar primero el compuesto en mayor porcentaje, entonces, se tendrá que separar primero el etanol que tiene 74,5 kmol/h más que el 1,2-propanodiol y 1,2-butanodiol.

Heurística 4: al observar la Tabla 10, podemos determinar que las especies con menor variación de temperatura de ebullición son el 1,2-propanodiol y el 1,2-butanodiol. Además, sus presiones de vapor a 366,483 K son próximas, lo cual implica que esta última mezcla será la separación más difícil de entre los componentes de la alimentación y se deberá efectuar dicha separación al final.

Heurística 6: El 1,2-propanodiol y el 1,2-butanodiol presentan flujos equimolares, por lo tanto, la separación de B/C se tendrá que efectuar al final, para obtener flujos similares en el destilado y fondo.

Secuencia de destilación acopladas térmicamente

Las volatilidades relativas de los pares binarios posibles a 366,483 K y el valor del índice de facilidad de separación (ESI) calculadas, se muestran en la Tabla 11. Con el valor de ESI representada en dicha Tabla, se seleccionó el diagrama de regiones esperadas de optimización para $ESI > 1,6$ y se trazó la composición de la mezcla, como se observa en la Figura 37.

Tabla 11

Volatilidades relativas de las especies de la mezcla ideal.

$\alpha_{A,B}$	$\alpha_{B,C}$	α_{AC}	ESI
83,12	1,93	160,25	43,07

Figura 37

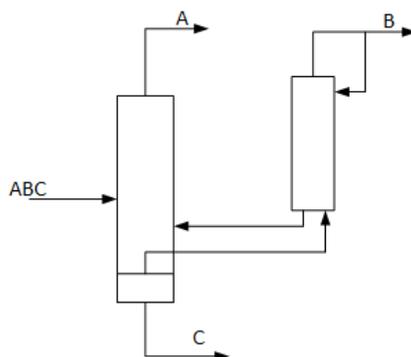
Regiones esperadas de optimización para ESI > 1,6.



Por lo tanto, según la Figura 37, la secuencia óptima acoplada térmicamente para nuestro sistema casi ideal es la configuración de destilación con rectificación de corriente lateral de vapor, o sea, el diseño número 3 de la Figura 9, mostrado en la Figura 38.

Figura 38

Destilación con rectificador de corriente lateral de vapor.



Sistemas de separación para mezclas no ideales

De los datos de la mezcla de bioetanol producida de cassava rhizome, mostrada en la Tabla 6, que son el etanol, agua, ácido acético y furfural, ordenados en orden decreciente de volatilidad, se toma dos componentes clave para facilitar nuestro procedimiento de separación. Como uno de los principales objetivos del presente trabajo es obtener etanol anhidro, además, el ácido acético y furfural están en cantidades pequeñas, el par clave de separación que se tomó el etanol – agua.

El par binario etanol – agua forma un azeótropo de punto de ebullición mínima, según los diagramas de equilibrio líquido vapor y diagramas $T - x - y$ y presentado en el Anexo D. A una presión de 101,32 kPa el azeótropo presenta 0,888 en fracción molar de etanol a una temperatura de 351,25 K.

El etanol – agua forman un azeótropo homogéneo de punto de ebullición mínima en un rango de 351,15 a 351,35 K a 101,33 kPa en un rango de fracción molar de 0,8900 a 0,9050 de etanol (Mandagarán & Campanella, 2008; Errico et al., 2013).

Como tenemos un azeótropo homogéneo etanol – agua, se inició por la destilación por oscilación de presión y complementando el trabajo de titulación, se realizó la destilación azeotrópica heterogénea con tolueno como agente de arrastre.

Destilación por oscilación de presión

Según la Figura 20, 21, y los datos de la Tabla 12, al variar la presión de 101,32 a 13,33 kPa existe un cambio significativo de la composición del azeótropo. De la misma manera cuando se cambia la presión de 13,33 - 9,33 kPa.

Tabla 12

Valores del diagrama $x - y$ del etanol agua con la variación de presión.

101,32 kPa		13,33 kPa		9,33 kPa		8,67 kPa	
x	y	x	y	x	y	x	y
0,888	0,888	0,979	0,980	0,989	0,990	0,989	0,990

Pero cuando la presión varió desde 9,33 a 8,67 kPa el cambio de la composición azeotrópica no es significativo, por lo tanto, se usó una presión de 9,33 kPa.

Debido a que PRO/II proporciona valores menores de tolerancia en el cálculo de la fracción molar, se usó una desviación de 0,001.

Tren de separación en PRO/II

Del apartado 4.8 a 4.11 se detallarán características como los flujos molares y composiciones del destilado y fondo, los tipos de condensador, la presión y temperatura, así como también, las especificaciones colocadas en cada columna, después de obtener el objetivo propuesto y una convergencia de las simulaciones sin errores. Finalmente, el esquema de los cuatro trenes de separación realizados en el simulador PRO/II.

Destilación ordinaria con secuencia directa

Se ingresa la alimentación de la Tabla 10, en una columna *Shortcut* con una recuperación de 99,99 mol % de la especie más volátil, para reemplazar los datos obtenidos en una columna *Distillation*.

Al conectar la alimentación a la columna rigurosa, primero se tuvo que aumentar la presión, debido a que, la presión de entrada debe ser mayor a la presión del plato de

alimentación. Como se observa en la Figura 39, las especificaciones de la primera columna T1 son:

- La corriente del destilado del componente etanol con un flujo molar de 82,992 kmol/h
- La columna T1 con una relación de reflujo de operación en base molar de 0,047

Después, se conectó la corriente del fondo S6 a otra columna *Shortcut*, y de la misma manera, se encontró los parámetros de operación y se reemplazó con una segunda columna de destilación rigurosa T2 del proceso.

Para este caso las especificaciones se muestran en la Figura 40, a continuación, se describe las especificaciones de T2:

- La corriente del destilado del componente 1,2-propanodiol con flujo molar de 8,49915 kmol/h
- La columna T2 con una relación de reflujo de operación en base molar de 17,105

Figura 39

Especificaciones de la primera columna de la secuencia directa.

The screenshot displays the Aspen Plus software interface for configuring a distillation column. On the left, a process flow diagram shows a distillation column with feed stream S4, top product stream S7, and bottom product stream S6. The main window shows the 'Specifications and Variables' dialog for column T1. The specifications are:

Col	Spec	Value	Units	Active
1	Distillate Flow of Ethanol	82.992	kmol/h	<input checked="" type="checkbox"/>
2	Operating Reflux Ratio	0.047		<input checked="" type="checkbox"/>

