

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria

Programa de Doctorado en Ingeniería Química, Ambiental y de Procesos



**VNIVERSITAT
DE VALÈNCIA**

**Determinación Experimental del
Equilibrio entre Fases de Sistemas Azeotrópicos
Relacionados con Biocombustibles.
Selección de Entrainers de Bajo Impacto Ambiental**

TESIS DOCTORAL

Jordi Pla Franco

DIRECTORAS

Sonia Loras Giménez

Estela Lladosa López

Valencia, 2016

D^a SONIA LORAS GIMÉNEZ profesora titular del Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universitat de València.

D^a ESTELA LLADOSA LÓPEZ contratada doctor del Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universitat de València.

CERTIFICAN QUE:

D. JORDI PLA FRANCO ha realizado bajo su dirección, dentro del programa de Doctorado en Ingeniería Química, Ambiental y de Procesos del Departamento de Ingeniería Química de la Universitat de València, el trabajo que bajo el título “*Determinación Experimental del Equilibrio entre Fases de Sistemas Azeotrópicos Relacionados con Biocombustibles. Selección de Entrainers de Bajo Impacto Ambiental*” presenta en esta memoria y constituye su tesis para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química.

Y, para que conste a los efectos oportunos, firman el presente certificado en Valencia a 2 de junio de 2016.

Fdo. Sonia Loras Giménez

Fdo. Estela Lladosa López

La presente Tesis Doctoral ha sido financiada por las siguientes ayudas:

- PROYECTO CTQ2010-18848/PPQ, concedido por la Dirección General de Investigación, Ministerio de Ciencia y Tecnología, con título: “Selección de disolventes de bajo impacto ambiental para la separación de mezclas de interés industrial mediante procesos de destilación y/o extracción”.

- Beca Predoctoral de Formación de Personal Investigador (FPI), BES-2011-04636, concedida por el Ministerio de Economía y de Competitividad del Gobierno de España.

AGRAÏMENTS

Aquesta part és, sense cap mena de dubte, la més difícil. L'elaboració de la tesi és un procés de creixement personal, i no són poques les persones que m'han ajudat durant aquest període. Per tant, és fàcil que falte algú a les pròximes línies, sé que omet molts noms que deurien d'estar, però que ningú pense que l'he oblidat, tan sols és que l'espai és limitat.

Així que en primer lloc voldria agrair profundament l'ajuda que he rebut durant tot moment per part de les meues dues directores de tesi. Tant Sonia com Estela han estat fantàstiques en la seua tasca, facilitant-me sempre la vida al Departament i aconsellant-me en cada pas que donava. Sense els seu esforç aquest treball no hauria sigut possible.

Res de tot aquest treball tampoc hauria sigut possible sense totes aquelles persones que depositaren la seua confiança en mi quan em vaig presentar com a candidat de la beca. És evident que sense elles no estaria ara mateix escrivint açò. Ignore el nom de totes estes persones, però estic segur que una d'elles fou el Professor Juan Bautista Montón. Líder del grup d'investigació, Monti és un d'aquells docents els quals les seues lliçons transcendeixen dels camps acadèmics, un model a seguir en molts aspectes.

Gustosament, els meus agraïments també es dirigeixen per als altres dos membres del subgrup, Javier de la Torre i Amparo Cháfer. Del primer me'n duc hores i hores conversant al laboratori sobre els més diversos temes. A més a més, el seu enginy m'ha salvat els mobles en més d'una ocasió. D'Amparo sempre recordaré amb especial afecte el viatge a Sevilla, el meu primer congrés.

Ometre als altres membres del professorat del Departament d'Enginyeria Química tampoc seria just, perquè tots m'han mostrat la seua ajuda sempre que l'he necessitada. Amb alguns he tingut més contacte, sobretot amb els de la segona planta (Benjamín i les nostres xerrades sobre futbol i política; el meu ex-veí Paco Llopis; Tono, i molts més noms, ells saben qui son...). De fet, jo no estaria ací si no fos per tots vosaltres. Sense eixir-me'n massa del tema, diré que aquest professorat aporta un valor immens a la carrera (ara grau).

Sincerament, també crec que mereixen elogi la resta de personal del Departament, dedicat a les tasques d'administració i manteniment, sempre disponibles quan els necessitaves.

Una altra part d'aquest espai també va dedicada a totes aquelles persones que han passat pel laboratori durant alguna temporada, i que aconseguiren que em sentirà una mica menys aïllat i que les jornades foren més divertides. Estic parlant d'Alicia, de Rocío i el nostre "betlem" i de la resta d'estudiants que han passat per allí.

Vivint allunyats del món acadèmic i científic, queden els meus amics de sempre, els quals m'han ajudat a desconnectar durant els caps de setmana. Ara per ara puc dir que sempre que m'han fet falta, els *Cassallers* han estat allí. M'agradaria també incloure a aquest apartat als companys de la carrera, molts dels quals també han acabat sent grans amics.

Per últim, no voldria sinó senyalar a la meua família. Des d'ací vull mostrar els meus agraïments a mon pare, ma mare i la meua germana per haver-me inculcat des de xicotet l'amor per la ciència i la cultura a més de l'educació rebuda, que ha acanat materialitzant-se amb aquesta tesi que ara estàs llegint. També vull incloure ací a la resta de familiars, als que estan i als que no estan, perquè m'han recolzat des de sempre.

Per últim, i malgrat que el destí del nostre viatge no va ser el per tots esperat, vull agrair a Maripi els anys que hem passat junts, que inclouen la major part de temps que he passat elaborant aquesta tesi. Un mal final mai té que restar-li valor a una gran obra.

Sé que em deixe a moltes persones que d'una manera o altra m'han ajudat durant aquesta tasca (els companys que han compartit pis al llarg d'aquests anys de tesi, els amics de la platja que em feien desconnectar a les vacances, la gent de OTIF on vaig estar treballant que m'animava a acabar amb la tesi, etc.), però tampoc vull allargar massa la secció.

El meu últim record va dedicat a totes aquelles persones que llegireu la tesi, que tal volta em no em conegueu, però a qui segur ens lliga el treball presentat ací.

Índice

1. Resumen.....	29
2. Introducción General.....	35
2.1 Introducción a la Química Sostenible	37
2.2 Los biocombustibles como alternativa a los combustibles fósiles .	41
2.3 La destilación	43
2.3.1 La destilación extractiva	45
2.3.2 La destilación azeotrópica.....	47
2.3.3 Elección y evaluación de disolventes.....	49
3. Objetivos	53
4. Conceptos Teóricos	57
4.1 Equilibrio entre fases.....	59
4.1.1 Coeficiente de fugacidad.....	61
4.1.2 Coeficiente de actividad.....	63
4.1.3 Ley de Raoult modificada	66
4.1.4 Influencia del disolvente	69
4.2 Representación gráfica del equilibrio termodinámico	71
4.2.1 Diagramas isobáricos de equilibrio y diagramas de composición	71
4.2.2 Diagramas pseudo-binarios.....	76
4.2.3 Mapas de curvas residuales.....	78
4.2.4 Curvas de isovolatilidad.....	82
4.3 Correlación de los datos de equilibrio	83
4.3.1 Ecuación de Wilson	86
4.3.2 Ecuación NRTL (Non-Random Two Liquids model)	88
4.3.3 Ecuación UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical Theory)	90
4.3.4 Ecuación e-NRTL (Electrolyte Non-Random Two Liquids model)....	92

4.4 Consistencia termodinámica	95
4.4.1 Test puntual de Fredenslund para sistemas binarios	97
4.4.2 Test de McDermott-Ellis.....	99
5. Procedimiento Experimental	101
5.1 Productos utilizados	103
5.2 Descripción de los principales equipos	106
5.2.1 Equipo para obtención de datos experimentales ELV	106
5.2.2 Equipo para obtención de datos experimentales ELLV	110
5.2.3 Equipo para la obtención de los puntos azeotrópicos	111
5.3 Técnica experimental para la toma y análisis de muestras	113
5.3.1 Obtención de datos ELV	113
5.3.2 Obtención de datos ELLV.....	117
5.3.3 Obtención y análisis de muestras con líquido iónico	121
6. Resultados y Desarrollo	127
6.1 Resultados experimentales	129
6.1.1 Sistemas etanol + agua + disolvente	130
6.1.1.1 Etanol + Agua.....	131
6.1.1.2 Etanol + Agua + 2-Metoxietanol	132
6.1.1.3 Etanol + Agua + Etilenglicol	137
6.1.1.4 Etanol + Agua + Glicerol.....	140
6.1.1.5 Etanol + Agua + Éter isopropílico	142
6.1.1.6 Etanol + Agua + Acetato de propilo	144
6.1.1.7 Etanol + Agua + Isobutanol.....	147
6.1.1.8 Etanol + Agua + [BMIM][NTf ₂]	150
6.1.2 Sistemas 1-propanol + agua + disolvente	154
6.1.2.1 1-Propanol + Agua.....	154

6.1.2.2	1-Propanol + Agua + 2-metoxietanol	156
6.1.2.3	1-Propanol + Agua + Etilenglicol.....	160
6.1.2.4	1-Propanol + Agua + Éter isopropílico.....	163
6.1.2.5	1-Propanol + Agua + Acetato de propilo.....	165
6.1.2.6	1-Propanol + Agua + Isobutanol	168
6.2	Tratamiento de datos experimentales.....	170
6.2.1	Aplicación de los test de consistencia.....	171
6.2.2	Correlación de datos experimentales	173
6.2.2.1	Obtención de parámetros en sistemas totalmente miscibles.....	173
6.2.2.2	Obtención de parámetros en sistemas parcialmente miscibles .	174
6.2.3	Estimación del equilibrio ternario.....	176
6.2.4	Resultados de las correlaciones y las estimaciones	176
6.2.4.1	Sistemas etanol + agua + disolvente.....	177
6.2.4.2	Sistemas 1-propanol + agua + disolvente	181
6.2.4.3	Estimación de azeótropos	186
6.2.4.4	Elección del modelo termodinámico de composición local	188
7.	Diseño del Proceso de Destilación.....	189
7.1	Mapas de curvas residuales de los sistemas estudiados.....	191
7.1.1	Mapas de curvas residuales para sistemas con etanol.....	192
7.1.2	Mapas de curvas residuales para sistemas con 1-propanol.....	199
7.2	Secuencias de destilación.....	203
7.2.1	Secuencias de destilación para sistemas con etanol.....	204
7.2.2	Secuencias de destilación para sistemas con 1-propanol	211
7.3	Comparación entre los distintos disolventes.....	219
7.3.1	Disolventes para la separación de mezclas etanol + agua.....	219
7.3.2	Disolvente para la separación de mezclas 1-propanol + agua	223

8. Simulación y Optimización	227
8.1 Separación de mezclas etanol + agua.....	232
8.1.1 Destilación extractiva con etilenglicol	233
8.1.2 Destilación extractiva con glicerol.....	239
8.1.3 Destilación azeotrópica con éter isopropílico	244
8.1.4 Comparación entre los tres procesos.....	249
8.2 Separación de mezclas 1-propanol + agua.....	251
8.2.1 Destilación extractiva con etilenglicol	252
8.2.2 Destilación azeotrópica con éter isopropílico	256
8.2.3 Destilación azeotrópica con acetato de propilo.....	260
8.1.4 Comparación entre los tres procesos.....	263
9. Conclusiones	267
10. Apéndices	275
10.1 Nomenclatura	277
10.1.1 Caracteres alfanuméricos	277
10.1.2 Caracteres griegos	280
10.1.3 Otros símbolos	280
10.1.4 Subíndices	281
10.1.5 Superíndices	281
10.2 Propiedades de los compuestos puros	282
10.2.1 Etanol	282
10.2.2 1-propanol	283
10.2.3 Agua	284
10.2.4 2-metoxietanol	285
10.2.5 Etilenglicol.....	286
10.2.6 Glicerol.....	287

10.2.7 Éter isopropílico	288
10.2.8 Acetato de propilo	289
10.2.9 Isobutanol.....	290
10.2.10 [BMIM][NTf ₂]	291
10.3 Condiciones cromatográficas	292
10.4 Descripción del software “CosTe”	294
10.4.1 Ecuaciones utilizadas	294
10.4.2 Descripción y funciones básicas del programa	298
10.5 Evaluación económica	302
10.5.1 Destilación extractiva de etanol + agua con etilenglicol.....	302
10.5.2 Destilación extractiva de etanol + agua con glicerol	304
10.5.3 Destilación azeotrópica de etanol + agua con éter isopropílico.....	305
10.5.4 Destilación extractiva de 1-propanol + agua con etilenglicol.....	307
10.5.5 Destilación azeotrópica de 1-propanol + agua con éter isopropílico	308
10.5.6 Destilación azeotrópica de 1-propanol + agua con acetato de propilo	310

11. Bibliografía 313

Índice de Tablas

Tabla 5.1 Densidad, ρ , y temperatura de ebullición, T_b , de los compuestos puros	105
Tabla 6.1 Datos experimentales ELV del sistema etanol (1) + agua (2) a 101.3 kPa .	131
Tabla 6.2 Datos experimentales ELV del sistema etanol (1) + 2-metoxietanol (3) a 101.3 kPa	133
Tabla 6.3 Datos experimentales ELV del sistema agua (2) + 2-metoxietanol (3) a 101.3 kPa	134
Tabla 6.4 Datos experimentales ELV del sistema etanol (1) + agua (2) + 2-metoxietanol (3) a 101.3 kPa.....	136
Tabla 6.5 Datos experimentales ELV del sistema agua (2) + etilenglicol (3) a 101.3 kPa	138
Tabla 6.6 Datos experimentales ELV del sistema etanol (1) + agua (2) + etilenglicol (3) a 101.3 kPa	139
Tabla 6.7 Datos experimentales ELV del sistema etanol (1) + agua (2) + glicerol (3) a 101.3 kPa	141
Tabla 6.8 Datos experimentales ELLV del sistema etanol (1) + agua (2) + éter isopropílico (3) a 101.3 kPa.....	143
Tabla 6.9 Datos experimentales ELLV del sistema etanol (1) + agua (2) + acetato de propilo (3) a 101.3 kPa	145
Tabla 6.10 Datos experimentales ELV del sistema etanol (1) + agua (2) + acetato de propilo (3) a 101.3 kPa	145
Tabla 6.11 Datos experimentales ELLV del sistema etanol (1) + agua (2) + isobutanol (3) a 101.3 kPa.....	148
Tabla 6.12 Datos experimentales ELV del sistema etanol (1) + agua (2) + isobutanol (3) a 101.3 kPa	148
Tabla 6.13 Datos experimentales ELV del sistema etanol (1) + [BMIM][NTf ₂] (3) a 101.3 kPa	151
Tabla 6.14 Datos experimentales ELLV del sistema Etanol (1) + Agua (2) + [BMIM][NTf ₂] (3) a 101.3 kPa	152
Tabla 6.15 Datos experimentales ELV del sistema etanol (1) + agua (2) + [BMIM][NTf ₂] (3) a 101.3 kPa.....	153
Tabla 6.16 Datos experimentales ELV del sistema 1-propanol (1) + agua (2) a 101.3 kPa	155

Tabla 6.17 Datos experimentales ELV del sistema 1-propanol (1) + 2-metoxietanol (3) a 101.3 kPa	156
Tabla 6.18 Datos experimentales ELV del sistema 1-propanol (1) + agua (2) + 2-metoxietanol (3) a 101.3 kPa.....	158
Tabla 6.19 Datos experimentales ELV del sistema 1-propanol (1) + etilenglicol (3) a 101.3 kPa	160
Tabla 6.20 Datos experimentales ELV del sistema 1-propanol (1) + agua (2) + etilenglicol (3) a 101.3 kPa.....	161
Tabla 6.21 Datos experimentales ELLV del sistema 1-propanol (1) + agua (2) + éter isopropílico (3) a 101.3 kPa.....	163
Tabla 6.22 Datos experimentales ELV del sistema 1-propanol (1) + agua (2) + éter isopropílico (3) a 101.3 kPa.....	164
Tabla 6.23 Datos experimentales ELLV del sistema 1-propanol (1) + agua (2) + acetato de propilo (3) a 101.3 kPa	166
Tabla 6.24 Datos experimentales ELV del sistema 1-propanol (1) + agua (2) + acetato de propilo (3) a 101.3 kPa	166
Tabla 6.25 Datos experimentales ELLV del sistema 1-propanol (1) + agua (2) + isobutanol (3) a 101.3 kPa	168
Tabla 6.26 Datos experimentales ELV del sistema 1-propanol (1) + agua (2) + isobutanol (3) a 101.3 kPa.....	168
Tabla 6.27 Resultados del test de Fredenslund para los sistemas binarios.....	171
Tabla 6.28 Resultados del test de consistencia de McDermott-Ellis modificado por Wisniak y Tamir para los sistemas ternarios	173
Tabla 6.29 Parámetros de los modelos de composición local obtenidos a partir de la correlación de los datos experimentales de sistemas con etanol	177
Tabla 6.30 Desviaciones medias absolutas obtenidas a partir de la correlación de datos ELV para sistemas completamente miscibles formados por etanol (1) + agua (2) + disolvente (3).	179
Tabla 6.31 Desviaciones medias absolutas obtenidas a partir de la correlación de datos ELV y ELLV para sistemas parcialmente miscibles formados por etanol (1) + agua (2) + disolvente (3).	181
Tabla 6.32 Parámetros de los modelos de composición local obtenidos a partir de la correlación de los datos experimentales de sistemas con 1-propanol	182

Tabla 6.33 Desviaciones medias absolutas obtenidas a partir de la correlación de datos ELV para sistemas completamente miscibles formados por 1-propanol (1) + agua (2) + disolvente (3).	184
Tabla 6.34 Desviaciones medias absolutas obtenidas a partir de la correlación de datos ELV para sistemas parcialmente miscibles formados por 1-propanol (1) + agua (2) + disolvente (3).	185
Tabla 6.35 Valores experimentales y teóricos de la composición y temperatura de los azeótropos a 101.3 kPa, para los sistemas etanol (1) + agua (2) + disolvente (3).	186
Tabla 6.36 Valores experimentales y teóricos de la composición y temperatura de los azeótropos a 101.3 kPa, para los sistemas 1-propanol (1) + agua (2) + disolvente (3).	187
Tabla 6.37 Modelo local de composición utilizado en la simulación del ELV y ELLV para los sistemas alcohol (1) + agua (2) + disolvente (3).	188
Tabla 7.1 Clasificación entre procesos de destilación extractiva y azeotrópica de los compuestos propuestos como disolventes para las mezclas alcohol + agua	218
Tabla 7.2 Valores de la fracción molar mínima de disolvente, $x_{m,S}$, requerida para romper el azeótropo binario etanol + agua.	220
Tabla 7.3 Valores de la fracción molar mínima de disolvente, $x_{m,S}$, requerida para romper el azeótropo binario 1-propanol + agua.	224
Tabla 8.1 Precios unitarios de los servicios asociados al proyecto	231
Tabla 8.2 Precios unitarios de los compuestos propuestos como disolvente	231
Tabla 8.3 Especificaciones iniciales de los procesos con etanol y agua.	233
Tabla 8.4 Especificaciones de las variables de diseño para el proceso de deshidratación de etanol mediante destilación extractiva con etilenglicol.	234
Tabla 8.5 Óptimo global del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación extractiva con etilenglicol.	238
Tabla 8.6 Especificaciones de las variables de diseño para el proceso de deshidratación de etanol mediante destilación extractiva con glicerol.	241
Tabla 8.7 Óptimo global del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación extractiva con glicerol	244
Tabla 8.8 Especificaciones de las variables de diseño para el proceso de deshidratación de etanol mediante destilación azeotrópica con éter isopropílico	246
Tabla 8.9 Óptimo global del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación azeotrópica con éter isopropílico.	249
Tabla 8.10 Especificaciones iniciales de los procesos con 1-propanol y agua.	252

Tabla 8.11 Especificaciones de las variables de diseño para el proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación extractiva con etilenglicol.	254
Tabla 8.12 Óptimo global del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación extractiva con etilenglicol	256
Tabla 8.13 Especificaciones de las variables de diseño para el proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación azeotrópica con éter isopropílico.....	259
Tabla 8.14 Óptimo global del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación azeotrópica con éter isopropílico.....	260
Tabla 8.15 Especificaciones de las variables de diseño para la deshidratación de 1-propanol mediante un proceso de destilación azeotrópica con acetato de propilo.....	262
Tabla 8.16 Óptimo global del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación azeotrópica con acetato de propilo	263
Tabla 10.1 (a) Condiciones de operación del cromatógrafo para sistemas binarios con etanol	292
Tabla 10.1 (b) Condiciones de operación del cromatógrafo para sistemas etanol + agua + disolvente	292
Tabla 10.1 (c) Condiciones de operación del cromatógrafo para sistemas binarios con 1-propanol.....	293
Tabla 10.1 (d) Condiciones de operación del cromatógrafo para sistemas 1-propanol + agua + disolvente.....	293
Tabla 10.1 (e) Condiciones de operación del cromatógrafo para sistemas agua + disolvente.....	293
Tabla 10.2 Constantes para el cálculo del coste de los equipos	296
Tabla 10.3 Constantes para el cálculo de F_P mediante la ecuación (10.3).....	297
Tabla 10.4 Valores de F_M para distintos equipos y materiales	298
Tabla 10.5 Dimensionado de las unidades del proceso de destilación extractiva con etilenglicol para separar mezclas formadas por etanol y agua.	302
Tabla 10.6 Estimación del consumo y coste de utilidades en el proceso de destilación extractiva con etilenglicol para separar mezclas etanol + agua.....	303
Tabla 10.7 Coste del inmovilizado correspondiente al proceso de destilación extractiva con etilenglicol para separar mezclas etanol + agua.	303
Tabla 10.8 Dimensionado de las unidades del proceso de destilación extractiva con glicerol para separar mezclas etanol + agua.	304

Tabla 10.9 Estimación del consumo y coste de utilidades en el proceso de destilación extractiva con glicerol para separar mezclas etanol + agua.....	304
Tabla 10.10 Coste del inmovilizado correspondiente al proceso de destilación extractiva con glicerol para separar mezclas etanol + agua	305
Tabla 10.11 Dimensionado de las unidades del proceso de destilación azeotrópica con éter isopropílico para separar mezclas etanol + agua	305
Tabla 10.12 Estimación del consumo y coste de utilidades en el proceso de destilación azeotrópica con éter isopropílico para separar mezclas etanol + agua.....	306
Tabla 10.13 Coste del inmovilizado correspondiente al proceso de destilación azeotrópica con éter isopropílico para separar mezclas etanol + agua.....	306
Tabla 10.14 Dimensionado de las unidades del proceso de destilación extractiva con etilenglicol para separar mezclas formadas por 1-propanol y agua.....	307
Tabla 10.15 Estimación del consumo y coste de utilidades en el proceso de destilación extractiva con etilenglicol para separar mezclas 1-propanol + agua.....	307
Tabla 10.16 Coste del inmovilizado correspondiente al proceso de destilación extractiva con etilenglicol para separar mezclas 1-propanol + agua.....	308
Tabla 10.17 Dimensionado de las unidades del proceso de destilación azeotrópica con éter isopropílico para separar mezclas 1-propanol + agua.	308
Tabla 10.18 Estimación del consumo y coste de utilidades del proceso de destilación azeotrópica con éter isopropílico para separar mezclas 1-propanol + agua.....	309
Tabla 10.19 Coste del inmovilizado correspondiente al proceso de destilación azeotrópica con éter isopropílico para separar mezclas 1-propanol + agua.....	309
Tabla 10.20 Dimensionado de las unidades del proceso de destilación azeotrópica con acetato de propilo para separar mezclas 1-propanol + agua.....	310
Tabla 10.21 Estimación del consumo y coste de utilidades del destilación azeotrópica con acetato de propilo con glicerol para separar mezclas 1-propanol + agua.....	311
Tabla 10.22 Coste del inmovilizado correspondiente al proceso de destilación azeotrópica con acetato de propilo para separar mezclas 1-propanol + agua.....	311

Índice de Figuras

Figura 2.1 Número de artículos publicados sobre la problemática del calentamiento global por año	38
Figura 2.2 Temperatura global media de la Tierra, desde 1980 hasta la actualidad, en base al período 1951-1980.....	39
Figura 2.3 Diagrama de flujo de un proceso de destilación extractiva	46
Figura 2.4 Diagrama de flujo de un proceso de destilación azeotrópica.....	49
Figura 4.1 Diagrama T - x - y con azeótropo de temperatura de ebullición mínima.	71
Figura 4.2 Diagrama y - x con azeótropo a una composición cercana a $x_I = 0.4$	72
Figura 4.3 Distintos tipos de diagramas de fases líquido-líquido para mezclas de tres componentes	73
Figura 4.4 Diagrama temperatura-composición para un sistema ternario con un azeótropo homogéneo binario	73
Figura 4.5 Diagrama temperatura-composición para un sistema ternario con un azeótropo heterogéneo binario	74
Figura 4.6 Proyección de la superficie de ebullición del líquido heterogéneo y la curva del vapor sobre el triángulo de composiciones.....	75
Figura 4.7 (a) Diagrama binario y - x ; (b) y (c) Diagrama pseudo-binario y - x	77
Figura 4.8 Ejemplo de curva residual en un sistema sin azeótropos	78
Figura 4.9 Mapa de curvas residuales con un azeótropo binario de temperatura de ebullición mínima.....	80
Figura 4.10 Curvas residual en un sistema con un azeótropo binario de temperatura de ebullición mínima. (a) El disolvente no invierte la volatilidad relativa. (b) El disolvente invierte la volatilidad relativa.....	81
Figura 4.11 Curvas de isovolatilidad para tres disolventes distintos.....	82
Figura 4.12 Interacciones de corto alcance según el modelo NRTL-e.....	93
Figura 5.1 Densímetro Anton Paar DMA 58	105
Figura 5.2 Equipo Labodest 602/D	107
Figura 5.3 Esquema equipo LABODEST utiliza en la determinación de datos ELV.	108
Figura 5.4 Equipo Labodest modificado para la obtención de datos ELLV	110
Figura 5.5 Equipo de destilación Labodest HMS 500 C	112
Figura 5.6 Cromatógrafo Varian CP 3800	115
Figura 5.7 Cromatógrafo CE Instruments 8000 Top.....	115

Figura 5.8 Balanza Mettler Toledo AE200	116
Figura 5.9 Esquema de funcionamiento de la válvula de 10 vías	118
Figura 5.10 Modificaciones en el equipo Labodest original para la obtención de datos ELLV	119
Figura 5.11 Equipo para la determinación experimental de las fases líquidas en equilibrio	120
Figura 5.12 Equipo de microdestilación utilizado en la determinación experimental del ELLV	123
Figura 5.13 Vial utilizado en la microdestilación de mezclas con líquido iónico.....	124
Figura 5.14 Disposición de los viales en el equipo de microdestilación.....	125
Figura 5.15 Esquema para el análisis (determinación de fracciones másicas de los diferentes componentes) de mezclas con líquido iónico	126
Figura 6.1 Equilibrio líquido-vapor para el sistema etanol (1) + agua (2).....	132
Figura 6.2 Equilibrio líquido-vapor para el sistema etanol (1) + 2-metoxietanol (3) .	133
Figura 6.3 Equilibrio líquido-vapor para el sistema agua (2) + 2-metoxietanol (3) ...	135
Figura 6.4 Datos experimentales ELV a 101.3 kPa representados sobre un diagrama ternario de composiciones para el sistema etanol (1) + agua (2) + 2-metoxietanol (3)	137
Figura 6.5 Equilibrio líquido vapor para el sistema agua (2) + etilenglicol (3).....	138
Figura 6.6 Datos experimentales ELV a 101.3 kPa representados sobre un diagrama ternario de composición para el sistema etanol (1) + agua (2) + etilenglicol (3).....	140
Figura 6.7 Datos experimentales ELV a 101.3 kPa representados sobre un diagrama ternario de composición para el sistema etanol (1) + agua (2) + glicerol (3).....	142
Figura 6.8 Datos experimentales ELLV a 101.3 kPa representados sobre un diagrama ternario de composición para el sistema etanol (1) + agua (2) + éter isopropílico (3) .	144
Figura 6.9 Datos ELV y ELLV a 101.3 kPa representados sobre un diagrama ternario de composición para el sistema etanol (1) + agua (2) + acetato de propilo	147
Figura 6.10 Datos ELV y ELLV a 101.3 kPa representados sobre un diagrama ternario de composición para el sistema etanol (1) + agua (2) + isobutanol (3).....	150
Figura 6.11 Diagrama $T-x$ para el intervalo de composiciones determinado experimentalmente del sistema etanol + [BMIM][NTf ₂] .	152
Figura 6.12 Datos ELV y ELLV a 101.3 kPa representados sobre un diagrama ternario de composición para el sistema etanol (1) + agua (2) + [BMIM][NTf ₂] (3).....	154
Figura 6.13 Equilibrio líquido-vapor para el sistema 1-propanol (1) + agua (2)	155

Figura 6.14 Equilibrio líquido-vapor para el sistema 1-propanol (1) + 2-metoxietanol (3)	157
Figura 6.15 Datos experimentales ELV a 101.3 kPa representados sobre un diagrama ternario de composiciones para el sistema 1-propanol (1) + agua (2) + 2-metoxietanol (3).	159
Figura 6.16 Equilibrio líquido-vapor para el sistema 1-propanol (1) + etilenglicol (3).	161
Figura 6.17 Datos experimentales ELV a 101.3 kPa representados sobre un diagrama ternario de composiciones para el sistema 1-propanol (1) + agua (2) + etilenglicol (3).	163
Figura 6.18 Datos ELV y ELLV a 101.3 kPa representados sobre un diagrama ternario de composición para el sistema 1-propanol (1) + agua (2) + éter isopropílico (3).	165
Figura 6.19 Datos ELV y ELLV a 101.3 kPa representados sobre un diagrama ternario de composición para el sistema 1-propanol (1) + agua (2) + acetato de propilo (3)....	167
Figura 6.20 Datos ELV y ELLV a 101.3 kPa representados sobre un diagrama ternario de composición para el sistema 1-propanol (1) + agua (2) + isobutanol (3).....	170
Figura 7.1 Mapa de curvas residuales a 101.3 kPa para el sistema etanol + agua + 2-metoxietanol obtenido con el modelo NRTL.	192
Figura 7.2 Mapa de curvas residuales a 101.3 kPa para el sistema etanol + agua + etilenglicol obtenido con el modelo de Wilson.	193
Figura 7.3 Mapa de curvas residuales a 101.3 kPa para el sistema etanol + agua + glicerol obtenido con el modelo NRTL.	194
Figura 7.4 Mapa de curvas residuales a 101.3 kPa para el sistema etanol + agua + éter isopropílico obtenido con el modelo NRTL.	195
Figura 7.5 Mapa de curvas residuales a 101.3 kPa para el sistema etanol + agua + acetato de propilo obtenido con el modelo NRTL.....	196
Figura 7.6 Mapa de curvas residuales a 101.3 kPa para el sistema etanol + agua + isobutanol obtenido con el modelo UNIQUAC.	197
Figura 7.7 Mapa de curvas residuales a 101.3 kPa para el sistema etanol + agua + [BMIM][NTf ₂] obtenido con el modelo NRTL electrolito.	198
Figura 7.8 Mapa de curvas residuales a 101.3 kPa para el sistema 1-propanol + agua + 2-metoxietanol obtenido con el modelo NRTL.....	199
Figura 7.9 Mapa de curvas residuales a 101.3 kPa para el sistema 1-propanol + agua + etilenglicol obtenido con el modelo de Wilson.	200

Figura 7.10 Mapa de curvas residuales a 101.3 kPa para el sistema 1-propanol + agua + éter isopropílico obtenido con el modelo NRTL.	201
Figura 7.11 Mapa de curvas residuales a 101.3 kPa para el sistema 1-propanol + agua + acetato de propilo obtenido con el modelo NRTL.	201
Figura 7.12 Mapa de curvas residuales a 101.3 kPa para el sistema 1-propanol + agua + isobutanol obtenido con el modelo NRTL.	202
Figura 7.13 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación extractiva con 2-metoxietanol.	204
Figura 7.14 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación extractiva con etilenglicol o glicerol.	205
Figura 7.15 Líneas del balance de materia del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación azeotrópica con éter isopropílico.....	206
Figura 7.16 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación azeotrópica con éter isopropílico.....	207
Figura 7.17 Líneas del balance de materia del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación extractiva con isobutanol.....	208
Figura 7.18 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación extractiva con isobutanol.....	209
Figura 7.19 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación extractiva con [BMIM][NTf ₂].....	211
Figura 7.20 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación extractiva con 2-metoxietanol.....	212
Figura 7.21 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación extractiva con etilenglicol.....	213
Figura 7.22 Líneas del balance de materia del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación azeotrópica con éter isopropílico.....	214
Figura 7.23 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación azeotrópica con éter isopropílico.....	214
Figura 7.24 Líneas del balance de materia del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación azeotrópica con acetato de propilo.....	215
Figura 7.25 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación azeotrópica con acetato de propilo.....	216
Figura 7.26 Líneas del balance de materia del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación extractiva con isobutanol.....	217

Figura 7.27 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación extractiva con isobutanol.....	218
Figura 7.28 Curvas de isovolatilidad para los sistemas formados por etanol, agua y disolvente.....	220
Figura 7.29 Diagramas pseudo-binarios de los sistemas etanol + agua + disolvente para concentraciones de disolventes: (a) $x_D=0.1$, (b) $x_D = 0.2$ y (c) $x_D = 0.4$	222
Figura 7.30 Curvas de isovolatilidad para los sistemas formados por 1-propanol, agua y disolvente. Las curvas se han calculado utilizando el modelo NRTL.....	223
Figura 7.31 Diagramas pseudo-binarios de los sistemas 1-propanol + agua + disolvente para concentraciones de disolventes: (a) $x_D=0.4$, (b) $x_D = 0.6$ y (c) $x_D = 0.75$	225
Figura 7.32 Diagramas $y-x$ del sistema binario 1-propanol + isobutanol. Datos estimados mediante el modelo NRTL.	226
Figura 8.1 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación extractiva con etilenglicol	235
Figura 8.2 Relación entre la razón de reflujo y el número de etapas teóricas o el flujo de calor en caldera en la columna de recuperación de disolvente del proceso de deshidratación de etanol con etilenglicol.....	237
Figura 8.3 Costes totales anuales, en millones de €, en función del número de etapas teóricas de la columna extractiva del proceso de deshidratación de etanol con etilenglicol.	238
Figura 8.4 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación extractiva con glicerol	240
Figura 8.5 Relación entre la razón de reflujo y el número de etapas teóricas o el flujo de calor en caldera en la columna de recuperación de disolvente del proceso de deshidratación de etanol con glicerol.	242
Figura 8.6 Costes totales anuales, en millones de €, en función del número de etapas teóricas de la columna extractiva del proceso de deshidratación de etanol con glicerol.	243
Figura 8.7 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación azeotrópica con éter isopropílico.....	245
Figura 8.8 Relación entre la razón de reflujo y el número de etapas teóricas o el flujo de calor en caldera en la columna purificación de agua del proceso de deshidratación de etanol con éter isopropílico.	247

Figura 8.9 Costes totales anuales, en millones de €, en función del número de etapas teóricas de la columna azeotrópica del proceso de deshidratación de etanol con éter isopropílico.....	248
Figura 8.10 Costes de los tres procesos de destilación planteados para la deshidratación de etanol (dest. extractiva: etilenglicol y glicerol; dest. azeotrópica: éter isopropílico).	249
Figura 8.11 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación extractiva con etilenglicol	253
Figura 8.12 Relación entre la razón de reflujo y el número de etapas teóricas o el flujo de calor en caldera en la columna de recuperación de disolvente del proceso de deshidratación de 1-propanol con etilenglicol.....	255
Figura 8.13 Costes totales anuales, en millones de €, en función del número de etapas teóricas de la columna extractiva del proceso de deshidratación de 1-propanol con etilenglicol	255
Figura 8.14 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación azeotrópica con éter isopropílico.....	257
Figura 8.15 Costes totales anuales, en millones de €, en función del número de etapas teóricas de la columna azeotrópica del proceso de deshidratación de 1-propanol con éter isopropílico	259
Figura 8.16 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación azeotrópica con acetato de propilo	261
Figura 8.17 Costes totales anuales, en millones de €, en función del número de etapas teóricas de la columna azeotrópica del proceso de deshidratación de 1-propanol con acetato de propilo	262
Figura 8.18 Costes de los tres procesos de destilación planteados para la deshidratación de 1-propanol (dest. extractiva: etilenglicol; dest. azeotrópica: éter isopropílico y acetato de propilo).	264
Figura 10.1 Interfaz gráfica de CosTe.....	299
Figura 10.2 Cuadro de diálogo advirtiendo de la falta de datos en CosTe.....	300

1. Resumen

El presente trabajo se encuentra dentro del ámbito del estudio y caracterización termodinámica de mezclas de interés industrial, y ha sido desarrollado íntegramente en el Departamento de Ingeniería Química de la Universitat de València.

La primera parte del estudio abarca la búsqueda de compuestos con bajo impacto ambiental que sean capaces de, como disolventes, llevar a cabo la separación de las mezclas binarias objeto de estudio mediante destilación extractiva o azeotrópica. Estas mezclas están formadas por agua y un alcohol de bajo peso molecular, etanol o 1-propanol. La peculiaridad que comparten estas dos mezclas es su carácter azeotrópico, que hace imposible su separación por medio de la destilación convencional.

En este sentido, se han tenido en cuenta aquellos disolventes ya propuestos en la bibliografía con el fin de proponer compuestos que resulten novedosos. Además, también se han considerado otros factores tales como la toxicidad de los mismos sobre la actividad humana o la disponibilidad en el mercado.

Una vez elaborada la selección de los compuestos candidatos a disolventes, la siguiente parte de la memoria del presente trabajo de Tesis Doctoral ha consistido en la obtención experimental de los datos isobáricos del equilibrio líquido-vapor (ELV), a 101.3 kPa, de los siguientes sistemas ternarios, así como de varios de sus sistemas binarios constituyentes:

Etanol + Agua + Disolvente: Etilenglicol, 2-Metoxietanol o Glicerol

1-Propanol + Agua + Disolvente: Etilenglicol o 2-Metoxietanol

Además, algunos compuestos propuestos son parcialmente miscibles con el agua, por lo que junto a la determinación de los datos ELV también se han obtenido los datos isobáricos del equilibrio líquido-líquido-vapor (ELLV), a 101.3 kPa, de los siguientes sistemas ternarios:

Etanol + Agua + Disolvente: Éter isopropílico, Acetato de propilo, Isobutanol o Bis (trifluorometilsulfonilimida) de 1-butil-3-metilimidazolio

1-propanol + Agua + Disolvente: Éter isopropílico, Acetato de propilo o Isobutanol

La consistencia termodinámica de los datos experimentales binarios ha sido probada mediante el test de consistencia de Fredenslund, mientras que la correspondiente a los datos ELV ternarios ha sido comprobada con el test de McDermott-Ellis modificado por Wisniak y Tamir.

El siguiente paso ha sido la correlación de los datos experimentales, utilizando los siguientes modelos termodinámicos de coeficientes de actividad: Wilson, NRTL y UNIQUAC, a excepción del sistema con BMIM-NTf₂, en cuya correlación se ha empleado el modelo NRTL electrolítico. De esta forma, se han obtenido una serie de parámetros capaces de estimar el ELV y el ELLV bajo condiciones distintas a las experimentales.

Con los modelos termodinámicos citados anteriormente se han calculado los mapas de curvas residuales para todos los sistemas, a partir de los cuales se ha propuesto una secuencia de destilación. Dependiendo de la acción del disolvente, las secuencias de destilación se han clasificado como procesos de destilación extractiva o azeotrópica.

Además, mediante los modelos termodinámicos también se han obtenido las curvas de isovolatilidad y los diagramas pseudo-binarios de los disolventes utilizados en procesos de destilación extractiva. El cálculo de estas variables ha permitido comparar la influencia sobre la mezcla inicial de estos disolventes.

La etapa final del trabajo ha consistido en la simulación y optimización de las secuencias de destilación. En este sentido, se han simulado los procesos de destilación extractiva y azeotrópica que presentaban las condiciones de operación más favorables. De esta forma, se ha podido realizar una comparación en base a los costes totales anuales para establecer qué tipo de destilación y qué compuestos son los más adecuados para llevar a cabo la separación de las mezclas objeto de estudio.

Una gran parte de los resultados obtenidos en el presente trabajo han sido publicados en revistas internacionales de contrastado prestigio. Al respecto, se han elaborado los siguientes artículos:

PLA-FRANCO, J.; LLADOSA, E.; LORAS, S.; MONTÓN, J.B. Phase equilibria for the ternary systems ethanol, water + ethylene glycol or + glycerol at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilibria*, 2013, vol 341, pp.54-60.

PLA-FRANCO, J.; LLADOSA, E.; LORAS, S.; MONTÓN, J.B. Evaluation of the 2-methoxyethanol as entrainer in ethanol-water and 1-propanol-water mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, vol 58(12), pp.3504-3512.

PLA-FRANCO, J.; LLADOSA, E.; LORAS, S.; MONTÓN, J.B. Thermodynamic analysis and process simulation of ethanol dehydration via heterogeneous azeotropic distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, vol 53(14), pp.6084-6093.

PLA-FRANCO, J.; LLADOSA, E.; LORAS, S.; MONTÓN, J.B. Isobaric vapor-liquid-liquid equilibria for the ternary systems ethanol + water + propyl acetate and 1-propanol + water + propyl acetate. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2014, vol 59(6), pp.2054-2064.

PLA-FRANCO, J.; LLADOSA, E.; LORAS, S.; MONTÓN, J.B. Approach to the 1-propanol dehydration using an extractive distillation process with ethylene glycol. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2015, vol 91, pp.121-129.

2. Introducción General

2.1 Introducción a la Química Sostenible

El rápido y prolongado crecimiento económico que tuvo lugar en buena parte de los países desarrollados durante los años posteriores a la Segunda Guerra Mundial trajo consigo un aumento en el consumo de recursos naturales que propició, entre otras cosas, la generación, emisión y deposición de un cada vez mayor número de residuos. Una de las primeras voces críticas que se alzaron ante esta situación fue Rachel Carson en su obra *Silent Spring*, publicada a principios de la década de los 60s del siglo XX. En el libro, su autora denunciaba el efecto nocivo que había causado sobre las aves de la zona el uso indiscriminado de pesticidas en los cultivos de los alrededores. Aunque la idea recibió fuertes críticas por parte de varias compañías de la industria química, la publicación de *Silent Spring* está considerada por muchos autores como uno de los hechos determinantes en el nacimiento de los movimientos ecologistas actuales. De hecho, se considera que la creación en 1970 de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (comúnmente conocida como EPA, acrónimo en inglés de *Environment Protect Agency*) fue una de las consecuencias directas que tuvo la publicación de la novedosa obra de Carson. Además de problemas locales, el desarrollo de la sociedad industrial también propició la aparición de múltiples problemas cuyos efectos eran globales, es decir, su impacto ambiental iba mucho más allá del área local donde se producía la emisión de contaminante. Ejemplos de estos problemas son la aparición de agujeros en la capa de ozono como consecuencia del uso de refrigerantes clorofluorocarbonados (CFC), la presencia de ozono troposférico derivado principalmente de actividades como la quema de combustibles fósiles, la lluvia ácida o el problema del calentamiento global.

De todos los problemas enumerados en el párrafo anterior, el del calentamiento global es, con total seguridad, el que mayor atención ha acaparado durante los últimos años. En este sentido, actualmente existe un gran número de obras relacionadas con el tema, desde profundos estudios basados en complejos modelos teóricos hasta documentales con un nivel adaptado al gran público. Tómese como ejemplo la Figura 2.1, donde se muestra el aumento exponencial del número de artículos publicados que hacen referencia al calentamiento global desde el año 1991 hasta noviembre de 2012.

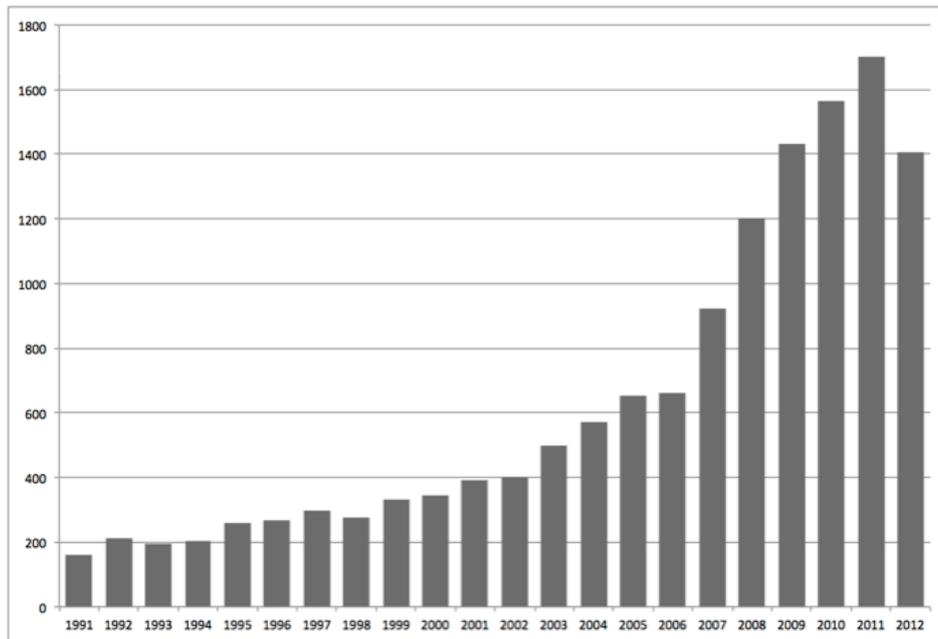


Figura 2.1 Número de artículos publicados sobre la problemática del calentamiento global por año. (Fuente: James Lawrence Powell, *The Consensus on Anthropogenic Global Warming*, 2015)

El origen del calentamiento global se encuentra en el incremento de la concentración de los gases de efecto invernadero (especialmente CO_2) en la atmósfera. Estos gases tienen la facultad de absorber la radiación infrarroja que llega a la atmósfera terrestre. Aunque esta propiedad es imprescindible para el desarrollo de la vida humana (de no existir, la temperatura media en la superficie de la Tierra sería 33°C menor a la actual, haciendo inhabitable el planeta), el exceso de gases de efecto invernadero en la atmósfera está provocando un aumento en la temperatura global del planeta, con todo lo que ello conlleva (una mayor frecuencia de años con temperaturas sofocantes, incremento del nivel de los océanos o derretimiento de los casquetes polares, entre otros).

