

# Trabajo Fin de Máster

## Máster en Ingeniería Química

Estudio de la separación por destilación de la corriente producto en un proceso de producción de n-butanol por condensación aldólica de etanol

Autor: Francisco Gámiz Castilla

Tutor: Dr. Ángel Luis Villanueva Perales

**Dpto. Ingeniería Química y Ambiental**  
**Escuela Técnica Superior de Ingeniería**  
**Universidad de Sevilla**

Sevilla, 2021





Trabajo Fin de Máster  
Máster en Ingeniería Química

# **Estudio de la separación por destilación de la corriente producto en un proceso de producción de n-butanol por condensación aldólica de etanol**

Autor:

Francisco Gámiz Castilla

Tutor:

Dr. Ángel Luis Villanueva Perales

Dpto. Ingeniería Química y Ambiental  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2021



Trabajo Fin de Máster: Estudio de la separación por destilación de la corriente producto en un proceso de producción de n-butanol por condensación aldólica de etanol

Autor: Francisco Gámiz Castilla

Tutor: Dr. Ángel Luis Villanueva Perales

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2021

El Secretario del Tribunal

*A mi familia y seres queridos.*

# Agradecimientos

---

Dedico este trabajo a mi familia, compañeros, amigos y profesores, quienes me habéis acompañado a lo largo de estos siete años en la universidad. A algunos os perdí por el camino, otros llegasteis para quedaros y otra parte estáis a mi lado desde mucho antes que todo esto empezara.

A todos, os llevaré siempre en el corazón por haber formado parte de esta etapa de mi vida, de una forma u otra.

Gracias por lo vivido.



Este trabajo persigue aplicar una metodología de diseño conceptual de trenes de destilación a una mezcla de acetaldehído, etil acetato, etanol, agua, n-butanol y n-hexanol, altamente no ideal y con seis azeótropos presentes.

Dicha mezcla se presenta en el marco de la obtención de biobutanol a través de la reacción de Guerbet, usando etanol como materia prima. Este proceso está captando cierta atención a nivel de investigación dadas las prometedoras características del n-butanol como biocombustible, superando en varios aspectos al tradicional etanol.

La motivación de este trabajo viene a raíz de la ausencia de un diseño conceptual sólido en gran parte de los artículos publicados en los últimos años que atajan este asunto, en los cuales se llevan a cabo grandes simplificaciones para reducir la complejidad de la separación, lo que genera una pérdida de fiabilidad importante en el diseño de sus respectivos trenes de destilación.

Para llevar a cabo el diseño conceptual de la separación, se genera una herramienta informática en Matlab, la cual permite computar los pasos a seguir descritos por la metodología.



# Abstract

---

This work seeks to apply a conceptual design of distillation systems methodology to a mixture containing acetaldehyde, ethyl acetate, ethanol, water, n-butanol and n-hexanol, highly non ideal and with six azeotropes present.

The mixture comes as a part of the Guerbet reaction framework, which aims to obtain biobutanol from renewable ethanol. Said process is gaining attention to some degree due to the promising properties of n-butanol as a biofuel, surpassing the traditional ethanol in many aspects.

This study is motivated by the inexistence of a solid conceptual design in most of the articles related to this theme published in the past few years. These aforementioned works usually make excessive simplifications as a means to reduce the separation complexity, consequently diminishing the reliability of their designs.

A computer tool is created in Matlab in order to achieve the conceptual design of this work. The tool makes it possible to compute all the steps outlined by the methodology.



<b>Agradecimientos</b>	<b>vii</b>
<b>Resumen</b>	<b>ix</b>
<b>Abstract</b>	<b>xi</b>
<b>Índice</b>	<b>xiii</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>xvi</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>xviii</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>21</b>
1.1. <i>Butanol. Propiedades y rutas de producción</i>	21
1.1.1 Síntesis oxo	22
1.1.2 Proceso Reppe	22
1.1.3 Fermentación de biomasa	23
1.1.4 Hidrogenación de crotonaldehído	23
1.2. <i>Separación del butanol y otros subproductos</i>	26
1.2.1 Estudio de Nezam et al.	26
1.2.2 Estudio de Kraft	28
1.2.3 Estudio de Michaels et al.	29
1.2.4 Patente de Abengoa Bioenergía Nuevas Tecnologías	34
<b>2. Objetivo y alcance</b>	<b>36</b>
<b>3. Metodología</b>	<b>37</b>
3.1 <i>Definición de la mezcla problema</i>	37
3.2 <i>Modelado del equilibrio líquido-vapor de la mezcla</i>	37
3.3 <i>Estudio de las separaciones factibles de la mezcla problema</i>	39
<b>4. Estudio de separaciones factibles de mezclas azeotrópicas</b>	<b>40</b>
4.1 <i>Representación de la estructura del mapa de curvas residuales</i>	40
4.1.1 Obtención de las matrices A y R (Algoritmo 1)	40
4.2 <i>Determinación de las regiones de destilación</i>	43
4.2.1 Cálculo regiones de destilación (Algoritmo 2)	43
4.3 <i>Factibilidad de los cortes</i>	44
4.3.1 Algoritmo 3 (secuencia directa)	46
4.3.2 Algoritmo 3 (secuencia inversa)	47
<b>5. Herramienta</b>	<b>50</b>
5.1 <i>Datos físicos</i>	50
5.2 <i>Antoine</i>	50
5.3 <i>UNIQUAC</i>	51
5.4 <i>Equilibrio Líquido-Vapor</i>	51
5.5 <i>Integración adelante</i>	51
5.6 <i>Integración atrás</i>	51
<b>6. Aplicación del método y resultados</b>	<b>52</b>
6.1 <i>Cálculo de las matrices A y R de la mezcla problema (Algoritmo 1)</i>	52
6.2 <i>Determinación de regiones de destilación de la mezcla inicial (Algoritmo 2)</i>	58

6.2.1	Región 1-10	59
6.2.2	Región 1-12	60
6.2.3	Fronteras de composición	61
6.2.4	Frontera de destilación	61
6.3	<i>Viabilidad de cortes de la mezcla inicial (Algoritmo 3)</i>	62
6.3.1	Secuencia directa	63
6.3.2	Secuencia inversa	65
6.3.3	Secuencia directa	66
6.3.4	Secuencia final	82
<b>7.</b>	<b>Conclusión</b>	<b>83</b>
<b>8.</b>	<b>Referencias</b>	<b>84</b>
<b>9.</b>	<b>Anexos</b>	<b>85</b>
9.1	<i>Datos físicos</i>	85
9.2	<i>Antoine</i>	86
9.3	<i>UNIQUAC</i>	86
9.4	<i>Equilibrio Líquido-Vapor</i>	87
9.5	<i>Integración adelante</i>	89
9.6	<i>Integración atrás</i>	89
9.7	<i>Algoritmo 1</i>	90
9.8	<i>Algoritmo 2</i>	91
9.9	<i>Caminos entre nodos</i>	92
9.10	<i>Algoritmo 3</i>	94
9.11	<i>Datos físicos (sin acetaldehído)</i>	96
9.12	<i>Equilibrio Líquido-Vapor (sin acetaldehído)</i>	96
9.13	<i>Integración adelante (sin acetaldehído)</i>	97
9.14	<i>Integración atrás (sin acetaldehído)</i>	98
9.15	<i>Algoritmo 3 (sin acetaldehído)</i>	98



# Índice de Tablas

---

Tabla 1. Principales aplicaciones del n-butanol.	21
Tabla 2. Azeótropos formados entre los principales productos y subproductos de la reacción de Guerbet.	25
Tabla 3. Composición molar y temperaturas de ebullición de la mezcla.	37
Tabla 4. Parámetros de interacción binarios (parte 1).	38
Tabla 5. Parámetros de interacción binarios (parte 2).	38
Tabla 6. Puntos singulares de la mezcla metil acetato-metanol-etil acetato-etanol.	42
Tabla 7. Puntos singulares.	52
Tabla 8. Clasificación de compuestos por colores.	54
Tabla 9. Parámetros $a_{i,j}$ .	57
Tabla 10. Matriz de adyacencia “A”.	57
Tabla 11. Matriz de caminos “R”.	58
Tabla 12. Puntos de silla de la región 1-10.	59
Tabla 13. Puntos de silla de la región 1-12.	60
Tabla 14. Fronteras de composición.	61
Tabla 15. Frontera de destilación.	61
Tabla 16. Composición del destilado – Corte que extrae el acetaldehído puro.	66
Tabla 17. Composición de colas – Corte que extrae el acetaldehído puro.	66
Tabla 18. Composición del destilado – Corte que extrae el etil acetato como azeótropo triple.	68
Tabla 19. Composición de colas – Corte que extrae el etil acetato como azeótropo triple	68
Tabla 20. Composición del destilado – Corte que extrae el etanol como azeótropo con el agua.	72
Tabla 21. Composición de colas – Corte que extrae el etanol como azeótropo con el agua.	73
Tabla 22. Composición del destilado – Corte que extrae el agua como azeótropo con el butanol.	78
Tabla 23. Composición de colas – Corte que extrae el agua como azeótropo con el butanol.	78
Tabla 24. Composición del destilado – Corte que extrae el hexanol puro.	81
Tabla 25. Composición de colas – Corte que extrae el hexanol puro.	81



# Índice de Figuras

---

Figura 1. Estructura del n-butanol.	21
Figura 2. Síntesis oxo de butanol.	22
Figura 3. Proceso Reppe.	23
Figura 4. Condensación aldólica del acetaldehído.	23
Figura 5. Reacción de Guerbet.	24
Figura 6. Sistema propuesto por Nezam et al.	26
Figura 7. Balance de las columnas TC1 y TC3 para la mezcla etanol/agua/butanol.	27
Figura 8. PFD del tren de separación propuesto por Kraft.	28
Figura 9. Balance de materia de la columna D-102 sobre el diagrama ternario butanol/etanol/agua.	29
Figura 10. Parte 1 - PFD desarrollado por Michaels et al. Composición en tanto por uno molar.	30
Figura 11. Parte 2 - PFD desarrollado por Michaels et al.	30
Figura 12. Balance de la columna HAD.	31
Figura 13. Balance de la columna E1 (40 kPa).	32
Figura 14. Balance de la columna R1 (30 kPa).	32
Figura 15. Balance de la columna E2 (40 kPa).	33
Figura 16. PFD de la patente.	34
Figura 17. Matriz de adyacencia de la mezcla metil acetato-metanol-etil acetato-etanol.	42
Figura 18. Matriz de caminos de la mezcla metil acetato-metanol-etil acetato-etanol.	42
Figura 19. Diagrama cuaternario de la mezcla metil acetato-metanol-etil acetato-etanol.	44
Figura 20. Diagrama ternario etil acetato/etanol/butanol.	45
Figura 21. Análisis de la factibilidad de dos cortes.	45
Figura 22. Autovectores asociados al acetaldehído puro.	53
Figura 23. Autovalores asociados al acetaldehído puro.	53
Figura 24. Compuestos ordenados por colores de menor a mayor temperatura de ebullición.	54
Figura 25. Grafo de caminos de la región 1-10.	59
Figura 26. Grafo de caminos de la región 1-12.	60
Figura 27. Integración hacia delante desde la alimentación.	62
Figura 28. Integración hacia atrás desde la alimentación.	62
Figura 29. Posibles destilados en el diagrama etil acetato-etanol-agua tras extraer el acetaldehído.	64
Figura 30. Integración hacia delante del destilado – Corte que extrae butanol tras extraer el hexanol.	65
Figura 31. Integración hacia delante de las colas – Corte que extrae el acetaldehído puro.	67

Figura 32. Integración hacia atrás de las colas – Corte que extrae el acetaldehído puro.	67
Figura 33. Grafo de caminos tras extraer el acetaldehído.	68
Figura 34. Integración hacia delante de la alimentación tras extraer el acetaldehído.	69
Figura 35. Integración hacia atrás de la alimentación tras extraer el acetaldehído.	69
Figura 36. Integración hacia delante de las colas – Corte que extrae el etil acetato como azeótropo.	70
Figura 37. Integración hacia atrás de las colas – Corte que extrae el etil acetato como azeótropo ternario.	70
Figura 38. Grafo de caminos tras extraer el etil acetato.	71
Figura 39. Integración hacia delante de la alimentación tras extraer el etil acetato.	72
Figura 40. Integración hacia atrás de la alimentación tras extraer el etil acetato.	72
Figura 41. Integración hacia delante de las colas – Corte que extrae el etanol como azeótropo.	73
Figura 42. Integración hacia atrás de las colas – Corte que extrae el etanol como azeótropo con el agua.	73
Figura 43. Diagrama ternario agua-butanol-hexanol.	74
Figura 44. Grafo de caminos tras extraer el etanol.	75
Figura 45. Integración hacia delante de la alimentación tras extraer el etanol.	76
Figura 46. Integración hacia atrás de la alimentación tras extraer el etanol.	76
Figura 47. Integración hacia delante de las colas – Corte que extrae el agua como azeótropo.	77
Figura 48. Integración hacia atrás de las colas – Corte que extrae el agua como azeótropo con el butanol.	77
Figura 49. Representación del corte que extrae el agua como azeótropo con el butanol.	78
Figura 50. Representación del corte que extrae el hexanol puro.	79
Figura 51. Integración hacia delante del destilado – Corte que extrae el hexanol puro.	80
Figura 52. Integración hacia atrás del destilado – Corte que extrae el hexanol puro.	80





Además de las aplicaciones descritas anteriormente, el biobutanol se presenta como una alternativa interesante frente al tradicional bioetanol como sustituto parcial de los combustibles convencionales para la automoción debido, principalmente, a las siguientes razones [1]:

- **Mayor densidad energética** – No solo es más alta que la del etanol, sino que también se posiciona como una de las más altas frente a otros biocombustibles.
- **Menor presión de vapor** – Implica menores pérdidas por evaporación.
- **Mejor transporte** – Mientras que el etanol es miscible en agua, el butanol es inmisible. Esto permite transportar menores cantidades de agua y, por lo tanto, reducir los costes asociados. Asimismo, el butanol es menos corrosivo, lo que facilita aún más su transporte y también su almacenamiento.

Además de los aspectos mencionados anteriormente, Da Silva y Gonçalves [2] realizan una comparación exhaustiva entre el etanol y el butanol como aditivos en motores diésel y de gasolina.

Concluyen que el butanol presenta unas propiedades muy buenas como aditivo en ambos motores, superando al etanol e incluso siendo viable su aplicación sin necesidad de ningún tipo de modificación a los motores. Concretamente, la adición de butanol proporciona mejores resultados en el rendimiento frente a las mezclas de combustible convencional con etanol y reduce las emisiones cuando se compara con los combustibles convencionales puros.

En cuanto a la producción de butanol, a nivel industrial se desarrollan multitud de procesos. A continuación, se hace una recopilación no exhaustiva de los mismos y se explican sus principales características [3].

### 1.1.1 Síntesis oxo

La oxosíntesis es el proceso convencional de producción de n-butanol actualmente. El propileno se hidroformila en presencia de monóxido de carbono, hidrógeno y un catalizador de rodio, cobalto o rutenio. De esta manera, se forman n- e isobutiraldehído, los cuales son adicionalmente hidrogenados para producir n-butanol e isobutanol.

Hasta principio de los 70, la operación se llevaba a cabo a presiones de 200-300 bar y temperaturas de 100-180 °C, consiguiendo selectividades en torno a un 75% hacia n-butanol. El desarrollo de esta tecnología ha llevado a alcanzar ratios muy superiores, de hasta el 95%, a presiones moderadas (10-50 bar) haciendo uso de catalizadores de Rh modificados.

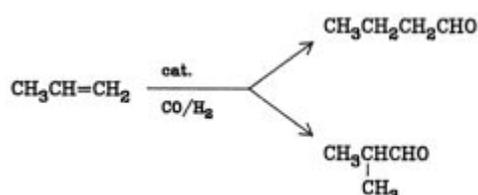


Figura 2. Síntesis oxo de butanol [3].

### 1.1.2 Proceso Reppe

Desarrollado por Reppe en 1942, en este proceso el propileno, monóxido de carbono y agua reaccionan a presión en presencia de un catalizador de sales de amonio ternarias de hidruros carbonilos con hierro.

Este método se diferencia de la síntesis oxo en que a bajas temperaturas (en torno a 100 °C) y baja presión (5-20 bar), los alcoholes se forman directamente a partir de la olefina, obteniéndose n-butanol en una proporción de 86:14 frente a su isómero iso.

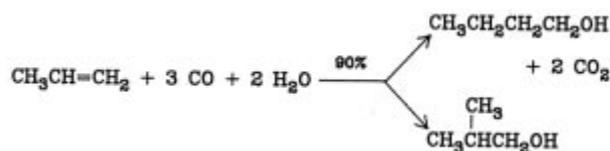


Figura 3. Proceso Reppe [3].

Pese a que la ratio de obtención de n-butanol y las condiciones de operación son más favorables en este método frente a la oxo síntesis tradicional, el proceso Reppe no ha tenido tanto éxito comercial debido al elevado coste de su tecnología.

### 1.1.3 Fermentación de biomasa

La producción de n-butanol a través de la fermentación fue un proceso industrial exitoso a principios del siglo XX. Se hace uso de la fermentación ABE (segunda en importancia tras la fermentación del etanol), donde normalmente se usa maíz como sustrato y se obtienen alrededor de 25-33 kg de n-butanol por cada 100 kg de sustrato.

Sin embargo, el desplazamiento de la industria hacia procesos petroquímicos debido a los bajos precios del crudo y altos costes del sustrato, provocó que esta técnica quedara en desuso (prácticamente obsoleta desde la década de los 80).

En los últimos años, el incremento en la producción de combustibles y productos químicos a partir de biomasa ha provocado el resurgimiento del interés comercial en esta técnica, especialmente enfocada a la producción de butanol, aunque aún es necesario un mayor desarrollo de este método para que vuelva a ser industrialmente viable.

### 1.1.4 Hidrogenación de crotonaldehído

Hasta los años 50, esta era la vía principal de producción de n-butanol, pero el desarrollo de la oxo síntesis provocó la pérdida de popularidad de la técnica hasta desaparecer por completo.

El proceso se divide en tres fases: en primer lugar, el acetaldehído (materia prima del proceso) se aldoliza a acetaldol a presión y temperatura ambiente en presencia de catalizadores ácido-base. Con conversiones alrededor del 60%, la selectividad a acetaldol es del 95%, aproximadamente. A continuación, el acetaldol se deshidrata con ácido acético o fosfórico y se obtiene crotonaldehído, el cual se recupera por destilación como destilado. Finalmente, el crotonaldehído es hidrogenado en presencia de catalizadores de cobre para producir n-butanol. En torno a 1000 kg de n-butanol pueden ser obtenidos a partir de 1350 kg de acetaldehído.

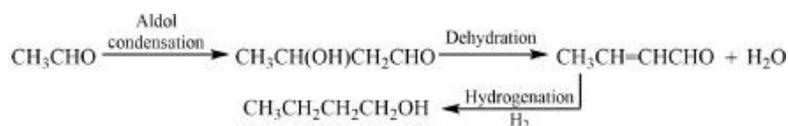


Figura 4. Condensación aldólica del acetaldehído [3].

En cuanto al origen de las materias primas asociadas a las anteriores rutas de síntesis del butanol, por un lado, en la síntesis oxo y el proceso Reppe se hace uso del propileno, que es un producto del refinado de petróleo (lo cual provoca que el precio del butanol producido mediante esta vía sea extremadamente sensible al precio del crudo) y, por otro lado, el acetaldehído, para la ruta de condensación aldólica, se produce a partir de la oxidación del etileno, siendo esta materia prima una vez más un producto de refinería.

Como queda evidenciado, las principales vías de producción de butanol tienen un fuerte carácter petroquímico y dependiente de fuentes fósiles. La vía que hace uso de la fermentación ABE, por su parte, no puede competir contra estas tecnologías en su estado actual.

Sin embargo, ante este escenario se abre una nueva alternativa, la cual combina una materia prima de origen no fósil y tecnología asociada a una de los métodos que se han estudiado anteriormente. Esta se trata de la reacción de Guerbet, a través de la cual se deshidrata etanol, obteniendo acetaldehído y, aplicando la hidrogenación de crotonaldehído, finalmente se obtiene butanol [4].

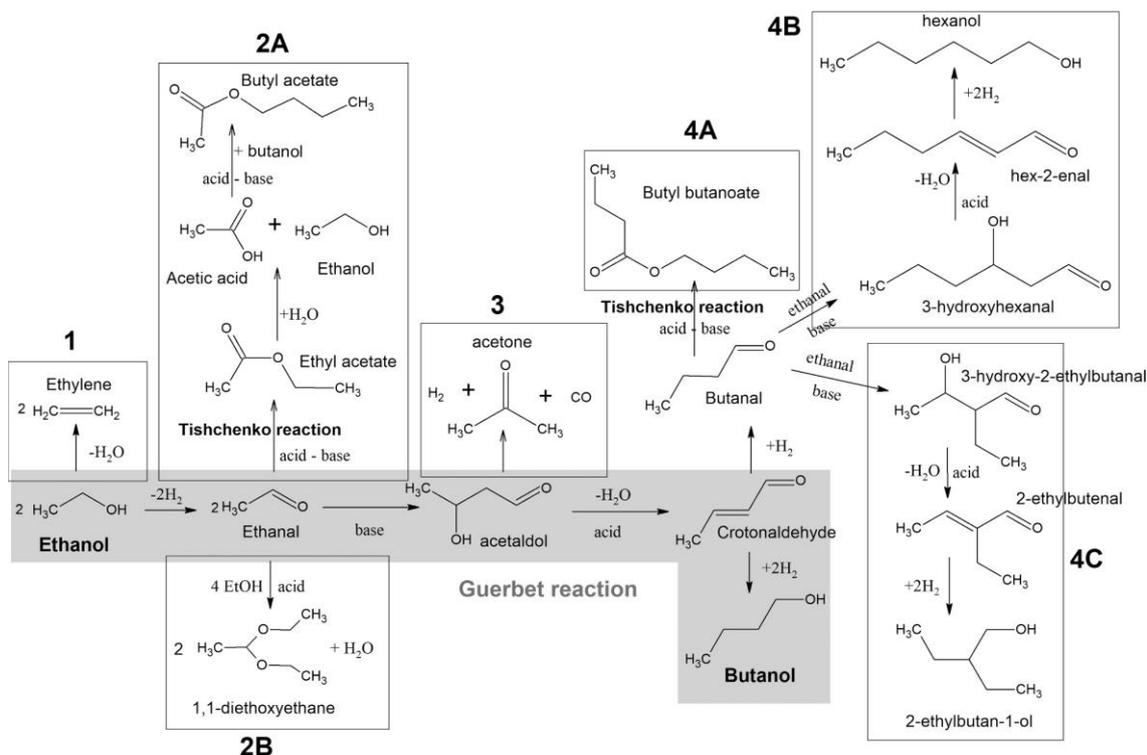


Figura 5. Reacción de Guerbet [4]. Se resaltan en gris las reacciones principales.

La materia prima de esta vía, el etanol, es el bioproducto más generado a nivel mundial y sus métodos de producción a partir de biomasa se continúan desarrollando día a día. Usar bioetanol como materia prima para producir acetaldehído y, a partir de ahí, hacer uso de una de las vías más explotadas a lo largo de la historia para producir biobutanol, puede llegar a ser un método muy interesante para obtener un biocombustible con mejores características que el etanol, de forma económicamente viable.

Por los motivos descritos anteriormente, este trabajo se centra en este proceso de obtención de biobutanol.

Sin embargo, tal y como se puede observar en la Figura 5, existen multitud de reacciones secundarias que pueden llegar a generar una gran cantidad de subproductos que dificultan enormemente su posterior separación. Entre estas reacciones, se encuentra la deshidratación del etanol en etileno, la formación de 1,1-dietoxietano (acetal) y etil acetato a partir de etanal, la formación de acetona a partir de acetaldol y la generación de alcoholes de cadenas más largas, como hexanol, a partir de aldehídos intermedios.

Es por esto, que uno de los mayores retos a los que se enfrenta esta prometedora vía de producción de biobutanol es la separación asociada a los múltiples subproductos que se generan a lo largo del proceso. Además de la dificultad intrínseca que induce la presencia de este gran número de compuestos, estos forman numerosos azeótropos. La Tabla 2 recoge los azeótropos que forman los principales productos y subproductos de estas reacciones (los datos de concentración y temperatura son orientativos y se han obtenido a partir del simulador de procesos Aspen Plus V10, haciendo uso del modelo UNIQUAC).

	Temperatura (°C)	Acetaldehído	1-Butanal	Etil acetato	Etanol	Agua	Acetal	1-Butanol	Hexanal	Hexanol
1	68.87	0	0.682	0	0	0.318	0	0	0	0
2	70.63	0	0	0.554	0.169	0.278	0	0	0	0
3	70.65	0	0.046	0.524	0.132	0.297	0	0	0	0
4	70.97	0	0	0.613	0	0.387	0	0	0	0
5	71.31	0	0.781	0	0.219	0	0	0	0	0
6	71.81	0	0	0.553	0.447	0	0	0	0	0
7	72.53	0	0.333	0.316	0.35	0	0	0	0	0
8	78.03	0	0	0	0.915	0	0.085	0	0	0
9	78.16	0	0	0	0.9	0.1	0	0	0	0
10	78.77	0	0	0	0	0.636	0	0	0.364	0
11	82.05	0	0	0	0.307	0.534	0	0	0.159	0
12	91.6	0	0	0	0	0.762	0	0.238	0	0
13	95.06	0	0	0	0	0.887	0	0	0	0.113
14	97.91	0	0	0	0	0.838	0.162	0	0	0

Tabla 2. Azeótropos formados entre los principales productos y subproductos de la reacción de Guerbet. Composición molar en tanto por uno. Las filas en rojo marcan los azeótropos no recogidos en DETHERM.

Para analizar el estado del arte de la separación de los compuestos mencionados anteriormente, la siguiente sección recopila varios artículos y una patente, realizados durante los últimos años, en los que se estudia este proceso y se afronta de diversas formas el problema asociado a la separación.

## 1.2. Separación del butanol y otros subproductos

Esta sección analiza y critica el estado del arte de la separación de los productos de la reacción de Guerbet.

Como preámbulo, comentar que a continuación se podrá observar cómo los autores de los tres artículos que se tratan llevan a cabo simplificaciones similares que reducen en gran medida la fiabilidad de sus estudios: omisión de compuestos presentes en la mezcla a la hora de diseñar cortes en columnas de destilación y ausencia de aplicación de herramientas conceptuales que permitan determinar, de forma fiable, la factibilidad de los cortes. El origen de estas simplificaciones parece estar relacionado con la aplicación únicamente de métodos gráficos, limitado a mezclas de bajo número de compuestos (3 ó 4), para estudiar la separación de mezclas con mayor número de compuestos, lo que obliga a reducir artificialmente el número de compuestos realmente presente en la mezcla.

