

4. MEMORIA JUSTIFICATIVA



4. MEMORIA JUSTIFICATIVA

4.1. ELECCIÓN DEL PROCESO DE PURIFICACIÓN DE ETANOL

Es fundamental a la hora de seleccionar el proceso más adecuado conocer las distintas alternativas disponibles y establecer las ventajas e inconvenientes que presentan cada una de ellas. Así se ha hecho para seleccionar el proceso de destilación llevado a cabo en la simulación. Para ello hay que estudiar, en primer lugar, la composición de la mezcla para conocer los componentes que tienen que ser eliminados y establecer un orden para ello según las características de estos.

4.1.1. CARACTERÍSTICAS DE LA MEZCLA A PURIFICAR

La corriente de fermentado que se procesa en la unidad de destilación presenta la siguiente composición:

Alimentación (Corriente S01)		kg-mol/h	% molar
Caudal		10.656	
Composición			
	Agua	10.164	95,38
	Etanol	492	4,62
	CO2	9	0,08
	Alcoholes ligeros	0	0,00
	Aceites de fúseles	0	0,00
	Sólidos no fermentables	0	0,00

Tabla 4.1. Composición corriente de entrada en planta de destilación

Los componentes principales de la corriente son el agua y el etanol pero también se tienen impurezas como el dióxido de carbono disuelto, compuestos ligeros, aceites de fúseles y sólidos no fermentables. En la composición que se muestra en la tabla la cantidad de estos compuestos aparece aproximada a cero debido a que su concentración es muy pequeña frente a los componentes mayoritarios, pero existen en cierta cantidad y así serán tenidos en cuenta en la simulación tal y como se muestra más adelante.

En el proceso de depuración habrá que eliminar cada una de estas impurezas así como el agua para elevar la pureza del etanol hasta los límites requeridos para su uso como combustible.



Se analiza en primer lugar la separación del agua de la corriente por ser el componente mayoritario y por las características que presenta su mezcla con el etanol. La principal característica es la existencia de una mezcla azeotrópica entre el etanol y el agua. Para la presión de 1atm la concentración azeotrópica se sitúa en 89,4% molar aproximadamente. Esta característica le da un carácter altamente no ideal a la mezcla influyendo de manera importante en los pasos a seguir y alternativas para conseguir la purificación deseada. La formación de azeótropos complica la estructura de cualquier proceso de separación y en particular el comportamiento de la destilación de mezclas azeotrópicas multicomponentes puede ser muy complejo. Por ello se ha considerado importante conocer qué es un azeótropo para considerar y evaluar las distintas vías existentes para llevar a cabo la separación del etanol y el agua.

4.1.2. ALTERNATIVAS DE SEPARACIÓN DE MEZCLAS AZEOTRÓPICAS

El término azeótropo hace referencia a una mezcla de dos o más componentes donde las composiciones del vapor y el líquido en el equilibrio son iguales a una presión y temperatura dadas. Más concretamente, el vapor tiene la misma composición que el líquido y la mezcla hierve a una temperatura distinta a la de los puntos de ebullición de las sustancias puras. De esta forma, los azeótropos se han confundido a veces con componentes simples debido a que hierven a una temperatura constante. Sin embargo, en un azeótropo una variación en la presión no sólo cambia la temperatura de ebullición sino también la composición de la mezcla y esto además de hacerlo fácilmente distinguible de un componente puro es una característica a tener en cuenta en el diseño de un proceso de destilación de una mezcla cuyos componentes forman un azeótropo. Así, el término azeótropo fue introducido para designar mezclas caracterizadas por presentar un mínimo o un máximo en la presión de vapor bajo condiciones isotermas. Desde entonces el término ha sido usado para sistemas líquidos con uno o más azeótropos. Si a la temperatura de equilibrio la mezcla líquida es homogénea, el azeótropo es un homoazeótropo. Si el vapor coexiste con un líquido que presenta dos fases, es un heteroazeótropo.

Existen varios métodos para la separación de mezclas líquidas que forman uno o más azeótropos. Los métodos basados en la destilación son los más antiguos y extendidos, bien usando variaciones de presión en el proceso de destilación o bien añadiendo un elemento de separación que altera las condiciones del equilibrio llamado *arrastrador*. Otras técnicas alternativas de separación para mezclas azeotrópicas, como son el uso



de membranas de separación o tamices moleculares, son usadas en combinación con la destilación. La destilación con tecnologías de separación complementarias son denominados sistemas híbridos de destilación. A continuación se desarrolla en mayor detalle cada una de estas técnicas. Posteriormente se justificará el método que se ha considerado más apropiado para la destilación del bioetanol.

4.1.2.1. SEPARACIÓN POR MEMBRANAS

La separación de mezclas de líquidos y gases con el uso de membranas como agente de separación es una operación emergente en los últimos años '80. La membrana actúa en sí misma como un agente de separación de materia, absorbiendo y difundiendo uno de los componentes que forman el azeótropo. La alimentación es parcialmente separada debido a la barrera semipermeable (la membrana) en un retenido, que es la parte de la alimentación que no pasa a través de la membrana (es decir, es retenido) y, un permeado, que es la parte de la alimentación que pasa a través de la membrana.

La tecnología basada en membranas más conocida para mezclas azeotrópicas de líquidos es la *pervaporación*. En esta técnica se tiene baja presión en el lado de la membrana al que pasa el permeado para así evaporar dicho permeado. La membrana usada debe ser selectiva para uno de los componentes que constituyen el azeótropo.

La *permeación* de vapor es una técnica similar en la que la alimentación llega como vapor saturado. Esta técnica es especialmente usada en combinación con procesos de destilación donde las corrientes de vapor saturado son fáciles de conseguir. Una limitación importante de la permeación de vapor, sin embargo, (que no existe en el caso de la pervaporación) es que el vapor es muy sensible al recalentamiento. Incluso pocos grados de recalentamiento puede resultar en un descenso significativo del flujo.

Hay que decir que la pervaporación es considerada un método costoso tanto en términos de inversión como en costes de operación (para alta producción). Debido a su alta selectividad, sin embargo, la pervaporación es de interés en los casos donde los procesos de separación convencional fallan o tienen un alto consumo específico de energía o altos costes de inversión. La categoría más importante dentro de los casos de separación en los que la pervaporación es prometedora es en mezclas con un homoazeótropo.



A menudo se distingue entre dos tipos diferentes de destilaciones híbridas con pervaporación:

- Cuando el grado de pervaporación (o permeación de vapor) está limitada sólo a separación de azeótropos.
- Cuando el grado de pervaporación (unidad de membrana) se define para separación de azeótropos y para conseguir las especificaciones del producto.

En las siguientes figuras se muestran las configuraciones de estos dos procesos.

a) Unidad de pervaporación entre dos columnas de destilación:

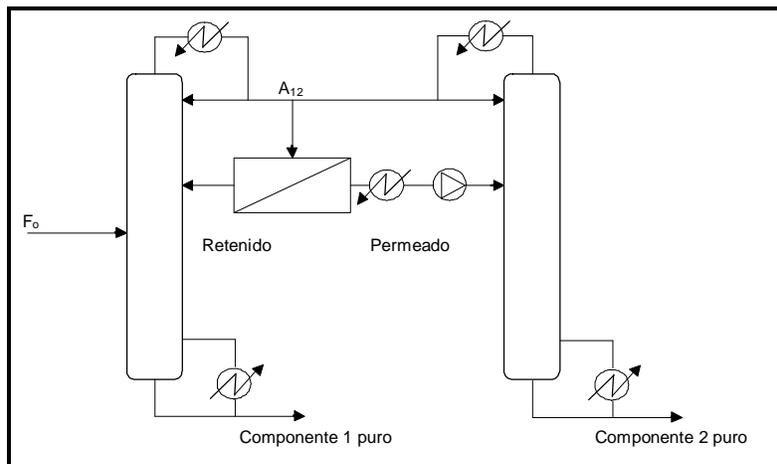


Gráfico 4.1. Esquema de un proceso de Permeación de vapor



b) Columna de destilación apoyada con una unidad de permeación de vapor donde el retenido tiene suficiente pureza para ser un producto final:

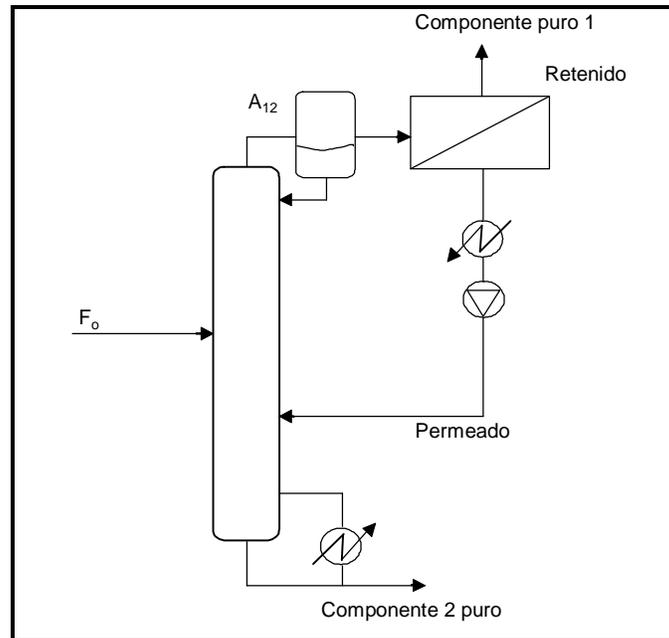


Gráfico 4.2. Esquema de un proceso de pervaporación

La mezcla azeotrópica retirada de la cabeza de las columnas (A12) es suministrada a los módulos de membrana.

Hay otras muchas configuraciones de destilación híbrida con membranas. La clave para que un proceso de separación por membrana sea eficiente y económicamente rentable reside en la membrana. Esta debe tener una buena permeabilidad (alto flujo másico transferido), alta selectividad, estabilidad, estar libre de atascamientos y una larga vida útil (dos o más años). Las membranas para separar mezclas de solventes orgánicos y agua son en su mayoría polímeros orgánicos, o incluso membranas cerámicas inorgánicas. Las membranas de alcohol polivinílico proveen una alta fuerza conductora justo en la región de composición azeotrópica en la mezcla etanol-agua. La pervaporación es aplicable en procesos de separación para el rango completo de composición, pero el cambio de fase requiere considerablemente más energía que otras técnicas de membranas que funcionan por diferencia de presión como la ósmosis inversa.



Las principales aplicaciones industriales de los procesos de separación por pervaporación incluyen:

- Extracción del agua de solventes orgánicos (por ejemplo, deshidratación de alcoholes, ketones y ésteres).
- Extracciones de sustancias orgánicas del agua (por ejemplo, la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (VOC), tolueno y tricloroetileno del agua residual).
- Separación de mezclas de sustancias orgánicas (por ejemplo benceno-ciclohexano) e isómeros.

