

T
663.16
R63

**NO SALE A
DOMICILIO**

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA AMAZONÍA
PERUANA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

“SIMULACIÓN DEL SISTEMA DE DESTILACIÓN DE LA
PLANTA PILOTO DE ALCOHOL DE LA F.I.Q. PARA
OBTENER BIOETANOL ANHIDRO HACIENDO USO DEL
SOFTWARE CHEMCAD v.6.2”

TESIS

PARA OPTAR EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTADO POR LOS BACHILLERES

CARLOS ALBERTO RIOS BARBARÁN

GRACIELA GUEVARA TRUJILLO

ASESOR:

ING. VICTOR GARCÍA PÉREZ

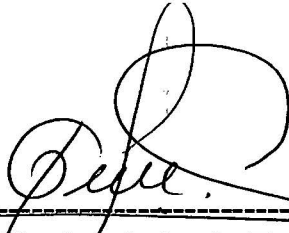
IQUITOS-PERU

2013

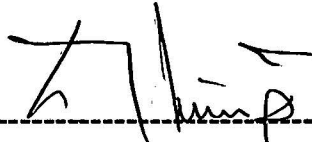


DONADO POR:
Carlos Alberto Rios Barbarán
y otro.
Iquitos, 17 de 02 de 2014

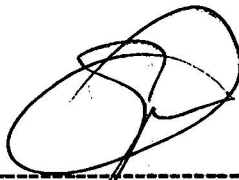
JURADO CALIFICADOR



Ing. Carlos Arévalo Torres
Presidente



Ing. Juan Arturo Díaz Rengifo
Miembro



Ing. Gustavo Malca Salas
Miembro

AGRADECIMIENTO

- Esta tesis de grado, si bien ha requerido de esfuerzo y mucha dedicación por parte de los autores y su asesor de tesis, no hubiese sido posible sin la cooperación desinteresada de todas y cada una de las personas que a continuación citaremos y muchas de las cuales han sido un soporte muy fuerte en momentos difíciles.
- ✓ A Dios, por brindarme la oportunidad de vivir, por permitirme disfrutar cada momento de mi vida y guiarme por el camino que ha trazado para mí.
- ✓ A mis padres, por ser mi principal apoyo durante mi educación universitaria, por ser mi ejemplo a seguir y por enseñarme a seguir aprendiendo todos los días sin importar las circunstancias y el tiempo.
- ✓ A la Universidad Nacional de la Amazonía Peruana y a los ingenieros de la FIQ, por haberme dado la oportunidad de superarme académicamente.

GRACIELA

- ✓ A Dios, por permitirme concluir una meta más en mi vida, por estar conmigo en cada paso que doy, por haber puesto en mi camino a todas las personas que fueron muy importantes durante mi formación académica.
- ✓ A mi familia, por los consejos y el apoyo que me brindan en todo momento, y por ser mi principal soporte en mi realización profesional.
- ✓ A mis amigos y compañeros, con quienes compartimos mucho más que horas de estudio.
- ✓ A los docentes de la F.I.Q., por compartimos sus conocimientos, por sus tiempo, dedicación y paciencia, en fortalecernos académicamente para ser buenos profesionales.
- ✓ Agradezco de manera muy especial, a mis abuelitos Manuel y Zenir, quienes desde pequeño me guiaron por el camino del bien y gracias a los consejos que me brindaron, influyeron mucho en mi desarrollo como persona.

CARLOS

ÍNDICE

JURADO CALIFICADOR	1
AGRADECIMIENTO	2
<u>CAPÍTULO I: GENERALIDADES</u>	
1.1. INTRODUCCIÓN	8
1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	12
1.3. OBJETIVOS	12
1.3.1 OBJETIVO GENERAL	12
1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
1.4. JUSTIFICACIÓN	13
1.5. HIPÓTESIS	13
1.6. MODELO DE INVESTIGACIÓN	13
1.7. MÉTODOS Y TÉCNICAS	14
<u>CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO</u>	
2.1. DESTILACIÓN	15
2.2. COLUMNA DE DESTILACIÓN	17
2.3. AZEÓTROPOS	19
2.4. DESHIDRATACIÓN DEL ETANOL	20
2.5. DESCRIPCIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LA MEZCLA ETANOL-AGUA-PENTANO	22
2.6. COMPORTAMIENTO DE LA MEZCLA BINARIA	22
2.6.1. MEZCLA ETANOL - AGUA	22
2.6.2. MEZCLA ETANOL - PENTANO	23
2.7. COMPORTAMIENTO DE LA MEZCLA TERNARIA	24
<u>CAPÍTULO III: FUNDAMENTOS DEL MODELADO DE UNA COLUMNA DE DESTILACION BINARIA</u>	
3.1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO	26
3.2. DESCRIPCIÓN DE UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN	26

3.2.1	COLUMNAS DISCONTINUAS	26
3.2.2	COLUMNAS CONTINUAS	27
3.3	COMPONENTES PRINCIPALES DE LA COLUMNA	28
3.4	OPERACIÓN DE LA COLUMNA	28
3.5	INTERIOR DE UNA COLUMNA	30
3.6	LEYES FUNDAMENTALES	31
3.6.1	BALANCE DE MATERIA DE UN SISTEMA	32
3.6.2	BALANCE DE COMPONENTES DE UNA MEZCLA DE UN SISTEMA	33
3.6.3	BALANCE DE VOLUMEN DE UN SISTEMA	34
3.6.4	BALANCE DE ENERGÍA DE UN SISTEMA	34

CAPÍTULO IV: ESTIMACIÓN DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR UTILIZANDO MODELOS TERMODINAMICOS

4.1.	INTRODUCCIÓN	40
4.2.	EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR DE UNA SUSTANCIA PURA	40
4.3.	EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR DE MEZCLAS MULTICOMPONENTES	42
4.4.	MÉTODO DE PREDICCIÓN DE PROPIEDADES	43
4.4.1.	ECUACIONES DE ESTADO	43
4.4.1.1	ECUACIÓN DE VAN DER WAALS	45
4.4.1.2	ECUACIÓN DE REDLICH-KWONG	48
4.5.	COEFICIENTES DE ACTIVIDAD	49
4.6.	ESTADO DE ESTANDAR	50
4.7.	MODELOS DE CORRELACIÓN	51
4.8.	ECUACIÓN DE WILSON	51
4.9.	ECUACION NRTL	54
4.10.	UNIQUAC	56
4.11.	MEZCLAS TERNARIAS	58

CAPITULO V: PROCESO DE DESHIDRATACIÓN DE ETANOL MEDIANTE SIMULACION EN ESTADO ESTABLE.

5.1.	INTRODUCCIÓN	63
5.2.	PROCESO DE DESHIDRATACIÓN	63

5.3.	PROCESO DE DESHIDRATACIÓN DE ETANOL POR DESTILACIÓN AZEOTRÓPICA HETEROGÉNEA	64
5.4.	SOFTWARE DE SIMULACIÓN CHEMCAD	66
5.5.	CONSTRUCCIÓN DE LA SECUENCIA	66
5.6.	DIAGRAMA DE FLUJO	67
5.7.	SELECCIÓN DE COMPONENTES	71
5.8.	SELECCIÓN DE UNIDADES DE INGENIERÍA	71
5.9.	SELECCIÓN DEL MODELO TERMODINÁMICO	72
5.10.	DEFINICIÓN DE LAS CONDICIONES INICIALES	73
<u>CAPITULO VI: RESULTADOS Y CONCLUSIONES</u>		
6.1.	RESULTADOS	78
6.2.	CONCLUSIONES	86
6.3.	RECOMENDACIONES	87
6.4.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	88
	ANEXOS	90

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
1.1 Diagrama básico de una columna de destilación	18
1.2. Mezcla binaria con comportamiento ideal	19
1.3. Mezcla binaria no ideal azeotrópica	20
1.4. Comportamiento del etanol en la mezcla etanol-agua	22
1.5. Curva de equilibrio mezcla etanol-agua	23
1.6. Curva de equilibrio mezcla etanol-pentano.	23
1.7. Diagrama x vs y	24
1.8. Diagrama ternario pentano-etanol-agua	25
2.1. Rehervidor	29
2.2. Condensador	29
2.3. Ejemplos de platos en una columna	30
3.1. Distribución de las moléculas del tipo 1	52
3.2. Distribución de las moléculas del tipo 2	52
3.3. Diagrama temperatura.-composición: mezclas binarias	60
3.4. Diagrama temperatura.-composición: mezclas ternarias	61
4.1. Líneas de ingreso y salida	67
4.2. Selección de la columna de destilación	67
4.3. Selección del separador flash	68
4.4. Selección de bomba	69
4.5. Selección de tubería	69
4.6. Selección de líneas de conexión	70
4.7. Diagrama de flujo para simulación	70
4.8. Ingreso de componentes al sistema	71
4.9. Ingreso al sistema de unidades de ingeniería	71
4.10. Paso previo del ingreso del modelo termodinámico	72
4.10. a. Ingreso del modelo termodinámico	72
4.10. b. Ingreso del modelo termodinámico	73
4.11. Ingreso de las condiciones de operación a la corriente N° 1	74
4.12. Ingreso de las condiciones de operación a la corriente N° 2	74
4.13. Ingreso de las condiciones de operación a la columna	75
4.14. Ingreso de las condiciones de operación a la columna	75
4.15. Ingreso de las condiciones de operación a la tubería	76

4.16. Ingreso de las condiciones de operación al separador	76
4.17. Ingreso de las condiciones de operación a la bomba	77
4.18. Selección del modo "RunAll"	78
4.19. Cálculos realizados por el simulador	79
4.20. Salida de la corriente N° 4	79
4.21. Salida de la corriente N° 3	80
4.22. Resultados obtenidos después de simular en la tubería	80
4.23. Resultados obtenidos en el separador flash	81
4.24. Resultados obtenidos en la salida del separador	81
4.25. Resultados obtenidos en la corriente de recirculación	82
4.26. Perfiles de temperatura y cantidad de vapor en cada plato	84
4.27. Diagrama de flujo completo	84

CAPÍTULO I: GENERALIDADES

1.1 INTRODUCCIÓN

La destilación es una técnica común para la separación de corrientes líquidas con dos o más componentes y es una de las operaciones unitarias más importantes en la industria química. El diseño y control de una columna de destilación es de gran importancia, ya que permite obtener corrientes de producto con la pureza requerida, ya sea para la venta o para su utilización en otros procesos químicos.

El proceso de destilación permite fraccionar los diferentes componentes de una mezcla en función de las volatilidades relativas de los mismos, con el fin de obtener composiciones específicas en el proceso para los productos de destilado y de fondos. Por esta razón, un sistema de control adecuado es fundamental en el cumplimiento de los requerimientos exigidos. El modelo dinámico de una columna de destilación se caracteriza por ser multivariable no lineal, con interacciones fuertes entre las variables, y sujeto a perturbaciones.¹

Uno de los productos más importantes de la destilación, en estos momentos, es el Etanol, que es una de las alternativas para disminuir la emisión de gases de efecto invernadero; países como Brasil, Suecia y Estados Unidos ya lo utilizan en su parque de automóviles.

El etanol es un alcohol producido a través de la fermentación de los azúcares o del almidón extraído de la biomasa de ciertos cultivos y de los desechos agrícolas o forestales. El etanol producido de estas materias primas también se denomina Bioetanol.

En Estados Unidos se extrae del maíz; en Brasil, de la caña de azúcar; en España, de la remolacha, y en los países nórdicos, de la celulosa procedente de la madera.

1. Holland, Ch. D. "Fundamentos de destilación de mezclas multicomponentes". Editorial Limusa, S.A. 1998.

El Bioetanol mezclado en diversas proporciones con la gasolina puede ser utilizado como combustible en automóviles (85:15 es la más frecuente).

Su uso no debería entrañar mayores problemas en los vehículos actuales producidos en serie, siendo necesario que para el caso más complicado la modificación de ciertos elementos relativos a la inyección y al encendido, las juntas del motor y los conductores de combustible; sin que ello pueda significar un coste excesivo.

Hoy ya se fabrican coches preparados específicamente para utilizar tanto gasolina como diversas mezclas etanol/gasolina, son los denominados "coches flexibles" o "flexifuel".

En países como Suecia, Canadá o Estados Unidos es preceptivo expender gasolina mezclada con un 5% de Bioetanol debido a sus propiedades antidetonantes, ya que eleva el octanaje de las gasolinas en sustitución de otras sustancias de efectos nocivos.

El Bioetanol, al ser un recurso renovable, minimiza la dependencia de las importaciones de combustible y, comparado con los combustibles tradicionales, produce menos emisiones contaminantes de gases de efecto invernadero, con un balance global positivo ya que las emisiones de CO₂ se compensan al ser absorbidas durante el proceso de regeneración de la materia vegetal que sirve de base para la producción del Bioetanol.

La producción de Bioetanol por fermentación provee una mezcla de etanol-agua que tiene una concentración de etanol de entre 4% mol y 6% mol, por lo que se hace pasar por una etapa de concentración de donde se obtiene una mezcla etanol-agua con una concentración que no supera el 89.99% mol de etanol, a presión atmosférica.²

2. Cardona C.: "Simulación de los procesos de obtención de etanol a partir de caña de azúcar y maíz", Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales, Colombia. Agosto 2004.

Entre las alternativas tecnológicas para generar un etanol anhidro están la destilación, la adsorción, la pervaporación y combinaciones de estas.

La adsorción es un proceso en el cual se usa un sólido con una superficie interna muy grande (entre 500-1500 m²/g) para eliminar una sustancia soluble en el agua, pero implica inconvenientes como un elevado capital de inversión, la necesidad de regeneración y el remplazo periódico del tamiz molecular.

La pervaporación es la evaporación selectiva de un componente de una alimentación líquida al ponerla ésta en contacto con una membrana semi-permeable, no se ha explotado comercialmente por lo que es costoso e implica una producción a pequeña escala.

La destilación es un método para separar mezclas mediante calor, aprovechando los diferentes puntos de ebullición de cada una de las sustancias. Esta es la tecnología más usada a escala industrial para producir bioetanol anhidro en sus diversas variantes.

La dificultad de separar la mezcla etanol-agua por destilación radica en su comportamiento termodinámico, pues forma una mezcla azeotrópica; es decir una mezcla líquida de dos o más componentes que posee un único punto de ebullición, y que al pasar al estado vapor se comporta como un líquido puro, o sea como si fuese un solo componente. Por lo que es necesario implementar técnicas de destilación no ideales.

Una vez obtenido el etanol de grado técnico, es necesario purificarlo para su utilización en otros campos, ya que el etanol forma un azeótropo con el agua, de forma tal que ésta impide su total pureza.

Para esto las técnicas de destilación convencional para separar componentes con puntos de ebullición cercanos no son prácticas ni económicas, ya que requieren un gran número de platos y altas velocidades de reflujo; por tanto, un consumo mayor de energía.

El camino tradicional para romper un azeótropo ha sido, durante mucho tiempo, la destilación azeotrópica. Debido a que la mayoría de los agentes a utilizar en

esta destilación son sustancias cancerígenas o clasificadas como contaminantes nocivos, se ha utilizado la destilación extractiva como un camino seguro para romper un azeótropo.

El etanol y el agua son completamente miscibles y cuando se destilan forman un azeótropo homogéneo de punto de ebullición mínimo; esto hace que sea necesario separarlos para poder obtener bioetanol anhidro.

El presente trabajo consiste en simular (utilizando el software Chemcad) un proceso de destilación azeotrópica para obtener bioetanol anhidro, partiendo de datos existentes a nivel industrial, conociendo así las condiciones a las cuales debe trabajar la columna, utilizando n-pentanol y logrando la separación del etanol.

- **ANTECEDENTES**

Como punto de partida para la realización de este trabajo, se toman datos de la Tesis "Modelado y simulación del Sistema de destilación de la Planta Piloto de Alcohol de la Facultad de Ingeniería Química", en el cual se diseña un sistema de destilación binario para alcohol (Chemcad v.5.1.3), que simula el comportamiento de las variables termodinámicas en una columna de destilación.

La ventaja del uso de este software de simulación (Chemcad), de acuerdo al trabajo mencionado, radica en la alta variedad de problemas que permite resolver. Así mismo, simular un proceso por medio de un software, hace posible comparar un proceso virtual con un proceso real en situaciones donde es imposible realizar por sus altos costos operativos y lo poco práctico que resulta.

Las funciones de un modelo matemático son generalmente consideradas como las de predicción y comparación para que de una manera lógica se pueda pronosticar ciertos resultados.³

3. Llerena, T. y Casas D., "Modelado y simulación del Sistema de destilación de la Planta Piloto de Alcohol de la Facultad de Ingeniería Química". Tesis de Grado, FIQ-UNAP 2009.

1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La industria química opera bajo un escenario económico y un ambiente competitivo, la cual debe adaptarse constantemente a cambios de mercados y patrones de desarrollo.

Considerando que existe una planta piloto de alcohol en la Facultad de Ingeniería Química y al no haber trabajo relacionado con la posibilidad de obtener alcohol anhidro, debido a la importancia y a la falta de los equipos necesarios, (llegándose a obtener solo etanol hasta el punto azeotrópico^A) nos hacemos la siguiente pregunta: ¿Qué ocurre al simular, utilizando el software *Chemcad*, el sistema de destilación de la planta piloto de alcohol de la F.I.Q. para obtener bioetanol anhidro a partir del alcohol producido en la planta?

1.3. OBJETIVOS

1.3.1.OBJETIVO GENERAL

Simular el sistema de destilación de la Planta Piloto de Alcohol a partir de las consideraciones físicas, químicas y termodinámicas, para obtener bioetanol anhidro haciendo uso del *Chemcad* v.6.2.

1.3.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Diseñar el proceso de destilación en forma virtual.
2. Ejecutar la simulación para obtener bioetanol anhidro con una concentración determinada.
3. Evaluar los resultados del diseño.
4. Validar el sistema.

A. Información de los señores docentes del Departamento de Ingeniería - FIQ - UNAP.

1.4. JUSTIFICACIÓN

El trabajo se justifica por lo siguiente:

- Necesidad de aplicar tecnología actualizada para optimizar y minimizar costos operativos, aplicando un software de simulación, para posteriormente ser llevada a la práctica.
- Se puede desarrollar dentro de las diferentes áreas de la Facultad de Ingeniería Química, por la necesidad de combinar los conocimientos de química, termodinámica, control de procesos y simuladores (computación).
- Contar con la información de base suficiente para el estudio del problema de control que representa la producción de Bioetanol Anhidro por destilación azeotrópica heterogénea, sin depender de un equipo de proceso, es decir empleando un programa de simulación como el software Chemcad v. 6.2.

1.5. HIPÓTESIS

De acuerdo a la operación que se realiza en la planta piloto de alcohol de la FIQ, lo que se busca mediante este proyecto es obtener un producto con un mayor valor agregado, utilizando un programa computacional para ingenieros, Chemcad, que permita establecer una secuencia de destilación azeotrópica heterogénea para producir Bioetanol Anhidro (99.9%) sin realizar modificaciones físicas en planta.

1.6. MODELO DE INVESTIGACIÓN

- Material de Estudio

El material de estudio, será la aplicación del Software de simulación Chemcad y estará centrado en la Planta Piloto de Alcohol de la Facultad de Ingeniería Química, instalaciones donde se realiza una de las operaciones más importantes de la industria química, como es la destilación.

- Tipo de Investigación

- De acuerdo al fin que se persigue: Aplicada.
- De acuerdo al diseño de Investigación: Cuasi experimental-Explicativa.

1.7. MÉTODOS Y TÉCNICAS

Para la realización de nuestro trabajo, haremos uso del software CHEMCAD v.6.2, programa de simulación con aplicaciones precisas en la resolución de problemas relacionados con la industria química. Dicho software se nos hizo llegar por intermedio de nuestro asesor en calidad de experimentación.

Cabe señalar, que la licencia del software original, por el momento, no es impedimento legal para hacer la prueba de ensayo. Obviamente que si es de utilidad para el futuro en el campo de la investigación, la facultad tendrá que agenciarse del paquete respectivo de forma oficial.

- Metodología

- Formular el balance de materia y energía en las secciones de agotamiento y de rectificación; puntos críticos para aplicar el instrumento de control, para conocer la temperatura de agotamiento y la presión correspondiente.

- Para el uso del software, se seguirán los siguientes pasos:
 - a. Se selecciona las unidades dimensionales de operación.
 - b. Seleccionamos los componentes a emplear en el sistema.
 - c. Seleccionamos el modelo termodinámico.
 - d. Elaboramos el diagrama de flujo (Planta Piloto de alcohol).
 - e. Ingresamos las corrientes de alimentación.
 - f. Ingresamos los parámetros termodinámicos.(T, P, U, H_f , H_g)
 - g. Ejecutamos la simulación a todo el sistema.
 - h. Interpretamos los resultados.
 - i. Validamos el sistema (Converge o no converge).

- Técnicas de operación

- Procesamiento del jugo de caña.
- Encendido del tablero de control.
- Operación de la columna de destilación (control de parámetros de operación: presión, temperatura, reflujo, caudal de bombeo, caudal del producto terminado).
- Aplicamos el programa de simulación.

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

2.1 LA DESTILACIÓN

La destilación es una operación unitaria que consiste en la separación de los componentes de una mezcla líquida (en la que todos los compuestos son más o menos volátiles) por evaporación y condensación sucesivas. La separación se basa en la diferencia de volatilidades absolutas de los componentes, lo que tiene como consecuencia la formación de un vapor de composición diferente a la del líquido del que procede. Lógicamente, cuanto mayor sea la diferencia de volatilidades mayor será la separación que se puede conseguir.

La base de la destilación es el equilibrio de fases, es decir la relación que tienen entre sí las sustancias químicas que están en contacto íntimo. La destilación puede llevar a cabo la separación de componentes químicos sólo si la composición de las fases líquida y vapor, que están en equilibrio entre ellas, son diferentes. Un conocimiento razonable del equilibrio de fases es necesario para el análisis, diseño, y control de las columnas de destilación.⁴

Algunos aspectos importantes para recordar de la destilación:

La destilación es un proceso de separación tipo columna. Sin tener en cuenta qué sustancias se están separando, los principios básicos de diseño para la destilación siempre son similares.

- La asunción que las etapas en una columna de destilación están en equilibrio permite cálculos de concentraciones y temperaturas sin conocimiento detallado de modelos de flujo y calor, y velocidades de transferencia de masa.
- Un rehervidor ("reboiler") tipo calderín y un condensador parcial son cada uno una etapa de equilibrio.
- En general, si no están involucrados ningún azeótropo o corrientes laterales, se pueden separar n productos con $n-1$ columnas.

- La destilación es diferente de la evaporación porque ambos componentes en destilación son apreciablemente volátiles. En evaporación, normalmente sólo un componente se vaporiza.
- Los productos necesitan ser térmicamente estables encima del rango de temperatura de operación. Ningún componente corrosivo debe estar presente.
- Ningún componente que reaccione exotérmicamente debe estar presente. Estas reacciones pueden "desbocarse" ("runaway") y formar condiciones explosivas.
- La destilación es diferente de la absorción porque en la absorción se aprovecha las diferencias de solubilidad (absorción física) o las reacciones específicas (absorción química).⁴

Los distintos métodos empleados en la destilación se pueden clasificar del siguiente modo:

a) Destilación simple:

- Abierta.
- Intermitente o diferencial.
- Continua o de equilibrio.

b) Destilación con enriquecimiento de vapor:

- Repetida.
- Condensación parcial.
- Rectificación continua.
- Intermitente.

c) Destilación con arrastre de vapor.