### 1.2.1 Estudio de Nezam et al.

En primer lugar, se procede a discutir el sistema descrito por Nezam et al. [5].

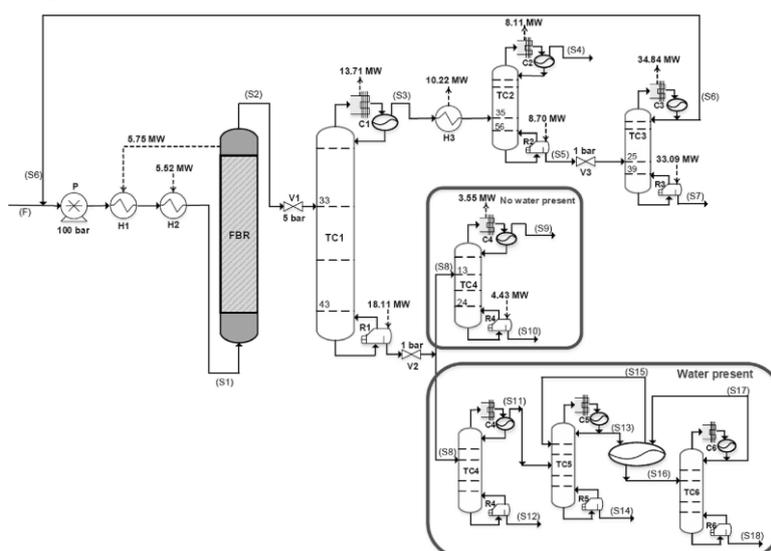


Figura 6. Sistema propuesto por Nezam et al. [5].

En la planta propuesta, el bioetanol tiene una conversión global del 100%, siendo mezclado desde el principio con la corriente de reciclo y reaccionando en un único reactor de lecho fijo, tipo carcasa y tubo. El vapor generado en la carcasa se usa para precalentar parcialmente el bioetanol ya mezclado. Como efluente del reactor, se tienen los siguientes compuestos: H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, dietiléter, etil acetato, etanol, agua, butanol y alcoholes C<sub>6</sub>+ no concretados. Asimismo, se plantean dos escenarios distintos a partir de la válvula V2: la superior, en la que no existe agua en las colas de TC1 y la inferior, más compleja, donde sí se tiene en cuenta la presencia de agua.

En ambos escenarios, los destilados de TC1 contienen agua como compuesto más pesado, por lo que el butanol y los alcoholes C<sub>6</sub>+ son los únicos compuestos que se extraen íntegramente por colas. Continuando con los destilados, son refrigerados e introducidos en TC2, donde etanol y agua son extraídos íntegramente por fondos, mientras que los destilados son usados como combustible. Dichos fondos son finalmente separados en TC3, donde se extrae el azeótropo etanol-agua como destilado y agua por colas.

En cuanto a los fondos de TC1, en caso de no haber agua presente, se separan el butanol y los alcoholes pesados en TC4 obteniéndolos como destilado y colas, respectivamente. Por otro lado, si el agua se encuentra presente en los fondos de TC1, la columna TC4 obtiene agua y butanol como destilado, manteniéndose los fondos con la misma composición. A continuación, se realiza una destilación azeotrópica en la que se obtiene los compuestos puros, agua y butanol, por fondos de sendas columnas, dado que el azeótropo es de mínimo punto de ebullición. Que se pueda separar toda el agua presente en el efluente del reactor por cabeza de TC1, dependerá de la cantidad de agua presente. Hay un límite de contenido en agua por encima del cual no es posible arrastrarla toda con el etanol por cabeza y también aparece en colas.

En la reacción de Guerbet, aparece una gran cantidad de compuestos (los autores mencionan la existencia de un número incluso mayor). Por este motivo, cabría esperar un análisis en profundidad de la separación llevada a cabo en la columna TC1. Sin embargo, los autores simplifican enormemente el problema considerando que el H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, dietiléter y etil acetato son extraídos como destilados en TC1 y TC2 sin entrar en mayor detalle (a pesar de los numerosos azeótropos que forma el etil acetato) y únicamente consideran en la discusión de la destilación, representada gráficamente en la Figura 7, etanol, agua y butanol. Los alcoholes C<sub>6+</sub> también se pasan por alto y se asume que salen por colas en TC1 y TC4 sin mayores consideraciones.

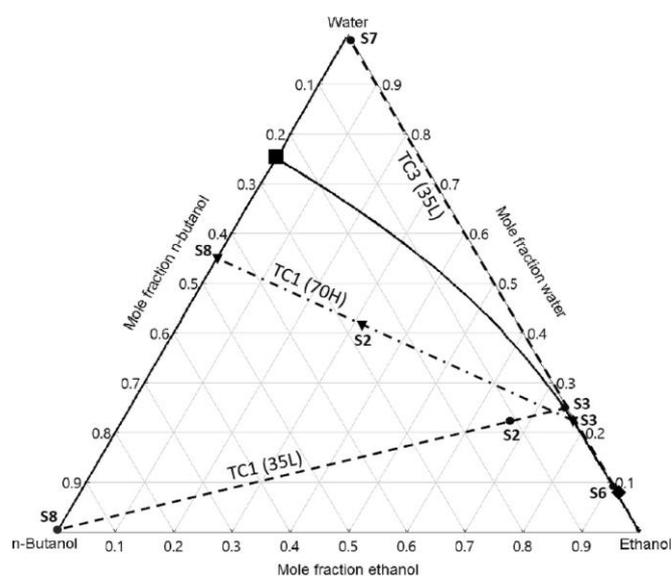


Figura 7. Balance de las columnas (líneas discontinuas; la curva continua es la frontera de destilación) TC1 y TC3 en el diagrama ternario para la mezcla etanol/agua/butanol. Se representan dos balances para la columna TC1 dependiendo de la composición de la alimentación (S2) [5].

Las numerosas simplificaciones realizadas durante el estudio de Nezam et al. se alejan enormemente del caso real, en el que sería necesario considerar un mayor número de compuestos haciendo uso de herramientas más complejas que diagramas ternarios para definir la separación por destilación.

Un diagrama ternario tiene dos dimensiones y permite discernir el espacio de composición formado por tres compuestos. El número máximo de compuestos cuyo espacio de composición puede ser representado visualmente es cuatro (diagrama cuaternario en tres dimensiones). Mientras que los diagramas son herramientas tremendamente útiles a la hora de diseñar distintos cortes gracias a que son muy visuales y permiten distinguir claramente las regiones de destilación y sus fronteras, no es riguroso aplicarlos a mezclas con más de cuatro componentes, obligando a excluir compuestos minoritarios del análisis.

Además, al omitir compuestos del problema, no solo se anulan las posibles interacciones aportadas por esos compuestos, sino también las de sus azeótropos, entendiéndose como interacciones las distintas fronteras de destilación y, por consiguiente, regiones adicionales que pudieran surgir, alterando o imposibilitando cortes aparentemente factibles (generalmente, no se pueden cruzar las fronteras de destilación con métodos de destilación convencionales, o lo que es lo mismo, pasar de una región de destilación a otra).

Como ejemplo relativo al artículo, al eliminar el etil acetato de la discusión, desaparecen tres azeótropos (azeótropos 2, 4 y 6 de la Tabla 2). Todo esto con el añadido de que los alcoholes C6+ no se definen (el hexanol, por ejemplo, forma un azeótropo con el agua).

Como resumen, Nezam et al. hacen un estudio interesante sobre la producción de butanol a partir de bioetanol haciendo uso de la reacción de Guerbet, pero realizan excesivas simplificaciones a la hora de diseñar el tren de separación.

## 1.2.2 Estudio de Kraft

En el estudio llevado a cabo por Kraft [6], se estudia únicamente el tren de separación, considerando en la corriente efluente del reactor los siguientes compuestos: acetaldehído, etanol, butanal, butanol, hexanal, hexanol, octanal, octanol y agua.

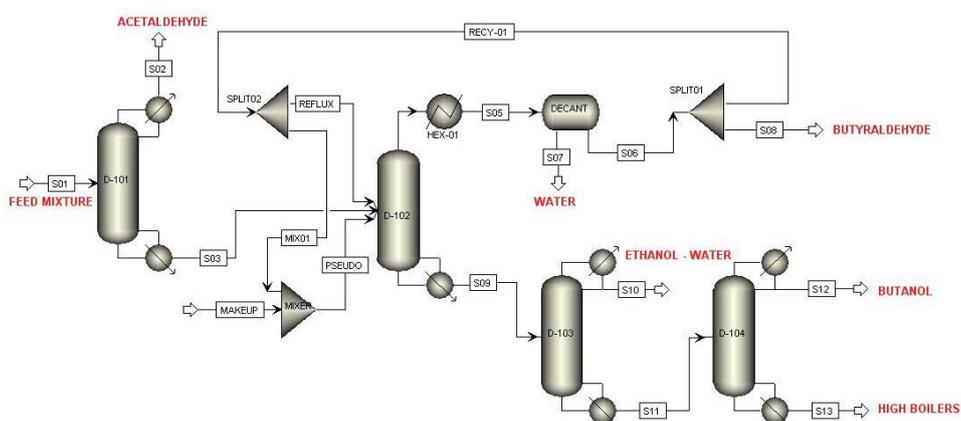


Figura 8. PFD del tren de separación propuesto por Kraft [6].

Tal y como se observa en la Figura 8, en la primera columna se extrae el acetaldehído como destilado. Pese a que el autor no entra en detalles a la hora de diseñar dicha columna y se limita a mostrar los resultados obtenidos a partir de la simulación en Aspen Plus, es bastante factible que el acetaldehído pueda obtenerse como primer destilado prácticamente puro al ser el compuesto más ligero con diferencia y no formar ningún azeótropo.

Sin embargo, es en el análisis de la segunda columna (D-102) donde se empiezan a llevar a cabo importantes simplificaciones injustificadamente. El autor reconoce la presencia de todos los azeótropos mencionados anteriormente, excepto por el agua – hexanol, pero el problema principal no es pasar por alto un azeótropo sino, al igual que en el artículo anterior, reducir enormemente el número de compuestos que se consideran a la hora de realizar el diseño del tren de separación, teniendo en cuenta solo los más abundantes.

Se pasa de una mezcla con ocho componentes a una de tan solo tres (véase la Figura 9).

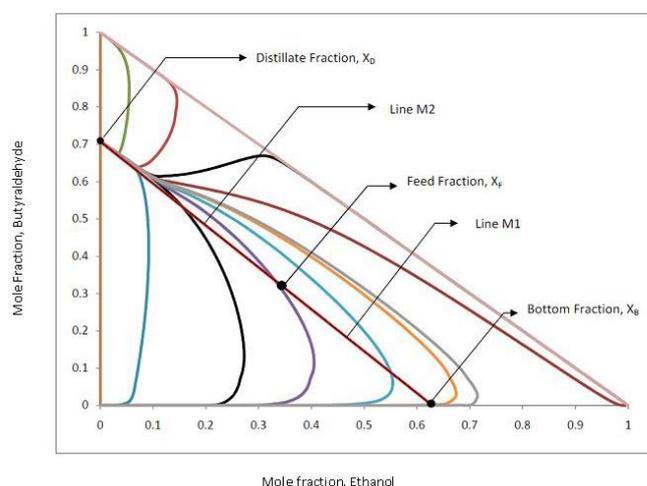


Figura 9. Balance de materia (recta marrón) de la columna D-102 sobre el diagrama ternario butanal/etanol/agua [6].

Tal y como se muestra, el autor asume una mezcla equimolar de butanal, etanol y agua desvinculando el análisis completamente de la realidad al omitir el resto de compuestos.

Por otro lado, se muestran algunas curvas residuales que permiten intuir que existen las siguientes tres regiones de destilación: el azeótropo butanal-agua siempre es el nodo inestable y los tres nodos estables de sendas regiones son los compuestos puros (comprobación llevada a cabo con Aspen Plus usando UNIQUAC como método termodinámico, al igual que el autor). Al no aparecer representadas las fronteras de destilación, existe la duda de si la recta del balance de materia llega a cortarla en algún punto, sobre todo en la zona de rectificación cercana al destilado, donde convergen todas las curvas.

Con las dos columnas restantes se llevan a cabo simplificaciones similares y, además, no se muestran más diagramas. De todos modos, carece de sentido generar diagramas ternarios para mezclas de ocho componentes con siete azeótropos en los que se reduce a tres compuestos con tres azeótropos, pasando de un problema con quince puntos singulares (conjunto de compuestos puros y azeótropos) a seis, menos de la mitad.

La conclusión que se alcanza tras analizar este artículo es similar a la del anterior: es inasumible diseñar un tren de separación para nueve compuestos distintos, que además forman una gran cantidad de azeótropos, considerando solo tres y obviando que el resto irá por cabeza o colas. Para mayor gravedad, este artículo se centra en la separación exclusivamente, por lo que cabría esperar un diseño mucho más detallado. Por el contrario, se omite el uso de herramientas conceptuales previas a la simulación y se realizan las importantes simplificaciones comentadas anteriormente.

### 1.2.3 Estudio de Michaels et al.

Por último, Michaels et al. [7] también se centran únicamente en el tren de separación del efluente del reactor, considerando los siguientes componentes:  $H_2$ , acetaldehído, etil acetato, etanol, agua, butanol y 1,1-dietoxietano (acetal). Es de destacar la excesiva concentración de etil acetato considerado en los productos de reacción, en mayor proporción que el propio butanol, lo que condiciona excesivamente el diseño del tren, como se explicará más adelante, debido al azeótropo ternario etil acetato/etanol/agua.

El sistema de separación consta de dos partes claramente diferenciadas. En la primera (Figura 10), se comienza depurando la corriente de hidrógeno tras una triple refrigeración en serie y un flasheo adicional de la corriente líquida, desde 70 hasta 2 bar, quedando prácticamente exenta de dicho incondensable.

A continuación, se extrae el acetaldehído casi puro (destilado de la columna AA) mientras que las colas son alimentadas a la columna Splitter. Las colas de esta columna continúan destilándose hasta separar todos los compuestos pesados (agua, butanol y acetil) tras dos columnas más, mientras que el destilado se convierte en la alimentación de la segunda sección (Figura 11), donde se separan los ligeros (etil acetato y etanol) y el agua restante.

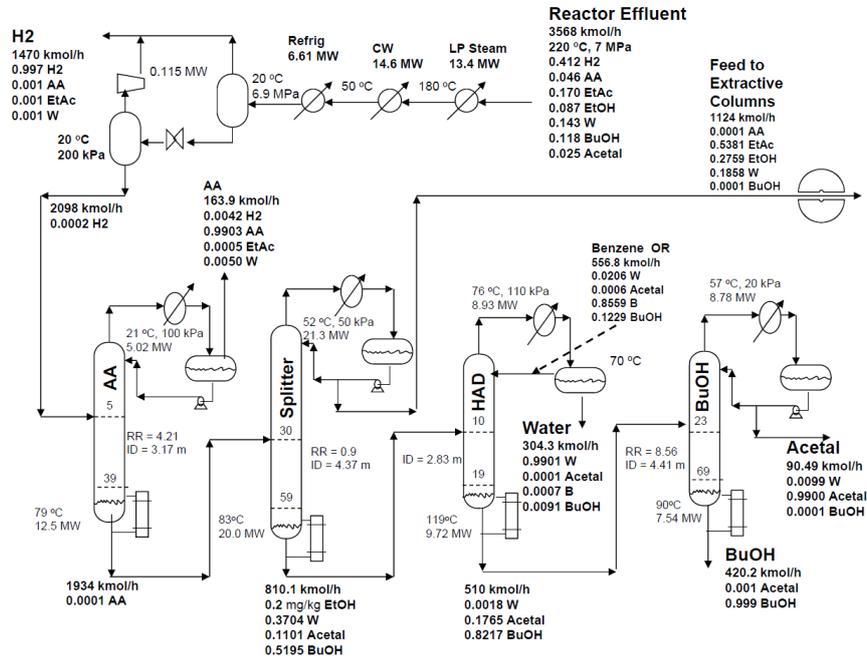


Figura 10. Parte 1 - PFD desarrollado por Michaels et al. Composición en tanto por uno molar [7].

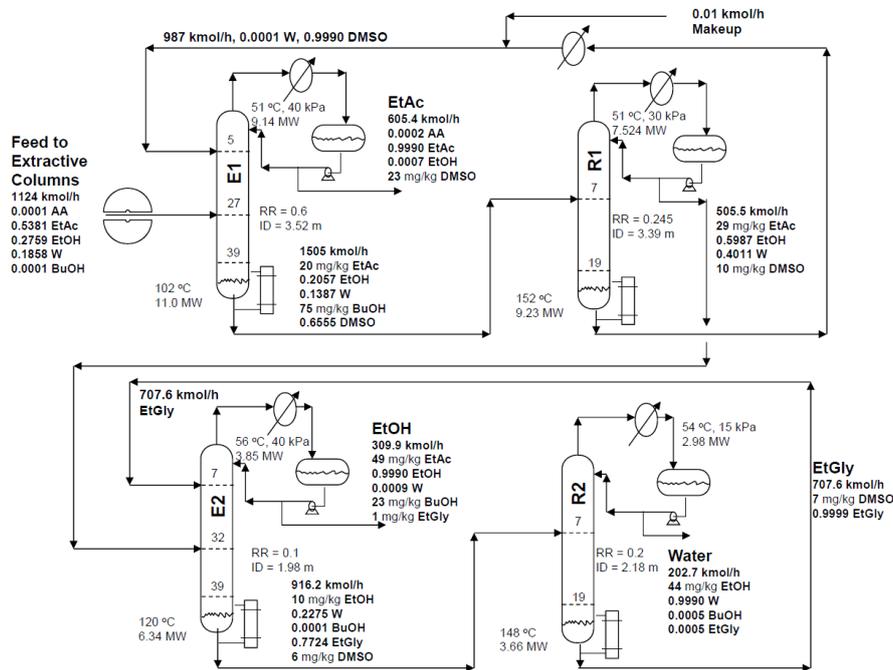


Figura 11. Parte 2 - PFD desarrollado por Michaels et al. [7].

Analizando detalladamente la primera sección, se encuentra que, al igual que en el artículo anterior, se separa en primer lugar el acetaldehído. Como se comentó en su momento, es un corte factible al ser el compuesto más ligero y no formar azeótropos.

A continuación, el resto de compuestos es introducido en la columna Splitter, donde el objetivo es obtener un destilado exento de butanol y acetal. Tal y como se puede ver representado en la figura, se logra dicho objetivo, pero en ningún momento se explica cómo se ha llegado a esta solución, sino que se muestran directamente los resultados obtenidos a través de la simulación en Aspen Plus sin estudiar las regiones de destilación, sus fronteras y la ubicación en el espacio de composición de alimentación, destilado y colas.

En la siguiente columna, llamada HAD, se hace uso de benceno como agente separador (permanece en recirculación continuamente, excepto por pequeñas pérdidas en el destilado) para obtener por cabeza agua pura gracias a una separación por decantación; benceno, butanol y acetal forman una fase orgánica que reposa sobre la fase acuosa, formada por agua de gran pureza, la cual es extraída por el fondo del decantador. Las colas, por su parte, están exentas de agua prácticamente.

Este balance de materia sí es representado en un diagrama, una vez más, asumiendo serias simplificaciones que afectan seriamente a la fiabilidad del corte (Figura 12).

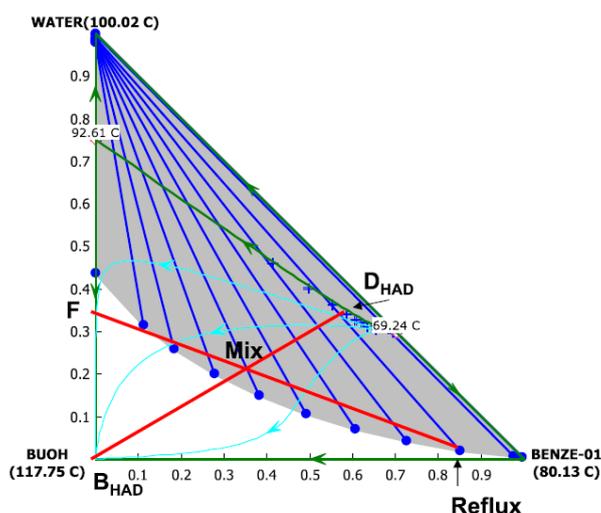


Figura 12. Balance de la columna HAD [7].

En primer lugar, se excluye al acetal del análisis pese a tener una presencia significativa (11% molar) y formar un azeótropo con el agua, asumiendo una alimentación "F" con un 35% de agua y el resto butanol. Esta corriente se mezcla con la de reflujo, la cual contiene benceno, dando lugar a "Mix", de modo que esta es la concentración real de alimentación que se considera para el balance. Dado que el objetivo es obtener por colas butanol y acetal sin agua, se traza una recta desde el punto "Mix" hasta el butanol puro, el cual según el autor representa conjuntamente al acetal y al butanol para este propósito. La recta continúa hasta llegar al punto  $D_{HAD}$ , el cual representa la concentración del destilado a la entrada del condensador, antes de separarse en dos fases inmiscibles.

Para finalizar con esta primera sección, comentar que en la última columna se separan butanol y acetal a presión reducida para favorecer la volatilidad relativa. Es una separación sencilla y no azeotrópica, por lo que carece de interés ir más allá en su análisis.

El objetivo de la segunda sección es separar el etil acetato, el etanol y el agua que se obtiene como destilado de la columna Splitter. Para ello, se diseñan cuatro columnas en las que se hace uso de dos solventes distintos.

En primer lugar, la corriente procedente de la primera sección se introduce en la columna E1. Asimismo, se inyecta dimetilsulfóxido (DMSO) en la cabeza de la columna. La alimentación “F” se mezcla con el DMSO puro para dar el punto “Mix”, el cual es el que se considera la concentración real de alimentación a la columna, de forma análoga a la columna HAD de la sección anterior. Finalmente, se obtiene etil acetato puro como destilado y el resto de compuestos salen por colas y se dirigen hasta la columna R1, donde el DMSO es recuperado para ser reintroducido en E1 (Figura 13).

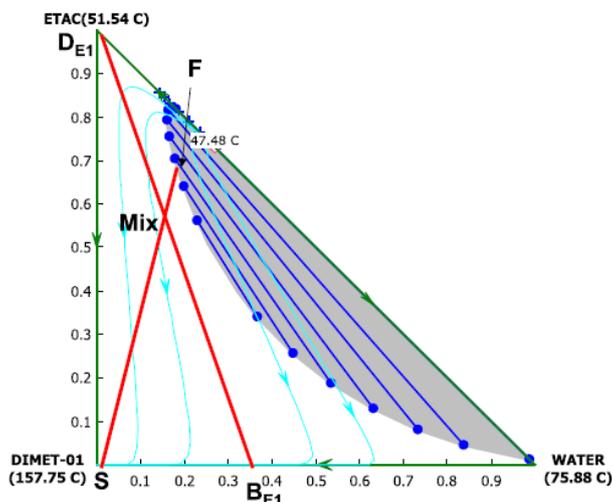


Figura 13. Balance de la columna E1 (40 kPa) [7].

Al igual que con la columna HAD, se omite un compuesto considerando que se representa junto a otro. En esta ocasión, es el etanol (28% molar) el que no aparece y está, supuestamente, representado conjuntamente con el etil acetato. Además, para mayor gravedad, se omiten los tres azeótropos que forma el etanol, uno de ellos triple, alterando completamente el espacio de composición.

Por otro lado, el punto “F”, el cual se supone representa la alimentación a la columna antes de mezclarse con el DMSO, está mal representado. Este debería estar en la frontera de composición que une el etil acetato y el agua. Asimismo, es contradictorio que el etanol y el etil acetato estén, de algún modo, representados de forma superpuesta y que la composición de colas, la cual contiene DMSO, agua y etanol, se sitúe sobre la frontera de composición DMSO-agua.

A continuación, en la columna R1 se obtiene la mezcla binaria agua-etanol como destilado y DMSO por colas (Figura 14).

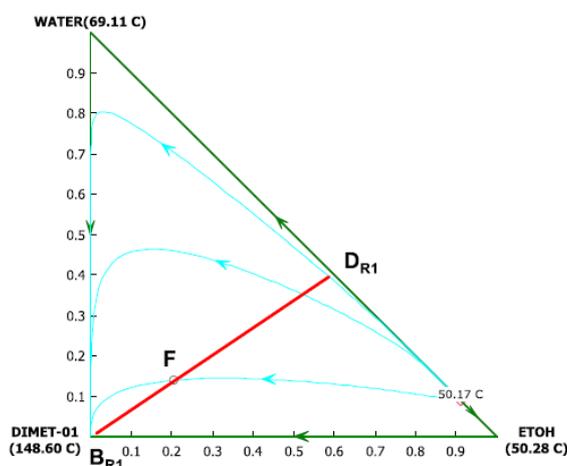


Figura 14. Balance de la columna R1 (30 kPa) [7].

En esta ocasión, la representación es correcta y no se llevan a cabo simplificaciones que comprometan la fiabilidad del corte.

Seguidamente, la mezcla etanol-agua es llevada hasta la columna E2, donde se lleva a cabo conjuntamente con R2 una operación similar a la del par anterior. En esta ocasión, se usa etilenglicol como solvente y, al igual que el DSMO, se obtiene siempre por colas al ser el compuesto más pesado.

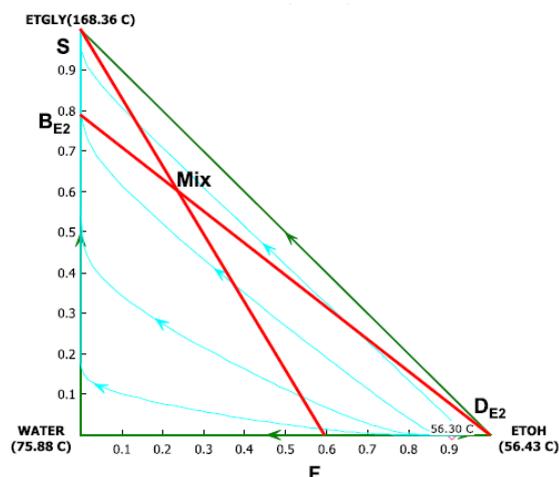


Figura 15. Balance de la columna E2 (40 kPa) [7].

Como se puede comprobar a partir de la Figura 15, el balance se representa correctamente y permite obtener etanol puro como destilado, mientras que el etilenglicol y el agua salen por fondos.

Finalmente, estos dos compuestos son separados en la columna R2 sin mayores dificultades, ya que ambos tienen una volatilidad relativa elevada y no existen azeótropos que dificulten la operación.