Este aumento en la temperatura media del planeta se puede comprobar observando los datos representados en la Figura 2.2, donde se muestra, para cada año desde 1880 hasta la actualidad, la diferencia entre la temperatura media global y el valor promedio durante el período 1951-1980. Los datos han sido extraídos del Instituto Goddard de Investigaciones Espaciales perteneciente a la Agencia Nacional Aeronáutica y Espacial de los EE.UU (más conocida por sus siglas en inglés, *NASA*), y se basan en los valores publicados por Hansen y col. (2010), aunque han sido actualizados con datos que alcanzan hasta el año 2015. A primera vista, la gráfica muestra de forma clara que durante los últimos años el incremento de temperaturas, lejos de remitir, ha seguido en aumento.

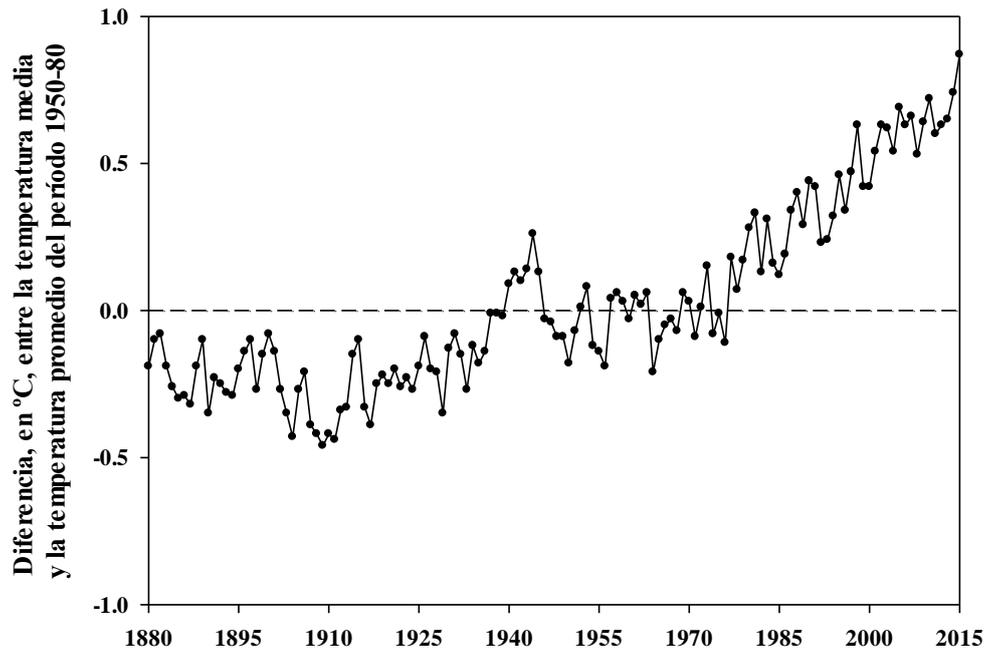


Figura 2.2 Temperatura global media de la Tierra, desde 1980 hasta la actualidad, en base al período 1951-1980. (Fuente: Instituto Goddard de Investigaciones Espaciales de la NASA)

Los principales focos de emisión de gases de efecto invernadero son, en su mayoría, producto de la actividad humana, entre los que destacan el uso de combustibles fósiles y la deforestación (Peters y col., 2011). Se calcula que a día de hoy la concentración de CO₂ en la atmósfera está aproximadamente en torno a los 392 ppm, un valor alto si se compara con el de 1965, 320 ppm o el nivel de antes de la revolución industrial, 270 ppm (Keeling y col., 1976).

Todos estos problemas provocaron la reacción de los distintos gobiernos nacionales y organismos internacionales, los cuales establecieron varias leyes y directrices. Así, se formaron diversas organizaciones y se firmaron tratados como la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, cuyo objetivo era impedir o mitigar las interferencias antropogénicas peligrosas para el sistema climático. Esta convención dio lugar en 1997 al famoso Protocolo de Kyoto, aunque algunos países altamente industrializados como los EE.UU o la República Popular de China se negaron a firmarlo en su momento. El objetivo del mismo era reducir las emisiones de los seis principales gases de efecto invernadero. Esto son, el dióxido de carbono (CO₂), el gas metano (CH₄), el óxido nitroso (N₂O), los gases hidrofluorocarburos (HFC) o perfluorocarbonos (PFC) y el hexafluoruro de azufre (SF₆). Aunque el protocolo fue adoptado el 11 de diciembre de 1997, no entró en vigor hasta el 16 de febrero de 2005.

En este contexto no es de extrañar la aparición a finales del siglo pasado de los 12 principios que definirían una nueva rama de la química y cuya principal área de interés sería la reducción del impacto ambiental que causan los procesos químicos. Su nombre original fue *Green Chemistry*, cuya traducción literal es Química Verde. En Europa, el término *Verde* se sustituyó por *Sostenible*, evitando así cualquier posible connotación política. Curiosamente, uno de los co-autores de estos doce postulados, Paul Anastas, trabajaba en la anteriormente mencionada EPA. El principal objetivo de la Química Sostenible es eliminar (o, cuando esto no sea posible, reducir) el uso y la generación de sustancias perniciosas para el medio ambiente. De esta forma, son preferibles todos aquellos procesos con rendimientos de reacción altos, que produzcan una cantidad nula o muy pequeña de subproductos, que eviten utilizar en la medida de lo posible productos tóxicos y que opten siempre por aquellas materias primas provenientes de fuentes renovables. Desde un punto de vista energético, es importante que estos procesos sean lo más eficientes posibles.

Tal y como puede deducirse del párrafo anterior, la mayoría de principios de la Química Sostenible se ajustan perfectamente a los intereses económicos del proceso. Esto es, la reducción del total de residuos generados conlleva una disminución en los costes del tratamiento de residuos mientras que reacciones con rendimientos más grandes propician un mejor aprovechamiento de las materias primas. Además, también la mejora en la eficiencia energética supone un ahorro considerable. Por el contrario, en algunos otros casos aplicar los postulados de la Química Sostenible resulta contraproducente desde un punto de vista económico. Y es que muchas veces utilizar materias primas renovables o sustituir el uso de productos tóxicos por otros menos nocivos resulta más caro, perjudicando de esta forma a la economía del proceso. Por ello, es importante perseverar en la búsqueda de nuevos procesos que permitan combinar las bondades de la Química Sostenible sin aumentar con ello considerablemente los costes del proceso.

A tenor de lo explicado anteriormente, no es de extrañar que en muchos casos las alternativas planteadas sigan utilizando compuestos con un cierto nivel de toxicidad. Sin embargo, estos nuevos procesos pueden considerarse válidos y acordes a la filosofía subyacente en la Química Sostenible siempre y cuando permitan una disminución global de las emisiones de productos contaminantes y/o supongan una reducción parcial de la toxicidad.

2.2 Los biocombustibles como alternativa a los combustibles fósiles

Durante los últimos años la problemática del calentamiento global ha acaparado gran parte de la atención de la comunidad científica e incluso de los organismos políticos nacionales e internacionales. Dado que el uso de combustibles fósiles es uno de los principales focos de emisión de gases de efecto invernadero, queda claro que uno de los grandes retos de la humanidad es desarrollar tecnologías que permitan el aprovechamiento de otras fuentes de energías, sustituyendo así el actual sistema energético.

Esta idea, que se encuentra en total concordancia con los pilares básicos de la Química Sostenible, ha propiciado en las últimas décadas el desarrollo de mecanismos capaces de aprovechar directamente o indirectamente la energía solar, como puedan ser las plantas fotovoltaicas, fototérmicas o las centrales eólicas. Además de estas técnicas, también se han desarrollado combustibles cuya fuente principal de energía proviene de materia orgánica conocida con el nombre de biomasa, los llamados biocombustibles. Aunque en la comunidad científica existe cierto debate sobre la sostenibilidad de la biomasa y por extensión de los biocombustibles, en general sí se consideran una fuente de energía renovable, puesto que su velocidad de producción puede igualarse a la de consumo. Además, se acepta como norma general que el uso de biocombustibles no incrementa el número de gases de efecto invernadero de la atmósfera, pues el CO₂ producido durante su combustión es capturado y transformado en O₂ durante la etapa de crecimiento de la biomasa.

Actualmente, los biocombustibles más utilizados son el biodiesel, que se obtiene a partir de semillas oleaginosas u otras materias vegetales y el bioetanol, producido a partir de la fermentación de materias vegetales ricas en azúcares como la caña de azúcar o el maíz. Una de las ventajas del bioetanol es que puede mezclarse con gasolina en diversas proporciones. Globalmente, el contenido medio de etanol en gasolinas es tan solo del 5.4%, aunque algunos países son capaces de suministrar combustible con el 25% o incluso el 100%. Un ejemplo de esto último es Brasil, uno de los mayores productores mundiales, donde se establece por ley que el contenido mínimo debe estar por encima del 27%. En Europa, la ley establece unos límites mínimos de un 5.75% de etanol para motores sin ninguna modificación.

Otro de los compuestos con un gran potencial es el biopropanol (básicamente, 1-propanol). Sin embargo, y al contrario que el bioetanol, el uso de biopropanol como aditivo en gasolinas sigue siendo prácticamente inexistente, principalmente por las dificultades que plantea su proceso de producción. Actualmente, aunque existen procesos basados en la fermentación de biomasa, los rendimientos de estos procesos siguen siendo muy bajos, puesto que incluso a bajas concentraciones el 1-propanol resulta tóxico para los microorganismos (Minteer, 2010). No obstante, es de esperar que este problema se solucione con el tiempo, y el uso de biopropanol como aditivo en gasolinas vaya aumentando.

Independientemente del proceso que se utilice para la obtención de etanol (como por ejemplo la síntesis a partir de etileno o fermentación de azúcares) el resultado final es siempre una mezcla de etanol y agua. Lo mismo le ocurre al biopropanol cuando se obtiene a partir de la fermentación. Esto representa un grave problema, pues la presencia de agua hace imposible el uso de etanol o 1-propanol como biocombustibles, puesto que cuando se añaden estos compuestos a la gasolina el agua presente puede provocar un desdoblamiento de fases en el depósito. Por lo tanto, el agua debe ser eliminada, independientemente de si se desea utilizar cualquiera de estos dos compuestos como aditivos a la gasolina o directamente como biocombustible.

El problema principal de la deshidratación de estos alcoholes es que no puede llevarse a cabo mediante destilación convencional, que es la operación de separación que se utiliza habitualmente en la industria cuando se desea separar líquidos. Más adelante se profundizará en las causas de esta situación. Ante este impedimento, son varias las alternativas disponibles. Así, entre las técnicas de separación disponibles se encuentran la extracción con disolventes líquidos o dióxido de carbono, el uso de tamices moleculares que adsorban el agua, las operaciones de ósmosis con membranas o los procesos de destilación extractiva o azeotrópica.

En este sentido, la presente Tesis Doctoral se encuadra dentro del campo de estudio de la deshidratación de alcoholes. Concretamente, y de todas las técnicas que se han nombrado en el párrafo anterior, el presente trabajo se centra en la técnica de separación mediante destilación extractiva o azeotrópica.

2.3 La destilación

Anteriormente ya se ha señalado que la destilación es la operación unitaria más utilizada en todo el mundo a la hora de separar mezclas formadas por líquidos. Además, la demanda de productos cada vez más puros hace que, lejos de desfallecer su uso con los años, la destilación siga acaparando buena parte de la atención del mundo académico, especialmente del dedicado al desarrollo e investigación de las técnicas de separación. Según los datos disponibles, se estima que la destilación es la técnica empleada entre el 90 y 95% de los casos en los que se realizan separaciones a nivel industrial. De hecho, las columnas de destilación son responsables de cerca del 50% de los costes de inmovilizado y operación de todos los procesos industriales existentes, con un 50% del consumo total de energía empleada por toda la industria petroquímica (Gorak y Sorensen, 2014). Uno de los factores determinantes a la hora de utilizar columnas de destilación es su amplio abanico de capacidades, con diámetros que van desde tamaños pequeños (0,3 m) hasta aquellos de mayores dimensiones (llegando incluso a alcanzar diámetros de 12 m en ocasiones excepcionales). También la altura de las columnas de destilación puede variar, aunque en esta ocasión el intervalo es más limitado (30 m de altura máxima).

La destilación se basa en la diferencia de volatilidades entre los distintos componentes de la mezcla. Así, durante un proceso de destilación convencional la mezcla se divide en dos fases que están en equilibrio líquido-vapor (ELV), con composiciones claramente diferenciadas: una de las fases se encuentra en estado vapor y es rica en los compuestos más volátiles, mientras que la otra fase es líquida, donde predominan los compuestos con temperaturas de ebullición más elevadas. La separación final se alcanza gracias a la diferencia de composiciones entre ambas fases, resultantes de la vaporización parcial de una mezcla líquida o la condensación parcial de una mezcla en estado vapor. Resulta evidente que la separación viene marcada por el ELV de la mezcla.

No obstante, existen dos casos en los que es imposible separar completamente mezclas binarias mediante un proceso de destilación convencional. El primero de ellos es cuando los dos componentes poseen valores de la temperatura de ebullición muy próximos entre sí. En este caso, el alto número de etapas teóricas y el caudal de reflujo requeridos para llevar a cabo la separación son tan elevados que hacen económicamente inviable el proceso.

Ejemplos de sistemas cuyas volatilidades relativas poseen valores muy cercanos a la unidad son aquellos formados por parafinas y olefinas con el mismo número de átomos de carbono, como por ejemplo el sistema formado por ciclohexano y ciclohexeno o el constituido por n-hexano y 1-hexeno. El otro tipo de mezclas cuya separación por destilación convencional no es posible es aquel donde sus componentes forman un *azeótropo*. El término azeótropo (vocablo derivado del griego cuya traducción literal sería “que no cambia al hervir”) fue introducido en 1911 por John Wade y Richard W. Merriman para referirse a aquellas mezclas cuya composición no variaba a pesar de estar en ebullición. Sin embargo, las composiciones sí se modificaban cuando la presión cambiaba. Actualmente, se sabe que las mezclas azeotrópicas alcanzan un punto a una determinada temperatura (cuyo valor será el mínimo o máximo del intervalo de temperaturas de equilibrio de la mezcla) donde las composiciones de las fases en equilibrio son idénticas. Cuando se produce esta situación, la fase vapor no se ve enriquecida por el componente más volátil, lo que limita la separación de los componentes de la mezcla, a diferencia de lo que sí ocurre en la destilación convencional.

Cuando la destilación clásica es incapaz de llevar a cabo la completa separación de los componentes de una mezcla es indispensable el desarrollo de nuevas técnicas de destilación que sean capaces de solventar este problema. En este sentido, en algunas ocasiones las separaciones de mezclas azeotrópicas se realizan por destilación con cambio de presión. Esta técnica consiste básicamente en modificar la presión y alterar de esta forma el punto azeotrópico. Sin embargo, para que este tipo de destilación tenga éxito es necesario que la composición del azeótropo varíe significativamente con la presión y, desgraciadamente, esto no ocurre en muchos de los casos. En este sentido, los azeótropos estudiados en el presente trabajo son un claro ejemplo de azeótropos que no se ven alterados significativamente por los cambios de presión (la composición varía menos del 5%).

Otra posible alternativa a la destilación convencional es la adición de un tercer componente (conocido normalmente con el nombre de *entrainer*) que ejerza de disolvente y pueda favorecer la separación de la mezcla inicial. El tipo de destilación resultante varía en función del comportamiento o la naturaleza del compuesto añadido a la mezcla inicial así como de las condiciones de operación. Así, se habla de destilación extractiva cuando el compuesto que se añade es un líquido miscible en la mayor parte del intervalo de composiciones que modifica la volatilidad relativa de la mezcla inicial.

Cuando la adición del tercer compuesto propicia la formación de un nuevo azeótropo, se habla de destilación azeotrópica. Por otra parte, si el compuesto que se añade es una sal el proceso se conoce con el nombre de destilación en presencia de sales, en donde la sal altera la volatilidad relativa de la mezcla inicial al disociarse en ésta. Por último, también existe la destilación reactiva, donde el entrainer reacciona de manera reversible con uno de los compuestos de la mezcla inicial. De los distintos tipos enumerados anteriormente, los más utilizados para la deshidratación de alcoholes son la *destilación extractiva* y la *destilación azeotrópica*. El presente trabajo se centra precisamente en la búsqueda de entrainers que, además de cumplir ciertos requisitos medioambientales, permitan la separación de mezclas azeotrópicas mediante un proceso de destilación extractiva o azeotrópica. Por ello, es importante ahondar en las características principales de ambos procesos.

2.3.1 La destilación extractiva

La Figura 2.3 muestra el diagrama de flujo de un proceso de destilación extractiva compuesto por una secuencia de dos columnas. La primera columna se conoce con el nombre de columna extractiva, pues es donde el disolvente *extrae* o arrastra uno de los dos compuestos a separar. Esta columna cuenta con dos corrientes de alimentación. La primera de ellas corresponde a la mezcla inicial mientras que la otra está formada por disolvente puro. El plato de alimentación es distinto para cada una de las dos corrientes, siendo una de las variables de optimización, aunque por regla general la entrada de entrainer suele estar localizada en la sección de cabeza de columna, tan solo unos platos por debajo del condensador. Esta configuración responde a la necesidad de mantener una concentración de entrainer elevada a lo largo de toda la columna, pues en caso contrario su presencia se vería reducida a la zona de agotamiento debido a las elevadas temperaturas de ebullición que suelen tener estos disolventes.

En el caso descrito en la Figura 2.3, la corriente destilado de la columna extractiva está formada en su gran mayoría por el producto A, mientras que la corriente residuo es una mezcla de producto B con disolvente. Puesto que la adición de disolvente modifica la volatilidad relativa de los componentes de la mezcla inicial, puede ocurrir que el producto que se obtenga como corriente destilado de la columna extractiva no sea el más volátil de los dos, produciéndose entonces una inversión en la volatilidad relativa de los componentes que forman la mezcla a separar.

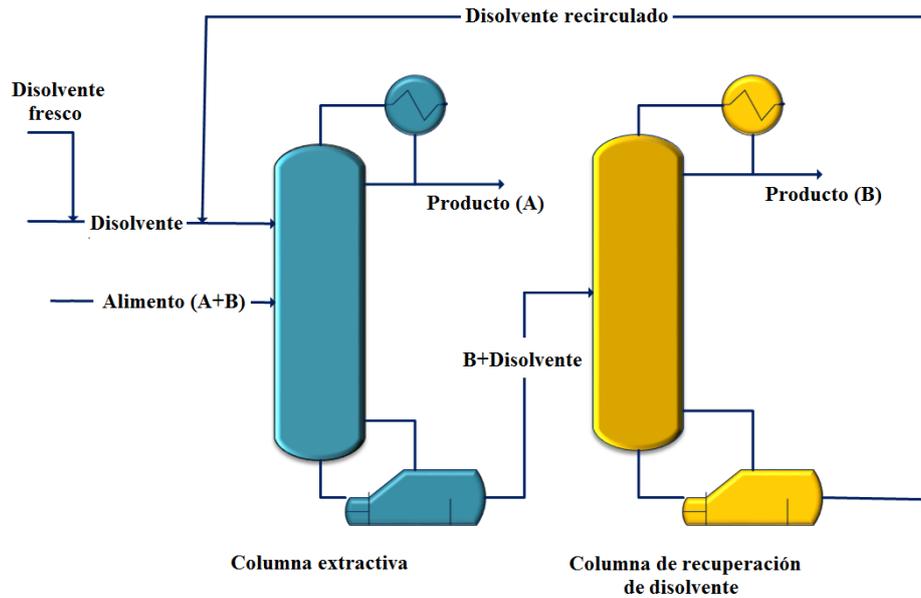


Figura 2.3 Diagrama de flujo de un proceso de destilación extractiva

La segunda columna es la columna de recuperación de disolvente, pues es en dicha columna donde se produce la separación entre el disolvente y el componente no recuperado en la columna extractiva. Normalmente, el disolvente suele tener un punto de ebullición muy por encima del de los compuestos de la mezcla inicial, por lo que llevar a cabo la operación es relativamente sencillo. Así, la columna de recuperación suele tener pocas etapas teóricas y operar con razones de reflujo bajas. Además, puesto que la recuperación de disolvente es elevada, el consumo neto del mismo es ínfimo, beneficiando con ello a la economía global del proceso.

Otro de los factores a tener en cuenta cuando se analiza la rentabilidad económica del proceso de destilación extractiva es la recuperación energética. Tal y como se ha explicado anteriormente, los disolventes suelen tener puntos de ebullición con valores bastante elevados. Por consiguiente, la corriente residuo de la columna de recuperación de disolvente se encuentra a una temperatura elevada. Esta energía se puede aprovechar, si es necesario, para calentar alguna de las otras corrientes del proceso.

A tenor de lo descrito anteriormente, la elección del disolvente es uno de los pasos críticos que determinan si el proceso de destilación extractiva es factible o no. Así pues, no es de extrañar la gran cantidad de estudios existentes que versan sobre las características que debe tener un entrainer a la hora de realizar el proceso de destilación extractiva con éxito.

Una de las cosas en las que coinciden la mayoría de estas obras es en recomendar la destilación extractiva para separar aquellas mezclas formadas por compuestos con grupos funcionales distintos, aprovechando así la preferencia del disolvente por uno de los compuestos de la mezcla original y por lo tanto haciendo rentable el proceso. Como ejemplo, es importante reseñar los estudios publicados por Benedict y col. (1945), Hoffman (1964), Doherty y col. (1985), Laroche y col. (1991, 1992) u obras más recientes como la de Kulajanpeng y col. (2016).

Además, todos estos autores concluyen que la principal característica que debe tener un disolvente es la capacidad de producir un cambio sustancial en la volatilidad relativa de los compuestos a separar. También es conveniente poseer un punto de ebullición mayor que los componentes de la mezcla inicial. A modo de valor guía, se pueden considerar valores razonables aquellos que estén 30 °C por encima de las temperaturas de los compuestos a separar. Otra de las propiedades más importante es que la mezcla ternaria resultante no presente ningún azeótropo ternario ni que el disolvente reaccione con ninguno de los compuestos de la mezcla inicial, lo que permite recuperar fácilmente el disolvente sin producir pérdidas importantes. Por supuesto, el disolvente no debe ser ni corrosivo ni térmicamente inestable. A todas estas características deben sumarse otra serie de parámetros en pos del beneficio medioambiental y también económico. Así, el disolvente debe estar disponible en el mercado a precios razonables para evitar que el proceso de destilación extractiva se convierta en inviable desde el punto de vista económico. Por último, destacar que el disolvente no debe ser tóxico ni causar un impacto ambiental elevado, pues entonces el proceso iría en la dirección contraria a los postulados de la Química Sostenible, enumerados anteriormente.

2.3.2 La destilación azeotrópica

Al igual que en la destilación extractiva, en la destilación azeotrópica se añade un tercer componente capaz de modificar la volatilidad relativa de los compuestos de la mezcla inicial. La principal diferencia viene dada porque la adición de este tercer compuesto provoca la aparición de un azeótropo. Dependiendo del número de fases inmiscuidas en el azeótropo ternario se puede hablar de destilación azeotrópica homogénea (cuando solamente intervienen la fase vapor y la fase líquida) o heterogénea (cuando intervienen la fase vapor y dos fases líquidas).

Ésta última es la que despierta más interés debido a las posibilidades de separación que brinda la existencia de dos fases líquidas en equilibrio. De esta forma, la destilación azeotrópica heterogénea aprovecha la combinación de azeótropos de temperatura de ebullición mínima y la miscibilidad parcial entre los componentes de la mezcla ternaria para poder superar el efecto de la presencia de otros azeótropos en la mezcla que, de otro modo, impedirían la separación deseada. Debido a la naturaleza parcialmente miscible del agua con muchos compuestos orgánicos, este tipo de destilación está principalmente señalado para la deshidratación de compuestos orgánicos.

La Figura 2.4 muestra un proceso de destilación azeotrópica heterogénea representado por una secuencia de destilación de una sola columna, conocida con el nombre de columna azeotrópica. En muchos casos también existe una segunda columna de destilación para purificar la corriente acuosa que sale del decantador, pero en el proceso de la Figura 2.4 no se ha considerado necesario incluirla. En cualquier caso, los fundamentos teóricos de la destilación azeotrópica quedan suficientemente explicados mediante el proceso de una sola columna que se describe a continuación.

El alimento de la columna azeotrópica es la corriente formada por la mezcla a separar más la corriente de disolvente puro. En el caso representado en la citada figura, ambas corrientes (mezcla inicial y disolvente) se unen antes de entrar a la columna, quedando el punto resultante en la zona homogénea del sistema. Si el disolvente utilizado posee las características adecuadas, la corriente residuo de la columna azeotrópica estará formada casi en su totalidad por el producto a separar, producto B en este caso. El principal factor diferencial de la destilación azeotrópica heterogénea se encuentra precisamente en la corriente destilado de la primera columna, cuya composición está muy cerca de la del azeótropo ternario heterogéneo. Por lo tanto, cuando esta corriente condense se formarán dos fases líquidas, que pueden separarse mediante decantación y cuya composición dependerá directamente del equilibrio líquido-líquido-vapor (ELLV) de la mezcla. Así, en algunos casos con mezclas de agua y compuestos orgánicos, una de estas dos corrientes es prácticamente agua, mientras que la otra corriente es una mezcla formada por el disolvente, el compuesto orgánico y, en menor proporción, agua. Esto es lo que sucede en el caso representado en la Figura 2.4. La corriente orgánica se utiliza como corriente reflujo de la columna azeotrópica mientras que la corriente acuosa se envía a tratamiento de agua, pues presenta una concentración pequeña de impurezas.

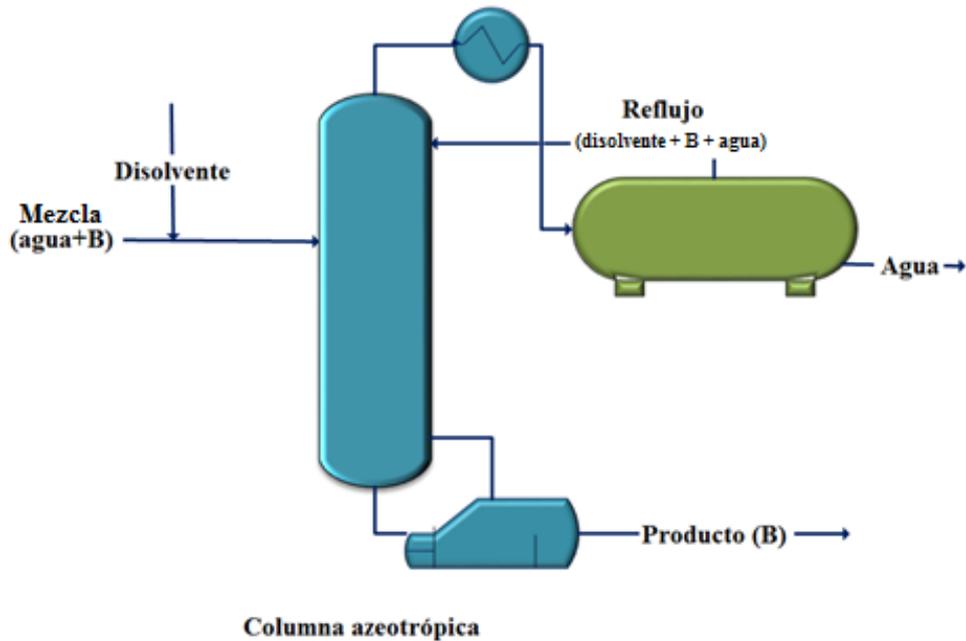


Figura 2.4 Diagrama de flujo de un proceso de destilación azeotrópica

Cuanto mayor sea la pendiente de las líneas de unión que forman la curva binodal en el diagrama de composiciones ternario (más adelante se profundizará en este concepto) mejor será el disolvente, puesto que permitirá una mayor separación de las fases acuosa y orgánica. Por lo tanto, el compuesto adecuado para llevar a cabo la destilación azeotrópica heterogénea será aquel que, modificando la volatilidad relativa de los compuestos de la mezcla inicial, sea parcialmente miscible con al menos uno de estos compuestos y además forme un azeótropo heterogéneo. Además, es importante que posea una serie de propiedades ya comentadas en la sección de la destilación extractiva, tales como la estabilidad térmica, que sea inerte con los componentes de la mezcla y que no sea corrosivo.

2.3.3 Elección y evaluación de disolventes

A tenor de lo explicado en los apartados anteriores, la elección del disolvente o entrainer es crucial a la hora de diseñar un proceso de destilación extractiva o azeotrópica. El primer paso en la elección del disolvente consiste en realizar un cribado entre todos los compuestos de los que se disponga información acerca de su estructura y propiedades, seleccionando aquellos más válidos de acuerdo al tipo y características de sus grupos funcionales así como de su interacción con los compuestos a separar. A modo de guía, siempre resulta muy útil tener en cuenta los compuestos que ya se utilizan en la separación.

Alternativamente, también se pueden emplear métodos de diseño molecular asistidos por ordenador, los cuales permiten identificar sistemáticamente aquellos compuestos que poseen las características deseadas. Sin embargo, la precisión de todos estos métodos está seriamente limitada, y necesitan de validación experimental. Por ello, la mejor opción es elaborar una lista con los compuestos cuya estructura molecular coincida con la deseada y posteriormente diseñar los procesos de separación utilizando los datos ELV y ELLV (estos últimos únicamente en aquellos sistemas parcialmente miscibles), de los candidatos a disolvente y los componentes de la mezcla a separar.

La elección de candidatos en el presente trabajo ha sido realizada basándose en trabajos previos (Offeman y col., 2005; Lladosa, 2009). Además, se ha tenido en cuenta que los compuestos propuestos mejoren el proceso existente desde el punto de vista medioambiental, ya sea reduciendo la toxicidad del proceso global o disminuyendo de forma considerable la emisión de compuestos orgánicos volátiles a la atmósfera. En esta línea, se han propuesto como disolventes los siguientes compuestos: glicerol, etilenglicol, 2-metoxietanol, éter isopropílico, acetato de propilo, isobutanol y bis (trifluorometil-sulfonilimida) de 1-butil-3-metilimidazolio. Este último compuesto, cuya forma abreviada es [BMIM][NTf₂], es un líquido iónico. Con este término se conoce a aquellas sales que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente. El primer líquido iónico conocido fue el nitrato de etiloamonio, sintetizado en el laboratorio por Walden en 1914. A éste le siguieron las sales con iones cloroaluminatos desarrolladas por Hurley y Wier en 1951 para llevar a cabo la galvanoplastia de aluminio a baja temperatura. Sin embargo, no fue hasta la mitad de los años 80s del siglo XX cuando Fry y Pienta (1985) propusieron el uso de líquidos iónicos como disolventes en síntesis orgánicas. Desde entonces, la popularidad de los iónicos líquidos como disolventes alternativos no ha parado de crecer. A día de hoy, se conocen más de 500 líquidos iónicos distintos, y se calcula que existen miles de combinaciones potenciales entre diferentes iones capaces de formar líquidos iónicos (Earle y Seddon, 2000).

Las propiedades de los líquidos iónicos vienen determinadas por la estructura e interacción de sus iones. Normalmente, estos compuestos se componen de grandes cationes orgánicos y asimétricos, y de aniones orgánicos o inorgánicos. Estas combinaciones propician que el uso de los líquidos iónicos en procesos de síntesis y extracción presente una serie de determinadas ventajas en comparación con los disolventes orgánicos convencionales.

Entre otras, destacan su baja presión de vapor, su capacidad para mantenerse en estado líquido dentro de un rango de temperaturas superior a los 400 K y su densidad superior a la del agua. Además, los líquidos iónicos son miscibles con varias sustancias de distinta polaridad y pueden disolver simultáneamente compuestos orgánicos e inorgánicos. Sin embargo, la característica que hace más atractivos a los líquidos iónicos de cara a su uso como disolventes es la posibilidad de diseñar su estructura con el fin de conseguir las propiedades requeridas para una aplicación específica. De esta forma, se elige un catión y anión de acuerdo a la propiedad principal que se desee. Después, se modifica la naturaleza y longitud de los grupos funcionales hasta alcanzar el valor que se requiera para la propiedad deseada.

Seleccionados los compuestos candidatos a disolvente, la siguiente etapa es la obtención de los datos experimentales de equilibrio. En este sentido, conviene realizar en primer lugar una consulta bibliográfica que permita localizar este tipo de datos para el sistema objeto de estudio. Sin embargo, y a pesar de que los primeros datos termodinámicos de equilibrio se remontan a finales del siglo XIX, a día de hoy todavía existen notables lagunas en lo que a datos de equilibrio publicados se refiere. La razón reside en la casi infinita cantidad de combinaciones posibles para la formación de sistemas. En estos casos, la única opción es la determinación directa de los datos experimentales de equilibrio. Dado que los datos ELV y ELLV de los sistemas propuestos carecen de un estudio exhaustivo, la primera parte de la presente Tesis Doctoral es la obtención de estos datos.

Una vez se dispone de los datos experimentales, el siguiente paso es la correlación de los mismos con el fin de obtener los parámetros de los modelos de actividad, y poder estimar de esta forma el equilibrio entre fases en mezclas multicomponentes. Además, con estos mismos parámetros también se pueden calcular varias herramientas muy útiles a la hora de evaluar los disolventes, tales como los mapas de curvas residuales o las curvas de isovolatilidad. En este trabajo se han utilizados modelos basados en el concepto de composición local, como son los modelos de Wilson (1964), NRTL (Renon y Prausnitz, 1968) y UNIQUAC (Abrams y Prausnitz, 1975). Además, y debido a su particular naturaleza, se ha hecho uso del modelo NRTL electrolito (Chen y col., 1982) para el sistema con [BMIM][NTf₂]. Más adelante se profundizará en los aspectos y características de cada uno de estos modelos.

El cálculo teórico del equilibrio que hacen estos modelos permite la simulación y optimización de procesos de destilación utilizando una serie de aplicaciones informáticas diseñadas principalmente con este fin. La simulación de procesos se ha convertido en una tecnología clave para el diseño y desarrollo de procesos industriales, el dimensionamiento de equipos y la optimización de procesos.

Sin embargo, es importante remarcar que cualquier tipo de cálculo teórico como los que realiza un simulador debe de estar basado en determinaciones experimentales (como en este caso), pues de lo contrario se estaría perdiendo rigurosidad. Y aun así, es necesario tener siempre presente que todo cálculo teórico puede conducir a algún error, ya sea durante el uso del conjunto de ecuaciones para obtener las propiedades físicas y termodinámicas de los compuestos o durante la aplicación de los modelos termodinámicos que describen el equilibrio entre fases. Por lo tanto, es imprescindible que cualquier proceso fruto de una simulación se traslade previamente a escala de laboratorio antes de su implantación a nivel industrial.

3. Objetivos

El presente trabajo de Tesis Doctoral se centra en la búsqueda de compuestos que puedan emplearse como disolventes en la separación de mezclas azeotrópicas mediante un proceso de destilación extractiva o azeotrópica. El requisito principal de los candidatos a disolvente es que sean respetuosos con el medio ambiente o, si no es el caso, consigan disminuir el impacto ambiental de los compuestos que se utilizan actualmente en esa misma clase de procesos.

Las mezclas azeotrópicas a separar, formadas por agua y un alcohol de bajo peso molecular (etanol o 1-propanol), presentan un gran interés industrial puesto que aparecen durante el proceso de obtención del bioetanol y del biopropanol, respectivamente. Estos dos productos presentan gran potencial como aditivos de la gasolina y constituyen una alternativa de futuro al uso de los combustibles fósiles.

El primer objetivo del presente trabajo se centra en la obtención de datos isobáricos de equilibrio líquido-vapor (ELV) y, dependiendo del sistema, también de datos de equilibrio líquido-líquido-vapor (ELLV) a presión atmosférica. En esta línea, en primer lugar se obtendrán los datos ELV correspondientes a los sistemas binarios formados por las mezclas objeto de estudio: etanol + agua y 1-propanol + agua. Aunque a primera vista este paso puede resultar innecesario debido a la gran cantidad de datos publicados que hacen referencia a estos sistemas, la decisión obedece a un intento de lograr mayor consistencia, evitando de esta forma utilizar datos de otros trabajos. Después, se determinarán los datos ELV de los sistemas ternarios formados por las mezclas objeto de estudio y aquellos disolventes propuestos que son miscibles en todo el intervalo de composiciones. En total, se obtendrán los datos ELV para los sistemas formados por etanol, agua y glicerol, etilenglicol o 2-metoxietanol y los formados por 1-propanol, agua y etilenglicol o 2-metoxietanol. También se determinarán experimentalmente los datos ELV de los sistemas binarios constituyentes cuando estos datos no se encuentren publicados, como en el caso del sistema con 2-metoxietanol o el del etilenglicol. Además, se obtendrán los datos ELV de las regiones homogéneas y los datos ELLV de las regiones heterogéneas de los sistemas ternarios formados por etanol, agua y éter isopropílico, isobutanol, acetato de propilo o bis (trifluoro-metilsulfonilimida) de 1-butil-3-metilimidazolio, abreviado como [BMIM][NTf₂]. Por su parte, se hará lo propio para los sistemas formados por 1-propanol, agua y éter isopropílico, isobutanol o acetato de propilo.

Todos los puntos experimentales serán sometidos al correspondiente test de consistencia termodinámica. Para los sistemas binarios se aplicará el test de Fredenslund (1977) y para los sistemas ternarios el test de McDermott-Ellis (1965) modificado por Wisniak y Tamir (1977).

Una vez confirmada la consistencia termodinámica de los datos experimentales el siguiente paso será correlacionar dichos datos utilizando tres modelos termodinámicos de composición local: Wilson (Wilson, 1964), NRTL (Renon y Prausnitz, 1968) y UNIQUAC (Abrams y Prausnitz, 1975). Estos modelos se utilizarán en todos los sistemas que no contengan [BMIM][NTf₂] a excepción del modelo de Wilson, que solamente se empleará en sistemas completamente miscibles. Para el sistema con el líquido iónico se utilizará el modelo NRTL electrolito (Chen, 1982). El objetivo principal de las correlaciones será obtener los parámetros de estos modelos para poder así estimar correctamente tanto los datos ELV como los ELLV de los sistemas ternarios. La fiabilidad de estos modelos está más que confirmada, como demuestra su uso tan extendido en la bibliografía.

Finalizado el ajuste de los parámetros de los modelos termodinámicos, se hará uso de los mismos para obtener los mapas de curvas residuales, que dictaminarán qué disolventes son capaces de llevar a cabo las separaciones objeto de estudio. Aquellos disolventes que, debido a los resultados, no puedan utilizarse satisfactoriamente ni en un proceso de destilación extractiva ni en uno de destilación azeotrópica (ya sea homogénea o heterogénea) serán descartados. Además, en aquellos casos donde se planteen casos de destilación extractiva, se utilizarán los parámetros obtenidos en la correlación para calcular la cantidad mínima de disolvente necesaria para romper el azeótropo.

Por último, se simularán y optimizarán los distintos procesos de destilación extractiva y azeotrópica que se hayan planteado, dependiendo del caso. Esto permitirá establecer cuál de los disolventes propuestos es capaz de llevar a cabo las separaciones planteadas de forma más eficaz y económica.

Así pues, quedan establecidos los objetivos que se plantean durante la realización del presente trabajo de Tesis Doctoral. El título que adorna al mismo es “Determinación Experimental del Equilibrio entre Fases de Sistemas Azeotrópicos Relacionados con Biocombustibles. Selección de Entrainers de Bajo Impacto Ambiental”. A tenor de lo explicado en los últimos párrafos, el nombre parece justificado.

4. Conceptos Teóricos

4.1 Equilibrio entre fases

Uno de los objetivos más importantes de la Termodinámica en el ámbito de la Ingeniería Química es el estudio, análisis y desarrollo de expresiones que permitan establecer las condiciones del equilibrio entre las distintas fases de una mezcla. Con este objetivo, se utilizan una serie de ecuaciones que incluyen propiedades termodinámicas extensivas del sistema como la energía interna, U , la entalpía, H , la energía de Helmholtz, A , la energía de Gibbs, G o propiedades intensivas, como son la presión, P , la temperatura, T , o los potenciales químicos, μ .

Se considera que un sistema cerrado formado por más de un componente estará en equilibrio cuando, a presión y temperatura constantes, la energía de Gibbs total sea mínima. Es decir, cualquier modificación en la composición de las fases que estén en equilibrio no producirá ninguna variación en la energía de Gibbs total del sistema, siempre y cuando no se alteren la presión y temperatura del sistema. Por lo tanto:

$$(dG)_{P,T} = 0 \quad (4.1)$$

La ecuación anterior define el equilibrio termodinámico. Sin embargo, a efectos prácticos resulta mucho más conveniente expresar la condición de equilibrio mediante alguna propiedad que se pueda medir en el laboratorio, como por ejemplo alguna de las propiedades intensivas del sistema.

En un sistema abierto, a presión y temperatura constantes, la energía de Gibbs del sistema es función del número de moles de los distintos componentes que forman la mezcla así como de sus respectivos potenciales químicos. Por lo tanto, para un sistema de N componentes y M fases, G se puede expresar como:

$$G = \sum_{f=1}^M \sum_{i=1}^N \mu_i^f \cdot dn_i^f \quad (4.2)$$

donde μ_i^f y dn_i^f son el potencial químico y la variación del número de moles, respectivamente, del componente i en la fase f . A partir de esta ecuación se deduce que en un sistema en equilibrio termodinámico los potenciales químicos de un mismo componente son iguales, independientemente de la fase en la que se encuentre.

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^M \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (4.3)$$

El potencial químico es una propiedad que no se puede obtener a partir de observaciones experimentales. Por esta razón resulta imprescindible utilizar propiedades que sí puedan medirse experimentalmente. En este sentido, es necesario introducir en primer lugar un nuevo concepto, la fugacidad, \hat{f} , cuya definición para el componente i en la fase f es la siguiente:

$$\mu_i^f = RT^f \cdot \ln \hat{f}_i^f + C \quad (4.4)$$

donde R es la constante universal de los gases y C un parámetro dependiente de la temperatura y la naturaleza del componente.

Si el sistema está en equilibrio, la presión y temperatura serán las mismas en todas las fases, y el parámetro C será igual a cero. Como consecuencia, se tiene que en el equilibrio termodinámico la fugacidad de cada componente es la misma en todas las fases en las que esté presente:

$$\hat{f}_i^1 = \hat{f}_i^2 = \dots = \hat{f}_i^M \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (4.5)$$

En los sistemas formados solamente por una fase vapor y una fase líquida, la ecuación (4.5) puede expresarse de la siguiente forma:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (4.6)$$

Existen varios métodos para expresar las fugacidades de la ecuación anterior. Uno de ellos es el método *phi-phi* (ϕ - ϕ), que describe ambas fases mediante ecuaciones de estado, y otro es el método *gamma-phi* (γ - ϕ) que utiliza un modelo de coeficientes de actividad para la descripción de la fase líquida y una ecuación de estado para la fase vapor.

Gran parte de los grupos de investigación dedicados al estudio del equilibrio termodinámico eligen el método *gamma-phi* (γ - ϕ) debido a los buenos resultados que proporciona para una amplia variedad de mezclas a presiones bajas y moderadas. Además, el método *phi-phi* (ϕ - ϕ) resulta inadecuado en aquellos sistemas formados por compuestos polares o con un elevado peso molecular (Benmekki y Mansoori, 1987), como lo son algunos de los disolventes propuestos en el presente trabajo. Por todos estos motivos, en el presente trabajo se utiliza el método *gamma-phi* (γ - ϕ).

Así pues, la ecuación que describe el equilibrio líquido-vapor es la siguiente:

$$\gamma_i x_i f_i^o = y_i \hat{\phi}_i P \quad (4.7)$$

donde y_i es la fracción molar del componente i en la fase vapor, $\hat{\phi}_i$ es el coeficiente de fugacidad del componente i en la fase vapor, P es la presión del sistema, γ_i es el coeficiente de actividad del componente i en la fase líquida, x_i es la fracción molar del componente i en la fase líquida y f_i^o es la fugacidad del componente i en el estado de referencia elegido para la fase líquida.

El tratamiento termodinámico de los datos de equilibrio obtenidos experimentalmente se ha realizado de acuerdo a la ecuación (4.7). Por lo tanto, es imprescindible describir todos los aspectos relacionados con los términos que aparecen en dicha ecuación.