4. Manual de Operaciones de Petroperú - Refinería Iquitos.

La destilación simple se caracteriza porque no se establece ningún tipo de contacto entre el vapor generado por el líquido que hierve y un líquido cualquiera, es decir, el vapor generado y el líquido en ebullición están en equilibrio. Puede ser abierta o cerrada.

En la destilación simple cerrada o de equilibrio, también llamada destilación súbita o destilación flash, el producto a destilar se calienta y luego se descarga en un recipiente a presión muy reducida, donde experimenta una expansión súbita que conduce a la formación de las dos fases, vapor y líquido, en equilibrio.

En la destilación simple abierta se carga una caldera, de forma intermitente o de forma continua, y el destilado se va recogiendo a la salida de un condensador.

Obsérvese que, mientras que en la destilación simple abierta continua y en la destilación simple cerrada, la composición del líquido que hierve y la del destilado que se recoge (en fase vapor o en fase líquida, tras su condensación) permanecen constantes con el tiempo.

2.2 COLUMNA DE DESTILACIÓN

Una columna de destilación consiste en un recipiente vertical con suficiente altura para que en su espacio interior hagan contacto las corrientes de vapor y el líquido con el propósito de que se efectúe una transferencia de masa entre las dos fases.

El contacto de las dos fases en general se lleva a cabo mediante una serie de platos o etapas.

En condiciones normales de operación, una cierta cantidad de líquido se aloja en cada plato y existen dispositivos internos (empaques, válvulas o cachuchas) para que los vapores ascendentes pasen a través del líquido y hagan contacto con él. El líquido desciende y fluye del plato superior al plato inferior, y el vapor se eleva desde una etapa baja hasta la etapa siguiente superior, realizando en

cada una de las etapas una transferencia de masa provocada por una transferencia de calor entre las corrientes vapor y líquida en contacto, como se muestra en la figura 1.1.

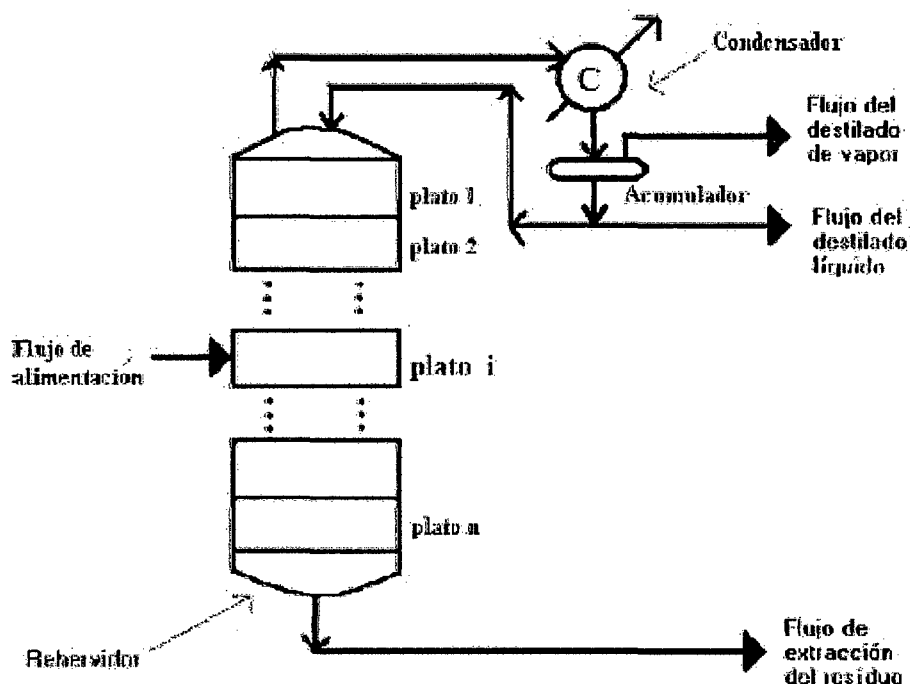


Figura 1.1. Diagrama básico de una columna de destilación.

El requisito fundamental de una columna de destilación es que proporcione una superficie de contacto para la transferencia de masa entre el líquido y el vapor a la velocidad deseada. Existen columnas de platos en las cuales el líquido fluye a contracorriente descendiendo por el mismo orificio por el cual se eleva el vapor.

A medida que el vapor asciende por la columna, los componentes con punto de ebullición más alto comienzan a condensarse, mientras que los materiales con punto de ebullición inferior ascienden a las etapas más altas. Así se establece un gradiente de temperatura, y se alcanza la temperatura más alta en la parte inferior de la columna y la temperatura más baja en la parte superior, de donde se puede retirar la solución con punto de ebullición más bajo.

Cuando dos componentes siguen la ley de Raoult, la proximidad de sus puntos de ebullición determina la cantidad de platos teóricos necesarios para la separación.

Si los puntos de ebullición están bastantes separados bastan pocos platos, mientras que cuando los puntos de ebullición están muy cercanos se requieren muchos platos teóricos.

Aunque en ocasiones se emplea la palabra equilibrio para referirse a la columna en operación, es más correcto decir que la columna se encuentra en estado estable; pues en un sentido termodinámico, ni se establece un equilibrio verdadero en toda ella, ya que no existe una temperatura uniforme y hay un flujo a contracorriente de líquido y vapor, que es otra condición que no permite el equilibrio.

2.3 AZEÓTROPAS

La separación simple de dos sustancias se relaciona con líquidos que forman una mezcla que se comporta idealmente como el que se ve en la figura 1.2.

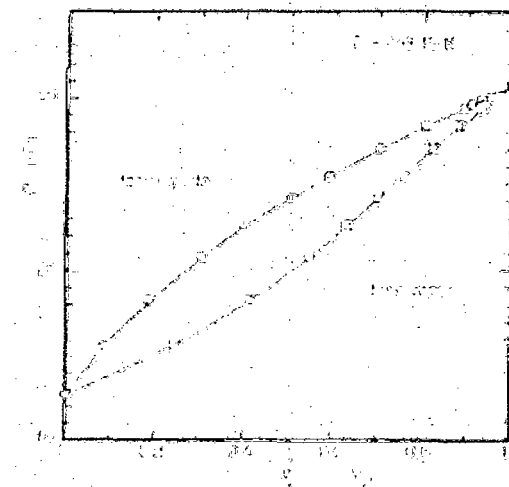


Figura 1.2: Mezcla binaria con comportamiento ideal.

Sin embargo, existen mezclas que no siguen la ley de Raoult (no ideales), como es la que se muestra en la Figura 1.3, a este tipo de mezcla en particular se le denominará azeótropo.

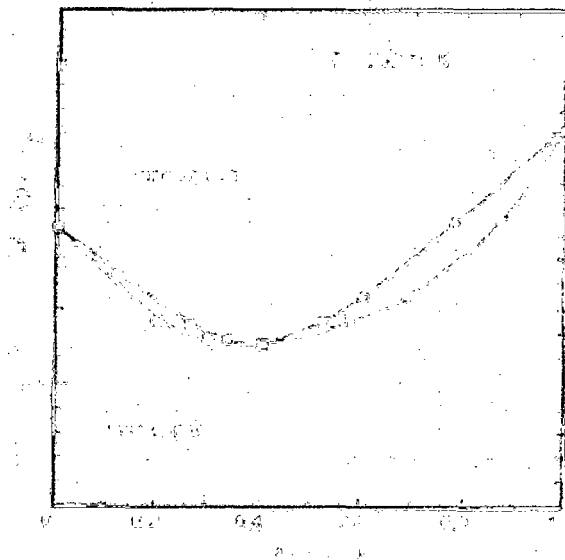


Figura 1.3: Mezcla binaria no ideal, azeotrópica.

Un azeótropo puede describirse como una mezcla que en ciertas condiciones de temperatura y presión se comporta como un compuesto puro, como una sola fase.

En otras palabras, los dos líquidos que forman la mezcla tienen su punto de ebullición (cambio de fase) a la misma temperatura.

En general un estado azeotrópico se define como un estado en el cual ocurre una transferencia de masa entre dos fases mientras la composición de cada fase se mantiene constante.

Un azeótropo representa un problema importante para la destilación, que como se explicó anteriormente, aprovecha la diferencia del punto de ebullición de los compuestos que forman una mezcla para poder llevar a cabo su separación.⁵

2.4 DESHIDRATACIÓN DEL ETANOL

El primer esquema que históricamente se propuso para la deshidratación de alcohol corresponde a la utilización de vacío para modificar el equilibrio líquido-vapor de las soluciones acuosas de etanol desplazando el punto azeotrópico de tal forma que permita obtener un destilado con contenidos mínimos de agua.

5. Kenneth Wark – Donald Richards. "Termodinámica". Edición VI - Editorial Mc Graw Hill – 1999.

Los métodos convencionales para la recuperación de etanol anhidro a partir del caldo de fermentación comprenden al menos tres etapas:

1. Destilación convencional del etanol diluido hasta una concentración cercana a su punto azeotrópico (95,57% en peso).
2. Destilación extractiva o azeotrópica usando un tercer componente para romper el azeótropo y remover el agua restante.
3. Destilación para recuperar el tercer componente y reutilizarlo en el proceso.

La recuperación del etanol por estos métodos implica el consumo de entre 50 y 80% de la energía total requerida en el proceso de fabricación de etanol vía fermentativa. Entre los arrastradores que se utilizan más comúnmente para la destilación azeotrópica del alcohol se encuentran el benceno, n-pentano, el tolueno y el ciclohexano.

El reciente interés en la búsqueda de procesos limpios y económicos, y el fortalecimiento de la legislación ambiental que restringe el uso de solventes tales como los utilizados en los procesos azeotrópicos y extractivos, ha llevado a la industria a enfocarse en la búsqueda de otro tipo de tecnologías tales como la destilación extractiva salina, la pervaporación y la deshidratación mediante adsorción con tamices moleculares.

El uso de sales en algunos sistemas tales como etanol-agua puede mejorar la separación de los componentes y por tanto reducir el consumo energético en comparación con los métodos convencionales.

Sin embargo, la destilación salina no ha sido del todo exitosa ya que se presentan problemas técnicos en la disolución y en la subsiguiente recristalización de la sal; además, se requiere de equipos construidos con materiales resistentes a la corrosión.⁶

6. Mortaheb, H. and Kosuge, H. Simulation and optimization of heterogeneous azeotropic distillation process with a rate-based model. *Chemical Engineering and Processing*. 43:317–326. Año 2004.

2.5 DESCRIPCIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LA MEZCLA ETANOL-AGUA-PENTANO

Es importante contar con un conocimiento suficiente del equilibrio de fases de la mezcla para poder llevar a cabo la separación de la mezcla en un proceso de destilación azeotrópica heterogénea. Por lo que es fundamental conocer cómo se comporta la mezcla, para conocer la complejidad del problema.

La mezcla que se pretende separar es la mezcla etanol-agua, esta forma un azeótropo que evita que la pureza de etanol supere el 89.9% molar, a una presión de 1 atm, que es una concentración aproximada de 96% volumétrico (alcohol comercial). Para superar el azeótropo se agrega una tercera sustancia a la mezcla: n-pentano. El pentano altera las propiedades del agua dentro de la columna, volviendo al agua muy volátil.

2.6 COMPORTAMIENTO DE LAS MEZCLAS BINARIAS

2.6.1. MEZCLA ETANOL-AGUA

Esta es la mezcla original a separar, el etanol forma un azeótropo con el agua (ver figura 1.4), que limita la pureza del etanol obtenido de un proceso de destilación convencional a 89.9% mol. Es por esta razón que no se puede obtener etanol por medio de una separación simple.

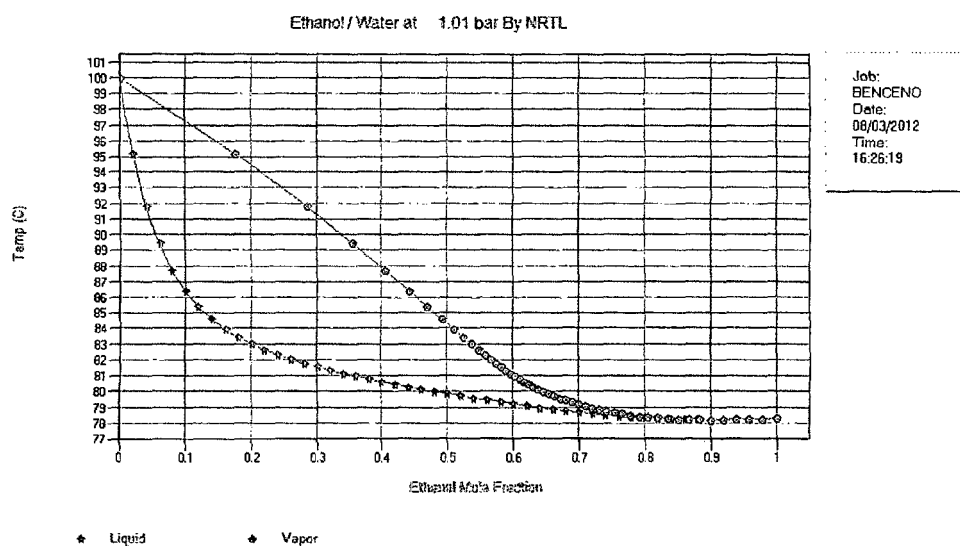


Figura 1.4: Comportamiento del Etanol en la mezcla Etanol-Agua a 1 Atm, (Presión constante)

Figura generada en Chemcad.

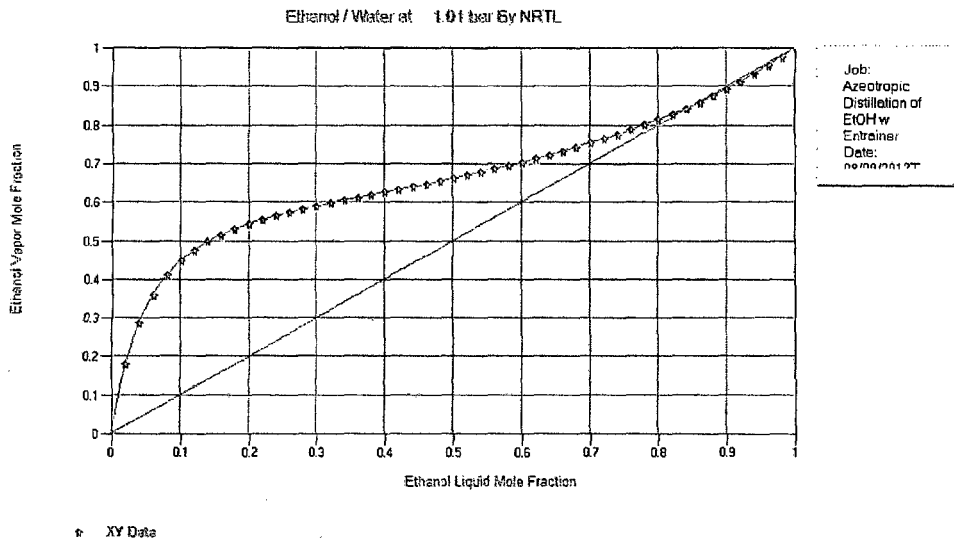


Figura 1.5. Curva de equilibrio en la mezcla Etanol-Agua a 1 Atm, (Presión constante) Figura generada en Chemcad.

2.6.2. MEZCLA ETANOL-PENTANO

En esta mezcla aparece otro azeótropo, que se observa en la parte baja de la figura 1.7, en una concentración de 96.5% mol. Este azeótropo agrega aún más la complejidad de la separación, como se verá en el análisis ternario.

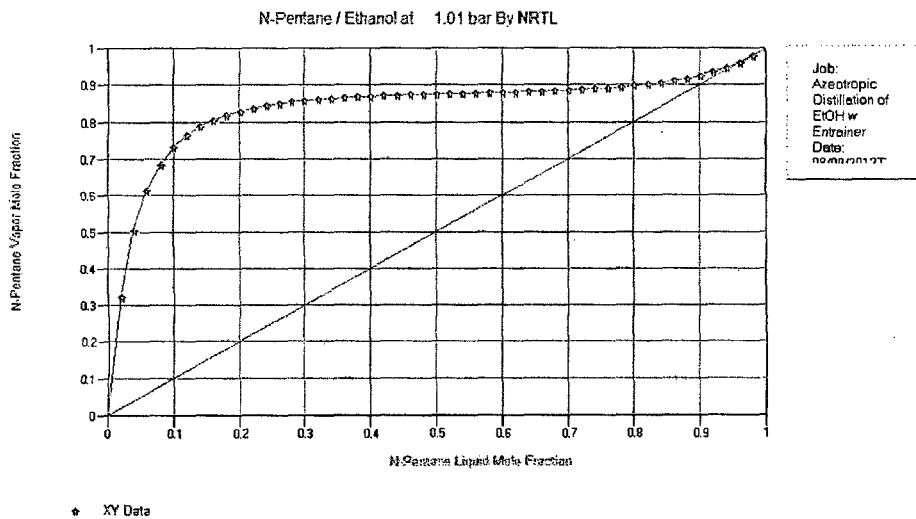


Figura 1.6. Curva de equilibrio en la mezcla Etanol-Pentano a 1 Atm, (Presión constante). Figura generada en Chemcad.

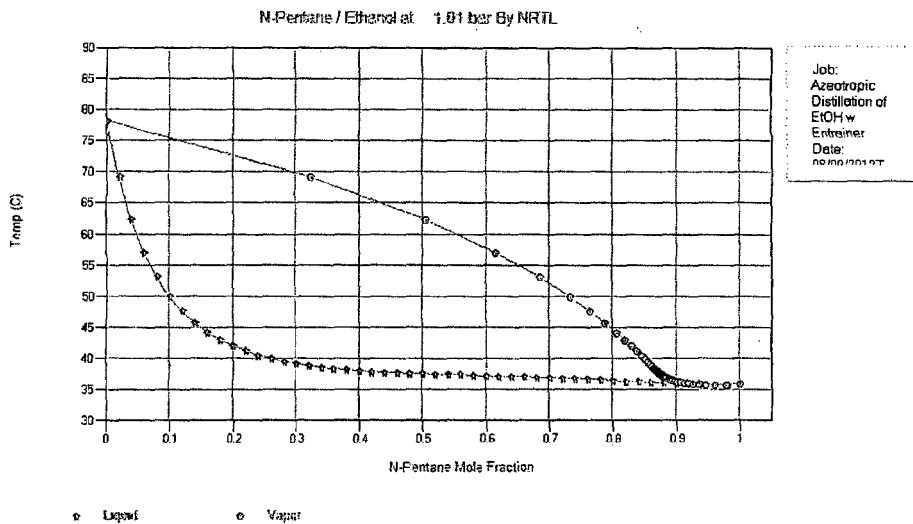


Figura 1.7. Diagrama (X vs Y) en la mezcla Etanol-Pentano a 1 Atm, (presión constante). Figura generada en Chemcad.

2.7 COMPORTAMIENTO DE LA MEZCLA TERNARIA: ETANOL-AGUA-PENTANO

Nuestro análisis temario inicia con la búsqueda de todos los azeótropos presentes en la mezcla, utilizando la herramienta de Chemcad. Los azeótropos localizados se muestran en la figura 1.7.

Estos azeótropos no son iguales a los que se presentan en los gráficos binarios, dada la presencia del tercer componente.

Estos azeótropos crean "fronteras" que limitan a los procesos de destilación. Los azeótropos se muestran en la figura 1.8., estos definen las fronteras de la destilación, que a su vez generan las áreas en donde una destilación puede moverse, es decir que una sola columna de destilación solo puede obtener productos dentro de la misma área donde se localicen las concentraciones de la mezcla alimentada.⁷

Residue Curve Map: Water / N-Pentane / Ethanol by NRTL

Bubble point at 1.01 bar
 Water = 100.40 C
 N-Pentane = 36.07 C
 Ethanol = 78.26 C

Binary Azeotrope
 ● (N-Pentane,Ethanol) = (96.1%, 2.9%) at 36.80 C
 ▲ (Water,Ethanol) = (14.0%, 85.4%) at 77.82 C
 ◆ (Water,N-Pentane) = (5.4%, 94.6%) at 34.49 C
 Ternary Azeotrope
 ★ (5.3%, 92.7%, 2.0%) at 34.48 C

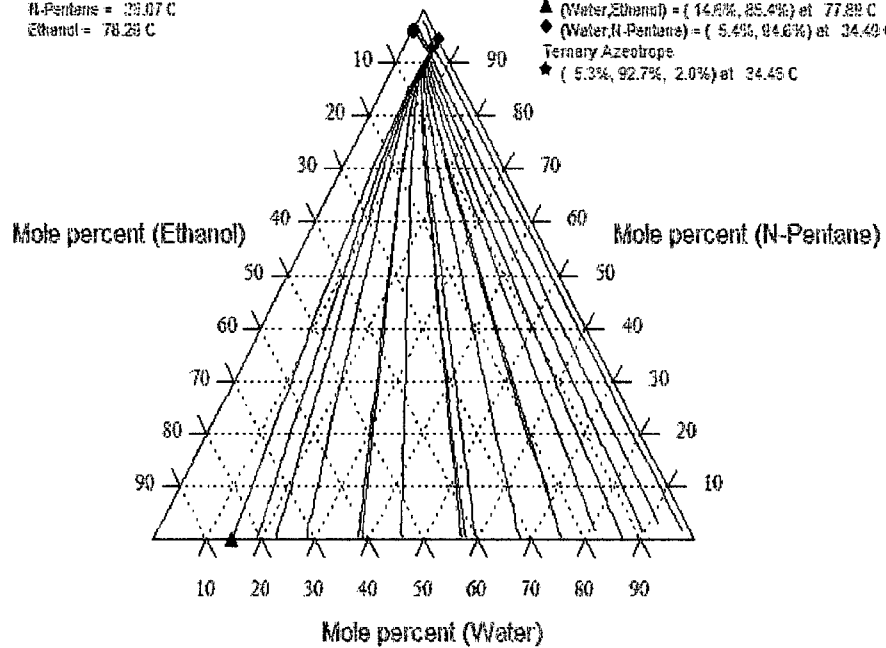


Figura 1.8. Diagrama ternario de la mezcla, figura generada en Chemcad.

7. Beckley, V., et al, "Comparación de secuencias de deshidratación de etanol por destilación extractiva", Información tecnológica-Vol. 16, núm. 5, Pág. 35-42. Año 2005.

CAPÍTULO III: FUNDAMENTOS DEL MODELADO DE UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN BINARIA

3.1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

La destilación es un proceso en el cual una mezcla del líquido y vapor de dos o más sustancias es separada en sus fracciones componentes con la pureza deseada, por la aplicación y el retiro de calor.

El método de la destilación se basa en los diferentes puntos de ebullición de dichos componentes. Hay que mencionar que en este trabajo se considerará al componente con punto de ebullición bajo como "volátil", en relación con los demás componentes que tengan punto de ebullición mayor. Los compuestos con una presión de vapor baja tendrán puntos de ebullición altos y los que tengan una presión de vapor alta tendrán puntos de ebullición bajos.

3.2 DESCRIPCIÓN DE UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN

El equipo de destilación, consiste en una columna vertical con suficiente altura. Está formado en su interior por una serie de toques llamados platos. En su espacio interior hacen contacto las corrientes de vapor y de líquido, efectuándose una transferencia de masa entre las dos fases.