Un esquema de un proceso industrial para la deshidratación del etanol usando membranas de pervaporación en combinación con una columna de destilación continua se muestra a continuación:

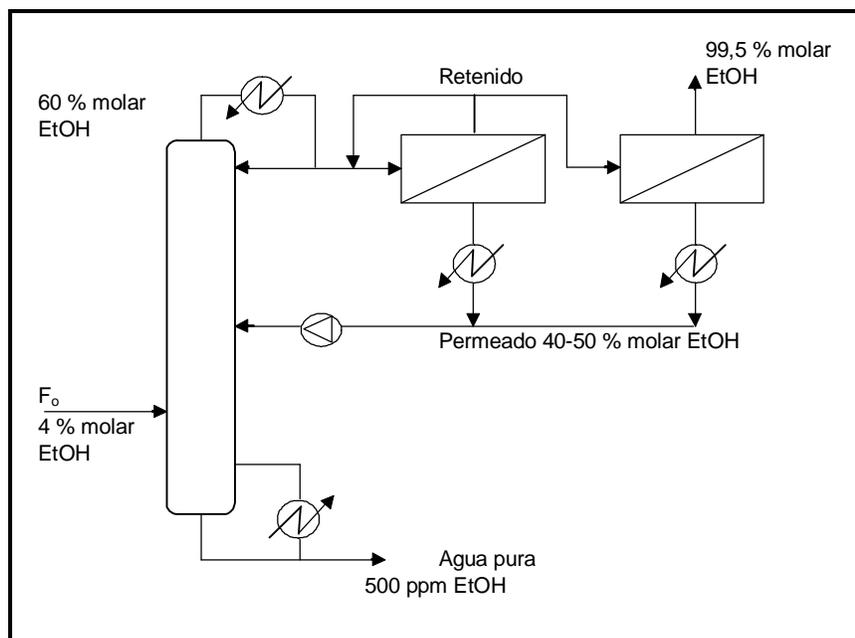


Gráfico 4.3. Deshidratación del etanol mediante membranas

Integrando las dos técnicas de separación, el proceso de separación se reparte entre ambas técnicas de tal forma que cada una opera en la región de composición donde son más efectivas. Hay estudios experimentales y simulaciones sobre el proceso de destilación híbrida con pervaporación que se ha mostrado más arriba. Estos estudios indican una reducción de los costes de producción alrededor del 50 % sobre la destilación heteroazeotrópica convencional para la destilación del etanol usando



benceno como *arrastrador*. Se concluye que son necesarios una alta selectividad y flujo moderado en las membranas para que el sistema sea económicamente atractivo comparado con el proceso de destilación heteroazeotrópica convencional.

La pervaporación es más adecuada en aplicaciones en las que la alimentación está diluida en el permeado. Los flujos de permeado disminuyen significativamente con la disminución de la concentración en la alimentación. Hay que sacrificar un poco la selectividad para aumentar el flujo de permeado. Los módulos de membranas pueden ser configurados en serie o en cascadas paralelas con el fin de aumentar el grado de separación obtenido. Un determinado número de etapas puede ser necesario, con una pequeña cantidad de producto permeado por etapa y recalentamiento del retenido entre las etapas. En el caso que nos ocupa de la deshidratación del etanol, esta tiene una concentración azeotrópica que favorece el proceso de separación con membranas de pervaporación.

4.1.2.2. DESTILACIÓN POR VARIACIÓN DE LA PRESIÓN

Una variación en la presión puede tener un gran efecto en las composiciones del equilibrio líquido-vapor en mezclas azeotrópicas y de esto modo puede afectar a las posibilidades de separación de mezclas por destilación ordinaria. Aumentando o disminuyendo la presión de operación en columnas individuales se puede mover los límites de destilación según los rangos de composición o incluso hacer que aparezcan o desaparezcan los puntos azeotrópicos (o transformarlos en heteroazeótropos). Para algunas mezclas, un simple cambio en la presión puede resultar en un significativo cambio de la composición azeotrópica y posibilitar una separación completa por destilación por variación de la presión. Esto se muestra en las siguientes figuras:

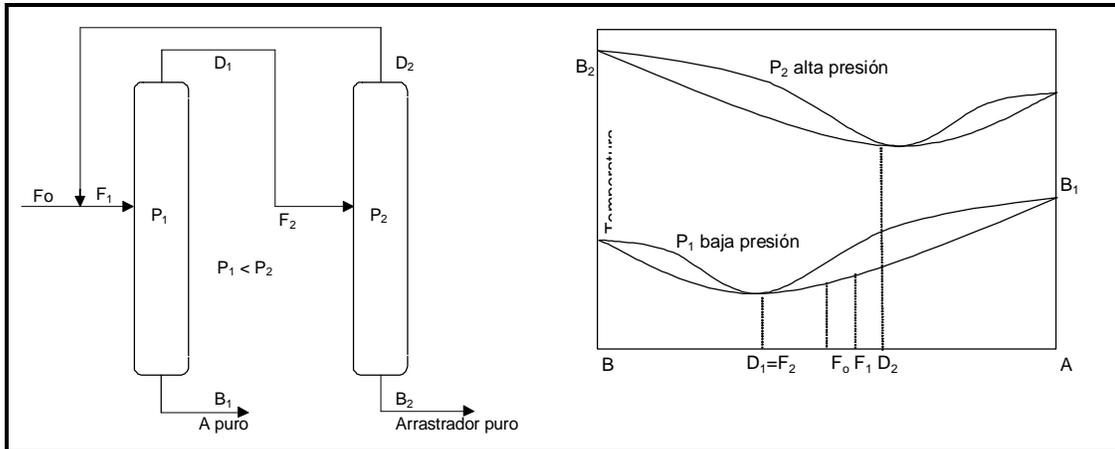


Gráfico 4.4. Destilación por variación de presión

En la figura anterior, se muestra una mezcla binaria homoazeotrópica que es introducida como alimentación (F_0) en una columna de destilación a baja presión (P_1). El producto de cola de la columna P_1 es prácticamente A puro, mientras que el producto de cabeza es vapor con composición azeotrópica D_1 . Este azeótropo alimenta posteriormente a la columna de destilación de alta presión (P_2), que produce B prácticamente puro en el producto de cola y vapores de composición azeotrópica D_2 . Este azeótropo es recirculado a la entrada de alimentación a la columna de baja presión. Cuanto menor sea el cambio en composición azeotrópica con la presión mayor será el reciclado. Para el uso de este método se requiere al menos un cambio del 5 % de variación de la composición azeotrópica con el cambio de presión. Por este método se realizan procesos de separación a nivel industrial como es el caso de la mezcla azeotrópica tetrahidrofurano-agua, donde se usa dos columnas con $P_1 = 1 \text{ atm}$ y $P_2 = 8 \text{ atm}$.

4.1.2.3. DESTILACIÓN CON ADICIÓN DE UN AGENTE EXTERNO

Este tipo de destilación se basa en cambios fisicoquímicos en el comportamiento del equilibrio líquido-vapor de una mezcla azeotrópica por la adición de un nuevo componente líquido. Se llama a la mezcla que se quiere separar mezcla original y al componente añadido que facilita la separación *arrastrador*. Para facilitar la visualización se considera el caso de una mezcla original homoazeotrópica y un único componente *arrastrador*. Las mismas técnicas de separación son aplicables para mezclas multicomponentes donde los componentes claves forman mezclas que entran dentro de las categorías que se van a exponer, y el agente externo puede ser un



mezcla de componentes. Se distingue entre tres tipos diferentes de métodos de destilación basados en adición de un agente externo dependiendo de las propiedades, de la función de dicho agente externo y de la configuración del proceso:

- Destilación de mezclas homoazeotrópicas:
 - El agente externo es completamente miscible con los componentes de la mezcla original. Se pueden formar homoazeótropos con los componentes de la mezcla original. El único criterio es que el sistema ternario resultante debe formar un equilibrio líquido-vapor que haga factible la separación.
 - La destilación se lleva a cabo en una columna de destilación con una única alimentación.

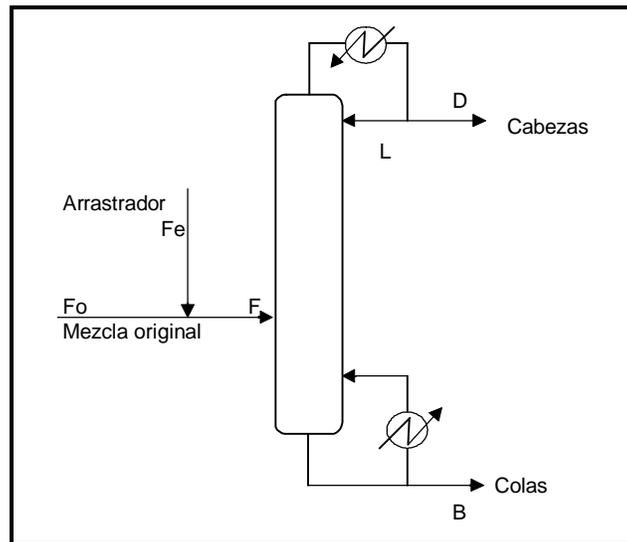


Gráfico 4.5. Destilación de mezclas azeotrópicas

- Destilación-decantación con existencia de heteroazeótropos (Destilación azeotrópica)
 - El *arrastrador* forma un heteroazeótropo con al menos uno de los componentes de la mezcla original.
 - La destilación se lleva a cabo en una columna combinado con un sistema de decantación. La facilidad de separación usando una decantación es el hecho que diferencia este método de la destilación homoazeotrópica y lo que hace que el esquema del proceso se simplifique.

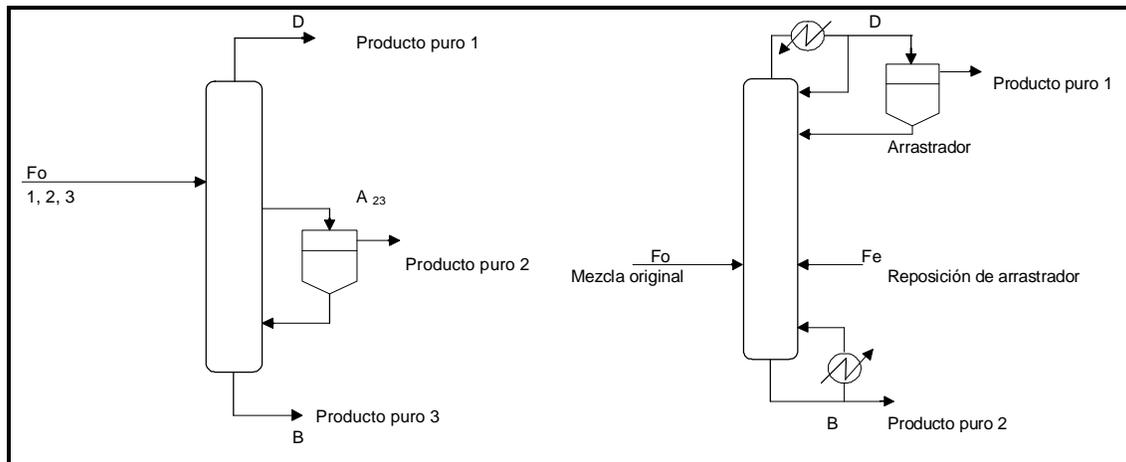


Gráfico 4.6. Destilación-decantación con existencia de heteroazeótropo

- Destilación extractiva:
 - Es el método más antiguo para la separación de mezclas azeotrópicas.
 - El agente externo tiene un punto de ebullición que es substancialmente más alto que el de los componentes de la mezcla original y es selectivo para uno de los componentes. Se tiene con ello una modificación de la volatilidad relativa.
 - La destilación se lleva a cabo en una columna con dos alimentaciones donde el agente externo es introducido por encima del punto de alimentación de la mezcla original.
 - La mayor parte del agente externo introducido es eliminado como producto de cola.