Este artículo es el más detallado de los tres que se analizan en este apartado y, aun así, es notorio el exceso de simplificaciones que se llevan a cabo cuando el número de compuestos presentes en la mezcla es superior a tres, lo cual no hace más que empeorar la fiabilidad del diseño, dado que, a mayor número de compuestos, mayor es la complejidad a la hora de separar la mezcla, además de la formación de numerosos azeótropos (muy comunes en los compuestos asociados a la reacción de Guerbet). Este problema parece estar relacionado con la dificultad o, para mezclas con más de cuatro componentes, imposibilidad de representar gráficamente los cortes de mezclas multicomponente.

Lamentablemente, los estudios asociados al desarrollo de esta prometedora vía de producción de biobutanol parecen estar limitados en el diseño conceptual de los trenes de separación por los motivos descritos anteriormente, lo que hace prioritario la búsqueda y/o creación de una herramienta que permita realizar, al menos, un diseño conceptual sólido del tren de separación.

Lo ideal sería, en primer lugar, diseñar conceptualmente a partir de una mezcla con una composición dada y un modelo termodinámico fiable, un tren de destilación con una base “matemática” robusta, es decir, que permita asegurar la factibilidad física de los cortes. Posteriormente, el tren podría pasar a ser simulado y desarrollado hasta el grado que se desee.

## 1.2.4 Patente de Abengoa Bioenergía Nuevas Tecnologías

Adicionalmente a los artículos anteriores, se analiza una patente de este ámbito desarrollada por Abengoa en 2015, titulada “Process for the preparation of n-butanol from ethanol and acetaldehyde” [8], con el objetivo de tener una referencia más cercana sobre el estado del arte de este método de obtención de biobutanol a nivel industrial.

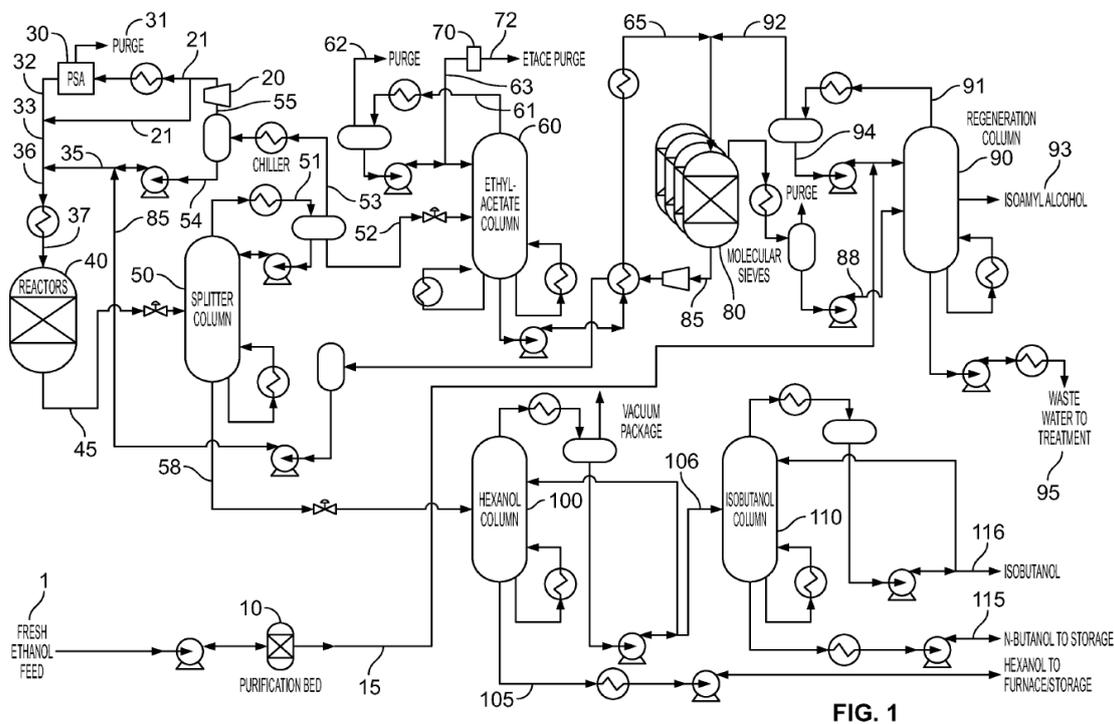


Figura 16. PFD de la patente [8].

Abengoa propone una planta en la que la alimentación, etanol con pequeñas cantidades de alcohol isoamílico de origen renovable, es introducida en un lecho de purificación antes de ingresar propiamente en el sistema. Para facilitar la explicación, se continúa con el reactor en vez de seguir la ruta de la alimentación, la cual se retoma más adelante.

La alimentación al reactor (corriente 36) es precalentada e introducida en el equipo (corriente 37). Dicha corriente está compuesta por hidrógeno, acetaldehído y etanol.

Tras reaccionar, la corriente de salida del reactor 45 está compuesta por hidrógeno, monóxido de carbono, acetaldehído, etil acetato, etanol, agua, n-butanol, i-butanol, hexanol y octanol. Esta se separa en la columna 50 en tres corrientes: la corriente 52, destilados líquidos, contiene trazas de hidrógeno disuelto, acetaldehído, etanol y agua, la corriente 53, destilados gaseosos/vapor, está compuesta por los incondensables y acetaldehído, y la corriente 58, colas de la columna, compuesta por n-butanol, i-butanol, hexanol y octanol.

La corriente 53 es enfriada y flasheada obteniéndose una corriente saturada de acetaldehído líquido que es mezclada en primer lugar con la corriente 85 (descrita más adelante), la cual contiene etanol prácticamente puro y, a continuación, con la corriente 33 (hidrógeno depurado tras una PSA), dando lugar a la corriente 36 (alimentación al reactor).

Los fondos de la columna 50, corriente 58, son llevados hasta la columna 100, donde se extraen el hexanol y el octanol. El destilado es separado posteriormente en la columna 110 en sus dos componentes principales: i-butanol (con trazas de n-butanol) y n-butanol puro.

La corriente 52 es separada en la columna 60. Como destilado gaseoso/vapor (corriente 62) se obtiene hidrógeno, acetaldehído y etil acetato, mientras que en estado líquido (corriente 63) se obtiene una mezcla de acetaldehído, etil acetato y etanol (parte de esta corriente se purga para sacar el etil acetato del sistema). Por fondos se extrae la corriente 65, compuesta principalmente por etanol y agua.

La corriente 65 se mezcla con la 92 (detallada más adelante) y se introduce en un sistema de tamices moleculares (equipo 80), obteniendo un producto rico en etanol con muy poco contenido en agua (corriente 85) y un rechazo rico en agua con poco contenido de etanol (corriente 88).

La corriente 88 es llevada hasta la columna 90. La función de este equipo es depurar la alimentación fresca (corriente 15) de alcohol isoamílico y recuperar el poco etanol que sale como rechazo de los tamices moleculares. De este modo, se obtiene la corriente 92 como destilado líquido, la cual contiene etanol y agua, la corriente 93 de alcohol isoamílico puro y la corriente 95 de agua para tratamiento. Adicionalmente, la corriente de reflujo 94 es mezclada antes de volver a la columna con la corriente de alimentación a la planta 15.

En la patente propuesta por Abengoa en ningún momento se destaca la formación de azeótropos (Tabla 2) ni parece que estos alteren en ninguna medida el diseño de la invención. En otras versiones de la patente, no mencionadas en este trabajo, se hace referencia al azeótropo butanol-agua únicamente y se implementa una destilación extractiva para separarlos. Para ello, es necesario seleccionar un solvente que no forme azeótropos de mínimo punto de ebullición con el ningún compuesto y cuyo punto de ebullición se sitúe 10, 20 ó 30 °C por encima del compuesto de mayor temperatura de ebullición presente en la mezcla a separar. En varias versiones de la patente hacen uso de glicerina o etilenglicol.

## 2. OBJETIVO Y ALCANCE

Ante la problemática descrita en el apartado anterior, este trabajo persigue estudiar la separación de una mezcla producto procedente de la condensación aldólica de etanol con el objetivo de producir n-butanol. Los datos, a partir de los cuales se define la composición de la mezcla a separar en el presente trabajo, están basados en los resultados obtenidos en ensayos catalíticos realizados en el laboratorio de síntesis catalítica del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental (DIQA) de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Sevilla, en el marco del proyecto Bio-AndaluS [9].

El catalizador usado en los ensayos catalíticos fue el patentado en 2015 por Abengoa Bioenergía Nuevas Tecnologías (ABNT) en “Process for the preparation of n-butanol from ethanol and acetaldehyde” [8], ya comentada en el apartado Patente. Lógicamente la corriente para la que se propone un tren de separación en dicha patente es muy similar en composición a la mezcla problema que se considera en este trabajo, por lo que resultará interesante comparar el tren de separación propuesto por ABNT y el que se obtiene como resultado en este estudio.

El objetivo es aplicar a la mezcla problema metodologías de diseño conceptual de separación por destilación de mezclas multicomponente basado en curvas residuales, apoyándose en el método descrito por Doherty y Malone en su libro “Conceptual Design of Distillation Systems” [10]. Este método se implementa en Matlab, desarrollándose una herramienta informática genérica aplicable al estudio de la separación por destilación de cualquier mezcla, a partir de una herramienta previa ya existente [13]. La herramienta modela la fase líquida con el método UNIQUAC y la fase vapor mediante la ley de los gases ideales, aunque es susceptible de modificarse para usar cualquier método de coeficientes de actividad para la fase líquida y ecuación de estado para la fase vapor.

El TFM se limita al diseño conceptual del tren de separación, sin entrar en el diseño específico de las columnas de destilación ni análisis técnico-económicos.

# 3. METODOLOGÍA

La metodología a seguir consta de los siguientes pasos:

## 3.1 Definición de la mezcla problema

En la Tabla 3 se muestra la composición de la mezcla problema en base a los resultados obtenidos en los ensayos catalíticos realizados en el proyecto Bio-Andalus.

Compuesto	Punto de ebullición (°C)	Composición molar (%)
Acetaldehído	21.13	2.64
Etil acetato	77.35	0.18
Etanol	78.45	58.91
Agua	100.16	21.46
n-Butanol	117.89	14.2
n-Hexanol	156.93	2.62

Tabla 3. Composición molar y temperaturas de ebullición de la mezcla.

El objetivo principal es recuperar todo el n-butanol con una alta pureza, así como el etanol, que sería recirculado al reactor, y que puede contener algo de impureza en acetaldehído, pues este es un intermedio de reacción al n-butanol.

## 3.2 Modelado del equilibrio líquido-vapor de la mezcla

Es necesario modelar el Equilibrio Líquido-Vapor (ELV) de la mezcla a través de un método termodinámico, ya que dicho método es el que define cómo interactúan los componentes de la misma. Para ello, se recurre al estudio realizado por Florido en su Trabajo de Fin de Grado titulado “Modelado del equilibrio de fase multicomponente en un proceso catalítico de obtención de n-butanol a partir de etanol” [11]. En este documento, se analiza cuál es el método termodinámico más adecuado y se calculan los parámetros de interacción binarios para una mezcla con los mismos compuestos que la mezcla problema y uno adicional, el isobutanol.

Florido concluye que el método más adecuado es UNIQUAC, dado su reducido número de parámetros ajustables (es decir, una menor dependencia de datos experimentales) y la precisión que proporciona a la hora de calcular las interacciones entre compuestos en mezclas polares, no electrolíticas y a baja presión (menor a 10 bar). La Tabla 4 y la Tabla 5 recogen los parámetros binarios calculados para el método seleccionado y sus siglas equivalen a los siguientes compuestos: ACET corresponde a acetaldehído, ETHY a etil acetato, ETH a etanol, WAT a agua, BUT a n-butanol, HEX a n-hexanol e ISO a i-butanol. De dichas tablas para este trabajo se toman todos los parámetros binarios excepto los asociados a los pares con el i-butanol, dado que se excluye de la mezcla problema al estar en concentraciones muy bajas en el efluente del reactor.

Componente i	WAT	WAT	WAT	WAT	WAT	WAT	ETH	ETH	ETH	ETH	BUT	ACET
Componente j	ETH	ACET	BUT	HEX	ETHY	ISO	BUT	HEX	ETHY	ISO	ACET	ETHY
Fuente	USER	USER	USER	USER	USER	USER	USER	USER	USER	USER	USER	USER
<b>AIJ</b>	-9,663	-3,860	-3,602	-1,579	-2,112	-3,739	5,551	0,774	5,0856	3,494	3,63591566	-0,348
<b>AJI</b>	8,968	5,515	2,323	0,291	3,0361	2,967	-10,783	-1,173	1,067	-4,287	-5,587	0,629
<b>BIJ</b>	3389,690	1264,564	811,542	195,618	549,748	933,113	-1856,160	-220,227	-1770,451	-1120,451	-1154,864	6,748
<b>BJI</b>	-3278,230	-2232,570	-687,278	-185,177	-1307,411	-975,130	3689,420	311,653	-513,860	1342,199	1794,138	-108,848
T Inferior (°C)	24,99	10	19,17	25	0	89,67	70	63,98	40	40	22	0
T Superior (°C)	100	55,80	117,60	157	70,4	106,60	110,95	119,80	78,45	105,90	65,60	75,40

Tabla 4. Parámetros de interacción binarios (parte 1) [11].

Componente i	ETH	BUT	BUT	BUT	HEX	ETHY
Componente j	ACET	HEX	ETHY	ISO	ISO	ISO
Fuente	Regresión	APV88 VLE-IG	Regresión	Regresión	Regresión	Regresión
<b>AIJ</b>	-14,001	0	-0,520	-0,259	1,298	2,245
<b>AJI</b>	4,7210	0	1,391	0,766	-5,539	-1,605
<b>BIJ</b>	4002,369	106,345	238,741	128,439	-231,071	-738,991
<b>BJI</b>	-1214,865	-131,865	-622,568	-329,878	1732,621	439,186
T Inferior	10	102,50	77,10	40	92,86	20
T Superior	77,70	147,70	117,70	117,46	144,50	40

Tabla 5. Parámetros de interacción binarios (parte 2) [11].

### 3.3 Estudio de las separaciones factibles de la mezcla problema

Una vez definida y modelada la mezcla, se procede a aplicar el método propuesto por Doherty y Malone para estudiar separaciones factibles de mezclas donde existan azeótropos. Este método consta de tres pasos: el primero tiene como objetivo definir las conexiones entre los puntos singulares de la mezcla problema, recogidas a través de la matriz de adyacencia “A” y de caminos “R”.

El segundo, persigue detallar la topografía del espacio de composición, identificando las regiones de destilación, los puntos que las forman y las fronteras que las separan.

El tercer y último paso es aplicar un algoritmo de búsqueda y validación de cortes a partir de un nodo inestable o estable, permitiendo discernir la mayor parte de los cortes posibles a través de los cuales separar la mezcla.

Dado que el estudio de la factibilidad de las separaciones es la parte más compleja y el núcleo del TFM, se desarrolla extensamente en el más adelante.

Para aplicar el método propuesto por Doherty y Malone a mezclas con cualquier número de componentes se ha desarrollado una aplicación en Matlab, explicada en el más adelante, donde se detalla cómo funciona y los “scripts” que la componen.

## 4. ESTUDIO DE SEPARACIONES FACTIBLES DE MEZCLAS AZEOTRÓPICAS

Esta sección detalla el método propuesto por Doherty y Malone, explicando en profundidad sus tres pasos y los algoritmos a aplicar haciendo uso de la herramienta informática desarrollada. Los pasos del método deben aplicarse recursivamente cada vez que se quiera estudiar la separación de un nuevo corte generado en la aplicación previa del método a una alimentación dada, aplicándose sucesivamente hasta obtener todos los cortes deseados de la mezcla original.

### 4.1 Representación de la estructura del mapa de curvas residuales

El primer paso tiene como objetivo definir las conexiones entre puntos singulares en el espacio de composición para una mezcla de  $c$  número de componentes (siendo la única limitación la fiabilidad del modelo termodinámico que caracterice la mezcla), haciendo uso principalmente de la Ecuación 1, que representa el mapa de curvas residuales de una mezcla multicomponente:

$$dx/d\xi = \mathbf{x} - \mathbf{y}(\mathbf{x}) \quad (\text{Ecuación 1})$$

donde  $\mathbf{x}$  es un vector de composición molar del líquido ( $0 < x_i < 1$ ),  $\mathbf{y}$  un vector de composición molar del vapor en equilibrio ( $0 < y_i < 1$ ), ambos de dimensión  $c-1$ , y  $\xi$  un tiempo de integración adimensional.

Dado que a partir de cuatro componentes la representación gráfica del espacio de composición es imposible (las dimensiones necesarias para representarlo son  $c - 1$ ), se hace uso de la matriz de *adyacencia*  $\mathbf{A}$  y a la matriz de *caminos*  $\mathbf{R}$ . En la construcción de estas matrices los puntos singulares (compuestos puros y azeótropos) se ordenan en las filas y columnas de menor a mayor punto de ebullición, ya que las curvas residuales van desde puntos singulares de menor temperatura a otros de mayor temperatura. Los elementos de la matriz de adyacencia se definen como  $a_{i,j} = 1$  si hay una curva residual que parta del punto singular  $i$  llegue al punto singular  $j$  sin pasar por ningún otro punto singular intermedio; de lo contrario  $a_{i,j} = 0$ . La matriz de caminos viene definida por  $r_{i,j} = 1$  si existe *algún* camino (curva residual) que parta desde  $i$  y llegue hasta  $j$ , pudiendo pasar por otros puntos singulares intermedios, es decir, que  $j$  sea “alcanzable” desde  $i$ ; de lo contrario  $r_{i,j} = 0$ . Ténganse en cuenta que puede haber más de un camino que partiendo de  $i$  llegue a  $j$ .

Doherty y Malone profundizan más sobre cómo definir la estructura del espacio de composición y proponen el algoritmo 1, para generar las matrices  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{R}$ :

#### 4.1.1 Obtención de las matrices $\mathbf{A}$ y $\mathbf{R}$ (Algoritmo 1)

1. Fijar una mezcla, una presión de columna y un modelo termodinámico para el cálculo del ELV.
2. Computar todos los azeótropos y determinar la estabilidad de todos los puntos singulares (estable, inestable o punto de silla) haciendo uso del método de Fidkowski et al. [12].
3. Para pares de componentes  $i$ - $j$  que no exhiban azeótropos binarios, indicar una conexión desde el punto de menor temperatura de ebullición; definir  $a_{i,j} = 1$ , donde  $i$  es el de menor punto de ebullición.
4. Para pares de componentes  $i$ - $j$  que exhiban azeótropos binarios: i) si el azeótropo es de mínimo punto de ebullición, indicar  $a_{az,i} = 1$  y  $a_{az,j} = 1$ , con  $az$  el azeótropo; ii) si el azeótropo es de máximo punto de ebullición, indicar  $a_{i,az} = 1$  y  $a_{j,az} = 1$ .

5. Para cada punto singular que sea punto de silla:
  - a. Computar los autovectores (el anexo Algoritmo 1 describe como realizar este paso en Matlab).
  - b. Para cada autovector correspondiente a un autovalor positivo, integrar la Ecuación 1 adelante en el tiempo desde el punto de silla:
    - i. En una dirección en el sentido del autovector y
    - ii. En una dirección en sentido contrario al autovector,
 omitiendo las direcciones que apunten fuera del espacio de composición.
  - c. Para cada autovector correspondiente a un autovalor negativo, repetir los pasos anteriores, pero integrando atrás en el tiempo.
  - d. Detener la integración cuando la curva residual se aproxime a cualquier punto singular (distinto del que se parte) a una distancia euclidiana igual o menor que 0.001. Indicar una conexión entre el punto de silla de partida y el punto singular, fijando  $a_{i,j} = I$ , siendo  $i$  el punto de menor punto de ebullición de entre los dos y  $j$  el de mayor punto de ebullición.
6. Finalmente, se computa la matriz de caminos  $R$  a partir de la matriz de adyacencia  $A$  haciendo uso de la Ecuación 2:

$$R = \text{booleano}[A + I]^{\nu-1} \quad (\text{Ecuación 2})$$

donde  $\nu$  es el número de puntos singulares e  $I$  la matriz identidad.

Cabe destacar que el punto 2 de este algoritmo también puede llevarse a cabo con un simulador de procesos químicos, como es el caso de este trabajo, con la herramienta “Azeotrope Search” de Aspen Plus. Al usarse el mismo método termodinámico y los mismos parámetros de interacción binaria en la herramienta y el simulador, las composiciones y temperaturas de todos los puntos singulares debe ser muy similar, aun así, conviene comprobarlo antes de continuar con los siguientes pasos. Asimismo, tanto si se usa el método de Fidkowski et al. como un simulador, el punto 5 puede permitir identificar si existe algún azeótropo que no se haya reconocido previamente, ya que a través de las integraciones se alcanzan todos los puntos singulares; en caso de alcanzar un punto singular previamente no identificado, se puede reintentar identificarlo usando el método de Fidkowski o el simulador (esto no es completamente fiable, por lo que es conveniente que el punto 2 identifique correctamente todos los azeótropos).

La matriz de adyacencia es muy útil a la hora de determinar cuáles son los nodos estables e inestables. Dado que los puntos están conectados de menor a mayor temperatura, *un nodo inestable viene definido por una columna de ceros*, ya que ningún otro punto puede alcanzarlo. Análogamente, *un nodo estable está definido por una fila de ceros*, dado que no puede alcanzar a ningún otro punto.

Con el objetivo de facilitar la comprensión de este paso y los siguientes, se va a tomar como ejemplo una mezcla genérica de metil acetato, metanol, etil acetato y etanol. Este ejemplo está basado en el que se desarrolla en el libro de Doherty y Malone para una mezcla de igual composición. No se especifica el método termodinámico usado debido a que el ejemplo es meramente ilustrativo.

En primer lugar, se recogen los puntos singulares en la Tabla 6.

	Compuesto	Estabilidad	Temperatura (°C)
1	Azeótropo metil acetato-metanol	Inestable	53.54
2	Metil acetato	Silla	56.94
3	Azeótropo metanol-etil acetato	Silla	62.19
4	Metanol	Silla	64.54
5	Azeótropo etil acetato-etanol	Silla	71.83
6	Etil acetato	Estable	77.06
7	Etanol	Estable	78.29

Tabla 6. Puntos singulares de la mezcla metil acetato-metanol-etil acetato-etanol [10].

El resultado de aplicar el primer algoritmo a esta mezcla son las matrices A y R representadas en la Figura 17 y la Figura 18, respectivamente. Estas matrices A y R tienen ciertas propiedades:

- Son siempre triangulares superiores.
- Para la matriz de adyacencia la primera columna (compuesto más ligero), diagonal y última fila (compuesto más pesado) siempre serán cero mientras que para la matriz de caminos la diagonal siempre será 1.
- Tanto en la matriz de adyacencia como de caminos, para ver las conexiones que parten de un punto singular  $i$  y llegan a otros puntos singulares, se toma la *fila* de dicho punto singular  $i$  y se ve observa qué elementos de dicha fila tienen valor 1, siendo el punto singular de llegada el de la columna correspondiente a ese valor de 1.

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Figura 17. Matriz de adyacencia de la mezcla metil acetato-metanol-etil acetato-etanol [10].

$$R = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Figura 18. Matriz de caminos de la mezcla metil acetato-metanol-etil acetato-etanol [10].

A partir de la matriz de adyacencia del ejemplo (Figura 17) se observa que los puntos singulares 6 y 7 son nodos estables, pues se corresponden con filas de ceros ya que de ellos no parte ninguna curva residual. Por otra parte, la columna asociada al punto singular 1, azeótropo metil acetato-metanol, es nula pues a él no llega ninguna curva residual, lo que corresponde con su naturaleza de nodo inestable (compuesto más ligero).

## 4.2 Determinación de las regiones de destilación

Conociendo la matriz de caminos  $\mathbf{R}$  para una mezcla de compuestos dada, es posible definir las regiones de destilación que conforman el espacio de composición.

Una región de destilación es una familia de curvas residuales que conecta un nodo inestable (NI) con un nodo estable (NE). Por lo tanto, una región de destilación puede ser identificada a partir de un conjunto de puntos que contenga un nodo estable, un nodo inestable y una serie de puntos de silla intermedios que cumpla las dos siguientes propiedades:

1. El nodo estable es alcanzable por el inestable;  $r_{NI, NE} = I$ .
2. Los nodos y puntos de silla definen un espacio de composición de  $c - 1$  dimensiones.

Lógicamente, el número de regiones de destilación no puede ser mayor que el número de pares de nodos estables e inestable que cumplan  $r_{NI, NE} = I$ .

### 4.2.1 Cálculo regiones de destilación (Algoritmo 2)

1. *Regiones candidatas y puntos.*
  - a. Determinar el número de pares de nodos estables e inestables que cumplan  $r_{NI, NE} = I$ . Dicho número es la cantidad de regiones candidatas.
  - b. Para cada par de nodos identificados en el apartado anterior, generar una lista de puntos de silla  $i$  que cumplan que  $r_{i, NE} = I$  y  $r_{NI, i} = I$ , es decir, que alcancen al nodo estable y sean alcanzables por el inestable. El conjunto de puntos de silla que cumple dichas condiciones junto con el par de nodos estable-inestable, es una región candidata. Los puntos singulares también reciben el nombre de vértices.
2. *Aceptación de las regiones*
  - a. Crear una matriz de adyacencia para cada región candidata usando solo los vértices identificados en el paso 1. Determinar el número de *camino distintos* que unen el NI con el NE. Un camino es diferente de otro si varían en al menos un vértice.
  - b. Si el número de caminos diferentes es al menos  $c - 1$ , aceptar la región. En caso contrario, descartarla.
3. *Identificar las fronteras de cada región*
  - a. *Fronteras de composición.* Agrupar los vértices que carecen de uno de los compuestos puros. Cada grupo define una frontera de composición. Estas fronteras delimitan el espacio de composición, por lo que es físicamente imposible atravesarlas.
  - b. *Fronteras de destilación.* Agrupar los vértices que sean compartidos por varias regiones. Cada grupo define una frontera de destilación. Dichas fronteras separan las regiones de destilación, lo que significa que no es posible atravesarlas durante una separación por destilación ordinaria.

Como ejemplo ilustrativo de esta última sección, se procede a analizar las regiones y fronteras de la mezcla metil acetato-metanol-etil acetato-etanol (Figura 18).

En primer lugar, se identifican dos regiones candidatas dado que  $r_{1,6} = 1$  y  $r_{1,7} = 1$ , siendo el punto singular 1 el nodo inestable y 6 y 7 los nodos estables.

La región candidata 1-6 está compuesta por los puntos de silla 2, 3 y 5.

La región candidata 1-7 está compuesta por los puntos de silla 2, 3, 4 y 5.