4.1.1 Coeficiente de fugacidad

En condiciones ideales, la fugacidad del componente i en la fase vapor es igual a su presión parcial, p_i . Sin embargo, en el presente trabajo no se ha considerado la idealidad de la fase vapor, por lo que se hace necesario introducir una variable que represente la desviación respecto a la idealidad de la fugacidad de la fase vapor. Así pues, se define el coeficiente de fugacidad, $\hat{\phi}_i$, como la relación entre la fugacidad de un componente y su presión parcial. Para un componente i en fase vapor, se expresa como:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i^V}{p_i} = \frac{\hat{f}_i^V}{y_i P} \longrightarrow \hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i y_i P \quad (4.8)$$

De las tres variables que conforman el cálculo de la fugacidad del componente i en la fase vapor, tanto la presión como la fracción molar de la fase vapor pueden determinarse experimentalmente. Por lo tanto, si se desea conocer la fugacidad de un componente en la fase vapor la única variable a calcular es el coeficiente de fugacidad. En este sentido, Prausnitz y Anderson (1961) establecieron que el coeficiente de fugacidad se puede calcular a partir de sus propiedades volumétricas:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (4.9)$$

Además de la temperatura y presión del sistema, en la ecuación anterior también aparece el volumen molar parcial del componente i , expresado como \bar{V}_i y cuya definición es la siguiente:

$$\bar{V}_i = \left[\frac{\partial V}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j (j \neq i)} \quad (4.10)$$

Por lo tanto, para calcular el coeficiente de fugacidad será necesario disponer de una ecuación de estado que permita obtener el volumen molar parcial. En aquellos casos donde las presiones son bajas o moderadas es posible utilizar la ecuación del virial. Si se prescinde de los términos posteriores al segundo coeficiente, la expresión resultante de la ecuación del virial se puede escribir como:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (4.11)$$

donde Z es el factor de compresibilidad; V , el volumen molar; B , el segundo coeficiente del virial; R , la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta.

El segundo coeficiente del virial, B , es función de la composición de la fase vapor y de la temperatura. Para una mezcla de N componentes este coeficiente se puede obtener mediante la aplicación de la siguiente ecuación:

$$B = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j B_{ij} \quad (4.12)$$

donde B_{ij} representa las interacciones entre las moléculas i y j . Por lo tanto, $B_{ij} = B_{ji}$.

Si se combinan las tres ecuaciones anteriores se obtiene la ecuación que relaciona el coeficiente de fugacidad con los segundos coeficientes del virial:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{P}{RT} \left(2 \sum_{j=1}^N y_j B_{ij} - B \right) \quad (4.13)$$

Por lo tanto, queda claro que para calcular el coeficiente de fugacidad es imprescindible disponer de los valores de los segundos coeficientes de virial.

Para ello, es posible utilizar alguno de los métodos de estimación existentes, entre los que destacan el de O'Connell y Praunsnitz (1967), Tsonopoulos (1974), Hayden y O'Connell (1975) o Abusleme y Vera (1989). De todos ellos, el método más extendido es el de Hayden y O'Connell, obteniendo buenos resultados especialmente en aquellos casos donde aparecen mezclas con sustancias polares o con tendencia a la asociación. Este método define el valor de B como la suma de varias contribuciones:

$$B_{TOTAL} = B_{LIBRE} + B_{METAESTABLE} + B_{ENLACE} + B_{QUÍMICA} \quad (4.14)$$

La primera variable, B_{LIBRE} , tiene en cuenta los volúmenes moleculares mientras que $B_{METAESTABLE}$ y B_{ENLACE} determinan la contribución de la energía potencial de los enlaces entre pares de moléculas. Por último $B_{QUÍMICA}$ describe, en caso de existir, la contribución debida a la asociación.

4.1.2 Coeficiente de actividad

Tal y como se ha descrito anteriormente, en el método *gamma-phi* la desviación con respecto a la idealidad de la fase líquida se describe mediante el coeficiente de actividad de una especie i en la disolución, γ_i . Dicho coeficiente se define como la relación entre la fugacidad del componente i en la fase líquida y su fugacidad en el estado de referencia, f_i^o . Se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^L}{x_i f_i^o} \longrightarrow \hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^o \quad (4.15)$$

Normalmente, se adopta como estado de referencia el correspondiente al líquido puro a la temperatura de equilibrio y presión del sistema. Por lo tanto, el coeficiente de actividad es igual a la unidad cuando se trate de un componente puro ($x_i = 1$).

Puesto que la fugacidad de una especie pura es la misma en todas las fases en equilibrio, la fugacidad del líquido puro se puede considerar aproximadamente igual a la presión de vapor de dicho componente, P_i^o , a la misma temperatura. Sin embargo, esto no es exactamente así, por lo que resulta conveniente tener en cuenta ciertos aspectos para poder realizar los cálculos con mayor precisión. El primero de ellos es introducir una nueva variable, el coeficiente de fugacidad del componente i en condiciones de saturación, ϕ_i^o , que corrija la desviación con respecto a la idealidad del vapor saturado.

Además, el líquido se encuentra a una presión diferente a la de saturación, por lo que es necesario introducir un factor exponencial, conocido como “factor de Poynting”, que tenga en cuenta esta variación. A presiones bajas el factor de Poynting presenta valores muy pequeños, pero éstos aumentan considerablemente cuando la temperatura disminuye o la presión se incrementa.

Por lo tanto, y teniendo en cuenta estas dos últimas modificaciones, el cálculo de la fugacidad de un componente puro en el estado de referencia se puede realizar utilizando la siguiente ecuación (siempre y cuando el estado de referencia sea el líquido puro a la temperatura de equilibrio y presión del sistema):

$$f_i^o = P_i^o \phi_i^o \exp \int_{f_i^o}^P \frac{V_i^L}{RT} dP \quad (4.16)$$

donde P_i^o es la presión de vapor del componente puro i a la temperatura de equilibrio, ϕ_i^o es el coeficiente de fugacidad del componente i en las condiciones de saturación, V_i^L es el volumen molar del líquido puro i a la temperatura de equilibrio, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura del equilibrio y P es la presión del sistema.

El volumen molar del líquido es función de la presión y de la temperatura, pero cuando estas variables están alejadas de las condiciones críticas se considera que su influencia es muy pequeña, por lo que se considera al líquido como incompresible. Como resultado, se simplifica el factor de Poynting, quedando la ecuación (4.16) como:

$$f_i^o = P_i^o \phi_i^o \exp \frac{V_i^L (P - P_i^o)}{RT} \quad (4.17)$$

El primer término de la ecuación anterior es la presión de vapor, P_i^o , y se calcula mediante alguna de las ecuaciones existentes en la bibliografía. Una de las más utilizadas es la ecuación de Antoine:

$$\ln P_i^o = A - \frac{B}{T + C} \quad (4.18)$$

donde A , B y C son constantes que dependen del compuesto y cuyo valor se encuentra publicado en la bibliografía. En este sentido, el Apéndice 10.2 muestra los valores utilizados en el presente trabajo.

Aunque la ecuación anterior proporciona resultados notables para una amplia variedad de compuestos, en este trabajo se ha decidido utilizar una expresión alternativa que presente mayor precisión. En este sentido, las presiones de vapor se han calculado mediante una versión extendida de la ecuación de Antoine. La principal diferencia es que esta nueva ecuación incorpora dos constantes más, D y E , quedando de la siguiente forma:

$$\ln P_i^o = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E \quad (4.19)$$

Los valores de las constantes de cada compuesto utilizados en este trabajo se han tomado de la extensa base de datos que publicaron Daubert y Danner (1989), y se muestran en el Apéndice 10.2.

El segundo término de la ecuación (4.17), el coeficiente de fugacidad del componente i en las condiciones de saturación, se obtiene a partir de la ecuación (4.13), pero aplicando esta vez condiciones de saturación y considerando que se calcula para un componente en estado puro:

$$\ln \phi_i^o = \frac{B_i P_i^o}{RT} \quad (4.20)$$

Por último, queda determinar el factor de Poynting. De acuerdo con la ecuación (4.17), se necesita conocer el volumen molar del líquido puro a la temperatura del sistema. Para tal fin se ha decidido utilizar el procedimiento basado en la ecuación de Rackett (1970).

$$V_i^L = \frac{RT_C}{P_C} Z_C^{(1-T_r)^{2/3}} \quad (4.21)$$

donde T_C , P_C y Z_C son los valores críticos de la temperatura, presión y factor de compresibilidad, respectivamente, mientras que T_r es la temperatura reducida ($T_r = T/T_C$).

Finalmente, y teniendo en cuenta la ecuación (4.15), la fugacidad del componente i en la fase líquida quedará como:

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i P_i^o \phi_i^o \exp \frac{V_i^L (P - P_i^o)}{RT} \quad (4.22)$$

4.1.3 Ley de Raoult modificada

Una vez desarrollado el cálculo de la fugacidad para cada una de las fases en equilibrio, es posible igualar las expresiones que permiten calcularlas, resultando en:

$$\hat{\phi}_i y_i P = \gamma_i x_i P_i^o \phi_i^o \exp \frac{V_i^L (P - P_i^o)}{RT} \quad (4.23)$$

Si se reordena la ecuación anterior y se sustituyen los coeficientes de fugacidad por las expresiones desarrolladas en los subapartados anteriores se obtiene la ecuación que permite calcular el coeficiente de actividad del componente i en una mezcla:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{y_i P}{x_i P_i^o} + \frac{(B_{ii} - V_i^L)(P - P_i^o)}{RT} + \frac{P}{2RT} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk}) \quad (4.24)$$

donde δ es un término que se obtiene a partir de las diferencias de los segundos coeficientes del virial:

$$\delta_{ij} = 2B_{ij} - B_{jj} - B_{ii} \quad (4.25)$$

Si se examina con detalle la ecuación (4.24), se observa que la desviación de la solución respecto a la idealidad, representada por el coeficiente de actividad, se debe a la suma de tres factores. El primero de ellos será mayor cuando el componente se encuentre presente con mayor proporción en una de las dos fases. El segundo representa la diferencia entre la desviación del comportamiento ideal del vapor y el valor del volumen molar del líquido. Por último, el tercer factor está íntimamente relacionado con la no idealidad de la fase vapor en la mezcla.

Con el fin de simplificar la ecuación (4.24), se introduce el cociente de coeficientes de fugacidad, Φ , una variable que representa la relación entre los coeficientes de fugacidad de la fase vapor y del líquido saturado, y en la que también se incluye el factor de Poynting:

$$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^o} \exp \frac{-V_i^L (P - P_i^o)}{RT} \quad (4.26)$$

Teniendo en cuenta la definición del cociente de coeficientes de fugacidad se puede simplificar la expresión representada en la ecuación (4.23), que queda de la siguiente manera:

$$y_i P \Phi_i = \gamma_i x_i P_i^o \quad (4.27)$$

Si no se trabaja a presiones elevadas, la experiencia indica que, en general, el cociente de coeficientes de fugacidad contribuye no más del 5% del valor total del coeficiente de actividad, y esto ocurre como mucho en la zona diluida del componente. En el resto del intervalo de composiciones esta contribución disminuye a menos de un 1%. Por lo tanto, en muchas ocasiones es posible prescindir del cociente de coeficientes de fugacidad, de forma que la ecuación anterior se simplifica aún más:

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^o \quad (4.28)$$

De la ecuación anterior se deduce inmediatamente que, si la solución líquida se comporta de manera ideal, el coeficiente de actividad toma el valor de la unidad, $\gamma_i = 1$, y se llega a la sencilla relación:

$$y_i P = x_i P_i^o \quad (4.29)$$

Esta ecuación se conoce con el nombre de ley de Raoult, por lo que muchos autores se refieren a la ecuación (4.28) con el nombre de ley de Raoult modificada.

Cuando se trabaja a presiones muy por debajo de la presión crítica, la desviación más importante en los sistemas se debe a que las disoluciones líquidas no suelen comportarse como disoluciones ideales ($\gamma_i \neq 1$). En consecuencia, se suele clasificar el comportamiento de las fases en función del valor que tenga el coeficiente de actividad. Así, si éste es menor que la unidad se habla de desviaciones negativas respecto a la idealidad. En caso contrario, cuando γ_i es mayor a la unidad, se tienen desviaciones positivas.

Cuando un sistema se desvía considerablemente de forma negativa de la idealidad, la curva T - y presenta un punto máximo que coincide con el máximo de la curva T - x . En esta situación, el líquido que hierve producirá un vapor de idéntica composición, permaneciendo la composición inalterable conforme se vaya evaporando.

Cuando en un sistema se produce esta situación se habla de **azeótropo de temperatura de ebullición máxima**. Esta misma situación puede producirse en un sistema que presente desviaciones grandes y positivas de la idealidad, aunque esta vez será el mínimo en la curva T - y quien coincida también con el mínimo de la curva T - x . En esta ocasión, se habla de **azeótropo de temperatura de ebullición mínima**.

A escala molecular, las desviaciones negativas a la ley de Raoult son consecuencia de las fuerzas de atracción intermolecular entre pares de moléculas de tamaño muy distinto. En esta situación, estas interacciones son más fuertes que las existentes entre las moléculas iguales presentes en la disolución.

Por el contrario, se obtienen desviaciones positivas a la ley de Raoult cuando en una disolución las fuerzas intermoleculares entre moléculas iguales son mayores que las existentes entre moléculas distintas. En este último caso, las fuerzas entre las moléculas de un mismo componente pueden ser tan fuertes que lleguen a impedir la completa miscibilidad, y el sistema forma dos fases líquidas en un determinado intervalo de composición.

En el caso de los sistemas con compuestos parcialmente miscibles, y de acuerdo con la igualdad de las fugacidades de cada fase representada en la ecuación (4.5), el equilibrio existente implica, por una parte, el equilibrio líquido-líquido entre las dos fases líquidas, y por otra parte, el equilibrio líquido-vapor de las fases líquidas con la fase vapor.

$$\hat{f}_i^I = \hat{f}_i^{II} = \hat{f}_i^V \quad (4.30)$$

donde los superíndices I y II representan, respectivamente, cada una de las fases líquidas, mientras que el superíndice V hace referencia a la fase vapor.

Dado que el estado estándar de cada fase líquida es el mismo, la igualdad de fugacidades se podrá expresar como:

$$(\gamma_i x_i)^I = (\gamma_i x_i)^{II} \quad (4.31)$$

Por lo que respecta al equilibrio líquido-vapor, éste vendrá expresado de la misma forma que el descrito en la ecuación (4.27).

4.1.4 Influencia del disolvente

Cuando se desea llevar a cabo el diseño de un proceso de separación mediante destilación extractiva o azeotrópica resulta imprescindible conocer la influencia que tiene la adición del disolvente sobre la mezcla a separar. Para ello, es posible utilizar una serie de conceptos derivados de las relaciones de equilibrio que permitan evaluar el efecto que tiene el disolvente.

Uno de los conceptos más importantes en destilación es el de volatilidad absoluta, α_i , definida para el componente i como el cociente entre la presión parcial de dicho componente y su fracción molar en la fase líquida. A partir de esta definición se puede definir la volatilidad relativa de la mezcla, α_{ij} , que será igual a la relación entre las volatilidades absolutas de los componentes i y j de la mezcla:

$$\alpha_{ij} = \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = \frac{P \cdot y_i / x_i}{P \cdot y_j / x_j} = \frac{y_i \cdot x_j}{y_j \cdot x_i} \quad (4.32)$$

Considerando la relación anterior, y teniendo en cuenta que en el azeótropo las composiciones de la fase vapor y la fase líquida son las mismas, es fácil deducir que en el punto azeotrópico la volatilidad relativa toma el valor de la unidad.

En este sentido, la importancia del valor de la volatilidad relativa en el diseño de los procesos de destilación radica en la información que este parámetro proporciona acerca de la facilidad para llevar a cabo la separación mediante destilación. Así, cuando su valor es próximo a la unidad se requiere un gran número de etapas teóricas y se necesita una relación de reflujo muy grande; con el aumento que esto supone en el coste de la separación. Colburn y Shoenborn (Van Winkle, 1967) establecieron, como generalización aproximada, que el número de etapas, N_{etapas} , necesarias para separar los productos i y j con una pureza del 99% se puede estimar mediante la siguiente expresión:

$$N_{etapas} = \frac{4}{(\alpha_{ij} - 1)} \quad (4.33)$$

De esta forma, para separar una mezcla binaria con una volatilidad relativa de 1.05 se necesitarían 80 platos teóricos, número que se reduciría a la mitad cuando la volatilidad fuese del orden de 1.10. Además, hay que tener en cuenta que en ambos casos se necesitarían razones de reflujo muy elevadas para poder llevar a cabo la separación.

Un aumento en el número de etapas conlleva un incremento en la inversión y por ende en los costes fijos, mientras que el aumento en la razón de reflujo eleva los costes de operación. Por lo tanto, será necesario incrementar o disminuir el valor de la volatilidad relativa para reducir los costes totales y, por lo tanto, el coste de la separación. Para ello, es necesario saber qué factores afectan, y en qué proporción, a la volatilidad relativa. En este sentido, si se reordena la ecuación de Raoult modificada, ecuación (4.28), se tiene que:

$$\frac{P \cdot y_i}{x_i} = \gamma_i \cdot P_i^o \quad (4.34)$$

Ahora, sustituyendo la ecuación anterior en la definición de la volatilidad relativa expresada en la ecuación (4.27) se obtiene la siguiente expresión:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i}{x_i} \frac{x_j}{y_j} = \frac{\gamma_i}{\gamma_j} \frac{P_i^o}{P_j^o} \quad (4.35)$$

La ecuación anterior muestra cuáles son las variables que afectan directamente al valor de la volatilidad relativa. Así, una de las posibilidades para alterar la volatilidad relativa es modificando la presión de vapor, P_i^o , modificando para ello la temperatura del sistema. Sin embargo, en la mayoría de los casos aumentar o disminuir la temperatura conduce a una variación similar en la presión de vapor de ambos componentes, por lo que el valor de la volatilidad relativa apenas varía.

La otra variable que influye en la volatilidad relativa es el coeficiente de actividad. Una forma eficaz de modificar el valor de esta propiedad es mediante la adición de un tercer componente que tenga más afinidad por uno de los dos componentes de la mezcla original. En esta ocasión, y a diferencia de las presiones de vapor, esta variación en el valor del coeficiente de actividad de un componente no tiene que resultar en la misma variación del valor del otro. Por lo tanto, queda patente que el término que ofrece la mayor posibilidad de modificar la volatilidad relativa de la mezcla es el coeficiente de actividad.

4.2 Representación gráfica del equilibrio termodinámico

A partir de los datos de equilibrio es posible construir una serie de representaciones gráficas que permitan, de forma clara y sencilla, obtener información esencial sobre el sistema objeto de estudio. En esta línea, es posible encontrar desde representaciones directas de las variables obtenidas experimentalmente hasta figuras cuya construcción es más compleja, requiriendo la estimación del equilibrio entre fases.

4.2.1 Diagramas isobáricos de equilibrio y diagramas de composición

Una de las formas más eficaces de representar gráficamente el equilibrio termodinámico es mediante los diagramas isobáricos de equilibrio T - x - y , donde se muestran de forma conjunta las tres variables medidas experimentalmente. En este tipo de diagramas la temperatura se representa en el eje de ordenadas como función de las composiciones de la fase líquida y la fase vapor. La Figura 4.1 muestra un ejemplo de diagrama T - x - y para un sistema binario.

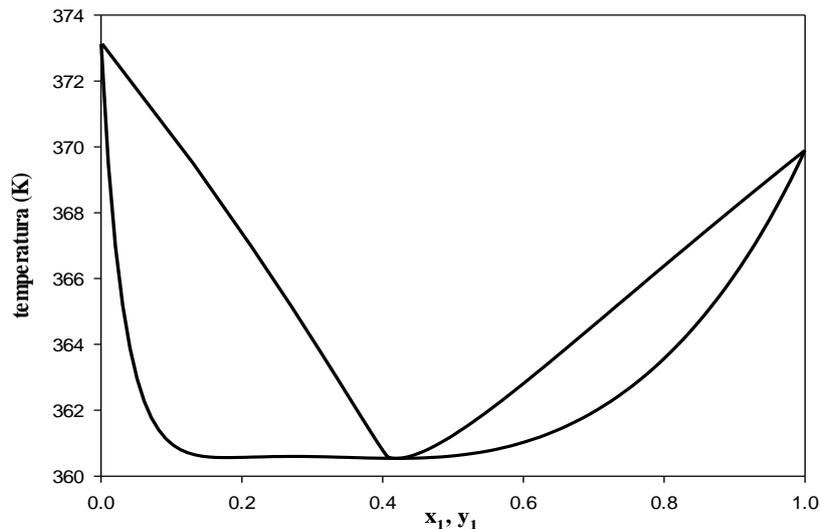


Figura 4.1 Diagrama T - x - y con azeótropo de temperatura de ebullición mínima.

La principal ventaja de este tipo de construcciones gráficas es que permiten obtener información valiosa acerca del sistema representado. Así, cuando las líneas T - x y T - y coincidan en algún punto del diagrama existirá un azeótropo. Además, si el punto azeotrópico coincide con el máximo será un azeótropo de temperatura de ebullición máxima mientras que cuando haga lo propio con el mínimo se considerará un azeótropo de temperatura de ebullición mínima (como en el caso de la Figura 4.1).

Otra de las representaciones que resulta especialmente útil durante el tratamiento de datos ELV en sistemas binarios es la representación de la variación de la composición de la fase vapor en función de la composición de la fase líquida. Al igual que en el caso anterior, esta representación también provee información acerca de la presencia de azeótropos. Así, cualquier punto azeotrópico del sistema cruzará la recta de igualdad de composiciones. La Figura 4.2 muestra un ejemplo de diagrama de composición para un sistema binario con un azeótropo.

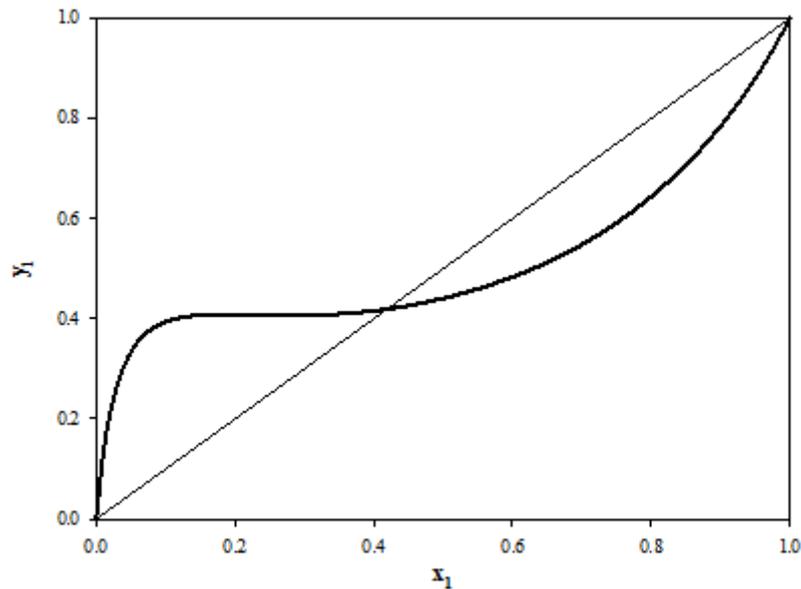


Figura 4.2 Diagrama y - x con azeótropo a una composición cercana a $x_l = 0.4$

En los sistemas ternarios se utilizan diagramas triangulares para representar las composiciones de las fases en equilibrio. Además, también se suele incluir los puntos azeotrópicos del sistema. El único inconveniente de este tipo de representaciones es que no aportan mucha información acerca de la temperatura, más allá de indicar la temperatura de ebullición de cada uno de los compuestos puros y la de los azeótropos.

En cambio, estos diagramas resultan especialmente útiles en aquellos casos donde el sistema tiene dos o más componentes parcialmente miscibles, pues ayudan a localizar fácilmente las posibles regiones heterogéneas que presente el sistema, delimitando de esta forma la zona ELV de la ELLV. La Figura 4.3 muestra varios ejemplos de este tipo de sistemas ternarios.

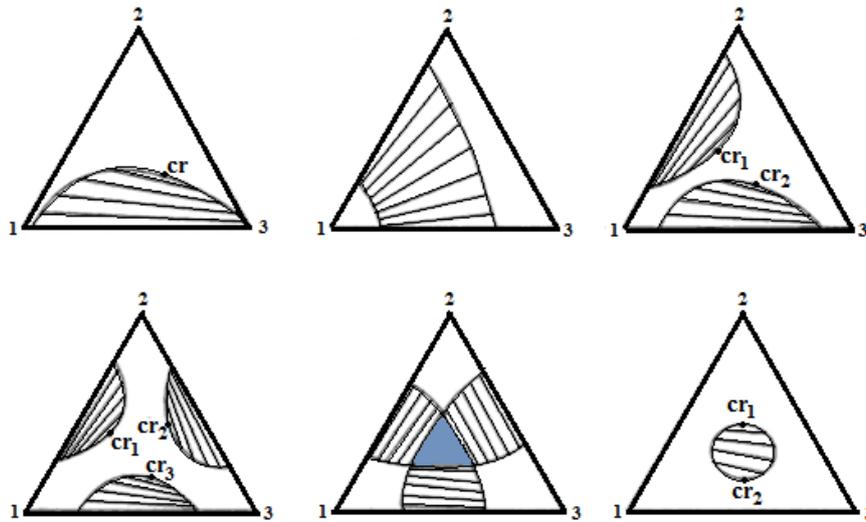


Figura 4.3 Distintos tipos de diagramas de fases líquido-líquido para mezclas de tres componentes. La región azulada corresponde a zonas de tres compuestos inmiscibles. Las líneas representan las líneas de unión. Los puntos designados cr son los puntos de pliegue.

Por lo que respecta a los diagramas T - x - y en sistemas ternarios, estos pueden representarse teniendo en cuenta que, a diferencia del caso de sistemas binarios, ahora el diagrama tendrá la profundidad que aporta la temperatura. Esto añade cierta complejidad a las representaciones. Ejemplos de diagramas isobáricos de composición para sistemas ternarios se representan en la Figuras 4.4 y 4.5, las cuales cuentan con un par de compuestos parcialmente miscibles, el par AC y el DF, respectivamente.

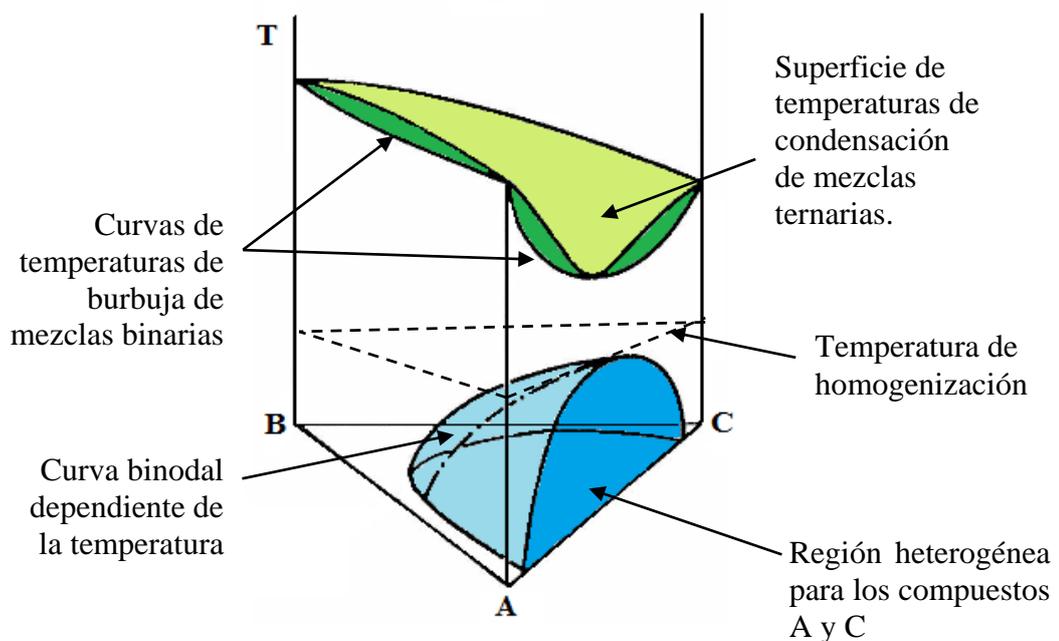


Figura 4.4 Diagrama temperatura-composición para un sistema ternario con un azeótropo homogéneo binario

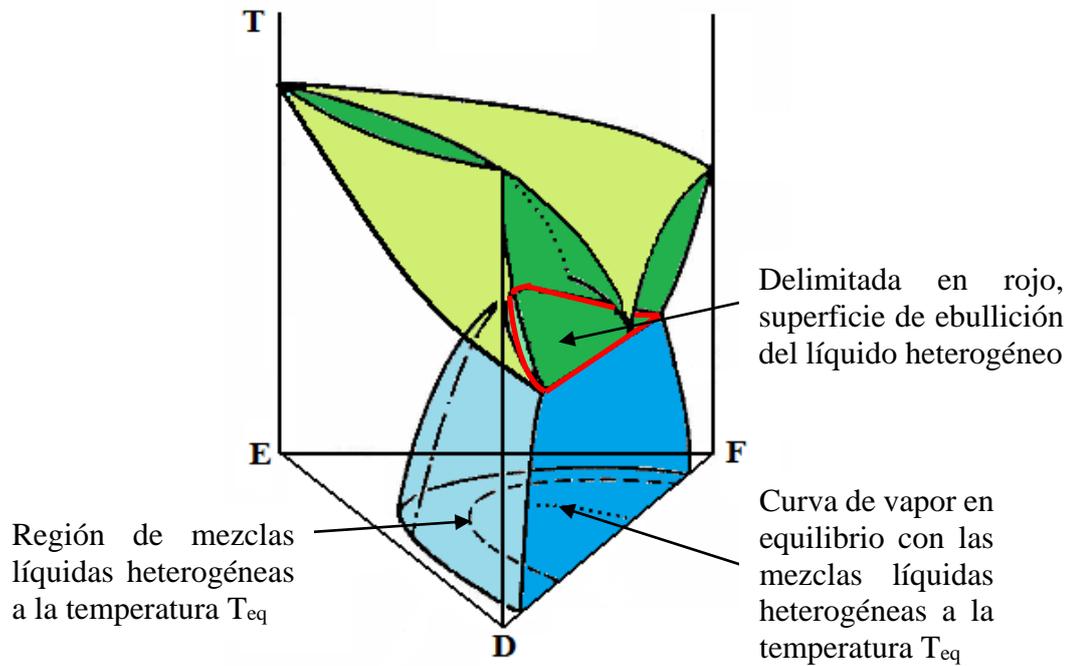


Figura 4.5 Diagrama temperatura-composición para un sistema ternario con un azeótropo heterogéneo binario

En el sistema de la Figura 4.4, formado por los componentes A, B y C, el líquido que está en equilibrio con el vapor siempre es homogéneo, mientras que en el correspondiente a la Figura 4.5, formado por los componentes D, E y F, dependerá de la composición de la mezcla. Esta diferencia se comprende bien al observar la evolución de la región heterogénea líquida de ambos sistemas, que se muestra en tonalidad azulada.

Así, en el sistema representado en la Figura 4.4, la región heterogénea se reduce a medida que aumenta la temperatura hasta desaparecer por completo al alcanzar la temperatura de homogenización del sistema. Dado que todos los puntos del ELV siempre se encuentran a una temperatura superior a la de homogenización, el ELLV nunca llega a producirse en dicho sistema, independientemente de la composición de las fases.

El caso contrario es el sistema representado en la Figura 4.5, donde puntos de la región heterogénea se encuentran en equilibrio con la fase vapor. Esta zona, que se corresponde al ELLV del sistema, se representa delimitada en rojo en la Figura 4.5. La principal característica de los sistemas ELLV es que los puntos correspondientes a las composiciones de la fase vapor en equilibrio con las mezclas líquidas heterogéneas forman una curva y no una superficie, como ocurre en los sistemas homogéneos.

Por lo tanto, es posible proyectar esta superficie sobre la base del triángulo de composiciones, de forma que dé lugar a una curva que relacione la región de mezclas líquidas heterogéneas con la temperatura de equilibrio y con las composiciones de la fase vapor en equilibrio. Esta proyección, mostrada en la Figura 4.6, ha perdido la dimensión correspondiente a la temperatura y siempre deberá tenerse en cuenta que la temperatura varía de punto a punto sobre las curvas de líquido y vapor. La proyección de la región del líquido heterogéneo se puede considerar llena de rectas, conocidas como líneas de unión o líneas de reparto, que unen pares de puntos situados sobre la curva de líquido. Todos estos puntos, cuyas composiciones están en equilibrio líquido-líquido entre sí, están también en equilibrio con una misma composición del vapor, que vendrá representada por un punto de la curva de vapor.

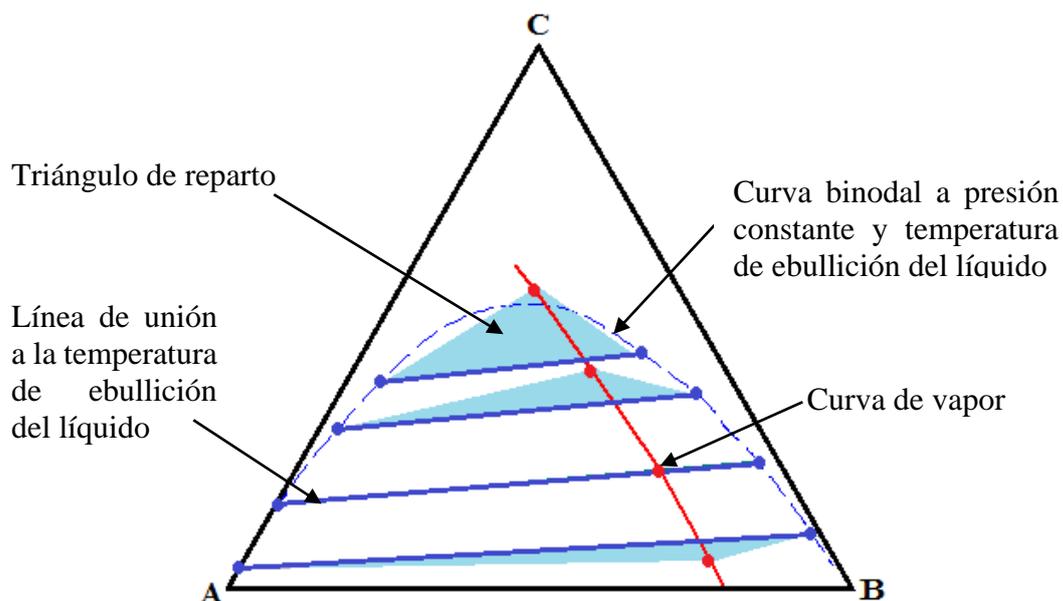


Figura 4.6 Proyección de la superficie de ebullición del líquido heterogéneo y la curva del vapor sobre el triángulo de composiciones

Cada una de las líneas de unión que forman la curva binodal tiene un valor de la temperatura diferente, a diferencia de las curvas de solubilidad que se utilizan en el estudio del equilibrio líquido-líquido. La proyección de la curva de vapor puede quedar parcialmente fuera de la región de los dos líquidos inmiscibles, como por ejemplo en el caso representado en la Figura 4.6. Si el sistema presenta un azeótropo heterogéneo, es obligatorio que el punto azeotrópico quede dentro de la zona delimitada por la curva binodal, alineado con la curva de vapor. En caso de presentar un azeótropo ternario homogéneo, el punto correspondiente a su composición estará siempre fuera de los límites de la curva binodal.

El caso representado en la Figura 4.6 corresponde a una mezcla donde aparece un azeótropo ternario heterogéneo. Si se observa la representación, la línea de unión más próxima al eje A-B está en equilibrio con un vapor cuya composición se encuentra por debajo de la línea de unión. Después, a medida que se añade componente C, se observa como la composición de la fase vapor se sitúa sobre la línea de unión correspondiente a las fases líquidas que están en equilibrio con dicho vapor. Este sería el punto del azeótropo ternario. Si se sigue aumentando la concentración de componente C en la mezcla, la composición de la fase vapor se aleja de su correspondiente línea de unión, aunque esta vez el punto de la fase vapor queda por encima. Este comportamiento se aprecia en todos los sistemas con un azeótropo ternario heterogéneo, por lo que la presencia del mismo es fácilmente identificable en el diagrama ternario de composiciones en equilibrio.

Los diagramas descritos hasta el momento se basan en la representación directa de los puntos experimentales ELV o ELLV, por lo que su elaboración no precisa de ningún cálculo. Por el contrario, las figuras reseñadas a continuación requieren el uso de modelos termodinámicos que permitan la estimación del equilibrio, cuya descripción se da en apartados posteriores del presente capítulo.

4.2.2 Diagramas pseudo-binarios

Aunque su apariencia sea la misma que los anteriormente comentados diagramas y - x , los diagramas pseudo-binarios se construyen a partir de los datos ELV de sistemas ternarios. Este tipo de representaciones es una de las mejores formas de apreciar fácilmente los cambios en la volatilidad relativa producidos por la adición de un tercer componente.

Así, y aunque también se represente la relación entre las composiciones de la fase líquida y vapor, se utiliza la fracción molar en base libre de disolvente, expresada con el superíndice s . Estas composiciones se calculan a partir de datos ternarios mediante la siguiente expresión:

$$x_i^s = \frac{x_i}{x_i + x_j} \qquad y_i^s = \frac{y_i}{y_i + y_j} \qquad (4.36)$$

donde los componentes i y j son los compuestos que forman la mezcla inicial.

A partir de las ecuaciones anteriores se puede calcular la volatilidad relativa en base libre de disolvente, de forma que:

$$\alpha_{ij}^s = \frac{y_i^s x_j^s}{y_j^s x_i^s} \quad (4.37)$$

La Figura 4.7 (a) muestra el diagrama y - x para una mezcla binaria cuyos componentes forman un azeótropo con una composición aproximadamente equimolar respecto a los componentes A y B. Por otra parte, las Figuras 4.7 (b) y (c) muestra un diagrama pseudo-binario para el sistema resultante de añadir a la mezcla anterior un disolvente:

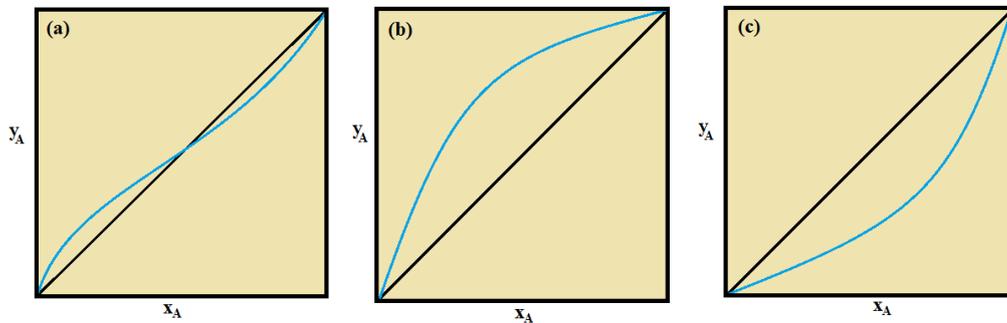


Figura 4.7 (a) Diagrama binario y - x ; (b) y (c) Diagrama pseudo-binario y - x

El diagrama y - x representado en la Figura 4.7 (b) muestra como la adición del disolvente ha conseguido romper el azeótropo, aumentando considerablemente la volatilidad relativa del componente A respecto al B, cuyos valores son siempre mayores a la unidad en todo el intervalo de composiciones. Esto propiciaría que el componente que se obtuviese como destilado en una columna de destilación fuera el componente A.

La Figura 4.7 (c) muestra el mismo diagrama, aunque tras la adición de otro disolvente. En esta ocasión el nuevo compuesto también consigue romper el azeótropo, pero a diferencia de antes todos los valores de la volatilidad relativa son menores que la unidad, de lo que se deduce que este disolvente invierte la volatilidad de los compuestos A y B. Aun así, la curva de composiciones y - x se aleja lo suficiente de la diagonal para considerar que este disolvente también facilita la separación. Sin embargo, esta vez el producto que se obtendría como destilado en una columna de destilación sería el componente B.

4.2.3 Mapas de curvas residuales

Las representaciones gráficas descritas en los subapartados anteriores son útiles a la hora de determinar la existencia de azeótropos o el cambio que produce la adición de disolvente en la mezcla inicial. Sin embargo, determinar qué componentes se obtienen como destilado o residuo en la destilación de sistemas ternarios requiere otro tipo de representaciones gráficas, especialmente en aquellos casos donde existan varios azeótropos, pues se establecen fronteras de destilación (conocidas como separatrices) que impiden que los perfiles de composición de una columna de destilación se extiendan por cualquier zona del diagrama de composiciones.

En este sentido, existen unos diagramas triangulares de composición denominados mapas de curvas residuales, que se dividen en distintas regiones de destilación en función de los datos de equilibrio. Dado que la composición del destilado no puede hallarse en una región de destilación distinta a donde se emplace la corriente alimento, estudiar los mapas de curvas residuales permite conocer si será viable una separación por destilación (Doherty y col. 1985, Ulrich y col. 2003, Gerbaud y col. 2006).

Este tipo de diagramas se basa en la representación de las llamadas curvas residuales, que indican la evolución con el tiempo de la composición del residuo en una destilación simple diferencial. Puesto que estas curvas representan la composición del residuo, la trayectoria de las mismas siempre es en sentido de temperaturas crecientes y volatilidades decrecientes, tal y como se muestra en la Figura 4.8.

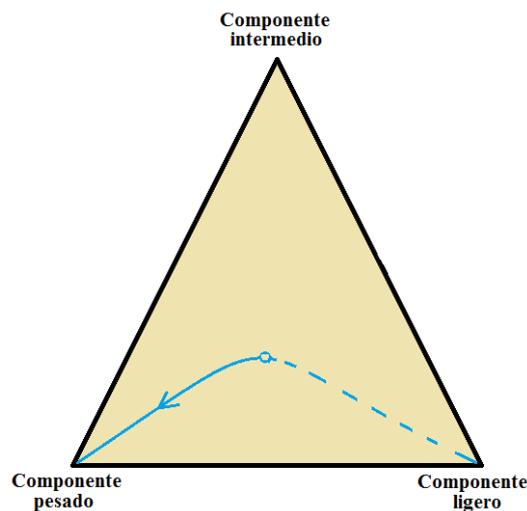


Figura 4.8 Ejemplo de curva residual en un sistema sin azeótropos

La forma de calcular matemáticamente las curvas residuales es resolviendo el conjunto de ecuaciones diferenciales que representan el perfil de composición del residuo con el tiempo para cada uno de los componentes que forman la mezcla:

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i \quad (4.38)$$

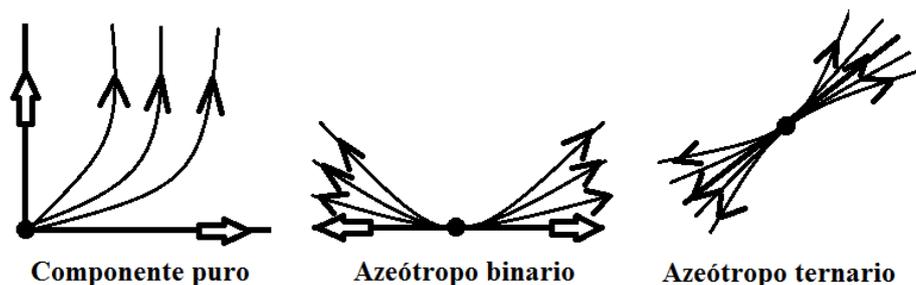
donde ξ es una variable dimensional, relacionada con el tiempo.

Teniendo en cuenta la ecuación anterior, parece claro que en los extremos de la curva residual la diferencia entre la composición de la fase líquida y vapor es cero. Esta situación solo se produce en dos casos. Uno de ellos es cuando los componentes son puros; esto es, los vértices del triángulo. El otro será cuando exista un azeótropo. En ambos casos, se hablará de puntos singulares o nodos, que se clasifican en:

Nodo estable: Se trata de aquellos puntos donde terminan todas las curvas residuales de la región. Dado que estas curvas se mueven en sentido creciente de temperatura, los nodos estables siempre son el componente puro más pesado o el azeótropo de mayor temperatura de ebullición.



Nodo inestable: Al contrario que en el caso anterior, los nodos inestables son el inicio de todas las curvas residuales de la región. Como consecuencia, siempre coinciden con el componente puro más volátil o el azeótropo de menor temperatura de ebullición. Ejemplos de nodo inestable son:



Punto silla: Son aquellos puntos singulares a los que se aproximan y se alejan las curvas residuales, pero siempre sin llegar a cruzarse. Los puntos silla se corresponden con el componente intermedio (es decir, ni es el más volátil ni tampoco el más pesado) o con los azeótropos cuya temperatura posee un valor intermedio entre la de un nodo estable y otro inestable. A continuación se muestran varios ejemplos de punto silla:



En la Figura 4.9 se representa un mapa de curvas residuales con una sola región de destilación donde se aprecian los puntos singulares descritos anteriormente. Así, se tiene un nodo estable (el vértice del disolvente puro), dos puntos silla (los compuestos puros en los vértices A y B), y un nodo inestable (azeótropo binario A-B). En un proceso de destilación, se obtendría como destilado una corriente con una composición cercana al nodo inestable, el azeótropo A-B, mientras que el residuo estaría formado principalmente por disolvente, pues el vértice del mismo es el nodo estable del sistema. La composición exacta de los productos finales dependerá obviamente de las características de la columna (número de platos, composición del alimento, etc.) y de las condiciones de operación (reflujo y velocidad de calentamiento, etc.).

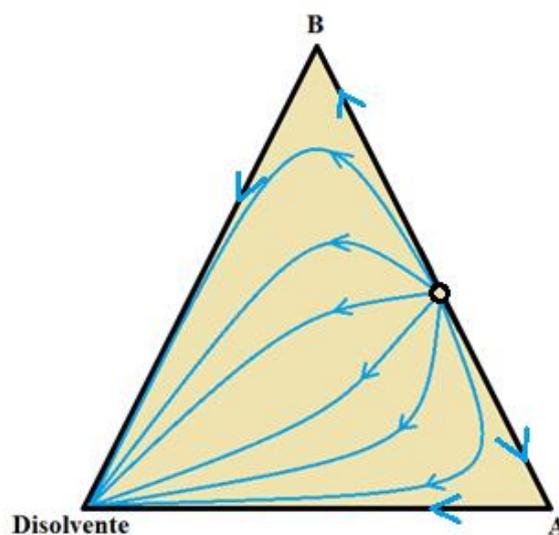


Figura 4.9 Mapa de curvas residuales con un azeótropo binario de temperatura de ebullición mínima

La inflexión de las curvas residuales, así como la forma que tienen las mismas cuando se aproximan al vértice que representa el disolvente puro, también proporcionan información acerca del efecto que produce sobre las volatilidades de la mezcla inicial la adición de disolvente (Perry y col. 1999). A continuación se explican, mediante la Figura 4.10, las dos posibilidades que surgen tras utilizar un disolvente, C, empleado en la separación de una mezcla compuesta por los componentes A y B, donde el componente más volátil es A.