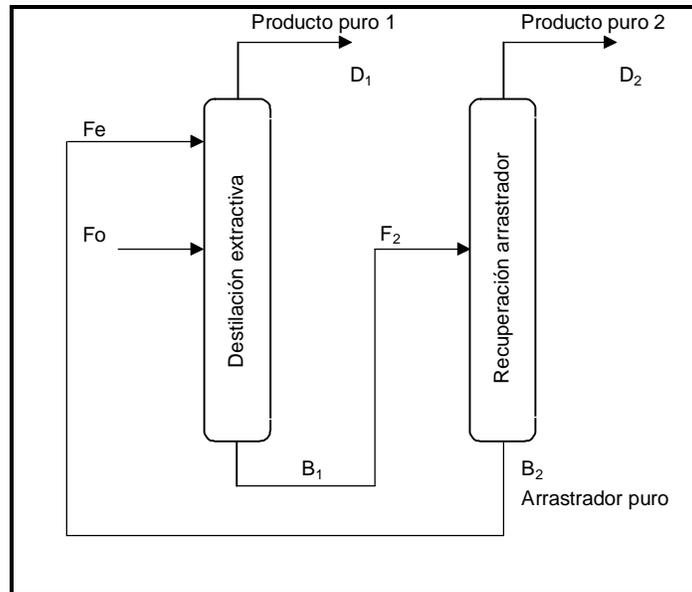


Gráfico 4.7. Destilación extractiva

Otros métodos menos usuales que también pueden entrar dentro de la clasificación de destilación con adición de un agente externo son:

- Destilación reactiva:

El agente externo reacciona preferible y reversiblemente con uno de los componentes de la mezcla original. El producto de la destilación es destilado y separado de los componentes que no han reaccionado, mientras que la reacción se invierte para recuperar el componente inicial. Esta destilación y reacción es generalmente llevada a cabo en una única columna (destilación catalítica).

- Secado químico (acción química y destilación):

La volatilidad de uno de los componentes de la mezcla original es reducida por vía química. Un ejemplo es la deshidratación mediante la formación de hidratos. El hidróxido sódico sólido se usa como agente externo para eliminar el agua del tetrahidrofurano (THF). El agente externo y el agua forman una solución del 35-50 % de hidróxido sódico conteniendo muy poca cantidad de THF.

- Destilación en presencia de sales:



El agente externo es en este caso una sal que se disocia en la mezcla alterando las volatilidades relativas lo suficiente como para que la separación sea posible. Una sal añadida a una mezcla azeotrópica líquida reducirá la presión de vapor del componente en el que es más soluble. La destilación extractiva puede ser aplicada usando una solución de sales como agente externo.

4.1.3. SELECCIÓN DEL MÉTODO DE SEPARACIÓN ETANOL-AGUA

Una vez revisadas las distintas alternativas disponibles para llevar a cabo la separación de una mezcla azeotrópica, se analiza cada una de ellas teniendo en cuenta el objetivo de la separación entre el etanol y el agua. Se trata de aplicar el método más adecuado teniendo en cuenta las especificaciones del producto final y la viabilidad técnico-económica.

Obviamente, los distintos métodos que se han expuestos pueden ser combinados entre ellos o modificados para conseguir un sistema global que sea capaz de conseguir el proceso de separación deseado.

A continuación se analizan las ventajas y desventajas de cada uno de estos métodos.

4.1.3.1. DESTILACIÓN

Las principales ventajas de la destilación son las de tener un alto rendimiento, su validez para cualquier concentración en la alimentación y la capacidad de proporcionar una alta pureza en los productos.

Debido a estas ventajas en comparación con el resto de procesos de separación la destilación es usada en el 90% de los casos para la separación de mezclas binarias o multicomponentes líquidas.

También tiene a su favor el ser una técnica madura, bien conocida y experimentada, lo que da confianza en su diseño, operación y control, en contraste con otras técnicas menos desarrolladas como son las membranas.

En el lado negativo, se tiene que la destilación tiende a usar grandes cantidades de energía, teniendo por tanto una baja eficiencia térmica, y si se considera el caso de la destilación con la adición de un agente externo se tiene además una mayor



complejidad en el proceso, respecto a otras técnicas alternativas, debido a la necesidad de recuperación de dicho agente externo.

La energía necesaria en la destilación es particularmente elevada cuando el calor de vaporización de la mezcla para ser separada es alto, como es el caso de la mezcla etanol-agua.

Como respuesta a la alta energía requerida por la destilación, la opción del uso de la destilación híbrida con pervaporación puede ser una solución competitiva y una alternativa viable siempre y cuando el gasto energético llegase a superar el alto coste de las membranas de pervaporación. Las ventajas e inconvenientes de este método de separación se verán más adelante.

En el caso de la deshidratación del etanol a nivel industrial, el método convencional de destilación es la destilación heteroazeotrópica con el uso del ciclohexano o el benceno como agente externo. Este método produce un etanol con una composición de $> 99,5\%$ molar de etanol. El agente externo forma un heteroazeótropo que es más fácilmente recuperado por decantación. Pero este método presenta algunos inconvenientes. Uno de ellos es el hecho de que a pesar de la recuperación en el proceso del agente externo, siempre queda una pequeña cantidad del mismo en el producto destilado (alrededor de 50 ppm). Este hecho hace inapropiado el método cuando se tienen unas especificaciones fijas que cumplir en cuanto a la composición del producto deseado. Así es el caso de la destilación del etanol con el fin de conseguir unas características adecuadas para su uso como aditivo a combustibles.

Por otro lado hay que considerar que la destilación con adición de un agente externo, además de implicar una mayor complejidad en las columnas para la regeneración de dicho compuesto, implica la necesidad de tener dicha sustancia almacenada en la planta. Esto conlleva el almacenamiento de productos altamente inflamables y a menudo cancerígenos (como es el caso del benceno).

Estas desventajas hace interesante la consideración de otras alternativas que no impliquen la adición de sustancias extrañas al proceso.



Y en cuanto a la destilación en sí misma, resulta térmicamente más eficiente su combinación con otras técnicas debido a la alta energía necesaria para la separación del etanol y el agua.

4.1.3.2. PERVAPORACIÓN

Como ya se ha mencionado, las membranas son una alternativa que reduce la energía necesaria para llevar a cabo el proceso de destilación debido a que elimina la necesidad de vaporizar la mezcla.

Pero también presenta algunas desventajas. La primera de ellas es el hecho de que son caras debido al bajo flujo permeado y a las generalmente bajas temperaturas de condensación. Así, en el caso de la pervaporación, los costes de operación aumentan mucho debido a la energía de recalentamiento requerida y a la integración de intercambiadores de calor en el proceso. Por tanto, para aplicaciones industriales, como la que se estudia, la pervaporación se ve generalmente limitada a volúmenes moderados, debido a que el precio de los módulos de membranas tiende a incrementarse mucho para grandes capacidades.

También hay que considerar que las unidades de membrana sólo soportan alimentaciones relativamente puras, es decir, mezclas líquidas diluidas en un componente y sin fuertes contaminantes. Esto conlleva a que pueda ser necesario un pretratamiento (por ejemplo, filtración y destilación) antes de la unidad de membrana.

Además, las unidades de membranas son poco flexibles a variaciones en la composición de la alimentación, mientras que la destilación se basa en equipos robustos y flexibles que pueden sostener un amplio rango de composiciones y frecuentes cambios en los componentes de la mezcla de alimentación.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, se concluye que el uso de la pervaporación quedaría restringido siempre a un uso como método adicional a un proceso de destilación. De esta forma se puede simplificar la estructura global del proceso, reducir el consumo de energía y evitar el uso de un agente externo. Así, considerando que una de las grandes ventajas del uso de membranas como sistema de separación másico es el hecho de que la selectividad es independiente del equilibrio líquido-vapor, se puede considerar para la deshidratación del etanol un diseño en el que se tendría



una unidad de pervapoación usada únicamente para la separación de la mezcla una vez que esta ha llegado a su punto azeotrópico. Esto permitiría que la columna de destilación pudiera ser diseñada para condiciones de operación menos rigurosas, mientras que la siguiente etapa de pervaporación logra completar el proceso de separación.

Dicho esto, hay que considerar que los gastos de destilación de este método híbrido de separación crecen de forma lineal con la capacidad. Debido a que la capacidad de destilación de la unidad bajo estudio es elevada este método puede ser económicamente poco rentable frente a otros.

4.1.3.3. DESTILACIÓN POR CAMBIOS DE PRESIÓN

El cambio de propiedades del equilibrio líquido-vapor de una mezcla azeotrópica por medios puramente físicos (cambios de presión y temperatura), de forma que esta se haga apta para ser separada por destilación, es una posibilidad atractiva que debe ser considerada, pero en el caso del etanol-agua, el azeótropo no es suficientemente sensible a los cambios de presión para poder llevarse a cabo un proceso de destilación por cambios de presión que sea competitivo, ya que estos procesos no son normalmente económicamente rentables.

Pero existe un método alternativo híbrido de adsorción con cambio de presión (PSA, Presion Swing Adsorption) y destilación, que es competitivo a los métodos tradicionales. Este método separa el azeótropo etanol-agua mediante tamices moleculares aprovechando que el etanol y el agua una vez vaporizados poseen diámetros cinéticos que caen en categorías de tamaños de apertura diferentes.

La adsorción de equilibrio está limitada a operaciones de purificación y a la separación de componentes que no representen más del 10% de la alimentación. En el caso de la mezcla del etanol-agua bajo estudio esto conlleva a que este método sería aplicable una vez que se ha purificado la mezcla hasta valores superiores al 90% de etanol mediante otro u otros métodos de separación.

Este método presenta las siguientes ventajas:



- El proceso básico es muy simple, pudiéndose ser automatizado reduciendo las horas de mano de obra y formación del personal.
- El proceso es seguro. Debido a que no se usan sustancias químicas, no hay problemas de manipulación que puedan poner en peligro a los operarios.
- Pueden procesar etanol con contaminantes que en el caso de la destilación azeotrópica causarían una inmediata alteración. De hecho, además del etanol, tamices adecuadamente diseñados podrían deshidratar una amplia variedad de sustancias químicas, dando flexibilidad para futuras opciones de operación.
- El material constituyente de los tamices moleculares (zeolitas sintéticas) tienen una larga vida útil de más de 5 años.
- Pueden ser configurados para constituir un sistema de separación por sí solos o integrándose dentro de un sistema de destilación.
- Si se integran en un sistema de destilación, se puede lograr un consumo de vapor ligeramente superior al mínimo teórico.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, se selecciona para el proceso de destilación una destilación con variación de la presión, es decir, con columnas que trabajan a distinta presión para modificar las condiciones de la mezcla azeotrópica, junto con tamices moleculares para la deshidratación de la corriente a partir del punto azeotrópico. [9]

4.1.4. SELECCIÓN DEL MÉTODO DE SEPARACIÓN DE CO₂, LIGEROS, ACEITES DE FÚSELES, SÓLIDOS NO FERMENTABLES Y AGUA

Además de la eliminación del agua contenida en la corriente hasta los valores de especificación del producto, es necesario separar el etanol del resto de sustancias producidas en la fermentación y los sólidos no fermentables procedentes del cereal.

En este apartado se justifican los métodos y secuencias de las columnas de destilación utilizados para llevar a cabo la separación de estas sustancias y del agua. Esta secuencia se muestra al final del apartado en el gráfico 4.1.4.7.