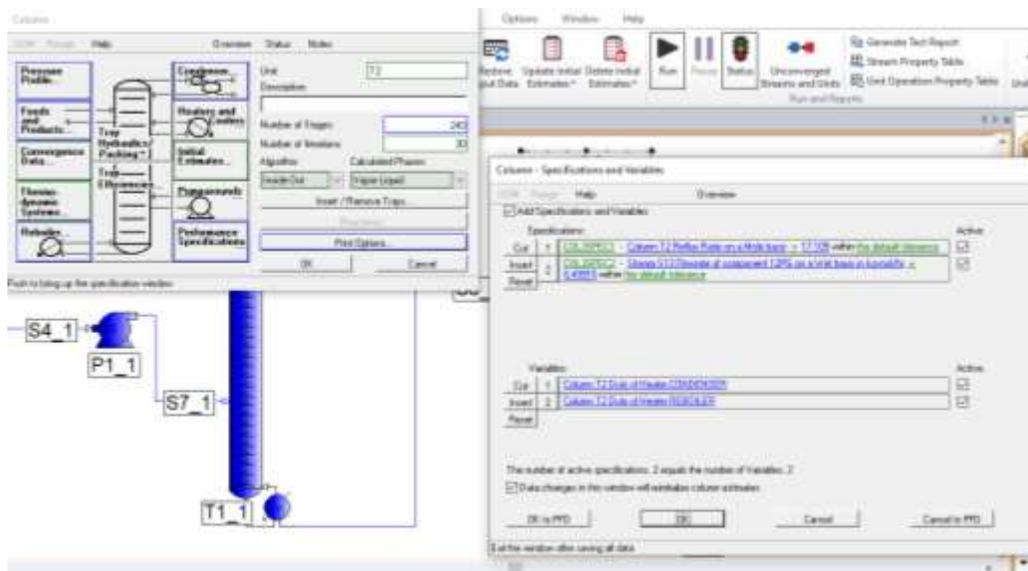
The variables are:

Col	Var	Value	Units	Active
1	Distillate Flow of Ethanol			<input checked="" type="checkbox"/>
2	Operating Reflux Ratio			<input checked="" type="checkbox"/>

The dialog also indicates that the number of active specifications (2) equals the number of variables (2), and that data changes in the variables will recalculate column iterations.

Figura 40

Especificaciones de la segunda columna de la secuencia directa.



Datos de la columna Shortcut.

En la Tabla 13, se colocó los resultados obtenidos usando las columnas *Shortcut*, con una relación de reflujo mínimo de 1,2 y colocando en la primera *Shortcut* al etanol como componente liviano y al 1,2-propanodiol como componente pesado, mientras que, en la segunda *Shortcut* el 1,2-propanodiol como componente liviano y al 1,2-butanodiol como componente pesado.

Secuencia de destilación en PRO//I

En la Figura 41 se muestra el diagrama de secuencia obtenida por secuencia directa, y por complemento, en la Tabla 14 y Tabla 15, se detallan las corrientes de salida y los parámetros de cada equipo.

Tabla 13

Resultado de los parámetros de la columna Shortcut para la secuencia directa.

Parámetros	Columna 1	Columna 2
Tipo de condensador	Total	Total
Presión del condensador [kPa]	206,843	206,843
Presión de alimentación [kPa]	241,843	--
Presión del rehervidor [kPa]	276,843	276,843
Flujo molar del destilado [kmol/h]	82,992	8,520
Total de platos	33	243
Plato de alimentación	24	73
Relación de reflujo de operación	0,047	17,105

Tabla 14

Resultado de los equipos de la secuencia directa.

Equipo	P1	T1	T2
Temperatura [K]	380,596	496,887	499,242
Presión [kPa]	258,00	206,843	206,843
Caída de presión	16,157	70,000	70,000
Q [M*kcal/h]		0,084	-0,005
Q condensador [M*kcal/h]		-0,769	-1,925
Q rehervidor [M*kcal/h]		0,853	1,920

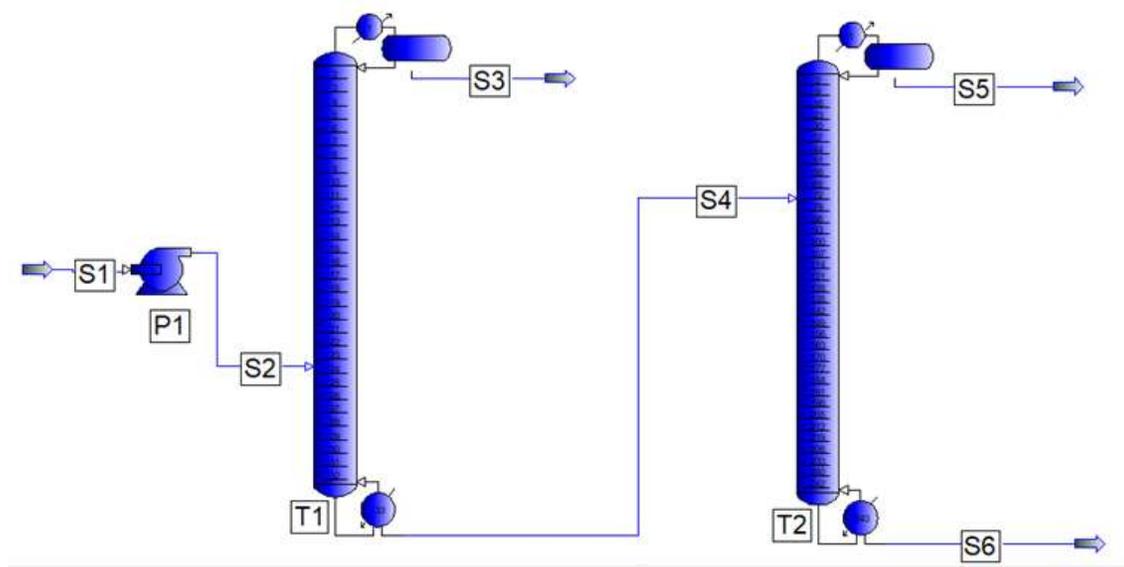
Tabla 15

Resultado de las corrientes de salida de la secuencia directa.

Corriente	S3	S4	S5	S6
Fase	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido
Temperatura [K]	370,77	496,889	484,005	499,242
Presión [kPa]	206,843	276,843	206,84	276,843
Flujo molar total	82,992	17,008	8,529	8,480
[kmol/h]				
Flujo por componente				
[kmol/h]				
Etanol	82,992	0,008	0,008	0,000
1,2-propanodiol	0,000	8,500	8,498	0,002
1,2-butanodiol	0,000	8,500	0,022	8,478
Composición molar				
Etanol	1,000	0,0005	0,0010	0,0000
1,2-propanodiol	0,000	0,4998	0,9964	0,0002
1,2-butanodiol	0,000	0,4998	0,0026	0,9998

Figura 41

Tren de separación por secuencia directa para mezclas casi ideales.



Destilación con rectificador de corriente lateral de vapor

Esta secuencia de separación consta de una columna de destilación ordinaria seguido de un rectificador con reciclo. Se inició simulando la columna *Distillation* como una destilación simple, con dos corrientes de salida, una de fondo y una de destilado; separando etanol con una fracción molar del 99% como producto más volátil.

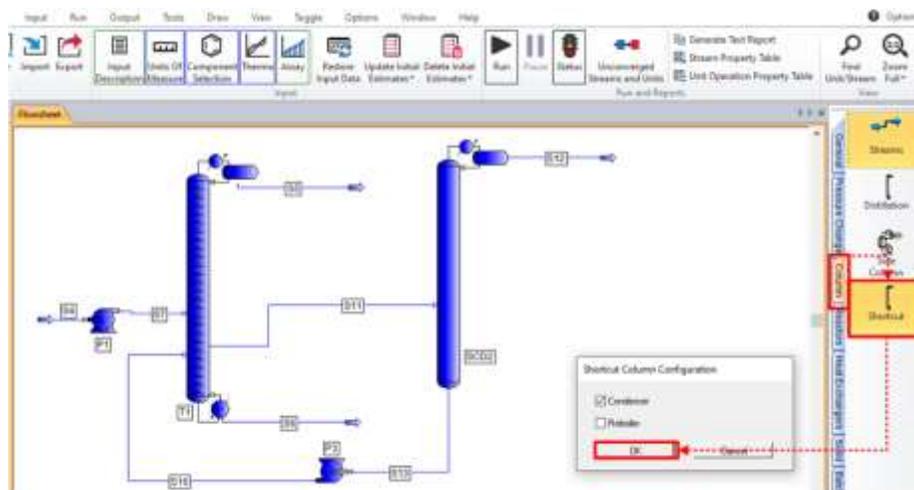
Como se observa en la Figura 42, el siguiente paso fue conectar una *Shortcut* SCD2 sin rehervidor y con reciclo hacia la columna, para ello se selecciona la opción *Column > Shortcut > Condenser > Ok*. Dicha columna predeterminada inicialmente con una recuperación de 1,2-butanodiol del 99%, pero se fue variando las composiciones molares del destilado del rectificador, con el objetivo de que la simulación presente convergencia sin errores.