Hay muchos tipos de columnas de destilación, cada una diseñada para realizar tipos específicos de separaciones, y cada diseño se diferencia en términos de la complejidad; así podemos separarlas según su funcionamiento en dos grandes grupos, donde tenemos las columnas discontinuas y las columnas continuas.⁸

3.2.1 Columnas Discontinuas

En la operación de una columna discontinua, la alimentación a la columna es introducida por lotes. Es decir, la columna se carga con un lote (volumen de mezcla) y entonces el proceso de destilación se realiza hasta el final o hasta haber alcanzado la temperatura de ebullición del componente menos volátil; en ese momento se interrumpe la destilación, vaciar la columna y llenarla nuevamente con mezcla.

Operando de esta manera hay pérdidas inevitables, ya que al interrumpir el proceso, el vapor que se encuentra ascendiendo por la columna cae de regreso a la columna.

3.2.2. Columnas Continuas

En contraste con las columnas discontinuas, las columnas continuas procesan una secuencia continua de la alimentación, con este fin tenemos una entrada a una altura calculada de la columna por la que continuamente se introducirá la mezcla durante la destilación. Cabe destacar que en estas columnas no ocurre ninguna interrupción a menos que haya un problema con la columna o las unidades de proceso circundantes.

Estas columnas son capaces de manejar altos rendimientos de procesamiento y son las más comunes. Por lo que nos concentraremos solamente en esta clase de columnas.

Las columnas continuas se pueden clasificar en:

- Columna Binaria, donde la alimentación contiene solamente dos componentes.
- Columna multi-componente, donde la alimentación contiene más de dos componentes.
- Columna de platos, donde los platos de varios diseños se utilizan para soportar el líquido y proporcionar un contacto mejor entre el vapor y el líquido, por lo tanto una separación mejor.
- Columna de discos apilados, donde en vez de platos, hay una pila de discos que se utiliza para realzar el contacto entre el vapor y el líquido.

8. Prausnitz, J., Lichtenthaler, R., and Gomes, E. Termodinámica molecular de los equilibrios de fases. Año 2000.

3.3 COMPONENTES PRINCIPALES DE LAS COLUMNAS DE DESTILACIÓN

Las columnas de destilación están hechas de varios componentes, los cuales se utilizan para el intercambio de energía térmica. Una destilación típica contiene varios componentes importantes:

- En el interior de la columna hay una serie de platos donde se realiza la separación de componentes (transferencia de masa).
- Un rehervidor para proporcionar la vaporización necesaria para el proceso destilador.
- Un condensador para enfriar y condensar el vapor que sale de la parte superior de la columna, la que formará el destilado.
- Una válvula que permita el retorno del vapor condensado en la parte superior de la columna (reflujo) y así obtener una mejor concentración de la sustancia.

3.4 OPERACIÓN DE UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN

La mezcla líquida entra a la columna a través del plato de alimentación, generalmente cerca de la mitad de la columna. El plato de alimentación divide a la columna en dos secciones, una sección superior, zona de rectificación o enriquecimiento y una sección inferior, zona de agotamiento. El líquido de alimentación se pasa previamente por un intercambiador de calor con objeto de que entre a la columna precalentado. La alimentación fluye hacia la parte baja de la columna donde se acumula en el rehervidor.

Hay que hacer mención de que cada plato de la columna tiene las características de permitir el paso de líquido hacia el plato inmediato inferior y a su vez permitir el paso del vapor procedente del mismo plato inmediato inferior.

El calor se suministra al rehervidor para generar el vapor. El rehervidor es una tubería por la que circula un fluido a una temperatura mayor a la de la mezcla y por contacto físico se transmite el calor, generando así el vapor.

En la mayoría de las plantas químicas normalmente utilizan el vapor de agua como fuente de calor. En refinerías, la fuente de calor puede ser las secuencias de la salida de otras columnas. El vapor levantado en el rehedidor se reintroduce en la unidad en el fondo de la columna. El líquido quitado del rehedidor se conoce como el producto de fondo o producto de cola (figura 2.1).

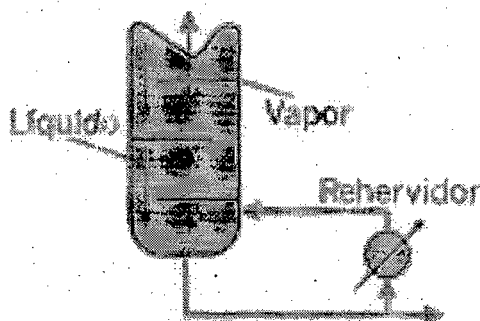


Figura 2.1. Rehedidor

El vapor sube por la columna hasta llegar al condensador; donde se cambia de la fase gaseosa a la líquida, obteniendo así un líquido del componente más volátil; este líquido puede reciclarse nuevamente a la columna para obtener un componente más puro (reflujo); o se puede sacar directamente como producto destilado (producto de cabeza). Por lo que podemos decir que dependiendo de las veces que se recicle el líquido a la columna se obtendrá un componente más puro (figura 2.2).

Se puede dar el caso de que no se logre una separación completa en una sola columna; en este caso se conecta a continuación otra columna para completar la separación, lo que supondría alargar la primera columna. Estas dos columnas se pueden llamar de producto bruto y de producto puro respectivamente.

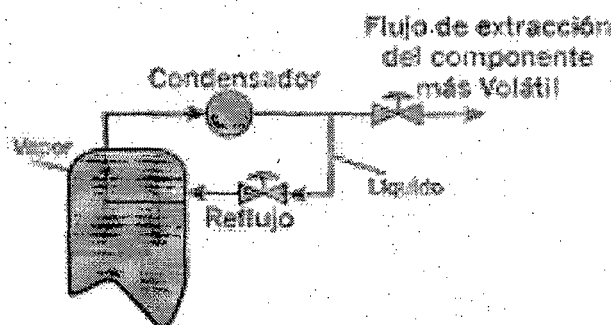


Figura 2.2. Condensador

En una columna hay flujos internos de vapor y del líquido así como flujos externos como el de alimentación y el flujo del rehervidor.

El tamaño de una columna es muy variado, dependiendo de la complejidad del proceso de separación, llegando a tener diámetros de más de dos metros y existen columnas que llegan a tener hasta treinta metros de altura.

3.5 INTERIOR DE UNA COLUMNA (PLATOS O CHAROLAS)

Como ya se mencionó anteriormente, dentro de una columna hay platos por los que está circulando los fluidos, es indispensable que estén en contacto físico el vapor y el líquido, porque de esta manera habrá un intercambio de temperatura, es decir, que cuando el vapor sube de un plato a otro, pasa a través del líquido, para hacer una pequeña condensación, todo esto nos lleva al beneficio de que tendremos un componente más puro.

Hay muchos diseños de platos, algunos tienen válvulas, otros simplemente tienen agujeros y el tamaño de los mismos depende del diseño (figura 2.3.).

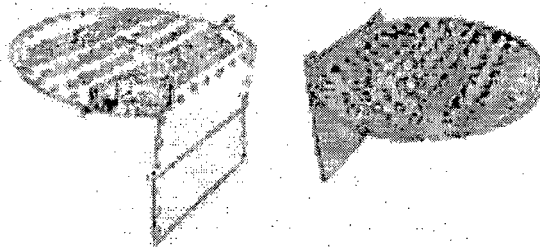


Figura 2.3. Ejemplos de Platos de una Columna

Cada plato tiene 2 conductos, por el cual bajarán los líquidos al plato inmediato inferior por acción de la gravedad, y por el cual ascenderán los vapores al plato inmediato superior. Además cada plato posee un vertedero para asegurar que siempre haya un volumen de líquido en cada plato, para que cuando el vapor suba (por ser más ligero), tenga contacto con el líquido, vía las aperturas en cada plato. El área permitida para el paso del vapor en cada plato se llama área activa del plato.

Mientras el vapor más caliente pasa a través del líquido en el plato superior, transfiere calor al líquido. Con esta acción, algo del vapor se condensa y se integra al líquido en el plato. El condensado, sin embargo, es más rico en los componentes menos volátiles que está en el vapor.

Además, debido al calor suministrado por el vapor, el líquido en las ebulliciones del plato, genera más vapor. Este vapor, que se mueve hasta el plato siguiente en la columna, es más rico en los componentes más volátiles. Este continuo contacto entre el vapor y el líquido ocurre en cada plato de la columna y causa la separación entre los componentes con bajo punto de ebullición y los que tienen alto punto de ebullición.⁹

3.6. LEYES FUNDAMENTALES

Cuando se diseña un nuevo proceso o se analiza uno ya existente, deben tomarse en cuenta ciertas restricciones impuestas por la naturaleza. Así mismo se discutirá de otras leyes fundamentales en la física que servirán como base para la obtención del modelo matemático de la columna de destilación.

Para la construcción de un modelo matemático tenemos que tomar en cuenta los siguientes factores:

- La aplicación de las leyes de conservación de masa y energía adecuadas que estén presentes en el modelo.
- Utilizar las expresiones adecuadas para la transferencia de masa y energía que ocurren dentro del sistema.
- Establecer las limitaciones que tiene el modelo, ya que afectarán al resultado final.
- Realizar algunas pruebas para asegurarnos que funciona adecuadamente.

9. Faires, V. M., "Termodinámica", UTEHA, S.A. de C.V. 1992.

3.6.1 Balance de materia de un sistema.

La ley de la conservación de la materia nos dice que la masa es indestructible (no se debe vincular la condición de que ocurran procesos nucleares). En una reacción química, la masa de los productos es la misma que la de los reactivos.

En un sistema cerrado la masa permanece constante. En un sistema abierto, se puede decir que durante cualquier unidad particular de tiempo:

$$\left(\begin{array}{l} \text{masa en} \\ \text{el sistema} \\ \text{en el tiempo } 0 \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{masa que} \\ \text{entra al} \\ \text{sistema} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{masa que} \\ \text{estará en el} \\ \text{sistema en} \\ \text{el tiempo } T \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{masa que sale} \\ \text{del sistema} \end{array} \right)$$

$$M(0) + \int_0^T m_{Ent}(t)dt = M(T) + \int_0^T m_{sal}(t)dt \quad 2.1$$

Por lo tanto:

$$\left(\begin{array}{l} \text{masa en el} \\ \text{sistema en el} \\ \text{tiempo } T \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{masa que} \\ \text{entra al} \\ \text{sistema} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{masa que} \\ \text{sale del} \\ \text{sistema} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{masa que} \\ \text{está en el} \\ \text{sistema} \\ \text{en el} \\ \text{tiempo } 0 \end{array} \right)$$

$$M(T) = \int_0^T [m_{Ent}(t)dt - m_{sal}(t)dt] + M(0) \quad 2.2$$

Haciendo un reacomodo de la ecuación anterior, tenemos:

$$\left(\begin{array}{l} \text{masa que} \\ \text{estará en} \\ \text{el sistema} \\ \text{en el} \\ \text{tiempo } T \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{masa en el} \\ \text{sistema en el} \\ \text{tiempo } 0 \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{masa que} \\ \text{entra al} \\ \text{sistema} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{masa que} \\ \text{sale del} \\ \text{sistema} \end{array} \right)$$

$$M(T) - M(0) = \int_0^T m_{Ent}(t)dt - \int_0^T m_{sal}(t)dt \quad 2.3$$

Usando el término de derivada:

$$\left(\begin{array}{l} \text{cambio de} \\ \text{masa en un} \\ \text{intervalo} \\ \text{de tiempo } t \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{masa que} \\ \text{entra al} \\ \text{sistema} \\ \text{en un} \\ \text{intervalo} \\ \text{de tiempo } t \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{masa que} \\ \text{sale del} \\ \text{sistema} \\ \text{en un} \\ \text{intervalo} \\ \text{de tiempo } t \end{array} \right)$$

$$\frac{dM(t)}{dt} = m_{ent}(t)A - m_{sal}(t) \quad 2.4$$

Quedando esta última ecuación como el balance de materia total para un sistema abierto.

3.6.2 Balance de componentes de una mezcla de un sistema.

Cuando hablamos de una mezcla nos referimos a un conjunto de sustancias puras. Estas son aquellas cuyas moléculas son todas iguales. Un componente de una mezcla se le llama a un cuerpo o sustancia pura. Por lo tanto, la masa total M de una mezcla es igual a la suma de las masas de cada componente m_j que lo forma. Esto es:

$$M = \sum_{j=1}^{N_C} m_j \quad 2.5$$

Donde: N_C , es el número de componentes o compuestos que conforman la mezcla o sustancia.

La composición X_j de un componente de una mezcla o solución es el porcentaje puntual que contiene la masa de ese elemento y se obtiene dividiendo la masa del componente entre la masa total.

$$X_j = \frac{m_j}{M} \quad 2.6$$

De estas últimas ecuaciones se deduce que:

$$\sum_{j=1}^{N_C} m_j = 1 \quad 2.7$$

Si las unidades de medida de la masa son moles, la composición de un componente suele llamarse fracción molar.

Partiendo de la definición del balance de materia se deduce la siguiente expresión:

$$\left(\begin{array}{l} \text{masa del} \\ \text{componente } j \\ \text{que estará en el} \\ \text{tiempo } 0 \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{masa del} \\ \text{componente } j \\ \text{que entra} \\ \text{al} \\ \text{sistema} \end{array} \right) \left(\begin{array}{l} \text{razón de} \\ \text{formación} \\ \text{componente } j \\ \text{en la} \\ \text{reacción} \\ \text{química} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{masa del} \\ \text{componente } j \\ \text{que estará} \\ \text{en el} \\ \text{tiempo } T \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{masa del} \\ \text{componente } j \\ \text{que sale} \\ \text{del sistema} \end{array} \right)$$

Tomando en cuenta que en una columna de destilación no existe ninguna reacción química se llega a la siguiente ecuación:

$$\frac{dm_j(t)}{dt} = \frac{d(M(t)X_j)}{dt} = (m_j(t))_{Ent} = (m_j(t))_{sal} \quad 2.8$$

Ecuación importante a tocar, considerando que solo setiene $n-1$ ecuaciones independientes, por que la suma de todas las masas de cada componente esigual a la masa total, **ecuación del balance de masa.**¹⁰

3.6.3 Balance de volumen de un sistema

Considerando que los líquidos son incompresibles se tiene el siguiente balance:

$$\left(\begin{array}{l} \text{el volumen de} \\ \text{la masa que se} \\ \text{encuentra en} \\ \text{el tiempo 0} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{el flujo} \\ \text{volumétrico que} \\ \text{entra al sistema} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{el volumen} \\ \text{de la masa} \\ \text{que estará} \\ \text{tiempo T} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{el flujo volu-} \\ \text{métrico que sale} \\ \text{del sistema} \end{array} \right)$$

$$V^{vol}(0) + \int_0^T V_{ent}^{vol}(t)dt = V^{vol}(T) + \int_0^T V_{sal}^{vol}(t)dt \quad 2.9$$

Por lo tanto:

$$\frac{dV^{vol}(t)}{dt} = V_{ent}^{vol}(t) - V_{sal}^{vol}(t) \quad 2.10$$

Esta última ecuación representa el cambio de volumen en un sistema para un tiempo dado.

3.6.4 Balance de energía de un sistema

La energía es inherente a la materia. Por energía indicamos algo que aparece en muchas formas, las cuales se relacionan entre si por el hecho de que se puede hacer la conversión de una formade energía a otra.

El principio que gobierna todos los cálculos de balance de energía es la leyde la conservación de la energía, que establece que la energía no se puede crear ni destruirse. Esa ley se conoce también como la primera ley de la termodinámica.

10. Treybal, R. Mass Transfer Operations. McGraw Hill. Año 1981.

$$\left(\begin{array}{c} \text{energía} \\ \text{que se} \\ \text{encuentra} \\ \text{en el} \\ \text{tiempo } 0 \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{energía} \\ \text{que entra} \\ \text{al sistema} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{energía} \\ \text{que estará} \\ \text{en el} \\ \text{tiempo } T \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{energía} \\ \text{que sale} \\ \text{del sistema} \end{array} \right)$$

$$E(0) + \int_0^T E_{ent}(t)dt = E(T) + \int_0^T E_{sal}(t)dt \quad 2.11$$

Por lo tanto:

$$\frac{dE(t)}{dt} = E_{ent}(t) - E_{sal}(t) \quad 2.12$$

Haciendo un análisis más profundo del tema se postula que la energía tiene 3 componentes, los cuales son:

1.- **Energía cinética.**- Es la energía debida al movimiento del sistema como un todo con respecto a algún marco de referencia (usualmente la superficie de la Tierra). La energía cinética de un objeto de masa M que se mueve a una velocidad v con respecto a la superficie de la tierra.

$$E_c = \frac{Mv^2}{2} \quad 2.13$$

Donde: v es la velocidad de la masa.

2.- **Energía potencial.**- Es la energía debida a la posición del sistema en un campo potencial.

$$E_p = Mgz \quad 2.14$$

Donde:

$z = (m)$ es la altura del objeto por encima del plano de referencia en el que E_p se define arbitrariamente como cero.

$g = (9.8066 \frac{m}{seg^2})$; es la aceleración de la gravedad en la Tierra a nivel del mar.

3.- **Energía interna.**- La materia está compuesta de un agregado de moléculas que se están moviendo continuamente, pero al azar.

La energía interna cinética total se origina principalmente por el movimiento de translación de las moléculas, el movimiento de rotación de las moléculas y del movimiento de vibración de los átomos dentro de las moléculas.

El cambio de energía interna potencial resulta de una fuerza de atracción entre las moléculas que cambian de posición unas respecto a otras. Como una ilustración de tal cambio, un kilogramo de agua se evapora completamente a la presión atmosférica a la temperatura de ebullición y el volumen aumentará 1600 veces. Para separar estas moléculas obrando contra sus fuerzas de atracción, se requiere gran cantidad de energía, la cual es retenida por el vapor como parte de la energía almacenada por éste. Siempre que el vapor se condense, esta misma cantidad de energía potencial interna será expulsada.

La suma de estas energías se llama energía interna. No se sabe como hallar la cantidad absoluta de energía interna, sin embargo, lo que se necesita es el cambio o variación de la misma.

Por encima de un dato de referencia conveniente, la energía interna se representa de la siguiente forma:

$$U = Mu, \quad 2.15$$

$$u = \left(\frac{\text{cal}}{\text{kg}} \right) \quad 2.16$$

Donde: u , representa la energía interna específica.

Supongamos que el sistema de un proceso es cerrado, lo que significa que no hay transferencia de masa a través de sus fronteras mientras se efectúa el proceso. La energía puede transferirse entre un sistema de este tipo y sus alrededores en dos formas:

1.- Como calor, o energía que fluye como resultado de una diferencia de temperaturas entre el sistema y sus alrededores. La dirección del flujo es siempre de mayor a menor temperatura.

El calor se define como positivo cuando se transfiere al sistema desde sus alrededores.

2.- Como trabajo, o energía que fluye en respuesta a cualquier cambio que no sea una diferencia de temperatura, como una fuerza, un torque o un voltaje. El

trabajo se define como positivo cuando los alrededores realizan trabajo sobre el sistema.

Los términos "calor" y trabajo" se refieren solo a la energía que se está transfiriendo: se puede hablar de calor o de trabajo añadido a un sistema o extraído del mismo.

Para un sistema continuo, el trabajo neto W realizado sobre un sistema abierto por sus alrededores, puede escribirse como:

$$W = W_e + W_f \quad 2.17$$

Donde:

W_e = Trabajo externo, o el trabajo hecho sobre el fluido del proceso por una parte móvil dentro del sistema (p. ej. una bomba de rotor).

W_f = Trabajo de flujo, o el trabajo hecho por el fluido a la entrada del sistema menos el trabajo hecho sobre el fluido a la salida del sistema.

$$W_e = W_{ent} - W_{sal} \quad 2.18$$

El trabajo que realiza el fluido que entra al sistema es:

$$W_{ent} = P_{ent} v_{ent} \quad 2.19$$

Donde:

$$v_{ent} = \left(\frac{m^3}{seg} \right) \quad 2.20$$

- Es la velocidad del flujo volumétrico de entrada.

$$P_{ent} = \left(\frac{kg}{m \cdot seg^2} \right) \quad 2.21$$

- Es la presión con la que llega el fluido al sistema.

Considerando la definición del volumen específico:

$$v_{ent} = m_{ent} V_{ent} \quad 2.22$$

Donde:

$$V_{ent} = \left(\frac{m^3}{kg} \right) \quad 2.23$$

Es el volumen específico de la mezcla o sustancia que entra al sistema.

$$m_{ent} = \left(\frac{kg}{seg}\right) \quad 2.24$$

Es el flujo másico que entra al sistema:

Por lo tanto el trabajo del flujo de entrada resulta de la siguiente forma:

$$W_{ent} = P_{ent}(m_{ent}V_{ent}) \quad 2.25$$

$$W_{ent} = P_{sal}v_{sal} \quad 2.26$$

$$W_{sal} = P_{sal}(m_{sal}V_{sal}) \quad 2.27$$

Donde:

$$v_{sal} = \left(\frac{m^3}{seg}\right)$$

$$V_{sal} = \left(\frac{m^3}{kg}\right)$$

$$m_{sal} = \left(\frac{kg}{seg}\right)$$

$$P_{sal} = \left(\frac{kg}{m * seg^2}\right)$$

$$\frac{dE(t)}{dt} = E_{ent}(t) - E_{sal}(t) + W(t) + Q(t) \quad 2.28$$

$$\frac{dE(t)}{dt} = (E_c(t) + E_p(t) + U(t))_{ent} - (E_c(t) + E_p(t) + U(t))_{sal} + W(t) + Q(t) \quad 2.29$$

$E_c(t)$ = energía cinética que trae el flujo de entrada o de salida

$E_p(t)$ = energía potencial que aporta el flujo de entrada o de salida

$U(t)$ = energía interna que contiene el flujo de entrada o de salida

$W(t)$ = trabajo neto aplicado o extraído del sistema

$Q(t)$ = Calor agregado o sustraído del sistema

$$\frac{dE(t)}{dt} = \left(\frac{mv^2}{2} + mgz + mu\right)_{ent} - \left(\frac{mv^2}{2} + mgz + mu\right)_{sal} + W(t) + Q(t) \quad 2.30$$

$$\frac{dE(t)}{dt} = \sum_{j=1}^{NFe} m_j \left(\frac{v_j^2}{2} + gz_j + u_j\right) - \sum_{j=1}^{NFs} m_j \left(\frac{v_j^2}{2} + gz_j + u_j\right) + W(t) + Q(t) \quad 2.31$$

Donde:

NFe = número de flujos que entran al sistema

NFs = número de flujos que salen del sistema

Sustituyendo el trabajo neto que se aporta al sistema:

$$\frac{dE(t)}{dt} = \sum_{j=1}^{NFe} m_j \left(\frac{v_j^2}{2} + gz_j + u_j - \sum_{j=1}^{NFs} m_j \left(\frac{v_j^2}{2} + gz_j + u_j \right) + P_{ent}(m_{ent}V_{ent}) - P_{sal}(m_{sal}V_{sal}) + W_e(t) + Q(t) \right) \quad 2.32$$

Acomodando,

$$\frac{dE(t)}{dt} = \sum_{j=1}^{NFe} m_j \left(\frac{v_j^2}{2} + gz_j + u_j + P_j V_j \right) - \sum_{j=1}^{NFs} m_j \left(\frac{v_j^2}{2} + gz_j + u_j + P_j V_j \right) + W_e(t) + Q(t) \quad 2.33$$

Sabemos que la entalpía tiene la siguiente expresión:

$$h = (u + PV) \quad 2.34$$

El **balance de energía** para un sistema abierto se representaría con la siguiente expresión:

$$\frac{dE(t)}{dt} = \sum_{j=1}^{NFe} m_j \left(\frac{v_j^2}{2} + gz_j + h_j \right) - \sum_{j=1}^{NFs} m_j \left(\frac{v_j^2}{2} + gz_j + h_j \right) + W_e(t) + Q(t) \quad 2.35$$

El segundo miembro de la ecuación, representa la cantidad de energía que entra y la cantidad de energía que sale, sumado el trabajo entrante y el calor dentro del volumen de control.