Debido a que la alimentación es multicomponente se necesitará más de un método de separación para eliminar cada uno de ellos. Para decidir la secuencia de separación se analiza el factor de separación que puede ser logrado por un determinado método



entre dos componentes claves de la alimentación. El factor de separación indica la facilidad con la que puede ser realizada la separación entre dos componentes y se define, para la separación del componente 1 del componente 2 entre las fases I y II como el cociente:

$$FS = \frac{C_1^I / C_2^I}{C_1^{II} / C_2^{II}}$$

donde C es una variable de composición, molar o másica, o bien una concentración [10]. Para ello, se ordenan los distintos componentes de la mezcla según sus puntos de ebullición a presión atmosférica.

Componente	Punto Normal de Ebullición (°C)
CO ₂	-78,48
Metanol	64,70
Etanol	78,32
Propanol	97,21
H ₂ O	100,00
Sólidos no fermentables	-

Tabla 4.2. Componentes según punto normal de ebullición

Dado que uno de los componentes existentes de la corriente es un gas disuelto, el CO₂, el primer proceso de separación es una destilación tipo flash. La corriente que alimenta este tanque flash lleva una presión de 101,325 kPa y una temperatura de 58°C. Cuando la corriente entra en el tanque la presión baja hasta los 46 kPa, presión de operación de dicho tanque. Esta caída de presión hace que se produzca la evaporación flash llevándose casi la totalidad de los compuestos gaseosos en la corriente de vapor. Según los valores obtenidos en el apartado de cálculo la concentración de la corriente de entrada (corriente S03) contiene una fracción molar de CO₂ de 0,001, mientras que la corriente de vapor (corriente S04) tiene una fracción molar de CO₂ de 0,036 y la corriente líquida de salida (corriente S05) contiene una fracción molar de CO₂ de 0,0001, evidenciándose que con dicho proceso se consigue extraer de la corriente la mayor parte del CO₂ contenido en la alimentación. El CO₂ que aún queda disuelto se irá eliminando a lo largo del proceso.

La corriente de vapor que sale del tanque flash además de eliminar los compuestos gaseosos lleva una alta concentración de etanol, como se puede observar en los resultados de la simulación (ver capítulo 5). Debido a que esto supone una pérdida considerable del producto que se pretende purificar, se hace necesario un proceso que



recupere la mayor parte posible de etanol. Para ello se envía parte de dicha corriente a otro tanque flash donde por la corriente líquida de fondo del tanque se recupere gran parte del etanol y el CO₂ salga por la corriente de vapor. La otra parte de la corriente de vapor del tanque flash se recicla a la entrada para volver a introducir el etanol recuperado en el proceso.

Del resto de componentes de la mezcla los sólidos no fermentables constituyen un caso especial debido al estado sólido en el que se encuentran dentro de la corriente. Más adelante, cuando se establecen las hipótesis tomadas para realizar la simulación, se justificará el motivo por el cual los sólidos no fermentables que puedan ir en la corriente no se han considerado en la simulación. Independientemente a esta hipótesis a la hora de establecer el proceso de depuración si se ha considerado su existencia, considerándose por tanto los equipos necesarios para su eliminación. Una vez eliminados los gases disueltos se considera la eliminación de estos sólidos no fermentables por los siguientes motivos. Según datos experimentales de las composiciones del fermentado a destilar, estos sólidos suelen ser el componente que se encuentra en mayor proporción después del agua y el etanol. Para evitar un mayor dimensionamiento de tuberías y accesorios, así como un mayor gasto de bombeo en la planta y la necesidad de equipos más robustos y de mayor tamaño, los componentes mayoritarios se escogen para ser eliminados en las primeras etapas de separación. Cabe esperar que dicho componente fuera el agua, pero el razonamiento anterior no se aplica a aquellas separaciones difíciles, es decir, que implican mayor gasto energético, como ocurre a la separación entre el etanol y el agua debido a la existencia de una mezcla azeotrópica. Además una mezcla líquida con mayor proporción de sólidos es más perjudicial para las tuberías y bombas. Por todo ello la siguiente separación eliminará los sólidos disueltos. Se tendrá una destilación en la que los sólidos son eliminados en la corriente de cola y el resto de componentes saldrán por los vapores.

Una vez eliminados los componentes gaseosos y sólidos la corriente es una mezcla líquida fundamentalmente de metanol, etanol, agua y propanol. Para estudiar qué separaciones son las más factibles es necesario analizar el factor de separación que existe entre los distintos componentes. Este factor para el caso de la separación del componente 1 del componente 2 entre las fases I y II, ya se definió anteriormente como el siguiente cociente:



$$FS = \frac{C_1^I / C_2^I}{C_1^{II} / C_2^{II}}$$

donde C es una variable de composición, molar o másica, o bien una concentración. Para el caso de una destilación este factor es el cociente entre los valores de la constante K. Este último parámetro es una medida de la tendencia de un componente a vaporizarse y el cociente entre los valores de la constante K correspondientes a dos componentes es la volatilidad relativa entre dichos componentes:

$$FS = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{K_1}{K_2} = a_{1,2}$$

Usando la base de datos del programa de simulación PRO/II se calculan los valores de la constante K que se muestran a continuación. A partir de estos valores se puede calcular el valor de la volatilidad relativa para unas condiciones determinadas.

Los valores de volatilidad relativa se calculan para parejas de componentes contiguos según se muestran en la lista de la Tabla 4.1.4.1., en la que están ordenados por puntos de ebullición. Para el caso del metanol y el etanol se obtienen los valores de K que se muestran en los Gráficos 4.1.4.1. y 4.1.4.1.2., en la primera de ellas en función de la temperatura y la segunda de ellas en función de la composición de la fase líquida.

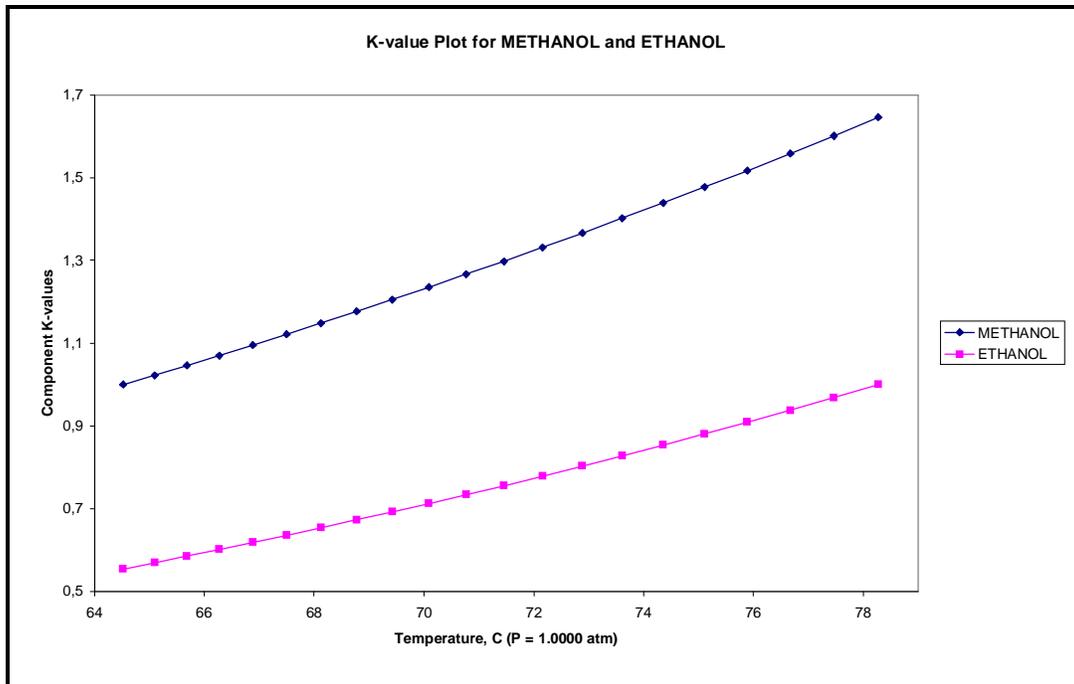


Gráfico 4.8. Valores de la constante K en función de la temperatura para el metanol y etanol

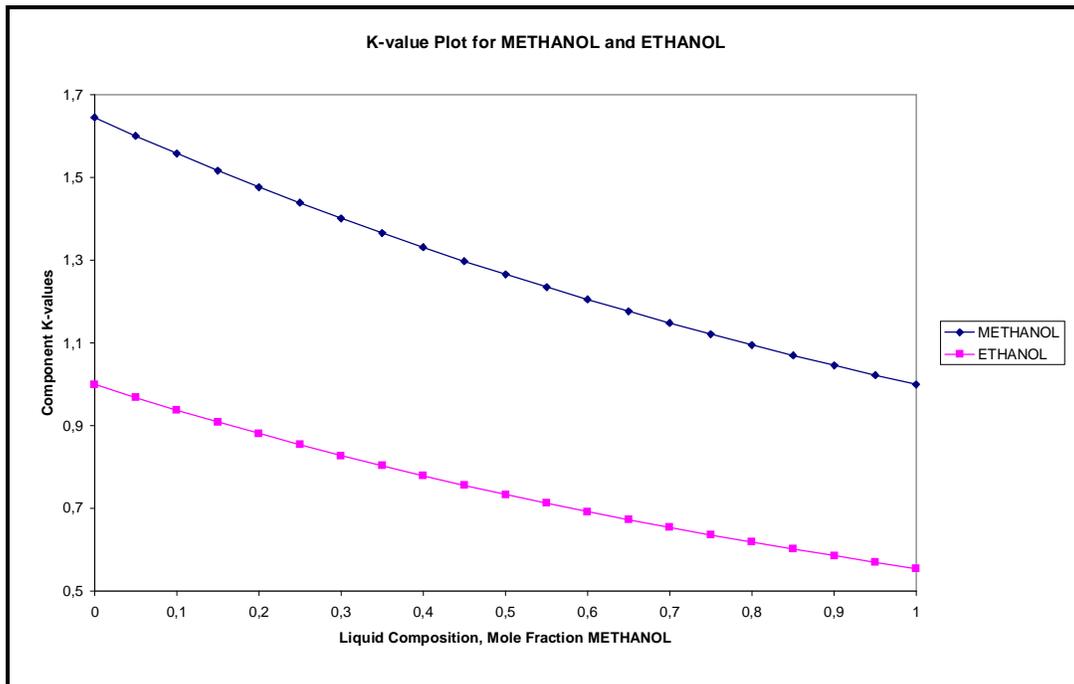


Gráfico 4.9. Valores de la constante K en función de la composición del líquido para el etanol y metanol



Se toman los valores de K y se calculan los valores de la volatilidad relativa para cada punto. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos.

X_{metanol}	K_{metanol}	K_{etanol}	$\alpha_{\text{metanol,etanol}}$
0,00	1,6457	1,0000	1,6457
0,05	1,6013	0,9683	1,6536
0,10	1,5584	0,9379	1,6616
0,15	1,5171	0,9087	1,6695
0,20	1,4773	0,8807	1,6774
0,25	1,4388	0,8537	1,6853
0,30	1,4017	0,8278	1,6933
0,35	1,3660	0,8029	1,7012
0,40	1,3314	0,7790	1,7091
0,45	1,2982	0,7560	1,7170
0,50	1,2660	0,7340	1,7249
0,55	1,2350	0,7127	1,7328
0,60	1,2051	0,6923	1,7407
0,65	1,1762	0,6727	1,7486
0,70	1,1484	0,6538	1,7564
0,75	1,1214	0,6356	1,7643
0,80	1,0955	0,6182	1,7721
0,85	1,0703	0,6013	1,7799
0,90	1,0461	0,5852	1,7877
0,95	1,0226	0,5696	1,7954
1,00	1,0000	0,5546	1,8032

Tabla 4.3. Valores de la volatilidad relativa entre el metanol y el etanol en función de la composición del líquido

En el caso de la mezcla que se pretende purificar el metanol se encuentra en baja concentración, por lo que la volatilidad relativa entre el metanol y el etanol se puede aproximar por 1,65.