De tal manera que, la corriente del destilado del 1,2-propanodiol presente una fracción molar del 0,98 y el 1,2-butanodiol indique una fracción molar del 0,009. Debido a que el

rectificador carece de rehervidor, la presión de toda la columna será igual a la presión del condensador, por lo tanto, tendremos que colocar una bomba en el reciclo, de tal manera que, la presión de esta corriente sea mayor al momento de recircular a la columna.

Figura 42

Rectificador con una Shortcut.



La ubicación del plato de salida de la corriente lateral de vapor de la columna de destilación hacia el fondo del rectificador, se conecta en el plato intermedio entre la alimentación y el último plato de dicha columna, mientras que, la alimentación de la corriente de salida de los fondos del rectificador a la columna, se colocará un plato después de la corriente lateral de vapor. La presente Información está de acuerdo con diagramas de simulación reportadas en la literatura (Luyben, 2015; Wang et al., 2018; Zhao et al., 2018).

Con el reciclo conectado se reemplaza la *Shortcut* SCD2 por un rectificador, para lo cual se elige la opción *Column > Distillation > Condenser > Ok*. Se coloca como valores iniciales, las especificaciones de la *Shortcut* como rectificador, para después ir variando el flujo lateral de vapor hasta conseguir el máximo posible de pureza y flujo del 1,2-propanodiol en el destilado del rectificador, de tal manera, que la simulación se ejecute sin problemas.

El valor de flujo molar de corriente lateral utilizado fue el máximo posible, tanto para que la simulación presente convergencia, como para obtener las purezas máximas de las corrientes de salida. Si se aumenta el flujo de vapor de la corriente lateral, se aumentará la cantidad de etanol en el destilado del rectificador.

Datos de la columna Shortcut.

En la Tabla 16, se colocó los resultados obtenidos usando la columna *Shortcut* y el rectificador representado también por una columna *Shortcut*.

Tabla 16

Resultado de parámetros de la columna Shortcut para la secuencia con corriente lateral.

Parámetros	Columna 1	Rectificador
Tipo de condensador	Total	Total
Presión del condensador [kPa]	206,843	206,843
Presión de alimentación [kPa]	241,843	--
Presión del rehervidor [kPa]	276,843	206,843
Flujo molar del destilado [kmol/h]	82,289	8,492
Total de platos	27	81
Plato de alimentación	17	48
Relación de reflujo de operación	0,025	12,049

Secuencia de destilación en PRO/II

En la Figura 43 se muestra el diagrama de secuencia obtenida con un rectificador de corriente lateral de vapor, y por complemento, en la Tabla 17 y Tabla 18, se detallan las corrientes de salida y los parámetros de cada equipo.

Tabla 17

Resultado de las corrientes de la secuencia con rectificador de corriente lateral de vapor.

Corriente	S5_1	S6_1	S11_1	S14
Fase	Líquido	Líquido	Vapor	Líquido
Temperatura [K]	370,877	495,974	493,440	472,282
Presión [kPa]	206,843	276,843	260,689	206,843
Flujo molar total	83,120	8,597	400,000	8,290
[kmol/h]				
Flujo por componente				
[kmol/h]				
Etanol	82,887	0,000	0,121	0,113
1,2-propanodiol	0,167	0,137	34,438	8,177
1,2-butanodiol	0,066	8,460	365,441	0,000
Composición molar				
Etanol	0,9972	0,0000	0,0003	0,0136
1,2-propanodiol	0,0020	0,0159	0,0861	0,9864
1,2-butanodiol	0,0008	0,9841	0,9136	0,0000

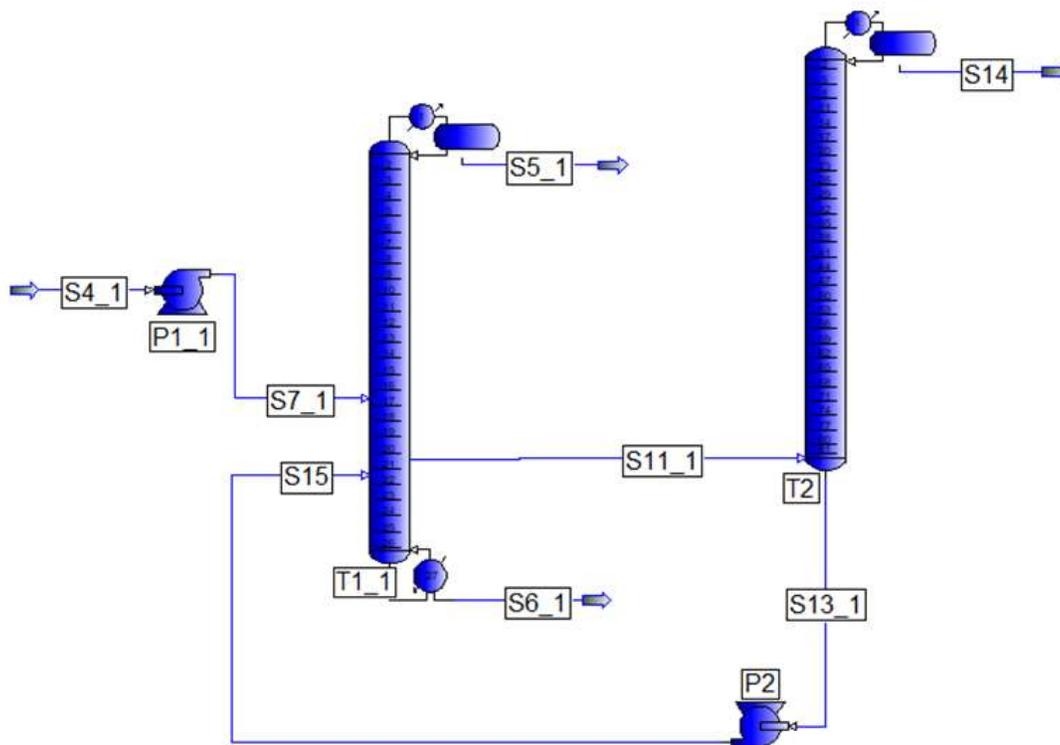
Tabla 18

Resultado de los equipos de la secuencia con rectificador de corriente lateral de vapor.

Equipo	P1_1	P2	T1_1	T2
Temperatura [K]	380,851	486,006	495,974	485,984
Presión [kPa]	250,000	276,000	206,843	206,843
Caída de presión	8,157	69,157	70,000	0,000
Q [M*kcal/h]			5,848	--
Q condensador [M*kcal/h]			-0,781	-5,766
Q rehevador [M*kcal/h]			6,629	--

Figura 43

Tren de separación con rectificador de corriente lateral de vapor para mezclas casi ideales.