Al ser una mezcla de cuatro componentes, una región válida debe contar con al menos tres caminos distintos entre nodo inestable y estable. Ambas regiones cumplen esta condición dado que, según la matriz R, por ejemplo, la región 1-6 tiene los caminos 1-2-6, 1-2-5-6 y 1-3-6 y la región 1-7 cuenta con 1-2-7, 1-3-7 y 1-4-7 (existen otros caminos para ambas regiones, aquí se busca demostrar únicamente que cumplen la condición que las valida). La Figura 19 representa el diagrama cuaternario de la mezcla. En este se pueden comprobar tanto los aspectos mencionados anteriormente (camino y regiones) como los siguientes en este paso: fronteras de destilación y composición.

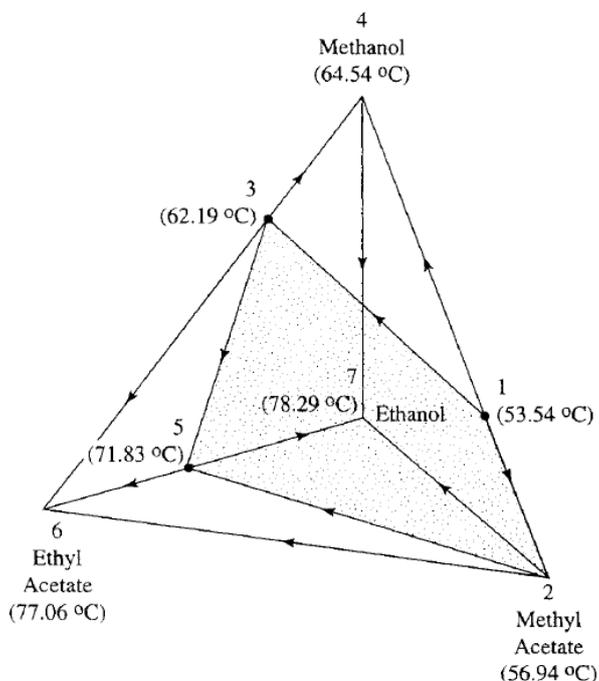


Figura 19. Diagrama cuaternario de la mezcla metil acetato-metanol-etil acetato-etanol [10].

Al existir dos regiones de destilación, solo existe una frontera que las separa (representada en la Figura 19 como un plano punteado), compuesta por los puntos singulares comunes a ambas: 1, 2, 3 y 5. Por otro lado, las fronteras de composición consisten en las caras del tetraedro que conforma el espacio de composición para cada región:

Las fronteras de composición de la región 1-6 son, según el componente del que carecen: 3-5-6 la del metil acetato, 2-5-6 la del metanol, 1-2 la del etil acetato y 1-2-3-6 la del etanol.

Las fronteras de composición de la región 1-7 son: 3-4-5-7 la del metil acetato, 2-5-7 la del metanol, 1-2-4-7 (el vértice 1 es redundante) la del etil acetato y 1-3-4 la del etanol.

### 4.3 Factibilidad de los cortes

Finalmente, tras haber definido completamente el espacio de composición y sus fronteras, se inicia el estudio de los posibles cortes.

Esta sección es explicada por Doherty y Malone principalmente a través de ejemplos concretos, a partir de los cuales se extrapola el método aplicado en el Algoritmo 3. A continuación, en base a una mezcla ternaria, se explica qué condiciones generales han de cumplir los cortes para ser factibles. Tras el desarrollo del algoritmo 3, este se aplica al ejemplo de cuatro componentes.

Se toma como base la Figura 20, la cual representa el mapa de curvas residuales del trío de compuestos etil acetato-etanol-butanol. En este se puede observar una única región de destilación cuyo nodo inestable es el azeótropo etil acetato – etanol, tiene dos puntos de silla (etil acetato y etanol puros) y el butanol como nodo estable.

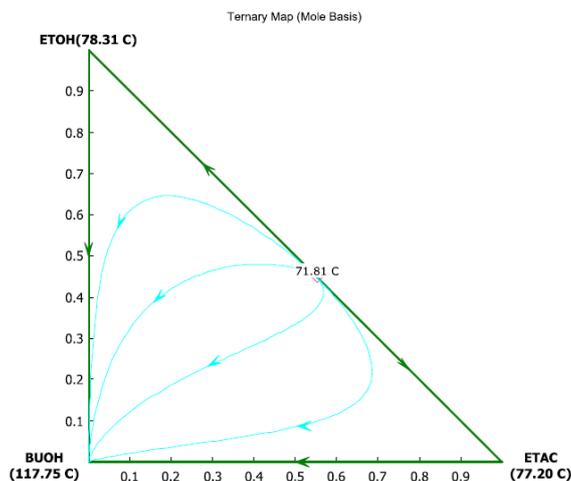


Figura 20. Diagrama ternario etil acetato/etanol/butanol.

A continuación, se representan en la Figura 21 dos cortes para una alimentación  $x_F$  dada en este mapa de curvas residuales, uno viable (azul) y otro inviable (rojo):

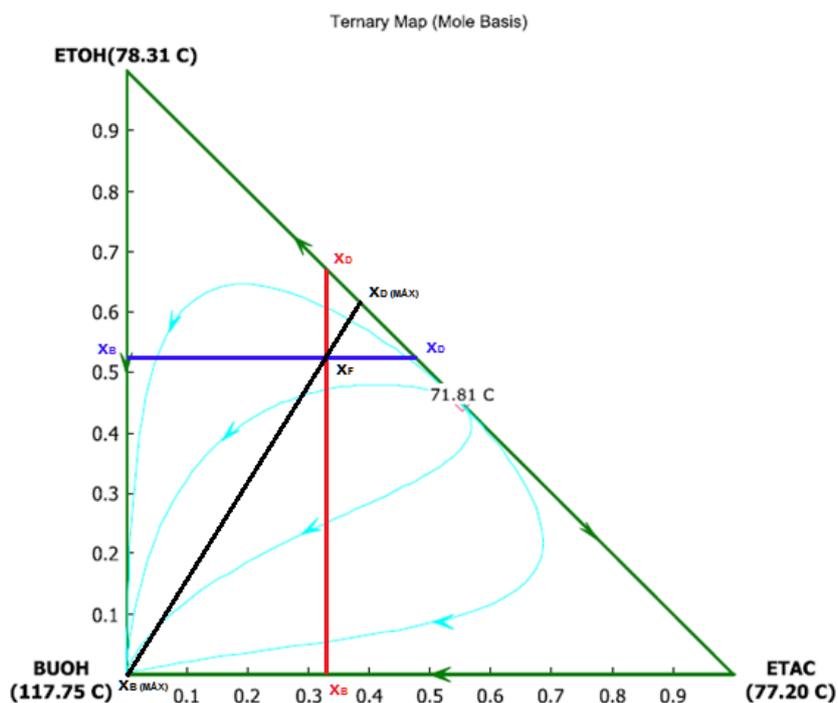


Figura 21. Análisis de la factibilidad de dos cortes.

La factibilidad de un corte se puede visualizar al “seguir” las curvas residuales. Como se puede observar en este caso, dichas curvas parten del nodo inestable, divergen hacia uno de los puntos de silla y continúan hasta converger en el nodo estable. Por lo tanto, se podría decir que existen dos familias de curvas en esta situación: las que se aproximan al punto de silla *etil acetato* y las que lo hacen al punto de silla *etanol*. Estas dos familias dividen virtualmente el mapa de curvas residuales en dos zonas o *compartimentos*. Si se trazase una recta que uniese los dos nodos y partiese el mapa en dos mitades, la mayor parte de los puntos de la mitad superior pertenecerían a la familia de rectas que se aproxima al punto de silla superior, ídem para la mitad inferior.

Para que un corte sea factible, *destilado, alimentación y colas deben pertenecer a la misma familia de curvas residuales.*

La recta horizontal azul representa un corte factible ya que se cumplen los criterios anteriormente descritos; se observa claramente cómo las curvas residuales próximas al destilado y colas se aproximan a un punto de silla en común.

Por el contrario, la recta vertical roja no cumple con los criterios, ya que destilado y colas pertenecen a distintas familias.

Adicionalmente, la línea negra representa el corte límite para la alimentación estudiada. Esto significa que la composición del destilado se puede desplazar entre puntos de la frontera de composición del butanol comprendidos entre el azeótropo y  $x_{D(MAX)}$ , ya que, a partir de ahí, como se ha podido comprobar anteriormente, los cortes no son factibles.

Nuevamente, Doherty y Malone estudian casos con mayor profundidad en su obra y alcanzan la siguiente conclusión aplicable a casos con cualquier número de componentes: *para que un corte sea factible, la frontera que contenga la composición de colas debe ser alcanzable desde la composición del destilado.* Esto puede observarse visualmente en casos sencillos como el ejemplo anterior a través de las curvas residuales, sin embargo, en casos más complejos en los que la representación gráfica es inviable, se requiere analizar la viabilidad con técnicas más avanzadas como las que describen los autores en el Algoritmo 3, detallado a continuación:

#### 4.3.1 Algoritmo 3 (secuencia directa)

1. Determinar qué región contiene a la alimentación ( $\mathbf{x}_f$ ) integrando una curva residual a través de esta y asociando los nodos obtenidos a la región de destilación correspondiente.
2. Seleccionar una composición de destilado ( $\mathbf{x}_d$ ) entre el nodo inestable y un punto de silla adyacente.
3. Realizar un balance de materia entre el destilado seleccionado y la alimentación hasta alcanzar una frontera de composición (punto  $\mathbf{x}$ ). Esto consiste en crear una recta  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_d + \lambda \cdot \mathbf{DF}$ , con  $\mathbf{DF}$  el vector en sentido desde destilado a alimentación, luego fijar un elemento de  $\mathbf{x}$  igual a cero, aquel compuesto que no está en la frontera de composición, para despejar el parámetro  $\lambda$  y determinar el resto de las composiciones de  $\mathbf{x}$ .

Si  $\mathbf{x}$  está en la misma región de destilación que el destilado (integrar una curva residual desde el punto  $\mathbf{x}$  para comprobarlo), entonces  $\mathbf{x}$  es un punto candidato a composición de colas y se encuentra próximo a una frontera de composición. Si, por el contrario,  $\mathbf{x}$  no pertenece a la misma región, esto implica que se ha atravesado una frontera de destilación. Por lo tanto, se debe buscar el último punto en la recta del balance que pertenezca a la misma región que el resto. Dicho punto es candidato a composición de colas y se encuentra cercano a una frontera de destilación.

4. Para determinar qué frontera de composición o destilación contiene al punto  $\mathbf{x}$ , se sigue el siguiente procedimiento:
  - a. Si la composición de colas está exenta de uno de los componentes puros, los puntos singulares que conforman la frontera de composición son aquellos que delimitan la región y que carecen de dicho compuesto.
  - b. En caso contrario, integrar dos curvas residuales, una desde un punto del balance antes de cruzar la frontera de destilación y la otra después de cruzarla. Cada una de estas curvas indica la región a la que pertenece cada punto, por lo que los vértices que forman la frontera de destilación son aquellos compartidos por ambas regiones.
5. Si el punto de silla con menor temperatura de ebullición perteneciente a la frontera que contiene a la composición de colas es alcanzable desde la composición del destilado, dicho punto de silla es común tanto para el destilado como las colas y el corte es factible.

6. Repetir el paso 2 para cada punto de silla adyacente al nodo inestable.

Este algoritmo describe los pasos a seguir para analizar la viabilidad de cortes de manera sistemática a partir del nodo inestable. Existe adicionalmente la posibilidad de hacerlo a partir del nodo estable, tal y como se explica seguidamente:

#### 4.3.2 Algoritmo 3 (secuencia inversa)

1. Determinar qué región contiene a la alimentación ( $\mathbf{x}_f$ ) integrando una curva residual a través de esta y asociando los nodos obtenidos a la región de destilación correspondiente.
2. Seleccionar una composición de colas ( $\mathbf{x}_b$ ) entre el nodo estable y un punto de silla adyacente.
3. Realizar un balance de materia entre las colas seleccionadas y la alimentación hasta alcanzar una frontera de composición (punto  $\mathbf{x}$ ). Esto consiste en crear una recta  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_b + \lambda \cdot \mathbf{BF}$ , con  $\mathbf{BF}$  el vector en sentido desde colas a alimentación, luego fijar un elemento de  $\mathbf{x}$  igual a cero, aquel compuesto que no está en la frontera de composición, para despejar el parámetro  $\lambda$  y determinar el resto de las composiciones de  $\mathbf{x}$ .

Si  $\mathbf{x}$  está en la misma región de destilación que las colas (integrar una curva residual desde el punto  $\mathbf{x}$  para comprobarlo), entonces  $\mathbf{x}$  es un punto candidato a composición del destilado y se encuentra próximo a una frontera de composición. Si, por el contrario,  $\mathbf{x}$  no pertenece a la misma región, esto implica que se ha atravesado una frontera de destilación. Por lo tanto, se debe buscar el último punto en la recta del balance que pertenezca a la misma región que el resto. Dicho punto es candidato a composición del destilado y se encuentra cercano a una frontera de destilación.

4. Para determinar qué frontera de composición o destilación contiene al punto  $\mathbf{x}$ , se sigue el siguiente procedimiento:
  - a. Si la composición del destilado está exenta de uno de los componentes puros, los puntos singulares que conforman la frontera de composición son aquellos que delimitan la región y que carecen de dicho compuesto.
  - b. En caso contrario, integrar dos curvas residuales, una desde un punto del balance antes de cruzar la frontera de destilación y la otra después de cruzarla. Cada una de estas curvas indica la región a la que pertenece cada punto, por lo que los vértices que forman la frontera de destilación son aquellos compartidos por ambas regiones.
5. Si la composición de colas es alcanzable por el punto de silla de mayor temperatura de ebullición perteneciente a la frontera que contiene a la composición del destilado, dicho punto de silla es común tanto para el destilado como las colas y el corte es factible.
6. Repetir el paso 2 para cada punto de silla adyacente al nodo estable.

Cuando en el apartado 5 de la secuencia directa se menciona que la composición del destilado debe alcanzar un punto de silla concreto, lo que significa es que el punto de silla que se ha seleccionado en el apartado 2 debe alcanzar el punto de silla de menor temperatura de la frontera que contiene las colas. Análogamente, en la secuencia inversa ese apartado se traduce en que el punto de silla de mayor temperatura de la frontera que contenga al destilado debe alcanzar el punto de silla seleccionado en el apartado 2.

Es importante destacar que este método proporciona una *condición suficiente* para la factibilidad de un corte. No es una condición necesaria y existen cortes factibles que no cumplen con estos criterios. Sin embargo, el método cubre gran parte de los cortes factibles.

Además de determinar los pasos a seguir en cada algoritmo, Doherty y Malone recomiendan seguir una serie de reglas heurísticas a la hora de seleccionar un corte. Estas reglas son las siguientes:

- Evitar cortes que alcancen fronteras de destilación.
- Evitar cortes que obliguen a separar compuestos con temperaturas de ebullición cercanas.
- Evitar cortes que obliguen a separar azeótropos ternarios o de mayor dimensión.

Se procede a aplicar el paso final a una mezcla equimolar de metil acetato-metanol-etil acetato-etanol a modo de ejemplo.

En primer lugar, comentar que la situación de la alimentación seleccionada sería en el centro del tetraedro  $\mathbf{x}_f = (0.25 \ 0.25 \ 0.25)$  (Figura 19), al otro lado de la frontera de destilación (región 1-7), siendo  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$  las composiciones de metil acetato, metanol y etil acetato, respectivamente. Partiendo del nodo inestable, se toma una composición de destilado cercana a dicho vértice. Trazando la recta de balance de materia, la composición de colas se situaría en la cara definida por los vértices 3-4-5-7, es decir, la frontera de composición del metil acetato de la región 1-7.

La condición de factibilidad del corte es que el punto de silla de menor temperatura de ebullición sea alcanzable desde la composición del destilado, para este caso se traduce en que el punto singular 3 ha de ser alcanzado por el punto de silla adyacente al nodo inestable que se seleccione. Los puntos de silla adyacentes al nodo inestable son 2, 3 y 4: 2 no alcanza a 3 y tampoco lo hace 4, por lo que la única opción restante es el propio punto 3.

Por lo tanto, seleccionando un destilado en la recta 1-3 muy próximo a 1, se obtiene por cabeza el azeótropo metil acetato-metanol prácticamente puro y una mezcla metanol-etil acetato-etanol por colas. El azeótropo podría ser separado a continuación a través de técnicas de separación azeotrópicas tales como destilación extractiva o pervaporación del azeótropo, mientras que las colas son sometidas nuevamente a la aplicación del algoritmo.

Para aplicar de nuevo el algoritmo de forma genérica (para cualquier mezcla), se puede partir de la matriz A ya calculada. Es necesario eliminar las filas y columnas asociadas a los compuestos que contengan el componente eliminado. En este caso, al extraer el metil acetato, habría que eliminar las filas y columnas 1 y 2 (el componente puro y su único azeótropo). A continuación, se calcula la nueva matriz R y se vuelve a aplicar el algoritmo 2: se determinan las regiones candidatas, sus vértices y fronteras, etc. Finalmente, se analizan los posibles cortes a través del algoritmo 3.

Volviendo al ejemplo, aplicando de nuevo el algoritmo a las colas, cuyo espacio de composición ya no es un tetraedro sino el plano 4-6-7 (frontera de composición original del metil acetato), se podría seleccionar un destilado cercano al nuevo nodo inestable, el punto singular 3. Dependiendo de la posición que tuviese la alimentación en esta ocasión, el destilado debería tomarse en la recta 3-4 o la 3-5 si las colas se situasen sobre la recta 4-7 ó 5-7, respectivamente. De este modo, se obtiene un segundo destilado de composición azeotrópica metanol-etil acetato y unas colas exentas de metanol si se sitúan en la recta 5-7 o de etil acetato si se sitúan sobre la recta 4-7.

Finalmente, las segundas colas se separan a través de destilación azeotrópica en caso de situarse sobre la recta 5-7 y por destilación tradicional si lo hacen en la recta 4-7.

Por otro lado, si se comienza aplicando el algoritmo 3 en secuencia inversa, se encuentra lo siguiente: al trazar la recta de balance desde un punto cercano al nodo estable, etanol puro, esta alcanza la frontera de destilación, definida por los vértices 1-2-3-5. En condiciones normales no es posible atravesar estas fronteras, por lo que la composición del destilado se sitúa muy próxima a la frontera sin llegar a atravesarla. La condición de factibilidad del corte es que la composición de colas debe ser alcanzable por el punto de silla de mayor temperatura de ebullición de la frontera de destilación, 5 en este caso. Este punto cumple la condición si las colas se sitúan sobre la recta 5-7, sin embargo, la situación resultante es muy desfavorable por los siguientes motivos: en primer lugar, el destilado contiene de nuevo todos los componentes. Es cierto que el etanol se extrae prácticamente puro por colas, sin embargo, su recuperación en este corte no es total puesto que también sale por cabeza. Además, la situación de las colas en el espacio de composición es extremadamente inflexible debido a su cercanía

a la frontera de destilación, es decir, dificulta mucho la separación del resto de la mezcla a través de este método y hace la operación inestable.

En conclusión, aunque los cortes que alcancen fronteras de destilación pueden ser factibles, es conveniente descartarlos por los motivos descritos anteriormente.

Por el contrario, el algoritmo 3 en secuencia inversa puede usarse con éxito para obtener cortes distintos una vez que se extrae el metil acetato en forma azeotrópica tal y como se describe anteriormente.

Una vez la composición de colas de la primera columna se sitúa sobre el plano 4-6-7, esta se puede separar emplazando la nueva composición de colas alrededor del nodo estable 7. Dependiendo de la posición de las colas de la primera columna, el destilado se sitúa sobre la recta 3-4 ó 3-5. En caso de situarse sobre la última, el corte no sería deseable (aunque factible, dado que 5 alcanza a 7) dado que la recta 3-5 es la frontera de destilación del nuevo espacio de composición. Por el contrario, la recta 3-4 sería un lugar válido y factible para el destilado ya que 4 alcanza a 7. Este destilado sería separado azeotrópicamente a continuación.

Con esto, queda finalizada la explicación del método que se sigue. El próximo subapartado recoge toda la información asociada a la computación de dicho método.

# 5. HERRAMIENTA

El programa que aplica la metodología propuesta por Doherty y Malone se desarrolla en Matlab. Para ello, se cuenta con el apoyo del código escrito por Walpot en su trabajo titulado “Theoretical modeling of residue curve maps for a reactive distillation concept for the production of n-propyl propionate” [13]. Este código permite generar curvas residuales haciendo uso del método UNIQUAC, por lo que su uso es adecuado para este estudio.

Las seis funciones que se toman de dicho trabajo y se adaptan a las necesidades del TFM son las que se describen a continuación. También se han realizado tres “scripts” para aplicar los tres algoritmos del método de Douglas y Malone, que se explican en el siguiente capítulo.

## 5.1 Datos físicos

Esta función recoge la información física asociada a los compuestos. Esta se obtiene a través del archivo de Aspen generado por Florido como resultado de su trabajo de modelado, mencionado anteriormente. Los datos a aportar en la función son los siguientes:

- Coeficientes de la ecuación de Antoine extendida – Esta ecuación polinómica generada en Aspen, donde es nombrada “PLXANT”, relaciona la presión y temperatura de saturación de una sustancia pura a partir de siete coeficientes. Con estos, se genera la matriz A, donde cada fila representa un compuesto y cada columna el índice de coeficiente en la ecuación.
- Parámetros de volumen y área – Estos parámetros reciben la nomenclatura de “GMUQR” y “GMUQQ”, respectivamente. Ambos se recogen en un vector fila.
- Matrices de interacción UNIQUAC – Se trata de dos matrices, “A” y “B”, que recogen los parámetros de interacción asociados al método UNIQUAC. Por lo tanto, ambas matrices son de 6x6 y, dado que el valor de la interacción de un compuesto consigo mismo es 0, contienen un total de treinta parámetros de interacción, cada una.
- Presión – Es necesario definir el valor de la presión a la que se van a calcular las curvas residuales, ya que esta influye en la volatilidad relativa entre los compuestos. Se fija en 1.013 bar, presión atmosférica.

Para finalizar con esta sección, comentar que todos los parámetros se ordenan siempre de menor a mayor según la temperatura de ebullición de su compuesto correspondiente, es decir, tal y como aparecen enumerados en la Tabla 3.

## 5.2 Antoine

La función hace uso de los coeficientes de la ecuación de Antoine extendida mencionados en más atrás para calcular las presiones de saturación de todos los compuestos. También es necesario aportar a esta función la temperatura de saturación de la mezcla, que se calcula en la función. En esta función se aplica el método UNIQUAC para calcular el vector de coeficientes de actividad “GAMMA”, el cual corrige las interacciones moleculares entre las sustancias en la fase líquida. Para ello, hace uso de propiedades pertenecientes a la función más atrás, parámetros de volumen y área y matrices de interacción UNIQUAC. Asimismo, requiere la temperatura de saturación de la mezcla y la composición de la misma.

Equilibrio Líquido-Vapor, la cual se explica más adelante en este mismo subapartado.

### 5.3 UNIQUAC

En esta función se aplica el método UNIQUAC para calcular el vector de coeficientes de actividad “GAMMA”, el cual corrige las interacciones moleculares entre las sustancias en la fase líquida. Para ello, hace uso de propiedades pertenecientes a la función más atrás, parámetros de volumen y área y matrices de interacción UNIQUAC. Asimismo, requiere la temperatura de saturación de la mezcla y la composición de la misma.

### 5.4 Equilibrio Líquido-Vapor

Este script determina, a partir de la composición de la mezcla líquida, la composición del vapor y su temperatura en el equilibrio. Para resolver el ELV, se hace uso de la ecuación de Raoult modificada, en la que se asume fase líquida no ideal y fase vapor ideal:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Esta función hace uso de las tres explicadas anteriormente: UNIQUAC para obtener el vector de coeficientes de actividad ( $\gamma_i$ ), Antoine para calcular las presiones de saturación de los compuestos puros ( $P_i^{sat}$ ) y Datos físicos aporta toda la información necesaria relativa a los compuestos puros y sus interacciones, así como la presión del sistema ( $P$ ).

Dado que la concentración de la mezcla líquida ( $x_i$ ) es un dato especificado, despejar de la Ecuación 3 la concentración parcial de cada compuesto en el vapor en equilibrio ( $y_i$ ) es trivial conocido  $\gamma_i$ .

### 5.5 Integración adelante

Esta función genera una curva residual que recorre el espacio de composición hacia adelante, es decir, de menor a mayor temperatura, tomando como punto de partida la composición que se le introduzca. Este es el sentido habitual de las curvas residuales.

### 5.6 Integración atrás

Esta función, al contrario que la anterior, genera una curva residual en sentido inverso, de mayor a menor temperatura. Es necesario trazar curvas residuales de esta forma en dos circunstancias: al realizar el punto 5 del algoritmo 1 para autovalores negativos y a la hora de identificar en qué región se encuentra un punto, lo que sucede en numerosas ocasiones durante el desarrollo del Algoritmo 3 (secuencia directa).

Una vez se disponen las anteriores funciones con los datos y parámetros asociados a la mezcla problema de este TFM, se comienzan a aplicar los algoritmos para este caso. Todos los códigos quedan recogidos en el anexo.

# 6. APLICACIÓN DEL MÉTODO Y RESULTADOS

## 6.1 Cálculo de las matrices A y R de la mezcla problema (Algoritmo 1)

En primer lugar, se recopilan las condiciones de la mezcla: composición descrita en la Tabla 3, presión atmosférica y modelo UNIQUAC (parámetros obtenidos por Florido y código basado en la tesis de Walpot).

Los azeótropos se identifican haciendo uso de Aspen y se verifican con la herramienta de Matlab. Para ello, se usa la función Equilibrio Líquido-Vapor tomando como vector de entrada la composición de cada azeótropo. Se debe obtener como salida un vector de composición idéntica al de entrada (condición de azeótropo:  $x_i = y_i$ ) y temperatura igual a la que indica el simulador.

Asimismo, se calcula la estabilidad de cada punto singular a través de Aspen (nodo inestable, estable o un punto de silla). Estos resultados se comprobarán posteriormente con la herramienta en Matlab.

A continuación, se recogen todos los puntos singulares ordenados de menor a mayor temperatura:

	Compuesto	Composición molar	Estabilidad	Temperatura (°C)
1	Acetaldehído	1	Inestable	21.13
	Etil acetato	0.5166		
2	Etanol	0.2832	Silla	70.72
	Agua	0.2003		
3	Etil acetato	0.6155	Silla	71.45
	Agua	0.3845		
4	Etil acetato	0.5099	Silla	71.51
	Etanol	0.4901		
5	Etil acetato	1	Silla	77.35
	Etanol	0.8983		
6	Agua	0.1017	Silla	78.27
	Etanol	1		
7	Etanol	1	Silla	78.45
	Agua	0.884		
8	Hexanol	0.116	Silla	94.45
	Agua	0.8284		
9	Butanol	0.1716	Silla	94.75
	Agua	1		
10	Agua	1	Estable	100.16
11	Butanol	1	Silla	117.89
12	Hexanol	1	Estable	156.93

Tabla 7. Puntos singulares.