En los siguientes gráficos, Gráficos 4.1.4.3. y 4.1.4.4., se muestran los valores de la constante K para el etanol y propanol.

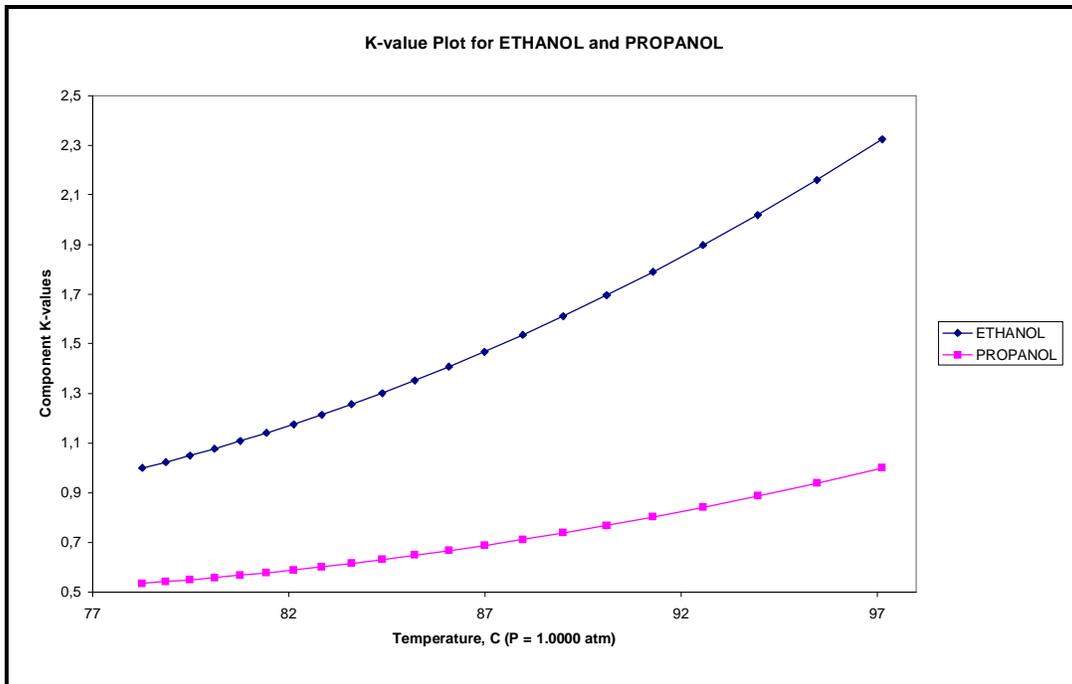


Gráfico 4.10. Valores de la constante K en función de la temperatura para el etanol y propanol

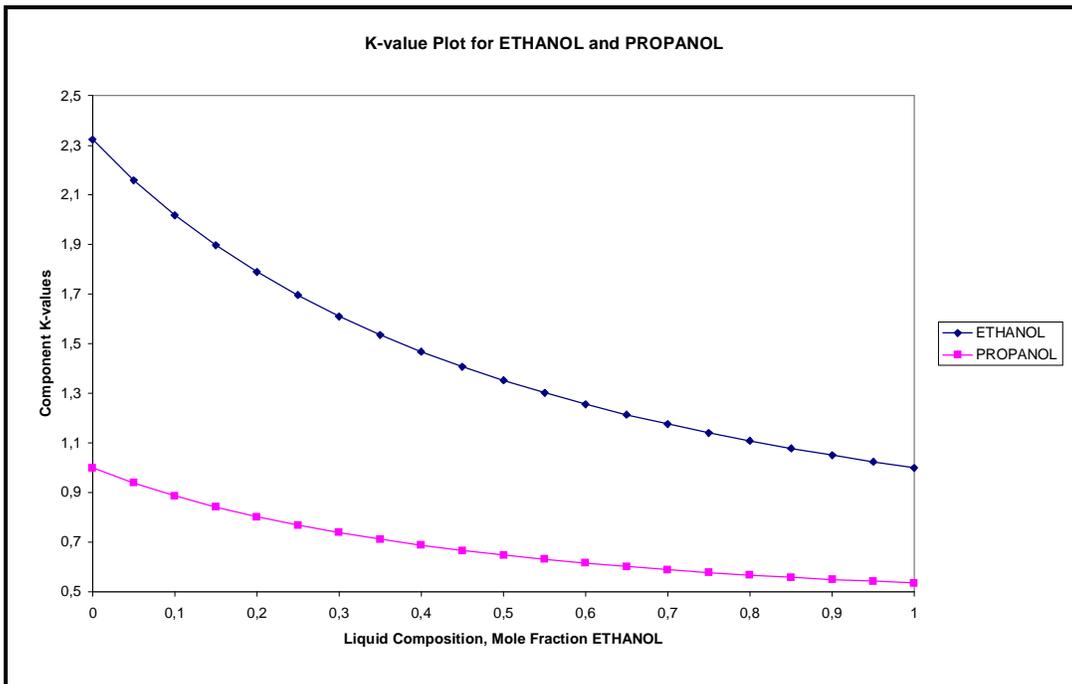


Gráfico 4.11. Valores de la constante K en función de la composición del líquido para el etanol y propanol



Igualmente se toman los valores de K y se calculan los valores de la volatilidad relativa para cada punto. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos:

X_{etanol}	K_{etanol}	K_{propanol}	$\alpha_{\text{etanol,propanol}}$
0,00	2,3230	1,0000	2,3231
0,05	2,1600	0,9389	2,3005
0,10	2,0194	0,8867	2,2773
0,15	1,8970	0,8417	2,2538
0,20	1,7897	0,8026	2,2300
0,25	1,6950	0,7683	2,2060
0,30	1,6108	0,7382	2,1820
0,35	1,5356	0,7116	2,1580
0,40	1,4681	0,6879	2,1342
0,45	1,4072	0,6668	2,1105
0,50	1,3521	0,6479	2,0871
0,55	1,3020	0,6309	2,0639
0,60	1,2563	0,6155	2,0409
0,65	1,2144	0,6017	2,0183
0,70	1,1760	0,5892	1,9961
0,75	1,1407	0,5778	1,9741
0,80	1,1081	0,5675	1,9525
0,85	1,0780	0,5581	1,9313
0,90	1,0500	0,5496	1,9105
0,95	1,0241	0,5419	1,8900
1,00	1,0000	0,5348	1,8699

Tabla 4.4. Valores de la volatilidad relativa entre el etanol y el propanol en función de la composición del líquido

Según los valores obtenidos, para bajas concentraciones de propanol, la volatilidad relativa estaría entorno a 1,86.

Por último para el propanol y el agua se obtienen los siguientes gráficos, Gráficos 4.1.4.5. y 4.1.4.6.

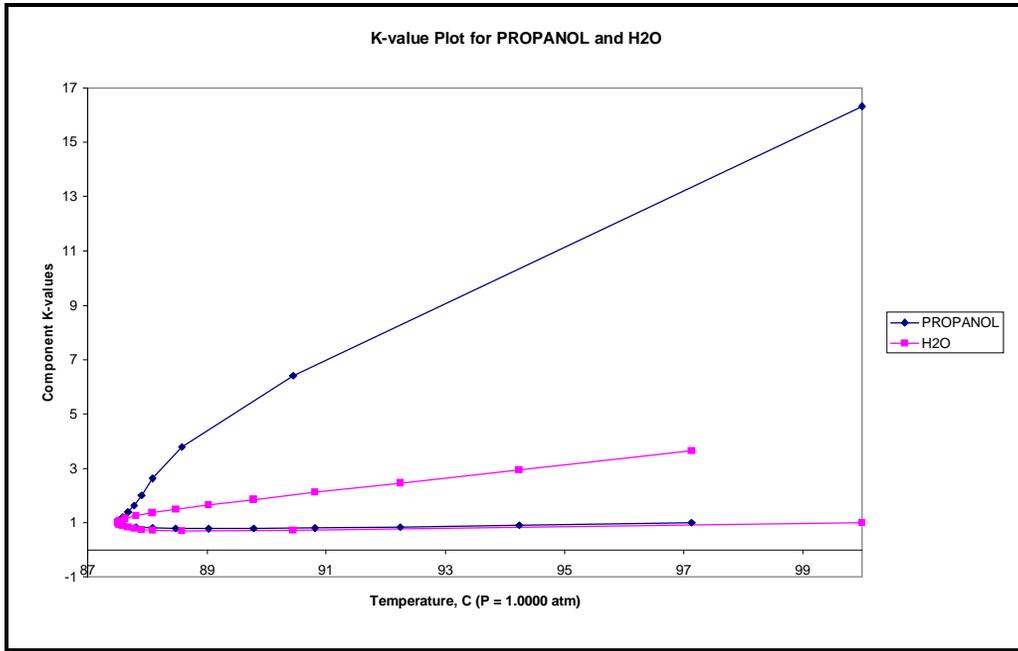


Gráfico 4.12. Valores de la constante K en función de la temperatura del propanol y el agua

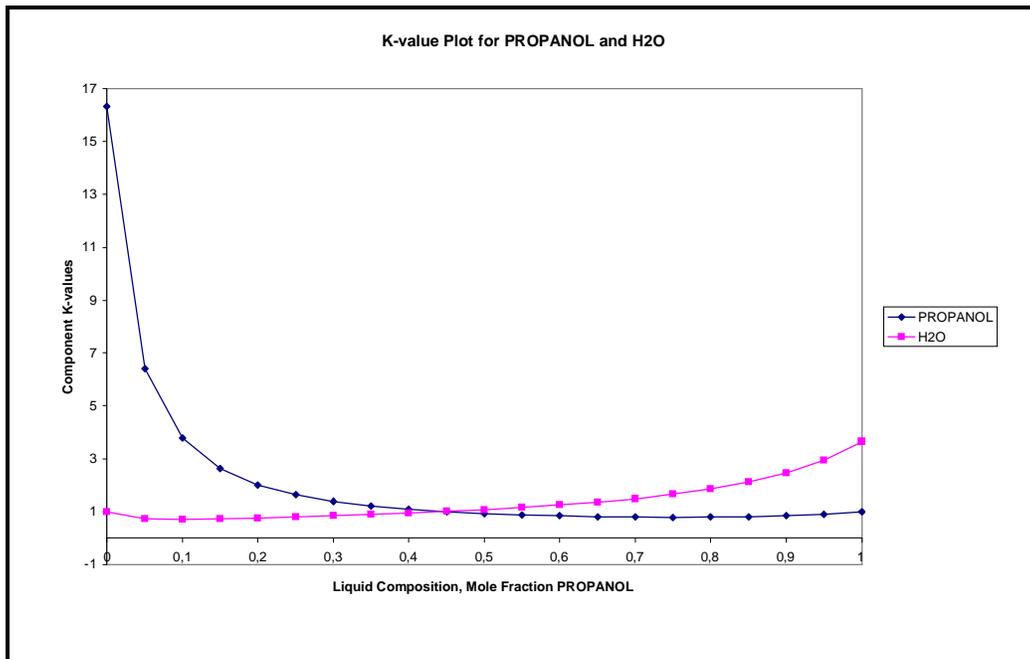


Gráfico 4.13. Valores de la constante K en función de la composición del líquido del propanol y el agua