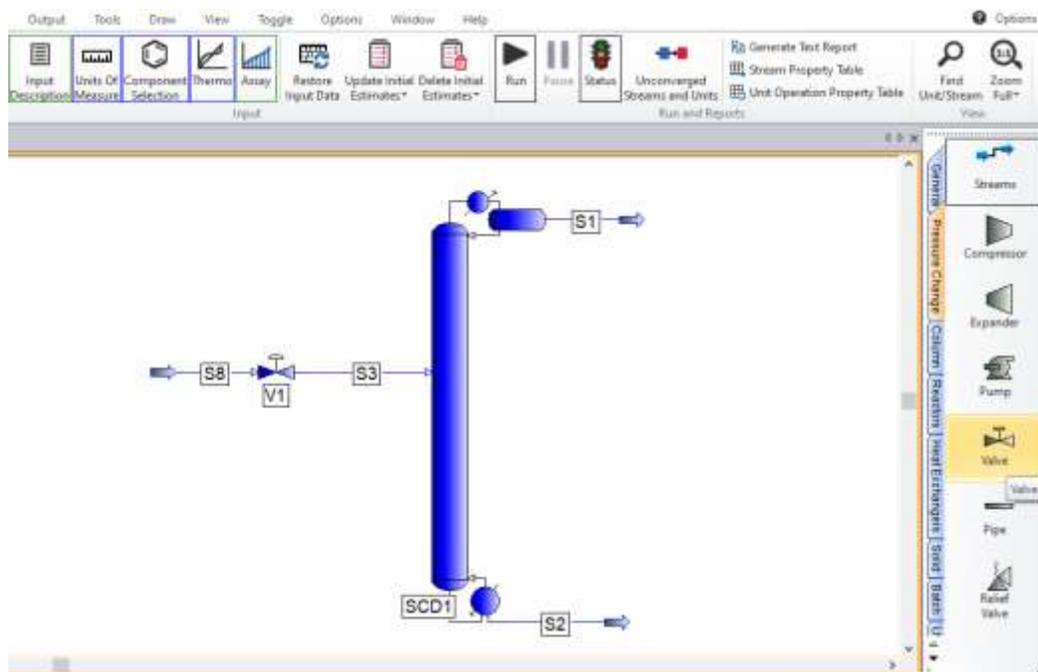
Destilación por oscilación de presión

Primero se ingresó la alimentación de la Tabla 6 a una válvula para reducir la presión a 9,33 kPa y después se conecta a una columna *Shortcut*, como se observa en la Figura 44. En esta columna se trabajó con una recuperación del 99,99% de bioetanol, las especificaciones colocadas son:

- La corriente de destilado S1 del componente etanol con un flujo molar de 90,7225 kmol/h
- La corriente del destilado S1 del componente agua con un flujo molar de 8,33E-03 kmol/h

Figura 44

Disminución de la presión con una válvula.



Después que la *Shortcut* se ejecutó sin problema, se tomó el mayor valor de número de platos de entre los resultados proporcionados por la *Shortcut*, de PRO/II. Este último procedimiento se realizó porque no se especifica en la columna rigurosa la relación de reflujo de operación y para garantizar una fracción molar mayor de bioetanol en el destilado. Seguidamente la columna *Shortcut* se reemplazó por una columna *Distillation*.

En la columna rigurosa se inició con las mismas especificaciones colocadas en la columna *Shortcut*, pero la columna se ejecutó con errores, por ende, se disminuyó el porcentaje de recuperación en el destilado S5, hasta que la columna presente convergencia sin errores. Con una recuperación del 99,37% la columna se ejecutó sin problemas y las especificaciones que se colocaron en la *Distillation* son:

- La corriente de destilado S5 de todos los componentes con un flujo molar de 91,208 kmol/h
- La corriente del destilado S5 del componente etanol con un flujo molar de 90,633 kmol/h

Datos de la columna Shortcut

En la Tabla 19, se colocó los resultados obtenidos usando la columna *shortcut*, en donde se colocó un valor mínimo de relación de reflujo de 1,2, así como también, al etanol como el componente liviano y el agua como el componente pesado.

Tabla 19

Resultado de parámetros de la shortcut en la destilación por oscilación de presión.

Parámetros	Columna 1
Tipo de condensador	Total
Presión de la columna [kPa]	9,332
Presión de alimentación [kPa]	9,332
Flujo molar del destilado [kmol/h]	90,731
Total de platos	48
Plato de alimentación	25
Relación de reflujo de operación	1,927

Secuencia de destilación en PRO/II

En la Figura 45 se muestra el diagrama de secuencia obtenida por oscilación de presión, y por complemento, en la Tabla 20 y Tabla 21, se detallan las corrientes de salida y los parámetros de cada equipo.

En la destilación por oscilación de presión, Seider et al. (2009) reporta que para presiones inferiores a 9,332 kPa el azeótropo etanol – agua se elimina. Sin embargo, la fracción molar de etanol en la simulación rigurosa que se realizó en PRO/II, representada en la Figura 45 es de 0,9937, a pesar de que, la simulación en la *Shortcut* permitió la separación del etanol.

Dicho problema de separación puede ser atribuido a que los modelos de destilación simplificados, como en el caso de la *Shortcut* de PRO/II, son robustos y se resuelven rápidamente, pero no ofrecen un valor exacto de la distribución de los componentes no claves (Sinnott & Towler, 2008).

Además, estos modelos simplificados no funcionan bien cuando existen no idealidades significativas de la fase líquida. Si se proporciona una buena estimación inicial, entonces un modelo riguroso, como la columna *Distillation* de PRO/II, puede converger rápido, con valores similares a los obtenidos por los modelos simplificados (Sinnott & Towler, 2008).

Tabla 20

Resultado de las corrientes de la secuencia por oscilación de presión.

Corriente	S5	S6
Fase	Líquido	Líquido
Temperatura [K]	301,007	316,781
Presión [kPa]	9,332	9,332
Flujo molar total	91,208	88,324
[kmol/h]		
Flujo por componente		
[kmol/h]		
Etanol	90,633	0,0985
Agua	1,449	84,673
Ácido acético	2,788 E-19	3,450
Furfural	0	0,103
Composición molar		
Etanol	0,9937	1,1153 E-03
Agua	6,3018 E-03	0,9587
Ácido acético	0	0,0391
Furfural	3,0570 E-21	1,1609 E-03

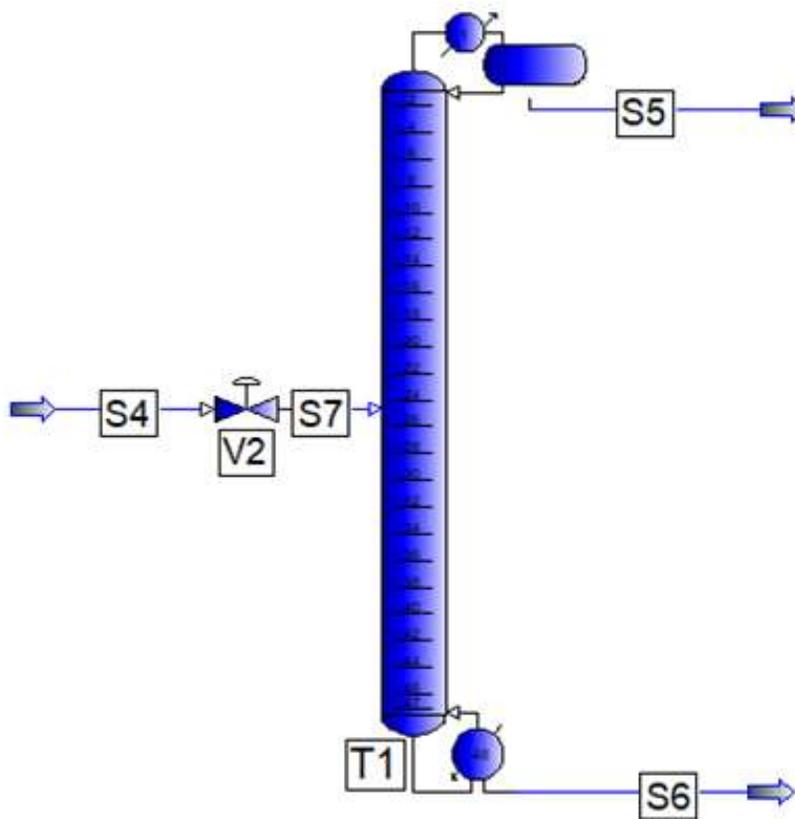
Tabla 21

Resultado de los equipos de la secuencia por oscilación de presión.