Una vez ordenados y numerados los puntos singulares, se procede a la generación de la matriz de adyacencia “A”. Mientras que los puntos 3 y 4 del algoritmo 1 son triviales, es necesario computar los pasos asociados al punto 5. Para ello, se programa el script “Algoritmo 1”, el cual permite calcular los autovectores y autovalores de cada punto de silla e integrar en la dirección y sentido adecuado. Adicionalmente, esta función se aplica a los nodos para verificar que, efectivamente, son nodos estables o inestables. Esto se comprueba a partir de los resultados de las integraciones: los nodos inestables solo alcanzan puntos singulares de mayor temperatura y los nodos estables puntos singulares de menor temperatura.

“Algoritmo 1” funciona de la siguiente forma: tras introducir la composición del punto singular a analizar, se calculan los autovectores y autovalores a partir de la matriz Jacobiana resultante de linealizar las ecuaciones diferenciales del mapa de curvas residuales alrededor de cada punto singular. A continuación, se consulta la variable “D”, la cual es una matriz  $(c-1) \times (c-1)$  ( $5 \times 5$  en la mezcla original) cuya diagonal contiene los autovalores. Para el caso de curvas residuales, estos autovalores serán siempre números reales. Si todos los autovalores son positivos, el punto singular es un nodo inestable; si todos son negativos, el punto singular es estable, y si tiene tanto positivos como negativos, el punto singular es un punto de silla. Cada uno de estos autovalores tiene asociado un autovector que se corresponde con su columna en la variable “V”, otra matriz  $(c-1) \times (c-1)$  que, en este caso, almacena los autovectores en forma de columnas. En otras palabras, al autovalor de la columna 1 en “D” le corresponde el autovector de la columna 1 en “V”. La Figura 22 y la Figura 23 muestran los autovectores y autovalores del acetaldehído puro (punto singular número 1), respectivamente.

	1	2	3	4	5
1	0	1	0	0	0
2	0	0	1	0	0
3	1	0	0	0	0
4	0	0	0	1	0
5	0	0	0	0	1

Figura 22. Autovectores asociados al acetaldehído puro.

	1	2	3	4	5
1	0.6616	0	0	0	0
2	0	0.9101	0	0	0
3	0	0	0.9636	0	0
4	0	0	0	0.9975	0
5	0	0	0	0	0.9996

Figura 23. Autovalores asociados al acetaldehído puro.

La información de interés de “D” es el signo del autovalor, ya que este determina si la integración se realiza adelante o hacia atrás. Una vez conocido el signo del autovalor y asignado un sentido, es necesario comprobar, antes de comenzar a integrar, que no se está apuntando fuera del espacio de composición. Esto puede ocurrir si se da una de las dos siguientes circunstancias: que la concentración de algún compuesto sea mayor que 1 (en tanto por uno) o que esta sea menor que 0. En caso de que se apunte fuera, se descarta esa dirección en ese sentido, lo cual no implica que el otro sentido también lo haga.

Una vez integrando, se puede visualizar la evolución de la composición a través de un “plot” en el que cada compuesto tiene un color asignado. Para ejemplificarlo, la Figura 24 muestra un “plot” que recoge los primeros instantes de una integración en la que los colores asociados a cada sustancia se recogen en la Tabla 8.

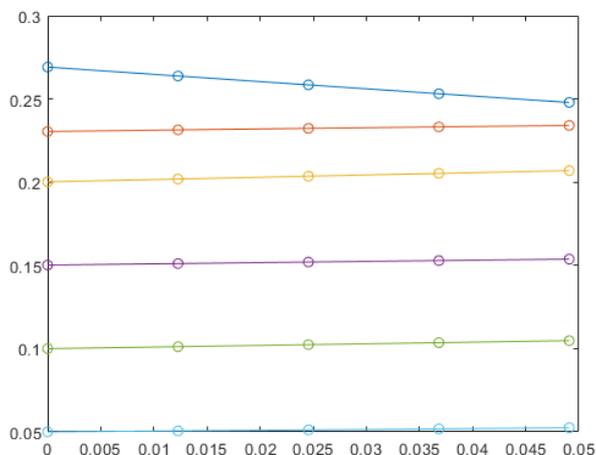


Figura 24. Compuestos ordenados por colores de menor (arriba) a mayor (abajo) temperatura de ebullición.

Nombre	Color
Acetaldehído	Azul
Etil acetato	Naranja
Etanol	Amarillo
Agua	Morado
n-Butanol	Verde
n-Hexanol	Celeste

Tabla 8. Clasificación de compuestos por colores.

Dado que, para este caso, existen doce puntos singulares y cada uno de ellos genera cinco autovalores a integrar en dos sentidos, se analiza un total de 120 casos. A continuación, la Tabla 9 recoge de forma exhaustiva el resultado de cada uno de los casos, indicando si se el resultado es acercamiento a algún punto singular o si no procede, al apuntar fuera del espacio de composición.

<b>Punto</b>	<b>Autovalor</b>	<b>Sentido</b>	<b>Resultado</b>
<b>1</b>	1	+	10
		-	Apunta fuera
	2	+	5
		-	Apunta fuera
	3	+	7
		-	Apunta fuera
	4	+	11
		-	Apunta fuera
	5	+	12
		-	Apunta fuera
<b>2</b>	1	+	Apunta fuera
		-	1
	2	+	5
		-	10
	3	+	10
		-	10
	4	+	11
		-	Apunta fuera
	5	+	12
		-	Apunta fuera
<b>3</b>	1	+	1
		-	Apunta fuera
	2	+	5
		-	10
	3	+	2
		-	Apunta fuera
	4	+	11
		-	Apunta fuera
	5	+	12
		-	Apunta fuera
<b>4</b>	1	+	5
		-	7
	2	+	Apunta fuera
		-	Apunta fuera
	3	+	2
		-	Apunta fuera
	4	+	11
		-	Apunta fuera
	5	+	12
		-	Apunta fuera
<b>5</b>	1	+	Apunta fuera
		-	1
	2	+	4
		-	Apunta fuera
	3	+	3
		-	Apunta fuera
		+	11
	4		
		-	Apunta fuera

	5	+	12
		-	Apunta fuera
	1	+	10
		-	7
	2	+	Apunta fuera
<b>6</b>		-	1
	3	+	2
		-	Apunta fuera
	4	+	11
		-	Apunta fuera
	5	+	12
		-	Apunta fuera
	1	+	Apunta fuera
		-	1
	2	+	1
<b>7</b>		-	Apunta fuera
	3	+	1
		-	Apunta fuera
	4	+	11
		-	Apunta fuera
	5	+	12
		-	Apunta fuera
	1	+	1
		-	Apunta fuera
	2	+	10
<b>8</b>		-	12
	3	+	3
		-	Apunta fuera
	4	+	6
		-	Apunta fuera
	5	+	12
		-	Apunta fuera
	1	+	1
		-	Apunta fuera
	2	+	10
<b>9</b>		-	11
	3	+	3
		-	Apunta fuera
	4	+	6
		-	Apunta fuera
	5	+	12
		-	Apunta fuera
	1	+	Apunta fuera
		-	1
	2	+	Apunta fuera
<b>10</b>		-	Apunta fuera
	3	+	6
		-	Apunta fuera

<b>11</b>	4	+	9
		-	Apunta fuera
	5	+	8
		-	Apunta fuera
	1	+	Apunta fuera
		-	1
	2	+	5
		-	Apunta fuera
	3	+	7
		-	Apunta fuera
<b>12</b>	4	+	9
		-	Apunta fuera
	5	+	12
		-	Apunta fuera
	1	+	Apunta fuera
		-	1
	2	+	5
		-	Apunta fuera
	3	+	7
		-	Apunta fuera
	4	+	8
		-	Apunta fuera
	5	+	11
		-	Apunta fuera

Tabla 9. Parámetros  $a_{i,j}$ .

A partir de estos datos, se genera la matriz de adyacencia “A”, cuyo resultado es la Tabla 10.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1
2	0	0	1	1	1	1	1	0	0	1	1	1
3	0	0	0	0	1	0	0	1	1	1	1	1
4	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	1	1
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
6	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1
7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1
9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabla 10. Matriz de adyacencia “A”.

Finalmente, se obtiene la matriz de caminos “R” (Tabla 11) aplicado la Ecuación 2.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
3	0	0	1	0	1	0	0	1	1	1	1	1
4	0	0	0	1	1	0	1	0	0	0	1	1
5	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	1
6	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1
7	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	1
8	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1
9	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

Tabla 11. Matriz de caminos “R”.

Tras la generación de esta matriz concluye el primer algoritmo, por lo que se da paso al segundo, en el que se identifican las regiones de destilación y sus fronteras.

## 6.2 Determinación de regiones de destilación de la mezcla inicial (Algoritmo 2)

En primer lugar, se identifican las regiones candidatas. Estas son aquellas que cumplen  $r_{NI,NE} = I$ , por lo que existen dos para este caso:  $r_{1,10} = I$  y  $r_{1,12} = I$ .

A continuación, se recogen los puntos de silla que componen cada una de las regiones, empezando por la 1-10, y se analiza la validez de estas. Para analizar la validez, se hace uso de la función desarrollada por Kelly Kearney [14], “Caminos entre nodos”, la cual permite identificar todos los posibles caminos entre dos nodos. Tanto esta función como el resto de cálculos asociados a esta sección se realizan en el script “Algoritmo 2”.

### 6.2.1 Región 1-10

	Compuesto	Composición molar	Temperatura (°C)
2	Etil acetato	0.5166	70.72
	Etanol	0.2832	
	Agua	0.2003	
3	Etil acetato	0.6155	71.45
	Agua	0.3845	
6	Etanol	0.8983	78.27
	Agua	0.1017	
8	Agua	0.884	94.45
	Hexanol	0.116	
9	Agua	0.8284	94.75
	Butanol	0.1716	

Tabla 12. Puntos de silla de la región 1-10.

El número de caminos distintos entre los nodos de esta región resulta ser 16, tal y como muestra la Figura 25, por lo que la región 1-10 se considera válida al tener más de  $c-1$  caminos distintos.

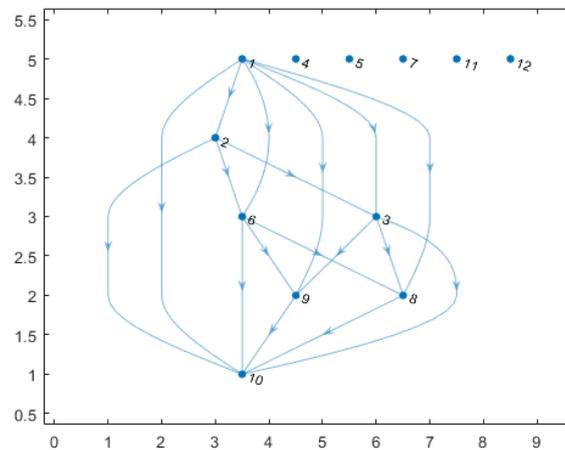


Figura 25. Grafo de caminos de la región 1-10.

Como se observa en la Figura 25, los puntos no pertenecientes a la región quedan excluidos.

Seguidamente, se realiza lo mismo para la región 1-12.

### 6.2.2 Región 1-12

	Compuesto	Composición molar	Temperatura (°C)
2	Etil acetato	0.5166	70.72
	Etanol	0.2832	
	Agua	0.2003	
3	Etil acetato	0.6155	71.45
	Agua	0.3845	
4	Etil acetato	0.5099	71.51
	Etanol	0.4901	
5	Etil acetato	1	77.35
6	Etanol	0.8983	78.27
	Agua	0.1017	
7	Etanol	1	78.45
8	Agua	0.884	94.45
	Hexanol	0.116	
9	Agua	0.8284	94.75
	Butanol	0.1716	
11	Butanol	1	117.89

Tabla 13. Puntos de silla de la región 1-12.

El número de caminos distintos en esta ocasión es 49, por lo que esta región también es válida.

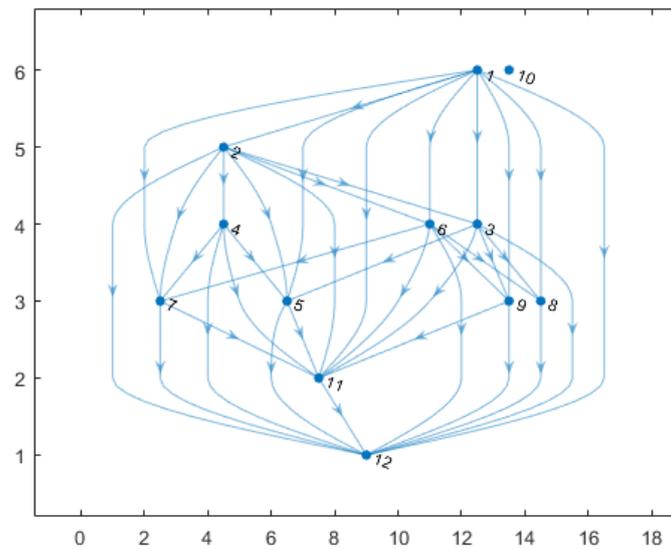


Figura 26. Grafo de caminos de la región 1-12.

Una vez validadas ambas regiones, el algoritmo 2 indica que hay que identificar las fronteras de composición y de destilación.

### 6.2.3 Fronteras de composición

Para cada región de destilación existe una frontera de composición por cada compuesto presente en la mezcla, por lo que hay un total de seis fronteras diferentes en cada región. Estas se recogen en la Tabla 14.

<b>Frontera región 1-10</b>	<b>Puntos singulares</b>
<b>Acetaldehído</b>	2-3-6-8-9-10
<b>Etil acetato</b>	1-6-8-9-10
<b>Etanol</b>	1-3-8-9-10
<b>Agua</b>	1
<b>Butanol</b>	1-2-3-6-8-10
<b>Hexanol</b>	1-2-3-6-9-10
<b>Frontera región 1-12</b>	
<b>Acetaldehído</b>	2-3-4-5-6-7-8-9-11-12
<b>Etil acetato</b>	1-6-7-8-9-11-12
<b>Etanol</b>	1-3-5-8-9-11-12
<b>Agua</b>	1-4-5-7-11-12
<b>Butanol</b>	1-2-3-4-5-6-7-8-12
<b>Hexanol</b>	1-2-3-4-5-6-7-9-11

Tabla 14. Fronteras de composición.

Estas seis fronteras representan las caras externas del espacio de composición de cinco dimensiones que forma la mezcla problema, cuya representación no es posible al superar las tres dimensiones.

### 6.2.4 Frontera de destilación

Al existir dos regiones de destilación, solo hay una frontera entre ellas, la cual está compuesta por los vértices comunes a ambas regiones. Los puntos singulares que componen la frontera de destilación se recogen en la Tabla 15.

<b>Regiones</b>	<b>Puntos singulares</b>
<b>1-10/1-12</b>	1-2-3-6-8-9

Tabla 15. Frontera de destilación.

### 6.3 Viabilidad de cortes de la mezcla inicial (Algoritmo 3)

Finalmente, la aplicación recurrente del Algoritmo 3 (secuencia directa) permite identificar todos los posibles cortes y su factibilidad. En primer lugar, es necesario determinar en qué región de destilación se encuentra la alimentación. Para ello, se traza una curva residual hacia adelante y otra hacia atrás en el tiempo desde la alimentación. Los resultados se muestran en las siguientes figuras:

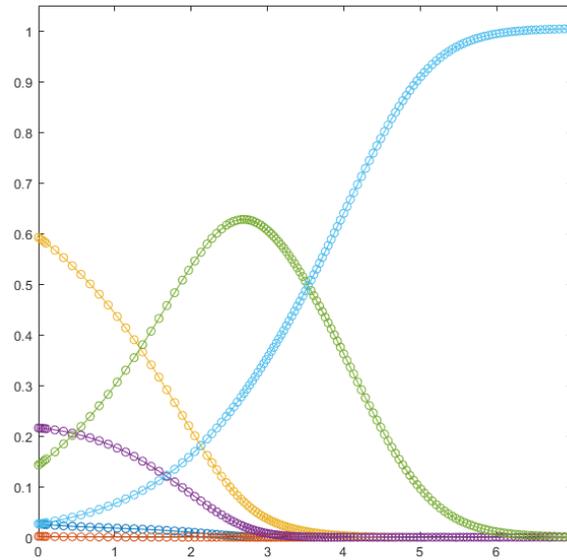


Figura 27. Integración hacia adelante desde la alimentación.

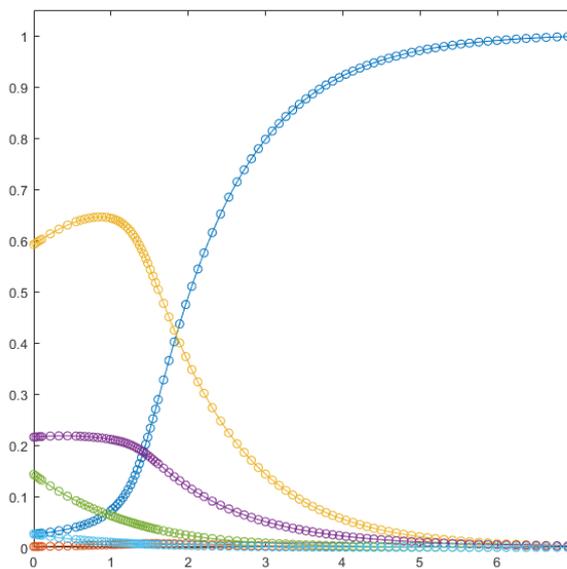


Figura 28. Integración hacia atrás desde la alimentación.

Como se puede comprobar, la composición se dirige hasta el hexanol y el acetaldehído, por lo que la alimentación pertenece a la región 1-12. El punto 10 queda excluido del estudio de aquí en adelante al no pertenecer a la región.

A partir de este punto, son analizados los distintos cortes haciendo uso de la secuencia directa, tal y como se menciona anteriormente. El objetivo es extraer de la corriente un compuesto por cada columna, puro a ser posible. Todos los cálculos son llevados a cabo a través del script “Algoritmo 3”, en el cual se indica en primer lugar la composición de la alimentación a la columna, seguidamente se calcula la composición del destilado (secuencia directa) o del fondo (secuencia inversa) a partir de los dos puntos singulares que se desee, a continuación, se traza la recta de balance de materia y se indica la frontera de composición que alcanza. Finalmente, se integra hacia delante y atrás en el tiempo desde el punto en la frontera para comprobar si este pertenece a la misma región que el resto de puntos o si, por el contrario, se ha cruzado a otra región y el corte no es factible.

### **6.3.1 Secuencia directa**

Si se pretende extraer el 100% de un compuesto en el destilado, las colas necesariamente deben situarse en la frontera de composición de dicho compuesto al estar exentas de este. Para ello, se comprueba si el punto de silla con menor temperatura de ebullición de cada frontera de composición, es alcanzable desde la composición de destilado.

#### **Acetaldehído**

El punto de silla más ligero de su frontera de composición es el 2 (azeótropo ternario etil acetato-etanol-agua). Este solo es alcanzable por 1, que es acetaldehído puro y el nodo inestable de la región de destilación, por lo que un destilado entre los puntos 1 y 2 es viable y la única opción para extraer acetaldehído puro en primer lugar, situando el destilado muy próximo al punto 1.

#### **Etil acetato**

El punto de silla más ligero de su frontera de composición es el 6 (azeótropo etanol-agua), el cual es alcanzable y adyacente al 1 y el 2. Un destilado entre 1 y 6 no tiene sentido pues estaría exento de etil acetato. Por otro lado, es posible extraer extraer el etil acetato tomando un destilado entre 6 y 2, muy próximo a este último, ya que es el azeótropo ternario. Sin embargo, no es recomendable extraer un azeótropo triple dada su dificultosa separación. Es posible situar el destilado en otro punto a lo largo de la recta 2-6 y seguir extrayendo todo el etil acetato, pero esto tampoco es recomendable por los siguientes motivos: dicho destilado tendría una composición de etil acetato, etanol y agua, ya que este se sitúa en la recta que une los puntos 2 y 6. El lugar concreto del destilado carece de importancia en este caso, pero este puede ser prácticamente cualquier punto de la recta, dado que solo se deja de extraer todo el etil acetato en los alrededores inmediatos del punto 6. La Figura 29 muestra dicha situación.

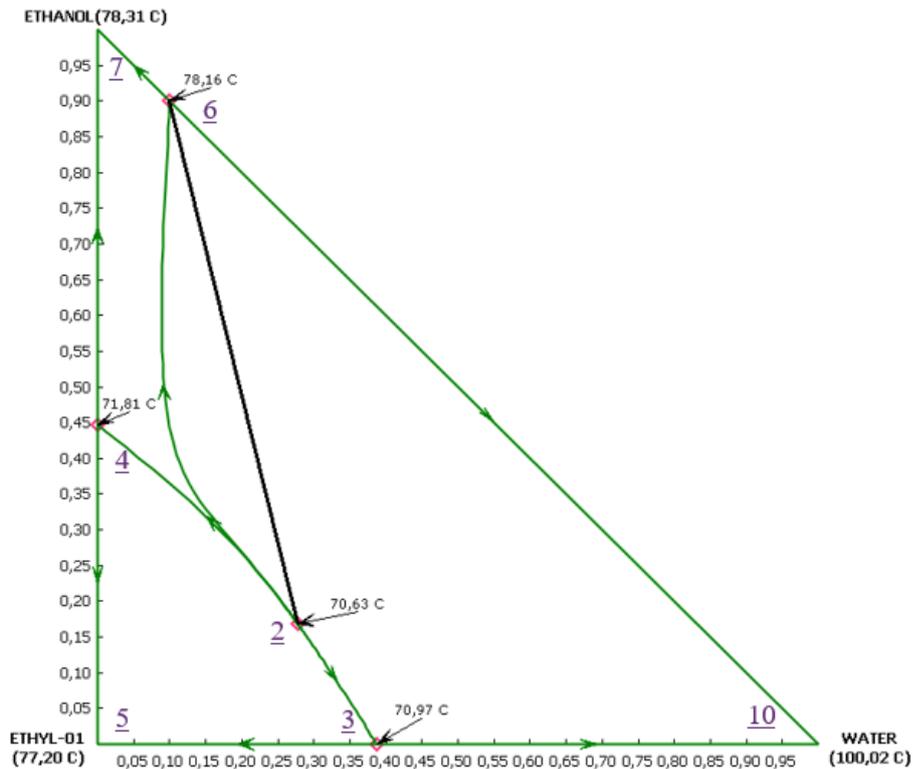


Figura 29. Posibles destilados en el diagrama etil acetato-etanol-agua tras extraer el acetaldehído.

La recta que contiene los posibles destilados se encuentra en una situación muy comprometida. Por un lado, la región que la contiene tiene al azeótropo tri ple como nodo inestable y al agua pura como nodo estable, con los azeótropos etil acetato-agua y etanol-agua como puntos de silla. Dado que no interesa alcanzar las fronteras de destilación, la única opción disponible para separar un destilado situado en esa recta sería obtener el azeótropo ternario como destilado y el etanol-agua como fondo. Finalmente, se volvería a tener que separar el azeótropo ternario a través de otras técnicas y, además, se habría incurrido en una operación adicional de separación del destilado que no aportaría ningún beneficio.

Por lo tanto, en principio no se extrae el etil acetato por los motivos descritos anteriormente y se comprueba si pudiera ser posible extraer primero el etanol, ya que, de ser así el punto 6 desaparecería, sería 8 (az. agua-hexanol) el que habría que alcanzar para el etil acetato y este es adyacente al 3 (az. etil acetato-agua), lo que permitiría extraerlo a través del azeótropo binario con el agua, cuya separación es mucho más sencilla que la del triple.

### Etanol

El punto de silla más ligero de su frontera de composición es el 3, que es adyacente y alcanzable por 1 y 2. Ningún destilado entre dichos puntos permite extraer todo el etanol. Dado que el punto 3 es el azeótropo etil acetato-agua, si se extrajese el agua este punto desaparecería. Sin embargo, el punto necesario a alcanzar para el etanol pasaría a ser el 5, etil acetato puro, adyacente y alcanzable por 1 y 4 (no habría agua presente, por lo que el 2 y el 3 no estarían presentes). Ningún destilado entre estos puntos permite extraer el etanol, pese a que el 4 es casi un 50% este compuesto, por lo que no es posible extraer el etanol antes que el etil acetato.

Tras este análisis, queda evidenciado que la secuencia directa obliga a extraer el azeótropo ternario, lo cual es indeseable. No obstante, dado que la cantidad de etil acetato es pequeña, la pérdida de agua y etanol con el mismo, en caso de descartarlo en vez de separarlo, sería también pequeña. A continuación, se aplica la secuencia inversa para discernir si existen otras vías de separación de la mezcla que no impliquen la extracción del etil acetato en forma de azeótropo ternario.

### 6.3.2 Secuencia inversa

De forma análoga a la secuencia directa, se analiza el punto de silla con mayor temperatura de ebullición de cada frontera de composición, que debe alcanzar la composición de colas para que el corte sea factible.

#### Hexanol

El punto de silla más pesado de su frontera de composición es el 11 (butanol), que debe alcanzar la composición de colas. El punto 11 es adyacente al 12, que es hexanol puro y el nodo estable, por lo que una composición de fondos entre los puntos 11 y 12 muy cercana al último es viable para extraer el hexanol puro.

#### Butanol

El punto de silla más pesado de su frontera de composición es el 8 (azeótropo agua-hexanol), que debe alcanzar a las colas. Sin embargo, este solo alcanza al punto 12, por lo que no se puede extraer el butanol puro en primer lugar.

Extrayendo primero el hexanol, el punto de silla más pesado de su frontera de composición es el 7 (etanol), que debe alcanzar a las colas y es adyacente a 11, el butanol puro y nuevo nodo estable en ausencia del 12. Por ende, cabría esperar que una composición de fondos entre 7 y 11 muy cercana a 11 permitiese extraer el butanol puro. Sin embargo, se da la siguiente circunstancia: la recta de balance entre destilado y cola atraviesa la frontera de destilación, tal y como muestra la Figura 30.