Del mismo modo se calcula la volatilidad relativa para distintos valores de K y se muestran en la siguiente tabla:



X_{etanol}	K_{propanol}	K_{agua}	$\alpha_{\text{propanol,agua}}$
0,00	16,3316	1,0000	16,3316
0,05	6,4150	0,7150	8,9720
0,10	3,7807	0,6910	5,4711
0,15	2,6327	0,7119	3,6982
0,20	2,0128	0,7468	2,6952
0,25	1,6350	0,7883	2,0740
0,30	1,3861	0,8345	1,6610
0,35	1,2131	0,8852	1,3704
0,40	1,0882	0,9412	1,1562
0,45	0,9957	1,0036	0,9921
0,50	0,9261	1,0739	0,8624
0,55	0,8737	1,1543	0,7569
0,60	0,8349	1,2477	0,6691
0,65	0,8074	1,3577	0,5947
0,70	0,7901	1,4897	0,5304
0,75	0,7830	1,6511	0,4742
0,80	0,7867	1,8531	0,4245
0,85	0,8036	2,1130	0,3803
0,90	0,8379	2,4591	0,3407
0,95	0,8978	2,9410	0,3053
1,00	1,0000	3,6532	0,2737

Tabla 4.5. Valores de la volatilidad relativa entre el propanol y el agua en función de la composición del líquido

Para concentraciones bajas de propanol se tiene una alta volatilidad relativa con el agua de valor aproximadamente de 16.

Según los valores obtenidos anteriormente se tendría que la separación más factible sería aquella cuyos componentes claves fueran el propanol y el agua, debido a que es la pareja de componentes que presenta mayor volatilidad relativa. Esto daría lugar a una destilación en la que la corriente producto de vapores estaría formada prácticamente por todo el metanol, etanol y propanol, y la corriente líquida del fondo de la columna contendría en su mayor parte agua. Es decir, los componentes se reparten entre ambas corrientes según los puntos de ebullición. Así tanto el propanol como todos los componentes más volátiles que dicho componente salen por la corriente de vapores, y el agua saldría por la corriente líquida.

Pero existen varios motivos por los que no se escoge esta separación como siguiente etapa en la depuración del etanol. Estos motivos se exponen a continuación.

En primer lugar, esta separación significaría separar el etanol del agua, separación que está limitada por la existencia de una mezcla azeotrópica como ya se ha comentado.



Y en segundo lugar, se tiene el hecho de que el propanol también forma una mezcla azeotrópica con el agua, lo que hace que no sea posible una separación completa de ambas sustancias únicamente por vía de la destilación. Este segundo azeótropo hace más que probable una interacción entre los tres componentes (etano, propanol y agua) de forma que la separación adquiere mayor complejidad.

Como ya se ha comentado anteriormente, las separaciones más complejas, como pueden ser las de componentes que forman mezclas azeotrópicas se dejan para las últimas etapas de destilación.

Por todo lo anterior, se descarta la separación entre el agua y el propanol y también la separación entre el propanol y el etanol, lo cual llega a la única opción de que la siguiente etapa de separación sea aquella cuyos componentes claves son el metanol y el etanol. Se tendrá una columna de destilación cuya corriente de producto vapor contendrá la mayor parte del metanol y la corriente líquida contendrá mayoritariamente el etanol, propanol y agua.

Una vez separado el metanol la corriente está formada por etanol, propanol y agua. La existencia de mezclas azeotrópicas entre los tres componentes y la cercanía entre los puntos de ebullición de los mismos (ver Tabla 4.1.4.1) hace difícil esta separación. De hecho sólo se puede separar el etanol por vía de la destilación hasta los valores de concentración impuestos por la existencia de la mezcla azeotrópica. Por ello, se tendrá una columna por cuya corriente de vapor se destila el etanol hasta la concentración azeotrópica del 89,4 % molar y por cola se extrae fundamentalmente el agua. El propanol, al tener un punto de ebullición intermedio entre el agua y el etanol se extraerá como producto intermedio. Esta extracción se hace por una zona intermedia de la columna, como extracción lateral, y son enviados a almacenamiento. Posteriormente parte de ellos es reciclado a la entrada de la columna de rectificación [11].

Se muestra un esquema básico con las distintas etapas de separación:

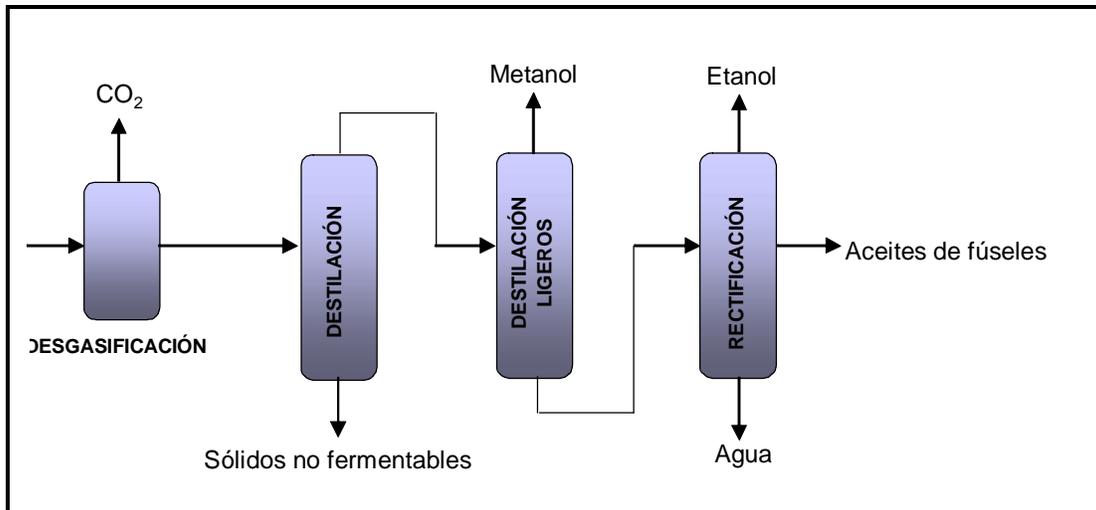


Gráfico 4.14. Etapas de separación

4.1.5. APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO DE LAS CORRIENTES

Una vez que se ha justificado cada uno de los pasos en los que consiste el proceso de destilación se pasa a justificar la parte del diseño cuyo objetivo ha sido el aprovechamiento energético de las corrientes para una mayor eficiencia térmica de la unidad de destilación.

Con este objetivo se considera la utilización de la energía contenida en las corrientes de vapor que se obtienen de las distintas etapas de destilación. Así el primer proceso de destilación se divide y la corriente es bombeada a dos columnas de destilación iguales pero que trabajan a distinta presión. La primera de las columnas trabaja a una presión inferior a la atmosférica y la segunda a una presión próxima a la atmosférica. De esta forma se ahorra en el bombeo para enviar la corriente de cola de la segunda columna de destilación hacia la primera y en esta al trabajar a menor presión podrá recuperarse parte de etanol que pudiera ir en dicha corriente de cola. Será de la primera columna de la que se extraerá por el fondo la corriente que arrastra los sólidos no fermentables (vinazas) que será enviada al posterior tratamiento de vinazas. La corriente de vapor de esta primera corriente de destilación será la que sea energéticamente aprovechada con las siguientes aplicaciones:

- Parte de esta corriente se utiliza para precalentar la corriente de entrada a la unidad de destilación antes el tanque flash, ahorrando parte de la energía



forma escalonada, a lo largo de tres intercambiadores de calor como se muestra en el siguiente gráfico.

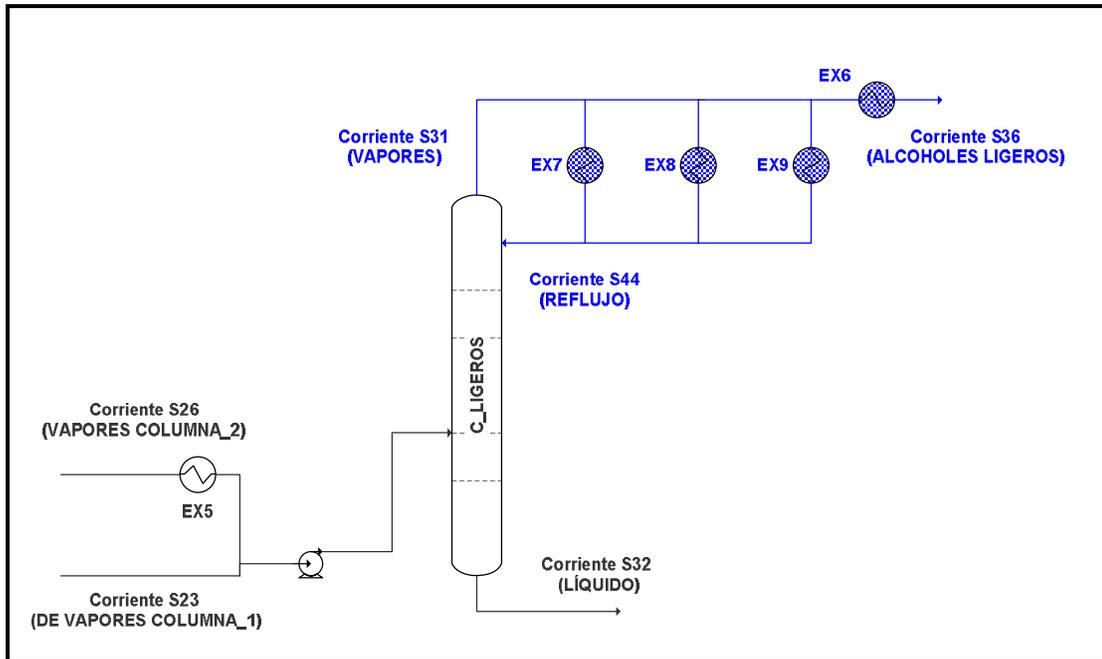


Gráfico 4.16. Condensación escalonada del reflujo de la columna de ligeros

Del fondo de la columna de alcoholes se obtiene la corriente para ser enviada a la siguiente etapa de purificación.

4.2. SIMULACIÓN DEL PROCESO

Para el diseño de un proceso, el análisis de su operación, la búsqueda de alternativas de mejoras o modificación para la optimización, una de las alternativas de estudio es la formulación y resolución de un modelo matemático que reproduzca el comportamiento del proceso o una parte de éste, denominándose a este procedimiento, simulación. La resolución de estos modelos implica métodos matemáticos iterativos, y requiere el uso de ordenadores que permitan una solución más rápida y exacta que el cálculo manual, por lo tanto, se puede decir que la simulación es un programa que incluye módulos que hacen la función de las operaciones del proceso y dan las condiciones de salida de las mismas, a partir de unas condiciones de entrada.