Equipo	V2	T1
Temperatura [K]	306,235	316,781
Presión [kPa]	9,332	9,332
Caída de presión	170,0132	0
Q [M*kcal/h]		-1,736
Q condensador [M*kcal/h]		-825,292
Q rehervidor [M*kcal/h]		823,556

Figura 45

Columna de separación por oscilación de presión para mezclas no ideales.



Destilación azeotrópica heterogénea

En un inicio se simuló la destilación azeotrópica a 101,325 kPa, para poder utilizar el diagrama ternario de la Figura 23, pero la columna azeotrópica se ejecutó con errores, por ende, se decidió variar la presión de manera no significativa, y así, poder seguir usando el diagrama ternario de la Figura 23. Por lo tanto, se utilizó una presión de 111,458 kPa en todo el proceso. Además, se usó una válvula en S18 para cambiar esta última presión. La corriente de alimentación en el diagrama ternario es S19.

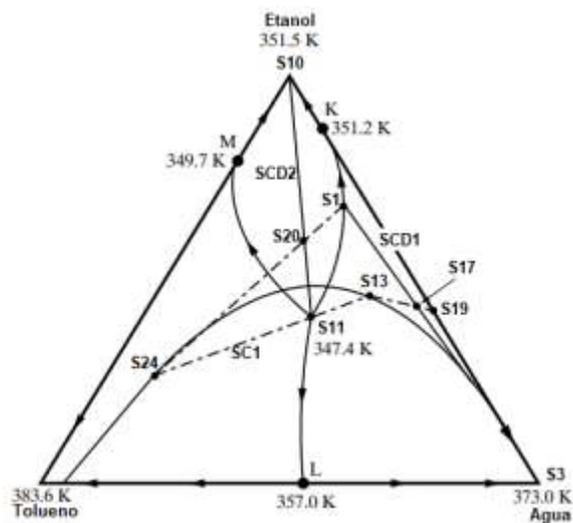
Para simular este proceso se toma el diagrama ternario de la Figura 46 y los valores predecidos de la Tabla 12. Se comenzó con la alimentación de la Tabla 6 en una corriente denominada S19. La corriente S19 se mezcló con otra corriente de flujo determinado, que me permita tener a la salida del mezclador un flujo molar de composición S17, este flujo se determinó con el uso de un *Controller*.

Se ingresa a un mezclador la alimentación y una corriente de composición S13 de flujo inicial de 20 kmol/h. Después en el *Controller* se especificó encontrar un flujo de S13, de tal manera, que a la salida del mezclador se tenga la fracción molar del etanol de S17, como se muestra en la Figura 47.

Para poder verificar que el tolueno está trabajando como agente de arrastre, se coloca la corriente S17 a un flash, para poder verificar el orden de volatilidad con los valores de K, operación unitaria que proporcionó el siguiente orden decreciente de volatilidad: tolueno, etanol, agua, furfural y ácido acético.

Figura 46

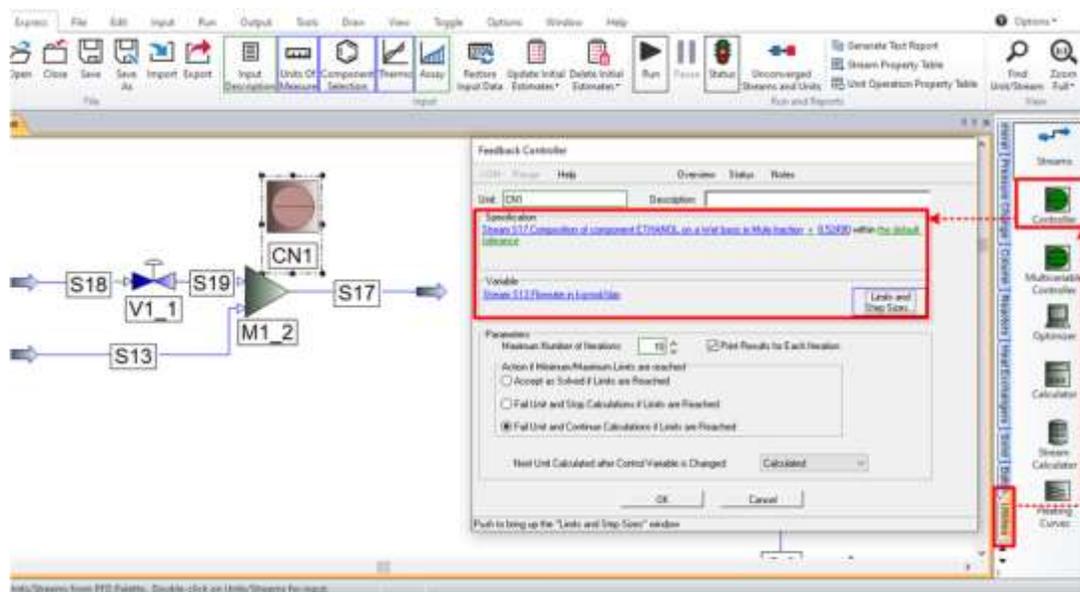
Trazado de la secuencia de destilación azeotrópica resultante.



Nota. Recuperado de Product and process design principles: Synthesis, Analysis, and Evaluation (p. 265), por Seider et al., 2017, John Wiley and Sons, Inc.

Figura 47

Obtención del flujo de la corriente S13.



Se ingresó la corriente S17 a la primera columna de destilación ordinaria SCD1 denominada pre concentradora de agua. En esta última columna, el enfoque principal es que la composición del destilado y del fondo según la Figura 46 tenga la composición de S1 y S3, para lo cual se ingresaron las siguientes especificaciones:

- La corriente S1 tenga la composición en fracción molar de tolueno de 0,0500
- La corriente S1 tenga la composición en fracción molar de etanol de 0,8440

Estos últimos valores de composición se determinaron previa fijación de la composición de la concentración de la fase pobre de tolueno en el decantador. Esta última composición está determinada por la composición en el destilado de la columna azeotrópica.

Disponiendo de composiciones similares a las predecidas, del fondo y destilado de la primera columna, el siguiente paso, fue adicionar al flujo molar del destilado S1 una cantidad determinado de tolueno y etanol, de tal manera que obtengamos la alimentación de la segunda columna con una composición de S20. Este proceso se realizó con el mismo procedimiento que en el primer mezclador, usando un *Controller*. En este último ícono se ingresa la corriente S1 al mezclador con otra corriente de composición S24 con un flujo molar inicial de 10 kmol/h, la especificación es la fracción molar del etanol en S20 y la variable en el flujo de S24.