CAPÍTULO IV: ESTIMACIÓN DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR UTILIZANDO MODELOS TERMODINÁMICOS

4.1. INTRODUCCIÓN

La estimación del Equilibrio Líquido Vapor ELV en mezclas multicomponentes es uno de los aspectos de interés para la ingeniería química y de procesos, ya que aporta información importante para el diseño de equipos de separación y especialmente de destilación.

El equilibrio Líquido vapor, es un fenómeno termodinámico que se presenta en todas las sustancias conocidas, y está basado en las condiciones de T y P a las cuales se presenta el cambio de fase líquida a fase vapor. Es uno de los fenómenos más estudiados a nivel mundial, por ello es ampliamente conocido y empleado en infinidad de aplicaciones.⁵

4.2. EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR DE UNA SUSTANCIA PURA.

Una sustancia determinada existe en una fase dada, según las condiciones de T y P a las que se encuentra sometida. Existen tres fases principales: sólido, líquido y gas.

Tomando como ejemplo al agua a condiciones normales ($T=25^{\circ}\text{C}$ y $P=1\text{ atm}$), su estado físico se encuentra en fase líquida, sin embargo si se mantiene la presión y se baja la temperatura hasta los 0°C , cambia de fase líquida a sólida y se convierte en hielo, en el otro extremo, si se lleva la temperatura hasta los 100°C sin modificar la presión, el cambio de fase ocurre hacia el vapor.

Si se mantiene fija la temperatura del sistema, el agua, al disminuir la presión, se evapora como resultado de una menor resistencia del ambiente a contener moléculas unidas; si se aumenta la presión, el agua pasa a la fase sólida al existir una mayor compresión del ambiente al sistema.

Se hace énfasis en mantener la presión constante al variar la temperatura, o en mantener la temperatura constante con el cambio de la presión, porque aunque una sustancia puede existir en una fase a diversas condiciones de T y P , para

realizar el cambio de fase se necesita una condición combinatoria única de T y P . Esto se explica mediante los grados de libertad para las fases de un sistema en equilibrio, dado por la Regla de Fases de Gibbs:

$$GL = 2 - \pi + N$$

Donde:

GL = Grados de libertad

π = Número de fases presentes en el sistema

N = Número de componentes del sistema

Así para una sustancia pura, es decir, $N=1$, que existe en una sola fase, los grados de libertad son 2, esto puede especificar una T y una P para establecer la fase en la que se encuentra dicha sustancia. Si se modifica el número de componentes o el número de fases, los grados de libertad cambian para poder cuantificar las especificaciones requeridas para establecer un sistema.

De este modo:

	1 Fase	2 fases	3 fases
1 Componente	2	1	0
2 Componentes	3	2	1
3 Componentes	4	3	2

Tabla N°3.1: Grados de libertad en función del número de componentes y fases presentes.

Como se puede notar los grados de libertad disminuyen cuando las fases presentes aumentan, y se hacen mayores conforme los componentes también lo hacen.

Para el caso específico de mantener la presión constante, si se tiene una sustancia pura que alcanza su temperatura de ebullición a una presión determinada, las moléculas empiezan a ganar energía proveniente del calor suministrado al sistema, hasta que pueden liberarse de la fase líquida y pasan a un estado más cómodo para las moléculas, en la fase vapor.⁴

5. Kenneth Wark – Donald Richards. "Termodinámica". Edición VI - Editorial Mc Graw Hill – 1999.

Aunque al momento en que unas moléculas se desplazan hacia el vapor, otras más lo hacen de regreso al líquido, es decir se tiene un efecto de condensación instantáneo, que sucede simultáneamente con la evaporación debido a las interacciones moleculares y la tensión superficial, es decir, se alcanza el equilibrio líquido-vapor.

Lo que hace que más y más moléculas pasen a la fase vapor, es que se mantiene el suministro de calor al sistema, también llamado calor latente, lo que ayuda a que sean más las partículas que escapan del líquido que las que regresan a él.

4.3. EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR DE MEZCLAS MULTICOMPONENTES

En sistemas multicomponentes, si se ponen en contacto dos fases del mismo sistema que tienen diferente composición, sobreviene una transferencia de masa de uno o varios componentes de una de las fases hacia la otra y viceversa, debido al gradiente de concentración de los mismos entre fases. Esto representa el principio físico de las operaciones de transferencia de masa.

Cuanto más tiempo permanezcan en contacto estas fases, mayor es la probabilidad de que alcancen la condición de equilibrio, matemáticamente el balance de materia indicaría que no hay una transferencia neta de componentes entre las fases.

Cabe mencionar que las dos fases poseen una miscibilidad limitada, de tal forma que en el estado de equilibrio, las fases presentes del sistema pueden separarse una de la otra. En la mayoría de los casos, las fases que han sido separadas del sistema en equilibrio, presentan composiciones distintas entre sí y diferentes también de la composición que tenían las fases originales antes de ponerse en contacto con la otra.

Como resultado de esto, las cantidades relativas de cada uno de los componentes que han sido acarreados entre las fases, son distintos, lográndose de esta forma un grado de separación. Bajo condiciones controladas, la acción repetida de poner las fases en contacto y a continuación separarlas, puede conducir a la disociación casi completa de los componentes.

Las diferencias en composición que presentan las fases después del equilibrio, constituyen la base para los procesos de separación que utilizan equipos con etapas múltiples, como es el caso de la destilación multicomponente.

4.4. MÉTODOS DE PREDICCIÓN DE PROPIEDADES

En la actualidad, el cálculo de las propiedades termodinámicas y de los equilibrios de fase se ha orientado por dos grandes vías: las ecuaciones de estado y los modelos de actividad.

Las ecuaciones de estado son polinomios con parámetros que pueden resolverse para alguna variable termodinámica específica. Dentro de las ecuaciones de estado se destacan las ecuaciones viriales, las basadas en modelos moleculares y las ecuaciones de van der Waals (vdW), que pueden ser cúbico-empíricas o no cúbicas (se entiende por ecuaciones de vdW aquellas cuyo factor de compresibilidad es la suma de las contribuciones atractivas más las repulsivas: $Z = Z_{rep} + Z_{atr}$).

Por otra parte, los modelos de actividad se dividen en modelos estadísticos de ajuste, como las ecuaciones de Margules y van Laar o la expansión de Redlich/Kister, y en modelos de composición local, como la ecuación de Wilson, NRTL (NonRandom Two-Liquid), UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical) y UNIFAC. Estos métodos se basan en la energía de Gibbs en exceso y su relación con el coeficiente de actividad de las sustancias presentes en fase líquida.

4.4.1. Ecuaciones de Estado

Para poder describir el estado en el cual existe una sustancia, es decir, un estado termodinámico, es necesario definir las condiciones de Presión (P), Temperatura (T) y Volumen (V) a las cuales se encuentra. Estas tres variables están íntimamente relacionadas por los grados de libertad, y en conjunto definen lo que en termodinámica se conoce como una Ecuación de Estado (EDE), tal que:

$$f(P, V, T) = 0 \quad (3.1.)$$

Existen otras propiedades termodinámicas, tales como la energía interna (U), la entalpía (H) y la entropía (S), que son consideradas para poder definir distintas EDE, además de los valores de P , V y T . También la capacidad calorífica de los gases ideales como una función de temperatura, puede constituir una ecuación fundamental.

Una ecuación de estado PVT puede usarse para evaluar diferentes propiedades de las sustancias puras o de mezclas multicomponentes, entre estas propiedades se tienen:

- Densidades de fase líquida o vapor.
- Presión de vapor.
- Propiedades críticas de mezclas.
- Relaciones de ELV.
- Desviaciones de la idealidad para H y S .

En la actualidad no existe una ecuación como tal, que sea absoluta para todos los sistemas y todas las propiedades de las sustancias, es necesario considerar que una ecuación puede ser útil para describir a un cierto tipo de sustancias, incluyendo sus limitaciones, ventajas y desventajas.

El desarrollo de las EDE comenzó con el trabajo de Boyle y sus experimentos con el aire, de los cuales llegó a la conclusión de que a una temperatura dada, el volumen de un gas es inversamente proporcional a su presión, lo que se traduce como: $PV = \text{Constante}$.

El efecto de la temperatura fue estudiado por Charles y Gay – Lussac, quienes encontraron que esta relación es de tipo lineal:

$$V = V_0(1 + KT) \quad (3.2)$$

Clapeyron juntó estos dos resultados y obtuvo la Ley de los Gases Ideales, la cual después de algunas revisiones quedó establecida como:

$$PV = RT \quad (3.3)$$

Donde:

R : Constante universal de los gases.

De la cual se puede definir el factor de compresibilidad como:

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (3.4)$$

Sin embargo, la ley de los gases ideales no considera la existencia de una fase líquida cuando se tienen las condiciones apropiadas de presión y temperatura.

Las investigaciones de Dalton y su ley de presiones parciales contribuyeron al desarrollo de esta ecuación, al considerar que el volumen de una mezcla de gases es la suma del volumen de sus componentes, cada uno de los cuales se encuentra a la temperatura y presión de la mezcla.

Otro de los avances significativos se presentó con la definición del estado crítico por Cagniard de la Tour, en esta condición, las propiedades de los gases y los líquidos se vuelven indistinguibles.

Desde el comienzo se propuso que la Ley de los Gases Ideales es sólo una aproximación del comportamiento real. Las desviaciones de la idealidad, fueron atribuidas a los volúmenes finitos ocupados por las moléculas y a las fuerzas de atracción y repulsión entre ellas. Estas desviaciones fueron tomadas en cuenta por Van der Waals y fueron descritas cuantitativamente en la ecuación que lleva su nombre, y que es la base de muchas ecuaciones PVT aceptadas en la actualidad.

La ecuación de Van der Waals predice la coexistencia de las fases líquida y vapor y el estado crítico. Uno de los más grandes avances de este trabajo es el Principio de Estados Correspondientes.

4.4.1.1. Ecuación de Van Der Waals

Debido a que la ley de los gases ideales no es adecuada para lograr una representación del comportamiento real de los sistemas, se ha propuesto multitud de EDE distintas. Las diferencias principales son que, para una ecuación dada, sólo se puede trabajar en un rango de P o T , funciona para un particular tipo de sustancia o propiedad termodinámica, o que exista una ventaja en el tratamiento de los datos del sistema.

Una de las ecuaciones más importantes es la de Van der Waals (1873), que se definía “en la continuidad del estado gas y líquido”, la expresión es la siguiente:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (3.5.)$$

Donde **a** es el parámetro de atracción entre las moléculas y **b** el de repulsión.

Dado que esta es una ecuación de tercer grado para el volumen, la representación gráfica de una isoterma subcrítica tiene tres raíces reales positivas, mientras que las isothermas supercríticas tienen sólo una.

Para las isothermas subcríticas, la raíz más pequeña corresponde al volumen específico de la fase líquida; la raíz mayor se refiere a la fase vapor, y la raíz intermedia no tiene un significado físico.

El principio de estados correspondientes surge de la sustitución de los parámetros *a* y *b* por sus equivalentes críticos, lo que resulta en la ecuación:

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r \quad (3.6)$$

A la cual se le da el nombre de ecuación reducida de estado, dado que las propiedades PVT se encuentran en su forma reducida, es decir, son divididas por su correspondiente valor crítico:

Presión Reducida:

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (3.7)$$

Volumen reducido:

$$V_r = \frac{V}{V_c} \quad (3.8)$$

Temperatura reducida

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (3.9)$$

Así, el principio de estados correspondientes dicta en su primera declaración que: sustancias con presiones y temperaturas reducidas iguales, tienen volúmenes reducidos iguales.

La ecuación en su forma reducida es, generalmente aplicable a toda sustancia, aunque las propiedades reales pueden ser obtenidas de la ecuación sólo si se conocen las propiedades críticas individuales.

Aunque los estados correspondientes no se pueden aplicarse a las mezclas de la misma forma que a las sustancias puras, si se toman en cuenta ciertas restricciones no debe existir un mayor problema. Si se está manejando una mezcla multicomponente, es necesario considerar que las propiedades críticas son el resultado de las interacciones entre las moléculas de las sustancias presentes.

La aplicación de los estados correspondientes a las presiones de vapor, no se puede expresar como una única relación para todas las sustancias, debido al comportamiento distinto de cada sustancia en función de sus temperaturas críticas individuales. Esto lleva a la definición de un parámetro llamado factor acéntrico, que describe las desviaciones de la presión de vapor reducida para una sustancia en particular.

El comportamiento de las mezclas multicomponentes es naturalmente afectado por las interacciones entre moléculas, principalmente si éstas son polares, siendo las más importantes aquellas que se llevan a cabo entre pares de componentes.

La incorporación de estas interacciones, sumada a la de los componentes puros, lleva a una mayor precisión en la predicción de las EDE.

Para una mezcla de n componentes, se tienen $n(n-1)/2$ posibles parámetros de interacción binaria k_j . Estos parámetros pueden aplicarse en las EDE en dos formas:

- Como un ajuste de las propiedades pseudocríticas de un par de componentes.
- Como un ajuste directo de algunos de los parámetros de las EDE.

4.4.1.2. Ecuación de Redlich-Kwong

Redlich y Kwong introdujeron su ecuación de estado en 1949, y en ese momento fue considerada como uno de los avances más importantes en comparación con otras ecuaciones existentes mucho más simples. La ecuación es la siguiente:

$$\left(P + \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)}\right)(V - b) = RT \quad (3.10)$$

Está basada en la ecuación de Van der Waals, aunque fue calificada por sus autores como una modificación empírica de sus predecesoras. El término $T^{0.5}$, refleja claramente la dependencia de la temperatura del parámetro a , y los valores correspondientes para a y b se calculan con lo siguiente:

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (3.11)$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_c}{P_c} \quad (3.12)$$

$$\Omega_a = \frac{1}{9} \left(2^{\frac{1}{3}} - 1\right) = 0.427480 \quad (3.13)$$

$$\Omega_b = \frac{\left(\frac{1}{2^{\frac{1}{3}} - 1}\right)}{3} = 0.086640 \quad (3.14)$$

Los valores para los coeficientes Ω_a y Ω_b varían de sustancia a sustancia.

En investigaciones recientes, estos coeficientes han sido correlacionados en términos de temperatura reducida y del factor acéntrico.

Para el caso de las mezclas multicomponente, los parámetros de interacción binaria deben ser considerados para lograr una buena predicción.

En algunas aplicaciones, los investigadores han optado por otras ecuaciones, que aunque son del mismo tipo, requieren de más información sobre los componentes de las mezclas.



332

La ecuación de Redlich – Kwong no se ajusta muy bien a la fase líquida, por lo que no puede ser usada para calcular el ELV; sin embargo, cuando se utiliza en combinación con otros métodos de predicción, tales como correlaciones para fase líquida o con métodos de coeficiente de actividad, se logran excelentes resultados.

4.5. COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Todo proceso químico se caracteriza por tener cambios en las propiedades termodinámicas de las sustancias que intervienen. Aunque es posible calcular y evaluar estos valores bajo condiciones definidas, resulta conveniente establecer un estado estándar o estado de referencia, que pueda ser aplicado a diversas sustancias puras y a mezclas multicomponentes.

Uno de los estados de referencia que mayor aceptación tiene, es el que se refiere a la fugacidad, e incluye a la energía libre de Gibbs (G) y la fugacidad (f). El cambio en la G durante un proceso, puede definirse como:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT(\ln f_2 - \ln f_1) = RT\Delta \ln f = RT \ln\left(\frac{f_2}{f_1}\right) \quad (3.15)$$

Si se trata de una sustancia pura en el estado estándar, la expresión es:

$$G = G^0 + RT \ln\left(\frac{f}{f^0}\right) \quad (3.16)$$

Para una mezcla multicomponente, se tiene:

$$\bar{G}_i = G_i^0 + RT \ln\left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0}\right) = G_i^0 + RT \ln \hat{a}_i \quad (3.17)$$

Donde a_i es conocida como actividad o fugacidad relativa:

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (3.18)$$

Desarrollando la ecuación de a_i se llega al coeficiente de actividad γ_i

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (3.19)$$

Que a su vez es un valor análogo del coeficiente de fugacidad ϕ ,

$$\hat{\phi} = \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \quad (3.20)$$

Si se reordenan las ecuaciones se llega a:

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (3.21)$$

Que, cuando se tienen condiciones ideales o lo que es un valor de $\gamma_i = 1$, se obtiene:

$$\hat{f}_i = x_i f_i^0 \quad (3.22)$$

Lo que tiene una forma igual a la Ley de Raoult:

$$P_i = x_i P_i^0 \quad (3.23)$$

Y si se alcanzan los valores de dilución infinita, la ecuación se convierte en:

$$\hat{f}_i = \gamma_i^\infty x_i f_i^0 = K_H x_i \quad (3.24)$$

Que hace referencia analógicamente a la Ley de Henry. Todo esto revela que la fugacidad es prácticamente una presión efectiva dentro del sistema.

4.6. ESTADOS ESTÁNDAR

Cuando se hace la definición de los estados estándar, es necesario considerar la fase en la que se encuentra el sistema.

Para gases, el estado estándar toma a la fugacidad como la unidad, lo que hace que la actividad sea numéricamente igual a la fugacidad:

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} = \hat{f}_i \quad (3.25)$$

Es necesario considerar que para las fases en equilibrio, debe existir una igualdad de las fugacidades de los componentes individuales, por lo que los estados estándar de las fases vapor y líquida deben ser consistentes.

Existe una propiedad común entre fases en la cual, las fugacidades son iguales, y es la presión de vapor, por ello:

$$f_i^{sat} = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \quad (3.26)$$

4.7. MODELOS DE CORRELACIÓN

A través del tiempo, se han propuesto diversas ecuaciones para correlacionar los coeficientes de actividad con la composición de una mezcla o con la temperatura del sistema. Los coeficientes de actividad, derivan de la energía de exceso de Gibbs (G^{ex}), aunque tradicionalmente, es la G^{ex} la que se evalúa a partir de los coeficientes de actividad, las ecuaciones son:

$$\frac{G^{ex}}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i \quad (3.27)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{G^{ex}}{RT} - \sum x_k \left(\frac{\partial(G^{ex}/RT)}{\partial x_k} \right)_{TP, x_{j \neq lk}} \quad (3.28)$$

Para mezclas binarias:

$$\frac{G^{ex}}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad (3.29)$$

$$RT \ln \gamma_1 = G^{ex} + (1 - x_1) \left(\frac{\partial G^{ex}}{\partial x_1} \right)$$

$$RT \ln \gamma_2 = G^{ex} - x_1 \left(\frac{\partial G^{ex}}{\partial x_1} \right) \quad (3.30)$$

Y la G^{ex} puede obtenerse, para mezclas binarias, en términos de las fracciones molares o de fracciones volumen:

$$G^{ex} = x_1 x_2 f(x)_1 \quad (3.31)$$

$$G^{ex} = \phi_1 \phi_2 f(\phi)_1 \quad (3.32)$$

4.8. ECUACIÓN DE WILSON

Para desarrollar su ecuación, Wilson, desarrolló un modelo en el cual las interacciones moleculares dependen de concentraciones locales de ellas, que son expresadas como fracciones volumen. Estas concentraciones pueden ser descritas con las funciones de Boltzmann.

Las Figuras 3.1 y 3.2 representan una mezcla binaria con moléculas tipo 1 y tipo 2. Para el tipo 1, la probabilidad de tener una molécula del mismo tipo es p_{11} y de una molécula de diferente tipo es p_{21} ; en el caso del tipo 2, las probabilidades son p_{12} y p_{22} respectivamente.

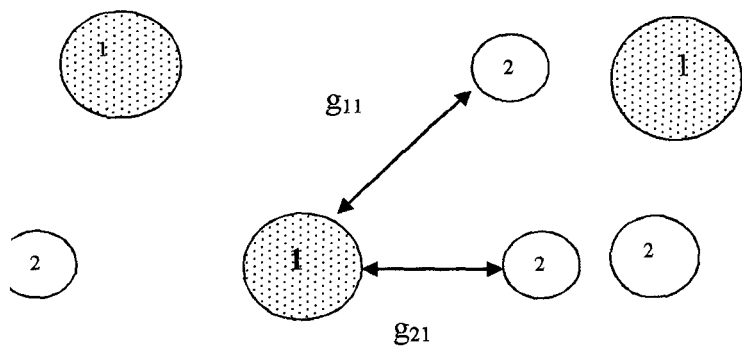


Fig N° 3.1. Distribución de la molécula tipo 1

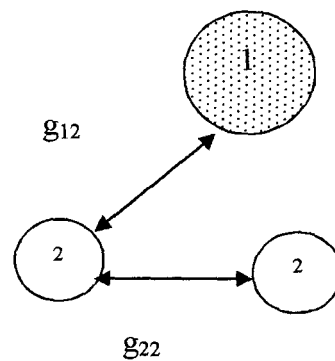


Fig N° 3.2. Distribución de la molécula tipo 2

Los resultados son:

$$\frac{P_{11}}{P_{21}} = \frac{x_1 \exp(-a_{11}/RT)}{x_2 \exp(-a_{21}/RT)} \quad (3.33)$$

$$\frac{P_{12}}{P_{22}} = \frac{x_1 \exp(-a_{12}/RT)}{x_2 \exp(-a_{22}/RT)} \quad (3.34)$$

Las fracciones volumen, a su vez, como funciones de probabilidad son:

$$Z_1 = \frac{P_{11}V_1}{P_{11}V_1 + P_{21}V_2} = \frac{1}{1 + \frac{x_2 V_2}{x_1 V_1} \exp[-(a_{21} - a_{11})/RT]} \quad (3.35)$$

$$Z_1 = \frac{x_1}{x_1 + \Delta_{12}x_2} \quad (3.36)$$

$$Z_2 = \frac{1}{1 + \frac{x_1 V_1}{x_2 V_2} \exp[-(a_{12} - a_{22})/RT]} = \frac{x_2}{\Delta_{21}x_1 + x_2} \quad (3.37)$$

$$\Delta_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp[-(a_{21} - a_{11})/RT] = \frac{V_2}{V_1} \exp(-\lambda_{12}/RT) \quad (3.38)$$

$$\Delta_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp[-(a_{12} - a_{22})/RT] = \frac{V_1}{V_2} \exp(-\lambda_{21}/RT) \quad (3.39)$$

$$\lambda_{12} = a_{21} - a_{11} \quad (3.40)$$

$$\lambda_{21} = a_{12} - a_{21} \quad (3.41)$$

$$a_{12} = a_{21} \quad (3.42)$$

Ahora, la energía de Gibbs depende de $\ln z_i$ de la misma forma en que el valor ideal G^{id} depende de $\ln x_i$, así la energía de exceso de Gibbs queda representada como:

$$\frac{G^{ex}}{RT} = \frac{G - G^{id}}{RT} = \sum x_i \ln \left(\frac{z_i}{x_i} \right) \quad (3.43)$$

Sustituyendo para Z_i :

$$\frac{G^{ex}}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Delta_{12}x_2) - x_2 \ln(\Delta_{21}x_1 + x_2) \quad (3.44)$$

Los coeficientes de actividad se obtienen mediante:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Delta_{12}x_2) + \beta x_2 \quad (3.45)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(\Delta_{21}x_1 + x_2) - \beta x_1 \quad (3.46)$$

$$\beta = \frac{\Delta_{12}}{x_1 + \Delta_{12}x_2} - \frac{\Delta_{21}}{\Delta_{21}x_1 + x_2} \quad (3.47)$$

Las características de la ecuación de Wilson, hacen que tenga un mejor manejo del coeficiente de actividad para las sustancias polares y no polares, y la capacidad de predecir el comportamiento de mezclas multicomponentes con sólo los valores de los parámetros de interacción binaria. Otra de las ventajas de esta ecuación es la consideración sobre el efecto de la temperatura. Sin embargo, las desventajas son:

- ✓ Si se tienen valores de Y_i por debajo de la unidad, se presentan múltiples raíces que deben discriminarse para obtener un resultado confiable, lo que requiere del manejo de los datos mediante un programa de simulación.
- ✓ No es posible manejar valores negativos para los parámetros, si los datos se representan en un rango completo de composiciones.
- ✓ Cuando existe inmiscibilidad líquido – líquido las ecuaciones no pueden representar el sistema.