La importancia de los simuladores de procesos, es que permite a los ingenieros la realización de: estudios de viabilidad del proceso; balances de materia y energía en los diagramas de flujo de los procesos para el dimensionamiento de los equipos;



estudiar el comportamiento de las variables de operación con libertad y economía; la optimización del mismo, mejora de los rendimientos e identificación de los problemas de reparto de flujos; el entrenamiento del personal. El correcto entrenamiento de los operadores es un factor fundamental si se desea un mayor rendimiento en la calidad y cantidad del producto fabricado y en funcionamiento regular y continuo de la planta. Es por todo ello que se ha considerado el uso del simulador para el análisis de la unidad de destilación. Para esta simulación se utiliza el programa PRO/II.

El PRO/II es un simulador de procesos de la empresa Simulation Sciences, referido al balance de materia y energía en estado estacionario, el cual tiene una interfase gráfica a través del ambiente Windows, facilitando el trabajo de simulación. Esta herramienta, es apropiada para la simulación de muchos procesos, ya que cuenta con una base de datos muy amplia. Adicionalmente, el PRO/II ofrece numerosos métodos para calcular propiedades, solubilidades de gas y sólidos en líquidos y fugacidades de vapor. Estos métodos incluyen:

- Correlaciones generalizadas tales como el método de Chao-Seader para Constantes K, y métodos para densidades $^{\circ}$ API de líquidos.
- Ecuaciones de estado, tales como métodos de Soave-Redlich-Kwong para calcular constantes K, entalpías, entropías y densidades.
- Métodos de coeficientes de actividad del líquido, tales como métodos no aleatorios de dos líquidos para calcular constantes K.
- Método de fugacidad de vapor, tales como el método de Hayden-O'Connell para la dimerización de especies.
- Métodos especiales para el cálculo de propiedades de sistemas específicos de componentes tales como alcoholes, aminas, glicoles y sistemas de aguas agrias.

Tendiendo en cuenta la aplicabilidad de los distintos métodos existentes en el software, se han considerando como potencialmente adecuados para la simulación de la unidad de destilación los siguientes métodos:

- Wilson
- NRTL
- UNIQUAC



4.2.1. MÉTODO TERMODINÁMICO WILSON

El método termodinámico de Wilson se basa en la ecuación del mismo nombre que presenta la siguiente forma:

$$\ln g_i = 1 - \ln \sum_{j=1}^N x_j A_{ij} - \sum_{k=1}^N \frac{x_k A_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j A_{kj}}$$

donde:

$$A_{ij} = \frac{v_i^L}{v_j^L} \exp\left[-\frac{a_{ij}}{T}\right] \quad \text{si la actividad se expresa en K}$$

$$A_{ij} = \frac{v_i^L}{v_j^L} \exp\left[-\frac{a_{ij}}{RT}\right] \quad \text{si la actividad se expresa en kcal o kJ}$$

v_i^L es el volumen molar líquido del componente i

Esta ecuación se adapta bastante bien a las no idealidades en casos de mezclas miscibles. Se ajusta bien a datos experimentales incluso para mezclas diluidas. Cuando las mezclas son altamente no ideales, como el caso del etanol-agua, pero aún miscibles, la ecuación de Wilson es bastante consistente incluso para soluciones multicomponentes, suponiendo ello una mejora respecto a otros métodos. Esto lo consigue porque en la ecuación de Wilson se consideran los efectos de las diferencias de tamaño y fuerzas de atracción de las moléculas de las distintas especies mediante un tratamiento basado en el concepto de composición local. Este concepto difiere radicalmente del concepto básico de composición global en un aspecto clave. Para el concepto clásico la composición de la mezcla es uniforme puesto que las especies se difunden mutuamente hasta alcanzar una distribución al azar. Es decir, no se hace ninguna distinción entre las moléculas, a pesar de que sabemos que por la naturaleza direccional de muchos enlaces agregativos las mismas se pueden encontrar agrupadas en forma asimétrica. Por el contrario, su uso para sistemas líquido-líquido es limitado [12].

Para el caso de la mezcla de la unidad de destilación la alta no idealidad se presenta principalmente entre el etanol y el agua. A continuación se muestra cómo el método de



Wilson aproxima los valores de coeficiente de actividad y la curva de equilibrio para el caso de 1 atm.

- Coeficientes de actividad para la mezcla etanol-agua según método Wilson

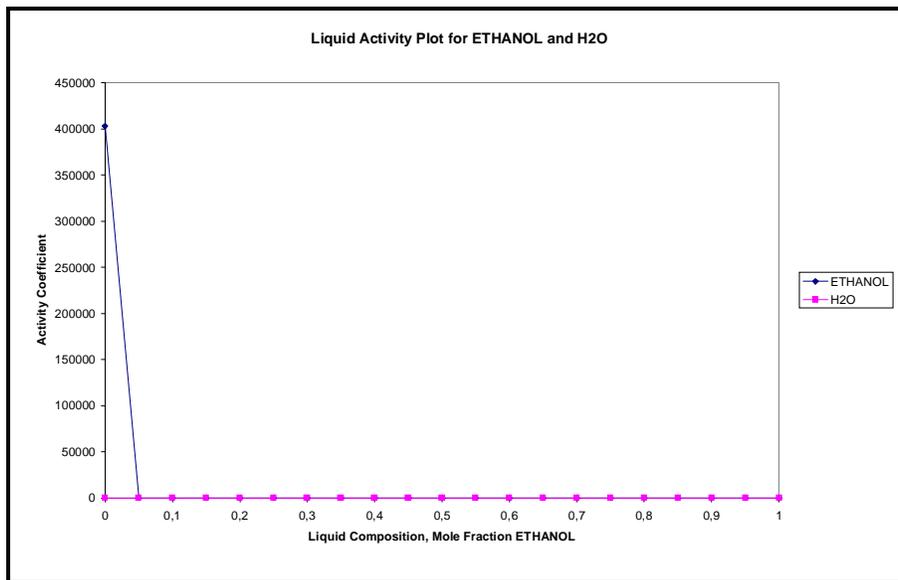


Gráfico 4.17. Coeficientes de actividad para mezcla etanol-agua según WILSON

- Curva de equilibrio para la mezcla etanol-agua según método Wilson

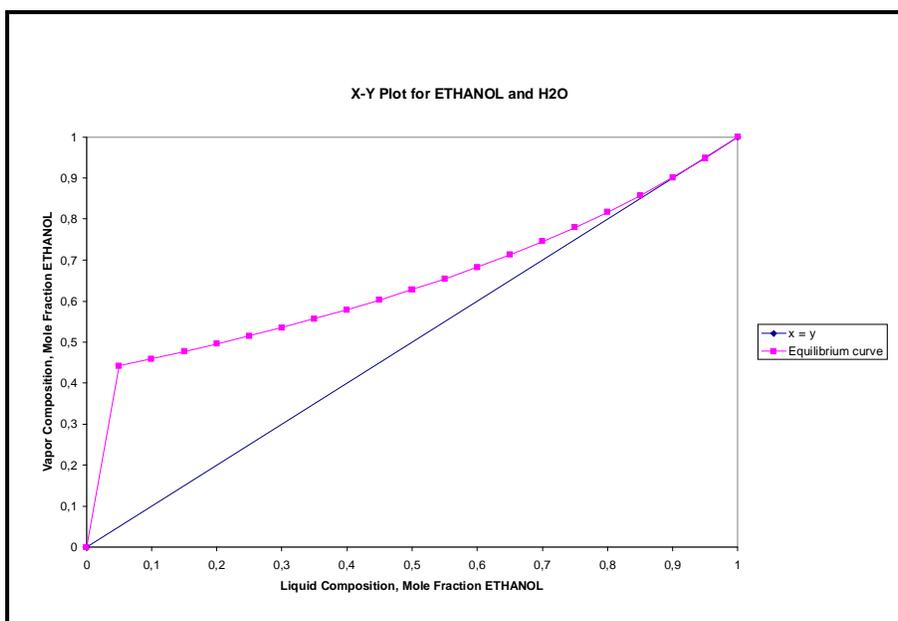


Gráfico 4.18. Curva de equilibrio mezcla etanol-agua según WILSON



Puede verse en los anteriores gráficos como el método de Wilson no ajusta adecuadamente los valores del coeficiente de actividad del líquido ni ofrece una adecuada curva de equilibrio.

4.2.2. MÉTODO TERMODINÁMICO NRTL

La principal limitación de los métodos que evalúan el coeficiente de actividad en la fase líquida era su incapacidad para ser aplicados a los sistemas en los que la fase líquida estaba compuesta por dos líquidos inmiscibles. Esta limitación desapareció con la aparición de la ecuación NRTL que fue el primer modelo capaz de manejar dichos sistemas. La ecuación NRTL (Non Random Two Liquid) es una extensión aceptada que toma como base los mismos conceptos que la ecuación de Wilson. La diferencia básica entre el sustento de la ecuación de Wilson y la NRTL reside en que la primera se basa en una fracción de volumen para expresar la concentración local mientras que la ecuación NRTL se basa en una fracción molar de la especie considerada. Es aplicable a sistemas multicomponentes vapor-líquido, líquido-líquido.

Para sistemas multicomponentes, la expresión para el coeficiente de actividad es la siguiente:

$$\ln g_i = \frac{\sum_{j=1}^C t_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^C G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^C \left[\frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^C G_{kj} x_k} \left(t_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^C x_k t_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^C G_{kj} x_k} \right) \right]$$

donde:

$$G_{ji} = \exp(-a_{ji} t_{ji})$$

$$t_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT}$$

$$t_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}$$

g_{ij} es la energía de interacción entre la molécula i y j .

$$G_{ji} \neq G_{ij}$$

$$G_{ii} = G_{jj} = 1$$

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$$

$(g_{ij} - g_{jj})$ es a menudo lineal con la temperatura

Para soluciones ideales $\tau_{ji} = 0$



Los parámetros α_{ji} caracterizan la tendencia de las especies j y las especies i en ser distribuidas de forma no aleatoria (Non Random), es decir, con direcciones preferenciales. Cuando $\alpha_{ji} = 0$, las fracciones molares locales son iguales a las fracciones molares global de la solución. Generalmente α_{ji} es independiente de la temperatura y depende de las propiedades de las moléculas. Los valores de α_{ji} se encuentran generalmente entre 0,2 y 0,47. Cuando $\alpha_{ji} < 0.426$, se tienen fases inmiscibles. Aunque α_{ji} puede ser tratado como un parámetro variable, determinado de datos experimentales, es más común que se ajuste siguiendo las siguientes reglas:

1. $\alpha_{ji} = 0,20$ para mezclas de hidrocarburos saturados y polares no asociadas (por ejemplo, n- heptano/acetona).
2. $\alpha_{ji} = 0,30$ para mezclas de compuestos no polares (por ejemplo, benceno/n-heptano), excepto hidrocarburos fluorados y parafinas; mezclas de especies no polares y polares no asociadas (por ejemplo, benceno/acetona); mezclas de especies polares que presentan desviaciones negativas de la ley de Raoult (ejemplo acetona/cloroformo) y desviaciones moderadamente positivas (por ejemplo etanol/agua) y mezclas de agua y sustancias polares no asociadas (por ejemplo agua/acetona).
3. $\alpha_{ji} = 0,40$ para mezclas de hidrocarburos saturados y de hidrocarburos perfluorados homólogos (ejemplo n-hexano/perfluoro-n-hexano)
4. $\alpha_{ji} = 0,47$ para mezclas de un alcohol u otra sustancia fuertemente auto asociada y una especie no polar (por ejemplo etanol/benceno); mezclas de agua con butil-glicol o piridina.