De la misma manera que con S17, se ingresó la corriente S20 con la composición predecida a un *flash*, para poder verificar el orden de volatilidad con los valores de K, operación unitaria que nos proporcionó el siguiente orden decreciente de volatilidad: tolueno, agua, etanol, ácido acético y furfural; teniendo en cuenta que, las cantidades de ácido acético y furfural son trazas en esta corriente.

Después de ingresar S20 como alimentación de la segunda columna, se procede a destilar en una columna SCD2 denominada torre azeotrópica, para obtener las composiciones en el destilado S9 y fondo S10 con las siguientes especificaciones:

- La corriente S10 presente la composición en fracción molar de etanol de 0,9998
- La corriente S9 tenga la composición en fracción molar de tolueno de 0,2230

Cabe enfatizar que la corriente del destilado S9 de la columna SCD2 tiene una composición ubicada dentro del equilibrio líquido – líquido, también se encuentra alrededor del azeótropo ternario heterogéneo. Según Seider et al. (2009), usando un decantador, una mezcla orgánica en equilibrio se puede separar fácilmente en dos líquidos, una concentrada en agua y la otra concentrada en la especie orgánica.

Para el siguiente paso, el destilado S9 se condensó hasta que su fracción del líquido sea uno, obteniéndose S11. Para poder ingresar a un decantador, la temperatura de operación del decantador se determinó, de tal manera, que las composiciones de las dos salidas de este equipo sean iguales a S24 y S13.

Las dos corrientes de salida del decantador se purgan para poder controlar los flujos de las recirculaciones. Se creó otra corriente con la misma composición de alimentación para mezclar con el reciclo con composición rica en agua para poder verificar que el resultado de esta mezcla sea igual a la corriente que está ingresando a la primera columna, lo cual no ocurre.

Después del proceso de mezcla, se obtienen composiciones con valores inferiores a los predecidos para la alimentación, por lo tanto, se debe agregar al proceso etanol, agua y tolueno en corrientes separadas que me permitan obtener una corriente con composición molar igual a la de S17.

El mismo procedimiento se realiza con el reciclo con composición rica en tolueno S24, que se mezcla con el destilado de la primera columna para ingresar a la segunda columna.

Con las corrientes de los reciclos con composición molar igual a la correspondiente de las corrientes que ingresan a las columnas, se conectó primero el reciclo rico en agua, se

verifica que las composiciones a la entrada de cada columna de destilación sean las predecidas, y si es necesario, se realizan ajustes en las columnas. Finalmente se conecta el reciclo rico en tolueno.

Luego, el programa se ejecutó, y se verificó que las composiciones a la entrada de las columnas de destilación son similares a las predecidas.

Datos de la columna Shortcut

En la Tabla 22, se colocó los resultados obtenidos usando una columna *Shortcut*, donde se tomó un valor mínimo de relación de reflujo de 1,2, así como también, el agua como el componente liviano y el etanol como el componente pesado en el SCD1 y al etanol como el componente liviano y el agua como el componente pesado en el SCD2.

Tabla 22

Resultado de parámetros de la Shortcut en la destilación azeotrópica heterogénea.

Parámetros	SCD1	SCD2
Tipo de condensador	Total	Total
Presión de la columna [kPa]	111,458	111,458
Presión de alimentación [kPa]	111,458	111,458
Flujo molar del destilado [kmol/h]	130,460	82,810
Total de platos	22	793
Plato de alimentación	11	69
Relación de reflujo de operación	2,0E-06	10,130

Secuencia de destilación en PRO/II

En la Figura 48 se muestra el diagrama de secuencia obtenida por destilación azeotrópica heterogénea, y por complemento, en la Tabla 23, se detallan las corrientes de salida del proceso.

La presión usada en sistemas de separación azeotrópica de etanol agua reportada en la literatura es de 101,325 kPa, mientras que, la presión que se usó en la presente simulación de destilación azeotrópica representado en la Figura 48 se de 111,458 kPa. Se verificó que a pesar que existe un incremento en la presión en comparación con la usada por Seider et al. (2009) para elaborar el diagrama ternario presentado en la Figura 23, dicho incremento no afectó en las trayectorias tomadas de este diagrama ternario para realizar la destilación azeotrópica heterogénea.

Tabla 23

Resultado de las corrientes de la secuencia de destilación azeotrópica heterogénea.

Corriente	S19	S17	S3	S1	S20	S10	S11	S24	S13
Fase	Mezcla	Mezcla	Líquido	Líquido	Mezcla	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido
Temperatura [K]	359,077	356,426	374,848	352,317	351,336	353,897	350,906	347,900	347,800
Presión [kPa]	111,458	111,458	111,458	111,458	111,458	111,458	111,458	111,458	111,458
Fracción molar del vapor	0,8926	0,7614	0,0000	0,0000	0,0013	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Fracción molar del líquido	0,1074	0,2386	1,0000	1,0000	0,9987	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Flujo molar total [kmol/h]	179,532	211,415	80,957	130,458	148,098	65,289	82,809	2,808	80,001
Flujo por componente [kmol/h]									
Etanol	90,732	110,362	0,169	110,193	115,553	65,238	50,315	0,848	49,466
Agua	85,248	90,977	77,235	13,743	14,079	0,050	14,028	0,050	13,978
Ácido acético	3,450	3,450	3,450	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Corriente	S19	S17	S3	S1	S20	S10	S11	S24	S13

Flujo por componente
[kmol/h]

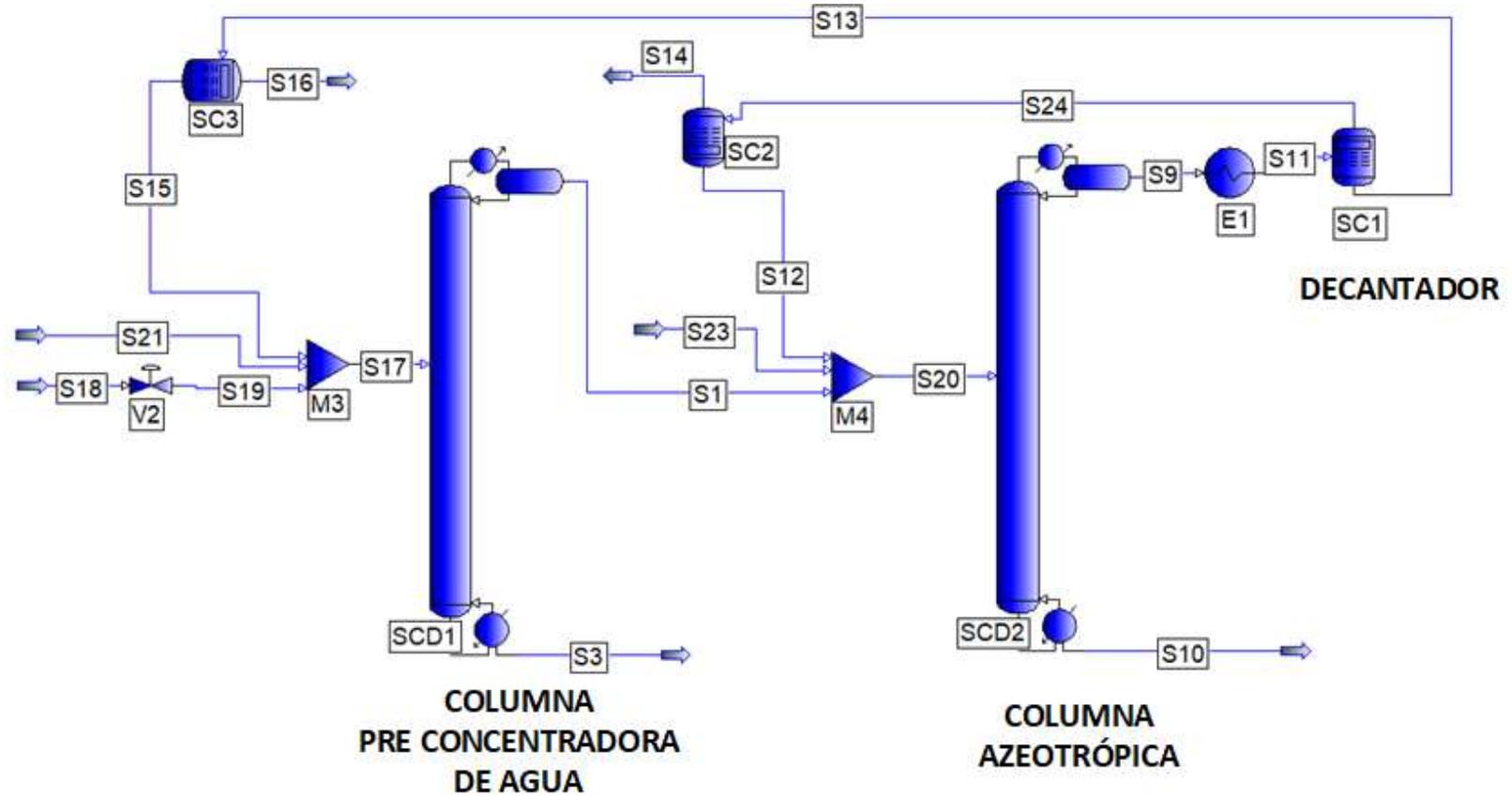
Furfural	0,103	0,103	0,103	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Tolueno	0,000	6,523	0,000	6,523	18,466	0,000	18,466	1,909	16,556