4.9. NRTL (Non Random Two Liquids)

El modelo de NRTL está basado en el sistema binario representado en la Figura 3.1 y la Figura 3.2, sólo que las moléculas de tipo 1 y 2 están rodeadas por moléculas del tipo contrario, intercalando un sistema entre otro.

La energía de Gibbs se identifica con g_j en donde el subíndice j hace referencia a la molécula central. Las fracciones mol en las regiones cercanas, se identifican del mismo modo. Para cada sistema, las energías de Gibbs resultantes son:

$$g^1 = x_{11}g_{11} + x_{21}g_{21} \quad (3.48)$$

$$g^2 = x_{12}g_{12} + x_{22}g_{22} \quad (3.49)$$

Y se tiene que g_{11} y g_{22} son las energías de Gibbs para las sustancias puras. Si se reúnen los dos sistemas para calcular la energía de Gibbs de exceso, entonces:

$$g^{ex} = x_1x_{21}(g_{21} - g_{11}) + x_2x_{12}(g_{12} - g_{22}) \quad (3.50)$$

Las fracciones molares x_{ij} se calculan de manera similar que las probabilidades p_{ij} de Wilson:

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp(-a_{12}g_{21}/RT)}{x_1 \exp(-a_{12}g_{11}/RT)} \quad (3.51)$$

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 \exp(-a_{12}g_{12}/RT)}{x_2 \exp(-a_{12}g_{22}/RT)} \quad (3.52)$$

El parámetro a es una constante característica de la distribución de las moléculas de la mezcla, por lo que:

$$x_{21} + x_{11} = 1 \quad (3.53)$$

$$x_{12} + x_{22} = 1 \quad (3.54)$$

Ahora, las fracciones mol pueden ser resueltas para:

$$x_{21} = \frac{x_2 \exp(-\alpha_{12}(g_{21}-g_{11})/RT)}{x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{12}(g_{21}-g_{11})/RT)} \quad (3.55)$$

$$x_{12} = \frac{x_1 \exp(-\alpha_{12}(g_{12}-g_{22})/RT)}{x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12}(g_{12}-g_{22})/RT)} \quad (3.56)$$

Sustituyendo estas ecuaciones en la Ec. 48, se obtiene la ecuación final para la energía de Gibbs de exceso:

$$\frac{G^{ex}}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{G_{12} x_1 x_2} \right] \quad (3.57)$$

$$\tau_{12} = \frac{(g_{12}-g_{22})}{RT} \quad (3.58)$$

$$\tau_{21} = \frac{(g_{12}-g_{11})}{RT} \quad (3.59)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad (3.60)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad (3.61)$$

Los coeficientes de actividad se obtienen con las expresiones:

$$\gamma_i = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right) \right] \quad (3.62)$$

$$\gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right) \right] \quad (3.63)$$

La ecuación NRTL representa, por lo general, correctamente los datos de ELV con únicamente sus tres parámetros independientes: τ_{12} , τ_{21} , α_{12} , los cuales pueden ser usados para mezclas multicomponentes en general.

Tiene la ventaja que puede trabajar con mezclas multicomponentes si se cuenta únicamente con los parámetros de interacción binaria. Supera a la ecuación de Wilson en el hecho de que maneja el equilibrio líquido – líquido.

Una de sus desventajas es que necesita de tres valores de parámetros de interacción binaria, en comparación con Wilson y UNIQUAC, aunque si se tienen más de dos grupos de datos de ELV y un programa computacional adecuado, no debe haber mayor problema en la predicción.

4.10. UNIQUAC (Universal Quasi – Chemical)

Para desarrollar esta ecuación, Abrams y Prausnitz, se basaron en un modelo de dos líquidos con composiciones locales, y para la energía de Gibbs de exceso consideran que:

- ✓ Existe una contribución de las diferencias en tamaños y formas de las moléculas.
- ✓ Las interacciones energéticas entre las moléculas también tienen una participación.

El desarrollo del modelo se da por las ecuaciones:

$$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^C + \ln \gamma_1^R \quad (3.64)$$

$$\ln \gamma_1^C = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{Z}{2} q_1 \ln \frac{\vartheta_1}{\varphi_1} + \varphi_2 \left(l_2 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) \quad (3.65)$$

$$\ln \gamma_1^R = -q_1 \ln(\vartheta_1 + \theta_1 \tau_{21}) + \vartheta_2 q_1 \left[\frac{\tau_{21}}{\vartheta_1 + \vartheta_2 \tau_{21}} - \frac{t_{12}}{\vartheta_1 \tau_{12} + \vartheta_2} \right] \quad (3.66)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^C + \ln \gamma_2^R \quad (3.67)$$

$$\ln \gamma_2^C = \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + \frac{Z}{2} q_2 \ln \frac{\vartheta_2}{\varphi_2} + \varphi_1 \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) \quad (3.68)$$

$$\ln \gamma_2^R = -q_2 \ln(\vartheta_1 t_{12} + \vartheta_2) + \vartheta_1 q_2 \left[\frac{t_{12}}{\vartheta_1 \tau_{12} + \vartheta_2} - \frac{\tau_{21}}{\vartheta_1 + \vartheta_2 \tau_{21}} \right] \quad (3.69)$$

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (3.70)$$

$$\vartheta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (3.71)$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (3.72)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT}\right) \quad (3.73)$$

Y se tiene que:

q_i : Parámetro de área del componente i

r_i : Parámetro de volumen del componente i

u_{ij} : Parámetro de interacción binaria entre los componentes i y j ($u_{ij} = u_{ji}$).

z : Número de coordinación.

γ_i^C : Parte configuracional del coeficiente de actividad del componente i

γ_i^R : Parte residual del coeficiente de actividad del componente i

ϑ_i : Fracción área del componente i

φ_i : Fracción volumen del componente i

Todos los factores de la ecuación se consideran, en principio, independientes de la temperatura.

Sin embargo, se han hecho mejoras en la predicción mediante la modificación del número de coordinación z , como una función de la temperatura:

$$Z = 35.2 - 0.1272T + 0.00014T^2 \quad (3.74)$$

Este valor z se refiere al número de vecinos circundantes para una molécula en particular, para líquidos se considera un valor aproximado de 10.

Entre las ventajas de la ecuación UNIQUAC se tienen:

- Se puede aplicar a mezclas multicomponentes en función de los parámetros de interacción binaria.
- Maneja el equilibrio líquido – líquido.
- Incorpora una dependencia de la temperatura en un rango moderado.
- Mejora la predicción de mezclas con moléculas de diferente tamaño.
- Es la base del método UNIFAC, que predice los coeficientes de actividad mediante la contribución por grupos.

Sus desventajas principales son que es una ecuación compleja algebraicamente y puede no tener la misma capacidad para representar los datos que otras ecuaciones más sencillas.

4.11. MEZCLAS TERNARIAS

El caso de las mezclas ternarias es algo más complicado. Aunque aún pueden aplicarse métodos gráficos, éstos son menos evidentes ya que los datos de equilibrio no se pueden representar en un plano, como en el caso de las mezclas binarias, sino que requieren representaciones tridimensionales y hay que trabajar mediante distintos tipos de proyecciones. Aunque se han desarrollado métodos de cálculo que permiten resolver estos problemas desde un planteamiento similar al que se utiliza en el caso de mezclas binarias, no están muy extendidos y no se suelen encontrar en los libros de texto o manuales generales.

Por tanto, normalmente, el tratamiento algebraico del problema de separación de mezclas ternarias se aborda como en el caso general de mezclas multicomponentes que, evidentemente, no puede resolverse gráficamente de forma rigurosa y requiere métodos de cálculo cuya aplicación es tan larga y tediosa que hace imprescindible el uso de ordenadores.

Desde la aparición en los años 30 de los primeros métodos para mezclas multicomponentes., hasta nuestros días, se ha avanzado mucho y existen numerosos métodos que permiten simular de forma rigurosa columnas de rectificación multicomponente. Estos métodos forman parte del software habitual de distintos simuladores comerciales.

La evolución de estos métodos ha venido impulsada por la necesidad de desarrollo de algoritmos de cálculo que mejorasen su rapidez y, sobre todo, que superasen las dificultades de convergencia que presentan.

Este tipo de dificultades conduce a que, en ocasiones, no se pueda encontrar la solución a menos que se disponga de una buena estimación inicial de las variables del sistema.

Un problema que, si bien se conoce desde hace tiempo, ha recibido reciente interés, es el de la "destilación asistida" (enhanced distillation). Bajo esta denominación se agrupan operaciones como:

- ✓ Destilación azeotrópica
- ✓ Destilación extractiva
- ✓ Destilación con sal
- ✓ Destilación reactiva

En las que se añade un agente separador a una mezcla binaria con el fin de conseguir una separación de los componentes del sistema que no sería posible por rectificación normal, entendiéndose como tal que se pretende indicar que se trata de "destilación no ayudada", es decir de una operación como la que se llevaría a cabo en una columna convencional.

En este caso, evidentemente, el problema a resolver es el de una mezcla ternaria en la que la elevada no idealidad del sistema considerado, agrava la dificultad de alcanzar la convergencia en los métodos de cálculo y hace imprescindible el planteamiento de estrategias previas a la resolución del problema que permitan determinar de forma precisa qué separación es posible realizar, o lo que es lo mismo, qué productos es posible obtener.

El problema al que se acaba de hacer referencia tendría su análogo en una mezcla binaria, como la que se muestra en la Figura 3.3, que presenta un azeótropo de punto de ebullición mínimo. Evidentemente, una mezcla de composición z podría separarse en cualquier destilado comprendido entre z y x_{az} , quedando la composición del residuo correspondiente entre 0 y z . Sin embargo, si se especifica como separación deseada un destilado de composición superior a x_{az} el problema no se podrá resolver.

En el caso de una mezcla binaria, la información acerca de las separaciones viables se puede obtener a partir de los datos de punto de ebullición de los componentes puros y del azeótropo y de la composición del mismo. Sin embargo, en la destilación ternaria, la determinación de qué productos se puede obtener como destilado y residuo no es tan trivial, aunque la información necesaria es la misma y las composiciones que se obtienen dependen de la posición del alimento en el diagrama triangular de composiciones.

En el caso en que existan azeótropos, los perfiles de composición en una columna de destilación ternaria no pueden extenderse por cualquier zona del diagrama debido a la existencia de unas fronteras internas (fronteras de destilación) que dividen el triángulo de composiciones en diferentes **regiones de destilación**. Sin un conocimiento previo de estas fronteras se hace imposible discutir el problema de la separación por destilación de una mezcla ternaria.

En este tema se pretende abordar el estudio de la identificación de las regiones de productos posibles para la separación por destilación de mezclas ternarias. Esta información será de gran utilidad ya que dará solución a dos problemas:

a) En el caso de la separación de una mezcla ternaria mediante rectificación normal proporcionará información suficiente para realizar estimaciones iniciales que faciliten la convergencia de los métodos de cálculo disponibles.

b) En el caso de la destilación asistida proporcionará las bases para el diseño de síntesis de columnas, para la selección de la secuencia óptima, y para la detección de secuencias de columnas que son inviables.

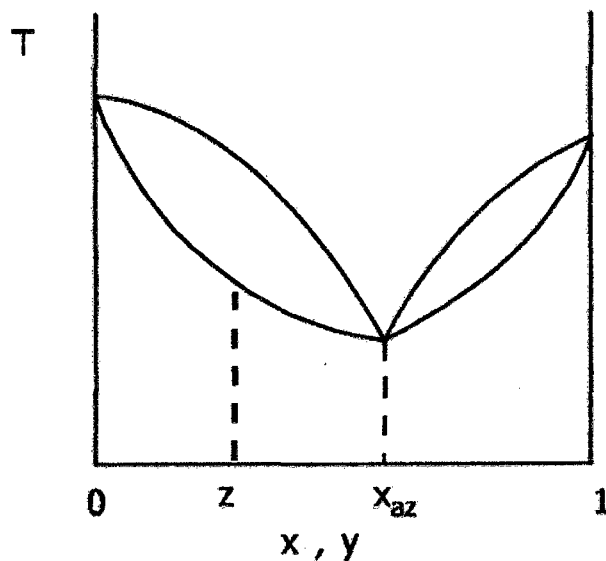


Figura 3.3. Diagrama temperatura-composición para una mezcla binaria de A y B que presenta un azeótropo de punto de ebullición mínimo.

Con este fin, se desarrollarán los siguientes conceptos:

- **Curva de residuo:** Es el lugar geométrico de las composiciones del líquido remanente en el calderín en una destilación simple abierta diferencial. Es decir, representa la evolución de la composición del residuo en una destilación de este tipo, representada sobre el diagrama ternario de composición.

- **Línea de destilación:** Es la representación gráfica sobre el diagrama ternario de composición del perfil de composición de una columna de platos operando a reflujo total.

- **Región de destilación:** Es una región del diagrama ternario de composición tal que todas las curvas de residuo que contiene, parten del mismo punto (representativo de un componente puro o de un azeótropo de punto de ebullición mínimo local) y terminan en el mismo punto común (punto de ebullición máximo).

Fronteras de destilación: Son las líneas que separan las distintas regiones de destilación de un diagrama ternario.

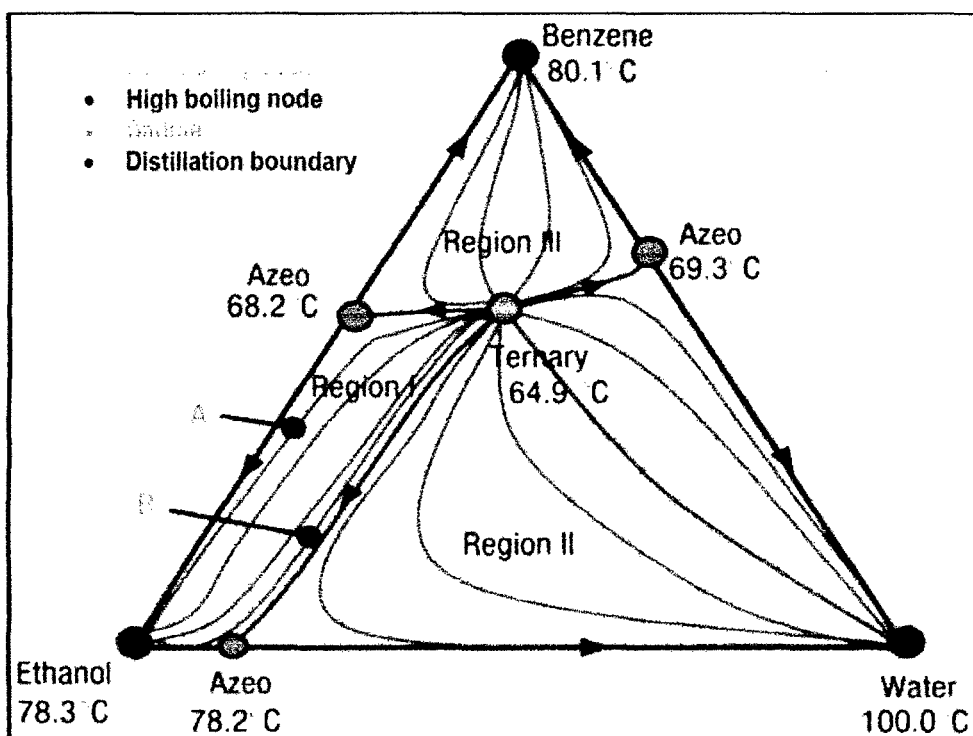


Figura 3.4. Diagrama temperatura-composición para una mezcla ternaria que presenta un azeótropo de punto de ebullición mínimo.

En la Curva Residual que se muestra, tenemos tres azeótropos binarios y un azeótropo ternario con puntos de ebullición mínimos. Sólo uno de los azeótropos binarios y el azeótropo ternario son heterogéneos.

Cada componente puro tiene un alto punto de ebullición en cada uno de los nodos de las tres regiones de destilación.

El etanol puro solo se puede obtener dentro de la región 1. La exploración del equilibrio líquido / líquido nos permite cruzar los límites de destilación entre las regiones I, II y III para obtener una corriente de benceno puro. Los dos componentes a separar (etanol y agua) se obtienen en regiones de destilaciones diferentes.

Para separar el etanol se requiere que la composición del alimento (X_f) se encuentre en la región I, esto se consigue mezclando el alimento azeotrópico con una corriente de agente de separación, que generalmente se obtiene de una columna de regeneración posterior. Las especificaciones de diseño de la columna son: composición de fondos (X_B), etanol básicamente puro y la composición del vapor de cima (Y_N), la cual se ubica dentro de la región de dos fases, cerca al azeótropo ternario y dentro de la región II de destilación.

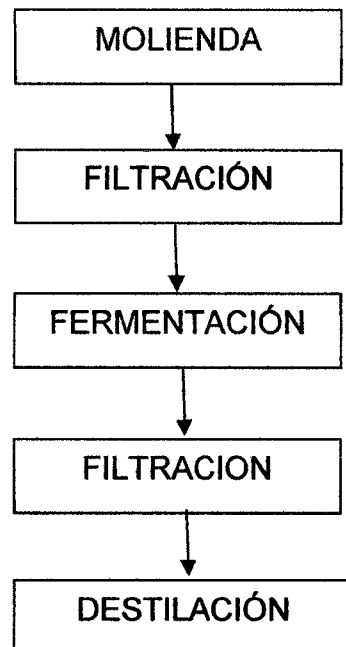
El diseño de la columna es tal que en estado estacionario el perfil de composición en la fase líquida va desde X_B hasta X_N y por lo tanto, todas las etapas de la columna se encuentran en la fase homogénea, correspondiente a la región II de destilación.¹

1. Holland, Ch. D. "Fundamentos de destilación de mezclas multicomponentes", Editorial Limusa, S.A. 1998.

CAPITULO V: PROCESO DE DESHIDRATACIÓN DE ETANOL MEDIANTE SIMULACION EN ESTADO ESTABLE

5.1. INTRODUCCIÓN

El alcohol obtenido en la planta piloto de alcohol, es a partir del jugo de caña, de acuerdo al siguiente procedimiento:



Con las condiciones que se operan en la columna, se llega como producto final a la obtención de etanol, con una concentración de 85% en peso (96.4 % en volumen), materia prima que servirá para alimentar al sistema virtual, para luego ejecutar la simulación y obtener un alcohol anhidro.

5.2. PROCESO DE DESHIDRATACIÓN

En este capítulo se explicará el proceso de destilación azeotrópica heterogénea. Se describe la simulación del proceso de producción de etanol en estado estable y el equipo que integra la secuencia.

También se discute cómo se seleccionó el modelo de equilibrio de fases utilizado en la simulación de acuerdo a un análisis de datos experimentales del comportamiento de la mezcla ternaria Etanol - Agua - Pentano y los problemas inherentes a la implementación y simulación de procesos complejos,

tales como: la multiplicidad de estados y la alta sensibilidad a pequeñas perturbaciones en la presión y temperatura de operación.

5.3. PROCESO DE DESHIDRATACIÓN DE ETANOL POR DESTILACIÓN AZEOTRÓPICA HETEROGÉNEA.

Los orígenes de este proceso se remontan a más de un siglo cuando fue necesaria la producción de etanol de alta pureza. El etanol es ampliamente producido por el proceso de fermentación. Una mezcla típica obtenida por fermentación contiene concentraciones muy bajas de etanol, de 4% molar a un 6% molar.

Si esta mezcla se alimenta a una columna de destilación, columna 1, que opere a presión atmosférica, se puede producir agua de alta pureza, pero el etanol destilado no puede alcanzar una concentración superior a 89.99% molar, esto ocurre por la presencia de un azeótropo en la mezcla etanol-agua.

El n-pentano trabaja como un separador ligero que al evaporarse se lleva al agua con él, gracias a miscibilidad parcial que existe entre ellos. Por esto, el n-pentano vuelve al agua muy volátil.

El etanol sale por la parte baja de la columna, a pesar de que el agua es más pesada, el punto de ebullición normal del etanol es de 173 °F, mientras el del agua es de 212 ° F.

El vapor que sale de la columna es una mezcla ternaria, compuesta por agua, etanol y n-pentano. Cuando esta se condensa, la repulsión entre las moléculas de agua y las moléculas orgánicas del benceno es tan grande que se forman dos fases líquidas.

En la secuencia se alimenta con una mezcla cercana al azeótropo de etanol-agua, con una concentración de 84% mol de etanol y 16% mol de agua.

Los productos que deseamos obtener de este proceso es agua que se obtendrá en la parte baja del separador flash, otro producto que obtendremos es etanol de alta pureza, en la parte baja de la columna.

Como se mencionó en el capítulo 1, la alimentación y el etanol se encuentran en regiones diferentes del diagrama ternario, al existir una frontera de destilación entre ellos, por lo tanto no se puede alcanzar la separación en una columna de destilación simple, por esta razón se agrega un decantador que nos ayudara a cruzar la frontera y la segunda columna para alcanzar la pureza de etanol deseada.

El funcionamiento es el siguiente:

- Se alimenta al proceso una mezcla de etanol-agua al 84% mol de etanol, en la columna de destilación existe una concentración alta de n-pentano, esto provoca que el agua sea muy volátil.

- El etanol de alta pureza es obtenido en la parte baja de la columna, el vapor destilado es una mezcla ternaria que está muy cerca del punto azeotrópico ternario, esta mezcla es enfriada en el intercambiador de calor y entra al decantador.

- En el decantador se producen dos fases, una acuosa y otra orgánica, esta última es recirculada a la columna de destilación. La fase acuosa, con altas concentraciones de etanol y agua, es obtenida en el separador flash y, es recirculada a la columna de destilación.

Aproximadamente un 86.31% molar de la corriente de recirculación, proveniente del separador flash, es n-pentano, 12.36 % molar de etanol y, 1.3 % de agua; recirculan a la columna de destilación

En el separador flash, se producen 03 corrientes, la corriente que sale por el tope, la corriente de recirculación (descrito líneas arriba), la corriente que sale por el fondo, cuya composición molar es: 0.5 % de pentano, 25.37 % de etanol y 74.08 % de agua.