En el primer caso, representado en la Figura 4.10 (a), se muestra una curva residual sin puntos de inflexión. En estos casos, se considera que el disolvente C no invierte la volatilidad relativa de los componentes de la mezcla a separar, por lo que el componente A sigue siendo el más volátil. Por el contrario, en el sistema representado en la Figura 4.10 (b), la curva residual sí presenta un punto de inflexión cerca del vértice C. Así pues, se ha producido la inversión de la volatilidad relativa de los componentes a separar. En este caso, sería el compuesto B el que se obtendría como destilado de la columna de destilación.

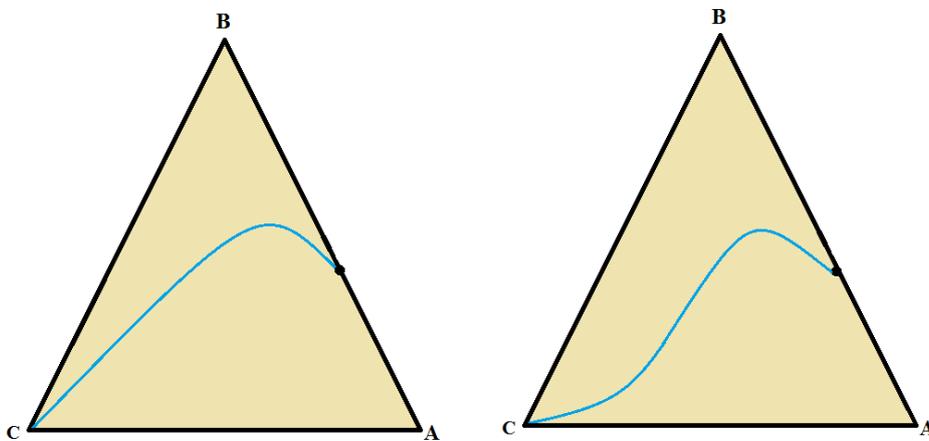


Figura 4.10 Curvas residual en un sistema con un azeótropo binario de temperatura de ebullición mínima. (a) El disolvente no invierte la volatilidad relativa. (b) El disolvente invierte la volatilidad relativa

Una vez definido el concepto de mapa de curvas residuales se entiende mejor la importancia que adquieren los mismos durante el desarrollo de las secuencias de destilación, pues permiten conocer de forma aproximada la composición de una corriente sometida a destilación. Dado que las curvas residuales se calculan mediante los modelos termodinámicos, de la bondad de los parámetros que utilizan estos modelos dependerá en gran parte el éxito en el diseño del proceso.

4.2.4 Curvas de isovolatilidad

En esta ocasión, y al igual que en el caso de los mapas de curvas residuales, también se utiliza el diagrama ternario de composiciones para representar las curvas de isovolatilidad, generalmente líneas formadas por la unión de todos aquellos puntos donde la volatilidad relativa entre los compuestos a separar es, en presencia del disolvente, igual a la unidad. Este método, propuesto por Laroche y col. (1991) para los casos de destilación extractiva, permite determinar qué componente de la mezcla original será recuperado como destilado y en qué proporción es capaz el disolvente de romper el azeótropo que forman los compuestos de la mezcla inicial.

En este sentido, el eje en el que intercepte la curva de isovolatilidad determinará el producto que se obtenga por cabeza de columna. Así, cuando la curva acabe en el eje del compuesto más volátil + disolvente, será el compuesto ligero el que se recupere como destilado, mientras que en el caso contrario será el compuesto más pesado de los dos que conforman la mezcla inicial, y se habrá producido una inversión de la volatilidad.

Además, y de acuerdo a los postulados de Laroche y col., el punto donde finaliza la curva coincide con la cantidad de disolvente mínima capaz de romper el azeótropo (expresada como $x_{m,s}$). En este sentido, la Figura 4.11 muestra un diagrama ternario de composiciones donde se han representado las curvas de isovolatilidad de tres disolventes diferentes.

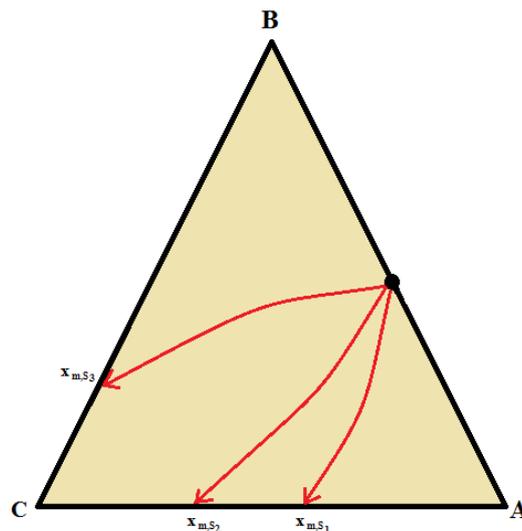


Figura 4.11 Curvas de isovolatilidad para tres disolventes distintos

Si se observa la figura anterior, se deduce que el disolvente S_3 invierte la volatilidad relativa de los componentes que forman la mezcla a separar, pues su curva de isovolatilidad interseca en el eje disolvente + componente B. Además, el disolvente más económico es el catalogado como S_1 , pues la cantidad del mismo que se necesita para romper el azeótropo es menor a la requerida en los otros dos casos. Aun así, para poder determinar con exactitud cuál sería la mejor opción de las tres sigue siendo imprescindible realizar un estudio económico que tenga en cuenta todos los factores del proceso de destilación, como las condiciones de operación o el diseño de las columnas de rectificación. Por lo tanto, las curvas de isovolatilidad deben considerarse siempre como un método preliminar para seleccionar disolventes.

4.3 Correlación de los datos de equilibrio

Los datos experimentales de ELV y ELLV permiten calcular una serie de parámetros que, aplicados al modelo correspondiente, son capaces de estimar el equilibrio entre fases. En este sentido, los citados parámetros se obtienen mediante correlación de los datos de equilibrio. Por ello, es conveniente explicar con detalle en qué consiste la correlación, y sobre qué bases teóricas se asienta.

En la realidad, el comportamiento de las disoluciones dista mucho de aquel predicho mediante las relaciones teóricas termodinámicas. En este sentido, se introduce el concepto de propiedad de exceso, definida como la diferencia entre el valor real de una propiedad termodinámica de una mezcla real y el que se obtendría para una mezcla ideal (^{id}), siempre bajo las mismas condiciones de presión, temperatura y composición. En el caso particular de la energía de Gibbs, se tiene que:

$$g^E = g - g^{id} = h^E - Ts^E \quad (4.39)$$

Donde g^E , h^E y s^E representan la energía de Gibbs, la entalpía y la entropía molares de exceso, respectivamente. La entalpía de exceso tiene en cuenta las interacciones entre las moléculas, y la entropía de exceso la disposición espacial de las mismas. En una mezcla líquida de N componentes todos los coeficientes de actividad están directamente relacionados con la energía de Gibbs molar de exceso mediante la siguiente expresión:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^N (x_i \ln \gamma_i) \quad (4.40)$$

Si se expresa g^E como función de la composición y de la temperatura, el coeficiente de actividad individual puede calcularse por medio de:

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial \left(\frac{n_T g^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j (j \neq i)} \quad (4.41)$$

donde n_i es el número de moles del componente i , n_T el número de moles totales, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta del sistema.

Por lo tanto, para poder calcular de forma teórica los coeficientes de actividad de los compuestos que forman la mezcla es necesario disponer de expresiones que permitan describir la energía de Gibbs molar de exceso como función de la composición y de la temperatura para un amplio abanico de mezclas líquidas. En este sentido, existen los llamados modelos de coeficientes de actividad, los cuales hacen uso de una serie de parámetros para, dada una composición y temperatura determinada, obtener los coeficientes de actividad.

La ecuación (4.24), expuesta anteriormente, permite calcular el coeficiente de actividad utilizando datos de equilibrio experimentales. Por lo tanto, es posible correlacionar los coeficientes de actividad con las ecuaciones de los modelos para obtener los valores de los parámetros, utilizando para ello una función objetivo basada en las diferencias entre los valores calculados y los experimentales.

Los primeros modelos que se desarrollaron consideraban de forma exclusiva las interacciones entre las moléculas (esto es, el término de la entalpía molar de exceso), suponiendo una distribución aleatoria de las mismas (considerando nulo el término de la entropía molar de exceso). Estos modelos se basaban en expresar la energía de Gibbs de exceso como función solamente de la composición y de parámetros ajustables. Dentro de este grupo de modelos destacan Margules (1895), van Laar (1910) y Redlich-Kister (1948). Sin embargo, estos modelos no proporcionaban buenos resultados en aquellas mezclas formadas por compuestos polares o con enlaces tipo puente de hidrógeno, pues en estos casos es un error suponer la distribución aleatoria de las moléculas ya que en la realidad sí existen orientaciones moleculares con una mayor probabilidad de ocurrencia.

El panorama cambió con la aparición en 1964 de la ecuación de Wilson, pues se trató del primer modelo que se basaba en el concepto de composición local. La novedad del modelo de Wilson radicaba en no considerar iguales la concentración de moléculas de tipo i en torno a una molécula de tipo j y la concentración de moléculas de tipo j alrededor de una molécula de tipo i , resultando en una composición de mezcla heterogénea. Siguiendo la estela marcada por este modelo, pronto aparecieron nuevos modelos que ampliaban el concepto inicial de composición local. En este sentido, se plantearon los modelos NRTL (Renon y Prausnitz, 1968), LEMF (Marina y Tassios, 1973) y UNIQUAC (Abrams y Prausnitz, 1975) en un intento de mejorar la aplicación a sistemas concretos mediante el perfeccionamiento de la descripción de las interacciones intermoleculares

Por otra parte, el uso de sales o líquidos iónicos como disolventes propició la aparición de nuevos modelos termodinámicos, pues la presencia de este tipo de compuestos requiere la aplicación de expresiones que también tengan en cuenta la contribución a la no idealidad causada por la naturaleza iónica del disolvente. En este sentido, durante las últimas décadas se han propuesto una serie de expresiones que permitan correlacionar correctamente este tipo de sistemas, considerando siempre que uno de sus componentes se disocia, como por ejemplo las mezclas formadas por agua y/o compuestos orgánicos con sales, ácidos fuertes o los propios líquidos iónicos (Chen y col., 1982, 1986). En el caso concreto de los líquidos iónicos, se considera que estos compuestos se pueden disociar en disolución. Aunque todavía existen muy pocos estudios que versen sobre este tema, Tokuda y col. (2006) hicieron una serie de mediciones en las que obtuvieron un grado de disociación entre el 0.54 y el 0.76 para varios líquidos iónicos puros, concluyendo que este valor era función del tipo de catión y anión, además de la longitud de la cadena alquilo del catión. De acuerdo a sus resultados, el líquido iónico empleado en el presente trabajo, el [BMIM][NTf₂], tiene un grado de disociación de 0.61.

La mayoría de los modelos electrolitos tienen un carácter semi-empírico, y expresan el coeficiente de actividad como la suma de dos términos, uno relacionado con las interacciones de largo alcance y otro con las de corto alcance. El primero de ellos tiene en cuenta la contribución a la no idealidad de las fuerzas electroestáticas entre los iones mientras que el segundo se basa en las distintas interacciones de corto alcance que existen.

De todas estas expresiones, las que más implantación tienen a la hora de correlacionar datos de sistemas con electrolitos son el modelo de Pitzer (1973) y el modelo NRTL electrolito (e-NRTL en su forma abreviada) propuesto por Chen y col. (1982). Sin embargo, mientras que el modelo de Pitzer se limita a disoluciones acuosas, el e-NRTL se aplica a una gran variedad de mezclas, con un rango de solubilidad que va desde disoluciones saturadas hasta disolventes casi puros. Además, este modelo provee una serie de relaciones termodinámicas que permite obtener una gran variedad de propiedades termodinámicas, tales como el coeficiente de actividad iónico, los coeficientes osmóticos así como las fugacidades del soluto y el disolvente. De hecho, el e-NRTL es el modelo más utilizado por los distintos grupos de investigación dedicados al equilibrio entre fases de mezclas con líquido iónico (Orchilles y col., 2007; Wang y col., 2007, Simoni y col., 2008). Por todos estos motivos, en el presente trabajo se ha decidido emplear este modelo para correlacionar los datos de equilibrio de aquellos sistemas con presencia de [BMIM][NTf₂].

A continuación se exponen las características principales de los modelos utilizados en el presente trabajo. Se trata de los modelos de Wilson, NRTL y UNIQUAC, más el modelo e-NRTL, aplicado únicamente al sistema con el líquido iónico.

4.3.1 Ecuación de Wilson

Desarrollado en 1964, en este modelo Wilson combinó los viejos conceptos desarrollados previamente por Flory- Huggins con el concepto de composición local. De acuerdo a este último, desde el punto de vista macroscópico una mezcla no podía considerarse homogénea cuando la composición difería de unos puntos a otros.

El modelo de Wilson no sólo tiene en cuenta la energía de interacción intermolecular, sino también las diferencias de tamaño y la distribución espacial de las moléculas presentes en la mezcla. La deducción de este modelo comienza con la definición de concepto de composición local y de la fracción de volumen local. En una mezcla, la distribución de las moléculas en torno a una molécula central de tipo i viene dada por la relación de probabilidades.

$$\frac{x_{ji}}{x_{ki}} = \frac{x_j e^{\frac{-\lambda_{ji}}{RT}}}{x_k e^{\frac{-\lambda_{ki}}{RT}}} \quad (4.42)$$

donde x_{ji} es la fracción molar del componente j alrededor del componente i y los parámetros λ_{ji} son proporcionales a la energía de interacción entre las moléculas j e i , siendo $\lambda_{ji} = \lambda_{ij}$.

Ahora es posible definir la fracción de volumen molar local del componente i en la proximidad de una molécula central del mismo tipo, ξ_i , como:

$$\xi_i = \frac{x_i V_m^L e^{-\frac{\lambda_{ij}}{RT}}}{\sum_j x_j V_m^L e^{-\frac{\lambda_{ji}}{RT}}} \quad (4.43)$$

siendo V_m^L el volumen molar en la fase líquida.

Partiendo de esta definición Wilson expresó la energía de Gibbs molar de exceso como función de la fracción de volumen molar definida anteriormente:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \ln \frac{\xi_i}{x_i} \quad (4.44)$$

Con el fin de simplificar la anterior ecuación, se introduce el término Λ_{ij} , que es función de la relación de los volúmenes molares de los componentes en la fase líquida y de la diferencia entre los parámetros relacionados con la energía de interacción:

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_m^L}{V_m^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right) = \frac{V_m^L}{V_m^L} \exp\left(\frac{\Delta\lambda_{ij}}{RT}\right) \quad (4.45)$$

Combinando la ecuación (4.44) con la (4.45) se obtiene:

$$\frac{g^E}{RT} = -\sum_{i=1}^N x_i \ln \left(\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij} \right) \quad (4.46)$$

Y a partir de aquí, la expresión para el coeficiente de actividad sería:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_{k=1}^N \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{kj}} \quad (4.47)$$

Como se ha visto, los parámetros ajustables $\Delta\lambda_{ij}$ pueden tratarse como independientes de la temperatura, lo cual confiere una ventaja a la ecuación de Wilson, pues permite el cálculo de los coeficientes de actividad tanto en condiciones isotérmicas como isobáricas. Además, su aplicación ha resultado ser válida para un gran número de mezclas, incluso en el caso de sistemas no ideales.

Su principal desventaja es su mal comportamiento cuando se representan sistemas con fases líquidas parcialmente miscibles, pues Wilson es incapaz de estimar la separación de dos fases líquidas. Renon y Prausnitz (1969) intentaron solventar este problema incorporando a la ecuación un parámetro más. Aunque sin significado físico, este nuevo parámetro aumentaba la independencia entre los parámetros, lo cual complicaba considerablemente la correlación, incluso en sistemas binarios. Como consecuencia, son pocos los que utilizan este parámetro, y continúan usando la forma primigenia de la ecuación. Por estos motivos, en el presente trabajo tampoco se ha utilizado el modelo de Wilson de tres parámetros, y en su lugar se ha empleado la expresión original del mismo.

4.3.2 Ecuación NRTL (Non-Random Two Liquids model)

Otro de los modelos que utilizan el concepto de composición local fue el modelo NRTL, desarrollado en 1968 por Renon y Prausnitz. En esta ocasión, los autores también incluyeron los conceptos de la teoría de dos líquidos de Scott (1956). En esta ocasión se considera que la composición interna del líquido no es aleatoria, sino que las moléculas están semi-agregadas, definiendo la composición local como:

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j e^{\frac{-\alpha_{ji} g_{ji}}{RT}}}{x_i e^{\frac{-\alpha_{ii} g_{ii}}{RT}}} \quad (4.48)$$

donde g_{ij} son los parámetros de la energía de interacción entre las moléculas i y j y α_{ij} es el parámetro de desorden.

Si se compara la ecuación anterior con la ecuación (4.42) se observa el paralelismo entre los parámetros de energía de interacción λ_{ij} del modelo de Wilson y los correspondientes al modelo NRTL, expresados esta vez como g_{ij} .

En esta línea, en NRTL los parámetros ajustables vuelven a ser las diferencias entre los parámetros de energía de interacción, al igual que en el modelo de Wilson. La principal diferencia respecto entre ambos modelos es la introducción de un tercer parámetro ajustable, conocido con el nombre de parámetro de desorden α_{ij} . Simétrico respecto a sus componentes ($\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$), su valor está comprendido entre 0 (mezclas totalmente aleatorias o desorden total) y 1 (orden total). Para mezclas no aleatorias el parámetro de desorden es similar al inverso del número de coordinación z , introducido en la teoría de red de Guggenheim (1952). Sin embargo, este parámetro es una constante empírica y no puede atribuírsele un significado físico, puesto que en el desarrollo de la ecuación NRTL no se emplea la teoría de red. De hecho, los valores típicos de α_{ij} están comprendidos entre 0.1 y 0.5. En el presente trabajo se ha optado por no correlacionar dicho parámetro y fijar un valor de 0.3 para todos los sistemas. Esta decisión, respaldada por los resultados obtenidos, responde al trabajo realizado por Renon y Prausnitz (1969) sobre el cálculo de los parámetros del modelo NRTL.

El modelo NRTL se basa en la teoría de Scott a la hora de considerar la expresión de la energía de Gibbs molar de exceso, estableciendo para una mezcla de N componentes la siguiente ecuación:

$$\frac{g^E}{RT} = - \sum_{i=1}^N x_i \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} \quad (4.49)$$

donde los parámetros τ_{ji} y G_{ji} se definen, respectivamente, como:

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} = \frac{\Delta g_{ji}}{RT} \quad G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (4.50)$$

Finalmente, la ecuación que permite calcular el coeficiente de actividad queda de la siguiente forma:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^N \tau_{lj} G_{lj} x_l}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \right) \quad (4.51)$$

Una de las ventajas del modelo NRTL es que, a diferencia del modelo de Wilson, representa con bastante precisión el equilibrio de sistemas con compuestos parcialmente miscibles, por lo que puede ser utilizado sin ningún tipo de problema en la correlación de datos ELLV.

4.3.3 Ecuación UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical Theory)

En 1975, Abrams y Prausnitz propusieron un modelo para la energía de Gibbs de exceso basado en la mecánica estadística. Este modelo, conocido con el nombre de UNIQUAC, generaliza el análisis previo de Guggenheim (1952) y lo amplía a mezclas de moléculas que difieren apreciablemente tanto en forma como en tamaño. La ecuación del modelo consta de dos partes, una combinatorial (C) que tiene en cuenta las contribuciones entrópicas, y otra residual (R) que describe las contribuciones entálpicas:

$$g^E = g^{E(C)} + g^{E(R)} \quad (4.52)$$

La parte combinatorial describe las interacciones entre moléculas del mismo tipo, pero de diferente tamaño y forma y depende sólo de las propiedades de los componentes puros, mientras que la parte residual se refiere a las interacciones entre moléculas de diferente naturaleza química y depende de las propiedades de la mezcla. Para una mezcla multicomponente, la parte combinatorial se define como:

$$g^{E(C)} = \sum_{i=1}^N x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^N q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (4.53)$$

donde z es el número de coordinación, igual a 10 y , y θ_i y Φ_i son la fracción de área y volumen del componente i , respectivamente, cuyo cálculo se describe más adelante. Por otro lado, la parte se residual de la ecuación (4.52) se define como:

$$g^{E(R)} = - \sum_{i=1}^n q_i x_i \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (4.54)$$

siendo τ_{ji} el parámetro de energía, dependiente de la temperatura de equilibrio y cuya definición es la siguiente:

$$\tau_{ji} = \exp \left(- \frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right) = \exp \left(\frac{\Delta u_{ij}}{RT} \right) \quad (4.55)$$

donde Δu_{ij} es el parámetro de energía de interacción del modelo. Al igual que en los dos casos anteriores, se trata del parámetro ajustable, y su valor depende de las especies que se encuentren en equilibrio.

En las ecuaciones anteriores aparecen la fracción de volumen, Φ_i y la fracción de área θ_i . Ambas variables se obtienen de forma análoga:

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j} \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^n q_j x_j} \quad (4.56)$$

donde q_i y r_i son los parámetros estructurales de área y volumen moleculares de Van der Waals, respectivamente, con relación a los de un segmento patrón. El valor de estos dos parámetros se puede obtener mediante una sencilla relación propuesta por Bondi (1968) a partir del volumen molecular, V_{wi} , y área molecular, A_{wi} , de los componentes de la mezcla:

$$r_i = \frac{V_{wi}}{1.517 \cdot 10^{-2}} \quad q_i = \frac{A_{wi}}{2.5 \cdot 10^8} \quad (4.57)$$

Al igual que para la energía de Gibbs molar de exceso, el coeficiente de actividad también será igual a la suma de la parte combinatorial y la residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (4.58)$$

La expresión que permite calcular la aportación de la parte combinatorial es:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^N x_j l_j \quad (4.59)$$

donde el parámetro l depende del número de coordinación y los parámetros estructurales de los componentes del sistema:

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (4.60)$$

Por su parte, el coeficiente de actividad correspondiente a la aportación residual se calcula mediante:

$$\ln \gamma_i^R = -q_i \ln \left(\sum_{j=1}^N \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_{j=1}^N \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^N \theta_k \tau_{kj}} \quad (4.61)$$

La ecuación UNIQUAC es más complicada y ligeramente menos precisa que los modelos NRTL y Wilson, pero presenta la ventaja de su flexibilidad ya que puede aplicarse a mezclas de componentes con tamaños moleculares muy diferentes. Además, presenta buenos resultados en sistemas con componentes parcialmente miscibles, por lo que también puede aplicarse a la correlación de datos ELLV.

4.3.4 Ecuación e-NRTL (Electrolyte Non-Random Two Liquids model)

Aunque existen distintas versiones de este modelo, la forma generalizada tiene en cuenta dos contribuciones. La primera de ellas, local y de corto alcance, tiene en cuenta las interacciones entre dos especies vecinas. Por el contrario, la segunda contribución se debe a las interacciones electroestáticas de largo alcance entre las especies iónicas presentes. Así pues, la energía de Gibbs molar de exceso queda como:

$$g^E = g^{E(LC)} + g^{E(PDH)} \quad (4.62)$$

donde el superíndice *LC* hace referencia a la contribución debida a las interacciones locales de corto alcance mientras que el superíndice *PDH* se refiere a las interacciones electroestáticas, que son de largo alcance. El motivo de esta nomenclatura obedece al método seleccionado para calcular el valor de esta contribución.

Para el cálculo de la contribución de corto alcance se ha decidido utilizar el modelo NRTL de segmentos propuesto por Chen y col. (1982). Dicho modelo clasifica las especies en equilibrio como moleculares (*m*), catiónicas (*c*) y aniónicas (*a*). Las especies moleculares son las que carecen de carga, que en este caso son los componentes de la mezcla a separar más la parte de líquido iónico no disociado, mientras que las catiónicas y aniónicas corresponden al catión y anión disociado del líquido iónico, respectivamente. Todas estas especies interactúan entre sí, con la excepción de las especies iónicas con la misma carga. La Figura 4.12 muestra de forma gráfica las interacciones de corto alcance entre las especies del sistema.

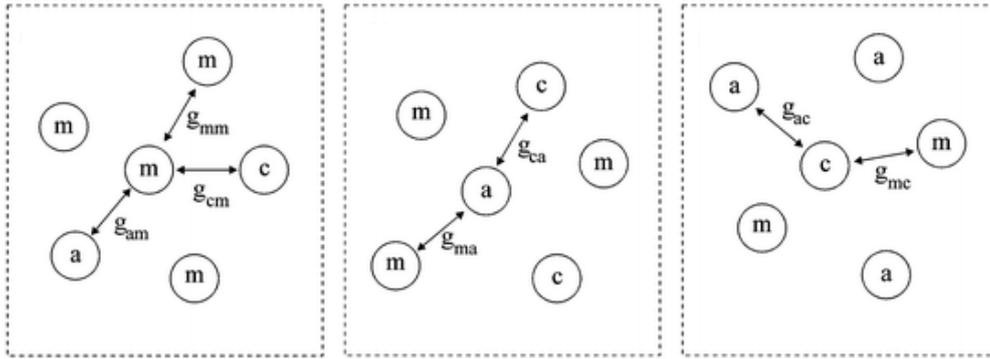


Figura 4.12 Interacciones de corto alcance según el modelo NRTL-e (m, especie molecular; a, anión; c, catión)

En la figura anterior se ha representado mediante el parámetro g la energía de interacción entre dos especies vecinas. A partir de dicho parámetro, es posible definir, de forma análoga al modelo NRTL, los parámetros de energía de interacción entre dos especies, tal y como se definieron en la ecuación (4.50).

Teniendo en cuenta esto último, es posible obtener la energía de Gibbs molar de exceso debido a la contribución de las fuerzas de corto alcance:

$$\frac{g^{E(LC)}}{RT} = \sum_m X_m \left(\frac{\sum_i X_i G_{im} \tau_{im}}{\sum_i X_i G_{im}} \right) + \sum_c X_c \left(\frac{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic} \tau_{ic}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} \right) + \sum_a X_a \left(\frac{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia} \tau_{ia}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} \right) \quad (4.63)$$

donde X_i es igual al producto de un parámetro C_i , por la fracción molar de la fase líquida, x_i , de la especie i . Si se trata de un compuesto molecular el parámetro C_i es igual a la unidad mientras que en el caso de especies iónicas este parámetro es igual a la carga eléctrica.

Por otra parte, y aunque existen varios métodos para cuantificar la contribución de largo alcance, en este trabajo se ha optado por utilizar el modelo asimétrico de Pitzer-Debye-Hückel (PDH) propuesto por Pitzer (1980). En este modelo la energía de Gibbs molar de exceso se calcula de la siguiente forma:

$$\frac{g^{E(PDH)}}{RT} = -\sqrt{\frac{1000}{M_S}} \left(\frac{4A_\phi I_x}{\rho_{PDH}} \right) \ln \left(1 + \rho_{PDH} \sqrt{I_x} \right) \quad (4.64)$$

donde I_x es la fuerza iónica, A_ϕ el parámetro de Debye-Hückel, M_S el peso molecular del líquido iónico y ρ_{PDH} el parámetro de aproximación. Para éste último, Chen y col. (1982) fijaron un valor de 14.9.

En el caso de los líquidos iónicos la carga de ambos iones es +/- 1. Por lo tanto, la fuerza iónica, I_x , se calcula mediante la siguiente expresión:

$$I_x = \frac{1}{2}(x_c + x_a) \quad (4.65)$$

donde los subíndices c y a hacen referencia al catión y el anión, respectivamente.

Por su parte, el parámetro de Debye-Hückel se define como:

$$A_\phi = \frac{1}{3} \sqrt{2\pi N_A \rho} \left(\frac{1}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_m} \right)^{3/2} \quad (4.66)$$

donde N_A es el número de Avogadro y ρ la densidad del disolvente expresa en kg/m^3 mientras que ϵ_0 y ϵ_m son la constante dieléctrica del vacío y del disolvente, respectivamente.

Al igual que la energía de Gibbs molar de exceso, el coeficiente de actividad también se obtiene a partir de la suma de las contribuciones locales (LC) y las contribuciones debido a las fuerzas iónicas de largo alcance (PDH):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{PDH} + \ln \gamma_i^{LC} \quad (4.67)$$

La ecuación (4.63) expresa la energía de Gibbs en exceso como función, entre otras variables, de la carga eléctrica de los cationes y aniones. En el caso de un líquido iónico, se considera que la carga de cada ion es igual a 1. Teniendo en cuenta esto, el coeficiente de actividad para las contribuciones locales de compuestos no iónicos (m) se calcula de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_m^{LC} = & \frac{\sum_i X_i G_{im} \tau_{im}}{\sum_i X_i G_{im}} + \sum_{m'} \frac{X_{m'} G_{mm'}}{\sum_i X_i G_{im'}} \left(\tau_{mm'} - \frac{\sum_i X_i G_{im'} \tau_{im'}}{\sum_i X_i G_{im'}} \right) + \\ & + \sum_c \frac{X_c G_{mc}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} \left(\tau_{mc} - \frac{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic} \tau_{ic}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} \right) + \sum_a \frac{X_a G_{ma}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} \left(\tau_{ma} - \frac{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia} \tau_{ia}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} \right) \end{aligned} \quad (4.68)$$

Por otra parte, cuando se trate del catión (c) o el anión (a) el coeficiente de actividad para las contribuciones locales se calcula mediante las siguientes expresiones:

$$\ln \gamma_c^{LC} = \sum_m \frac{X_m G_{cm}}{\sum_i X_i G_{im}} \left(\tau_{cm} - \frac{\sum_i X_i G_{im} \tau_{im}}{\sum_i X_i G_{im}} \right) + \frac{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic} \tau_{ic}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} + \sum_a \frac{X_a G_{ca}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} \left(\tau_{ca} - \frac{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia} \tau_{ia}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} \right) \quad (4.69)$$

$$\ln \gamma_a^{LC} = \sum_m \frac{X_m G_{am}}{\sum_i X_i G_{im}} \left(\tau_{am} - \frac{\sum_i X_i G_{im} \tau_{im}}{\sum_i X_i G_{im}} \right) + \frac{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia} \tau_{ia}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} + \sum_c \frac{X_c G_{ac}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} \left(\tau_{ac} - \frac{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic} \tau_{ic}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} \right) \quad (4.70)$$

La ecuación que permite obtener la parte del coeficiente de actividad correspondiente a la contribución de largo alcance se obtiene, como se ha indicado anteriormente, a partir de la ecuación propuesta por Pitzer modelo de Debye-Hückel.

$$\ln \gamma_i^{PDH} = - \left(\frac{1000}{M_s} \right) A_\phi \left[\frac{2}{\rho_{PDH}} \ln(1 + \rho_{PDH} \sqrt{I_x}) + \frac{\sqrt{I_x} - I_x^{3/2}}{1 + \rho_{PDH} \sqrt{I_x}} \right] \quad (4.71)$$

En la mayoría de los casos, la contribución de las fuerzas de largo alcance al valor total del coeficiente de actividad suele ser menor del 5% (van Bochove y col. 2000), especialmente cuando la concentración de líquido iónico es muy pequeña. Debido a esto, y con el fin de simplificar las correlaciones, en algunos casos solamente se consideran las fuerzas de corto alcance (Orchilles y col., 2007). Siguiendo esta pauta, en el presente trabajo también se ha optado por despreciar la contribución debida a las fuerzas electrostáticas, por lo que el cálculo del coeficiente de actividad se limita al conjunto de ecuaciones (4.68)-(4.70).

4.4 Consistencia termodinámica

Una vez obtenidos los datos de equilibrio experimentales, y como paso previo a la correlación, es necesario verificar la calidad y fiabilidad de los mismos. En este sentido, existen una serie de herramientas conocidas con el nombre de test de consistencia que, haciendo uso de las relaciones termodinámicas, permiten evaluar la consistencia de los datos experimentales sin tener en cuenta el siempre presente factor humano. De esta forma, es posible obtener una valoración objetiva acerca de la calidad de los datos obtenidos en el laboratorio.

De entre los numerosos estudios que tratan el tema de la consistencia termodinámica, destaca la excelente revisión de los distintos procedimientos aparecidos en la bibliografía que realizó Wisniak en uno de sus trabajos (Wisniak y col. 1997). De acuerdo con los autores, un test de consistencia establece los criterios o condiciones que deben de cumplir los datos de equilibrio para poder considerarse consistentes desde el punto de vista termodinámico.

Unos buenos valores experimentales no tendrán problema en cumplir, dentro de unos límites de tolerancia, el criterio de consistencia que establezca el test. Sin embargo, ésta no es condición suficiente como para considerar correctos dichos datos, pues es posible que en algunas ocasiones unos datos de equilibrio tomados de forma errónea cumplan el test de consistencia por pura casualidad.

Todos los test de consistencia comparan los valores experimentales de las variables de equilibrio y los calculados, los cuales se obtienen mediante las relaciones termodinámicas de equilibrio. En este sentido, una de estas relaciones termodinámicas más significativas y cuyo cumplimiento es imprescindible es la ecuación de Gibbs-Duhem. Esta ecuación, donde los coeficientes de actividad aparecen en el tercer término, toma la siguiente forma para un sistema formado por N componentes:

$$\frac{h^E}{RT^2}dT - \frac{V_m^E}{RT}dP + \sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (4.72)$$

donde h^E y V_m^E son la entalpía y el volumen molar de exceso de la mezcla, respectivamente.

Si los experimentos son isotermos, el término dT de la ecuación anterior es nulo, y si además la presión del sistema es baja o moderada, el valor del volumen molar de exceso es relativamente pequeño, haciendo que los dos primeros términos de la ecuación (4.72) puedan ser despreciados:

$$\sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (4.73)$$

De igual forma, para datos isobáricos la variación de presión es nula, $dP = 0$, quedando la ecuación (4.72) de la siguiente manera:

$$\frac{h^E}{RT^2}dT + \sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (4.74)$$

El primero término de la ecuación anterior, $(h^E/RT^2)dT$, representa la variación de la energía de Gibbs molar de exceso con la temperatura. Sin embargo, como habitualmente los valores de la entalpía molar en exceso, h^E , son escasos o inexistentes, se suele emplear la ecuación a temperatura constante, ecuación (4.73).

Principalmente, existen dos formas para llevar a cabo los test de consistencia. La primera de ellas es realizar un test global basándose en una forma integrada de las ecuaciones anteriores. La otra posibilidad es examinando de forma individual cada dato experimental. Esta última forma de proceder recibe el nombre de *point to point*.

Este último tipo de test es más riguroso, siendo además el de mayor uso entre los distintos estudios relacionados con el equilibrio entre fases. En esta línea, en el presente trabajo de tesis doctoral los test de consistencia utilizados para verificar la consistencia termodinámica de los datos obtenidos son del tipo *point to point*. En los sistemas binarios se ha aplicado el test propuesto por Van Ness y col. (1973) modificado por Fredenslund (1977) mientras que para los sistemas ternarios ELV se ha hecho uso del test de McDermott-Ellis (1965) modificado por Wisniak y Tamir (1977).

4.4.1 Test puntual de Fredenslund para sistemas binarios

Este test de consistencia termodinámica, que debe su nombre a su creador, se basa en el método de aproximación al equilibrio *gamma-phi*, $\gamma\text{-}\phi$. Representa la energía de Gibbs molar de exceso mediante polinomios de Legendre:

$$g = \frac{g^E}{RT} = x_1(1-x_1) \sum_k a_k L_k(x_1) \quad k = 0, 1, \dots, n_{pol} \quad (4.75)$$

donde n_{pol} es el orden del polinomio usado, L_k , mientras que a_k son los coeficientes del mismo, cuyo valor se ajusta hasta obtener una representación lo más cercana posible de los datos experimentales.

El polinomio de orden k se define de la siguiente manera:

$$L_k(x_1) = \frac{\{(2k-1)(2x_1-1)L_{k-1}(x_1) - (k-1)L_{k-2}(x_1)\}}{k} \quad (4.76)$$

Dependiendo de la naturaleza de los componentes que formen el sistema, el orden de estos polinomios será más o menos grande, aunque siempre serán preferibles los de menor grado. Los valores de estos se obtienen mediante la reducción al máximo de una función objetivo, que en esta ocasión adopta la siguiente forma:

$$F.O. = \sum (P^{calc} - P^{exp})^2 \quad (4.77)$$

en la que P^{calc} se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$P^{calc} = \frac{x_1 P_1^o \gamma_1^{calc}}{\Phi_1} + \frac{x_2 P_2^o \gamma_2^{calc}}{\Phi_2} \quad (4.78)$$

donde los coeficientes de actividad se calculan utilizando las siguientes relaciones:

$$\gamma_1^{calc} = \exp(g + x_2 g') \quad \gamma_2^{calc} = \exp(g - x_1 g') \quad (4.79)$$

el término g' que aparece en la ecuación anterior corresponde a la derivada de la energía de Gibbs molar respecto a la composición de uno de los componentes de la mezcla:

$$g' = \frac{dg}{dx_1} \quad (4.80)$$

Una vez se calculen los coeficientes de actividad, se obtiene la composición de la fase vapor mediante la ecuación (4.27). El siguiente paso será obtener la diferencia entre los valores calculados de la composición de la fase vapor y los experimentales:

$$\Delta y_i = |y_i^{exp} - y_i^{calc}| \quad (4.81)$$

De acuerdo con el criterio adoptados por Fredenslund, para que un dato no sea rechazado su Δy_i debe ser menor de 0.01. De superar dicho valor, el punto experimental será considerado no válido. Por último, es importante destacar que los valores de las diferencias deben distribuirse de forma aleatoria. De lo contrario, no será posible considerar un conjunto de datos ELV como termodinámicamente consistente.

4.4.2 Test de McDermott-Ellis

El test de Fredenslund es para sistemas binarios. Para mezclas de más de dos componentes se ha utilizado la modificación realizada por Wisniak y Tamir del test de McDermott y Ellis, método que data de 1965 y que se basa en el hecho de que la precisión de datos ELV está limitada principalmente por la que permite el método de análisis utilizado para determinar las composiciones.

Aunque se trata de un método *point to point*, este test valora la consistencia termodinámica utilizando pares de puntos experimentales. Para ello, en primer lugar se organizan los datos experimentales en orden creciente de temperaturas. De esta forma, dos puntos experimentales a y b se consideran termodinámicamente consistentes siempre y cuando cumplan la siguiente condición:

$$D_i < D_{\max} \quad (4.82)$$

donde la desviación local, D_i , se calcula mediante:

$$D_i = \sum_{i=1}^n (x_{ia} + x_{ib}) (\ln \gamma_{ib} + \ln \gamma_{ia}) \quad (4.83)$$

Así, la desviación D_i está directamente relacionada con el efecto de los coeficientes de actividad de los puntos considerados.

En el test original, los autores establecieron un valor fijo de 0.1 para el parámetro D_{\max} . Sin embargo, en el presente trabajo se ha utilizado la modificación que realizaron Wisniak y Tamir en 1977, quienes consideraron que no se lo podía otorgar este valor a la desviación máxima, pues los errores experimentales pueden ser variables a lo largo de los experimentos. En su lugar, decidieron que D_{\max} podía ser estimada teniendo en cuenta la contribución de las diferentes fuentes de error. De esta forma, para el valor de D_{\max} también se debe tener en cuenta el efecto de la temperatura y la presión. Dicho efecto es introducido considerando la ley de Raoult modificada para el cálculo de γ_i :

$$d \ln \gamma_i = d \ln P - d \ln P_i^o + d \ln y_i - d \ln x_i \quad (4.84)$$

La dependencia de P_i^o con la temperatura se obtiene a partir de la ya mencionada ecuación de Antoine. El error en la determinación experimental en la fase líquida es el mismo que para la fase vapor. Con todo ello, la expresión final para la desviación máxima es la suma de cuatro factores:

$$D_{\max} = D_{\max_A} + D_{\max_B} + D_{\max_C} + D_{\max_D} \quad (4.85)$$

donde los términos son:

$$D_{\max_A} = \sum_{i=1}^N (x_{ia} + x_{ib}) \left(\frac{1}{x_{ia}} + \frac{1}{y_{ia}} + \frac{1}{x_{ib}} + \frac{1}{y_{ib}} \right) \quad (4.86-a)$$

$$D_{\max_B} = \sum_{i=1}^N (x_{ia} + x_{ib}) \frac{\Delta P}{P} \quad (4.86-b)$$

$$D_{\max_C} = 2 \sum_{i=1}^N \ln(\gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}) \Delta x + \quad (4.86-c)$$

$$D_{\max_D} = \sum_{i=1}^N (x_{ia} + x_{ib}) B_j \left[(T_a + C_j)^{-2} + (T_b + C_j)^{-2} \right] \Delta T \quad (4.86-d)$$

donde Δx , ΔP y ΔT representan la precisión en la determinación experimental de la composición, de la presión y de la temperatura, respectivamente. Además, B_j y C_j son los coeficientes de la ecuación de Antoine para el cálculo de la presión de vapor del componente j , expresión introducida ya anteriormente en la ecuación (4.18) y cuyos valores se muestran en el Apéndice 10.2.

5. Procedimiento Experimental

El equilibrio termodinámico representa el grado máximo de separación que se puede alcanzar mediante las operaciones unitarias basadas en la transferencia de materia entre fases, entre las que destacan la destilación, la extracción o la absorción. Por lo tanto, no es de extrañar que el objetivo principal cuando se llevan a cabo estas operaciones sea alcanzar la condición de equilibrio, pues es dicha situación la que permite el intercambio máximo de materia entre las fases. En este sentido, resulta imprescindible el conocimiento profundo de los datos del equilibrio entre fases a la hora de abarcar el diseño de este tipo de operaciones de separación, pues son éstos quienes delimitan las condiciones de operación.

A pesar de que existen modelos termodinámicos teóricos que son capaces de estimar los datos de equilibrio, a día de hoy sigue siendo imposible obtener teóricamente con la exactitud requerida los datos ELV o ELLV, especialmente en aquellos casos donde aparecen mezclas formadas por compuestos sintetizados desde hace poco tiempo, como por ejemplo los líquidos iónicos. Además, incluso los modelos más teóricos basan sus predicciones en parámetros obtenidos a partir de datos experimentales. Por lo tanto, la determinación experimental del equilibrio resulta prácticamente inevitable si se quiere diseñar procesos de destilación con absoluta seguridad.

Aparentemente, la determinación experimental de los datos de equilibrio entre fases es relativamente sencilla, pues *solamente* consiste en la obtención de la presión, temperatura y composición de las fases. Sin embargo, en la práctica es mucho más compleja, pues requiere tener en cuenta ciertos factores; como por ejemplo el grado de precisión del equipo en el que se lleva a cabo la determinación experimental o la seguridad de haber alcanzado realmente la condición de equilibrio. Además, es imprescindible no alterar el equilibrio cuando se están tomando las muestras para analizar la composición de las fases.

5.1 Productos utilizados

Todos los productos utilizados en el presente trabajo poseen el grado de pureza requerido para llevar a cabo correctamente los experimentos. Sin embargo, y con el fin de asegurar su pureza, se determinó experimentalmente la composición de cada uno de ellos antes de realizar cualquiera de los experimentos. La técnica de análisis empleado fue cromatografía de gases.

Dado que los resultados fueron satisfactorios, no se realizó ningún tratamiento de purificación. El líquido iónico, en cambio, requirió un tratamiento que permitiese asegurar su estabilidad térmica y su pureza. Así, el [BMIM][NTf₂] se introdujo en el calderín de una columna de destilación Fischer SPALTROHT HMS-500, con un relleno equivalente a más de 90 etapas teóricas, y se destiló a vacío durante varias horas. La operación estuvo controlada en todo momento por un sistema de control Fischer D301-C. Debido al valor tan pequeño de la presión de vapor que posee el [BMIM][NTf₂], solamente se obtuvieron como destilado todas aquellas impurezas contenidas en el líquido iónico. Las posibles trazas de humedad presentes en los compuestos orgánicos se eliminaron utilizando tamices moleculares *Union Carbide* con pellets de 1.6 mm de longitud y 3 o 4 Å de diámetro, en función del compuesto a deshidratar. Además, el contenido en agua se determinó mediante un valorador volumétrico automático Karl Fischer, modelo Metrohm 701 KF, asegurándose de esta forma que la cantidad de agua en estos compuestos fuese insignificante.

Junto al análisis de la composición de los compuestos puros también se determinaron una serie de propiedades básicas imprescindibles a la hora de realizar cálculos posteriores. En este sentido, la Tabla 5.1 muestra la comparación entre los valores publicados previamente y los obtenidos experimentalmente de todos los compuestos utilizados en el presente trabajo de la densidad, ρ , a una temperatura de 298.15 K y la temperatura de ebullición, T_b , ambas a una presión de 101.3 kPa. Debido a la presión de vapor tan baja que posee el [BMIM][NTf₂], ha sido imposible determinar su T_b . Además, en la misma tabla se adjunta información acerca de la procedencia de cada producto.