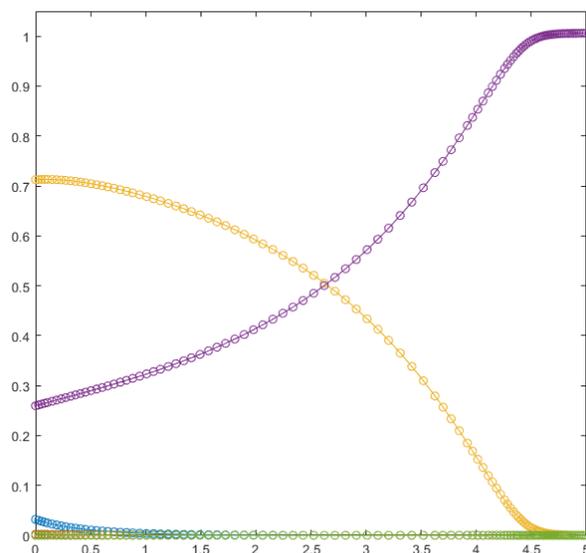


Figura 30. Integración hacia adelante del destilado – Corte que extrae butanol puro tras extraer el hexanol.

Como se puede observar, la composición evoluciona hasta el punto 10, agua pura, nodo estable de la región 1-10. La mezcla inicial pertenece a la región 1-12 (región 1-11 tras extraer el hexanol), por lo que este corte no es factible.

Adicionalmente, se estudia la posibilidad de extraer el butanol y el etanol por colas. Esta opción es interesante en un principio ya que, al modificar la dirección de la recta de balance podría evitarse la frontera de destilación. Sin embargo, el nuevo punto que debe alcanzar a la composición de colas es 5 y este no lo cumple, dado que solo es adyacente a 11.

Intentando hacer lo mismo con el agua, se encuentra un resultado similar: tomar una composición concreta de fondos entre 9 y 11 permite extraer toda el agua y el butanol, pero el punto que debe alcanzar la composición, el 7, tan solo es adyacente al 11.

Asimismo, extraer el butanol junto al hexanol en un corte inicial tampoco es factible, dado que la composición del destilado sería idéntica a la que se analiza anteriormente en este apartado (es equivalente para la composición de los destilados extraer primero todo el hexanol puro y después todo el butanol puro a extraer ambos a la vez) y se atravesaría nuevamente la frontera de destilación, puesto que dicha composición se encuentra en la región 1-10 (Figura 30).

Como conclusión para el butanol, no es posible extraerlo antes que el agua a través de la secuencia inversa, dado que la presencia de este compuesto genera una frontera de destilación que impide la extracción de butanol.

## Agua

En presencia de hexanol, el punto que debe alcanzar las colas es el 11, el cual solo alcanza al 12. Entre estos dos puntos no es posible extraer agua, por lo que se debe extraer el hexanol en primer lugar para que exista alguna posibilidad de extraer el agua. Sin hexanol, es el 7 el que debe alcanzar las colas y, una vez más, este solo alcanza al 11 y no es posible extraer agua entre estos puntos.

A partir de aquí, no es posible continuar con la secuencia inversa. Esto se debe a que ninguno del resto de los compuestos más ligeros puede ser extraído por colas dado que los puntos que deben alcanzar dicha composición son muy pesados y no alcanzan los puntos de silla adyacentes al nodo estable que permiten extraerlos.

Por consiguiente, se hace necesario retomar el análisis de la secuencia directa extrayendo, en esta ocasión, el azeótropo ternario.

### 6.3.3 Secuencia directa

#### Primer corte (extracción acetaldehído)

Como se menciona anteriormente, la única opción para extraer el acetaldehído en primer lugar es estableciendo el destilado entre los puntos 1 y 2, muy cercano al 1, de modo que se obtiene acetaldehído de alta pureza, con trazas de etil acetato, etanol y agua. Eligiendo la composición de destilado (Tabla 16) se obtiene la de colas (Tabla 17) por balance de materia. Tal y como muestran la Figura 31. Integración hacia delante de las colas – Corte que extrae el acetaldehído puro. y Figura 32, la composición de fondos se encuentra en la región 1-12, por lo que el corte es factible.

Compuesto	Composición molar (%)
Acetaldehído	99.99
Etil acetato	Trazas
Etanol	Trazas
Agua	Trazas
n-Butanol	0
n-Hexanol	0

Tabla 16. Composición del destilado – Corte que extrae el acetaldehído puro.

Compuesto	Composición molar (%)
Acetaldehído	Trazas
Etil acetato	0.1847
Etanol	60.51
Agua	22.04
n-Butanol	14.59
n-Hexanol	2.691

Tabla 17. Composición de colas – Corte que extrae el acetaldehído puro.

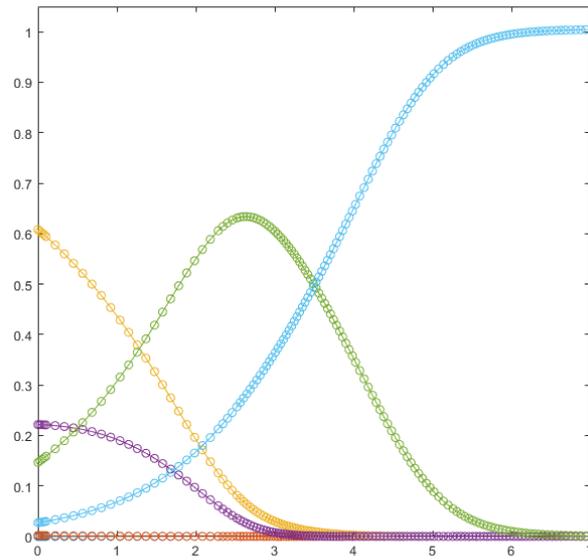


Figura 31. Integración hacia delante de las colas – Corte que extrae el acetaldehído puro.

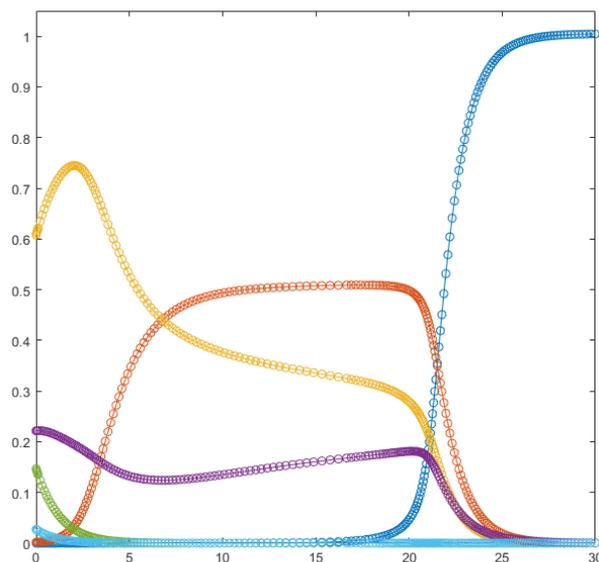


Figura 32. Integración hacia atrás de las colas – Corte que extrae el acetaldehído puro.

Adicionalmente, llegado este punto se puede comenzar a comparar las diferencias que existen entre el tren de separación de este trabajo y el que propuso ABNT en su patente. En primer lugar, mientras que ABNT separa los pesados por colas en la columna 50 (isobutanol, n-butanol y hexanol, en su caso), en este trabajo se descarta esa vía ya que solo se podría extraer el hexanol de forma factible, obligando a vaporizar en la primera columna la mayor parte de la alimentación, lo cual es indeseable energéticamente.

En los próximos cortes se continúa comparando ambos trabajos.

### Segundo corte (extracción etil acetato)

Es necesario analizar las nuevas regiones que existen una vez se ha extraído el acetaldehído. Para ello, se genera una nueva matriz de adyacencia (y, por consiguiente, de caminos) sustituyendo por filas y columnas nulas las correspondientes al compuesto extraído y sus azeótropos (si existen). La Figura 33 muestra los distintos caminos tras extraer el acetaldehído.

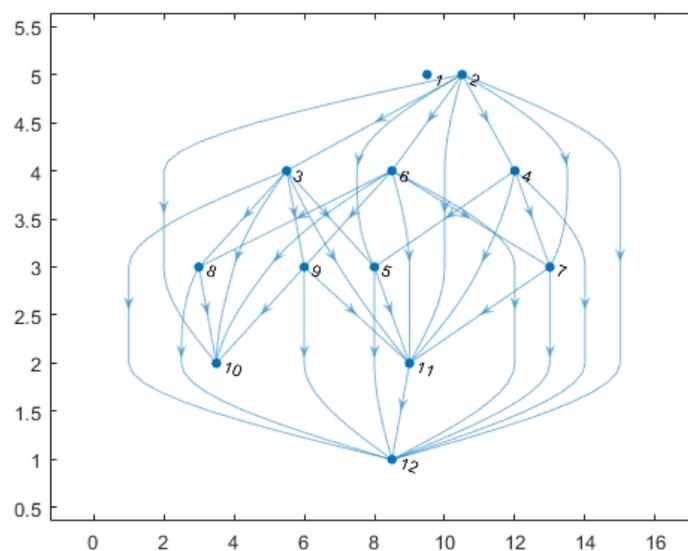


Figura 33. Grafo de caminos tras extraer el acetaldehído.

En la Figura 33 se excluye únicamente el punto 1, acetaldehído puro, ya que este compuesto no forma ningún azeótropo. El resultado es el punto 2 (az. ternario) como nuevo nodo inestable y los dos nodos estables anteriores: 10 (agua) y 12 (hexanol), lo que hace que haya dos regiones de destilación.

Si se desea extraer el acetaldehído es necesario extraerlo en el azeótropo ternario tomando un destilado entre los puntos 2 (az. ternario) y 6 (az. etanol-agua), muy próximo al primero. Las composiciones de destilado y fondos se recogen en la Tabla 18 y la Tabla 19, respectivamente.

Compuesto	Composición molar (%)
Etil acetato	51.66
Etanol	28.33
Agua	20.03
n-Butanol	0
n-Hexanol	0

Tabla 18. Composición del destilado – Corte que extrae el etil acetato como azeótropo triple.

Compuesto	Composición molar (%)
Etil acetato	Trazas
Etanol	60.62
Agua	22.05
n-Butanol	14.64
n-Hexanol	2.701

Tabla 19. Composición de colas – Corte que extrae el etil acetato como azeótropo triple

A continuación, se integra la nueva alimentación (es decir, los fondos de la anterior columna en la que se extrae el acetaldehído como destilado puro) hacia delante y atrás en el tiempo para ubicarla en una de las dos posibles regiones.

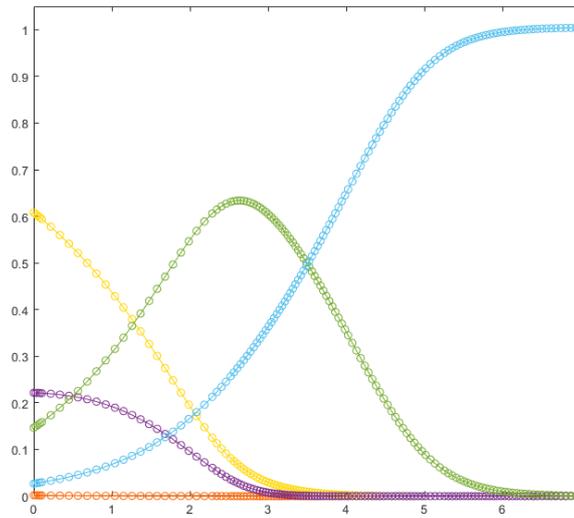


Figura 34. Integración hacia delante de la alimentación tras extraer el acetaldehído.

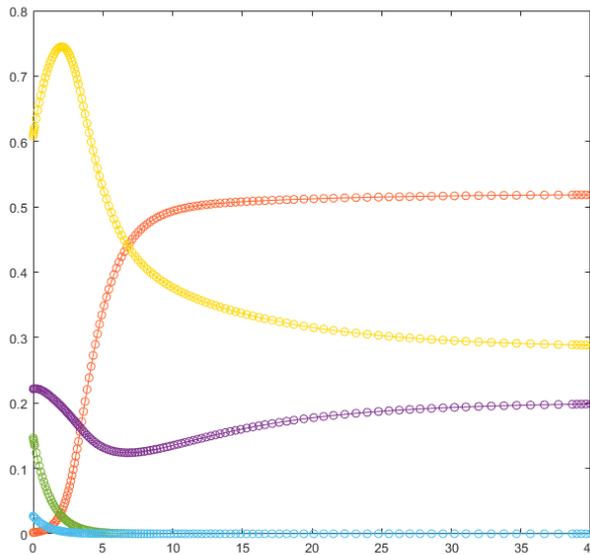


Figura 35. Integración hacia atrás de la alimentación tras extraer el acetaldehído.

Tal y como muestran la Figura 34 y la Figura 35, la región que contiene a la alimentación es la 2-12, dado que se observa como durante la integración hacia delante la composición evoluciona hasta el hexanol puro (punto 12) y hacia atrás hasta el azeótropo ternario (punto 2).

Seguidamente, se procede a la integración hacia adelante y hacia atrás desde la composición de fondos.

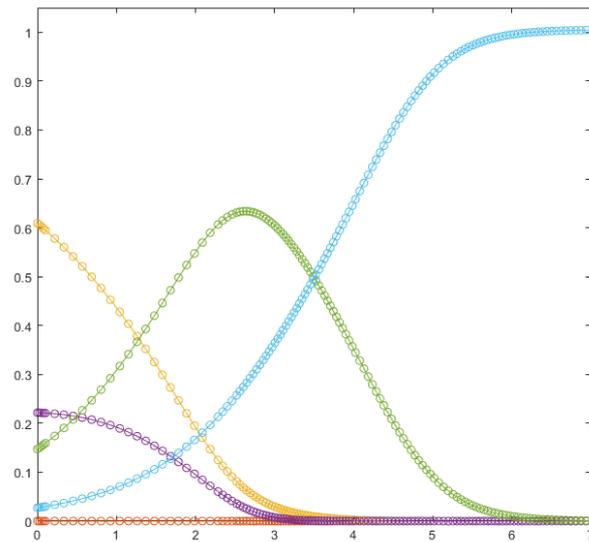


Figura 36. Integración hacia adelante de las colas – Corte que extrae el etil acetato como azeótropo ternario.

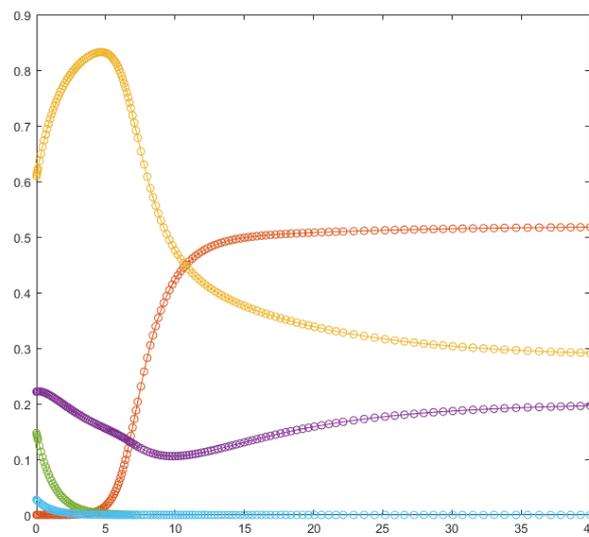


Figura 37. Integración hacia atrás de las colas – Corte que extrae el etil acetato como azeótropo ternario.

Queda confirmada la permanencia de la recta de balance dentro de la región 2-12, por lo que el corte es factible.

Antes de continuar con la extracción del siguiente compuesto, comentar que para separar este azeótropo ternario se podría hacer uso de técnicas como tamices moleculares para obtener una fase prácticamente exenta de agua, destilación con oscilación de presión para desplazar las fronteras de destilación y utilización de agentes extractivos, entre otras técnicas de destilación azeotrópica [15].

Comparando este corte con el que realiza ABNT en la columna 60 (Figura 16), donde se separa etil acetato por cabeza junto con acetaldehído y algo de etanol, y el resto de etanol por colas junto al agua, sorprende la ausencia de agua en su destilado dado que, como se concluye en este análisis de extracción del etil acetato, es necesario extraer el azeótropo ternario (el cual contiene agua) para eliminar por completo este compuesto de las colas.

### Tercer corte (extracción de etanol como azeótropo con agua)

Una vez extraídos el acetaldehído y el etil acetato, es el turno del etanol, para lo cual es necesario alcanzar el punto 8. Este es adyacente y alcanzable únicamente por 6, el nuevo nodo inestable (Figura 38), por lo que, en principio, es posible extraer íntegramente el etanol en forma de azeótropo con el agua situando el destilado muy próximo al punto 6. Para confirmar la factibilidad de dicho corte, es necesario comprobar de nuevo la permanencia en la región.

A continuación, se representa el nuevo grafo de caminos (Figura 38), en el cual se excluyen todos los puntos que contienen acetaldehído y etil acetato dado que ya no se encuentran presentes significativamente en la mezcla.

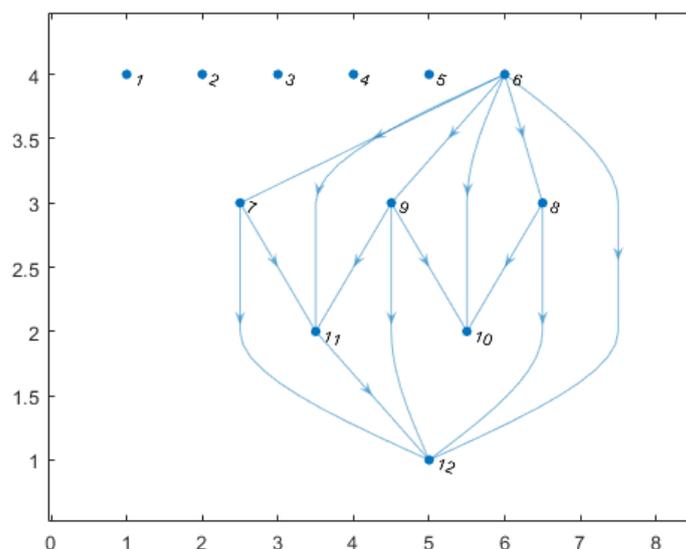


Figura 38. Grafo de caminos tras extraer el etil acetato.

Como se puede visualizar en la Figura 38, el nuevo nodo inestable es el punto 6 y los nodos estables se mantienen igual, dando lugar a dos regiones de destilación.

Seguidamente, se comprueba en cuál de estas dos regiones se encuentra la nueva alimentación.

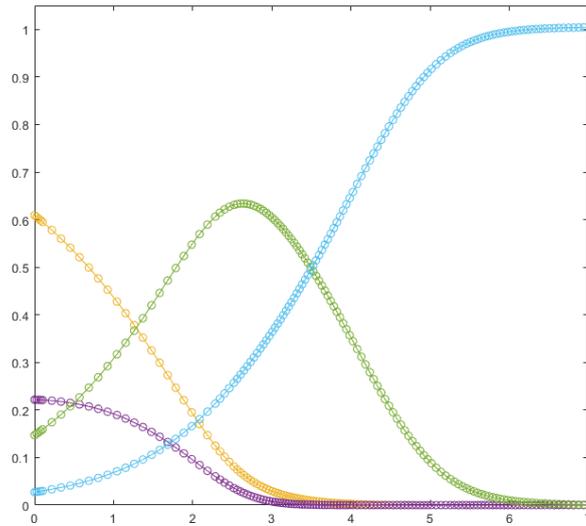


Figura 39. Integración hacia delante de la alimentación tras extraer el etil acetato.

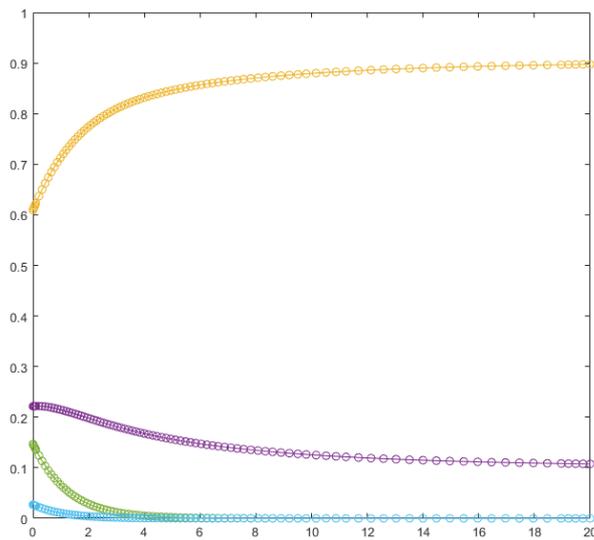


Figura 40. Integración hacia atrás de la alimentación tras extraer el etil acetato.

La alimentación se encuentra en la región 6-12, ya que se dirige hacia el azeótropo etanol-agua (Figura 40) y el hexanol puro (Figura 39).

A continuación, se recogen las composiciones de cabeza y fondos en la Tabla 20 y la Tabla 21, respectivamente.

Compuesto	Composición molar (%)
Etanol	89.82
Agua	10.18
n-Butanol	0
n-Hexanol	Trazas

Tabla 20. Composición del destilado – Corte que extrae el etanol como azeótropo con el agua.

Compuesto	Composición molar (%)
Etanol	Trazas
Agua	46.7
n-Butanol	45.03
n-Hexanol	8.306

Tabla 21. Composición de colas – Corte que extrae el etanol como azeótropo con el agua.

Se comprueba que la composición de colas se encuentra en la misma región de destilación que el destilado (región 6-12) (Figuras 41 y 42), y que por tanto el corte es factible.

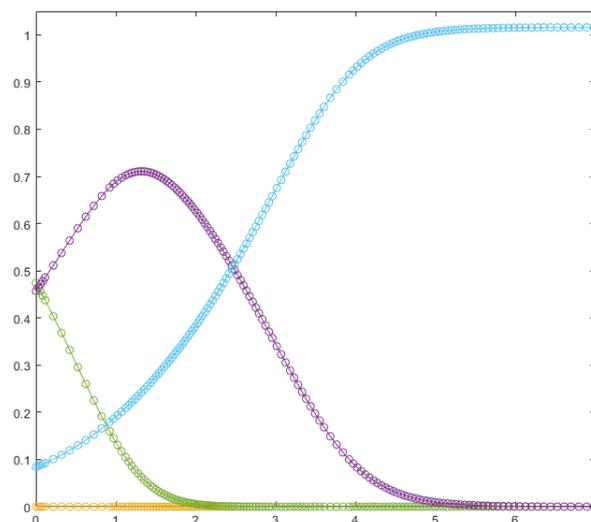


Figura 41. Integración hacia adelante de las colas – Corte que extrae el etanol como azeótropo con el agua.

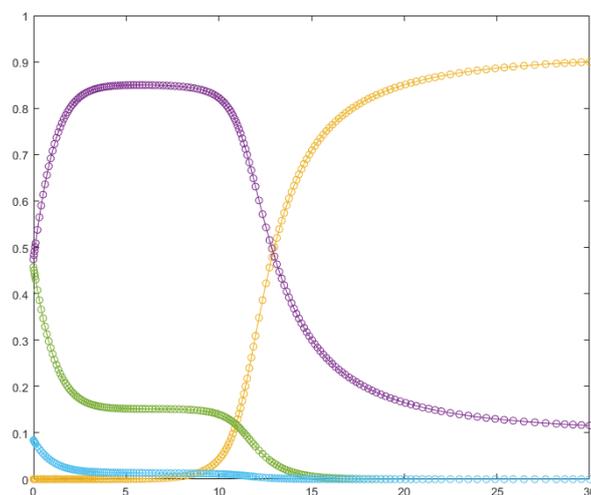


Figura 42. Integración hacia atrás de las colas – Corte que extrae el etanol como azeótropo con el agua.

Una vez más, se compara este corte con la patente de ABNT. En este caso, la separación realizada en la columna 90 (Figura 16) no difiere de la que se contempla en este TFM: se extrae etanol y agua por cabeza y agua por colas.

Las diferencias son que ABNT también separa alcohol isoamílico en un punto intermedio de la columna y que en este trabajo adicionalmente se extrae butanol y hexanol por colas. Resulta llamativo que se extraiga el alcohol isoamílico de dicha forma dado que su temperatura de ebullición es mayor que la del agua, pero con esa excepción, la composición de destilados y colas del corte descrito en la patente y en este TFM son compatibles (a diferencia de los cortes comparados anteriormente).

#### Cuarto corte (extracción de agua)

Tras extraer acetaldehído, etil acetato y etanol, la mezcla resultante contiene agua, butanol y hexanol con la composición indicada en la Tabla 21. Al tener tres componentes, es posible generar el diagrama ternario de la mezcla a través de Aspen Plus, por lo que dicho diagrama (Figura 43) se usa como apoyo en este apartado para visualizar los posibles cortes antes de comenzar a analizar la separación por secuencia directa como se ha hecho hasta ahora.

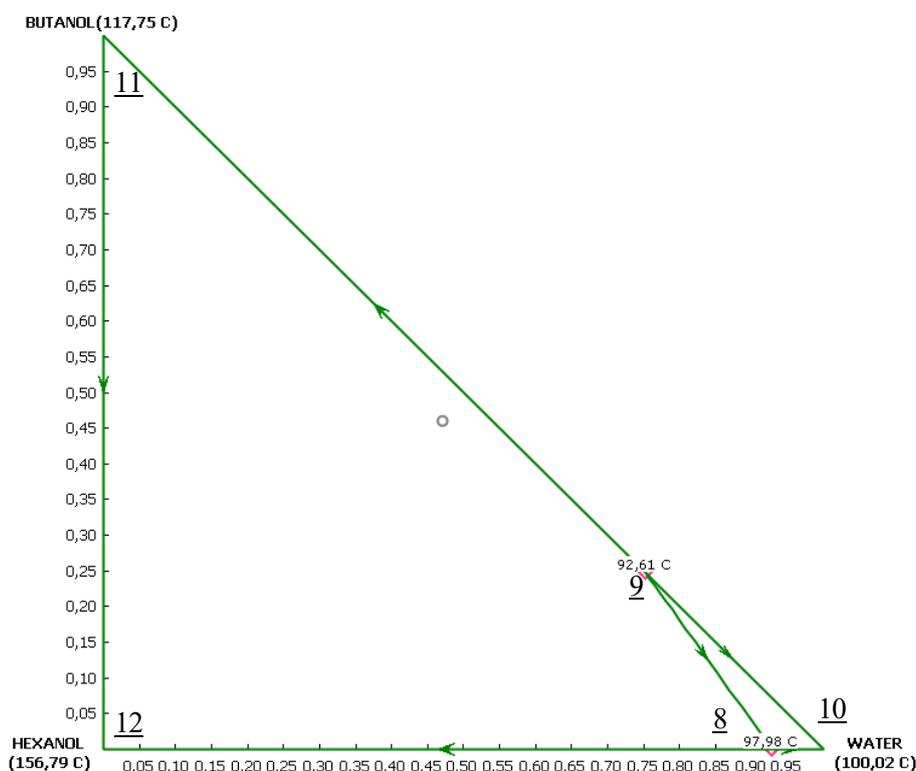


Figura 43. Diagrama ternario agua-butanol-hexanol.