5.4. SOFTWARE DE SIMULACIÓN CHEMCAD.

Chemcad, es el sistema de simulación de estado estable, que puede ser utilizado para el modelado de una gran variedad de procesos industriales, incluyendo procesos químicos, petroquímicos y refinerías.

Chemcad incluye una amplia librería de modelos de unidades de operación que permiten una fácil interconexión para construir modelos de procesos personalizados.

Chemcad, está orientado a la industria de procesos, Química y Petroquímica, es el simulador que posiblemente sea uno de los más extendidos en la industria.

Para implementar este proceso propuesto en la suite de simulación de Chemcad, es necesario saber manejar cuatro componentes:

- ✓ Orientado al diseño y simulación de procesos en estado estable.
- ✓ Orientado a la simulación dinámica de procesos, así como el control del mismo.
- ✓ Para la predicción del equilibrio de fases.
- ✓ Para desarrollar modelos del equipo que integra un proceso y aplicarlos a la simulación, optimización y control de procesos continuos, por lotes o semi-continuos.

5.5. CONSTRUCCIÓN DE LA SECUENCIA.

El proceso está compuesto de:

- ✓ Líneas de ingreso y salida
- ✓ 01 columnas de destilación, con 19 platos.
- ✓ 01 Separador flash multipropósito.
- ✓ 01 línea de tubería.
- ✓ 01 bomba.

5.6. DIAGRAMA DE FLUJO: Selección de equipo e interconexión.

✓ Primero, seleccionamos el ingreso.

- Línea de ingreso (color rojo).
- Línea de salida (color púrpura).

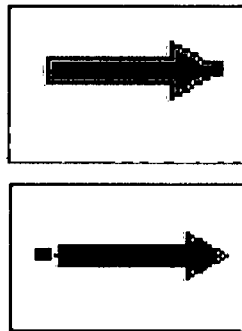


Fig. 4.1. Líneas de ingreso y salida

✓ Columnas de destilación.

Se utilizarán columnas del modelo "SCDS", estas son especificadas en[1], pero de acuerdo con [27], es un modelo riguroso para la simulación de todo tipo de operaciones de separación vapor-liquido de múltiples fases, estas operaciones incluyen: Destilación ordinaria, Absorción, Stripping, destilación Azeotrópica y extractiva.

Se selecciona la ficha "Columns" donde seleccionamos el modelo:

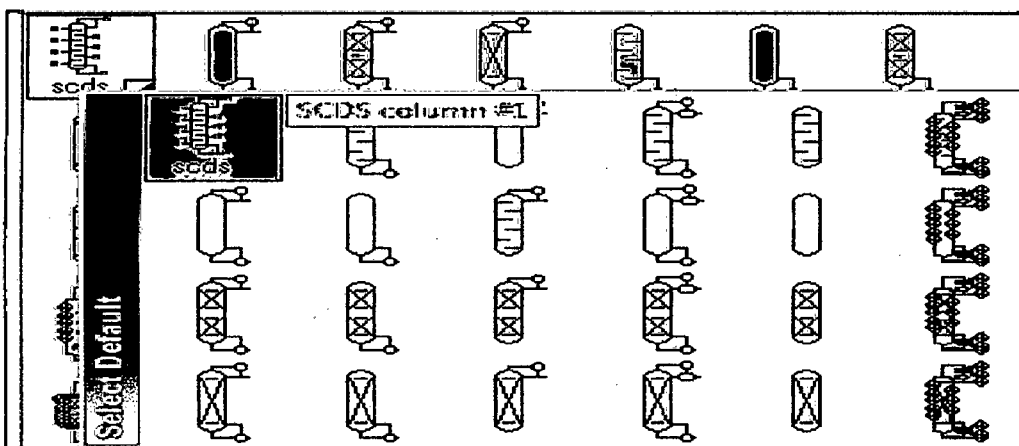


Fig. 4.2. Selección de columna de destilación

✓ Separador: "ThreePhase Flash".

El modelo "ThreePhase Flash", simula decantadores y otros separadores de una sola etapa que incluyan más de una fase. Cuando se dan las condiciones de salida, este modelo determina las condiciones térmicas y de fase de la mezcla de una o varias corrientes de entrada.

Si existen dos fases líquidas en el decantador, el modelo lo denomina a la fase con una densidad más alta como la segunda fase.

Los datos más importantes para configurar a este modelo son:

- ✓ Presión de operación.
- ✓ Pérdidas de calor (adiabático o no adiabático).

Se selecciona la ficha "ThreePhase Flash" y posteriormente el modelo "Líquido-Líquido vapor separator N° 1".

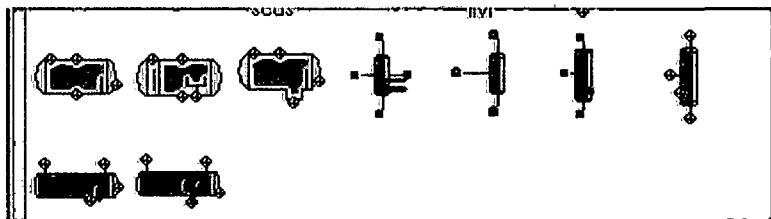


Fig. 4.3. Selección de Separador Flash

✓ Bombas.

El modelo "Pump" está diseñado para manejar una sola fase líquida. En algunos casos especiales se pueden especificar cálculos de dos o tres fases, para determinar las condiciones de la corriente de salida o para calcular la densidad.

El modelo "Pump" puede ser utilizado para representar a una bomba o a una turbina hidráulica.

Los parámetros necesarios para su configuración son:

- ✓ Tipo: bomba o turbina.
- ✓ Incremento de presión o presión de salida.

En la sección "pallet" (donde se encuentran todas las unidades de operación), seleccionamos ficha "Pump", arrastramos el "mouse" hasta la zona de trabajo y hacemos click.

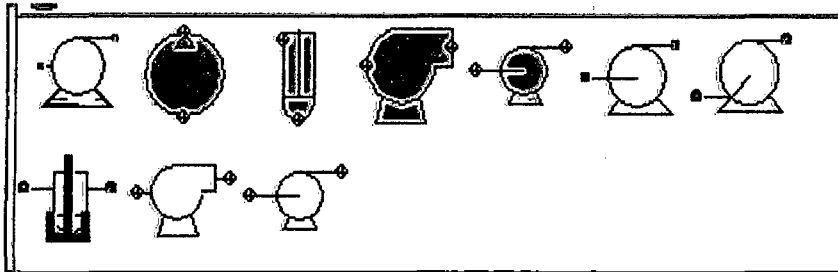


Fig. 4.4. Selección de bomba

✓ Tubería.

En la sección "pallet" (donde se encuentran todas las unidades de operación), seleccionamos ficha "pipe simulator", arrastramos el "mouse" hasta la zona de trabajo y hacemos click.

Los parámetros necesarios para su configuración son:

- ✓ Diámetro.
- ✓ Cédula.
- ✓ Longitud
- ✓ Elevación, etc

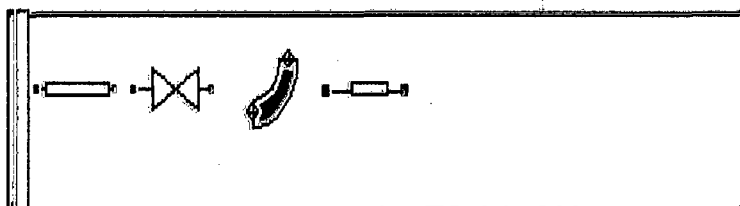


Fig. 4.5. Selección de Tubería

✓ Interconexión.

Para completar el diagrama, de flujo, pueden establecerse conexiones anivel de flujo de material, flujo de calor o flujo de trabajo.

En estas simulación solo necesitamos la conexión a nivel de flujo de material, puesno se realizan cálculos de equilibrio de energía o trabajo.

Se selecciona elemento "Material Streams", el cursor del ratón cambia a una cruz y al mover el cursor al área del equipo insertado, aparecen flechas donde la conexión puede ser colocada.

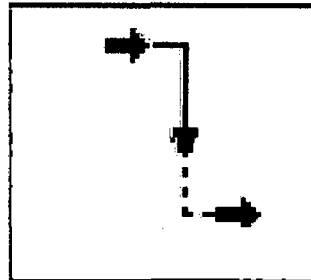


Fig. 4.6. Selección de línea de conexión

Así se insertan todos los equipos y se interconectan hasta que se obtenga el diagrama de flujo que se observa en la figura 4.7.

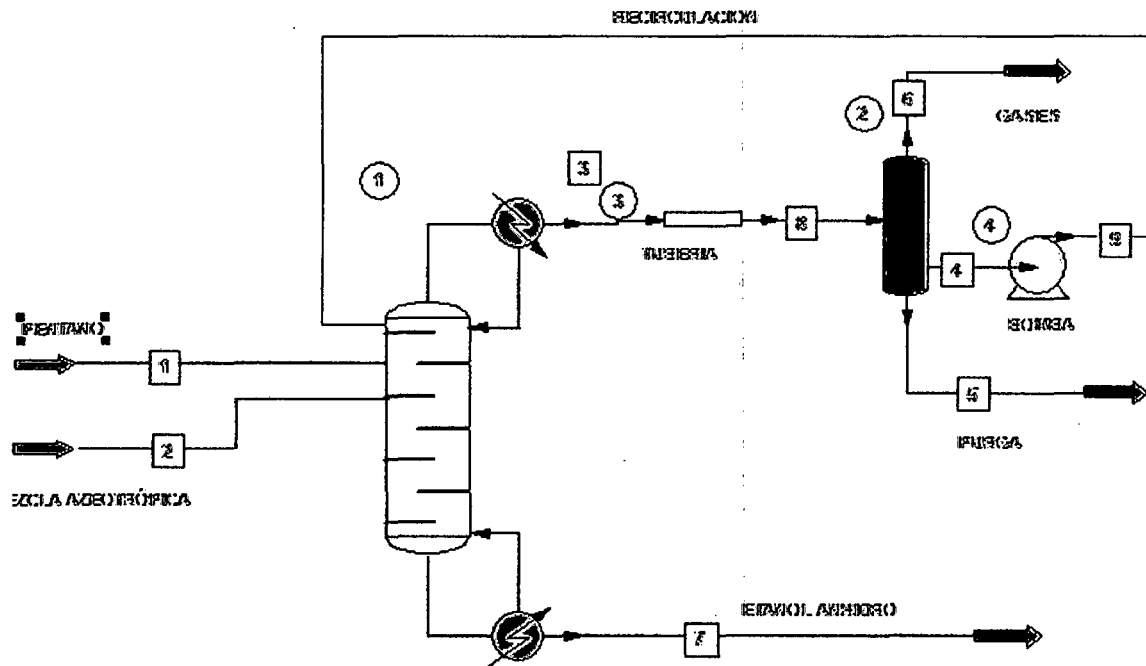


Fig: N° 4.7. Diagrama de flujo para simulación. (Fuente: CHEMCAD)

5.7. SELECCIÓN DE COMPONENTES

La secuencia se encuentra construida, ahora es necesario indicar a Chemcad qué componentes intervienen en el proceso, para lo cual se puede acceder al "data browser" en "Components_Specification" u oprimir el botón de componentes, entonces aparecerá una ventana como la que se muestra en la figura 4.8.

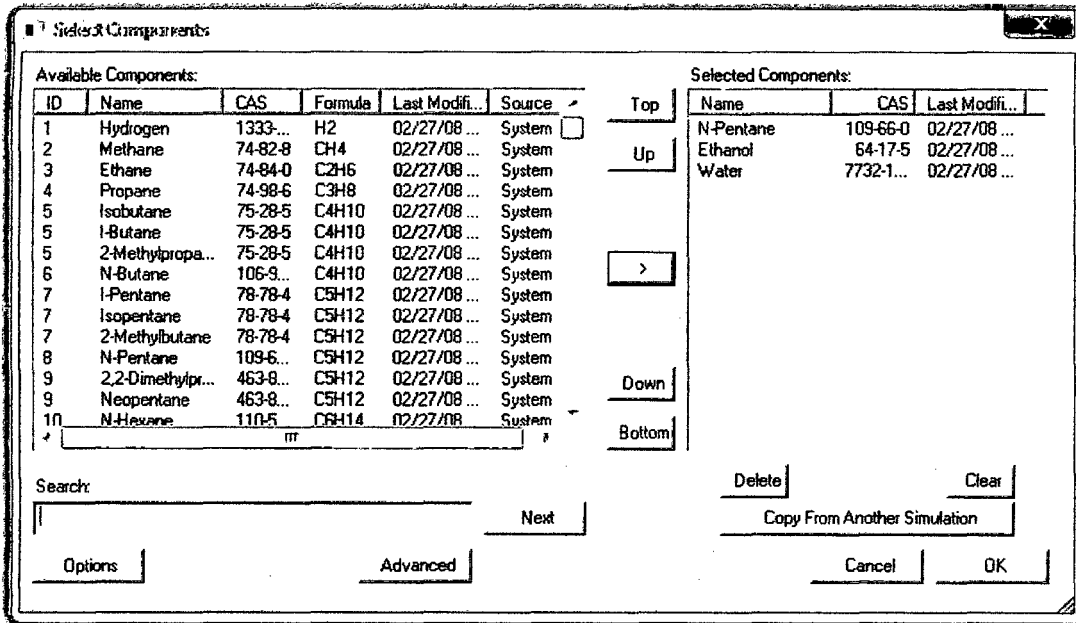


Fig N° 4.8. Ingreso de componentes al sistema (Agua, Etanol y Pentano). (Fuente: CHEMCAD)

5.8. SELECCIÓN DE UNIDADES DE INGENIERÍA.

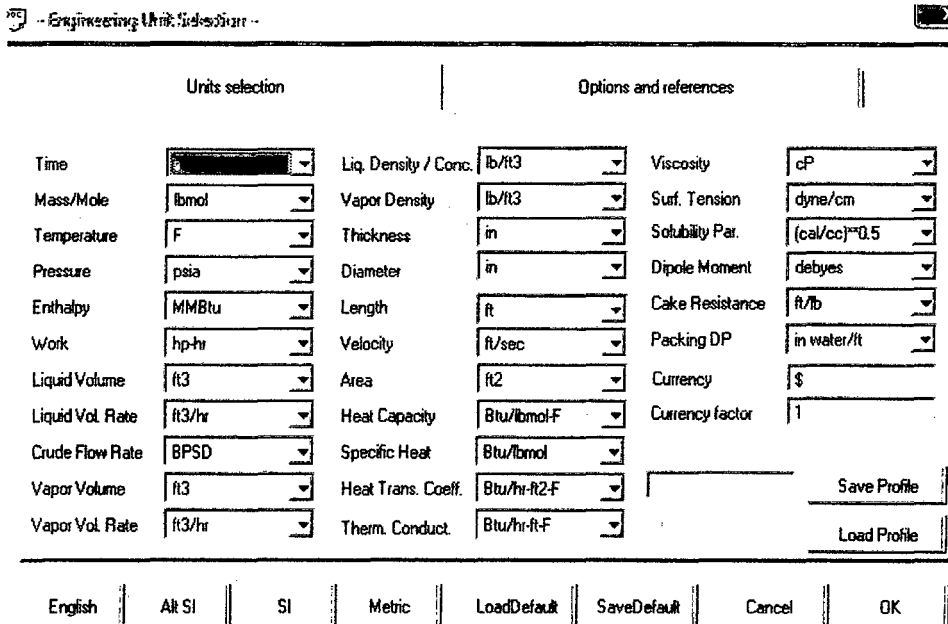


Fig N° 4.9. Ingreso al sistema de las unidades de Ingeniería. (Fuente: CHEMCAD)

5.9. SELECCIÓN DEL MODELO TERMODINÁMICO.

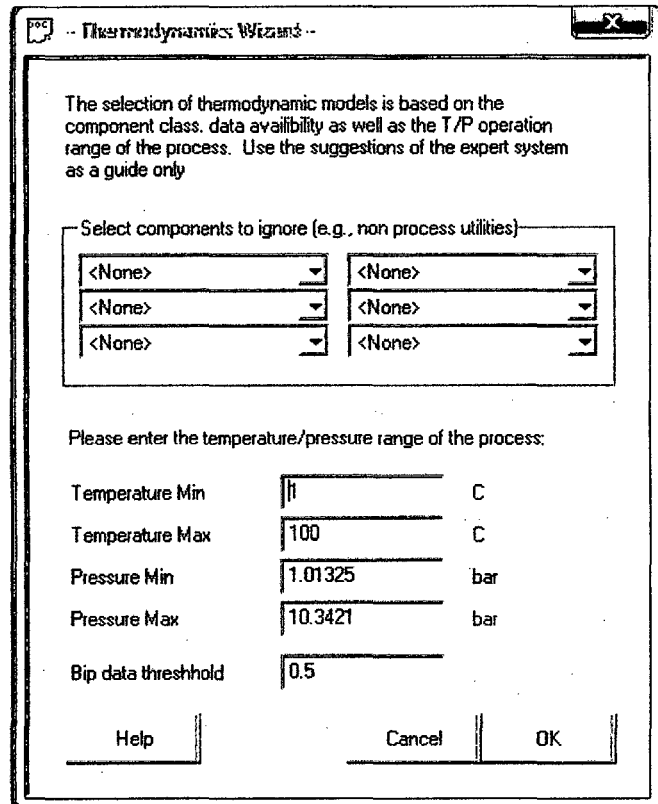


Fig N° 4.10. Paso previo del ingreso del modelo termodinámico. (Fuente: CHEMCAD)

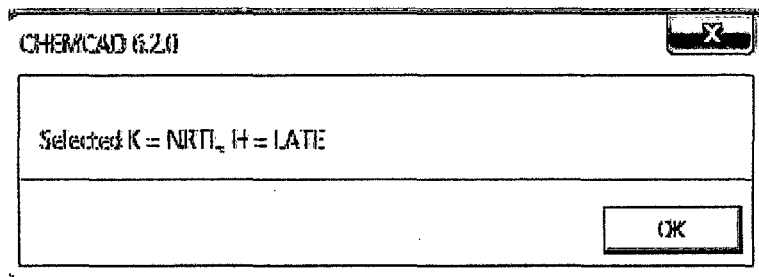


Fig N° 4.10.a. Ingreso del modelo termodinámico (recomendado por el software, de acuerdo a los componentes del sistema)

El software, recomienda el uso del modelo NRTL, para un proceso de destilación de etanol usando n-pentano como separador, este modelo también se usa cuando no se tiene datos experimentales.

En general en la literatura se utilizan 3 diferentes modelos de equilibrio: UNIQUAC, NRTL y WILSON. Sin embargo, el modelo de equilibrio Wilson solo puede ser utilizado para análisis binarios y se requiere de un análisis ternario, por lo tanto, este modelo de equilibrio será excluido del análisis.

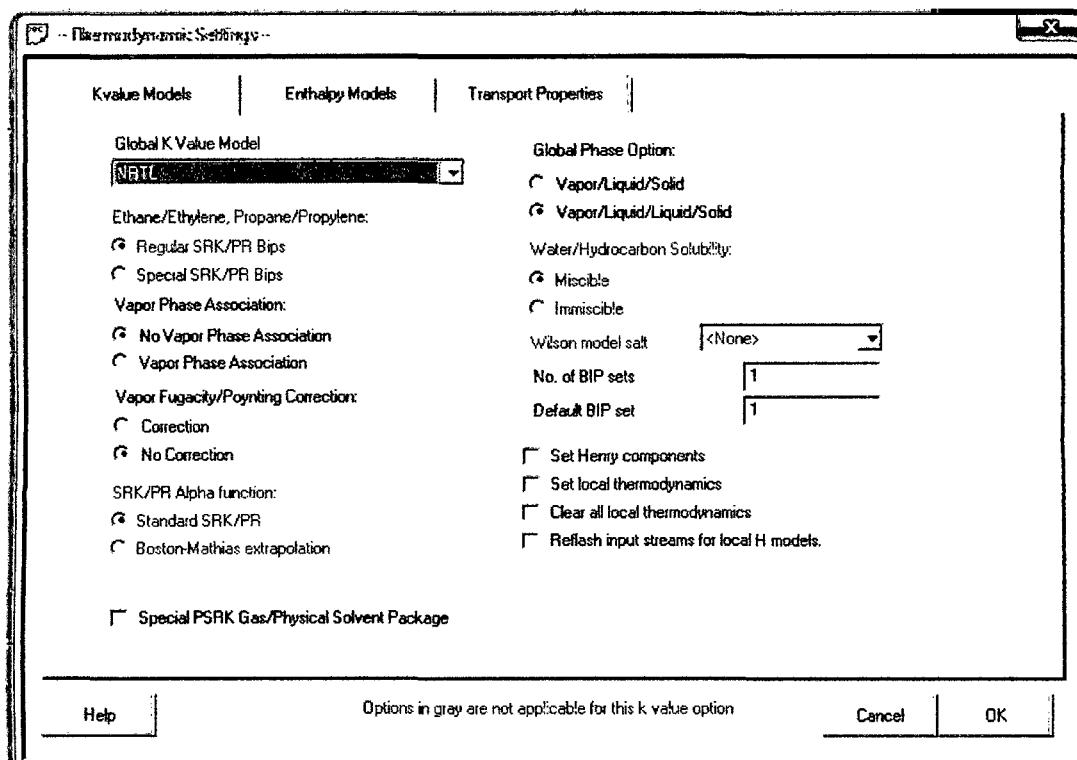


Fig N° 4.10.b. Ingreso del modelo termodinámico (recomendado por el software, de acuerdo a los componentes del sistema).(Fuente: CHEMCAD)

5.10. DEFINICIÓN DE LAS CONDICIONES INICIALES

Para obtener una convergencia con una concentración alta de etanol en un menortiempo, es necesario conocer las características de las corrientes que alimentan alsistema, principalmente dos corrientes que alimentan a la columna de destilación. Estas sonlazos del proceso que deben cerrarse, sin embargo, esto no se logra en lasimulación en estado estable, esto se debe a la alta sensibilidad del sistema, pueslas corrientes que cerrarían estos lazos debenser exactamente iguales, de locontrario la simulación no sería satisfactoria.

Las suposiciones que se hacen son las siguientes: la corriente de destilado en laparte superior debe estar muy cerca del punto azeotrópico ternario.

Dado que existirá una corriente de reciclado, podemos suponer que la composiciónde estas corrientes estará muy cercana a las concentraciones de las entidadesacuosa y orgánica del docantador.

Se alimenta con una mezcla ternaria en su punto azeotrópico determinado por el modelo NRTL, a una temperatura de 358K.

TABLA N° 4.1. Concentraciones de alimentación.