Para la obtención de los valores experimentales de las densidades se utilizó un densímetro de tubo vibrante modelo Anton Paar DSA 5000M, que cuenta con un controlador de temperatura cuya precisión es de ± 0.001 K (Figura 5.1). Este equipo corrige automáticamente la influencia de la viscosidad sobre la densidad, además de detectar posibles burbujas de aire en la célula de medición. Todas las mediciones se realizaron a una temperatura constante de 298.15 K y presión atmosférica. Finalmente, las temperaturas de ebullición a 101.3 kPa se obtuvieron con el equipo utilizado en la determinación experimental de los datos ELV. Dada la importancia de este dispositivo en el presente trabajo, una descripción exhaustiva del mismo se ha realizado en el apartado 5.2 del presente capítulo.

Tabla 5.1 Densidad, ρ , y temperatura de ebullición, T_b , de los compuestos puros ($P = 101$ kPa)

Producto	Procedencia, pureza (fracción másica)	T_b (K)		ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), 298.15 K	
		Exptl.	Bibl. ^a	Exptl.	Bibl.
Etanol	Aldrich, > 0.999	351.36	351.44	785.18	758.01 ^b
1-propanol	Aldrich, > 0.990	369.97	370.35	799.62	799.51 ^b
Agua	Merck, > 0.995	373.15	373.15	997.0	997.04 ^b
Glicerol	Across, > 0.996	563.05	563.15	1258.52	1257.91 ^b
Etilenglicol	Merck, > 0.995	470.27	470.45	1109.90	1109.95 ^b
2-metoxietanol	Aldrich, > 0.998	397.58	397.50	960.12	960.20 ^b
Éter isopropílico	Fluka, > 0.990	341.49	341.45	718.32	718.20 ^b
Acetato de propilo	Aldrich, > 0.990	374.51	374.57	882.55	882.30 ^b
Isobutanol	Aldrich, > 0.990	381.09	380.81	797.83	797.80 ^b
[BMIM][NTf ₂]	IoLiTec, > 0.990	-	-	1434.23	1437.04 ^c

^aDaubert y Danner, 1989^bTRC Thermodynamic Tables, 2004^cGomes de Azevedo y col., 2005**Figura 5.1** Densímetro Anton Paar DSA 5000M

5.2 Descripción de los principales equipos

Los primeros datos de equilibrio publicados en la bibliografía se remontan a finales del siglo XIX. Por lo tanto, no es de extrañar que durante todos estos años se hayan desarrollado una variedad considerable de equipos y técnicas para el estudio de los diferentes tipos de equilibrio entre fases. En lo que respecta a la determinación de datos ELV, es posible encontrar una cantidad considerable de métodos y equipos de medida en la bibliografía (Hála y col. 1967, Williamson 1975, Abbott 1978, Marsch 1978, Malanowski 1982, Olson 1989, Baba-Ahmed y col. 1999, Valtz y col. 2002, Freitag y col. 2015). De entre todos ellos, el dispositivo elegido en el presente trabajo ha sido una celda de circulación dinámica con recirculación de ambas fases que trabaja en estado estacionario de ebullición, y cuyo uso está muy extendido entre los distintos grupos de investigación dedicados al estudio del equilibrio entre fases.

Debido a la presencia de dos fases líquidas en la determinación experimental de datos ELLV, los equipos de determinación ELV resultan inadecuados, siendo imprescindible realizar ciertas modificaciones que permitan homogeneizar las dos fases líquidas, consiguiendo que a efectos prácticos ambas fases se combinen. Con este fin, algunos autores como Iwakabe y col. (2001) introdujeron un agitador en el calderín para aumentar el nivel de mezcla de ambas fases líquidas. No obstante, esta técnica mostró ciertas limitaciones en aquellos sistemas cuyo grado de heterogeneidad era bastante elevado, como por ejemplo mezclas formadas por éteres y el agua. Una de las soluciones planteadas a este problema fue sustituir el agitador del calderín por una sonda de ultrasonidos, de forma que ambas fases líquidas se dispersen, resultando en su completa homogeneización. Esta técnica, introducida y patentada por el grupo de trabajo de Gomis y col. (2000), ha demostrado ser de gran éxito, siendo adoptada por la mayor parte de grupos de investigación dedicados a la obtención de datos ELLV.

5.2.1 Equipo para obtención de datos experimentales ELV

El dispositivo utilizado para obtener los datos experimentales de equilibrio es un destilador de fases modelo LABODEST 602/D (Figura 5.2), fabricado por Fischer. Se trata de un equipo comercial de tipo “dinámico” equipado con un dispositivo Cottrell que posibilita el contacto requerido entre ambas fases para alcanzar la condición de equilibrio.

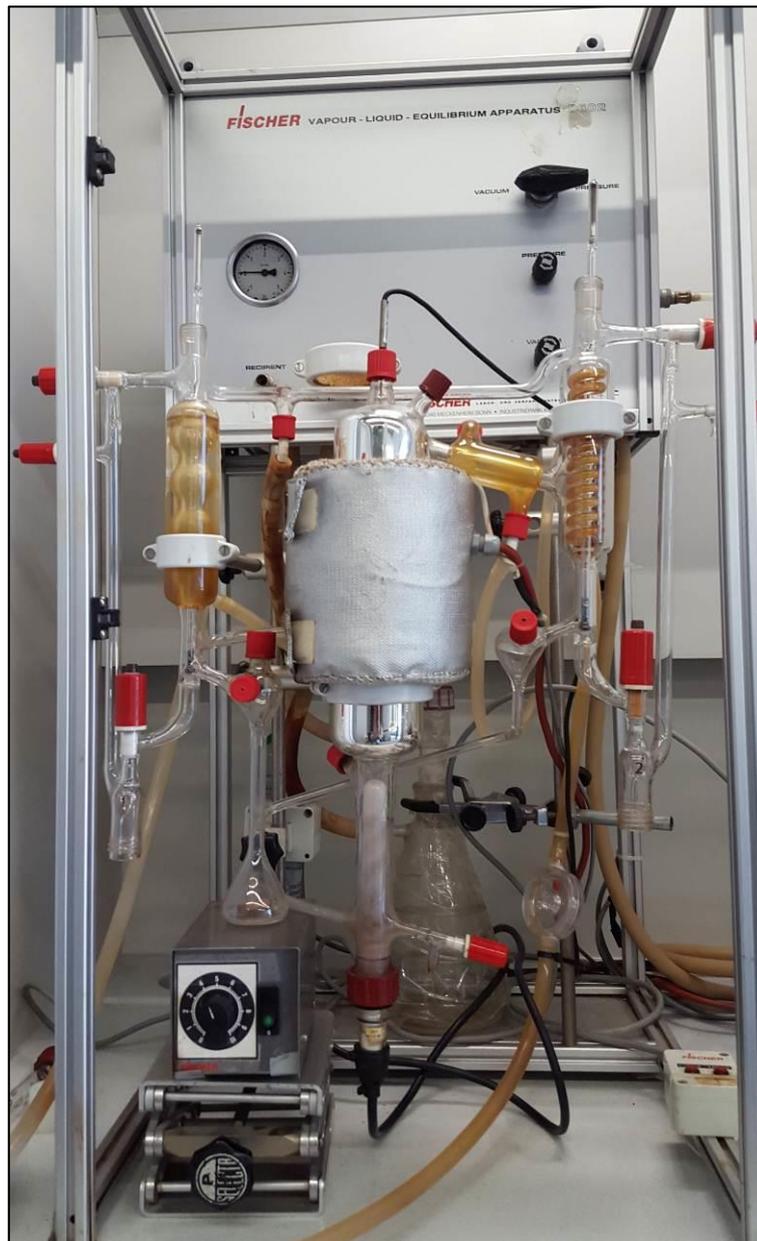
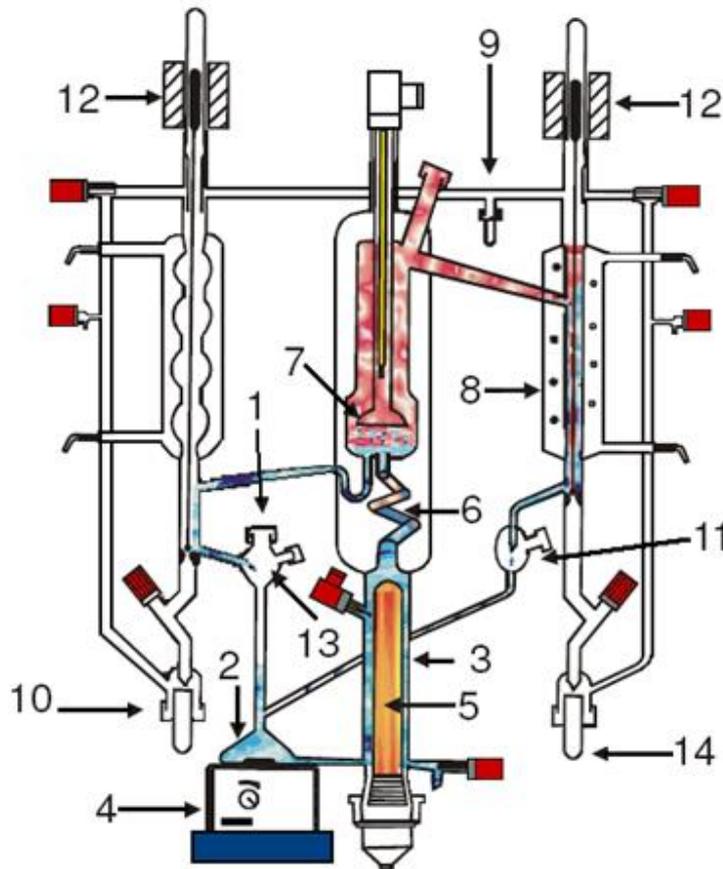


Figura 5.2 Equipo Labodest 602/D

El intervalo de valores de la presión de trabajo del equipo va desde 0.25 hasta 400 kPa, utilizando para tal fin un sensor digitales de presión, cuya precisión es de ± 0.1 mbar. Previamente, el manómetro se calibró midiendo distintos valores de la presión de vapor de una muestra de agua con una pureza por encima del 0.99 en fracción molar. La temperatura de equilibrio se mide mediante un termómetro digital *Hart Scientific* modelo 1502 A calibrado en el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial. La precisión de este termómetro es de ± 0.01 K.

La Figura 5.3 muestra un esquema generalizado del equipo señalizando cada uno de las componentes del mismo junto a los nombres de dichos componentes.



1. Alimentación	2. Matraz mezclador	3. Calderín	4. Agitador magnético
5. Resistencia eléctrica	6. Bomba Cottrell	7. Pantalla deflectora	8. Condensador
9. Conexión de presión	10. Colector de líquido	11. Vapor condensado	12. Válvulas magnéticas
13. Corriente de líquido	14. Colector de vapor condensador		

Figura 5.3 Esquema equipo LABODEST utiliza en la determinación de datos ELV

La mezcla objeto de estudio se introduce en estado líquido por la entrada de alimentación (1) hasta llenar por completo el matraz mezclador (2) y el calderín (3). Un agitador magnético (4) se encarga de homogeneizar la mezcla que se encuentra en el matraz mezclador. La mezcla se calienta en el calderín debido a la acción de una resistencia eléctrica de inmersión con cubierta de cuarzo (5). Es en el calderín donde van formándose las primeras muestras de vapor, el cual arrastra parte del líquido del calderín hacia la bomba Cottrell (6). Esta parte del equipo puede considerarse como una de las más importantes, pues en su interior es donde se produce el contacto entre la fase líquida y la fase vapor necesario para alcanzar el equilibrio.

Una vez ambas fases alcanzan el equilibrio en el interior de la bomba Cottrell, se separan en una cámara que contiene una pantalla deflectora (7). De esta forma, se consigue evitar que parte de las gotas de líquido sean arrastradas por la fase vapor. Cuando ambas fases ya se han separado, la fase vapor condensa al pasar por el condensador (8) y se recircula hacia el matraz mezclador. De forma similar, la fase líquida también se recircula hacia este matraz. Es aquí donde ambas fases se homogenizan mediante el agitador magnético. La mezcla resultante fluye hacia el calderín y el ciclo vuelve a empezar.

La presión del sistema y la potencia del calentador eléctrico son reguladas por el sistema de control Fischer M10. El sistema de control de la presión funciona mediante un sensor conectado a la terminación roscada de vidrio (9). Cuando este sensor (cuya precisión es de ± 0.1 mbar) detecta un aumento sobre el valor prefijado de la presión, abre unas electroválvulas conectadas a la bomba de vacío que permiten disminuir la presión. La temperatura del interior de la bomba Cottrell se mide utilizando una termorresistencia Pt-100 conectada a un panel digital.

Las muestras se pueden recoger en cualquiera de dos colectores (10, 14) de los que dispone el equipo mediante la acción de una válvula electromagnética (12). Si se desea, este equipo también permite la opción de tomar directamente las muestras usando una jeringa y pinchando a través de las entradas (13) y (11) de cada corriente, las cuales corresponden a la fase líquida y fase vapor condensada, respectivamente. De esta forma, es posible tomar muestras pequeñas sin alterar el equilibrio, lo que permite realizar varios análisis de la composición de las fases por cada punto experimental. Por este motivo, en el presente trabajo la toma de muestras se realiza para todos los sistemas a través de las entradas señalizadas en la Figura 5.3 por los números (13) y (11).

Únicamente existe una excepción a la toma de muestras descrita en el párrafo anterior, y es en el sistema formado por etanol y [BMIM][NTf₂], donde la toma de muestras de la fase líquida se realiza utilizando la válvula electromagnética correspondiente. Los motivos para este cambio en la manera de operar se deben a las particularidades del líquido iónico. En apartados siguientes se profundizará sobre la técnica experimental utilizada para la obtención de datos experimentales en sistemas con [BMIM][NTf₂].

5.2.2 Equipo para obtención de datos experimentales ELLV

En la introducción de este apartado ya se ha comentado que el agitador magnético incorporado de serie con el equipo es incapaz de homogeneizar correctamente mezclas cuando algunos de sus compuestos son parcialmente inmiscibles, como es el caso de agua con el éter isopropílico o el isobutanol, entre otros. En el mejor de los casos, el agitador magnético consigue homogeneizar la mezcla dentro del matraz mezclador. Sin embargo, esta emulsión desaparece cuando la mezcla entra en el calderín, provocando casos de destilaciones súbitas. Por lo tanto, la obtención de datos ELLV implicó la modificación del equipo de obtención de datos ELV.

La Figura 5.4 muestra las distintas modificaciones que se introdujeron en el Labodest original. La más importante de todas ellas consistió en introducir un homogeneizador ultrasónico acoplándolo perfectamente al calderín. Se trata de un dispositivo Labsonic P, de 400 W de potencia, el cual combina la fuente de alimentación, el generador, el controlador y el transductor en una misma unidad, con todo el ahorro de espacio que esto conlleva.

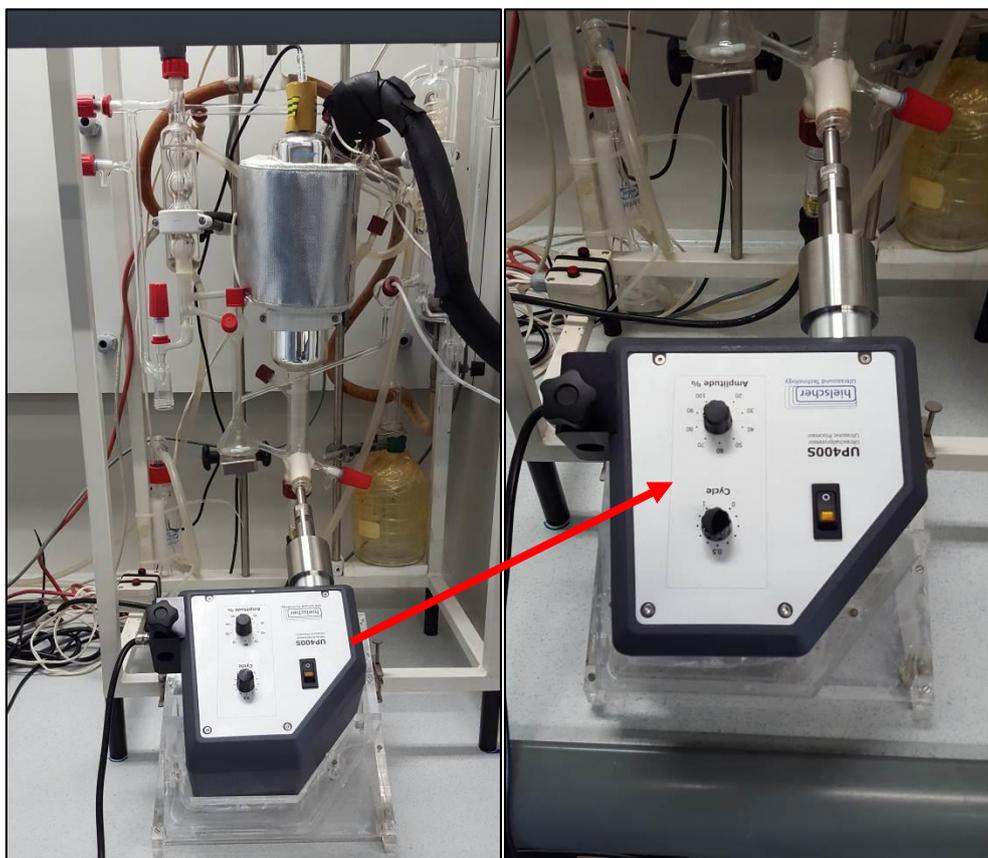


Figura 5.4 Equipo Labodest modificado para la obtención de datos ELLV

La amplitud y los ciclos de los ultrasonidos se regulan fácilmente mediante dos controladores acoplados al aparato. La sonda, de 12 mm de diámetro, está acoplada al equipo de equilibrio mediante una unión roscada y una junta de teflón. El resto de modificaciones están encaminadas a la toma de muestra por lo que se abordarán en su correspondiente sección.

5.2.3 Equipo para la obtención de los puntos azeotrópicos

Uno de los objetivos del presente trabajo es plantear procesos de destilación azeotrópica que permitan separar con el grado de pureza deseado las mezclas formadas por el alcohol (etanol o 1-propanol) y agua. Por lo tanto, resulta imprescindible disponer de los datos relativos a los azeótropos del sistema, indistintamente de si son de temperatura de ebullición mínima o máxima.

Aunque en la bibliografía existen abundantes trabajos con datos azeotrópicos, en este trabajo se consideró que en los casos de azeótropos ternarios la mejor opción era la obtención experimental de dichos datos. Para saber si un sistema presentaba un azeótropo ternario en aquellos sistemas sin referencias bibliográficas se hizo uso de los datos ELV o ELLV, que son los que establecen la relación entre las composiciones de ambas fases. Así, cuando experimentalmente se obtenían valores muy semejantes para las composiciones de la fase líquida y la fase vapor en el sistema ternario, se contemplaba la posibilidad de realizar la determinación experimental del azeótropo.

De acuerdo con lo explicado en el sub-apartado 4.2.3, el azeótropo con la menor temperatura de ebullición es el nodo inestable del sistema. Esto es, es el origen de todas las curvas residuales y representa la temperatura mínima de equilibrio que alcanzará el sistema. Esto se traduce en que, durante un proceso de destilación con una razón de reflujo elevada, la composición del azeótropo se corresponde con la composición de la corriente que sale por cabeza de columna. Por lo tanto, la mejor forma de determinar los puntos azeotrópicos es destilando mezclas que se encuentren cerca de la composición azeotrópica utilizando razones de reflujo elevadas. Después, y siempre y cuando la temperatura de cabeza de columna no cambie con el tiempo, se van recogiendo pequeñas muestras de condensado.

La Figura 5.5 muestra el dispositivo utilizado en la obtención de puntos azeotrópicos. Se trata de un equipo de destilación Labodest HMS 500 C, manufacturado por Fischer y que cuenta con una columna de destilación SPALTROHR, de 1.10 m de largo y 0.60 m de diámetro, y cuyo relleno equivale a 90 etapas teóricas. La columna está provista de una camisa de vacío para aislarla térmicamente, minimizando de esta forma las pérdidas de calor.

En la parte superior de la columna está el sistema de condensación de vapor compuesto por tubos helicoidales, por dentro de los cuales circula el reflujo condensado. De esta forma, se consiguen separaciones con un rendimiento excelente incluso para casos donde la muestra a separar sea pequeña.

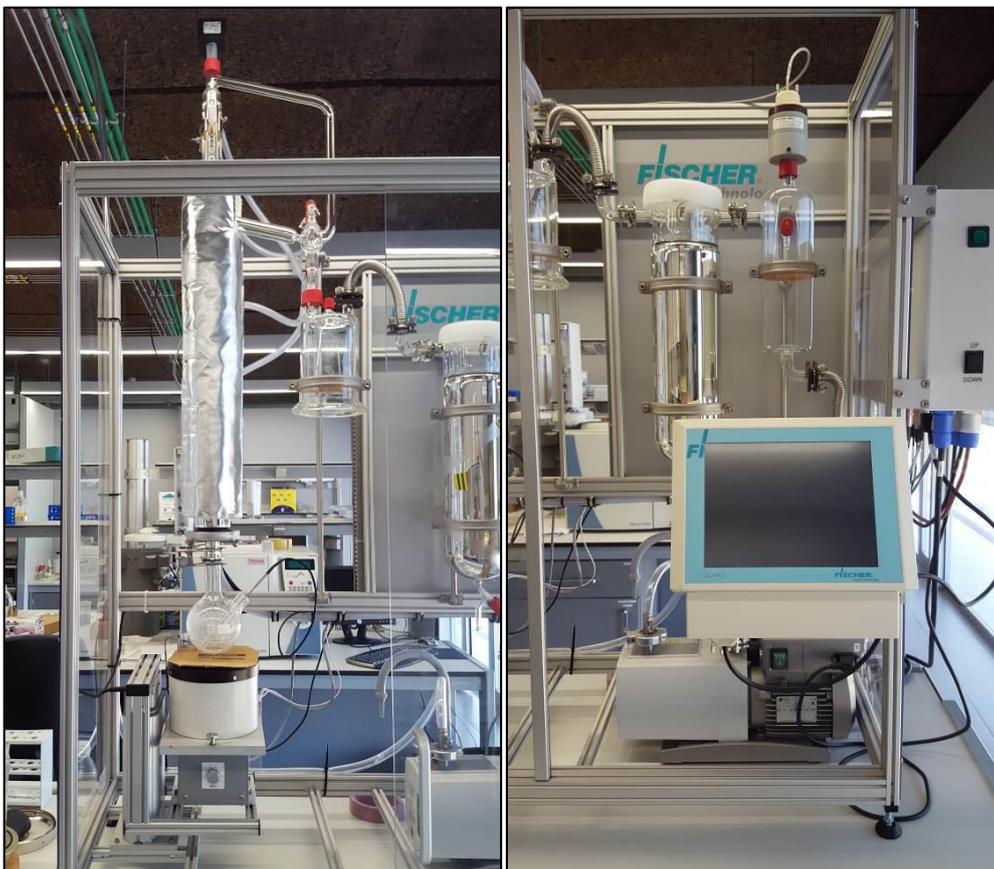


Figura 5.5 Equipo de destilación Labodest HMS 500 C

Gran parte del calderín de la columna se encuentra inmerso en un baño de silicona al que se le aplica una potencia de calefacción regulable de hasta 500 W, un valor suficiente para destilar mezclas con temperaturas de ebullición elevadas. El grado de inmersión del calderín en el baño de silicona se puede modificar. Además, el baño calefactor posee su propio agitador magnético también regulable.

Una de las principales características de la columna es su capacidad para trabajar a presiones muy cercanas al vacío absoluto; esto es, valores un poco por encima de 0.1 mbar. Sin embargo, en el presente trabajo la determinación de puntos azeotrópicos se ha realizado en todos los casos a presión atmosférica por lo que el uso de la bomba de vacío no ha sido necesario. Todo el control de la columna se realiza a través de un panel táctil conectado a una unidad de control i-Fischer [DC/MIC]². El software que incorpora esta unidad es de fácil e intuitivo manejo. Así, es posible operar bajo condiciones de reflujo total, destilado total o especificando una razón de reflujo. La unidad de control también se utiliza para especificar la potencia de calefacción (o también la temperatura del calderín) y la presión de trabajo.

5.3 Técnica experimental para la toma y análisis de muestras

La técnica empleada para la obtención de datos experimentales varía en función de si la mezcla es homogénea o heterogénea. La razón reside en que la toma directa de muestras solamente se puede realizar en aquellos casos en los que el sistema sea homogéneo. Además, y tal y como se ha comentado anteriormente, otro de los factores que afecta al procedimiento experimental es la presencia de [BMIM][NTf₂] en la mezcla. Por lo tanto, en este apartado se ha incluido otro subapartado relacionado con la toma y análisis de muestras que contienen líquidos iónicos.

5.3.1 Obtención de datos ELV

Independientemente del sistema, la primera mezcla que se introduce en el equipo posee una composición rica en uno de los compuestos. Después, se van añadiendo los otros compuestos con cada nuevo punto experimental, de forma que al finalizar el estudio de un sistema se haya cubierto todo el intervalo de composiciones miscibles. El objeto de este procedimiento es minimizar el consumo de productos.

Una vez la muestra ha sido introducida en el sistema, se pone en marcha el agitador magnético y se ajusta su velocidad de giro hasta que el sistema sea completamente homogéneo, aunque siempre evitando la formación de vórtices que puedan alterar el equilibrio. El volumen de muestra introducido en el equipo es aproximadamente 100 ml, cantidad suficiente para llenar el matraz mezclador y el calderín del equipo.

Además, el volumen introducido es lo suficientemente grande como para permitir una recirculación continua del líquido desde el calderín al matraz mezclador a través de la bomba Cottrell. El siguiente paso es encender el circuito del agua de refrigeración para que pueda fluir a través del condensador. Después, se fija la presión de trabajo (1013 mbar en este caso) y se enciende la calefacción mediante la unidad de control.

El valor de potencia de calefacción seleccionado depende de la naturaleza de la mezcla a hervir, y se regula en función del caudal de vapor condensado que se recircula al mezclador. Solamente se requieren potencias de calefacción elevadas en aquellos sistemas con algún componente con una temperatura de ebullición alta, como en los casos del etilenglicol o el glicerol. Un valor idóneo es aquel que permita un flujo de vapor condensado de unas 30 gotas por minuto (una gota cada dos segundos).

No existe un valor fijado para el tiempo que transcurre desde que se enciende la resistencia hasta que el sistema alcanza el equilibrio. En este sentido, el tiempo varía principalmente en función del número de componentes que formen la mezcla inicial, así como de la naturaleza de los mismos. Normalmente, se necesita más tiempo para alcanzar el equilibrio en aquellos sistemas cuyos componentes tienen valores de la temperatura de ebullición muy distintos entre sí, como por ejemplo en el caso del etanol, agua y glicerol. La toma de muestras, que se realiza en estos casos de forma directa utilizando una jeringuilla, comienza cuando los valores de presión y temperatura permanecen constantes en el tiempo, con variaciones menores al 0.1% en ambos casos.

A la toma de muestra le sigue de inmediato el análisis de su composición en el cromatógrafo de gases. Se considera que el equilibrio se ha alcanzado cuando las composiciones de dos muestras consecutivas de la fase líquida o de la fase vapor poseen valores muy semejantes entre sí (diferencias por debajo del 0.001 en fracción molar). El cromatógrafo de gases utilizado para determinar las composiciones de ambas fases varía dependiendo del tipo de sistema estudiado. Así, para los sistemas etanol + agua + glicerol o + 2-metoxietanol se utilizó un cromatógrafo Varian CP-3800 con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna empacada modelo Haysep Q con 1.8 m de longitud y 1/8" de diámetro interno, el cual se muestra en la Figura 5.6.



Figura 5.6 Cromatógrafo Varian CP 3800

El cromatógrafo utilizado en el análisis de la composición en el resto de sistemas (incluido aquellos sistemas con compuestos parcialmente miscibles) fue otro cromatógrafo manufacturado por la compañía CE Instruments GC 8000 Top con un detector de conductividad térmica (TCD). La columna empleada en este caso fue una columna empacada (Porapak Q 80/100) de 3 m de longitud y 1/8'' de diámetro interno. El análisis de la respuesta obtenida se realiza mediante la aplicación informática Chrom-Card diseñada para Windows 98.



Figura 5.7 Cromatógrafo CE Instruments GC 8000 Top

Las condiciones de operación de cada cromatógrafo se establecieron dependiendo de los componentes que formaban el sistema, aunque por lo general se mantuvo el valor del caudal de gas portador, así como las temperaturas del inyector y detector para la gran mayoría de experimentos. En este sentido, la variable más modificada fue la temperatura del horno, así como la duración de los análisis. En el Apéndice 10.3 se recogen las condiciones de operación para cada sistema.

La relación entre las áreas cromatográficas y las composiciones de las muestras se obtienen, para ambos cromatógrafos, mediante una ecuación polinómica que relaciona las áreas obtenidas del cromatógrafo y la fracción másica de los distintos compuestos que forman la mezcla. Así, se prepararon distintos patrones de muestra de forma que se cubra todo el intervalo de composiciones de la zona homogénea del sistema. A continuación, se obtienen las áreas cromatográficas de dichos patrones y se calculan los parámetros del polinomio de la ecuación que relaciona las composiciones másicas con las áreas.

Las muestras patrón del calibrado gravimétrico se prepararon en una balanza METTLER TOLEDO AE200 de precisión ± 0.00001 g. La diferencia entre los valores experimentales y los calculados con el polinomio no superó, en ninguno de los casos, 0.001 en términos de fracción másica, un valor que se consideró aceptable.



Figura 5.8 Balanza Mettler Toledo AE200

5.3.2 Obtención de datos ELLV

La obtención de datos ELLV se ciñe solamente a la región heterogénea del sistema. Por lo tanto, el primer paso es determinar la curva binodal. Como prácticamente todos los sistemas estudiados en este trabajo carecen de datos ELLV publicados, se utilizan modelos termodinámicos que permitan estimar esta curva. Además, también es posible tomar como referencia los datos de equilibrio líquido-líquido siempre y cuando estén disponibles en la bibliografía, aunque teniendo en cuenta que estos datos se obtienen a una temperatura determinada, por lo que los límites de la curva binodal variarán. Esta estimación preliminar sirve principalmente para determinar los límites de la región heterogénea.

Con el fin de asegurar una cantidad suficiente de muestra en ambas fases líquidas, la mezcla inicial que se introduce en el equipo tendrá aproximadamente la misma proporción de cada fase, y estará formada principalmente por agua y disolvente, más una pequeña cantidad del alcohol a separar (etanol o 1-propanol). Una vez introducida la mezcla inicial en el equipo se repiten los pasos del procedimiento descrito anteriormente; es decir, se conecta la resistencia eléctrica de calefacción, el agitador magnético y el agua de refrigeración. Esta vez, además, se enciende el homogeneizador ultrasónico, regulándolo de tal forma que la dispersión de ambas fases líquidas sea total.

Uno de los factores a considerar en este tipo de sistemas es la aparición de dos fases líquidas cuando condensa la fase vapor y su composición se encuentra dentro de la zona heterogénea. Este hecho hace que resulte imposible tomar directamente la muestra correspondiente de la fase vapor de forma análoga a como se hacía en la determinación de datos ELV. Con el fin de solventar este problema, se ha optado por una configuración que permite inyectar directamente el vapor que se forma en el cromatógrafo (sin condensar), utilizando para tal fin una válvula de diez vías Vici Valco Instruments. El cromatógrafo es el CE Instruments 8000 Top, referenciado ya en el subapartado anterior.

La Figura 5.9 muestra el esquema de funcionamiento de esta válvula. Así, se mantiene en posición de carga desde que se inicia cada experimento hasta que se alcanza el equilibrio. De esta forma, el vapor puede pasar continuamente a través del bucle y volver al equipo Labodest, mientras que el gas portador del cromatógrafo (helio) pasa de forma ininterrumpida a través de la columna empacada del cromatógrafo sin tener que entrar en el bucle.

Solamente cuando se decide tomar una muestra de la fase vapor se cambia la posición de la válvula, resultando en el arrastre por parte del helio del vapor contenido en el bucle 1. Tras esto, el helio y el vapor fluyen conjuntamente hacia la columna cromatográfica para su análisis. Al igual que en el caso anterior, la composición de la fase vapor se determina mediante ecuaciones que relacionan la respuesta cromatográfica con la composición. Los parámetros de estas ecuaciones también han sido calculados a partir de calibrados gravimétricos.

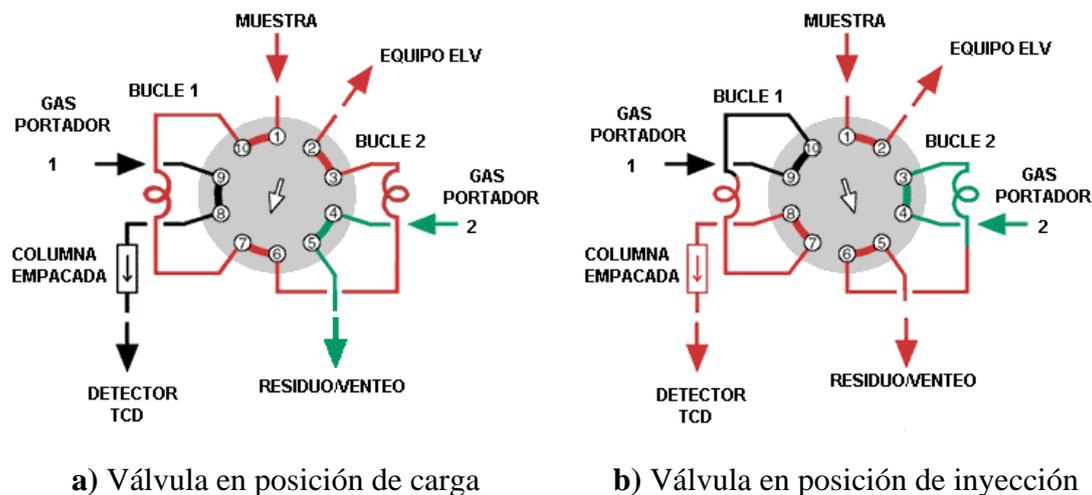


Figura 5.9 Esquema de funcionamiento de la válvula de 10 vías

La inyección directa del vapor requiere, además de la instalación de la válvula en el cromatógrafo, de una serie de modificaciones del equipo de equilibrio y de la construcción de un circuito por donde fluya el vapor, impulsado por una bomba peristáltica Watson Marlow Sci 323. Los cambios realizados, así como la bomba utilizada, se muestran en la Figura 5.10. En primer lugar, se instala una salida por encima del vaso Dewar que permita extraer una pequeña porción del vapor. Esta corriente de vapor fluye hacia el cromatógrafo, donde se analiza, para posteriormente retornar al equipo de equilibrio como vapor condensado. Durante todo el circuito se utilizan tubos de Tygon® para evitar el deterioro causado por los disolventes orgánicos.

Es muy importante que no condense ningún compuesto de la corriente vapor hasta que no salga del cromatógrafo. Por esta razón, las conducciones por donde pasa el vapor desde que sale del equipo hasta que abandona el cromatógrafo están recubiertas con una resistencia eléctrica cubierta de silicona y aislante. Además, estas conducciones cuentan con un sistema de medida y control de temperatura.

Con el fin de asegurar la no condensación de ningún componente de la mezcla vapor, el valor de temperatura de las conducciones que unen el equipo con el cromatógrafo siempre está unos 20 grados por encima de la temperatura de equilibrio.



a) Salida por el vaso Dewar



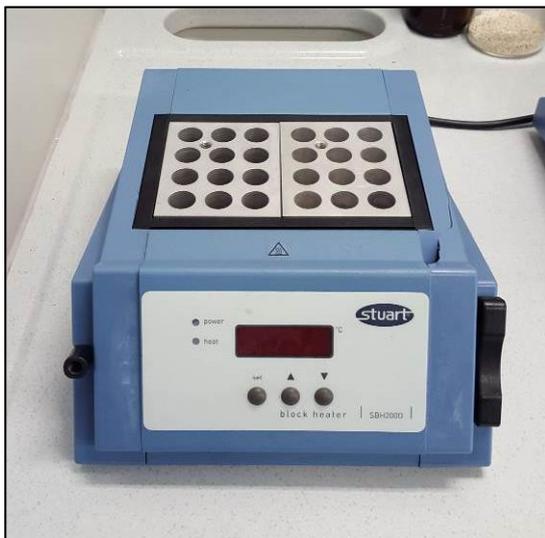
b) Bomba peristáltica para la corriente vapor

Figura 5.10 Modificaciones en el equipo Labodest original para la obtención de datos ELLV

Otra de las grandes diferencias respecto a la técnica experimental de obtención de datos ELV es que en este caso no se toman muestras de la fase líquida hasta que no se ha considerado con total seguridad que se ha alcanzado el equilibrio entre las distintas fases. La razón reside en que se necesita una cantidad de muestra relativamente elevada, y extraer tal cantidad del sistema siempre altera el equilibrio. En este sentido, se analiza varias veces la composición de la fase vapor con el cromatógrafo, y solamente cuando los resultados son considerados reproducibles (diferencias en la fracción molar menores a 0.001) se da por alcanzado el equilibrio. En ese momento, se toman los datos de temperatura y presión y se realiza la toma de muestras de la fase líquida.

La obtención de la muestra de la fase líquida se obtiene mediante el colector de líquido del equipo (ver Figura 5.3, ítem 10). Para ello, se abre la válvula magnética del equipo de destilación situada en la zona de recirculación de la fase líquida. Es muy importante que la conducción por donde la muestra abandona el equipo se encuentre perfectamente libre de cualquier rastro de líquidos, evitando así cualquier posible contaminación. Después de recoger la muestra de la fase líquida, se desconecta la resistencia, el agitador magnético y la sonda de ultrasonidos y se seca minuciosamente con aire la zona de recogida de muestras de la fase líquida con el fin de empezar un nuevo punto experimental.

La cantidad de líquido recogido en cada experimento debe ser lo suficientemente grande como para permitir una clara separación de las fases líquidas. Habitualmente, son suficientes unos 3 ml de muestra. Una vez recogida ésta en un tubo de ensayo, se introduce en un bloque de aluminio y se mantiene durante varias horas en un baño seco termostático (Stuart, SBH130DC) a una temperatura ligeramente inferior (varias décimas) a la temperatura de equilibrio, evitando así cualquier posible vaporización en la muestra. El bloque de aluminio utilizado para contener el tubo de ensayo está diseñado especialmente para conseguir una distribución uniforme del calor, evitando así que la muestra esté sometida a grandes gradientes de temperatura. Además, el bloque cuenta con una pequeña ranura para observar la muestra contenida en el tubo. La Figura 5.11 muestra el baño seco termostático y el bloque de aluminio utilizados.



a) Baño seco termostático Stuart



b) Bloque de aluminio para tubo de ensayo

Figura 5.11 Equipo para la determinación experimental de las fases líquidas en equilibrio

Transcurrido un tiempo prudencial, se considera que se ha alcanzado el equilibrio entre las dos fases líquidas cuando a través de la ranura del tubo se observa de forma nítida una correcta separación entre ambas fases. La extracción de cada fase se puede realizar sin quitar el bloque de aluminio del baño, asegurándose de esta manera que la temperatura (y por lo tanto el equilibrio) se perturba lo más mínimo.

Dado que el bloque tiene una abertura por arriba, la toma de muestras se realiza sin sacar el tubo de ensayo del bloque. Esto permite que la temperatura de la mezcla no baje bruscamente, evitando así el cambio de composición de la fase líquida. Extraídas las muestras correspondientes a cada fase, se añade una cantidad conocida de patrón interno para evitar que, cuando baje la temperatura, se formen nuevamente dos fases líquidas en cada muestra. El compuesto patrón utilizado varía para cada sistema, pero por lo general es etanol cuando la muestra contiene 1-propanol y al revés cuando la situación es la contraria. El análisis de la composición de la fase líquida se realiza mediante cromatografía de gases utilizando el equipo CE Instruments 8000 Top (Figura 5.7), siempre y cuando la mezcla a analizar esté formada por compuestos orgánicos y por agua.

5.3.3 Obtención y análisis de muestras con líquido iónico

En apartados anteriores se ha hecho referencia a que la composición de las muestras se determina mediante cromatografía de gases, independientemente de si la mezcla es homogénea o heterogénea. Existe una excepción, y es cuando uno de los componentes de la mezcla a analizar es el [BMIM][NTf₂]. La razón es que este compuesto tiene una presión de vapor tan baja que solamente es posible vaporizarlo a presiones cercanas al vacío y temperaturas muy elevadas, haciendo imposible utilizar la cromatografía de gases como en los sistemas anteriores.

Las mezclas con líquido iónico siempre serán aquellas correspondientes a la fase líquida. En este sentido, la forma de obtención de la muestra es análoga a la descrita en el apartado de datos ELLV. Esto es, abriendo la válvula magnética del equipo de destilación situada en la zona de recirculación de la fase líquida y colocando el vial en el colector de líquido del equipo. Es a partir de este punto donde empiezan las diferencias con respecto al procedimiento experimental descrito en el sub-apartado anterior. La primera de ellas es que si el sistema cuenta con tres componentes la muestra recogida se divide en dos.

Indistintamente del número de componentes del sistema, la determinación del porcentaje de líquido iónico que contiene una mezcla siempre se realiza por gravimetría. Así, se toma la muestra de la fase líquida a analizar, se pesa y se deja durante algo más de 24 horas en el baño seco termostático Stuart (mostrado en la Figura 5.11) a una temperatura constante de unos 120 °C, valor por encima del punto de ebullición de los compuestos mezclados con el líquido iónico (etanol y agua). Este procedimiento permite que el alcohol y el agua presentes en la mezcla se vaporicen, quedando únicamente el líquido iónico. No obstante, y con el fin de asegurar la completa evaporación de los compuestos volátiles, la muestra se vuelve a colocar en el baño seco después de la primera pesada. Transcurrido cierto tiempo se saca la muestra y se vuelve a pesar. Si la diferencia entre el valor del peso en la primera pesada y el de la segunda es despreciable (menor a 0.0001 g), el valor se considera definitivo y se considera que en la muestra ya queda únicamente líquido iónico. En caso contrario, la muestra se devuelve al baño seco y permanece durante cierto tiempo a una temperatura mayor que la utilizada la primera vez. Este procedimiento se repite hasta que no se hallen diferencias significativas entre dos pesadas consecutivas de una misma muestra.

Si el sistema a analizar es binario, la determinación de la composición de la fase líquida acaba aquí, obteniéndose por diferencia de pesadas la concentración de compuesto volátil. En cambio, si el sistema es ternario, la gravimetría impide conocer la relación entre los compuestos que se vaporizan, pues éstos se pierden durante el proceso. Así, se necesita un procedimiento que sea capaz de determinar la relación entre los compuestos volátiles de la mezcla. La dificultad de este paso reside en que no es posible utilizar directamente la cromatografía de gases.

Este problema ha sido resuelto de varias formas por los distintos grupos de investigación relacionados con el campo del equilibrio termodinámico de mezclas con líquidos iónicos. Así, Orchillés y col. (2007) utilizan una pre-columna a la entrada de la columna cromatográfica para que ésta retenga el líquido iónico antes de entrar al circuito cromatográfico. Otra técnica destacada es la cromatografía líquida de alta eficacia, HPLC, utilizando para tal fin columnas como la *Obelic R*. Por el contrario, otros grupos optan por determinar la composición de forma indirecta, midiendo para ello propiedades físicas como la densidad.

En este trabajo la solución adoptada ha sido la utilización de un dispositivo desarrollado por parte del grupo de investigación de propiedades termodinámicas del departamento de Ingeniería Química de la Universitat de València, cuya patente se encuentra ya registrada (De la Torre y col., 2015). Este aparato (Figura 5.12) permite la microdestilación de las muestras a analizar, separando completamente el líquido iónico del resto de componentes.



Figura 5.12 Equipo de microdestilación utilizado en la determinación experimental del ELLV

El aparato utiliza una serie de viales especialmente diseñados (Figura 5.13) que están formados por dos cavidades unidas por un puente de vidrio y una válvula que permite regular el paso. Tal y como se puede apreciar en la fotografía de la Figura 5.13, una de las cavidades se encuentra a menor altura que la otra. Es en esta cavidad donde se introduce la mezcla, y también donde se calienta hasta alcanzar ebullición. El vapor que se forma atraviesa el puente de vidrio (la válvula debe estar abierta) y alcanza el otro extremo del vial, donde condensa. Una vez se considera que toda la fase volátil se ha evaporado y ha condensado, se cierra la válvula para evitar el retorno de materia volátil a la cavidad inicial.

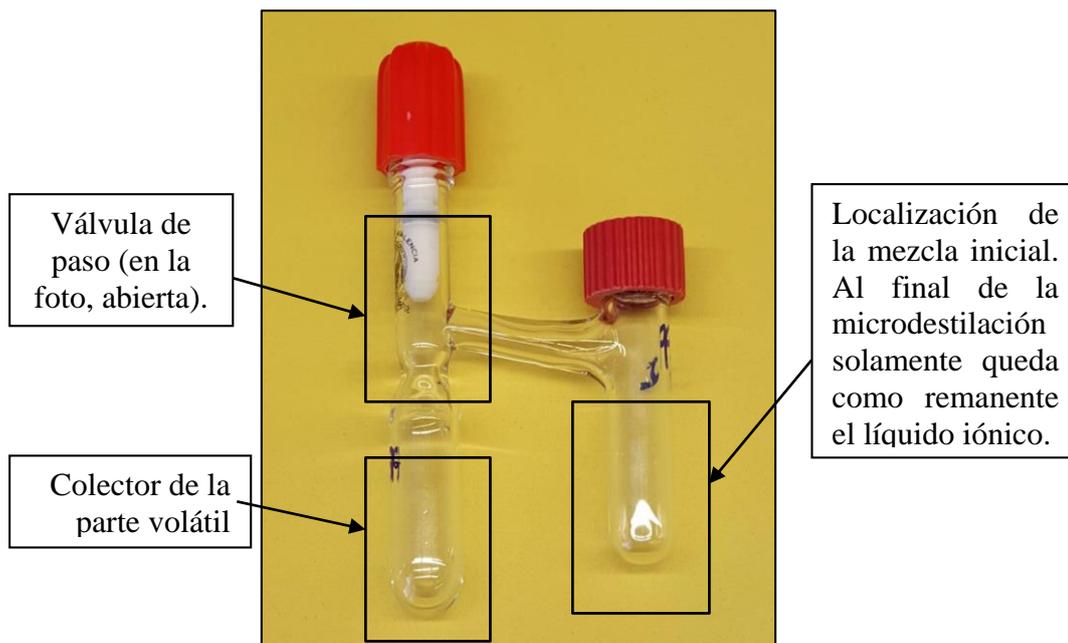


Figura 5.13 Vial utilizado en la microdestilación de mezclas con líquido iónico

El equipo de microdestilación se divide en dos zonas, las cuales se muestran en la Figura 5.14. La primera de ellas es donde se calienta la mezcla mediante una serie de resistencias eléctricas. El aparato dispone de un controlador con una pantalla digital que permite establecer y conocer en todo momento la temperatura de calentamiento. Además, por todo el equipo están situados una serie de termómetros digitales que informan de los posibles gradientes de temperatura. La otra zona es la de enfriamiento, donde condensan los vapores formados. Con este fin, los viales se ponen en contacto con agua fría. La forma de enfriar esta agua es sumergiendo en el baño un tubo en forma de U por cuyo interior circula un fluido refrigerante (una disolución de etilenglicol) que se encuentra a una temperatura de varios grados centígrados bajo cero.