Si se toma un valor para α_{ji} de acuerdo a las reglas anteriores en lugar de considerarlo como un parámetro ajustable, la pérdida de exactitud es comparativamente pequeña.

Para el caso del etanol y el agua en la unidad de destilación este método tomaría el valor de $\alpha_{ji} = 0,30$ [12]. Según este valor se aproxima los valores de coeficiente de actividad y la curva de equilibrio para el caso de 1 atm según se muestra en los siguientes gráficos:



- Coeficientes de actividad para la mezcla etanol-agua según método NRTL

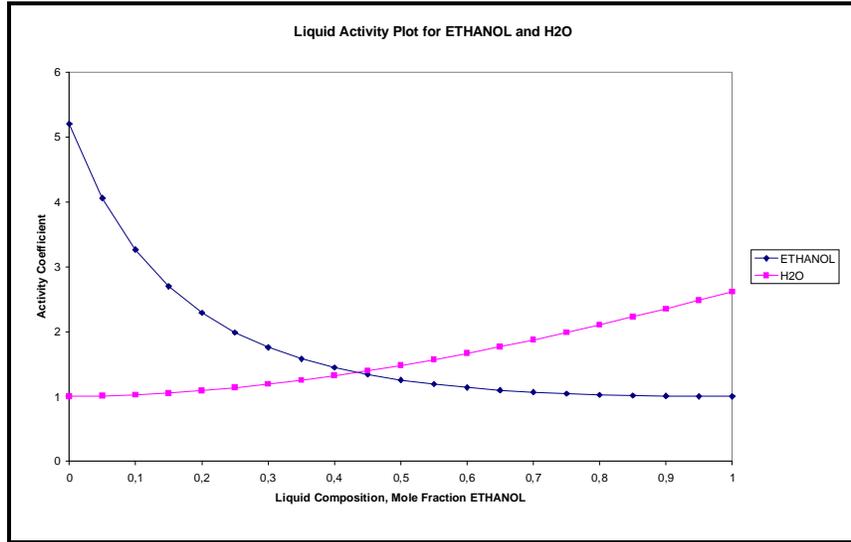


Gráfico 4.19. Coeficientes de actividad para mezcla etanol-agua según NRTL

- Curva de equilibrio para la mezcla etanol agua según método NRTL

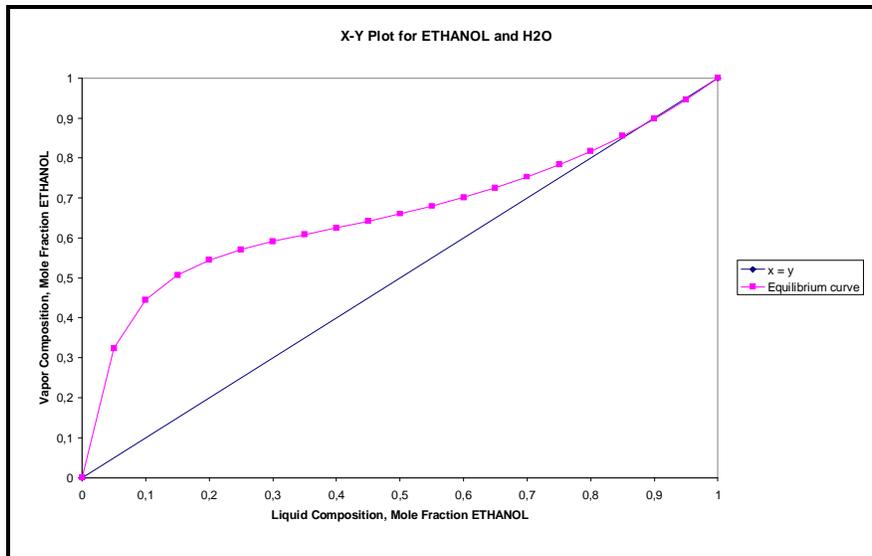


Gráfico 4.20. Curva de equilibrio mezcla etanol-agua según NRTL

En este caso se comprueba una estimación de los coeficientes de actividad y de la curva de equilibrio bastante buena. Será por tanto un modelo termodinámico adecuado para realizar la simulación de la mezcla multicomponente que se introduce en la unidad de destilación.



4.2.3. MÉTODO TERMODINÁMICO UNIQUAC

El modelo UNIQUAC (UNIversal QUAsiChemical) trata de establecer unas bases teóricas más simples para los cálculos de los coeficientes de actividad de la fase líquida. Con este modelo se ha pretendido combinar las ventajas de la ecuación NRTL con la simplicidad de la ecuación de Wilson, y al mismo tiempo proveer una base teórica más sólida a los cálculos para sistemas multicomponentes. Este modelo intenta representar moléculas que difieren apreciablemente en tamaño y forma, a la vez que toma en cuenta los efectos de las diferencias de polaridad. Usa el concepto de concentraciones locales del mismo modo que los métodos de Wilson y NRTL, sin embargo, en lugar de fracciones volumétricas locales o fracciones molares locales este método usa la fracción superficial local θ_{ij} como la variable de concentración principal.

Para una mezcla líquida multicomponente, el modelo UNIQUAC el exceso de energía libre como,

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^c x_i \ln \left(\frac{y_i}{x_i} \right) + \frac{\bar{Z}}{2} \sum_{i=1}^c q_i x_i \ln \left(\frac{q_i}{y_i} \right) - \sum_{i=1}^c q_i x_i \ln \left(\sum_{j=1}^c q_j T_{ji} \right) \quad (1)$$

Los dos primeros términos de la derecha tiene en cuenta los efectos debidos a las diferencias de tamaño y forma; el último término es una contribución debido a las diferencias en fuerzas intermoleculares, donde:

$$y_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{i=1}^c x_i r_i} = \text{fracción lineal}$$

$$q_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{i=1}^c x_i q_i} = \text{fracción superficial}$$

donde \bar{Z} = número de coordinación establecido igual a 10, y

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



En general $(u_{ji} - u_{ii})$ y $(u_{ij} - u_{jj})$ son funciones lineales de la temperatura.

Si se considera la siguiente expresión que relaciona el exceso parcial de energía libre molar con el coeficiente de actividad de la fase líquida,

$$\frac{-E}{RT} = \ln g_i = \left[\frac{\partial(N_i g^E / RT)}{\partial N_i} \right]_{P,T,N_j} = \frac{g^E}{RT} - \sum_k x_k \left[\frac{\partial(g^E / RT)}{\partial x_k} \right]_{P,T,x_r}$$

donde $j \neq i$, $r \neq k$, $k \neq i$, y $r \neq i$

y se combina con la ecuación (1), se obtiene una ecuación para el coeficiente de actividad de la fase líquida para una especie en una mezcla multicomponente dada por:

$$\ln g_i = \ln g_i^C + \ln g_i^R = \ln(y_i/x_i) + (\bar{Z}/2)q_i \ln(q_i/y_i) + l_i - (y_i/x_i) \sum_{j=1}^C x_j l_j +$$

$$+ q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^C q_j T_{ji} \right) - \sum_{j=1}^C \left(\frac{q_j T_{ij}}{\sum_{k=1}^C q_k T_{kj}} \right) \right]$$

donde,

$$l_j = \left(\frac{\bar{Z}}{2} \right) (r_j - q_j) - (r_j - 1)$$

Hay que indicar que la ecuación UNIQUAC es una ecuación general, es decir, que describe a las otras ecuaciones, que se convierten así en casos especiales de la ecuación UNIQUAC. Esto es una reafirmación de la solidez teórica del modelo y demuestra que es más confiable [12].

Para el caso de la mezcla etanol-agua presente en la unidad de destilación este método da los valores para el coeficiente de actividad de la fase líquida y la curva de equilibrio que se indican en los siguientes gráficos:



- Coeficientes de actividad para la mezcla etanol-agua según método UNIQUAC

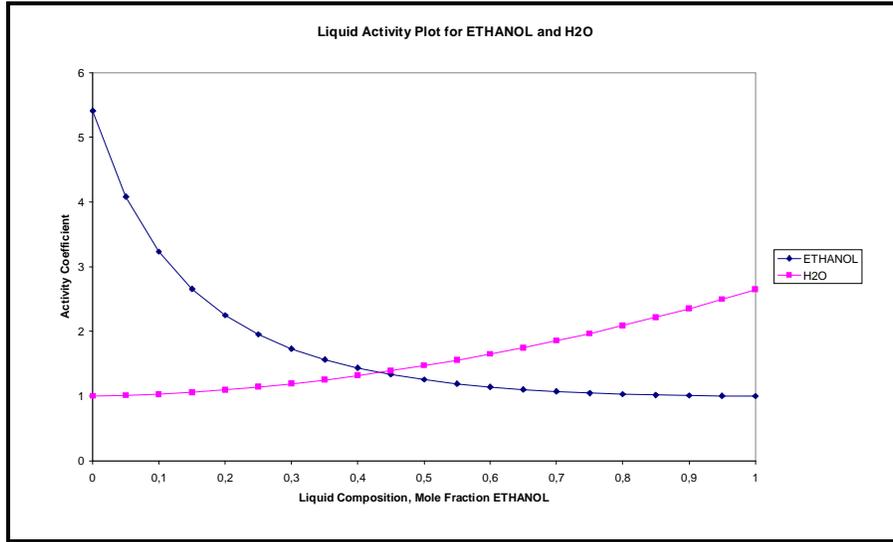


Gráfico 4.21. Coeficientes de actividad para mezcla etanol-agua UNIQUAC

- Curva de equilibrio para la mezcla etanol agua según método UNIQUAC

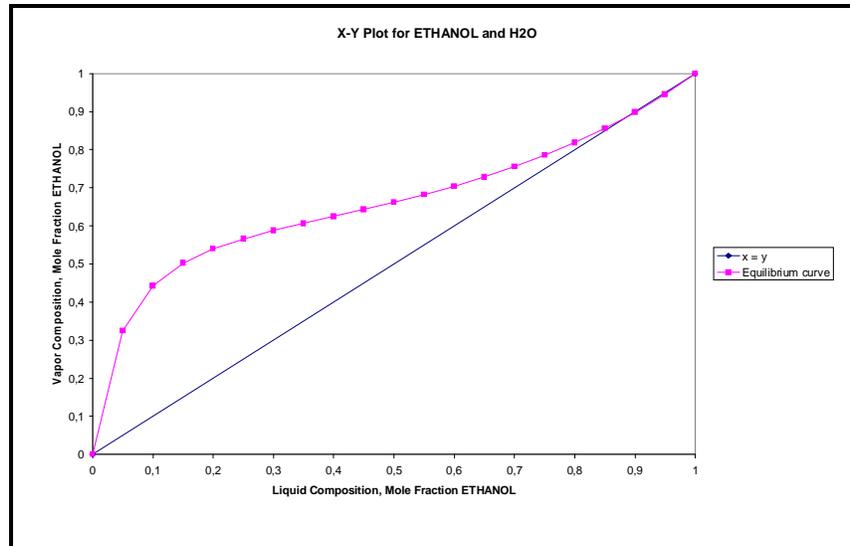


Gráfico 4.22. Curva de equilibrio para mezcla etanol-agua según UNIQUAC

Del mismo modo que con el modelo termodinámico NRTL, el método UNIQUAC ajusta adecuadamente los coeficientes de actividad para el líquido y la curva de equilibrio. Será por tanto un método adecuado para realizar la simulación.