Compuesto	Concentración (% mol)
n-Pentano	0.10604
Etanol	85.549
Agua	14.345

Flash		Cancel	OK
Stream No.	1		
Stream Name	PENTANO		
Temp F	154.45		
Press psia	50		
Vapor Fraction	0		
Enthalpy Btu/lb	0.02118614		
Total flow	0.3		
Total flow unit	lbmol/h		
Component	lbmol/h		
N-Pentane	0.3		
Ethanol	0		
Water	0		

Fig N° 4.11. Ingreso de las condiciones de operación de la corriente N° 1 (P,T y flujo).(Fuente: CHEMCAD)

Flash		Cancel	OK
Stream No.	2		
Stream Name	MEZCLA AZEOT		
Temp F	110		
Press psia	49.999		
Vapor Fraction	0		
Enthalpy Btu/lb	-33.80902		
Total flow	262.802		
Total flow unit	lbmol/h		
Component	lbmol/h		
N-Pentane	0		
Ethanol	262.02		
Water	0.512		

Fig N° 4.12. Ingreso de las condiciones de operación de la corriente N° 2 (P,T y flujo).(Fuente: CHEMCAD)

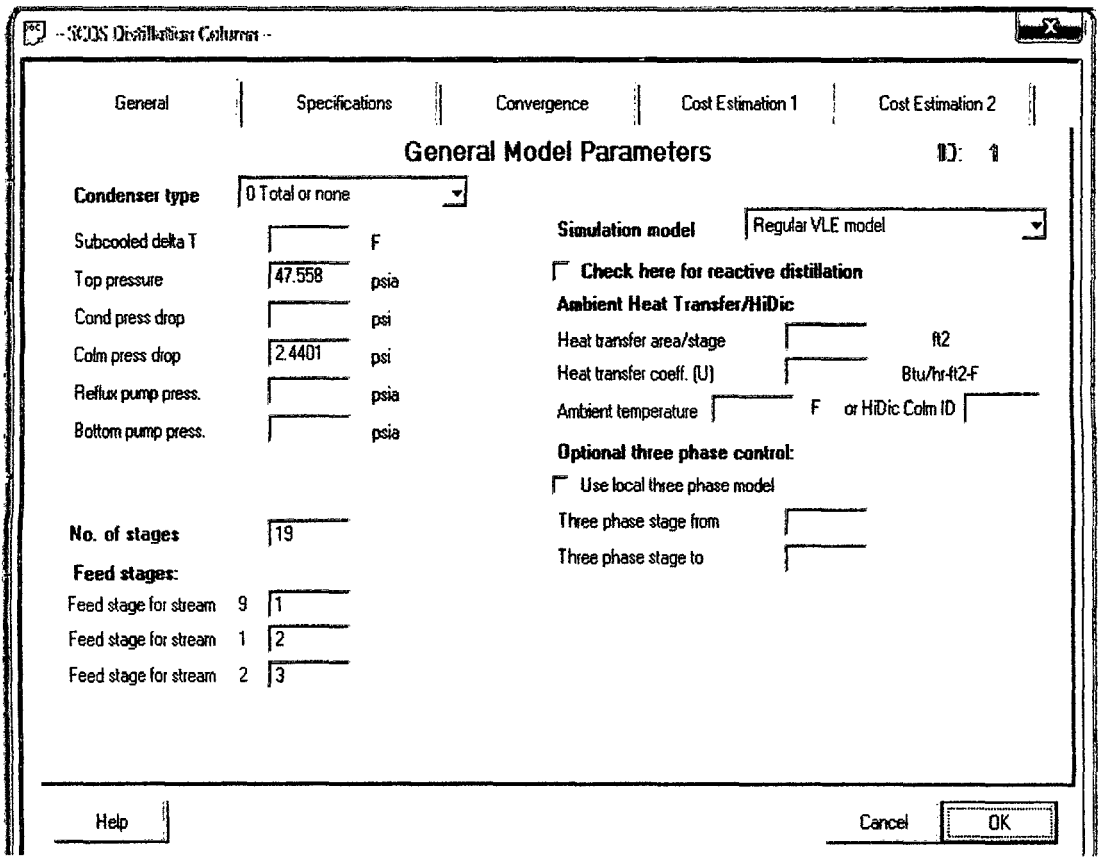


Fig N° 4.13. Ingreso de las condiciones de operación en la columna de destilación (presión en el tope de la columna, caída de presión en la columna, número de platos o etapas, así como las alimentaciones del benceno, mezcla azeotrópica, recirculación a la columna).(Fuente: CHEMCAD)

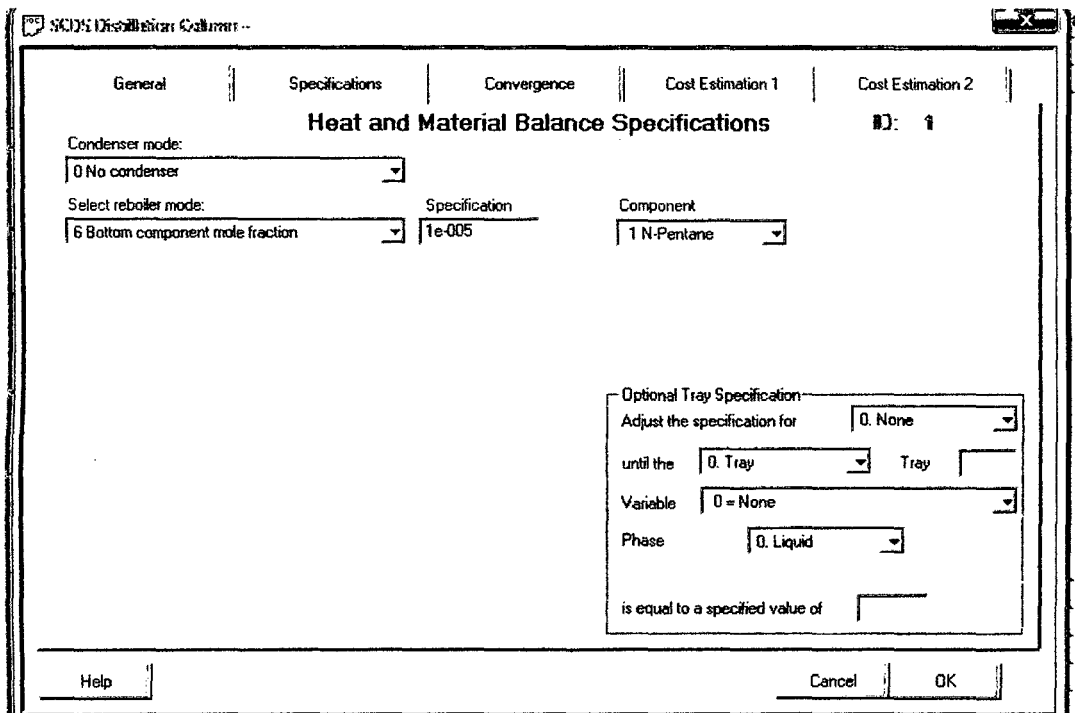


Fig N° 4.14. Ingreso de las condiciones de operación en la columna de destilación.(Fuente: CHEMCAD)

TUBERIA

Pipe Sizing and Rating (PSR)

Specifications | Properties | Calculated Results | Valves | Fittings | Heat Transfer ID: 3

Method: 1 Isothermal gas flow-long pipe
Sizing option: 0 Rating (default)

Number of segments: _____

Pipe diameter: 8 in
Pipe Schedule: 40
Pipe Length: 50 ft
Elevation: _____ ft

Friction factor model: 0 Churchill

Optional pipe case studies:
Pipe diameter case #2: _____ in
Pipe diameter case #3: _____ in

Enter one of the following:
 Roughness factor: 0.00015 ft
 Pipe Material: None

Include holdup in dynamic simulation
 Include gas expansion factor.

Help | Cancel | OK

Fig N° 4.15. Ingreso de las condiciones de operación en la tubería (diámetro de la tubería, cédula, longitud). (Fuente: CHEMCAD)

SEPARADOR

Three Phase Flash (UVF)

ID: 2

Flash Mode:
2 Specify V/F & P, calculate T & Heat

Vapor Fraction: 1e-006
Pressure: 44.181 psia
Calc. Heat duty: -14.1785 MMBtu/h

Single phase option:
0 Program default

Help | Cancel | OK

Fig N° 4.16. Ingreso de las condiciones de operación en el separador multipropósito (presión de operación, fracción molar del vapor). (Fuente: CHEMCAD)

BOMBA

.. Pump (PUMP) ..

Specifications	Cost Estimation
Pump operating mode <input checked="" type="radio"/> On <input type="radio"/> Off	ID: 4
Mode: Specify outlet pressure	
Outlet pressure: 70 psia	
Efficiency	Performance curve calc option
Calculated results:	Fixed flowrate, calc Pout
NPSH(available) [] ft	<input type="checkbox"/> Calculate NPSHa (assumes detailed piping is specified in the flowsheet)
Calculated power [] hp	
Calculated Pout [] psia	
Head [] ft	
Vol. flow rate [] ft ³ /hr	
Help	Cancel OK

Fig N° 4.17. Ingreso de las condiciones de operación en la bomba (Presión, eficiencia). (Fuente: CHEMCAD).

Con estos valores de ingreso a cada uno de los equipos, se ejecuta la simulación del proceso en estado estable.

CAPITULO VI: RESULTADOS Y CONCLUSIONES

6.1 RESULTADOS

a) Diseño del proceso:

- Se adicionaron equipos en forma virtual para efectuar la destilación azeotrópica (5.5 Construcción de la secuencia)..
- Se ingresaron las variables de operación para lograr que la simulación convergiera (5.10 Definición de las condiciones iniciales).

b) Ejecución de la simulación:

- Una vez realizado el ingreso de todos los datos al sistema, se procede a ejecutar la simulación; seleccionamos todo el diagrama y, hacemos clic en ejecutar todo (Run All):

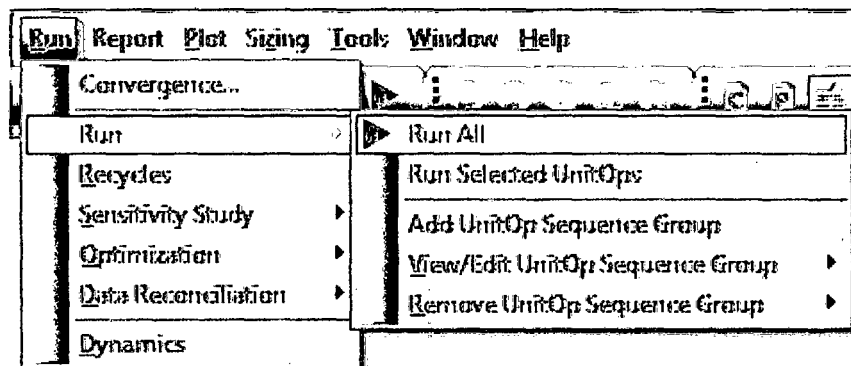


Fig N° 4.18. Selección del modo Run All (ejecutar todo), para realizar la simulación.
(Fuente: CHEMCAD).

Y obtenemos los siguientes resultados:

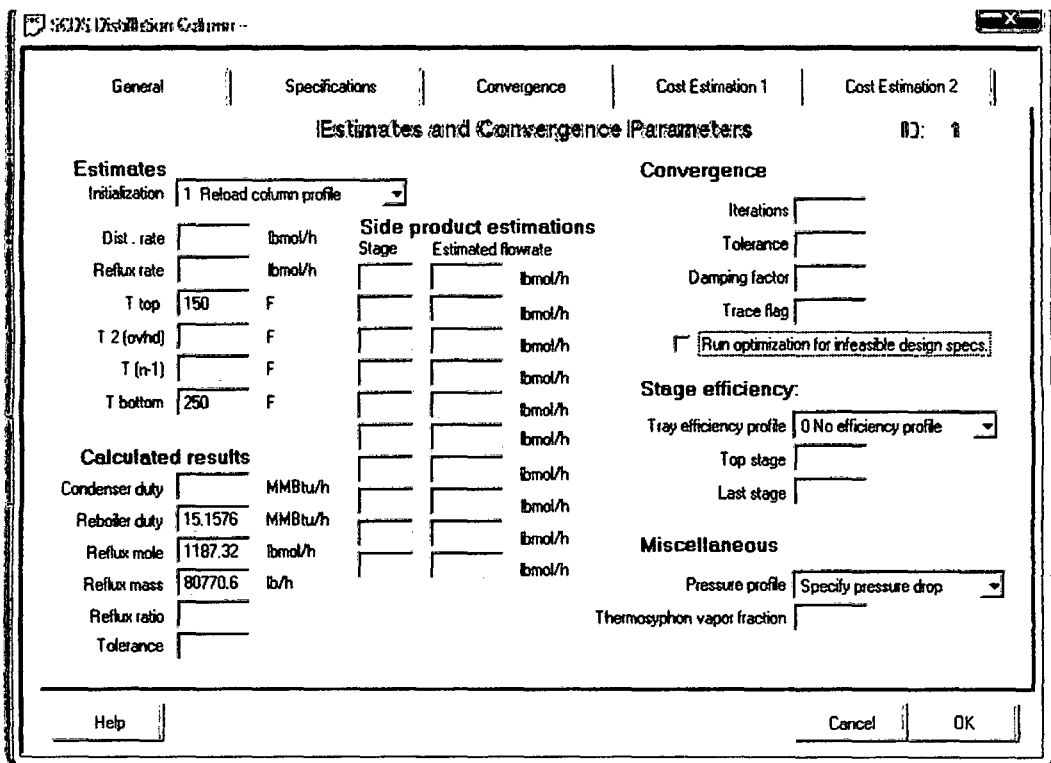


Fig N° 4.19. Cálculos realizados por el simulador en la columna SCDS. (Fuente: CHEMCAD)

Stream No.	7
Stream Name	ETANOL ANH-00
Temp F	225.5445
Press (psia)	49.99849
Vapor Fraction	0
Enthalpy (MMBtu/h)	-25.89585
Total flow	225.858
Total flow unit	lbmol/h
Comp unit	mole frac.
N-Pentane	99.99999999999999
Ethanol	0.0000000000000001
Water	7.481004e-008

Fig N° 4.20. Salida de la corriente N° 4, donde se indica la cantidad de cada uno de los componentes (pentano, etanol y agua, en lbmol/h). (Fuente: CHEMCAD)

El sistema después de ejecutar la simulación, genera la secuencia de la deshidratación de etanol, con una concentración alta y supera el azeótropo (99.999 % mol).

Flash		Cancel	OK
Stream No.	3		
Stream Name			
Temp F	160.6993		
Pres (psia)	47.55843		
Vapor Fraction	1		
Enthalpy MMBtu/h	-81.26884		
Total flow	1221.163		
Total flow unit	lbmol/h		
Comp unit	lbmol/h		
N-Pentane	1000.164		
Ethanol	164.8362		
Water	56.1605		

Fig N° 4.21. Salida de la corriente N° 3, donde se indica la cantidad de cada uno de los componentes (pentano, etanol y agua, en lbmol/h), que salen por el tope de la columna.(Fuente: CHEMCAD)

Specifications	Properties	Calculated Results	Valves	Fittings	Heat Transfer
Pressure drop	0.975693	psi	E length of fittings		ID: 3
Output press.	46.5827	psia	Total E length	50	ft
DP/100 ft, psi	1.95139		Max Gas Flow		lb/h
Flow regime			Case study #2		
DP friction	0.975693	psi	P2 drop		psi
DP elevation		psi	DP2/100 ft, psi		
DP acceleration		psi	Velocity 2		ft/sec
Reynolds # vap	7.43853e+006		Flow regime 2		
Reynolds # liq			Case study #3		
Fric factr liq			P3 drop		psi
Fric factr vap	0.0142446		DP3/100 ft, psi		
Avg density	0.518016	lb/ft3	Velocity 3		ft/sec
Velocity	124.594	ft/sec	Flow regime 3		
Min. velocity		ft/sec			
Heat loss		MMBtu/h			
Help		Cancel		OK	

Fig N° 4.22. Resultado obtenidos después de simular en la tubería utilizada (caída de presión, velocidad de flujo, número de Reynolds del vapor, etc).(Fuente: CHEMCAD)

Flash		Cancel	OK
Stream No.	5		
Stream Name	PURGE		
Temp F	153.09547		
Pres psia	44.181		
Vapor Fraction	0		
Enthalpy MMBStu/h	-6.740415		
Total flow	56.19587		
Total flow unit	lbmol/h		
Comp unit	lbmol/h		
N-Pentane	0.3404511		
Ethanol	15.27277		
Water	40.58264		

Fig N° 4.23. resultado obtenidos después de simular en el Separador Flash (corriente de fondos).(Fuente: CHEMCAD)

Flash		Cancel	OK
Stream No.	6		
Stream Name	GAS		
Temp F	153.09547		
Pres psia	44.181		
Vapor Fraction	1		
Enthalpy MMBStu/h	-8.438648e-005		
Total flow	0.0001221172		
Total flow unit	lbmol/h		
Comp unit	lbmol/h		
N-Pentane	0.0003803867		
Ethanol	0.0001408863		
Water	9.99951e-005		

Fig N° 4.24.Resultado obtenidos después de simular en la salida del Separador.(Fuente: CHEMCAD)

Edit Streams	
Flash	
Cancel	
OK	
Stream No.	9
Stream Name	RECIRCULACION
Temp F	154.1638
Pres (psia)	70
Vapor Fraction	0
Enthalpy MMHtu/h	-90.68777
Total flow	1164.936
Total flow unit	lbmol/h
Comp unit	lbmol/h
N-Pentane	999.8224
Ethanol	149.5613
Water	15.60832

Fig N° 4.25. Resultados obtenidos después de simular en la corriente de recirculación a la columna de destilación. (Fuente: CHEMCAD)

CHEMCAD 6.2.0 - (PSS) (10/1)

Stream: RECIRCULACION

Date: 08/22/2012 Time: 20:22:14

Unit type: SDD Unit name: Eq # 1

Stream #	Temp F	47.56 psia	
N-Pentane	1000.16412	1008.82239	0.96993
Ethanol	164.83623	169.97266	0.94269
Water	56.10305	0.52656	6.40648
Total lbmol/h	1221.1035	1187.3217	
Stream # 2	161.35 F	47.69 psia	
N-Pentane	1009.12042	955.43927	0.99074
Ethanol	185.23795	202.95013	0.85617
Water	49.10854	0.02265	5.74192
Total lbmol/h	1243.4669	1166.4121	
Stream # 3	162.39 F	47.83 psia	
N-Pentane	955.43732	1012.39099	1.15720
Ethanol	218.21539	468.37143	0.57128
Water	48.60464	17.94373	3.32130
Total lbmol/h	1222.2573	1498.7062	
Stream # 4	164.11 F	47.97 psia	
N-Pentane	1012.38910	1028.73645	1.16896
Ethanol	241.61670	476.22119	0.60266
Water	17.94371	5.90877	3.60721
Total lbmol/h	1271.9496	1510.6665	
Stream # 5	164.87 F	48.10 psia	

Stage # 5	164.87 F	48.10 psia	
	Vap lbmol/h	Liq lbmol/h	Y/X
N-Heptane	1028.73462	1034.42712	1.17367
Ethanol	249.46649	479.15219	0.61444
Water	5.90875	1.87874	3.71169
Total lbmol/h	1284.1099	1515.4581	
Stage # 6	165.24 F	48.24 psia	
	Vap lbmol/h	Liq lbmol/h	Y/X
N-Heptane	1034.42517	1036.23596	1.17523
Ethanol	252.39745	480.34982	0.61869
Water	1.87872	0.59040	3.74626
Total lbmol/h	1288.7013	1517.1763	
Stage # 7	165.47 F	48.37 psia	
	Vap lbmol/h	Liq lbmol/h	Y/X
N-Heptane	1036.23509	1036.76367	1.17571
CONTINUED 6.2.10			
Simulation: TRENDS OF TRAY COMPOSITIONS		Date: 08/22/2012 Time: 20:22:14	
Ethanol	253.59508	480.98218	0.62020
Water	0.59039	0.18483	3.75742
Total lbmol/h	1290.4193	1517.9307	
Stage # 8	165.66 F	48.51 psia	
	Vap lbmol/h	Liq lbmol/h	Y/X
N-Heptane	1036.76160	1036.88299	1.17583
Ethanol	254.22739	481.43765	0.62098
Water	0.18481	0.05778	3.76189
Total lbmol/h	1291.1738	1518.3783	
Stage # 9	165.85 F	48.64 psia	
	Vap lbmol/h	Liq lbmol/h	Y/X

Stage # 9	165.85 F	48.64 psia	
	Vap lbmol/h	Liq lbmol/h	Y/X
N-Heptane	1036.88062	1036.84412	1.17586
Ethanol	254.68289	481.85004	0.62148
Water	0.05777	0.01805	3.76223
Total lbmol/h	1291.6212	1518.7133	
Stage # 10	166.02 F	48.78 psia	
	Vap lbmol/h	Liq lbmol/h	Y/X
N-Heptane	1036.84192	1036.57959	1.17599
Ethanol	255.09624	482.35507	0.62177
Water	0.01804	0.00564	3.76144
Total lbmol/h	1291.9562	1518.9483	
Stage # 11	166.21 F	48.91 psia	
	Vap lbmol/h	Liq lbmol/h	Y/X
N-Heptane	1036.57751	1034.97412	1.17702
Ethanol	255.60027	483.59479	0.62114
Water	0.00562	0.00176	3.75224
Total lbmol/h	1292.1833	1518.5706	
Stage # 12	166.42 F	49.05 psia	
	Vap lbmol/h	Liq lbmol/h	Y/X
N-Heptane	1034.97192	1024.01294	1.18455
Ethanol	256.63997	490.00204	0.61432
Water	0.00174	0.00055	3.60616
Total lbmol/h	1291.6136	1514.0156	
Stage # 13	166.90 F	49.19 psia	
	Vap lbmol/h	Liq lbmol/h	Y/X
N-Heptane	1024.01062	939.00177	1.24765
Ethanol	263.24719	533.71680	0.56430
Water	0.00054	0.00039	3.21678
Total lbmol/h	1287.2583	1472.7188	
Stage # 14	171.29 F	49.32 psia	

N-Feedrate	939.00000	421.31355	2.20130
Etanol	306.96194	609.30762	0.37462
Water	0.00017	0.00014	1.21967
Total lbmol/h	1245.9637	1230.6233	
Stage # 15	206.80 F	49.46 psia	
	Vap lbmol/h	Liq lbmol/h	Y/X
N-Feedrate	421.31329	69.69939	7.02731
Etanol	582.55273	1097.34814	0.61717
Water	0.00012	0.00016	0.92348
Total lbmol/h	1003.8661	1167.0476	
Stage # 16	230.86 F	49.59 psia	
	Vap lbmol/h	Liq lbmol/h	Y/X
N-Feedrate	69.69713	8.63762	10.35026
Etanol	870.59320	1197.68865	0.93256
Water	0.00014	0.00015	1.20043
Total lbmol/h	940.2905	1206.1263	
Stage # 17	234.75 F	49.73 psia	
	Vap lbmol/h	Liq lbmol/h	Y/X
N-Feedrate	8.63535	0.90301	10.00955
Etanol	970.73383	1213.06555	0.99199
Water	0.00013	0.00013	1.25529
Total lbmol/h	979.3693	1214.0487	
Stage # 18	235.34 F	49.86 psia	
	Vap lbmol/h	Liq lbmol/h	Y/X
N-Feedrate	0.98075	0.11035	10.94030
Etanol	986.31073	1215.16260	0.99910
Water	0.00011	0.00011	1.26190
Total lbmol/h	987.2916	1215.2731	
Stage # 19	235.54 F	50.00 psia	
	Vap lbmol/h	Liq lbmol/h	Y/X
N-Feedrate	0.10000	0.00227	10.93339
Etanol	986.40704	226.75682	0.99900
Water	0.00009	0.00002	1.26267
Total lbmol/h	986.5061	226.7571	

Fig N° 4.26 Perfiles de las temperaturas y cantidad de vapor y líquido, en cada plato. (Fuente: CHEMCAD)

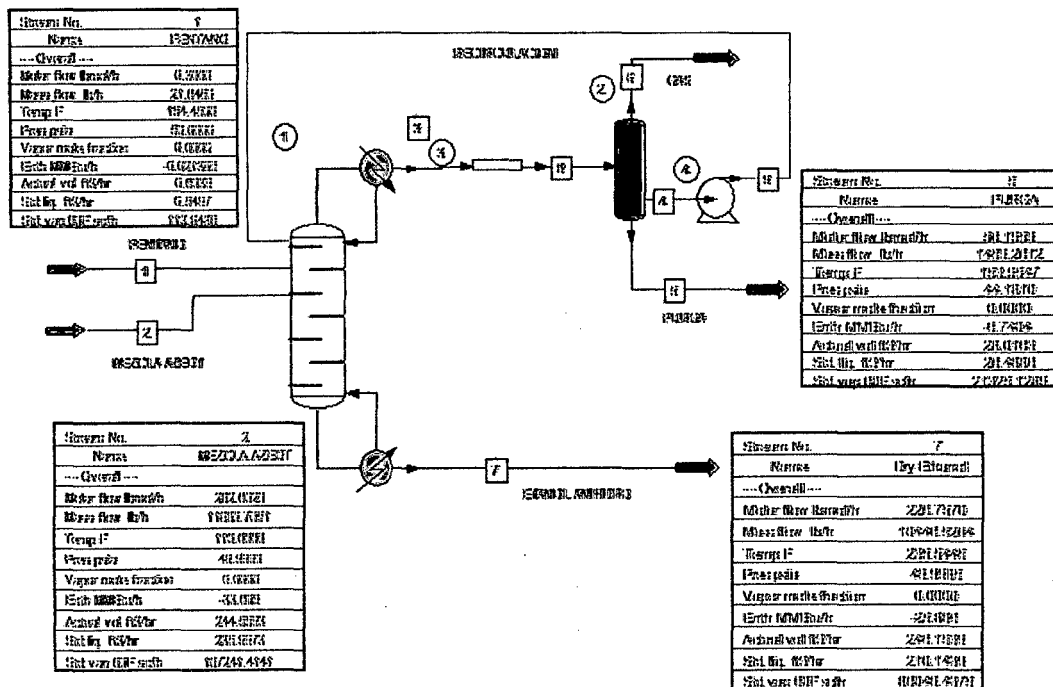


Fig N° 4.27. Diagrama de flujo completo. (Fuente: CHEMCAD)

C). Evaluación de Resultados:

- Para lograr que la simulación convergiera en una concentración alta de etanol, la ubicación óptima de los platos, tanto de alimentación de etanol azeotrópico, alimentación de n-pentano y la corriente de recirculación, es en los platos 1,2, y 3 respectivamente, de una columna de 19 platos. Este resultado está acorde con el objetivo específico, siguiendo el diagrama de procedimiento.
- Se realizó la simulación en estado estacionario con los equipos instalados en forma virtual, así como con los datos ingresados en cada uno de los equipos. Si alejamos a la alimentación (corriente de alimentación del etanol azeotrópico) del plato N° 3, por debajo del plato N°4, al ejecutar la simulación, se nota que el sistema no converge, no lográndose cumplir el balance de materia, así como con el balance de energía, la variación de la concentración del producto de la base de la columna, se encuentra por debajo del bioetanol anhidro.