Los viales se distribuyen por el equipo de forma que la parte que contiene la mezcla a separar, la cavidad inferior, quede en la zona de calentamiento, al tiempo que la otra parte quede en la zona de condensación. Las dimensiones del aparato permiten la microdestilación simultánea de hasta 12 viales. Cuando se considera que todos los componentes volátiles de la muestra inicial se han vaporizado y han condensado en la otra cavidad se cierra la válvula de cada vial que impide el paso de materia entre las cavidades. Entonces, se extrae una muestra de la cavidad superior, que es la que contiene los compuestos volátiles y se analiza con el cromatógrafo de gases, cuyas condiciones de operación son las mismas que las utilizadas para determinar la composición de la fase vapor.

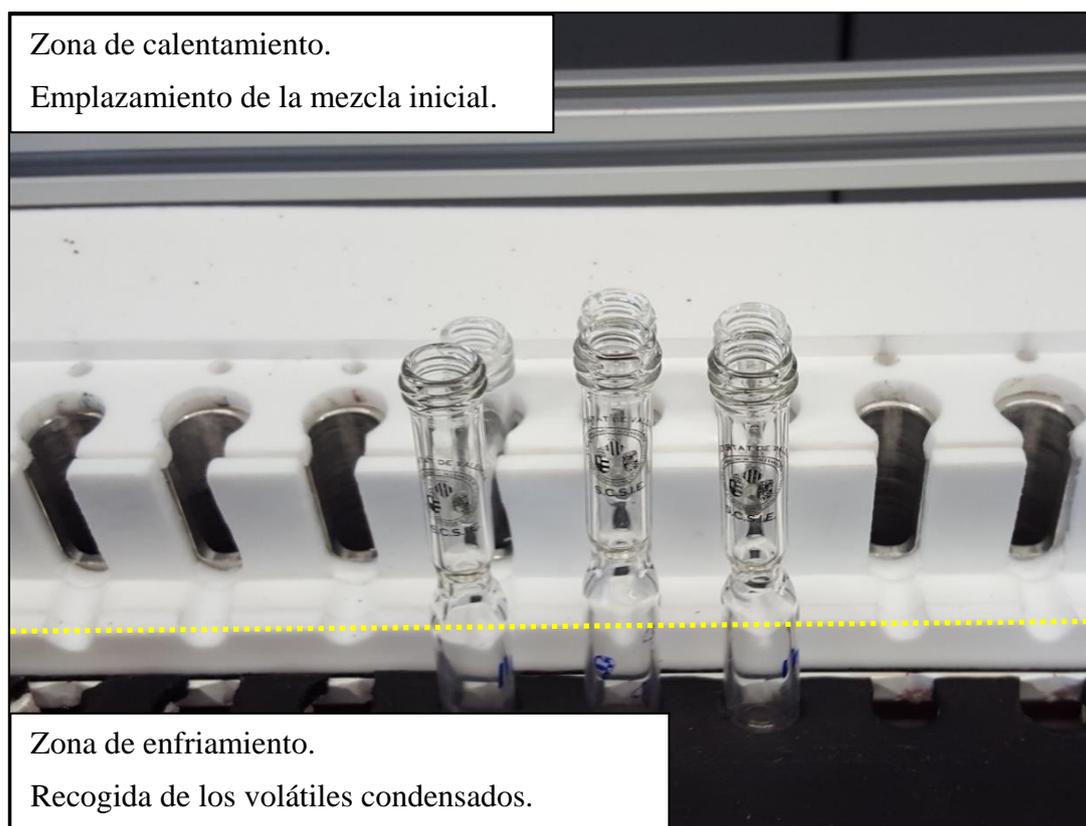


Figura 5.14 Disposición de los viales en el equipo de microdestilación.

Las condiciones de operación del dispositivo se determinan mediante patrones gravimétricos. De esta forma, es posible conocer el tiempo y la temperatura que permiten la vaporización total de los compuestos volátiles de la mezcla. Además, en muchos casos se añade un patrón interno que permita mejorar el arrastre del vapor. Con el fin de asegurar el éxito de la separación, es imprescindible pesar el vial vacío, el vial conteniendo la mezcla a separar y finalmente la cantidad de volátiles que han condensado, así como también la del líquido iónico que permanece en la cavidad inferior. De esta forma, es posible aplicar balances de materia que indiquen si se ha producido una pérdida de material durante el proceso.

Aunque en un principio la forma de operar de este dispositivo pueda generar dudas sobre si realmente se consigue la vaporización completa de todos los componentes volátiles de la mezcla inicial, lo cierto es que su validez ha sido contrastada mediante varias muestras preparadas. En este sentido, se han preparado varios patrones de líquido iónico con compuestos volátiles de los que se conoce su composición exacta. Después, se han introducido en los viales especiales y han sido llevados a microdestilación. Finalmente, al medir la composición de la fase condensada, se ha podido constatar que mediante este método el error de cálculo no supera el ± 0.001 en fracción molar.

A modo de resumen, a continuación se muestra de forma esquematizada en la Figura 5.15 los pasos seguidos en la determinación de la composición de la concentración molar de mezclas conteniendo líquido iónico.

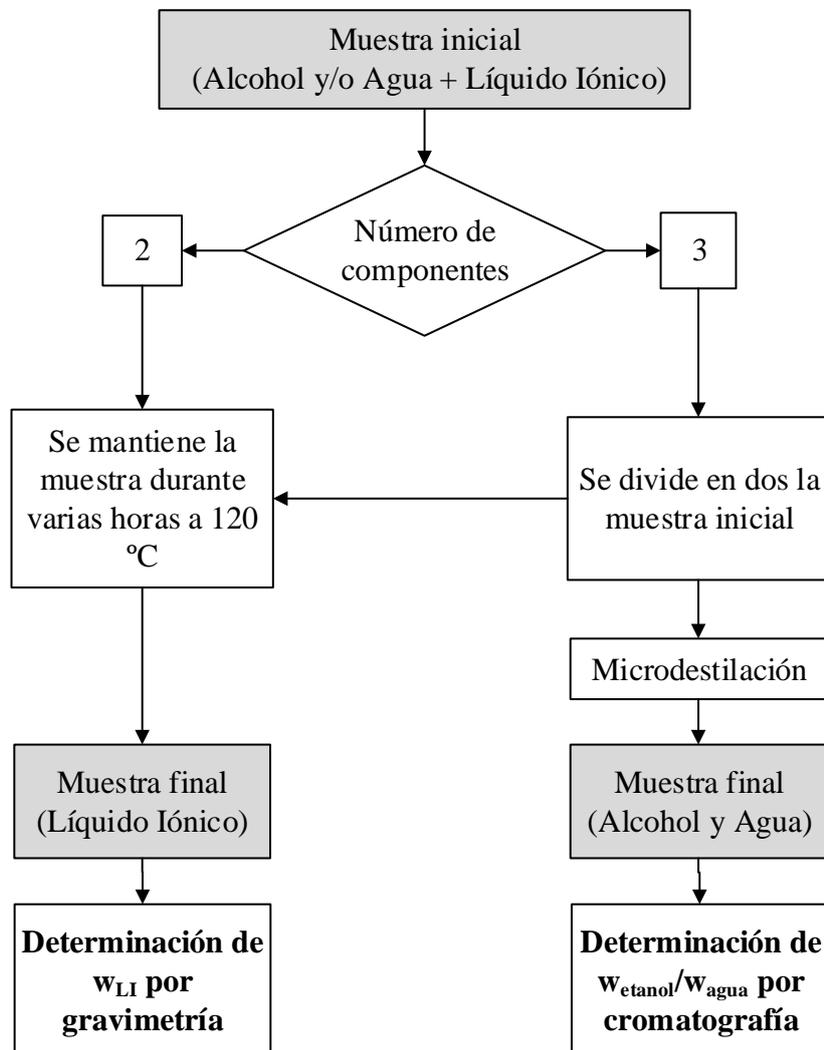


Figura 5.15 Esquema para el análisis (determinación de fracciones máscas de los diferentes componentes) de mezclas con líquido iónico.

De acuerdo al esquema anterior, cuando la mezcla con líquido iónico está formada por más de dos compuestos es necesario recoger una cantidad de muestra importante, pues por un lado debe realizarse una gravimetría que permita conocer la relación de líquido iónico en la muestra mientras que por otro debe llevarse a cabo la microdestilación que informe acerca de la composición de los compuestos volátiles. Por ello, durante la determinación experimental de datos ELLV en sistemas ternarios con líquidos iónicos la muestra de la fase líquida se recoge utilizando viales con una capacidad de más de 10 mL, aunque el volumen recogido es algo menor.

6. Resultados y Desarrollo

A partir de lo expuesto a lo largo del presente trabajo, es evidente que los datos del equilibrio entre fases resultan imprescindibles para determinar si un disolvente es capaz de llevar a cabo una separación determinada. Su importancia radica en que a partir de estos datos se pueden obtener los valores de los parámetros de los modelos de coeficientes de actividad, y así poder estimar el equilibrio en condiciones de operación distintas a las experimentales, además de realizar otros cálculos de gran importancia (mapa de curvas residuales, curvas de isovolatilidad, etc.). En este sentido, el presente capítulo abarca desde la publicación de los resultados experimentales obtenidos hasta la estimación del equilibrio, utilizando para esto último los valores obtenidos de los parámetros ajustables que conforman los distintos modelos de coeficientes de actividad.

6.1 Resultados experimentales

En este apartado se exponen los resultados experimentales obtenidos durante el presente trabajo de tesis doctoral. En este sentido, se han determinado los datos ternarios de equilibrio termodinámico de las mezclas formadas por los dos compuestos a separar más el disolvente propuesto. Además, también se han determinado los sistemas binarios constituyentes en aquellos sistemas completamente miscibles y cuyos datos ELV carecían de un estudio riguroso en la bibliografía.

La forma de presentar numéricamente los resultados es común para todos los sistemas. En primer lugar se muestra la tabla de datos isobáricos experimentales correspondiente al ELV o ELLV, obtenidos en todos los casos a una presión constante de 101.3 kPa. En cada tabla se especifica la composición molar de la fase líquida y la fase vapor, los coeficientes de actividad, así como la temperatura de equilibrio de cada punto experimental. En aquellos casos donde existan dos compuestos parcialmente miscibles se incluye la composición molar de las dos fases líquidas.

Los valores de los segundos coeficientes del virial, necesarios para calcular el cociente de coeficientes de fugacidad, se han estimado mediante el método de Hayden & O'Connell, desarrollado en 1975 por los autores de quien toma el nombre. El volumen molar se ha calculado aplicando la ecuación de Racket (1970), referenciada en el presente trabajo como la ecuación (4.20). Conocidas todas estas variables, y teniendo en cuenta los resultados experimentales, se han podido obtener los coeficientes de actividad aplicando la ecuación (4.27).

Todas las tablas están acompañadas por figuras donde se representan los resultados de forma gráfica. Así, los datos ELV de sistemas binarios se muestran junto a diagramas de equilibrio de temperatura ($T-x-y$) y de composiciones ($y-x$). Además, junto a los datos experimentales también se incluyen los datos estimados mediante el modelo de composición local (Wilson, NRTL o UNIQUAC) que menores desviaciones presentó en la correlación. En el apartado siguiente se profundizará más en todos aquellos aspectos relativos a la correlación y estimación de los datos experimentales. Por último, destacar que junto a los datos experimentales obtenidos en el presente trabajo también se incluyen, en el caso de que existan, datos publicados previamente en la bibliografía.

En el caso de sistemas ternarios, los datos experimentales se representan en el diagrama triangular de composiciones. En estos diagramas también se incluyen los azeótropos, tanto binarios y ternarios, que presenta cada sistema. En aquellos casos donde existan más de dos fases, el diagrama incluye las líneas de unión entre los puntos experimentales de las fases líquidas en equilibrio.

En el Apéndice 10.2 se presentan las propiedades de los compuestos puros necesarias para calcular las presiones de vapor y los coeficientes de fugacidad y actividad, así como las utilizadas durante la aplicación de los test de consistencia termodinámica.

6.1.1 Sistemas etanol + agua + disolvente

El azeótropo del sistema que forman etanol y agua es uno de los más estudiados en el campo del equilibrio termodinámico y casi siempre es puesto como ejemplo cuando se explica el concepto de azeótropo. Así pues, en el presente trabajo se ha tomado como referencia uno de los muchos valores publicados, concretamente el que aparece en el trabajo de Kurihara y col. (1993). En dicho trabajo, los autores determinaron experimentalmente las condiciones del azeótropo etanol-agua a presión atmosférica (101.3 kPa), estableciendo un valor de 0.893 para la fracción molar de etanol y 351.21 K para la temperatura. Estos valores son prácticamente los mismos que los publicados en otros trabajos. Así, Walas (1985) determinó la misma temperatura y una fracción molar de etanol de 0.881 mientras que Demirel (1993) obtuvieron una fracción molar de etanol de 0.904 y una temperatura de 351.3 K.

6.1.1.1 Etanol + Agua

Aunque se trate de un sistema ampliamente estudiado, se ha decidido obtener experimentalmente los datos ELV de la mezcla a separar, formada por etanol y agua. La principal razón es que dada la importancia para la estimación del ELV que tienen los parámetros del par binario etanol-agua, se ha considerado necesario obtener sus valores a partir de la correlación de datos experimentales propios. Además, este hecho proporciona una mayor consistencia al presente trabajo, pues de esta forma todos los valores de los parámetros han sido calculados a partir de resultados propios. La Tabla 6.1 muestra los datos ELV para el sistema binario etanol + agua.

Tabla 6.1 Datos experimentales ELV del sistema etanol (1) + agua (2) a 101.3 kPa

T (K)	x_1	y_1	γ_1	γ_2
373.15	0.000	0.000	-	1.000
364.23	0.038	0.289	4.798	1.021
360.24	0.079	0.406	3.728	1.035
357.98	0.122	0.472	3.043	1.053
356.72	0.162	0.499	2.536	1.099
355.86	0.204	0.523	2.178	1.139
355.32	0.241	0.544	1.956	1.167
354.53	0.305	0.568	1.661	1.246
354.29	0.323	0.576	1.605	1.267
354.00	0.362	0.588	1.478	1.322
353.60	0.403	0.603	1.382	1.383
353.22	0.437	0.619	1.327	1.429
353.16	0.458	0.620	1.271	1.484
352.90	0.491	0.641	1.237	1.509
352.52	0.551	0.677	1.181	1.563
352.21	0.602	0.694	1.121	1.691
351.97	0.652	0.727	1.094	1.743
351.72	0.708	0.758	1.061	1.860
351.43	0.761	0.796	1.047	1.939
351.21	0.859	0.861	1.012	2.261
351.20	0.908	0.895	0.996	2.620
351.25	0.952	0.941	0.996	2.817
351.36	1.000	1.000	1.000	-

Los datos experimentales ELV de este sistema se encuentran representados de forma gráfica en las Figura 6.1. Junto a estos datos también se muestran los datos calculados con el modelo de Wilson. Así mismo, y a modo de comparación, también se representan los datos ELV obtenidos por Kurihara y col. (1993) en el trabajo mencionado anteriormente.

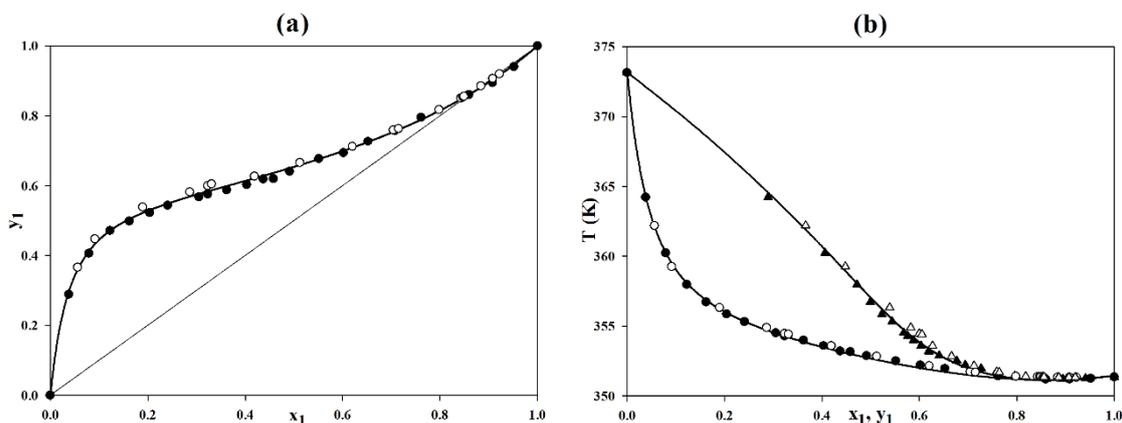


Figura 6.1 Equilibrio líquido-vapor para el sistema etanol (1) + agua (2). a) Diagrama de composiciones: (●) datos experimentales, (○) datos experimentales Kurihara y col. (1993), (—) datos calculados con el modelo Wilson. b) Diagrama T - x - y : (●) fase líquida exp., (▲) fase vapor exp., (○) fase líquida exp. Kurihara y col. (1993), (Δ) fase vapor exp. Kurihara y col. (1993), (—) datos calculados con el modelo Wilson

De acuerdo a los diagramas de la Figura 6.1, las discrepancia más significativas entre los datos obtenidos en este trabajo y los de Kurihara y col. (1993) se sitúan en la zona de bajas concentraciones de etanol, especialmente en los puntos correspondientes a la composición de la fase vapor. No obstante, estas diferencias no son muy grandes, por lo que se considera que ambas series de datos dan como resultado valores muy similares.

6.1.1.2 Etanol + Agua + 2-Metoxietanol

El primero de los disolventes propuestos es el 2-metoxietanol, más comúnmente conocido por su nombre comercial, *metil cellosolve*. Se trata de un compuesto orgánico perteneciente a la familia de los éteres de glicol, conocidos por su habilidad para disolver una gran variedad de compuestos. En este sentido, su principal uso es como disolvente en barnices, tintes y pinturas. Otra característica de ese tipo de disolventes es su miscibilidad con el agua y otros disolventes en todo el intervalo de composiciones. Así pues, el 2-metoxietanol es totalmente miscible con el etanol y el agua, por lo que solamente existen dos fases en equilibrio.

En primer lugar se muestran, en la Tabla 6.2 y la Figura 6.2, los datos ELV correspondientes al sistema binario formado por 2-metoxietanol más etanol.

Tabla 6.2 Datos experimentales ELV del sistema etanol (1) + 2-metoxietanol (3) a 101.3 kPa

T (K)	x_1	y_1	γ_1	γ_3
397.58	0.000	0.000	-	1.000
391.95	0.052	0.212	1.072	0.990
387.48	0.101	0.355	1.051	0.984
383.40	0.150	0.467	1.052	0.982
379.16	0.208	0.575	1.064	0.967
375.64	0.264	0.648	1.056	0.972
372.83	0.313	0.707	1.064	0.955
370.33	0.365	0.751	1.052	0.959
367.65	0.423	0.795	1.052	0.957
365.22	0.485	0.835	1.047	0.943
363.42	0.537	0.860	1.036	0.952
361.62	0.589	0.882	1.032	0.967
360.20	0.640	0.902	1.022	0.967
358.64	0.696	0.924	1.018	0.943
357.32	0.750	0.941	1.009	0.937
356.11	0.799	0.954	1.004	0.952
354.78	0.858	0.969	0.997	0.957
353.83	0.902	0.979	0.993	0.976
353.07	0.944	0.988	0.985	1.006
352.29	0.979	0.995	0.985	1.153
351.36	1.000	1.000	1.000	-

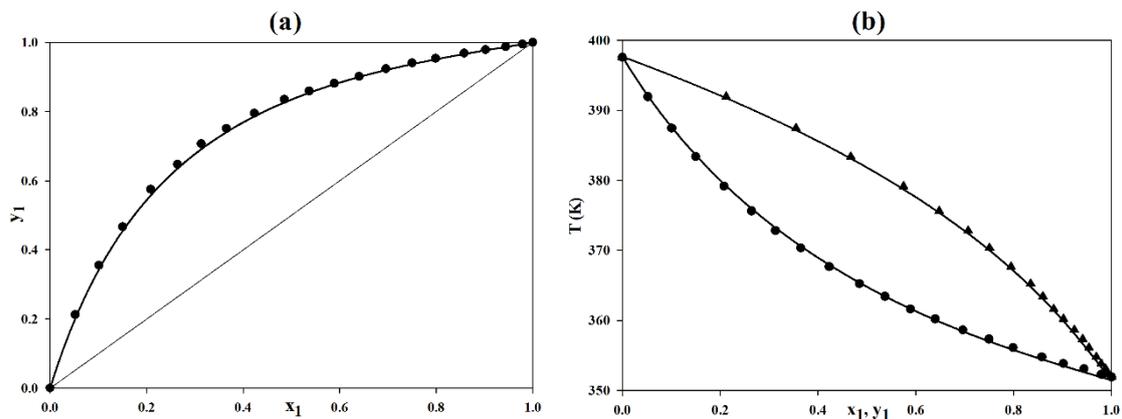


Figura 6.2 Equilibrio líquido-vapor para el sistema etanol (1) + 2-metoxietanol (3) a) Diagrama de composiciones: (●) datos experimentales, (—) datos calculados con el modelo NRTL. b) Diagrama T - x - y : (●) fase líquida exp., (▲) fase vapor exp., (—) datos calculados con el modelo NRTL.

La figura anterior también incluye la serie calculada mediante el modelo NRTL con los parámetros obtenidos de la correlación. Además, en esta ocasión no se han encontrado datos publicados anteriormente en la bibliografía, por lo que solamente se encuentran representados los datos ELV del presente trabajo.

En la misma línea, la Tabla 6.3 muestra los datos ELV del sistema formado por agua + 2-metoxietanol. De acuerdo a la bibliografía (Horsley, 1973), este sistema posee un azeótropo binario cuando, a presión atmosférica, la fracción molar de agua es igual a 0.969 y la temperatura es de 373.05 K.

Tabla 6.3 Datos experimentales ELV del sistema agua (2) + 2-metoxietanol (3) a 101.3 kPa

T (K)	x_2	y_2	γ_2	γ_3
397.58	0.000	0.000	-	1.000
395.63	0.026	0.088	1.634	0.996
393.86	0.051	0.162	1.618	0.992
392.40	0.072	0.215	1.590	0.994
390.75	0.099	0.277	1.568	0.993
387.62	0.158	0.392	1.533	0.988
386.80	0.176	0.419	1.510	0.990
385.45	0.205	0.462	1.493	0.993
383.28	0.267	0.538	1.432	0.994
381.34	0.332	0.600	1.369	1.007
379.26	0.415	0.665	1.301	1.034
377.65	0.492	0.719	1.253	1.055
376.82	0.542	0.743	1.209	1.102
375.83	0.608	0.779	1.169	1.146
375.00	0.675	0.809	1.125	1.230
374.59	0.711	0.826	1.106	1.279
374.15	0.768	0.851	1.071	1.386
373.93	0.790	0.861	1.061	1.440
373.60	0.839	0.887	1.041	1.545
373.35	0.882	0.911	1.026	1.676
373.17	0.911	0.925	1.015	1.885
373.07	0.949	0.951	1.006	2.158
373.14	0.986	0.987	1.002	2.081
373.15	1.000	1.000	1.000	-

Los datos de la tabla anterior se representan en la Figura 6.3. Si se observa la citada figura, se confirma la presencia del azeótropo referenciado anteriormente cuando la composición de la mezcla es prácticamente agua pura, pues la curva $y-x$ de la Figura 6.3 corta con la diagonal de igualdad de composiciones. Sin embargo, de acuerdo a los datos de la tabla anterior, tanto la temperatura como la concentración de agua del azeótropo son superiores a las publicadas por Horsley (1973). Por lo tanto, aunque se confirma el azeótropo descrito en el citado trabajo, los valores de la composición y temperatura del mismo no coinciden con los publicados.

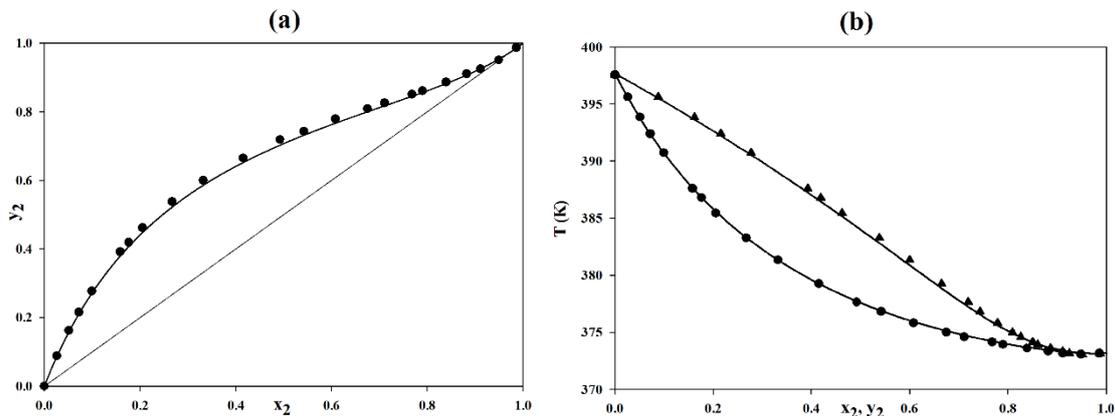


Figura 6.3 Equilibrio líquido-vapor para el sistema agua (2) + 2-metoxietanol (3) a) Diagrama de composiciones: (●) datos experimentales, (—) datos teóricos calculados con el modelo NRTL. b) Diagrama $T-x-y$: (●) fase líquida exp., (▲) fase vapor exp., (—) datos calculados con el modelo NRTL.

La Tabla 6.4 muestra los datos ELV del sistema ternario formado etanol, agua y 2-metoxietanol, ordenados en el sentido de temperaturas crecientes. La tabla incluye los coeficientes de actividad de cada uno de los componentes del sistema calculado mediante la ecuación (4.24) con los datos experimentales.

Los datos de equilibrio del sistema ternario también se encuentran representados gráficamente en un diagrama ternario de composiciones en la Figura 6.4. Además, en este diagrama también se incluyen los puntos correspondientes a los dos azeótropos binarios existentes en el sistema. En este sentido, tanto la composición como la temperatura de los azeótropos son las referenciadas en la bibliografía. Por el contrario, las temperaturas de ebullición de los componentes puros han sido determinadas experimentalmente en el presente trabajo, tal y como se explicó en el apartado 5.1 del capítulo anterior.

Tabla 6.4 Datos experimentales ELV del sistema etanol (1) + agua (2) + 2-metoxietanol (3) a 101.3 kPa

T (K)	x_1	x_2	y_1	y_2	γ_1	γ_2	γ_3
352.41	0.901	0.055	0.933	0.059	0.999	2.347	0.877
352.53	0.704	0.261	0.770	0.224	1.051	1.865	0.824
352.87	0.838	0.095	0.891	0.096	1.008	2.170	0.919
353.04	0.751	0.180	0.818	0.169	1.026	2.001	0.887
353.74	0.505	0.457	0.663	0.332	1.206	1.503	0.604
353.95	0.500	0.457	0.662	0.331	1.206	1.486	0.741
354.67	0.751	0.104	0.865	0.107	1.021	2.057	0.851
355.42	0.579	0.270	0.729	0.241	1.086	1.730	0.852
356.06	0.280	0.680	0.569	0.424	1.713	1.177	0.733
356.12	0.656	0.188	0.792	0.178	1.015	1.787	0.801
356.25	0.341	0.579	0.587	0.402	1.441	1.301	0.572
356.51	0.423	0.438	0.633	0.342	1.240	1.449	0.740
356.78	0.666	0.104	0.839	0.110	1.033	1.947	0.900
357.53	0.723	0.054	0.887	0.059	0.979	1.955	0.954
358.24	0.479	0.271	0.686	0.257	1.114	1.647	0.876
358.26	0.546	0.186	0.751	0.189	1.069	1.765	0.858
359.18	0.351	0.475	0.588	0.377	1.260	1.328	0.746
359.23	0.575	0.110	0.801	0.121	1.046	1.842	0.914
359.80	0.335	0.429	0.579	0.368	1.272	1.402	0.813
360.29	0.245	0.579	0.511	0.447	1.509	1.238	0.849
361.50	0.439	0.194	0.689	0.212	1.086	1.678	0.914
361.87	0.536	0.056	0.817	0.068	1.041	1.841	0.941
361.91	0.113	0.806	0.402	0.572	2.431	1.069	1.076
362.13	0.479	0.113	0.754	0.134	1.066	1.779	0.908
362.17	0.358	0.283	0.614	0.294	1.160	1.554	0.848
362.95	0.232	0.487	0.483	0.443	1.371	1.320	0.847
363.85	0.242	0.423	0.498	0.410	1.313	1.360	0.854
363.92	0.063	0.891	0.315	0.666	3.187	1.044	1.286
365.47	0.327	0.205	0.602	0.248	1.110	1.601	0.937
366.94	0.247	0.284	0.509	0.340	1.181	1.500	0.893
369.60	0.128	0.438	0.321	0.514	1.315	1.334	0.959
369.70	0.065	0.647	0.211	0.663	1.698	1.160	1.102
369.75	0.332	0.059	0.675	0.090	1.060	1.732	0.964
371.10	0.252	0.136	0.555	0.205	1.098	1.629	0.935
373.04	0.173	0.209	0.417	0.317	1.127	1.529	0.959
376.63	0.155	0.141	0.407	0.249	1.094	1.573	0.961
385.05	0.088	0.057	0.295	0.139	1.077	1.642	0.982

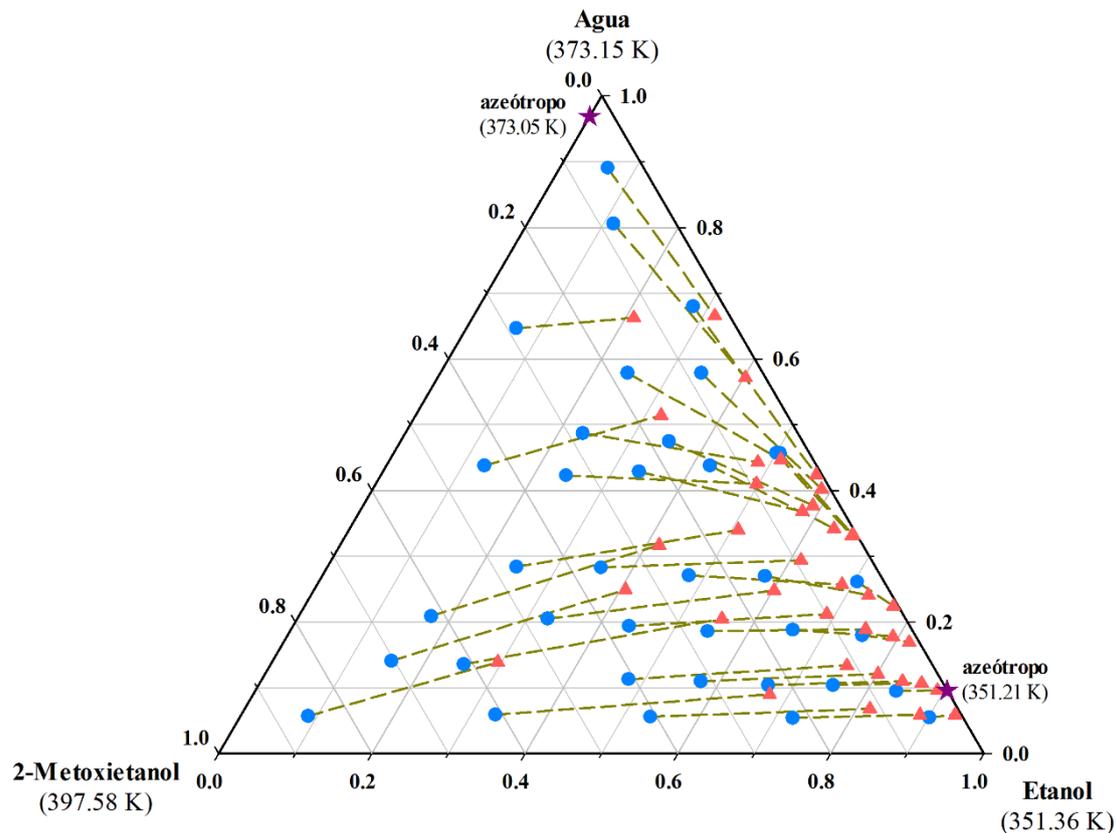


Figura 6.4 Datos experimentales ELV a 101.3 kPa representados sobre un diagrama ternario de composiciones para el sistema etanol (1) + agua (2) + 2-metoxietanol (3): (●) fase líquida, (▲) fase vapor, (★) punto azeotrópico.

6.1.1.3 Etanol + Agua + Etilenglicol

El segundo de los compuestos propuestos es el etilenglicol, perteneciente a la familia de los dioles. A pesar de tratarse de un compuesto tóxico (LD_{50} oral en ratas igual a 4.7 g/kg), su baja presión de vapor hace que las emisiones a la atmósfera sean mínimas, por lo que el riesgo de intoxicación se ve minimizado de forma significativa. El etilenglicol es miscible en todo el intervalo de composiciones tanto con el agua como con el etanol por lo que los datos experimentales son únicamente del tipo ELV.

En esta ocasión se ha omitido la determinación de los datos correspondientes al sistema binario etanol + etilenglicol al hallarse en la bibliografía un estudio relativamente reciente sobre dicho sistema (Li y col., 2000). Por el contrario, sí se han determinado los datos del sistema agua + etilenglicol, los cuales se muestran en la Tabla 6.5. Sin embargo, meses después de la determinación experimental, datos de este mismo sistema binario aparecieron en la bibliografía (Kamihama y col., 2012). Así pues, la Figura 6.5 muestra la serie correspondiente al presente trabajo y la publicada por Kamihama y col.

Tabla 6.5 Datos experimentales ELV del sistema agua (2) + etilenglicol (3) a 101.3 kPa

T (K)	x_2	y_2	γ_2	γ_3
470.27	0.000	0.000		1.000
439.27	0.101	0.687	1.019	0.962
426.56	0.164	0.813	1.017	0.984
419.34	0.212	0.862	1.007	1.019
415.85	0.238	0.890	1.018	0.966
411.91	0.276	0.915	1.006	0.923
407.62	0.318	0.927	0.998	1.007
403.10	0.367	0.952	1.012	0.866
399.00	0.407	0.964	1.043	0.831
395.92	0.464	0.968	1.009	0.939
391.87	0.526	0.976	1.017	0.960
388.43	0.592	0.987	1.019	0.711
385.20	0.656	0.991	1.025	0.682
382.19	0.724	0.994	1.028	0.657
379.99	0.781	0.996	1.028	0.616
377.57	0.850	0.997	1.026	0.762
375.46	0.921	0.999	1.020	0.538
374.32	0.959	0.999	1.019	1.099
373.15	1.000	1.000	1.000	-

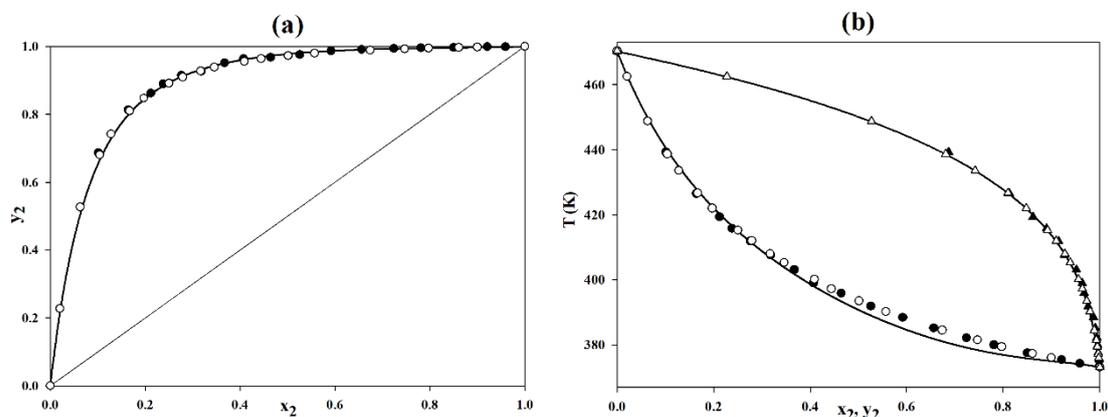


Figura 6.5 Equilibrio líquido-vapor para el sistema agua (2) + etilenglicol (3). a) Diagrama de composiciones (●) datos experimentales, (○) datos experimentales Kamihama y col. (2012), (—) datos calculados con el modelo Wilson. b) Diagrama T - x - y . (●) fase líquida exp., (▲) fase vapor exp., (○) fase líquida exp. Kamihama y col. (2012), (Δ) fase vapor exp. Kamihama y col. (2012), (—) datos calculados con el modelo Wilson.

En esta ocasión ambas series no presentan diferencias significativas entre sí. Sin embargo, la serie teórica estima temperaturas ligeramente inferiores para las composiciones de la fase líquida.

No obstante, estas diferencias se consideran aceptables debido a la diferencia tan grande existente entre los valores de la temperatura de ebullición de cada uno de los compuestos.

La Tabla 6.6 muestra, en orden de temperatura creciente, los datos isobáricos ELV del sistema ternario formado por etanol, agua y etilenglicol a 101.3 kPa.

Tabla 6.6 Datos experimentales ELV del sistema etanol (1) + agua (2) + etilenglicol (3) a 101.3 kPa

T (K)	x_1	x_2	y_1	y_2	γ_1	γ_2	γ_3
352.37	0.910	0.046	0.953	0.046	1.012	2.191	3.512
352.70	0.637	0.329	0.745	0.254	1.116	1.666	4.430
353.57	0.811	0.097	0.909	0.090	1.035	1.937	1.560
353.83	0.728	0.172	0.850	0.149	1.068	1.789	1.411
354.30	0.399	0.569	0.636	0.363	1.434	1.291	4.264
354.91	0.506	0.389	0.718	0.281	1.247	1.428	1.256
356.32	0.599	0.210	0.828	0.171	1.153	1.524	0.637
356.41	0.307	0.600	0.617	0.382	1.672	1.186	1.294
357.10	0.402	0.432	0.690	0.309	1.392	1.297	0.697
357.83	0.503	0.268	0.789	0.210	1.239	1.383	0.486
358.05	0.694	0.040	0.965	0.034	1.089	1.490	0.414
359.44	0.596	0.097	0.915	0.084	1.144	1.438	0.331
359.45	0.306	0.476	0.659	0.340	1.605	1.183	0.463
359.60	0.417	0.319	0.751	0.248	1.334	1.281	0.380
360.81	0.498	0.161	0.862	0.136	1.228	1.331	0.550
362.71	0.301	0.361	0.710	0.289	1.565	1.173	0.248
363.19	0.399	0.206	0.823	0.176	1.346	1.230	0.207
365.21	0.477	0.041	0.965	0.034	1.230	1.110	0.152
366.08	0.203	0.412	0.638	0.361	1.856	1.132	0.180
366.34	0.294	0.248	0.770	0.229	1.533	1.183	0.150
367.12	0.392	0.090	0.915	0.083	1.330	1.150	0.254
370.64	0.201	0.304	0.688	0.310	1.734	1.118	0.219
370.75	0.286	0.154	0.837	0.160	1.476	1.136	0.289
374.60	0.040	0.682	0.270	0.720	3.010	1.005	1.573
375.64	0.198	0.225	0.741	0.253	1.610	1.035	0.433
379.88	0.249	0.032	0.953	0.034	1.440	0.847	0.608
381.01	0.089	0.355	0.491	0.499	2.007	1.076	0.568
383.88	0.179	0.094	0.851	0.137	1.583	1.017	0.454
388.59	0.029	0.426	0.245	0.735	2.452	1.030	0.799
396.32	0.088	0.160	0.625	0.348	1.652	1.022	0.547

Estos mismos datos se representan en la Figura 6.6. La mayoría de puntos experimentales se encuentran situados en la zona cercana al azeótropo binario formado por etanol y agua, pues es la zona que presenta un mayor interés desde el punto de vista industrial para esta separación. De acuerdo a los resultados experimentales, no se observa la aparición de ningún azeótropo ternario.

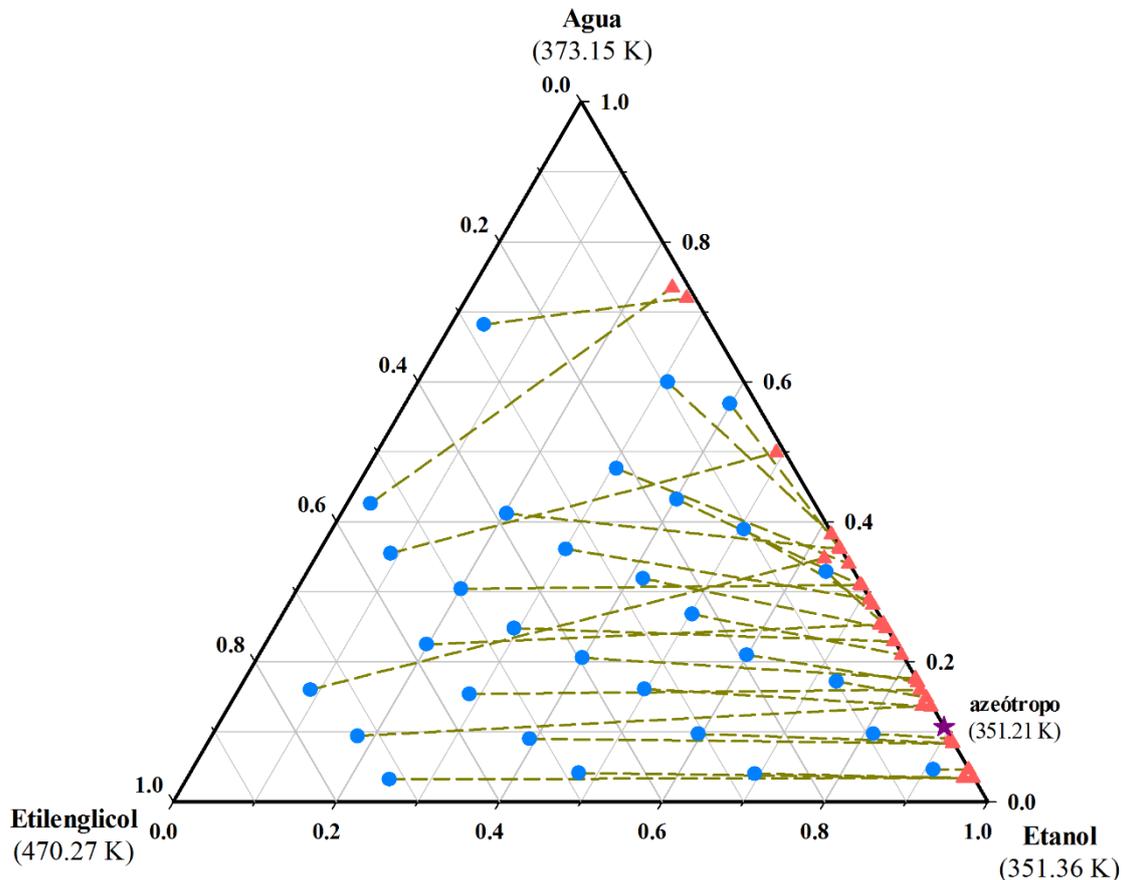


Figura 6.6 Datos experimentales ELV a 101.3 kPa representados sobre un diagrama ternario de composición para el sistema etanol (1) + agua (2) + etilenglicol (3): (●) fase líquida, (▲) fase vapor, (★) punto azeotrópico.

6.1.1.4 Etanol + Agua + Glicerol

El glicerol, también conocido como glicerina, es un alcohol con tres grupos hidroxilos. Una de las principales ventajas que presenta es que se obtiene como subproducto en los procesos de hidrólisis, transesterificación o saponificación de los aceites vegetales llevados a cabo en las biorefinerías, por lo que su precio puede llegar a ser inferior al del resto de compuestos propuestos. Al igual que el etilenglicol, el glicerol posee una presión de vapor tan baja que hace insignificantes las pérdidas por evaporación.