Como se observa en la Figura 43, existen dos regiones de destilación: 8-10 y 8-12, separadas por la frontera de destilación 8-9. La alimentación (circunferencia gris) está situada en la región 8-12. Las temperaturas y composiciones calculadas por el simulador varían ligeramente con respecto a las que calcula la herramienta de Matlab (Tabla 7), lo que es normal dado que las interacciones binarias tomadas para la herramienta no son las que tiene Aspen Plus por defecto. Sin embargo, a efectos de representar los cortes sobre dicho diagrama, este error es asumible.

Siguiendo la misma metodología que con en el resto de cortes, se representa el grafo con el nuevo set de puntos singulares (Figura 44), y se sitúa la alimentación en su región correspondiente haciendo uso de la herramienta.

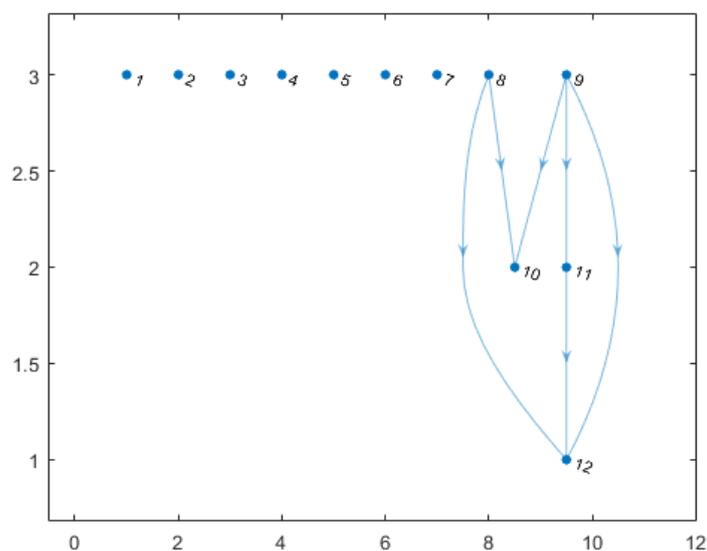


Figura 44. Grafo de caminos tras extraer el etanol.

En esta ocasión, existen dos nodos inestables (8 y 9), se mantienen los nodos estables del resto de cortes (10 y 12) y solo hay un punto de silla: 11. La combinación de nodos estables e inestables da lugar a cuatro posibles regiones de destilación: 8-10, 8-12, 9-10 y 9-12. Sin embargo, tan solo la región 9-12 cumple la condición que las hace viable al existir dos caminos distintos entre el nodo inestable y el estable; las regiones 8-10, 8-12 y 9-10 cuentan con un solo camino entre nodos.

Por tanto, la Figura 43 y la Figura 44 representan espacios de composición distintos: mientras que en la primera solo existe un nodo inestable y adyacencia entre los puntos singulares 8 y 9, hecho que permite la validez de dos regiones, en la segunda no se da dicha adyacencia y solo hay un nodo inestable, siendo válida en consecuencia una sola región. Esto se debe a que los azeótropos 8 y 9 son heterogéneos, por lo que el cálculo de estos con la herramienta de Matlab tiene cierto error al considerar únicamente el ELV. Así, las temperaturas de esos azeótropos heterogéneos es de 97,98°C para el punto 9 y 92,6 °C para el punto 8, mientras que con la herramienta de Matlab el orden por temperatura se invierte (punto 8 y 9 tienen 94,45 y 94, 75 °C, respectivamente), afectando al análisis de las regiones de destilación. Aun así, como se detalla más adelante, la Figura 43 sigue siendo de utilidad para visualizar los posibles cortes para esta mezcla dado que la frontera de destilación no es alcanzada en ningún momento.

Asimismo, se integran las curvas residuales para comprobar que la alimentación permanece a dicha región.

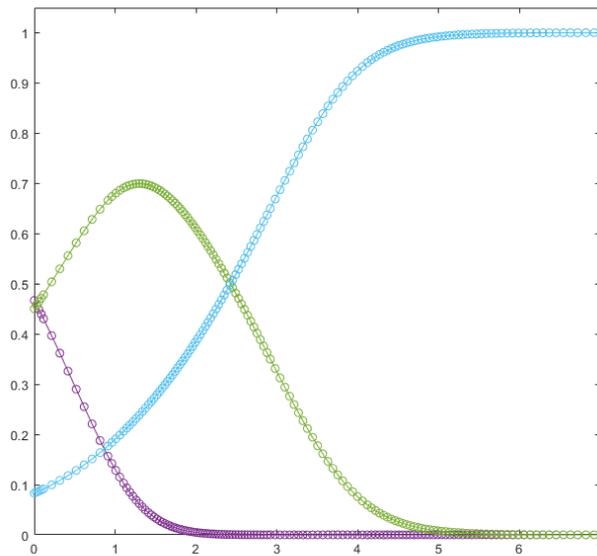


Figura 45. Integración hacia adelante de la alimentación tras extraer el etanol.

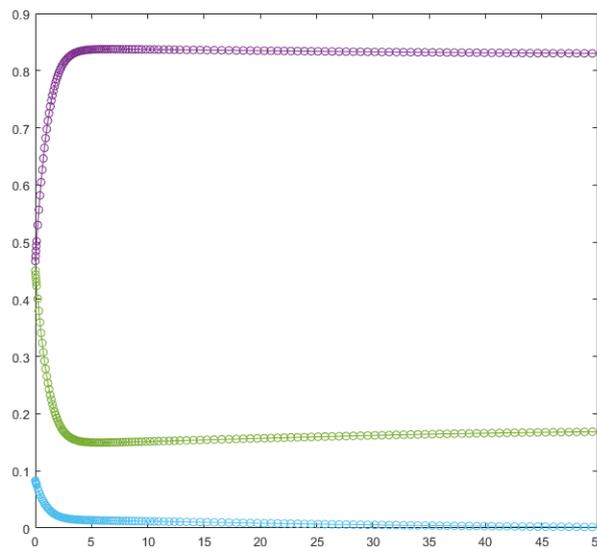


Figura 46. Integración hacia atrás de la alimentación tras extraer el etanol.

La Figura 45 muestra una clara evolución de la concentración hasta hexanol puro, mientras que la Figura 46 muestra la evolución hasta el azeótropo agua-butanol. Así, se confirma la pertenencia de la alimentación a la única región válida para esta mezcla: 9-12.

Una vez aclaradas las diferencias entre el diagrama obtenido de Aspen Plus y los resultados de la herramienta y tras ubicar la alimentación en su región de destilación correspondiente, se procede a aplicar la separación por secuencia directa.

Para extraer el agua, es necesario que la composición del destilado alcance el punto singular 11. El nodo inestable 9 es adyacente a este, por lo que una composición de destilado muy cercana al nodo inestable permite extraer el agua en forma azeotrópica junto al butanol.

La Figura 47 y la Figura 48 muestran la permanencia del corte en la región 9-12.

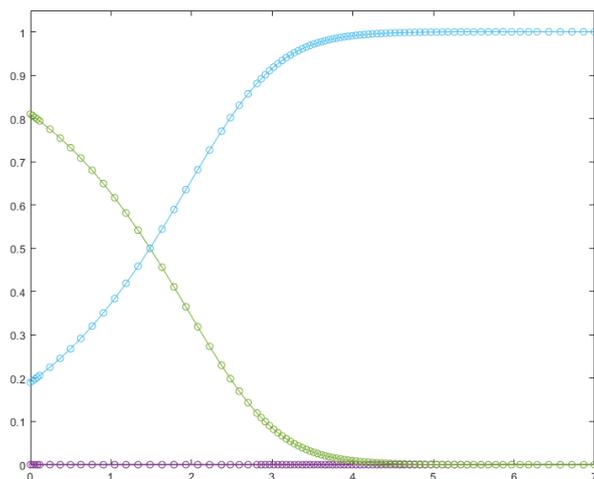


Figura 47. Integración hacia delante de las colas – Corte que extrae el agua como azeótropo con el butanol.

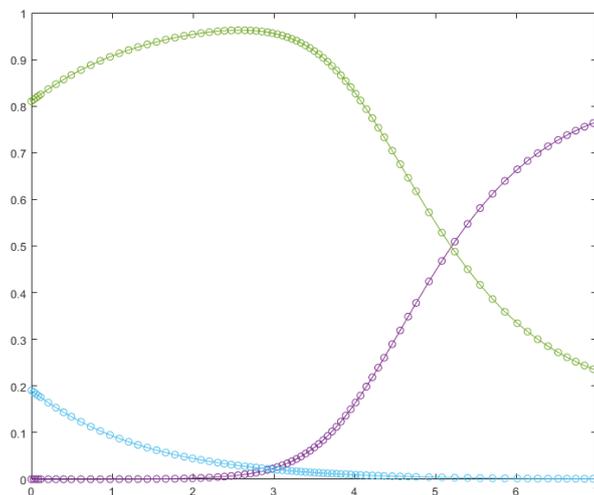


Figura 48. Integración hacia atrás de las colas – Corte que extrae el agua como azeótropo con el butanol.

El corte es representado gráficamente sobre el diagrama ternario obtenido en Aspen Plus en la Figura 49, la composición del destilado se recoge en la Tabla 22 y la de fondos en la Tabla 23.

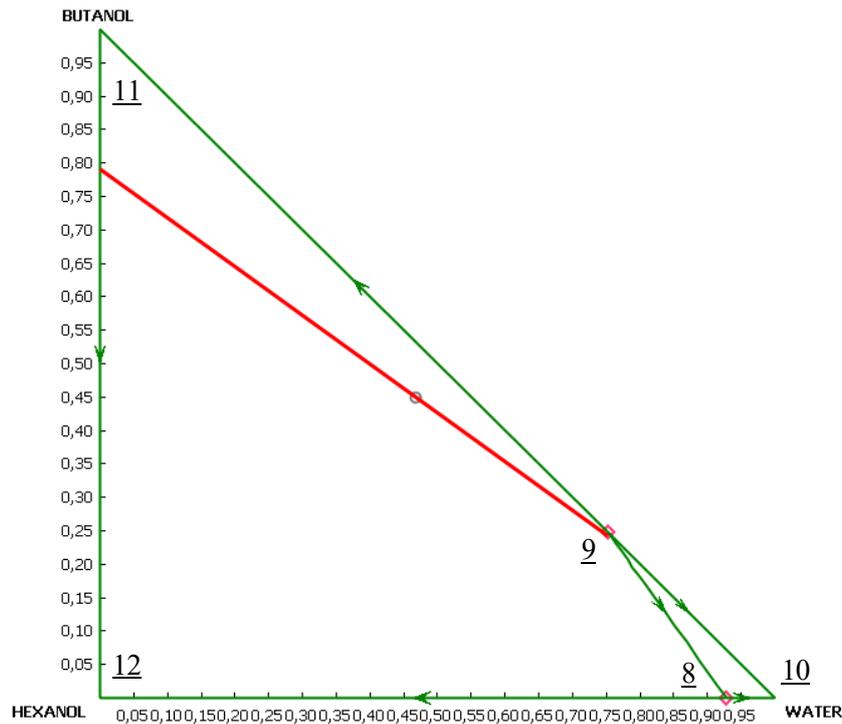


Figura 49. Representación del corte que extrae el agua como azeótropo con el butanol.

Compuesto	Composición molar (%)
Agua	82.83
n-Butanol	17.17
n-Hexanol	0

Tabla 22. Composición del destilado – Corte que extrae el agua como azeótropo con el butanol.

Compuesto	Composición molar (%)
Agua	Trazas
n-Butanol	81.04
n-Hexanol	19.04

Tabla 23. Composición de colas – Corte que extrae el agua como azeótropo con el butanol.

De esta forma, es necesario separar el azeótropo agua-butanol por un lado y separar la mezcla no azeotrópica butanol-hexanol. Finalmente, todos los compuestos quedan separados.

Sin embargo, cabe destacar que la Figura 43 permite distinguir la presencia de un corte interesante aplicando la secuencia inversa en vez de la directa (Figura 50).

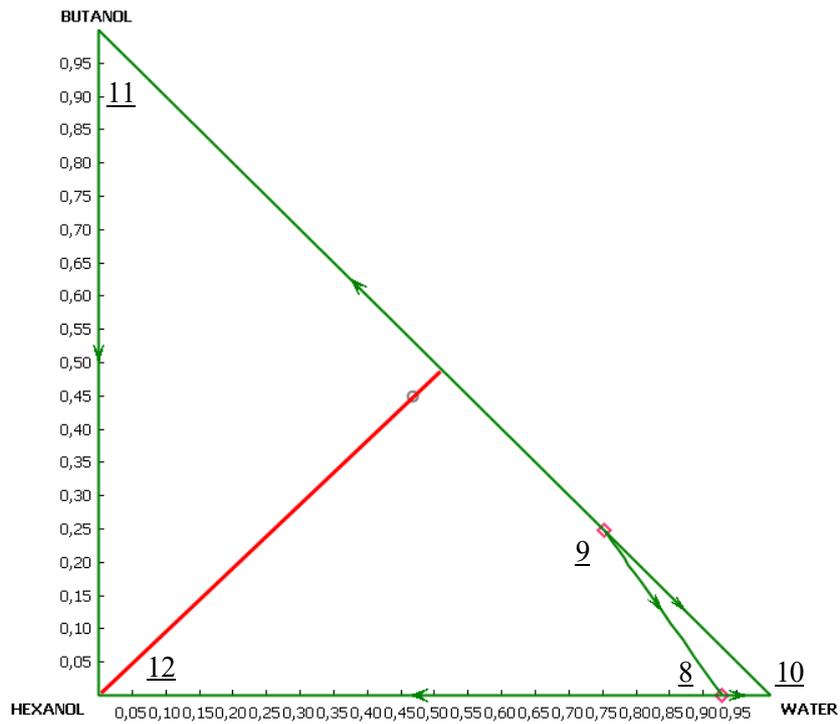


Figura 50. Representación del corte que extrae el hexanol puro.

Aplicando el Algoritmo 3 (secuencia inversa), para extraer el hexanol puro, es necesario que la composición de colas sea alcanzada por el punto singular 11, el cual es adyacente al nodo estable 12. Por lo tanto, seleccionando una composición de colas muy cercana a 12 en la recta 11-12 se obtendría el corte deseado.

La Figura 51 y la Figura 52 representan la evolución de la concentración hacia delante y atrás en el tiempo, respectivamente, demostrando la permanencia del corte en la región de destilación a través de la herramienta.

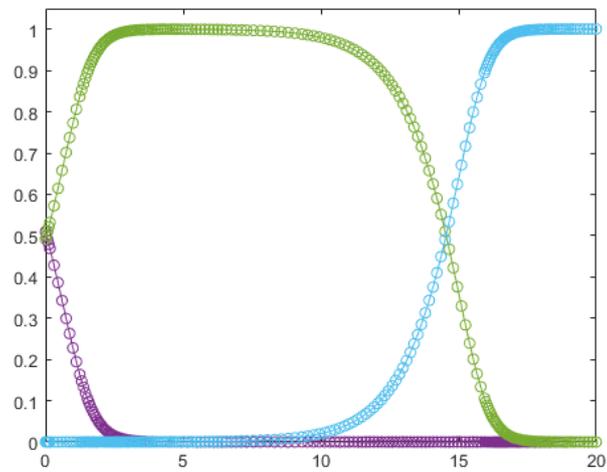


Figura 51. Integración hacia delante del destilado – Corte que extrae el hexanol puro.

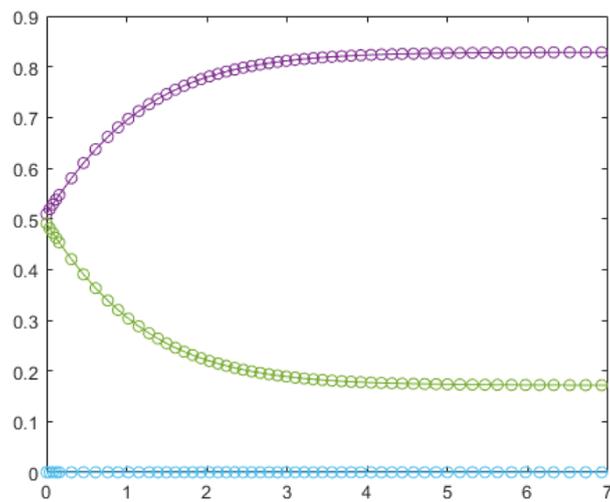


Figura 52. Integración hacia atrás del destilado – Corte que extrae el hexanol puro.

Finalmente, la Tabla 24 y la Tabla 25 recogen la composición de destilados y colas, respectivamente.

<b>Compuesto</b>	<b>Composición molar (%)</b>
Agua	50.93
n-Butanol	49.11
n-Hexanol	Trazas

Tabla 24. Composición del destilado – Corte que extrae el hexanol puro.

<b>Compuesto</b>	<b>Composición molar (%)</b>
Agua	0
n-Butanol	Trazas
n-Hexanol	99.99

Tabla 25. Composición de colas – Corte que extrae el hexanol puro.

Aplicando la secuencia inversa para la mezcla agua-butanol-hexanol, se obtiene hexanol puro por fondos y una mezcla prácticamente equimolar de agua y butanol. Comparando este corte con el obtenido a través de la secuencia directa, se observa que el número de separaciones se reduce aplicando la secuencia inversa, dado que se obtiene un compuesto puro por colas mientras que el corte obtenido aplicando la secuencia directa no obtiene ningún compuesto puro directamente.

Cabe mencionar que el hexanol podría extraerse puro por fondos en otros momentos a lo largo del proceso de separación de la mezcla desde su estado inicial, lo que se deduce a partir del análisis realizado en la sección Secuencia inversa. Sin embargo, es aconsejable no hacerlo en las primeras etapas del proceso de separación, ya que la concentración del hexanol es relativamente baja y extraerlo puro por colas implicaría la vaporización de la mayor parte la alimentación en un único corte.

Como comparación final entre los cortes propuestos en este TFM y los de ABNT, comentar que la separación de pesados es llevada a cabo en la patente en ausencia de agua y con otros alcoholes presentes (i-butanol y octanol). Pese a esta diferencia, la separación desarrollada por ABNT es compatible con lo estudiado en este trabajo, al menos en lo que respecta al butanol y el hexanol.

### 6.3.4 Secuencia final

El esquema final de la separación de la mezcla es el siguiente:

#### Corte 1

Acetaldehído puro	Destilado
Etil acetato	Colas
Etanol	
Agua	
Butanol	
Hexanol	

#### Corte 2

Azeótropo etil acetato-etanol-agua	Destilado
Etanol	Colas
Agua	
Butanol	
Hexanol	

#### Corte 3

Azeótropo etanol-agua	Destilado
Agua	Colas
Butanol	
Hexanol	

#### Corte 4

Agua	Destilado
Butanol	
Hexanol puro	Colas

Además de estos cuatro cortes, también es necesario separar el azeótropo etil acetato-etanol-agua obtenido como destilado en el corte 2, el azeótropo etanol agua extraído en el corte 3 y la mezcla agua-butanol obtenida como destilado en el corte 4, la cual también presenta un azeótropo.

## 7. CONCLUSIÓN

El desarrollo de este trabajo se ha enfocado hacia la aplicación de una metodología de diseño conceptual de trenes de destilación para mezclas de  $n$  número de compuestos a una mezcla problema de seis compuestos, basada en resultados de experimentos asociados a la obtención de biobutanol a partir de etanol a través de la reacción de Guerbet.

La motivación para llevar a cabo dicho estudio nace de la ausencia de un diseño teórico de la separación de mezclas multicomponente en el ámbito de la obtención de biobutanol a partir de la reacción de Guerbet que no lleve a cabo importantes simplificaciones, tales como la reducción del número de compuestos en la mezcla a tres o menos para llevar a cabo una representación gráfica del espacio de composición y la asunción de que ciertos compuestos minoritarios no afecten a la separación a pesar de formar azeótropos, entre otras.

Tras aplicar la metodología propuesta por Doherty y Malone [10] a la mezcla problema, se obtiene como resultado un tren de separación compuesto por cuatro columnas, que separan la mezcla principal, más una serie de columnas necesarias para la separación posterior de varias mezclas azeotrópicas que se obtienen como destilados en diversos tres de los cuatro cortes principales. Estas últimas columnas no se estudian con mayor profundidad, dado que escapa del objetivo que tiene la aplicación de esta metodología. Sin embargo, cabe mencionar que cada una de estas mezclas azeotrópicas obtenidas como destilados podría aportar alrededor de dos columnas más (dependiendo de la técnica que se utilice para separarlas). Esto lleva el recuento total de columnas hasta diez.

En definitiva, se tiene un tren de destilación con un número estimado de diez columnas, en el que hay que llevar a cabo tres destilaciones azeotrópicas, una de ellas con un azeótropo terciario.

Comparando este diseño con los que se estudian y critican en la sección Separación del butanol y otros subproductos, el número de columnas excede el de todos los artículos y la patente. Asimismo, ninguno de los documentos recogidos en dicha sección menciona o tiene en cuenta en su diseño el azeótropo ternario etil acetato-etanol-agua, de vital importancia en el desarrollo del tren de este TFM. Para finalizar con la comparación, comentar que la composición de las mezclas de los artículos, la patente y este trabajo no difieren en gran medida (varios compuestos se encuentran siempre o casi siempre presentes: acetaldehído, etil acetato, etanol, agua y butanol), siendo la composición de este trabajo la más sencilla de todas, motivo adicional para esperar trenes de destilación más complejos por parte de los autores anteriormente mencionados.

Como conclusión final, decir que el diseño conceptual es una parte fundamental del diseño de los trenes de separación, especialmente de mezclas complejas y/o azeotrópicas con un número elevado de compuestos. Este trabajo analiza conceptualmente una mezcla relativamente simple en su marco de estudio y obtiene un tren de separación complejo en comparación con estudios en el mismo marco, lo que confirma la excesiva simplificación de los diseños resultados de dichos estudios.

## 8. REFERENCIAS

1. [Alternative Fuels Data Center, U.S. Department of Energy](#)
2. [Wagner Roberto da Silva Trindade, Rogério Gonçalves dos Santos, Review on the characteristics of butanol, its production and use as fuel in internal combustion engines, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 69, 2017, Pages 642-651, ISSN 1364-0321](#)
3. [Heinz-Dieter Hahn, Georg Dämbkes, Norbert Rupprich, Hubert Bahl, Guido D. Frey, Chapter 4, Butanols – Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 10.1002/14356007.a04\\_463.pub3](#)
4. [Jáchym Mück, Jaroslav Kocík, Martin Hájek, Zdeněk Tišler, Karel Frolich, Aleš Kašpárek, Transition metals promoting Mg-Al mixed oxides for conversion of ethanol to butanol and other valuable products: Reaction pathways, Applied Catalysis A: General, Volume 626, 2021, 118380, ISSN 0926-860X](#)
5. [Iman Nezam, Lars Peereboom, Dennis J. Miller, Continuous condensed-phase ethanol conversion to higher alcohols: Experimental results and techno-economic analysis, Journal of Cleaner Production, Volume 209, 2019, Pages 1365-1375, ISSN 0959-6526](#)
6. [Kraft Axel. \(2015\), Conceptual Design of a Separation Process for Higher Alcohols Made by Catalytic Condensation of Ethanol. Journal of Advanced Chemical Engineering. 5. 10.4172/2090-4568.1000134.](#)
7. [Wesley Michaels, Hanyu Zhang, William L. Luyben, Jonas Baltrusaitis, Design of a separation section in an ethanol-to-butanol process, Biomass and Bioenergy, Volume 109, 2018, Pages 231-238, ISSN 0961-9534](#)
8. [Sanz Yague Juan Luis, Martínez Perez Jose David, Pena Gómez Yolanda, Reyes Valle Carmen María, Ramos Sánchez Mario, Process for the preparation of n-butanol from ethanol and acetaldehyde, 2015, 13382574.5](#)
9. [Abengoa participa en el proyecto Bio- AndaluS para el desarrollo de bioproductos en Andalucía, 2012](#)
10. [Doherty Michael F., Malone Michael F., Conceptual Design of Distillation Systems, 2001, Chapter 7.5, Pages 320-340, ISBN 978-0072488630](#)
11. [Florido Pendón, Alejandro, Modelado del equilibrio de fase multicomponente en un proceso catalítico de obtención de n-butanol a partir de etanol, 2019](#)
12. [Z.T. Fidkowski, M.F. Malone, M.F. Doherty, Computing azeotropes in multicomponent mixtures, Computers & Chemical Engineering, Volume 17, Issue 12, 1993, Pages 1141-1155, ISSN 0098-1354](#)
13. [Walpot Henk, Theoretical modeling of residue curve maps for a reactive distillation concept for the production of n-propyl propionate, 2011](#)
14. [Kearney Kelly, pathbetweennodes, 2014, https://github.com/kakearney/pathbetweennodes-pkg](#)
15. [A. Kayode Coker, Chapter 12 - Enhanced distillation types, Editor\(s\): A. Kayode Coker, Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants \(Fourth Edition\), Gulf Professional Publishing, 2010, Pages 345-371, ISBN 9780750683661](#)

## 9. ANEXOS

Esta sección recoge todos los códigos de Matlab usados para el desarrollo del TFM aplicados a la mezcla de seis componentes. Dado que a medida que se reduce el número de compuestos en la mezcla es necesario modificar ligeramente algunos scripts, se incluyen los scripts cuya modificación es necesaria, como ejemplo, tras extraer el acetaldehído.