D). Validación del Sistema:

- Para este sistema, la alimentación a la columna debe ser en el punto azeotrópico, porque si alimentamos con una concentración menor al sistema propuesto en forma virtual, después de ejecutar la simulación y, con los datos ingresados a cada uno de los equipos (P, T, eficiencia de la bomba, etc), se ejecuta la simulación, pero no converge.
- Con la ejecución del software de simulación, se logró establecer un modelo convergente, La simulación en estado estable obtenida, presenta una pureza de etanol máxima de 99.999% mol, alimentado por una mezcla etanol - agua al 84% mol de etanol. Lo cual indica que podemos validar el sistema de simulación de una forma aceptable a estas condiciones de operación, lográndose demostrar la Ley de la conservación de la materia y el primer principio de la termodinámica.

6.2 CONCLUSIONES

- ✓ Se realizó el diagrama de flujo simulado, para obtener bioetanol anhidro, a partir de la materia prima obtenida en la planta de alcohol-FIQ, utilizando como agente de separación, n-pentano.
- ✓ Se introdujeron variables de operación en cada equipo del diagrama de flujo simulado, para obtener bioetanol anhidro, al ejecutar el programa de simulación.
- ✓ Se evaluaron los resultados de diseño, evidenciando una secuencia de destilación azeotrópica heterogénea para producir bioetanol anhidro (99.9%).
- ✓ El sistema se logró validar, llegándose a comprobar el principio de conservación de la materia.
- ✓ El software aplicado, automáticamente recomienda el modelo matemático a utilizar (NRTL), dado que este contiene otros modelos que son más utilizados para mezclas multicomponentes. Los resultados obtenidos mediante el modelo aplicado, son válidos para mezclas binarias.

6.3 RECOMENDACIONES

- ✓ El software utilizado en este trabajo de investigación, puede ser utilizado en los cursos de Ingeniería, tales como: Operaciones y Procesos Unitarios, Mecánica de Fluidos, Termodinámica, etc.
- ✓ Se recomienda utilizar otros solventes, como benceno, glicerina, etc; de tal manera que se tenga una destilación azeotrópica no solo heterogénea, sino también homogénea; con la finalidad de obtener sus parámetros físicos y termodinámicos en cada equipo del diagrama de flujo simulado.
- ✓ En cuanto a requisitos previos, es recomendable tener una base sólida en Operaciones Unitarias y Fundamentos de Química - Física. Para el uso del simulador comercial CHEMCAD, es recomendable que el alumno tenga un buen conocimiento de un nivel mínimo de informática a nivel de usuario.
- ✓ Incorporar las nuevas tecnologías de innovación docente en la impartición de las enseñanzas de la Facultad de Ingeniería Química.
- ✓ El programa no es un paquete informático sofisticado, debido a su versatilidad y diferentes aplicaciones, es recomendable su uso permanente.

6.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

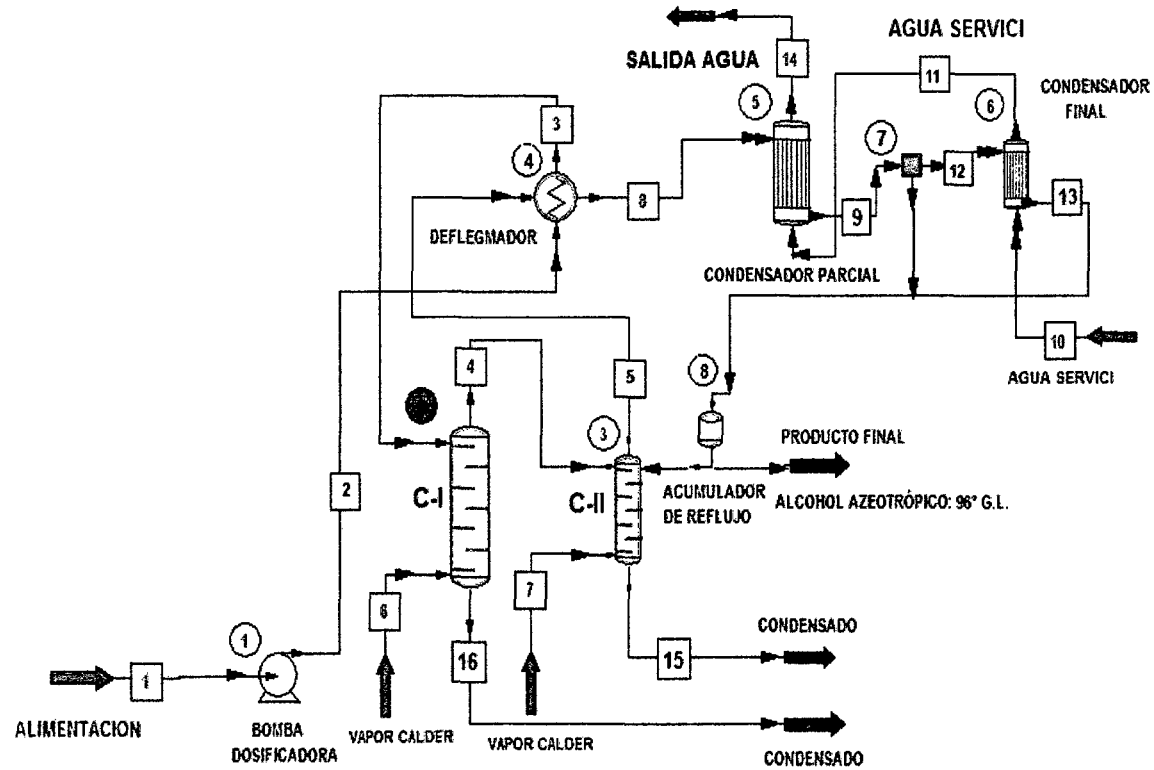
1. Holland, Ch. D. "Fundamentos de destilación de mezclas multicomponentes", Editorial Limusa, S.A. 1998.
2. Cardona C.: "Simulación de los procesos de obtención de etanol a partir de caña de azúcar y maíz", Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales, Colombia. Agosto 2004.
3. Llerena, T. y Casas D., "Modelado y simulación del Sistema de destilación de la Planta Piloto de Alcohol de la Facultad de Ingeniería Química". Tesis de Grado, FIQ-UNAP 2009.
4. Manual de Operaciones de Petroperú-Refinería Iquitos.
5. Kenneth Wark – Donald Richards. "Termodinámica". Edición VI - Editorial Mc Graw Hill – 1999.
6. Mortaheb, H. and Kosuge, H. Simulation and optimization of heterogeneous azeotropic distillation process with a rate-based model. Chemical Engineering and Processing, 43:317–326. Año 2004.
7. Beckley, V., et al, "Comparación de secuencias de deshidratación de etanol por destilación extractiva", Información tecnológica-Vol. 16, núm. 5, Pág. 35-42. Año 2005.
8. Prausnitz, J., Lichtenthaler, R., and Gomes, E. Termodinámica molecular de los equilibrios de fases. Año 2000.
9. Faires, V. M., "Termodinámica", UTEHA, S.A. de C.V. 1992.
10. Treybal, R. Mass Transfer Operations. McGraw Hill. Año 1981.
11. Chemcad User Guide, Tech Inc., Septiembre de 2006.
12. Chemstations Inc. The User Guide Chemcad 6.2. Houston, Texas 77042, U.S.A. 2009.

13. Felder, R. M. y Rousseau, R. W. "Principios Elementales de los Procesos Químicos", Addison-Wesley Iberoamericana S.A., 1986.
14. Ríos A., Luis Guillermo. "Modelos Termodinámicos para el Equilibrio Vapor – Líquido a Bajas Presiones". En: Scientia et Technica, Pereira: Universidad Tecnológica, N° 13, II - 2005.
15. Smith, J., Ness, H. V., and Abbott, M. Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química. McGraw Hill. (1996).
16. Zavaleta, N. (2003). "El Perú exportará etanol a EE.UU. y Japón en el 2005". Diario El Comercio, Sección Economía y Negocios, B-1, (Jueves, 03 de Abril), Lima, Perú.

ANEXOS

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA AMAZONIA PERUANA

PLANTA PILOTO DE ALCOHOL



FOTOS DE LA PLANTA PILOTO

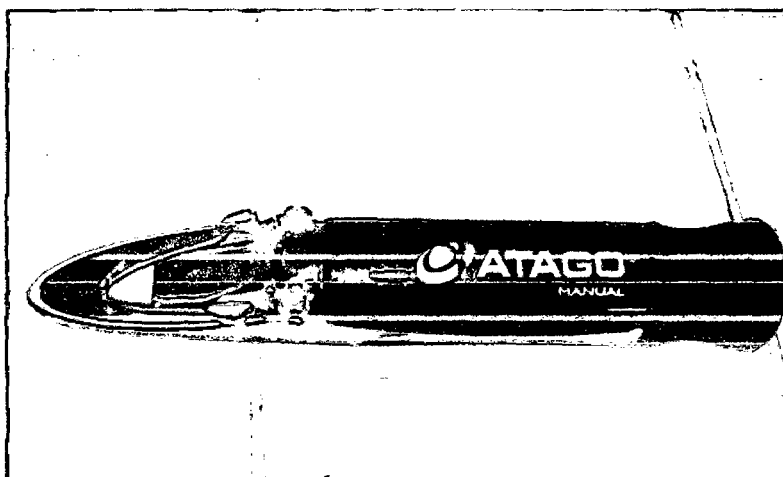


FOTO N° 01: BRIXÓMETRO (PARA MEDIR LOS GRADOS BRIX DEL JUGO DE CAÑA)

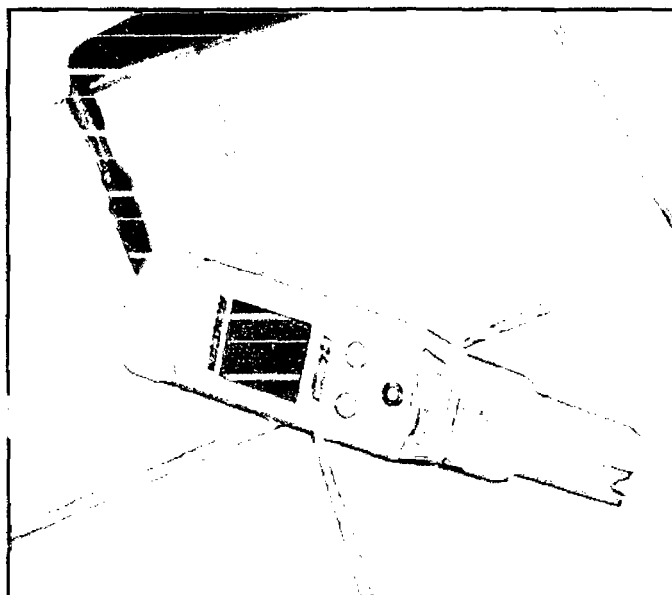


FOTO N° 02: pH-METRO

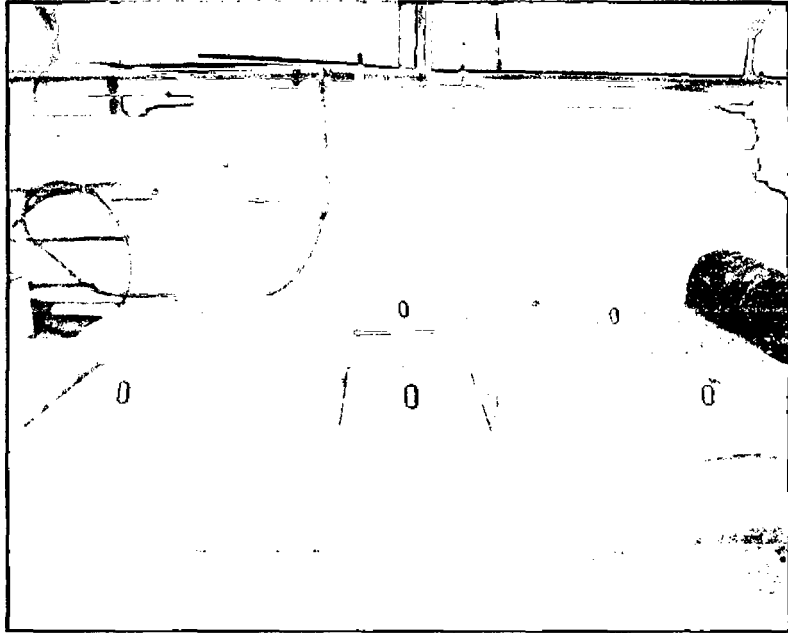


FOTO N° 03: TINAS DE FERMENTACIÓN (CAPACIDAD 2000 LITROS C/U)

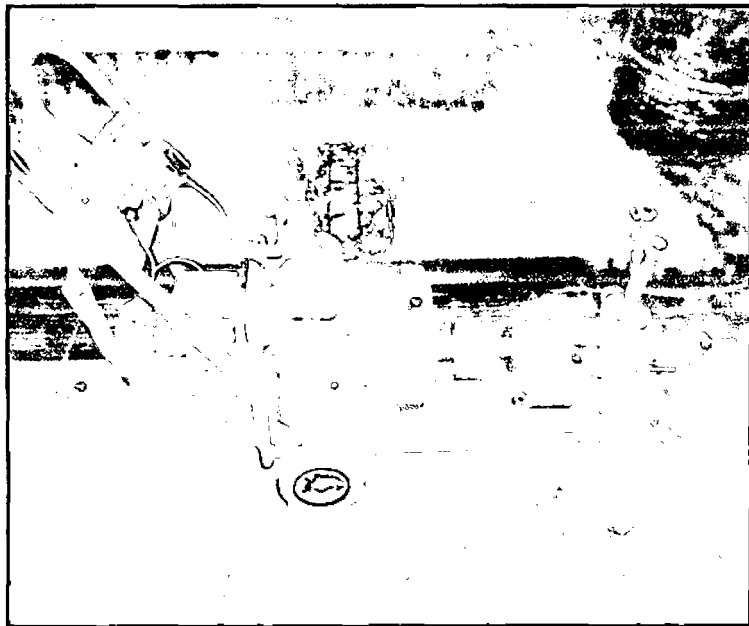


FOTO N° 04: BOMBA GRADUABLE, DOSIFICADORA DE MOSTO.



FOTO N° 05: PANEL DE CONTROL DE LA PLANTA

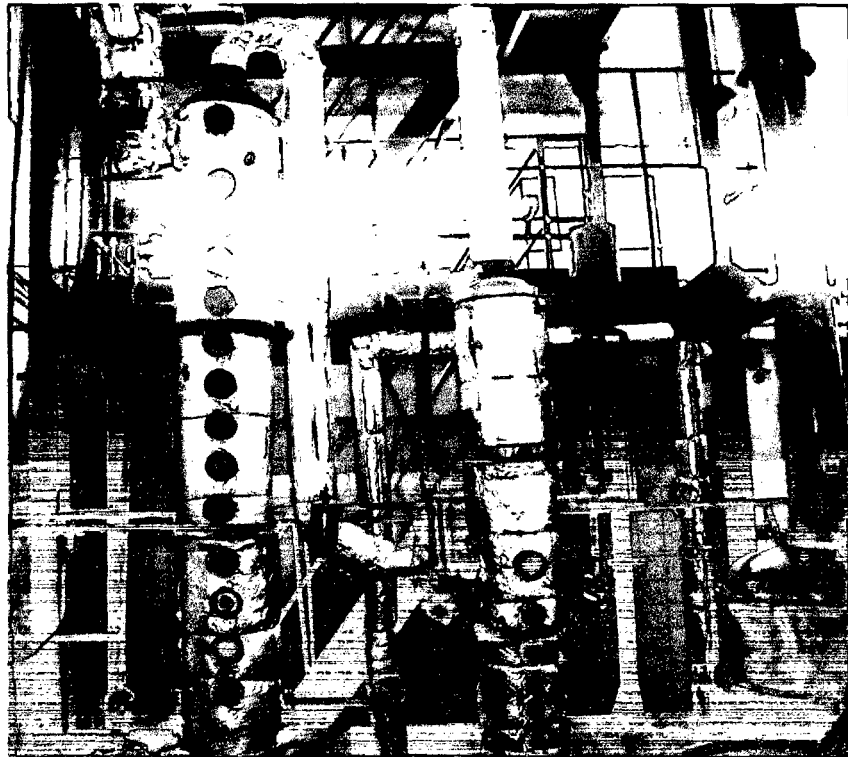


FOTO N° 06: COLUMNAS DE DESTILACION DE LA PLANTA

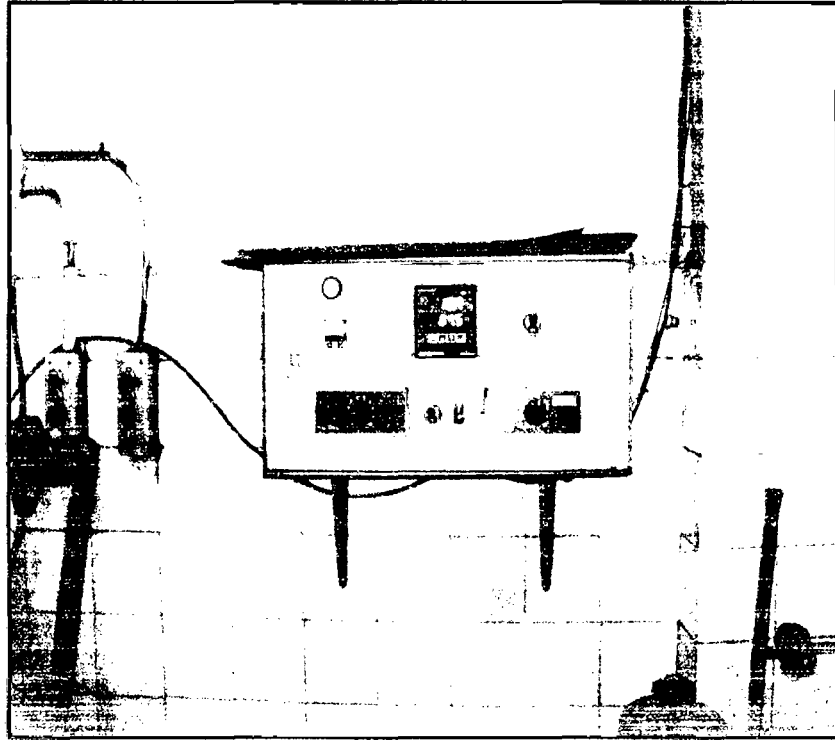


FOTO N° 07: PANEL DEL CONTROL DE TERMOCUPLAS

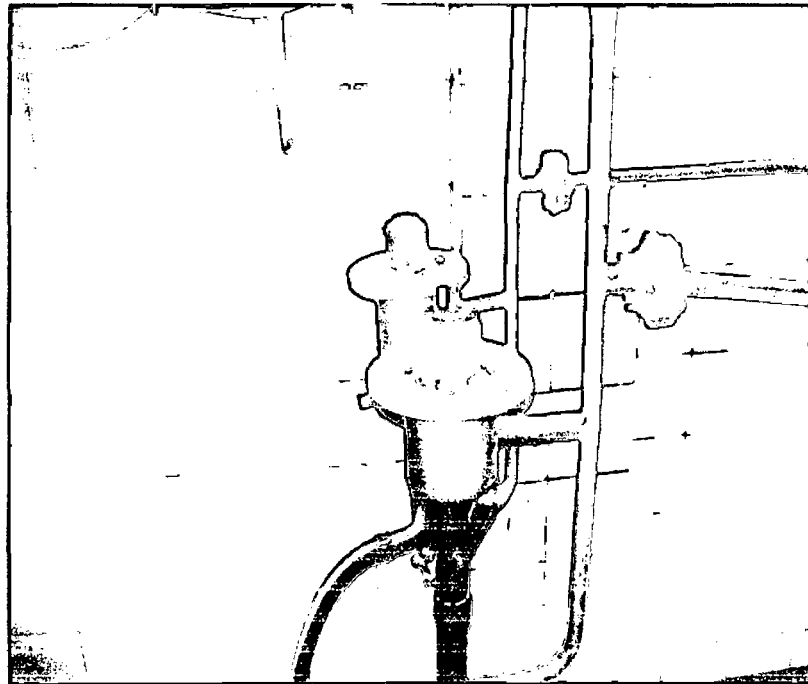


FOTO N° 08: ALCOHOLIMETRO, INDICANDO LA CONCENTRACIÓN DEL ALCOHOL (96.4° G.L.)