Sin embargo, esta propiedad resulta inconveniente a la hora de determinar experimentalmente el equilibrio, pues la diferencia de temperaturas de ebullición del glicerol y el resto de compuestos propicia que sean necesarios grandes periodos de tiempo y homogenización completa del sistema para alcanzar las condiciones de equilibrio. Debido a esto, en esta ocasión solamente se han tomado datos experimentales del sistema ternario, y además en un intervalo de composiciones limitado a bajas concentraciones de glicerol. Los datos ELV del sistema ternario se muestran en la Tabla 6.7

Tabla 6.7 Datos experimentales ELV del sistema etanol (1) + agua (2) + glicerol (3) a 101.3 kPa

T (K)	x_1	x_2	y_1	y_2	γ_1	γ_2	γ_3
352.84	0.671	0.276	0.787	0.212	1.114	1.649	6.860
353.61	0.811	0.102	0.921	0.079	1.047	1.615	3.967
353.80	0.700	0.204	0.846	0.154	1.107	1.561	3.519
353.84	0.430	0.533	0.647	0.353	1.377	1.365	8.956
353.92	0.470	0.478	0.694	0.305	1.347	1.311	6.356
353.93	0.465	0.425	0.730	0.270	1.431	1.305	3.011
354.11	0.584	0.315	0.783	0.217	1.214	1.406	3.245
354.79	0.504	0.333	0.790	0.210	1.384	1.253	1.904
354.82	0.583	0.272	0.814	0.185	1.231	1.350	2.140
354.95	0.344	0.632	0.612	0.387	1.562	1.207	2.590
355.07	0.497	0.375	0.761	0.238	1.338	1.247	2.366
355.23	0.700	0.122	0.91	0.089	1.129	1.427	1.699
355.32	0.777	0.036	0.975	0.025	1.086	1.354	1.613
355.53	0.898	0.037	0.963	0.036	0.921	1.881	5.819
355.77	0.286	0.626	0.644	0.356	1.918	1.086	3.224
356.05	0.245	0.710	0.586	0.414	2.017	1.101	6.136
356.35	0.258	0.706	0.605	0.394	1.956	1.042	7.501
356.67	0.190	0.756	0.580	0.420	2.517	1.024	4.866
356.72	0.491	0.201	0.872	0.127	1.460	1.165	0.869
356.89	0.209	0.681	0.594	0.406	2.324	1.090	2.350
356.99	0.608	0.092	0.923	0.076	1.236	1.508	0.876
358.90	0.570	0.043	0.972	0.028	1.295	1.105	0.586

Los datos ELV también se han representado en el diagrama ternario de composiciones de la Figura 6.7. Tal y como sucede en el sistema con etilenglicol, la adición de glicerol no se traduce en la aparición de un azeótropo ternario en el sistema, por lo que el disolvente cumple con uno de los requisitos para poder llevar a cabo un proceso de destilación extractiva.

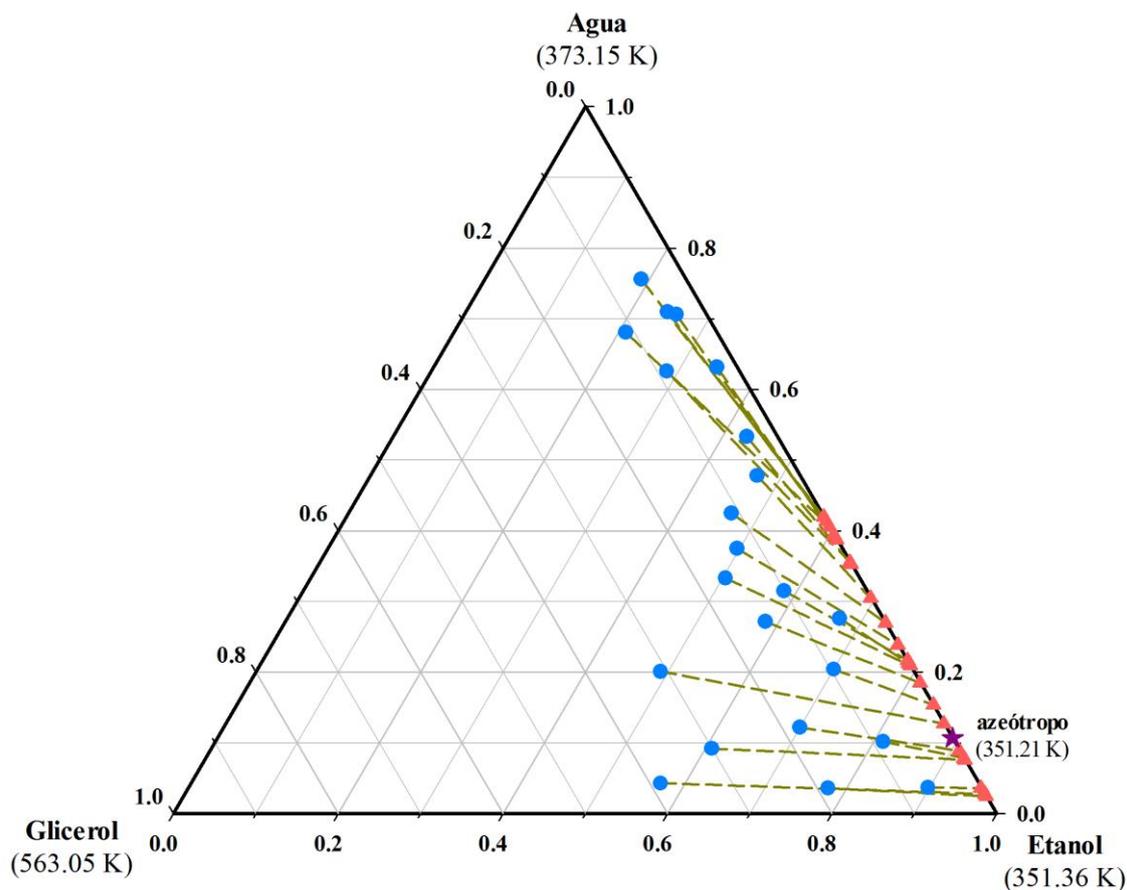


Figura 6.7 Datos experimentales ELV a 101.3 kPa representados sobre un diagrama ternario de composición para el sistema etanol (1) + agua (2) + glicerol (3): (•) fase líquida, (▲) fase vapor, (★) punto azeotrópico.

6.1.1.5 Etanol + Agua + Éter isopropílico

El éter isopropílico es un subproducto en el proceso de producción de 2-propanol cuando éste se obtiene mediante la hidratación de propeno. Aunque su uso más extendido es como disolvente en algunas ceras y pinturas, el éter isopropílico también puede añadirse a gasolinas para incrementar el octanaje. Una de las particularidades de este compuesto es que, a diferencia del resto de candidatos propuestos hasta el momento, el éter di-isopropílico es parcialmente miscible con el agua, por lo que el sistema ternario resultante presenta una zona heterogénea. En este sentido, se han determinado los datos ELLV para el sistema ternario formado por etanol + agua + éter isopropílico.

La Tabla 6.8 muestra los datos ELLV del sistema ternario. En la misma se incluye, además de la temperatura, la composición de cada una de las fases en equilibrio y la de la fase vapor.

Tabla 6.8 Datos experimentales ELLV del sistema etanol (1) + agua (2) + éter isopropílico (3) a 101.3 kPa

	$T(K)$	Fase orgánica		Fase acuosa		Fase vapor	
		x_1	x_2	x_1	x_2	y_1	y_2
1	334.56	0.043	0.050	0.033	0.955	0.057	0.206
2	333.61	0.095	0.064	0.056	0.934	0.104	0.203
3	334.20	0.065	0.053	0.034	0.960	0.077	0.207
4	334.07	0.128	0.086	0.064	0.924	0.122	0.200
5	334.17	0.190	0.119	0.090	0.894	0.151	0.201
6	334.20	0.209	0.129	0.099	0.885	0.152	0.198
7	334.33	0.229	0.148	0.107	0.877	0.162	0.199
8	334.39	0.242	0.154	0.112	0.870	0.166	0.201
9	334.32	0.264	0.162	0.125	0.851	0.172	0.201
10	334.54	0.283	0.182	0.129	0.853	0.178	0.203
11	337.25	0.302	0.219	0.149	0.828	0.181	0.198
12	334.75	0.333	0.249	0.167	0.808	0.192	0.202
13	335.10	0.356	0.343	0.199	0.770	0.199	0.200
14	335.24	0.357	0.423	0.230	0.726	0.203	0.201

Los datos de la tabla anterior se encuentran representados en el diagrama ternario de composiciones de la Figura 6.8 junto a los tres azeótropos binarios del sistema que aparecen en la bibliografía. En este sentido, Ku y Tu (2006) publicaron los datos del azeótropo formado por etanol (1) + éter isopropílico (2) ($T = 337.30$ K; $x_1 = 0.300$) mientras que Verhoeve (1970) hizo lo propio para el azeótropo agua (2) + éter isopropílico (3) ($T = 335.65$ K; $x_2 = 0.220$). El otro azeótropo es el compuesto por etanol y agua, ya referenciado anteriormente.

Si se observa con atención el diagrama ternario de composiciones, se observa como a bajas concentraciones de etanol los puntos de vapor (representados mediante triángulos) se encuentran por encima de su respectiva línea de unión, mientras que a concentraciones de etanol más elevadas ocurre la situación inversa. Tal y como se ha explicado en el subapartado 4.2.1, esto es un claro indicador de la presencia de un azeótropo ternario heterogéneo, cuya composición se ha determinado posteriormente de manera experimental, ($T = 334.05$ K; $x_1 = 0.133$; $x_2 = 0.196$).

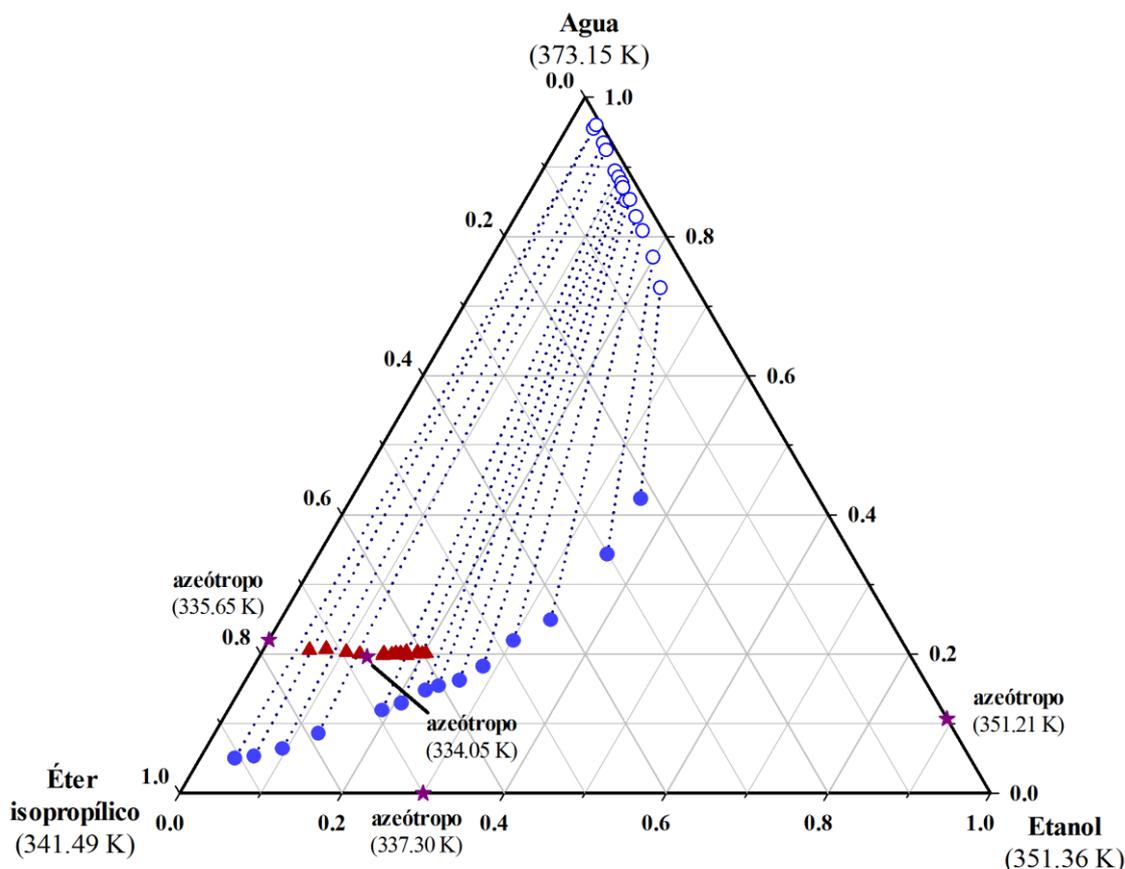


Figura 6.8 Datos experimentales ELLV a 101.3 kPa representados sobre un diagrama ternario de composición para el sistema etanol (1) + agua (2) + éter isopropílico (3): (●) fase orgánica; (○) fase acuosa; (▲) fase vapor; (★) punto azeotrópico.

6.1.1.6 Etanol + Agua + Acetato de propilo

El siguiente compuesto propuesto como candidato es el acetato de propilo, también conocido como etanoato de propilo, un líquido a temperatura ambiente y presión atmosférica, cuyo olor característico a pera hace que sea utilizado en fragancias y como aromatizante de alimentos. Además, el acetato de propilo es completamente miscible con muchos compuestos orgánicos como alcoholes, aldehídos o glicoles por lo que también se utiliza como disolvente. Sin embargo, no es completamente miscible con el agua, por lo que el sistema ternario resultante presentará una zona heterogénea.

El acetato de propilo forma mezclas azeotrópicas tanto con alcoholes, como por ejemplo con en el etanol, como con agua. En este sentido, Ortega y col. (2000) determinaron las condiciones experimentales del azeótropo binario entre el acetato de propilo y el etanol a presión atmosférica ($T = 351.02 \text{ K}$; $x_1 = 0.922$) mientras que Smirnova y Morachevski (1960) hicieron lo propio para el azeótropo agua + acetato de propilo ($T = 355.55 \text{ K}$; $x_2 = 0.520$).

En esta ocasión se han obtenido dos series de datos, una correspondiente a la región miscible, donde existe un ELV, y otra a la región heterogénea, donde existen dos fases líquidas y una fase vapor, siendo por tanto la naturaleza de los datos del tipo ELLV. Ambas series de datos se muestran en tablas separadas: la serie ELLV en la Tabla 6.9 y la serie ELV en la Tabla 6.10.

Tabla 6.9 Datos experimentales ELLV del sistema etanol (1) + agua (2) + acetato de propilo (3) a 101.3 kPa

	$T(K)$	Fase orgánica		Fase acuosa		Fase vapor	
		x_1	x_2	x_1	x_2	y_1	y_2
1	354.70	0.035	0.160	0.805	0.982	0.056	0.504
2	353.87	0.067	0.196	0.737	0.969	0.093	0.488
3	352.80	0.088	0.219	0.693	0.964	0.199	0.445
4	352.77	0.145	0.273	0.582	0.947	0.178	0.451
5	352.93	0.162	0.300	0.538	0.943	0.185	0.449
6	352.64	0.186	0.353	0.461	0.931	0.221	0.438
7	351.78	0.200	0.396	0.404	0.919	0.256	0.429
8	351.90	0.207	0.413	0.380	0.919	0.242	0.432
9	351.74	0.217	0.465	0.081	0.907	0.262	0.428

Tabla 6.10 Datos experimentales ELV del sistema etanol (1) + agua (2) + acetato de propilo (3) a 101.3 kPa

$T(K)$	x_1	x_2	y_1	y_2	γ_1	γ_2	γ_3
351.02	0.632	0.186	0.633	0.188	1.037	2.391	2.183
351.02	0.670	0.199	0.669	0.191	1.034	2.258	2.393
351.02	0.647	0.169	0.649	0.173	1.040	2.423	2.136
351.05	0.787	0.086	0.781	0.092	1.027	2.528	2.213
351.07	0.622	0.133	0.640	0.147	1.064	2.614	1.923
351.10	0.556	0.259	0.566	0.241	1.051	2.187	2.313
351.11	0.607	0.147	0.620	0.164	1.056	2.619	1.939
351.13	0.798	0.140	0.791	0.137	1.022	2.307	2.571
351.17	0.489	0.335	0.511	0.287	1.078	2.006	2.531
351.19	0.871	0.052	0.862	0.056	1.018	2.546	2.357
351.22	0.767	0.053	0.776	0.062	1.040	2.703	1.995
351.24	0.561	0.310	0.579	0.262	1.061	1.977	2.710
351.27	0.429	0.255	0.457	0.266	1.096	2.443	1.915
351.29	0.522	0.155	0.556	0.185	1.094	2.790	1.753
351.30	0.681	0.260	0.699	0.224	1.051	2.008	2.908
351.37	0.541	0.122	0.586	0.152	1.111	2.905	1.690

Tabla 6.10 (cont.)

T (K)	x_1	x_2	y_1	y_2	γ_1	γ_2	γ_3
351.37	0.901	0.026	0.893	0.029	1.013	2.565	2.346
351.48	0.357	0.392	0.392	0.333	1.117	1.969	2.390
351.50	0.639	0.057	0.689	0.075	1.098	3.032	1.691
351.53	0.319	0.381	0.354	0.340	1.132	2.065	2.208
351.62	0.454	0.418	0.501	0.315	1.120	1.736	3.107
351.78	0.367	0.495	0.431	0.347	1.184	1.604	3.460
351.85	0.342	0.179	0.408	0.252	1.201	3.231	1.516
351.91	0.250	0.280	0.297	0.342	1.196	2.788	1.638
351.93	0.350	0.529	0.428	0.353	1.225	1.516	3.895
351.97	0.237	0.515	0.291	0.378	1.227	1.668	2.855
352.00	0.221	0.491	0.272	0.376	1.230	1.741	2.606
352.18	0.251	0.622	0.346	0.375	1.368	1.357	4.676
352.25	0.454	0.079	0.554	0.125	1.210	3.594	1.446
352.47	0.247	0.181	0.322	0.295	1.281	3.633	1.402
353.16	0.328	0.084	0.456	0.163	1.337	4.228	1.316
353.30	0.156	0.179	0.228	0.344	1.397	4.171	1.302
354.15	0.236	0.085	0.372	0.196	1.456	4.823	1.252
355.45	0.152	0.085	0.275	0.245	1.594	5.738	1.181
358.57	0.068	0.065	0.157	0.269	1.817	7.388	1.115

Ambas series de datos de equilibrio (ELV y ELLV) se han representado conjuntamente en el diagrama ternario de composiciones de la Figura 6.9. Además, también se han incluido los tres azeótropos binarios que aparecen en la bibliografía a los que se hacía referencia anteriormente.

Si se observa dicha figura, es posible observar como la distribución de los puntos correspondientes a la zona homogénea indica la presencia de un azeótropo ternario de temperatura de ebullición mínima y naturaleza homogénea, pues todos los pares de datos ELV están orientados hasta un mismo punto del diagrama. Esta apreciación se confirmó mediante la determinación experimental de dicho azeótropo a presión atmosférica ($T = 350.82$ K, $x_1 = 0.607$; $x_2 = 0.227$), el cual se ha incluido en la Figura 6.9, al igual que el resto de azeótropos binarios.

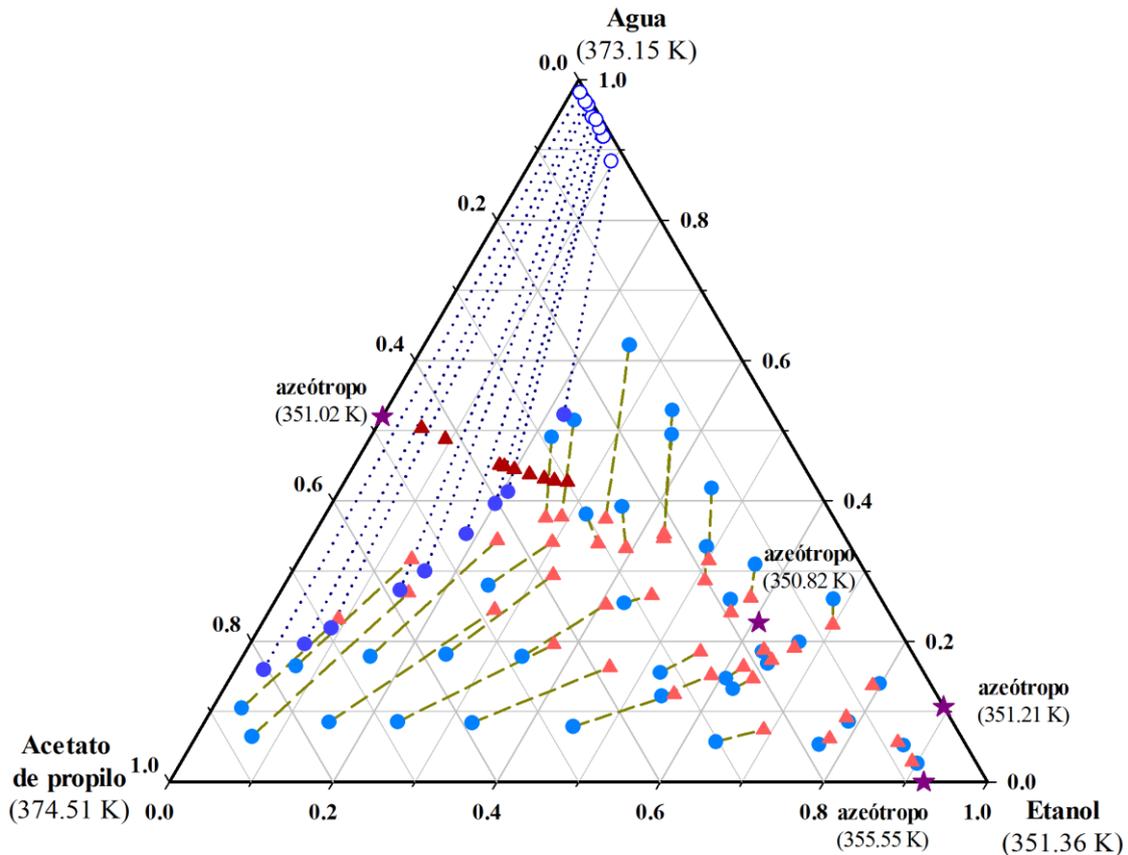


Figura 6.9 Datos ELV y ELLV a 101.3 kPa representados sobre un diagrama ternario de composición para el sistema etanol (1) + agua (2) + acetato de propilo (3). Serie ELLV: (●) fase orgánica; (○) fase acuosa; (▲) fase vapor. Serie ELV: (●) fase líquida; (▲) fase vapor; (★) punto azeotrópico.

6.1.1.7 Etanol + Agua + Isobutanol

El último de los compuestos orgánicos propuesto es el isobutanol. Se trata de un alcohol con múltiples usos en la industria, entre ellos biocombustible de segunda generación o como materia prima en el proceso de producción de acetato de isobutilo. Además, su baja toxicidad (LD_{50} igual a 2460 mg/kg para ratas por vía oral) le permite ser utilizado incluso como saborizante en la industria alimentaria.

Respecto a su interacción con los compuestos objeto de estudio, el isobutanol es parcialmente miscible con el agua, por lo que los sistemas ternarios resultantes presentan una zona heterogénea. Además, y al igual que ocurre con otros alcoholes, el agua forma un azeótropo con el isobutanol a una temperatura de 364.60 K y una fracción molar de agua de 0.763 (Luyben, 2008).

Las Tablas 6.11 y 6.12 muestran, respectivamente, los datos ELLV y ELV para el sistema ternario etanol + agua + isobutanol. En esta ocasión los puntos experimentales ELLV son escasos debido al limitado intervalo de composiciones no miscibles que presenta el sistema.

Tabla 6.11 Datos experimentales ELLV del sistema etanol (1) + agua (2) + isobutanol (3) a 101.3 kPa

	$T(K)$	Fase orgánica		Fase acuosa		Fase vapor	
		x_1	x_2	x_1	x_2	y_1	y_2
1	361.91	0.027	0.606	0.007	0.970	0.048	0.654
2	361.66	0.038	0.640	0.014	0.962	0.083	0.638
3	361.35	0.049	0.676	0.017	0.958	0.095	0.633
4	360.76	0.056	0.698	0.021	0.946	0.109	0.627
5	360.60	0.055	0.738	0.024	0.942	0.121	0.621

Tabla 6.12 Datos experimentales ELV del sistema etanol (1) + agua (2) + isobutanol (3) a 101.3 kPa

$T(K)$	x_1	x_2	y_1	y_2	γ_1	γ_2	γ_3
352.65	0.888	0.044	0.919	0.059	0.989	2.906	0.991
352.75	0.767	0.162	0.807	0.170	1.002	2.262	0.989
352.92	0.644	0.287	0.710	0.262	1.044	1.953	1.231
353.46	0.695	0.189	0.753	0.203	1.005	2.251	1.122
353.55	0.519	0.424	0.637	0.334	1.135	1.643	1.503
353.57	0.813	0.065	0.878	0.080	0.997	2.571	1.012
353.97	0.578	0.301	0.657	0.292	1.035	1.991	1.221
354.38	0.423	0.522	0.578	0.385	1.225	1.488	1.918
354.78	0.463	0.410	0.570	0.364	1.088	1.764	1.455
355.38	0.328	0.620	0.524	0.427	1.381	1.335	2.573
356.00	0.335	0.542	0.478	0.437	1.205	1.526	1.836
356.44	0.516	0.198	0.609	0.272	0.980	2.560	1.082
356.48	0.236	0.714	0.468	0.463	1.646	1.204	3.595
356.66	0.404	0.325	0.500	0.373	1.020	2.119	1.208
356.81	0.641	0.061	0.775	0.107	0.991	3.228	1.011
356.88	0.540	0.152	0.652	0.224	0.987	2.702	1.026
356.92	0.666	0.037	0.812	0.074	0.995	3.666	0.975
357.15	0.416	0.277	0.514	0.348	1.000	2.277	1.134
357.28	0.252	0.612	0.407	0.475	1.302	1.398	2.183
357.47	0.318	0.416	0.420	0.438	1.057	1.883	1.331

Tabla 6.12 (cont.)

T (K)	x_1	x_2	y_1	y_2	γ_1	γ_2	γ_3
357.83	0.152	0.801	0.401	0.493	2.085	1.085	5.545
358.08	0.305	0.375	0.402	0.436	1.032	2.031	1.229
358.24	0.236	0.506	0.340	0.496	1.121	1.701	1.534
358.71	0.167	0.687	0.307	0.534	1.407	1.324	2.579
359.30	0.201	0.468	0.290	0.513	1.081	1.827	1.374
359.58	0.155	0.569	0.246	0.552	1.177	1.599	1.670
359.78	0.280	0.271	0.375	0.410	0.986	2.478	1.081
359.87	0.387	0.153	0.518	0.274	0.982	2.927	1.016
360.12	0.246	0.299	0.341	0.426	1.008	2.304	1.140
360.30	0.262	0.263	0.359	0.408	0.990	2.491	1.084
360.36	0.176	0.388	0.254	0.508	1.041	2.096	1.204
360.64	0.245	0.264	0.336	0.430	0.979	2.582	1.038
360.81	0.489	0.041	0.700	0.092	1.016	3.546	0.954
360.84	0.573	0.075	0.600	0.184	0.742	3.868	1.322
361.52	0.098	0.435	0.150	0.566	1.059	1.993	1.279
361.65	0.255	0.202	0.364	0.371	0.983	2.804	1.019
361.72	0.165	0.298	0.241	0.487	1.004	2.486	1.056
361.81	0.150	0.320	0.222	0.499	1.014	2.364	1.093
362.29	0.371	0.079	0.544	0.195	0.987	3.686	0.963
362.72	0.051	0.411	0.082	0.588	1.067	2.095	1.228
363.03	0.016	0.456	0.029	0.584	1.189	1.855	1.447
363.51	0.180	0.194	0.278	0.398	0.996	2.922	1.001
363.73	0.171	0.198	0.262	0.424	0.981	3.024	0.954
368.91	0.105	0.090	0.191	0.291	0.976	3.790	1.002
373.35	0.062	0.037	0.139	0.189	1.040	5.128	0.979

Al igual que en los sistemas anteriores, los puntos experimentales se han representado en un diagrama ternario de composiciones, el cual se muestra en la Figura 6.10. Además, también se incluyen los dos azeótropos binarios existentes, cuyas temperaturas son las referenciadas en la bibliografía.

De acuerdo a la distribución y forma de los pares de puntos ELV sobre el diagrama ternario de composiciones de la Figura 6.10 no parece que exista un azeótropo ternario, y además existe una diferencia considerable entre las composiciones de la fase líquida y fase vapor de estos puntos. Además, resulta llamativo que mientras la gran parte de estos puntos se orientan hacia el azeótropo etanol + agua, unos pocos se enfocan al azeótropo heterogéneo agua + isobutanol.

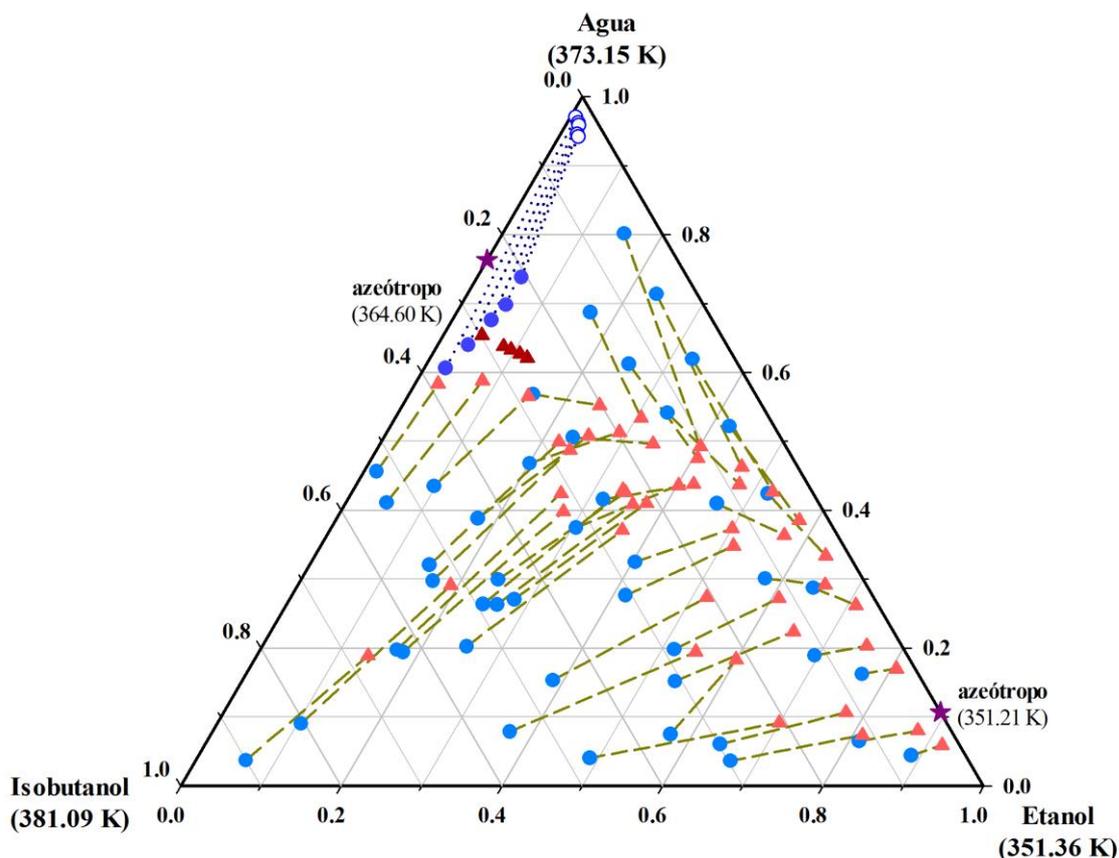


Figura 6.10 Datos ELV y ELLV a 101.3 kPa representados sobre un diagrama ternario de composición para el sistema etanol (1) + agua (2) + isobutanol (3). Serie ELLV: (●) fase orgánica; (○) fase acuosa; (▲) fase vapor. Serie ELV: (●) fase líquida; (▲) fase vapor; (★) punto azeotrópico.

6.1.1.8 Etanol + Agua + [BMIM][NTf₂]

El último de los candidatos propuestos como disolventes es un líquido iónico, concretamente la bis(trifluorometilsulfonil) imida de 1-butil-3-metilimidazolio, cuyo nombre abreviado es [BMIM][NTf₂]. Los líquidos iónicos son compuestos formados completamente por iones que, a temperatura ambiente, se encuentran en estado líquido. Esta peculiaridad les otorga una serie de características que los hacen muy atractivos para una amplia gama de utilidades, entre las que se encuentran su uso como disolvente. El [BMIM][NTf₂] pertenece a la familia de líquidos iónicos basados en el catión 3-metilimidazolio, cuya características más notables son una gran estabilidad frente al aire y al agua, y una densidad y viscosidad relativamente bajas si se comparan con otros tipos de líquidos iónicos. Por lo que respecta al [BMIM][NTf₂], se trata de un compuesto parcialmente miscible con el agua, por lo que el sistema ternario resultante presenta una zona heterogénea.

En primer lugar se muestran, en la Tabla 6.13, los datos ELV del sistema binario formado por etanol y [BMIM][NTf₂]. Dado que los líquidos iónicos tienen una presión de vapor tan baja, la fase vapor está compuesta enteramente por etanol. Además, y debido al peso molecular tan elevado del líquido iónico, el rango de composiciones del sistema binario se limita a aquellos casos en los que el valor de la fracción molar del líquido iónico es, como mucho, igual al 0.3.

Tabla 6.13 Datos experimentales ELV del sistema etanol (1) + [BMIM][NTf₂] (3) a 101.3 kPa

T (K)	x_1	γ_1
358.25	0.695	1.108
357.56	0.716	1.104
356.98	0.735	1.099
356.37	0.762	1.085
355.62	0.786	1.083
355.14	0.812	1.067
354.91	0.819	1.068
354.25	0.855	1.049
353.85	0.875	1.041
353.72	0.879	1.041
353.23	0.909	1.026
352.86	0.930	1.018
352.57	0.945	1.013
351.36	1.000	1.000

En la tabla anterior no se incluyen los valores de los coeficientes de actividad del [BMIM][NTf₂] puesto que dicho compuesto no se encuentra en la fase vapor, y por lo tanto no es posible aplicar la ecuación (4.27) para obtener su valor.

En esta ocasión no tiene sentido representar el diagrama de composiciones y - x puesto que todos los puntos de la fase vapor del sistema binario son etanol puro. En cambio, sí se ha representado en la Figura 6.11 el diagrama T - x - y , aunque en este caso las temperaturas solamente se representan en función de las composiciones de la fase líquida, pues todas las composiciones del vapor son etanol puro (siendo, por tanto, un diagrama T - x). Además, el intervalo de composiciones del diagrama está limitado al intervalo de composiciones de trabajo. Junto a los datos experimentales se representa la curva estimada mediante el modelo NRTL electrolito.

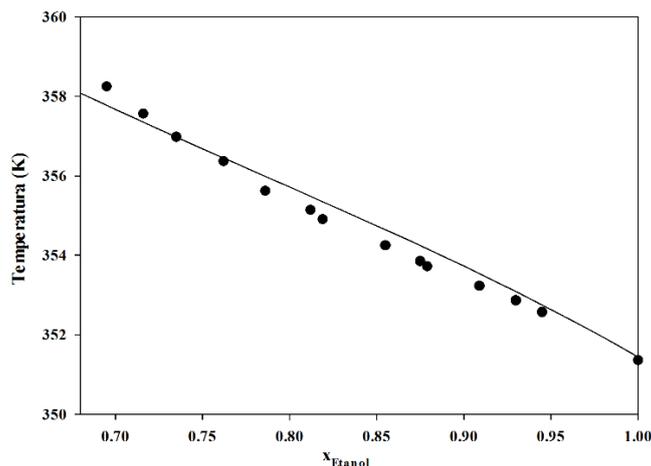


Figura 6.11 Diagrama T - x para el intervalo de composiciones determinado experimentalmente del sistema etanol + [BMIM][NTf₂]. (•) fase líquida exp., (—) datos teóricos calculados con el modelo NRTL electrolito.

La figura anterior muestra ciertas desviaciones entre los valores teóricos y calculados. Sin embargo, en términos relativos estas diferencias no llegan al 0.2%, por lo que los valores obtenidos mediante la correlación con el NRTL-e se consideran aceptables. Además, también resulta bastante llamativo la forma de la curva teórica, la cual se asemeja a una recta. No obstante, esto se debe a que la representación abarca un intervalo de composiciones limitado, por lo que aparentemente no existe gran discrepancia en la estimación teórica que realiza el modelo de actividad.

El líquido iónico es parcialmente miscible con el agua. Como consecuencia, el sistema ternario presenta una zona donde existen tres fases en equilibrio, cuyos datos ELLV se muestran en la Tabla 6.14.

Tabla 6.14 Datos experimentales ELLV del sistema etanol (1) + agua (2) + [BMIM][NTf₂] (3) a 101.3 kPa

	$T(K)$	Fase orgánica		Fase acuosa		Fase vapor	
		x_1	x_2	x_1	x_2	y_1	y_2
1	369.65	0.041	0.542	0.009	0.990	0.122	0.878
2	367.79	0.061	0.539	0.016	0.983	0.186	0.814
3	366.48	0.104	0.542	0.027	0.972	0.231	0.770
4	365.27	0.122	0.540	0.034	0.964	0.069	0.931
5	361.98	0.206	0.583	0.071	0.927	0.359	0.641
6	363.18	0.175	0.558	0.053	0.947	0.327	0.674
7	366.15	0.121	0.542	0.031	0.968	0.242	0.758
8	360.49	0.230	0.639	0.108	0.886	0.590	0.410

Llegados a este punto es importante reseñar que hasta la fecha no se han encontrado publicados en la bibliografía datos del ELLV correspondientes a un sistema ternario con un líquido iónico, por lo que los datos publicados a continuación resultan especialmente novedosos. Este tipo de datos son especialmente útiles cuando se desea diseñar un decantador cuya corriente alimento contenga un líquido iónico.

Además de los datos ELLV, también se incluyen los datos ELV correspondientes a la zona homogénea de este sistema. Estos datos se muestran en la Tabla 6.15, y abarcan un intervalo de composiciones limitado debido al valor tan elevado del peso molecular del líquido iónico. Al igual que en el caso del sistema binario, los datos presentados excluyen el coeficiente de actividad del líquido iónico.

Tabla 6.15 Datos experimentales ELV del sistema etanol (1) + agua (2) + [BMIM][NTf₂] (3) a 101.3 kPa

T (K)	x_1	x_2	y_1	γ_1	γ_2
352.77	0.351	0.641	0.689	1.865	1.054
356.00	0.547	0.262	0.687	1.053	2.280
356.01	0.553	0.255	0.707	1.072	2.192
356.58	0.491	0.316	0.638	1.066	2.136
356.59	0.496	0.310	0.652	1.078	2.093
357.20	0.444	0.360	0.604	1.090	2.002
357.22	0.441	0.364	0.595	1.080	2.023
357.29	0.516	0.246	0.703	1.088	2.189
357.32	0.511	0.252	0.683	1.066	2.278
357.60	0.292	0.651	0.502	1.357	1.370
358.52	0.378	0.402	0.549	1.107	1.938
358.59	0.377	0.404	0.542	1.093	1.953
359.33	0.210	0.735	0.440	1.549	1.275
360.25	0.294	0.473	0.461	1.120	1.841
361.13	0.226	0.585	0.398	1.218	1.607
361.15	0.246	0.533	0.412	1.158	1.721
361.70	0.257	0.472	0.427	1.125	1.855
362.66	0.239	0.463	0.411	1.124	1.874

Los datos de las dos tablas anteriores se representan en el diagrama ternario de composiciones en la Figura 6.12, donde también se ha incluido el azeótropo binario etanol + agua.

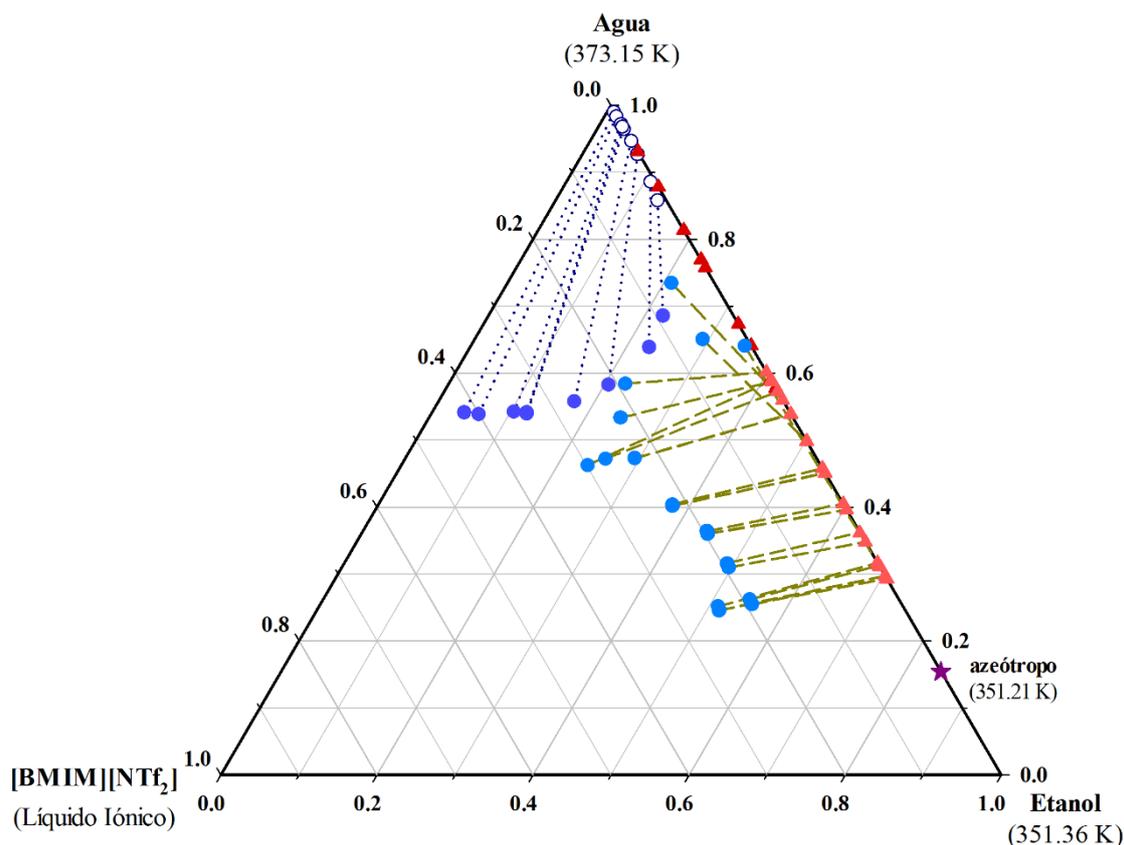


Figura 6.12 Datos ELV y ELLV a 101.3 kPa representados sobre un diagrama ternario de composición para el sistema etanol (1) + agua (2) + [BMIM][NTf₂] (3). Serie ELLV: (●) fase orgánica, (○) fase acuosa, (▲) fase vapor. Serie ELV: (●) fase líquida, (▲) fase vapor, (★) punto azeotrópico.

6.1.2 Sistemas 1-propanol + agua + disolvente

Aunque no tan “icónico” como el del sistema etanol-agua, el azeótropo que forman 1-propanol y agua también ha sido objeto de estudio en el campo del equilibrio termodinámico de mezclas. En esta ocasión los datos experimentales del punto azeotrópico se han tomado del trabajo de Demirel (1999). Así, se considera que el azeótropo 1-propanol + agua aparece bajo presión atmosférica a una fracción molar de 1-propanol igual a 0.432 y una temperatura de 360.10 K.

6.1.2.1 1-Propanol + Agua

Siguiendo la tónica establecida en el caso del etanol, se ha determinado en primer lugar los datos ELV del sistema formado por la mezcla binaria a separar. Así, la Tabla 6.16 muestra los puntos experimentales del ELV para la mezcla formada por 1-propanol y agua.

Tabla 6.16 Datos experimentales ELV del sistema 1-propanol (1) + agua (2) a 101.3 kPa

T (K)	x_1	y_1	γ_1	γ_2
373.15	0.000	0.000	-	1.000
362.04	0.058	0.355	8.397	1.027
361.07	0.155	0.398	3.656	1.109
360.82	0.254	0.400	2.264	1.264
360.77	0.296	0.402	1.956	1.337
360.71	0.343	0.408	1.717	1.422
360.69	0.388	0.415	1.545	1.509
360.67	0.451	0.430	1.378	1.641
360.73	0.498	0.440	1.274	1.759
360.77	0.546	0.457	1.205	1.883
360.97	0.593	0.476	1.146	2.012
361.25	0.636	0.517	1.148	2.053
361.55	0.676	0.548	1.131	2.135
362.05	0.719	0.578	1.100	2.256
364.44	0.851	0.718	1.052	2.605
365.70	0.896	0.779	1.033	2.794
367.10	0.934	0.835	1.008	3.126
368.27	0.966	0.904	1.010	3.387
369.97	1.000	1.000	1.000	-

Los datos expuestos en la Tabla 6.16 se encuentran representados en la Figura 6.13. También se incluye la serie experimental obtenida por Gabaldón y col. (1996) a 100 kPa junto a los valores calculados mediante UNIQUAC, el modelo de coeficientes de actividad que mejor estimó los datos.