Composición**molar**

Etanol	0,5054	0,5220	0,0021	0,8447	0,7803	0,9992	0,6076	0,3022	0,6183
Agua	0,4748	0,4303	0,9540	0,1053	0,0951	0,0008	0,1694	0,0179	0,1747
Ácido acético	0,0192	0,0163	0,0426	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Furfural	0,0006	0,0005	0,0013	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Tolueno	0,0000	0,0309	0,0000	0,0500	0,1247	0,0000	0,2230	0,6799	0,2070

Figura 48

Tren de separación por destilación azeotrópica heterogénea para mezclas no ideales.



Capítulo V

Recomendaciones y conclusiones

Conclusiones

Se seleccionaron dos mezclas con etanol, la primera mezcla casi ideal con etanol producida de gas de síntesis con una composición molar de 0,830 de etanol, 0,085 de 1,2-propanodiol y 0,085 de 1,2-butanodiol, y la segunda mezcla no ideal con bioetanol producida de cassava rhizome con una composición molar de 0,5054 de etanol, 0,4748 de agua, 0,0192 de ácido acético y 5,7114 E-04 de furfural.

Las condiciones de alimentación empleadas para el sistema de separación de especies químicas casi ideales son: la presión de 258 kPa, la temperatura de 380,60 K y la fracción de vapor de cero. Por otra parte, las condiciones de alimentación empleadas para el sistema de separación de especies químicas no ideales son: para la destilación por oscilación de presión, la presión de 9,33 kPa, la temperatura de 306,23 K y la fracción de vapor de 0,9571, mientras que, para la destilación azeotrópica heterogénea, la presión de 111,46 kPa, la temperatura de 359,08 K y una fracción de vapor de 0,8926.

Para la mezcla de alimentación casi ideal se obtuvo dos secuencias de separación diferentes. Por un lado, tenemos el tren de separación por secuencia directa, con un total de número de platos de 33 y de 243 para la columna que separa el etanol, y la columna que separa el 1,2-propanodiol, respectivamente. Además, tenemos el tren de separación con rectificador de corriente lateral de vapor con un total de número de platos de 27 y 81, para la columna que recupera el etanol y el rectificador, respectivamente.

En el sistema de destilación por secuencia directa, se separaron las tres especies en fase líquida, con una composición molar de 1,000 para el etanol, 0,9964 para el 1,2-propanodiol y 0,9998 para de 1,2-butanodiol; para la primera columna, una razón de reflujo de 0,047, la

alimentación en el plato 24 y una presión en el condensador de 206,84 kPa, mientras que, para la segunda columna, se empleó una razón de reflujo de 17,105, la alimentación en el plato 73 y una presión en el condensador de 206,84 kPa.

En el sistema de destilación con rectificador de corriente lateral de vapor, también se separaron las tres especies en fase líquida, pero con menor fracción molar que la destilación por secuencia directa, con composiciones de 0,9972 para el etanol, 0,9864 para el 1,2-propanodiol y 0,9841 para el 1,2-butanodiol. Además, la columna tiene una razón de reflujo de 0,025, la alimentación en el plato 17 y 206,84 kPa de presión en el condensador y el rectificador tiene una razón de reflujo de 12,049, la alimentación en el plato 81 y 206,84 kPa de presión en el condensador.

En el tren de separación con rectificador de corriente lateral de vapor, un parámetro importante es la corriente lateral de vapor en la pureza del 1,2-propanodiol, siendo proporcional el flujo de vapor con la pureza del 1,2-propanodiol.

Para la mezcla de alimentación no ideal se obtuvieron dos sistemas de destilación, la destilación por oscilación de presión y la secuencia de destilación azeotrópica heterogénea.

En la destilación por oscilación de presión se obtuvo una composición en fracción molar de bioetanol de 0,9937 con un flujo molar de 90,633 kmol/h en el destilado, mientras que, en la destilación azeotrópica heterogénea se obtuvo bioetanol con una fracción molar de 0,9992 y un flujo molar de 65,238 kmol/h en los fondos.

El sistema de destilación por oscilación de presión consta de una sola columna, el cual reporta, la razón de reflujo de 1,927, la alimentación en el plato 25, un total de 48 platos y una presión de 9,332 kPa en el condensador.

El sistema de destilación azeotrópica heterogénea consta de dos columnas separadoras, la primera columna denominada pre concentradora de agua, reporta la razón de

reflujo de $2,0E-06$, la alimentación en el plato 11, un total de 22 platos y la presión en el condensador de 111,458 kPa, en cambio, la segunda columna nombrada como azeotrópica, reporta la razón de reflujo de 10,130, la alimentación en el plato 69, un total de 793 platos y la presión en el condensador de 111,458 kPa.

En la separación azeotrópica heterogénea los productos se obtuvieron en los fondos, en la columna pre concentradora de agua se obtuvo una fracción molar de agua de 0,9540 con un flujo molar total de 0,9992 kmol/h y en la columna azeotrópica se reportó una fracción molar de bioetanol de 0,9992 con un flujo molar total de 65,289 kmol/h.

Recomendaciones

Para obtener una simulación rigurosa de la destilación azeotrópica heterogénea, se puede iniciar reemplazando las columnas *Shortcut* por *Distillation*, con los datos del número de platos, plato de alimentación, relación de reflujo, arrojados por la *Shortcut*. Se debe tener en cuenta que estos últimos datos son un punto de partida, ya que, un proceso de destilación riguroso para sistemas no ideales es más complejo de simular y puede requerir algunos cambios de especificación.