### 9.1 Datos físicos

```
function [A,RP,Q,UA,UB,P] = physical_data
% Esta función recoge las propiedades físicas de los compuestos
necesaria para el cálculo del Equilibrio Líquido-Vapor (ELV).
% Salida: matriz de coeficientes de la ecuación extendida de
Antoine (A), vector de parámetros de superficie y volumen (Q y
RP), matrices de parámetros de interacción binaria UNIQUAC (UA y
UB) y presión (P).

% Coeficientes de la ecuación extendida de Antoine (P en [Pa] y
T en [K])
A = [52.911 -4643.1 0 0 -4.5068 2.7028e-17 6
      66.824 -6227.6 0 0 -6.41 1.7914e-17 6
      73.304 -7122.3 0 0 -7.1424 2.8853e-6 2
      73.649 -7258.2 0 0 -7.3037 4.1653e-6 2
      106.29 -9866.4 0 0 -11.655 1.0832e-17 6
      135.42 -12288 0 0 -15.732 1.2701e-17 6];

%% Parámetros UNIQUAC
% Parámetros de volumen de los compuestos puros
RP = [1.91628 3.47858 2.10547 0.92 3.45419 4.8029];

% Parámetros de área de los compuestos puros
Q = [1.796 3.116 1.972 1.4 3.048 4.132];

% Matriz de coeficientes de interacción binaria A
UA = [0 -0.348 4.72101 5.51523 -5.58746 0
      0.629051 0 1.067 3.03618 1.39123 0
      -14.0001 5.08568 0 8.96869 5.55135 0.774
      -3.86055 -2.113 -9.6633 0 -3.60257 -1.5791
      3.63592 -0.520263 -10.7839 2.32327 0 0
      0 0 -1.1734 0.291096 0 0];

% Matriz de coeficientes de interacción binaria B
UB = [0 6.74874 -1214.87 -2232.57 1794.14 0
      -108.848 0 -513.86 -1307.41 -622.568 0
      4002.37 -1770.45 0 -3278.23 -1856.16 -220.227
      1264.56 549.749 3389.69 0 811.542 195.618
      -1154.86 238.741 3689.42 -687.278 0 106.345
      0 0 311.653 -185.178 -131.866 0];

%% Constante
% Presión [bar]
P = 1.013;
```

## 9.2 Antoine

```
function Ps = Antoine(T,A)
% Esta función utiliza la ecuación extendida de Antoine para
% calcular las presiones de vapor de cada compuesto puro.
% Entrada: temperatura (T) en [K] y coeficientes de Antoine (A).
% Salida: vector de presiones de vapor (Ps) en [bar].

[n,~] = size(A);
Ps = zeros(1,n);
for i=1:n
    Ps(i) = (1e-5)*exp(A(i,1) + A(i,2)/(T+A(i,3)) + A(i,4)*T +
A(i,5)*log(T) + A(i,6)*T^A(i,7));
end
end
```

## 9.3 UNIQUAC

```
function GAMMA = UNIQUAC(T,Q,X,RP,UA,UB)
% Esta función usa el modelo UNIQUAC para calcular los
% coeficientes de actividad de todos los componentes en la mezcla.
% Entrada: temperatura (T) en [K], vector de parámetros de
% superficie y de volumen (Q y RP), vector de composición líquida
% (X) y matrices de parámetros de interacción binaria (UA y UB).
% Salida: vector de coeficientes de actividad (GAMMA).

% Determinación del número de componentes
NC = length(X);

% Corrección de fracciones molares nulas para evitar dividir
% entre cero
for i=1:NC
    if X(i) == 0
        X(i) = 1e-14;
    end
end

% Número de coordinación z
z = 10;

% Cálculo de fracciones de área THETA
THETA = Q' .* X / (Q * X);

% Cálculo de fracciones de volumen PHI
PHI = RP' .* X / (RP * X);

% Cálculo de l
l = 0.5 * z * (RP - Q) - RP + 1;

% Cálculo de la matriz de coeficientes TAU
TAU = exp((UA + UB / T));

% Cálculo de la parte combinatoria de los coeficientes de
% actividad
```

```

lnGamma1 = log(PHI./X) + 0.5*z*Q'.*log(THETA./PHI)+1'-
(PHI./X)*(1*X);

% Cálculo de la parte residual de los coeficientes de actividad
DENOM = zeros(1,NC);
DENOMSUM = zeros(1,NC);
RATIO = zeros(1,NC);
LOG = zeros(1,NC);
RATIOSUM = zeros(1,NC);
LOGSUM = zeros(1,NC);
lnGamma2 = zeros(1,NC);
for i=1:NC
    for j=1:NC
        for k=1:NC
            DENOM(k) = THETA(k)*TAU(k,j);
            DENOMSUM(j) = sum(DENOM);
        end
        RATIO(j) = THETA(j)*TAU(i,j)/DENOMSUM(j);
        LOG(j) = THETA(j)*TAU(j,i);
    end
    RATIOSUM(i) = sum(RATIO);
    LOGSUM(i) = sum(LOG);
    lnGamma2(i) = Q(i)*(1-log(LOGSUM(i))-RATIOSUM(i));
end

% Cálculo de los coeficientes de actividad
GAMMA = exp(lnGamma1+lnGamma2');
end

```

## 9.4 Equilibrio Líquido-Vapor

```

function Y = vapor_comp(X)
% Esta función calcula el ELV de la mezcla.
% Usa la ecuación de Raoult modificada, donde los coeficientes
de actividad se calculan a través de la función UNIQUAC y las
presiones de vapor a través de la función Antoine.
% Entrada: vector de composición líquida (X).
% Funciones: physical_data , UNIQUAC, Antoine y Saturated_T (en
línea).
% Salida: vector de composición del vapor (Y) y temperatura (T)
del ELV.

[A,RP,Q,UA,UB,P] = physical_data;
Ts = Saturated_T(P,A);
T_ini = Ts*X;
Ps_ini = Antoine(T_ini,A);
GAMMA_ini = UNIQUAC(T_ini,Q,X,RP,UA,UB);
Y_ini = Ps_ini'.*X.*GAMMA_ini./(P);
tol = 1e-6;
Y = Y_ini;
T = T_ini;
for j=1:100
    Ps = Antoine(T,A);
    GAMMA = UNIQUAC(T,Q,X,RP,UA,UB);
    Alpha_ki = Ps./Ps(1);

```

```

for i=1:100
    Y_new = Ps'.*X.*GAMMA./(P);
    Y_new = Y_new./sum(Y_new);
    dY = abs(Y-Y_new);
if dY<tol
    break
else
    Y = Y_new;
end
end
Ps_j = P./sum(X.*Alpha_ki'.*GAMMA);
Ts = Saturated_T(Ps_j,A);
T_new = Ts(1);
dT = abs(T-T_new);
if dT<tol
    break
else
    T = T_new;
end
end
Y = Y';
end

function Ts = Saturated_T(P,A)
% Esta función usa la ecuación extendida de Antoine para
% calcular la temperatura de saturación de cada compuesto.
% Entrada: presión (P) en [bar] y matriz de coeficientes de
% Antoine (A).
% Salida: vector de temperaturas de saturación (Ts) en [K].

[n,~] = size(A);

% Matriz de coeficientes de Antoine para el cálculo inicial: P
% en [mmHg] y T en [°C]
B = [7.0565 1070.6 236.01
      7.0146 1211.9 216.01
      8.2133 1652.05 231.48
      8.07131 1730.63 233.426
      7.4768 1362.39 178.73
      7.8604 1761.26 196.67];

% Cálculo de Ts usando fsolve con la ecuación extendida de
% Antoine
Ts0 = zeros(1,n);
Ts = zeros(1,n);
for i=1:n
    Ts0(i) = B(i,2)/(B(i,1)-log10(P*750.062))-B(i,3)+273.15;
    options = optimset('MaxIter',100000,'TolX', 1e-6,
'MaxFunEvals',100000);
    [Ts(i)] = fsolve(@fun_Ts,Ts0(i),options,A,P,i);
end
end

function f = fun_Ts(Ts,A,P,i)
f = ((1e-5)*exp(A(i,1) + A(i,2)/(Ts+A(i,3)) + A(i,4)*Ts +
A(i,5)*log(Ts) + A(i,6)*Ts^A(i,7)))-P;

```

```
end
```

## 9.5 Integración adelante

```
function dXdtau = fun_nonreactRCM_for(X)
% Esta función describe el trayecto hacia delante de la curva
residual. Usa
% el vector de composición líquida y calcula el Equilibrio
Líquido-Vapor.
% Entrada: vector de composición líquida (X).
% Salida: variación de la composición a lo largo del tiempo.

% Reconversión del vector de composición de dimensiones c-1 en c
para el
% cálculo del ELV
X = [1-sum(X);X]; [a,~] = size(X);

% Corrección de fracciones molares negativas
for i=1:a
    if X(i)<0
        X(i) = 0;
    end
end

% Condición de sumatorio de fracciones molares igual a uno
X = X./sum(X);

% Cálculo de la composición del vapor en equilibrio
Y = vapor_comp(X);

% Ecuación diferencial que describe la trayectoria de la curva
residual
dXdtau = X(2:end)-Y(2:end)';
end
```

## 9.6 Integración atrás

```
function dXdtau = fun_nonreactRCM_back(X)
% Esta función describe el trayecto hacia atrás de la curva
residual. Usa
% el vector de composición líquida y calcula el Equilibrio
Líquido-Vapor.
% Entrada: vector de composición líquida (X).
% Salida: variación de la composición a lo largo del tiempo.

% Reconversión del vector de composición de dimensiones c-1 en c
para el
% cálculo del ELV
X = [1-sum(X);X]; [a,~] = size(X);

% Corrección de fracciones molares negativas
for i=1:a
    if X(i)<0
```

```

        X(i) = 0;
    end
end

% Condición de sumatorio de fracciones molares igual a uno
X = X./sum(X);

% Cálculo de la composición del vapor en equilibrio
Y = vapor_comp(X);

% Ecuación diferencial que describe la trayectoria de la curva residual
dXdtau = Y(2:end) '-X(2:end);
end

```

## 9.7 Algoritmo 1

```

close all;clc
% Puntos singulares (composición molar) [ACET ETHY ETH WAT BUT
HEX]
P1 = [1 0 0 0 0 0]';P2 = [0 0.5166 0.2832 0.2003 0 0]';P3 = [0
0.6155 0 0.3845 0 0]';P4 = [0 0.5099 0.4901 0 0 0]';P5 = [0 1 0
0 0 0]';P6 = [0 0 0.8983 0.1017 0 0]';P7 = [0 0 1 0 0 0]';P8 =
[0 0 0 0.884 0 0.116]';P9 = [0 0 0 0.8284 0.1716 0]';P10 = [0 0
0 1 0 0]';P11 = [0 0 0 0 1 0]';P12 = [0 0 0 0 0 1]';

% Composición de entrada (dimensión c-1) [ETHY ETH WAT BUT HEX]
X0 = P1(2:end);

% Cálculo del jacobiano
[~,~,~,~,~,~,jacobian] =
lsqnonlin(@F,X0,[],[],optimset('MaxFunEvals',0));

% Cálculo de autovectores y autovalores (V y D)
jacobian = full(jacobian);[V,D] = eig(jacobian);clc

% Dirección y sentido de la integración
n = 1; % Número de autovalor/vector
X1 = X0+0.001*V(:,n); % Sentido

% Comprobación fracción molar negativa
for i=1:5
    if X1(i) < 0
        disp('Apunta fuera (X1(i) < 0)')
        disp(X1(i))
    end
    if X1(i) > 1
        disp('Apunta fuera (X1(i) > 1)')
        disp(X1(i))
    end
end
end
if 1-sum(X1) < -1e-7
    disp('Apunta fuera (1-sum(X1) < 0)')
    disp(1-sum(X1))
end
end

```

```

if 1-sum(X1) > 1
    disp('Apunta fuera (1-sum(X1) > 0)')
    disp(1-sum(X1))
end

% Integración
tauspan =[0 10];options = odeset('RelTol',1e-
5,'Stats','on','OutputFcn',@odeplot);
if D(n,n) > 0
    % Curva residual adelante (autovalor positivo)
    [~,X] = ode45(@(~,X)
fun_nonreactRCM_for(X),tauspan,X1,options);
    % Representación de la composición a lo largo del tiempo
    (dimensión c)
    [a,b] = size(X);H = zeros(a,b+1);
    for i=1:a
        H(i,:) = [1-sum(X(i,:)) X(i,:)];figure(2)
        plot(H)
    end
else
    % Curva residual atrás (autovalor negativo)
    [~,J] = ode45(@(~,X)
fun_nonreactRCM_back(X),tauspan,X1,options);
    % Representación de la composición a lo largo del tiempo
    (dimensión c)
    [a,b] = size(J);H = zeros(a,b+1);
    for i=1:a
        H(i,:) = [1-sum(J(i,:)) J(i,:)];figure(2)
        plot(H)
    end
end
end

function f = F(X)
X = [1-sum(X);X];
Y = vapor_comp(X);
f = X(2:end)-Y(2:end)';
end

```

## 9.8 Algoritmo 2

```

close all;clc
% Matriz de adyacencia "A" y matriz de alcance "R"
A = [0 1 1 0 1 1 1 1 1 1 1 1
     0 0 1 1 1 1 1 0 0 1 1 1
     0 0 0 0 1 0 0 1 1 1 1 1
     0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 1
     0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1
     0 0 0 0 0 0 1 1 1 1 1 1
     0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1
     0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 1
     0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1 1
     0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
     0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1
     0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0];I = eye(12);v = 12;R =
logical((A+I)^(v-1));

```

```
% Matriz de adyacencia de la región 1-10
```

```
A_1_10 = [0 1 1 0 0 1 0 1 1 1 0 0  
          0 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0  
          0 0 0 0 0 0 0 1 1 1 0 0  
          0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0  
          0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0  
          0 0 0 0 0 0 0 1 1 1 0 0  
          0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0  
          0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0  
          0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0  
          0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0  
          0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0  
          0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0];
```

```
% Matriz de adyacencia de la región 1-12
```

```
A_1_12 = [0 1 1 0 1 1 1 1 1 0 1 1  
          0 0 1 1 1 1 1 0 0 0 1 1  
          0 0 0 0 1 0 0 1 1 0 1 1  
          0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 1 1  
          0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1  
          0 0 0 0 0 0 1 1 1 0 1 1  
          0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1  
          0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1  
          0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1  
          0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0  
          0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1  
          0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0];
```

```
G = digraph(A);figure('Name','A');plot(G); % Representación  
gráfica de "A"
```

```
G = digraph(A_1_10);figure('Name','A_1_10');plot(G); %  
Representación gráfica de "A_1_10"
```

```
G = digraph(A_1_12);figure('Name','A_1_12');plot(G); %  
Representación gráfica de "A_1_12"
```

```
N_1_10 = pathbetweennodes(A,1,10);N_1_12 =  
pathbetweennodes(A,1,12); % Caminos distintos entre nodos
```

## 9.9 Caminos entre nodos

```
function pth = pathbetweennodes(adj, src, snk, verbose)  
%PATHBETWEENNODES Return all paths between two nodes of a graph  
%  
% pth = pathbetweennodes(adj, src, snk)  
% pth = pathbetweennodes(adj, src, snk, vflag)  
%  
%  
% This function returns all simple paths (i.e. no cycles)  
between two nodes  
% in a graph. Not sure this is the most efficient algorithm,  
but it seems  
% to work quickly for small graphs, and isn't too terrible for  
graphs with  
% ~50 nodes.  
%
```

```

% Input variables:
%
%   adj:   adjacency matrix
%
%   src:   index of starting node
%
%   snk:   index of target node
%
%   vflag: logical scalar for verbose mode.  If true, prints
paths to
%         screen as it traverses them (can be useful for
larger,
%         time-consuming graphs). [false]
%
% Output variables:
%
%   pth:   cell array, with each cell holding the indices of a
unique path
%         of nodes from src to snk.

% Copyright 2014 Kelly Kearney

if nargin < 4
    verbose = false;
end

n = size(adj,1);

stack = src;

stop = false;

pth = cell(0);
cycles = cell(0);

next = cell(n,1);
for in = 1:n
    next{in} = find(adj(in,:));
end

visited = cell(0);

pred = src;
while 1

    visited = [visited; sprintf('%d,', stack)];

    [stack, pred] = addnode(stack, next, visited, pred);
    if verbose
        fprintf('%2d ', stack);
        fprintf('\n');
    end

    if isempty(stack)
        break;
    end
end

```

```

    if stack(end) == snk
        pth = [pth; {stack}];
        visited = [visited; sprintf('%d,', stack)];
        stack = popnode(stack);
    elseif length(unique(stack)) < length(stack)
        cycles = [cycles; {stack}];
        visited = [visited; sprintf('%d,', stack)];
        stack = popnode(stack);
    end
end

function [stack, pred] = addnode(stack, next, visited, pred)

newnode = setdiff(next{stack(end)}, pred);
possible = arrayfun(@(x) sprintf('%d,', [stack x]), newnode,
'uni', 0);

isnew = ~ismember(possible, visited);

if any(isnew)
    idx = find(isnew, 1);
    stack = str2num(possible{idx});
    pred = stack(end-1);
else
    [stack, pred] = popnode(stack);
end

function [stack, pred] = popnode(stack)

stack = stack(1:end-1);
if length(stack) > 1
    pred = stack(end-1);
else
    pred = [];
end

```

### 9.10 Algoritmo 3

```

close all;clc
% Puntos singulares (composición molar) [ACET ETHY ETH WAT BUT
HEX]
P1 = [1 0 0 0 0 0]';P2 = [0 0.5166 0.2832 0.2003 0 0]';P3 = [0
0.6155 0 0.3845 0 0]';P4 = [0 0.5099 0.4901 0 0 0]';P5 = [0 1 0
0 0 0]';P6 = [0 0 0.8983 0.1017 0 0]';P7 = [0 0 1 0 0 0]';P8 =
[0 0 0 0.884 0 0.116]';P9 = [0 0 0 0.8284 0.1716 0]';P10 = [0 0
0 1 0 0]';P11 = [0 0 0 0 1 0]';P12 = [0 0 0 0 0 1]';

% Alimentación [ACET ETHY ETH WAT BUT HEX]
F = [0.0264 0.0018 0.5891 0.2146 0.142 0.0262]';

% Secuencia directa

```

```

for t=0.9999 % Este parámetro se mueve entre 0 y 1 y permite
seleccionar un destilado entre dos puntos singulares
    D = P2 + (P1-P2)*t; % Destilado
end

% Secuencia indirecta
% for t=0.9999
%     B = P12 + (P11-P12)*t; % Fondos
% end

% Recta de balance de materia
for t=1:10^-6:10
    B = D + (F-D)*t;
    if B(1) <= 10^-5
        disp(B');disp('Frontera de composición ACET');break
    elseif B(2) <= 10^-5
        disp(B');disp('Frontera de composición ETHY');break
    elseif B(3) <= 10^-5
        disp(B');disp('Frontera de composición ETH');break
    elseif B(4) <= 10^-5
        disp(B');disp('Frontera de composición WAT');break
    elseif B(5) <= 10^-5
        disp(B');disp('Frontera de composición BUT');break
    elseif B(6) <= 10^-5
        disp(B');disp('Frontera de composición HEX');break
    end
end

% Integración
tauspan =[0 10];options = odeset('RelTol',1e-
5,'Stats','on','OutputFcn',@odeplot);
% Curva residual adelante
[~,X] = ode45(@(~,X)
fun_nonreactRCM_for(X),tauspan,B(2:end),options);
% Representación de la composición a lo largo del tiempo
(dimensión c)
[a,b] = size(X);H = zeros(a,b+1);
for i=1:a
    H(i,:) = [1-sum(X(i,:)) X(i,:)];figure(2)
    plot(H)
end

% Curva residual atrás
figure(3);[~,J] = ode45(@(~,X)
fun_nonreactRCM_back(X),tauspan,B(2:end),options);
% Representación de la composición a lo largo del tiempo
(dimensión c)
[a,b] = size(J);H = zeros(a,b+1);
for i=1:a
    H(i,:) = [1-sum(J(i,:)) J(i,:)];figure(4)
    plot(H)
end

```

## 9.11 Datos físicos (sin acetaldehído)

```
function [A,RP,Q,UA,UB,P,R] = physical_data_ACET

% En la matriz de coeficientes de Antoine es necesario quitar la
% fila correspondiente al compuesto extraído.
A = [66.824 -6227.6 0 0 -6.41 1.7914e-17 6
     73.304 -7122.3 0 0 -7.1424 2.8853e-6 2
     73.649 -7258.2 0 0 -7.3037 4.1653e-6 2
     106.29 -9866.4 0 0 -11.655 1.0832e-17 6
     135.42 -12288 0 0 -15.732 1.2701e-17 6];

% En los vectores de parámetros de volumen y de área hay que
% eliminar el elemento asociado al compuesto extraído.
RP = [3.47858 2.10547 0.92 3.45419 4.8029];

Q = [3.116 1.972 1.4 3.048 4.132];

% En las matrices de parámetros de interacción binaria se deben
% quitar los elementos asociados al compuesto extraído, es decir,
% la fila y columna correspondiente.
UA = [0 1.067 3.03618 1.39123 0
     5.08568 0 8.96869 5.55135 0.774
     -2.113 -9.6633 0 -3.60257 -1.5791
     -0.520263 -10.7839 2.32327 0 0
     0 -1.1734 0.291096 0 0];

UB = [0 -513.86 -1307.41 -622.568 0
     -1770.45 0 -3278.23 -1856.16 -220.227
     549.749 3389.69 0 811.542 195.618
     238.741 3689.42 -687.278 0 106.345
     0 311.653 -185.178 -131.866 0];

%% Constants
% Pressure [bar]
P = 1.013;
```

## 9.12 Equilibrio Líquido-Vapor (sin acetaldehído)

```
function Y = vapor_comp_ACET(X)

% En la siguiente línea se debe indicar la función
% correspondiente a los datos físicos con el compuesto extraído.
[A,RP,Q,UA,UB,P] = physical_data_ACET;
Ts = Saturated_T(P,A);
T_ini = Ts*X;
Ps_ini = Antoine(T_ini,A);
GAMMA_ini = UNIQUAC(T_ini,Q,X,RP,UA,UB);
Y_ini = Ps_ini'.*X.*GAMMA_ini./(P);
tol = 1e-6;
Y = Y_ini;
T = T_ini;
for j=1:100
    Ps = Antoine(T,A);
```

```

        GAMMA = UNIQUAC(T,Q,X,RP,UA,UB);
        Alpha_ki = Ps./Ps(1);
for i=1:100
    Y_new = Ps'.*X.*GAMMA./(P);
    Y_new = Y_new./sum(Y_new);
    dY = abs(Y-Y_new);
if dY<tol
    break
else
    Y = Y_new;
end
end
Ps_j = P./sum(X.*Alpha_ki'.*GAMMA);
Ts = Saturated_T(Ps_j,A);
T_new = Ts(1);
dT = abs(T-T_new);
if dT<tol
    break
else
    T = T_new;
end
end
Y = Y';
end

function Ts = Saturated_T(P,A)

[n,~] = size(A);

% En la matriz de coeficientes de Antoine se debe eliminar la
% fila correspondiente al compuesto extraído.
B = [7.0146 1211.9 216.01
      8.2133 1652.05 231.48
      8.07131 1730.63 233.426
      7.4768 1362.39 178.73
      7.8604 1761.26 196.67];

Ts0 = zeros(1,n);
Ts = zeros(1,n);
for i=1:n
    Ts0(i) = B(i,2)/(B(i,1)-log10(P*750.062))-B(i,3)+273.15;
    options = optimset('MaxIter',100000,'TolX', 1e-6,
'MaxFunEvals',100000);
    [Ts(i)] = fsolve(@fun_Ts,Ts0(i),options,A,P,i);
end
end
function f = fun_Ts(Ts,A,P,i)
f = ((1e-5)*exp(A(i,1) + A(i,2)/(Ts+A(i,3))) + A(i,4)*Ts +
A(i,5)*log(Ts) + A(i,6)*Ts^A(i,7))-P;
end

```

### 9.13 Integración adelante (sin acetaldehído)

```
function dXdtau =fun_nonreactRCM_for_ACET(X)
```

```

X = [1-sum(X);X];[a,~] = size(X);

% En el primer bucle hay que ajustar el número de ciclos al
número de
% compuestos presentes en la mezcla.
for i=1:a
    if X(i) < 0
        X(i)=0;
    end
end
X = X./sum(X);

% En la siguiente línea se debe indicar la función de cálculo
del ELV
% correspondiente a la mezcla sin el compuesto extraído.
Y = vapor_comp_ACET(X);

dXdtau = X(2:end)-Y(2:end)';
end

```

## 9.14 Integración atrás (sin acetaldehído)

```

function dXdtau =fun_nonreactRCM_back_ACET(X)

X = [1-sum(X);X];[a,~] = size(X);

% En el primer bucle hay que ajustar el número de ciclos al
número de
% compuestos presentes en la mezcla.
for i=1:a
    if X(i) < 0
        X(i)=0;
    end
end
X = X./sum(X);

% En la siguiente línea se debe indicar la función de cálculo
del ELV
% correspondiente a la mezcla sin el compuesto extraído.
Y = vapor_comp_ACET(X);

dXdtau = Y(2:end) '-X(2:end);
end

```

## 9.15 Algoritmo 3 (sin acetaldehído)

```

close all;clc
% Puntos singulares restantes tras extraer el compuesto.
% Destacar que la dimensión de los vectores de composición se
reduce, ya
% que la concentración del compuesto extraído desaparece.
P2 = [0.5166 0.2832 0.2003 0 0]';P3 = [0.6155 0 0.3845 0 0]';P4
= [0.5099 0.4901 0 0 0]';P5 = [1 0 0 0 0]';P6 = [0 0.8983 0.1017

```

```

0 0]';P7 = [0 1 0 0 0]';P8 = [0 0 0.884 0 0.116]';P9 = [0 0
0.8284 0.1716 0]';P10 = [0 0 1 0 0]';P11 = [0 0 0 1 0]';P12 = [0
0 0 0 1]';

% Alimentación [ETHY ETH WAT BUT HEX]
% La alimentación se corresponde con las colas (secuencia
directa) o el
% destilado (secuencia inversa) del corte anterior.
F = [0.001847 0.6051 0.2204 0.1459 0.02691]';

% Secuencia directa
for t=0.0001
    D = P2 + (P6-P2)*t; % Destilado
end

% Secuencia indirecta
% for t=0.9999
%     B = P12 + (P9-P12)*t; % Fondos
% end

% Recta de balance de materia.
% Se elimina el aviso por alcance de la frontera de composición
del
% compuesto extraído.
for t=1:10^-6:10
    B = D + (F-D)*t;
    if B(1) <= 10^-5
        disp(B');disp('Frontera de composición ETHY');break
    elseif B(2) <= 10^-5
        disp(B');disp('Frontera de composición ETH');break
    elseif B(3) <= 10^-5
        disp(B');disp('Frontera de composición WAT');break
    elseif B(4) <= 10^-5
        disp(B');disp('Frontera de composición BUT');break
    elseif B(5) <= 10^-5
        disp(B');disp('Frontera de composición HEX');break
    end
end

% Integración
% Se deben seleccionar las funciones de integración
correspondientes.
tauspan =[0 10];options = odeset('RelTol',1e-
5,'Stats','on','OutputFcn',@odeplot);
% Curva residual adelante
[~,X] = ode45(@(~,X)
fun_nonreactRCM_for_ACET(X),tauspan,B(2:end),options);
% Representación de la composición a lo largo del tiempo
(dimensión c)
[a,b] = size(X);H = zeros(a,b+1);
for i=1:a
    H(i,:) = [1-sum(X(i,:)) X(i,:)];figure(2)
    plot(H)
end

% Curva residual atrás

```

```

figure(3);[~,J] = ode45(@(~,X)
fun_nonreactRCM_back_ACET(X),tauspan,B(2:end),options);
% Representación de la composición a lo largo del tiempo
(dimensión c)
[a,b] = size(J);H = zeros(a,b+1);
for i=1:a
    H(i,:) = [1-sum(J(i,:)) J(i,:)];figure(4)
    plot(H)
end

```