Implementar un diseño detallado y especificado de control automático en los sistemas de separación nos permiten controlar variables claves o críticas del proceso durante la puesta en marcha de dichas secuencias de columnas de destilación, evitando así, alteraciones en las condiciones de operación o flujos que generen problemas en las especificaciones del producto o daños en los equipos.

Optar por el uso de otros simuladores, por ejemplo, Aspen Plus, en vez de PRO/II, porque permite identificar azeótropos y curvas de residuo en diagramas ternarios, que pueden ayudar en el diseño y síntesis de las columnas de destilación no ideales, con una amplia base de datos de propiedades físicas (Ghasem, 2015).

Aplicar un proceso de separación por membrana para la separación de la mezcla no ideal de etanol. Esta última tecnología se aplica a importantes separaciones prácticas como la deshidratación de líquidos orgánicos por pervaporación o permeación de vapor. Un ejemplo práctico es el uso de la pervaporación para romper el azeótropo etanol – agua.

Bibliografía

- Arturo, J. (2003). *Diseño de procesos en Ingeniería Química*. Reverté, S. A.
- AVEVA. (20 de marzo de 2020a). *AVEVA™ PRO / II™ Simulation Release Notes*.
<https://www.aveva.com/>
- AVEVA. (17 de marzo 2020b). *AVEVA™ PRO / II™ Simulation Thermodynamic Data Keyword Manual*. <https://www.aveva.com/>
- AVEVA. (16 de marzo de 2020c). *AVEVA™ Excel Simulation with AVEVA™ PRO/II™ Simulation User Guide*. <https://www.aveva.com/>
- Brignole, E., & Pereda, S. (2013). Supercritical Fluid Science and Technology: Phase Equilibrium Engineering. In *Supercritical Fluid Science and Technology, Series Editor - Erdogan Kiran* (Vol. 3). Elsevier.
- Cengel, Y. A., & Boles, M. A. (2009). *Termodinámica* (Sexta). McGraw-Hill Companies, Inc.
- Chien, I. L., Zeng, K.-L., Chao, H.-Y., & Hong Liu, J. (2004). Design and Control of Acetic Acid Dehydration System via Heterogeneous Azeotropic Distillation. *Chemical Engineering Science*, 59(21), 4547–4567. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.06.041>
- de Haan, A. B., Eral, B., & Schuur, B. (2020). *Industrial Separation Processes* (Second). Deutsche Nationalbibliothek.
- Diamond, D., Hahn, T., Becker, H., & Patterson, G. (2004). Improving the understanding of a novel complex azeotropic distillation process using a simplified graphical model and simulation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(3), 483–493. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2003.07.001>
- Dimian, M. C. (2003). *Integrated Design and Simulation of Chemical Processes* (First). Elsevier Science B.V.

- Errico, M., Rong, B. G., & Tola, G. (2013). Optimal synthesis and design of extractive distillation systems for bioethanol separation: From simple to complex columns. In *Computer Aided Chemical Engineering* (Vol. 32). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63234-0.50063-4>
- Ghasem, N. (2015). *Computer Methods in Chemical Engineering* (Second). CRC Press.
- Gong, J., Yue, H., Zhao, Y., Zhao, S., Zhao, L., Lv, J., Wang, S., & Ma, X. (2012). Synthesis of ethanol via syngas on Cu/SiO₂ catalysts with balanced Cu⁰-Cu⁺ sites. *Journal of the American Chemical Society*, *134*(34), 13922–13925. <https://doi.org/10.1021/ja3034153>
- INEN. (27 de enero de 2009). *Etanol Anhidro: NTE INEN 2 478*. <https://www.gob.ec/inen>
- Kumar, S., Singh, N., & Prasad, R. (2010). Anhydrous Ethanol: A Renewable Source of Energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *14*(7), 1830–1844. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.03.015>
- Luyben, W. (2013). *Distillation Design and Control Using Aspen Simulation* (Second). John Wiley & Sons, Inc.
- Luyben, W. (2015). Control comparison of conventional and thermally coupled ternary extractive distillation processes. *Chemical Engineering Research and Design*, *106*, 253–262. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.11.021>
- Luyben, W. L. (2012). Pressure-swing distillation for minimum- and maximum-boiling homogeneous azeotropes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *51*(33), 10881–10886. <https://doi.org/10.1021/ie3002414>
- Luyben, W. L., & Chien, I.-L. (2010). *Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes*. John Wiley & Sons, Inc.
- Mandagarán, B. A., & Campanella, E. A. (2008). Cálculo y predicción de azeótropos

- multicomponentes con modelos de coeficientes de actividad. *Informacion Tecnologica*, 19(5), 73–84. <https://doi.org/10.1612/inf.tecnol.3931it.07>
- Mata, S., & Hatch, L. (2000). *Chemistry of Petrochemical Processes: Provides Quick and Easy Access to Hundreds of Reactions, Processes and Product* (Second). Gulf Publishing Company.
- McMurry, J. (2008). *Química orgánica* (Séptima). Cengage Learning.
- Meesukanun, K., & Satirapipathkul, C. (2014). Production of Acetone -Butanol-Ethanol from Cassava Rhizome Hydrolysate by *Clostridium Saccharobutylicum* baa 117. *Chemical Engineering Transactions*, 37, 421–426. <https://doi.org/10.3303/CET1437071>
- Monsalve, J., Medina, V., & Ruiz, A. (2006). Producción de Etanol a partir de la Cáscara de Banano y de Almidón de Yuca. *Dyna*, 73(150), 21–27.
http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0012-73532006000300002&lng=en&tlng=es
- Petlyuk, F. B. (2004). *Distillation Theory and Its Application to Optimal Design of Separation Units* (First). Cambridge University Press.
- Roehr, M. (2001). *The Biotechnology of Ethanol: Classical and Future Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH.
- Seider, W., Lewin, D., Widagdo, S., Gani, R., & Ming, K. (2017). *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis, and Evaluation* (Fourth). John Wiley & Sons, Inc.
- Seider, W., Seader, J., Lewin, D., & Widagdo, S. (2009). *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation* (Third). John Wiley and Sons, Inc.
- Sinnott, R., & Towler, G. (2008). *Chemical Engineering Desing: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design* (Fifth). Elsevier.

- Stichlmair, J. G., & Herguiguera, J. -R. (1992). Separation Regions and Processes of Zeotropic and Azeotropic Ternary Distillation. *AIChE Journal*, 38(10), 1523–1535.
<https://doi.org/10.1002/aic.690381005>
- Tao, L., Malone, M. F., & Doherty, M. F. (2003). Synthesis of azeotropic distillation systems with recycles. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42(8), 1783–1794.
<https://doi.org/10.1021/ie0205041>
- Tedder, W., & Rudd, D. (1978). Parametric studies in industrial distillation: Part I. Design comparisons. *AIChE Journal*, 24(2), 303–315.
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690240220/full>
- Wade, L. (2011). *Química Orgánica* (Séptima). Pearson Education.
- Wang, C., Wang, C., Cui, Y., Guang, C., & Zhang, Z. (2018). Economics and Controllability of Conventional and Intensified Extractive Distillation Configurations for Acetonitrile/Methanol/Benzene Mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57(31), 10551–10563. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01875>
- Zhao, Y., Ma, K., Bai, W., Du, D., Zhu, Z., Wang, Y., & Gao, J. (2018). Energy-saving thermally coupled ternary extractive distillation process by combining with mixed entrainer for separating ternary mixture containing bioethanol. *Energy*, 148(C), 296–308.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.01.161>

ANEXOS