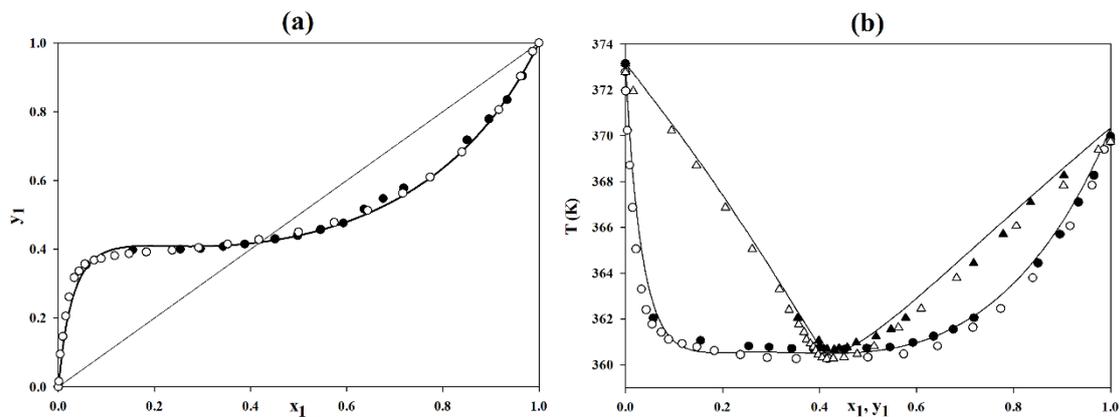


Figura 6.13 Equilibrio líquido-vapor para el sistema 1-propanol (1) + agua (2). a) Diagrama de composiciones: (●) datos experimentales, (○) datos experimentales Gabaldón y col. (1996), (—) datos teóricos calculados con el modelo UNIQUAC. b) Diagrama T - x - y : (●) fase líquida exp., (▲) fase vapor exp., (○) fase líquida exp. Gabaldón y col. (1996), (Δ) fase vapor exp. Gabaldón y col. (1996), (—) datos calculados con el modelo UNIQUAC.

Si se observa la figura anterior, se puede comprobar como las dos series de datos experimentales son semejantes, encontrándose las diferencias más significativas en la fracción molar de la fase líquida. Sin embargo, cabe recordar que la serie de Gabaldón y col. se determinó a 100 kPa, mientras que en el presente trabajo todos los datos se han tomado a presión atmosférica (101.3 kPa). Por lo tanto, y aunque la diferencia de presión es relativamente baja, es normal que existan pequeñas diferencias entre los valores experimentales de ambos trabajos.

6.1.2.2 1-Propanol + Agua + 2-metoxietanol

Anteriormente ya se han reseñado las principales características del 2-metoxietanol. Además, también se han expuesto los datos experimentales ELV para el sistema formado por este compuesto y el agua, por lo que en este subapartado solamente se muestran los datos del sistema 1-propanol + 2-metoxietanol. Dichos datos se muestran en la Tabla 6.17.

Tabla 6.17 Datos experimentales ELV del sistema 1-propanol (1) + 2-metoxietanol (3) a 101.3 kPa

T (K)	x_1	y_1	γ_1	γ_3
397.58	0.000	0.000	-	1.000
392.30	0.106	0.245	1.072	0.990
389.75	0.166	0.351	1.051	0.984
388.45	0.199	0.403	1.052	0.982
387.18	0.233	0.451	1.064	0.967
385.95	0.269	0.497	1.056	0.972
384.73	0.306	0.542	1.064	0.955
383.46	0.347	0.586	1.052	0.959
382.35	0.385	0.623	1.052	0.957
380.34	0.461	0.690	1.047	0.943
379.37	0.500	0.721	1.036	0.952
378.46	0.539	0.750	1.032	0.967
377.64	0.576	0.775	1.022	0.967
376.87	0.612	0.799	1.018	0.943
375.72	0.671	0.835	1.009	0.937
374.58	0.732	0.869	1.004	0.952
373.65	0.786	0.897	0.997	0.957
372.87	0.832	0.921	0.993	0.976
371.93	0.891	0.949	0.985	1.006
371.12	0.946	0.975	0.985	1.153
369.97	1.000	1.000	1.000	-

Cabe destacar que en la bibliografía ya existe un estudio (Chandak y col., 1977) que hace referencia a los datos ELV este sistema. Sin embargo, se decidió realizar la determinación experimental de este sistema debido a la antigüedad del trabajo de Chandak y col.

En la Figura 6.14 se representan los datos ELV expuestos en la tabla anterior junto a los publicados por Chandak y col (1977). Además, se incluye la estimación realizada utilizando los parámetros del modelo NRTL obtenidos mediante correlación. En esta ocasión, y a diferencia del resto de sistemas binarios, las diferencias entre las dos series experimentales resultan notables, especialmente en el diagrama T - x - y . No obstante, la bondad de los datos experimentales obtenidos en este trabajo se ha constatado mediante el test de consistencia termodinámica y la posterior correlación. Además, y puesto que los parámetros calculados son capaces de estimar correctamente el ELV del sistema ternario, se consideran aceptan los datos ELV obtenidos en el presente trabajo.

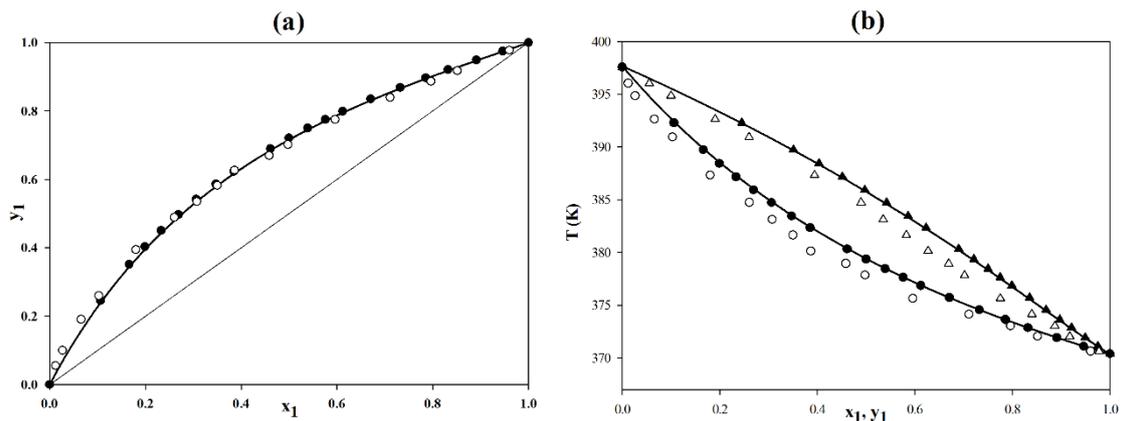


Figura 6.14 Equilibrio líquido-vapor para el sistema 1-propanol (1) + 2-metoxietanol (3). a) Diagrama de composiciones: (●) datos experimentales, (○) datos experimentales Chandak y col. (1977), (—) datos teóricos calculados con el modelo NRTL. b) Diagrama T - x - y : (●) fase líquida exp., (▲) fase vapor exp., (○) fase líquida exp. Chandak y col. (1977), (Δ) fase vapor exp. Chandak y col. (1977), (—) datos calculados con el modelo NRTL.

La Tabla 6.18 muestra los datos isobáticos ELV del sistema ternario formado por 1-propanol, agua y 2-metoxietanol obtenidos a 101.3 kPa. Al igual que en el resto de sistema descritos hasta el momento, los coeficientes de actividad de cada uno de los componentes del sistema se calcularon utilizando la ecuación (4.27).

Tabla 6.18 Datos experimentales ELV del sistema 1-propanol (1) + agua (2) + 2-metoxietanol (3) a 101.3 kPa

T (K)	x_1	x_2	y_1	y_2	γ_1	γ_2	γ_3
362.16	0.359	0.593	0.414	0.576	1.573	1.451	0.691
362.41	0.549	0.402	0.478	0.512	1.176	1.886	0.670
363.25	0.396	0.502	0.421	0.556	1.390	1.589	0.718
363.82	0.198	0.713	0.356	0.621	2.302	1.222	0.806
364.95	0.628	0.263	0.549	0.422	1.070	2.164	0.793
365.62	0.048	0.905	0.282	0.697	7.032	1.011	1.305
365.75	0.286	0.520	0.372	0.576	1.547	1.448	0.778
365.85	0.101	0.801	0.299	0.667	3.511	1.084	1.005
366.11	0.388	0.402	0.426	0.515	1.287	1.654	0.804
366.24	0.205	0.606	0.327	0.617	1.863	1.307	0.845
366.46	0.486	0.311	0.483	0.460	1.149	1.886	0.792
368.16	0.211	0.516	0.316	0.598	1.628	1.388	0.837
368.60	0.272	0.422	0.356	0.544	1.399	1.520	0.854
368.68	0.376	0.324	0.432	0.474	1.224	1.721	0.816
368.75	0.793	0.090	0.757	0.201	1.012	2.629	0.930
369.32	0.263	0.407	0.380	0.540	1.504	1.524	0.617
369.73	0.872	0.047	0.854	0.115	1.002	2.784	0.956
369.84	0.278	0.375	0.360	0.521	1.322	1.567	0.857
370.08	0.114	0.591	0.222	0.665	1.974	1.257	0.951
370.21	0.051	0.742	0.155	0.749	3.069	1.122	1.148
370.50	0.697	0.095	0.720	0.201	1.028	2.339	0.924
371.88	0.180	0.414	0.274	0.571	1.444	1.446	0.888
371.91	0.256	0.328	0.347	0.496	1.283	1.585	0.876
372.26	0.606	0.094	0.674	0.209	1.038	2.309	0.891
374.04	0.645	0.045	0.757	0.108	1.028	2.346	0.935
374.21	0.062	0.509	0.127	0.676	1.789	1.282	0.986
374.23	0.071	0.485	0.139	0.657	1.708	1.307	0.985
374.57	0.504	0.091	0.625	0.199	1.066	2.095	0.916
376.22	0.104	0.355	0.178	0.560	1.391	1.422	0.968
376.70	0.405	0.094	0.556	0.213	1.095	2.017	0.904
377.57	0.102	0.225	0.181	0.446	1.375	1.708	1.057
378.57	0.438	0.045	0.630	0.110	1.075	2.044	0.924
379.33	0.097	0.285	0.160	0.495	1.203	1.409	1.003
380.76	0.274	0.090	0.442	0.212	1.120	1.827	0.930
382.53	0.205	0.095	0.360	0.236	1.149	1.816	0.930
384.30	0.238	0.045	0.430	0.123	1.114	1.888	0.948
386.05	0.106	0.096	0.211	0.252	1.160	1.710	0.967
392.23	0.041	0.042	0.102	0.137	1.191	1.748	0.980

Estos mismos datos se encuentran representados en el diagrama ternario de composiciones de la Figura 6.15. Al igual que en el caso del etanol, las mediciones experimentales no revelaron la presencia de ningún azeótropo ternario, por lo que el sistema ternario solamente cuenta con los dos azeótropos binarios señalados anteriormente: el correspondiente a la mezcla a separar (1-propanol + agua) y el formado por agua y 2-metoxietanol.

Puesto que la composición del azeótropo binario agua + 2-metoxietanol se encuentra muy próxima a la del agua pura, en principio el 2-metoxietanol vuelve a mostrarse como un disolvente capaz de llevar a cabo la separación de 1-propanol y agua mediante un proceso de destilación extractiva. No obstante, en el siguiente capítulo se profundizará más en todos aquellos aspectos relativos a las secuencias de destilación, pues en esta ocasión la forma de los pares de puntos experimentales parece indicar que el disolvente invierte la volatilidad de los componentes a separar.

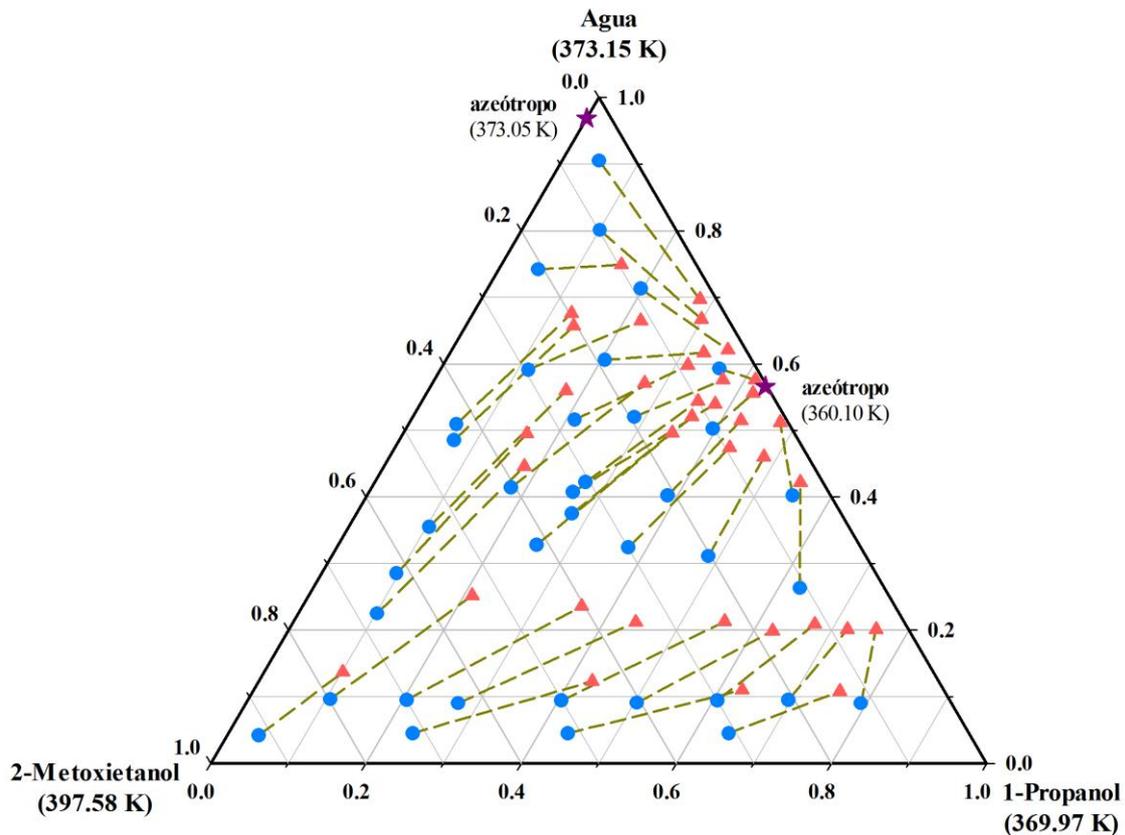


Figura 6.15 Datos experimentales ELV a 101.3 kPa representados sobre un diagrama ternario de composiciones para el sistema 1-propanol (1) + agua (2) + 2-metoxietanol (3): (●) fase líquida, (▲) fase vapor, (★) punto azeotrópico.

6.1.2.3 1-Propanol + Agua + Etilenglicol

A diferencia del caso del etanol, en esta ocasión sí se determinaron los datos ELV del sistema binario formado por el alcohol y el propio etilenglicol. La razón reside en que, durante las fechas de realización del trabajo, no se encontraban publicados en la bibliografía datos relativos a este sistema. Sin embargo, posteriormente sí apareció un estudio sobre el mismo desarrollado por Qian y col. (2013). Así pues, la Tabla 6.19 muestra los datos ELV de este sistema binario. Estos mismos datos se han representado gráficamente en la Figura 6.16 mediante un diagrama T - x - y y un diagrama y - x . Además, y a modo de comparación, junto a la serie experimental obtenida en el presente trabajo se incluyen los datos experimentales publicados por Qian y col. en 2013. La citada figura incluye también los datos ELV estimados con el modelo de Wilson, pues fue el modelo de coeficientes de actividad que, como se verá en subapartados posteriores, presentó una correlación con valores de las desviaciones más pequeños.

Tabla 6.19 Datos experimentales ELV del sistema 1-propanol (1) + etilenglicol (3) a 101.3 kPa

T (K)	x_1	y_1	γ_1	γ_3
470.27	0.000	0.000	-	1.000
441.64	0.033	0.632	2.542	0.948
426.73	0.062	0.786	2.361	0.974
414.35	0.106	0.874	2.097	0.977
407.91	0.140	0.909	1.964	0.958
402.50	0.175	0.931	1.875	0.955
398.17	0.217	0.946	1.743	0.953
395.72	0.245	0.953	1.674	0.961
392.32	0.301	0.962	1.526	0.981
389.32	0.362	0.970	1.406	0.977
385.92	0.445	0.977	1.284	1.012
384.07	0.487	0.981	1.252	0.990
381.92	0.553	0.985	1.189	0.997
379.63	0.648	0.989	1.101	1.041
378.40	0.681	0.990	1.093	1.111
377.57	0.709	0.991	1.082	1.143
376.35	0.756	0.992	1.059	1.290
375.42	0.795	0.993	1.042	1.409
373.73	0.860	0.995	1.024	1.608
371.07	0.970	0.998	1.002	3.453
369.97	1.000	1.000	1.000	-

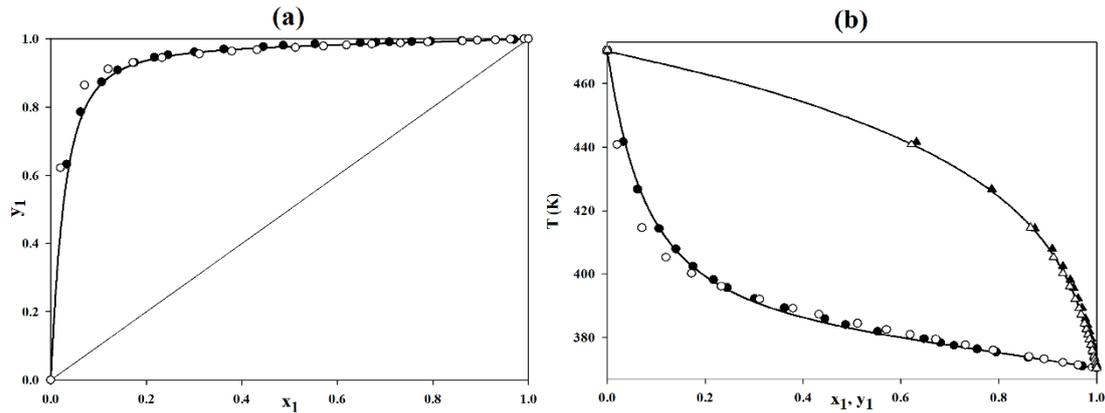


Figura 6.16 Equilibrio líquido-vapor para el sistema 1-propanol (1) + etilenglicol (3). a) Diagrama de composiciones: (●) datos experimentales, (○) datos experimentales Qian y col. (2013), (—) datos calculados con el modelo Wilson. b) Diagrama $T-x-y$: (●) fase líquida exp., (▲) fase vapor exp., (○) fase líquida exp. Qian y col. (2013), (△) fase vapor exp. Qian y col. (2013), (—) datos calculados con el modelo Wilson.

A continuación se muestran en la Tabla 6.20 los datos ELV para el sistema ternario formado por 1-propanol, agua y etilenglicol, ordenados en sentido de temperaturas crecientes. Debido a la temperatura de ebullición tan alta del etilenglicol, ninguno de los puntos experimentales posee una fracción molar de etilenglicol mayor de 0.7. De esta forma, se evitan valores de la temperatura demasiado elevados para el buen funcionamiento del equipo donde se llevan a cabo los experimentos.

Los datos de equilibrio también se encuentran representados en la Figura 6.17. Tal y como se aprecia en la misma, no existe ningún azeótropo ternario ni tampoco binario, más allá del azeótropo formado por 1-propanol y agua. Por lo tanto, el etilenglicol se postula como un buen candidato para ser el disolvente en un proceso de destilación extractiva.

Tabla 6.20 Datos experimentales ELV del sistema 1-propanol (1) + agua (2) + etilenglicol (3) a 101.3 kPa

T (K)	x_1	x_2	y_1	y_2	γ_1	γ_2	γ_3
361.99	0.240	0.725	0.389	0.611	2.227	1.266	1.223
362.11	0.493	0.466	0.478	0.522	1.325	1.676	1.036
363.42	0.300	0.607	0.432	0.568	1.871	1.332	0.425
363.50	0.685	0.273	0.562	0.437	1.062	2.277	1.868
363.96	0.519	0.388	0.483	0.517	1.184	1.860	0.412
364.81	0.058	0.891	0.333	0.666	7.084	1.011	1.436
364.86	0.101	0.794	0.376	0.624	4.582	1.060	0.348
366.08	0.298	0.523	0.467	0.532	1.840	1.314	0.381

Tabla 6.20 (cont.)

T (K)	x_1	x_2	y_1	y_2	γ_1	γ_2	γ_3
367.34	0.192	0.595	0.411	0.588	2.399	1.219	0.299
367.80	0.517	0.302	0.538	0.461	1.145	1.854	0.342
368.00	0.096	0.707	0.359	0.640	4.092	1.090	0.312
369.60	0.614	0.185	0.691	0.308	1.157	1.898	0.279
369.77	0.925	0.034	0.884	0.115	0.976	3.843	1.355
369.80	0.323	0.398	0.523	0.475	1.655	1.348	0.399
370.10	0.422	0.307	0.590	0.407	1.413	1.483	0.606
370.30	0.200	0.506	0.459	0.539	2.305	1.181	0.369
371.90	0.704	0.096	0.783	0.216	1.052	2.366	0.248
372.58	0.516	0.189	0.678	0.319	1.213	1.730	0.488
372.87	0.236	0.391	0.518	0.479	2.008	1.241	0.380
373.48	0.313	0.309	0.544	0.453	1.555	1.454	0.364
374.61	0.605	0.100	0.782	0.213	1.110	2.037	0.730
375.27	0.697	0.037	0.885	0.111	1.065	2.808	0.626
375.73	0.412	0.195	0.682	0.313	1.367	1.474	0.518
377.04	0.159	0.387	0.488	0.508	2.425	1.150	0.336
377.64	0.090	0.483	0.378	0.617	3.253	1.096	0.434
377.70	0.495	0.106	0.781	0.213	1.216	1.727	0.553
378.23	0.211	0.299	0.542	0.452	1.947	1.273	0.439
378.76	0.043	0.587	0.260	0.737	4.512	1.036	0.284
379.79	0.303	0.191	0.665	0.327	1.575	1.369	0.523
381.16	0.484	0.037	0.897	0.093	1.269	1.925	0.644
381.17	0.395	0.103	0.773	0.217	1.340	1.610	0.615
385.59	0.295	0.099	0.756	0.230	1.516	1.535	0.574
386.66	0.106	0.296	0.468	0.519	2.527	1.115	0.515
388.65	0.161	0.193	0.625	0.356	2.082	1.102	0.632
388.86	0.295	0.050	0.861	0.118	1.554	1.405	0.681
392.24	0.204	0.094	0.751	0.224	1.763	1.273	0.646
392.95	0.042	0.348	0.254	0.730	2.844	1.092	0.463
401.61	0.078	0.202	0.450	0.514	2.090	1.020	0.595
404.42	0.127	0.095	0.701	0.254	1.842	0.989	0.608

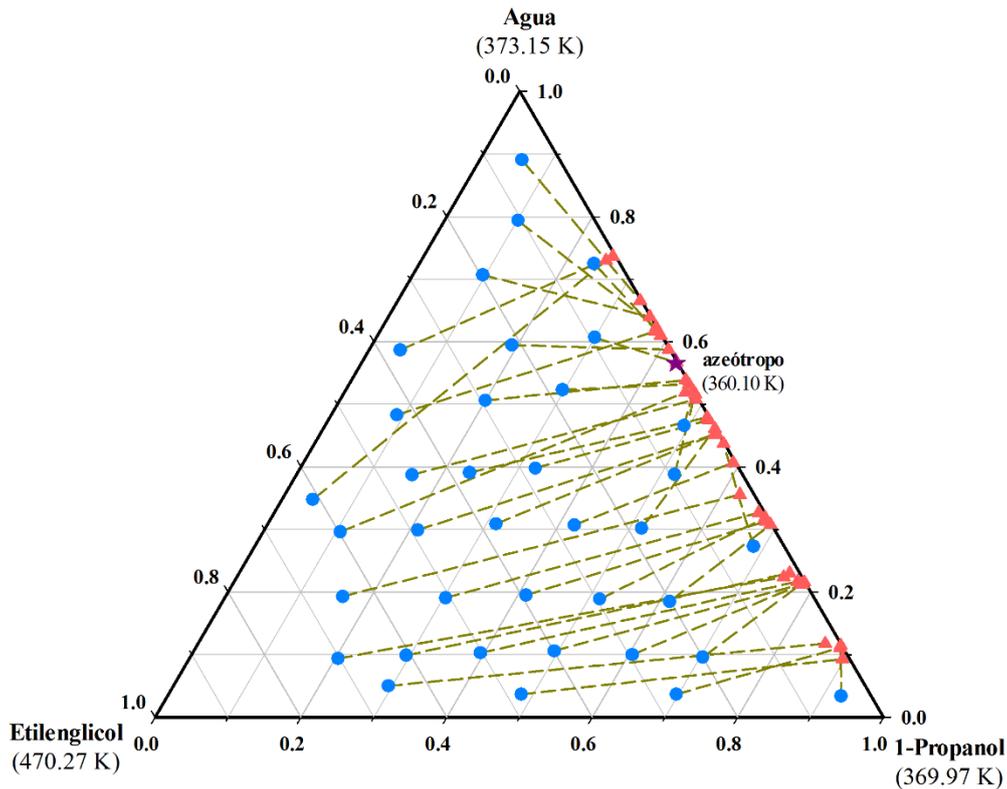


Figura 6.17 Datos experimentales ELV a 101.3 kPa representados sobre un diagrama ternario de composiciones para el sistema 1-propanol (1) + agua (2) + etilenglicol (3): (●) fase líquida, (▲) fase vapor, (★) punto azeotrópico.

6.1.2.4 1-Propanol + Agua + Éter isopropílico

Anteriormente ya se comentó que el éter isopropílico es un compuesto parcialmente miscible con el agua, resultando en la aparición de una zona heterogénea. Así, la Tabla 6.21 muestra los puntos experimentales situados en esta zona mientras que la Tabla 6.22 hace lo propio para los correspondientes al intervalo de composiciones miscibles.

Tabla 6.21 Datos experimentales ELLV del sistema 1-propanol (1) + agua (2) + éter isopropílico (3) a 101.3 kPa

	$T(K)$	Fase orgánica		Fase acuosa		Fase vapor	
		x_1	x_2	x_1	x_2	y_1	y_2
1	351.78	0.030	0.066	0.003	0.996	0.016	0.232
2	351.90	0.125	0.114	0.014	0.979	0.044	0.242
3	352.64	0.204	0.126	0.023	0.964	0.070	0.246
4	352.77	0.247	0.154	0.024	0.970	0.080	0.257
5	352.80	0.306	0.208	0.029	0.966	0.088	0.261
6	352.93	0.363	0.314	0.036	0.959	0.097	0.264
7	354.70	0.380	0.354	0.036	0.962	0.123	0.287

Tabla 6.22 Datos experimentales ELV del sistema 1-propanol (1) + agua (2) + éter isopropílico (3) a 101.3 kPa

T (K)	x_1	x_2	y_1	y_2	γ_1	γ_2	γ_3
339.62	0.333	0.163	0.104	0.215	1.115	5.019	1.445
340.40	0.369	0.239	0.115	0.238	1.069	3.664	1.723
341.71	0.418	0.252	0.131	0.242	1.011	3.337	1.904
342.27	0.423	0.301	0.140	0.262	1.046	2.941	2.136
343.30	0.483	0.084	0.193	0.086	1.211	3.350	1.586
346.21	0.534	0.039	0.230	0.065	1.146	4.740	1.444
346.24	0.547	0.243	0.197	0.253	0.949	2.975	2.292
347.50	0.537	0.298	0.201	0.289	0.936	2.620	2.608
348.37	0.630	0.066	0.287	0.090	1.096	3.584	1.685
349.73	0.429	0.524	0.253	0.408	1.333	1.905	5.736
350.64	0.692	0.099	0.307	0.130	0.969	3.120	2.079
350.89	0.606	0.282	0.275	0.317	0.978	2.635	2.805
351.75	0.516	0.421	0.269	0.394	1.079	2.107	4.082
352.60	0.538	0.401	0.284	0.399	1.055	2.164	3.859
352.61	0.737	0.043	0.382	0.071	1.042	3.656	1.807
353.05	0.717	0.168	0.347	0.246	0.951	3.154	2.552
353.32	0.666	0.240	0.335	0.311	0.979	2.747	2.699
354.76	0.743	0.161	0.390	0.251	0.962	3.125	2.582
356.07	0.418	0.563	0.311	0.487	1.291	1.636	7.150
356.35	0.741	0.185	0.445	0.286	1.030	2.899	2.407
357.42	0.508	0.473	0.365	0.502	1.179	1.899	4.626
357.74	0.627	0.348	0.392	0.444	1.015	2.260	4.268
360.37	0.733	0.234	0.505	0.380	1.006	2.610	2.036
361.11	0.833	0.132	0.556	0.278	0.946	3.297	2.756
361.88	0.822	0.156	0.583	0.304	0.975	2.949	3.009
364.60	0.907	0.070	0.715	0.181	0.977	3.552	2.418

Los datos de las dos tablas anteriores se representan en la Figura 6.18. Tal y como se aprecia en la misma, en este sistema no existe ningún azeótropo ternario, aunque sí existe un azeótropo heterogéneo, el ya mencionado formado por agua y éter isopropílico. Además, otra diferencia importante respecto al caso anterior es que tampoco existe un azeótropo binario entre el alcohol (1-propanol en este caso) y el éter isopropílico.

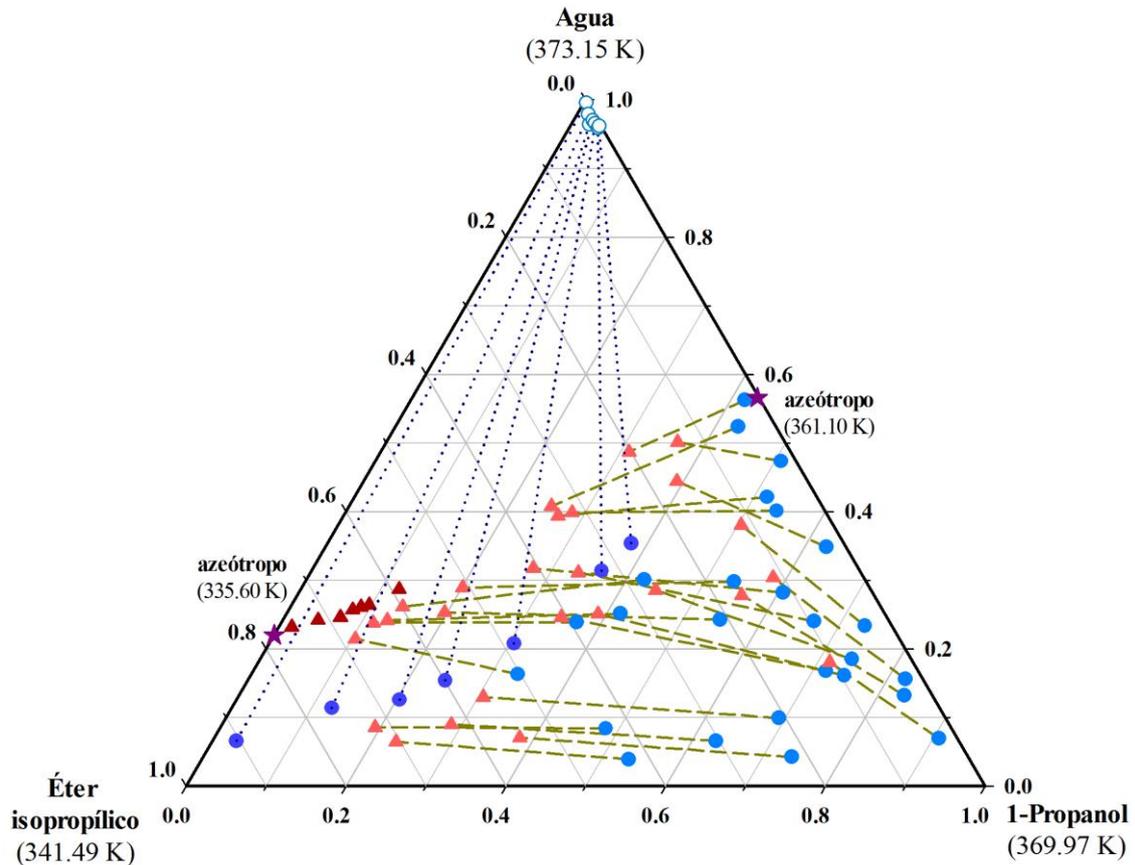


Figura 6.18 Datos ELV y ELLV a 101.3 kPa representados sobre un diagrama ternario de composición para el sistema 1-propanol (1) + agua (2) + éter isopropílico (3). Serie ELLV: (●) fase orgánica, (○) fase acuosa, (▲) fase vapor. Serie ELV: (●) fase acuosa, (▲) fase vapor. Ambas series: (★) punto azeotrópico.

6.1.2.5 1-Propanol + Agua + Acetato de propilo

El siguiente sistema en ser analizado es el que forman los compuestos a separar con el acetato de propilo. Anteriormente, ya se indicó que éste último formaba mezclas azeotrópicas con alcoholes, además de con el agua. El caso del 1-propanol no es una excepción, por lo que nuevamente existe un azeótropo binario entre el disolvente y el alcohol a separar. En este caso, y de acuerdo con el trabajo de Ortega y col. (2000), el azeótropo aparece, bajo presión atmosférica, a una temperatura de 367.63 K y una fracción molar de 1-propanol igual a 0.613.

Los datos experimentales isobáricos del ELLV y ELV del sistema se muestran en las Tablas 6.23 y 6.24, respectivamente. Todas las mediciones se han realizado a presión atmosférica. Estos mismos datos se muestran de forma gráfica en el diagrama ternario de composiciones de la Figura 6.19, donde también se incluyen los azeótropos binarios del sistema.

Tabla 6.23 Datos experimentales ELLV del sistema 1-propanol (1) + agua (2) + acetato de propilo (3) a 101.3 kPa

	$T(K)$	Fase orgánica		Fase acuosa		Fase vapor	
		x_1	x_2	x_1	x_2	y_1	y_2
1	355.63	0.032	0.191	0.002	0.994	0.024	0.534
2	355.44	0.064	0.208	0.007	0.990	0.051	0.528
3	355.39	0.122	0.253	0.010	0.987	0.081	0.525
4	355.37	0.139	0.270	0.013	0.984	0.090	0.521
5	355.50	0.170	0.299	0.016	0.981	0.108	0.524
6	355.53	0.215	0.367	0.021	0.975	0.132	0.524
7	355.69	0.236	0.404	0.027	0.970	0.147	0.526
8	355.83	0.243	0.431	0.030	0.967	0.161	0.525
9	356.08	0.253	0.459	0.032	0.964	0.174	0.529
10	356.74	0.255	0.592	0.042	0.952	0.207	0.539
11	356.14	0.262	0.509	0.035	0.961	0.183	0.533

Tabla 6.24 Datos experimentales ELV del sistema 1-propanol (1) + agua (2) + acetato de propilo (3) a 101.3 kPa

$T(K)$	x_1	x_2	y_1	y_2	γ_1	γ_2	γ_3
355.38	0.282	0.375	0.185	0.514	1.169	2.670	1.638
356.78	0.334	0.418	0.227	0.517	1.144	2.277	1.847
357.30	0.374	0.356	0.246	0.495	1.087	2.510	1.678
357.33	0.180	0.205	0.130	0.474	1.197	4.186	1.118
357.52	0.336	0.531	0.258	0.545	1.257	1.832	2.593
358.29	0.475	0.362	0.310	0.495	1.036	2.372	2.035
358.62	0.478	0.320	0.337	0.444	1.105	2.381	1.815
358.71	0.107	0.151	0.091	0.458	1.341	5.209	1.007
358.90	0.297	0.153	0.235	0.356	1.231	3.966	1.224
359.06	0.371	0.579	0.327	0.571	1.358	1.657	3.412
359.61	0.349	0.617	0.340	0.587	1.467	1.566	3.528
359.72	0.465	0.502	0.387	0.556	1.248	1.814	2.877
359.77	0.335	0.151	0.257	0.374	1.149	4.096	1.150
360.60	0.623	0.321	0.448	0.477	1.042	2.355	2.130
362.02	0.681	0.177	0.486	0.361	0.978	3.079	1.611
362.40	0.464	0.102	0.381	0.277	1.109	4.069	1.158
362.51	0.554	0.104	0.433	0.263	1.051	3.758	1.303
363.49	0.647	0.099	0.506	0.256	1.012	3.717	1.333
363.66	0.741	0.119	0.569	0.272	0.987	3.250	1.613
364.79	0.062	0.052	0.078	0.273	1.562	7.274	0.991
365.17	0.465	0.039	0.496	0.096	1.296	3.303	1.106

Tabla 6.24 (cont.)

T (K)	x_1	x_2	y_1	y_2	γ_1	γ_2	γ_3
365.36	0.779	0.053	0.672	0.135	1.039	3.429	1.539
365.41	0.647	0.042	0.564	0.135	1.049	4.331	1.293
365.55	0.545	0.033	0.510	0.113	1.120	4.510	1.189
365.78	0.857	0.083	0.737	0.193	1.020	3.054	1.540
365.94	0.407	0.041	0.406	0.132	1.178	4.221	1.096
366.12	0.413	0.026	0.423	0.111	1.202	5.470	1.083
366.19	0.605	0.017	0.579	0.051	1.119	3.946	1.273
366.23	0.693	0.019	0.641	0.056	1.079	3.805	1.372
366.87	0.295	0.025	0.348	0.093	1.350	4.730	1.043
367.62	0.515	0.006	0.532	0.019	1.147	3.786	1.165
368.40	0.880	0.006	0.798	0.020	0.974	3.754	1.963
368.53	0.924	0.016	0.877	0.042	1.015	3.127	1.644
368.63	0.205	0.011	0.278	0.055	1.458	6.212	1.019

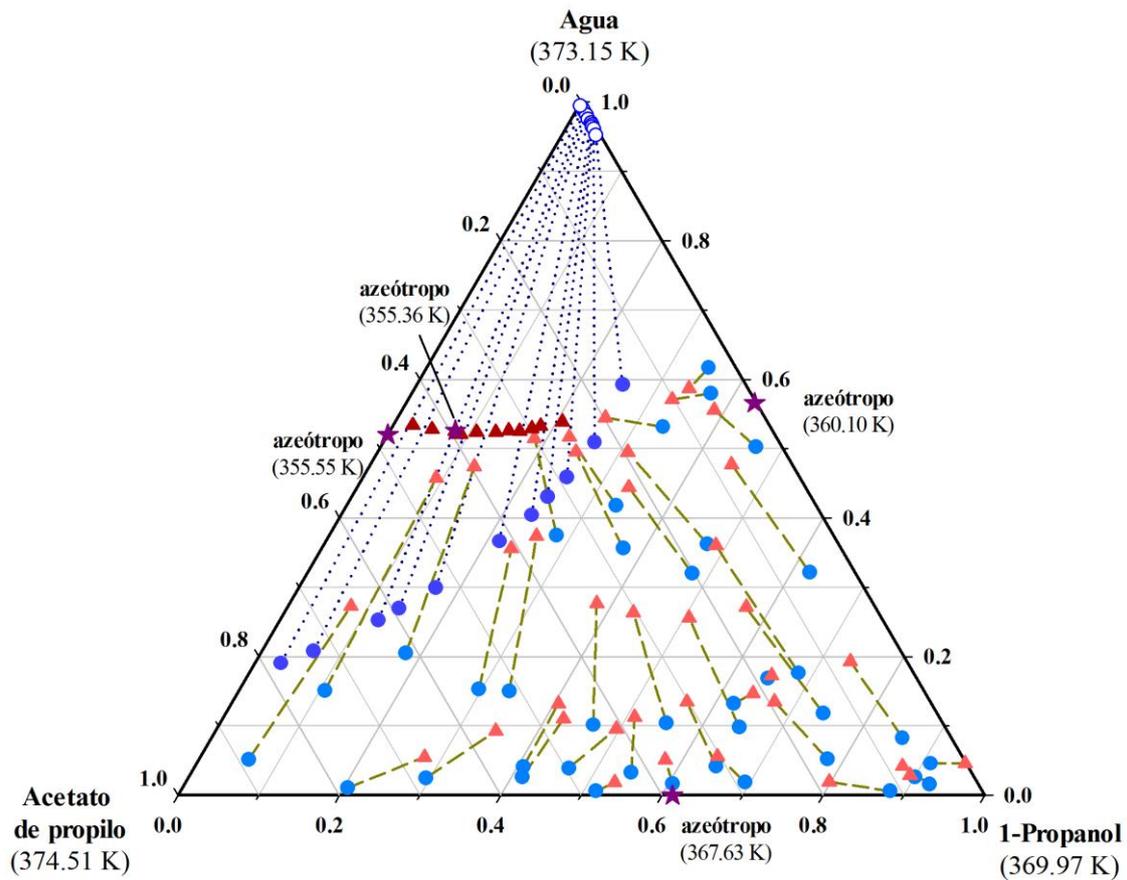


Figura 6.19 Datos ELV y ELLV a 101.3 kPa representados sobre un diagrama ternario de composición para el sistema 1-propanol (1) + agua (2) + acetato de propilo (3). Serie ELLV: (●) fase orgánica, (○) fase acuosa, (▲) fase vapor. Serie ELV: (●) fase líquida, (▲) fase vapor, (★) punto azeotrópico.

Al igual que en el caso anterior del etanol y el éter isopropílico, la disposición de los puntos de vapor respecto a su correspondiente línea de unión en el diagrama ternario de la Figura 6.19 indica la presencia de un azeótropo ternario de naturaleza heterogénea. Así pues, se determina experimentalmente este azeótropo, cuyas condiciones bajo presión atmosférica son una temperatura de 355.36 K y una fracción molar de 0.081 para el acetato de propilo y 0.525 para el agua.

6.1.2.6 1-Propanol + Agua + Isobutanol

El último de los compuestos propuestos para llevar a cabo la separación es el isobutanol. Si se recuerda el caso del etanol, la región heterogénea en dicho sistema ocupaba un intervalo de composiciones muy limitado. Esta misma característica se repite aquí, con la consiguiente escasez en el número de líneas de unión. De hecho, y tal y como se observa en la Tabla 6.25, solamente existen cinco puntos experimentales.

Tabla 6.25 Datos experimentales ELLV del sistema 1-propanol (1) + agua (2) + isobutanol (3) a 101.3 kPa

	$T(K)$	Fase orgánica		Fase acuosa		Fase vapor	
		x_1	x_2	x_1	x_2	y_1	y_2
1	362.68	0.011	0.549	0.001	0.972	0.010	0.662
2	362.30	0.043	0.554	0.006	0.971	0.042	0.657
3	362.29	0.082	0.638	0.015	0.957	0.090	0.651
4	362.55	0.091	0.733	0.031	0.927	0.130	0.649
5	362.10	0.096	0.746	0.042	0.905	0.144	0.644

Por el contrario, la serie de datos ELV abarca casi todo el intervalo de composiciones del sistema. Al respecto, la Tabla 6.26 muestra los datos experimentales ordenados en sentido creciente de temperaturas.

Tabla 6.26 Datos experimentales ELV del sistema 1-propanol (1) + agua (2) + isobutanol (3) a 101.3 kPa

$T(K)$	x_1	x_2	y_1	y_2	γ_1	γ_2	γ_3
360.91	0.445	0.513	0.396	0.577	1.274	1.761	1.391
361.08	0.360	0.598	0.367	0.601	1.451	1.564	1.637
361.23	0.244	0.722	0.341	0.618	1.977	1.324	2.576
361.28	0.545	0.409	0.431	0.545	1.116	2.058	1.111
361.38	0.278	0.568	0.263	0.624	1.330	1.690	1.556
361.41	0.385	0.451	0.312	0.592	1.138	2.018	1.240

Tabla 6.26 (cont.)

T (K)	x_1	x_2	y_1	y_2	γ_1	γ_2	γ_3
361.55	0.371	0.597	0.371	0.597	1.397	1.528	2.107
361.84	0.259	0.468	0.213	0.617	1.136	1.994	1.295
361.87	0.464	0.372	0.360	0.551	1.070	2.238	1.127
362.02	0.640	0.315	0.485	0.492	1.039	2.348	1.055
362.35	0.375	0.346	0.288	0.559	1.039	2.398	1.116
362.52	0.169	0.427	0.134	0.633	1.066	2.186	1.166
362.96	0.563	0.271	0.433	0.482	1.016	2.582	1.016
363.04	0.115	0.413	0.092	0.637	1.055	2.231	1.136
363.13	0.270	0.342	0.209	0.578	1.016	2.437	1.082
363.16	0.735	0.221	0.564	0.415	1.006	2.707	0.939
363.23	0.464	0.269	0.360	0.497	1.014	2.655	1.050
363.45	0.165	0.341	0.128	0.596	1.006	2.491	1.086
363.91	0.347	0.272	0.272	0.518	0.998	2.669	1.051
364.14	0.069	0.345	0.054	0.627	0.989	2.524	1.029
364.90	0.246	0.261	0.198	0.524	0.987	2.713	1.033
365.10	0.028	0.304	0.023	0.600	1.000	2.647	1.026
365.22	0.124	0.271	0.100	0.564	0.977	2.779	1.004
365.54	0.073	0.269	0.060	0.569	0.984	2.792	1.006
365.77	0.845	0.114	0.681	0.299	0.956	3.437	0.862
366.36	0.064	0.233	0.055	0.544	0.998	2.992	0.985
366.51	0.359	0.180	0.303	0.426	0.974	3.018	1.008
367.98	0.762	0.071	0.696	0.199	0.997	3.395	1.017
368.34	0.028	0.183	0.027	0.492	1.039	3.209	0.973
368.88	0.261	0.135	0.237	0.381	0.959	3.306	0.987
369.50	0.129	0.136	0.122	0.415	0.976	3.496	0.960
369.84	0.195	0.202	0.165	0.482	0.863	2.696	0.882
370.59	0.188	0.112	0.185	0.353	0.976	3.475	0.964

Los datos mostrados en las dos tablas anteriores se representan en la Figura 6.20. A tenor de la forma y orientación de los puntos experimentales representados en la misma, no existe ningún azeótropo ternario, solamente los dos azeótropos binarios formados por el agua y cada uno de los alcoholes.

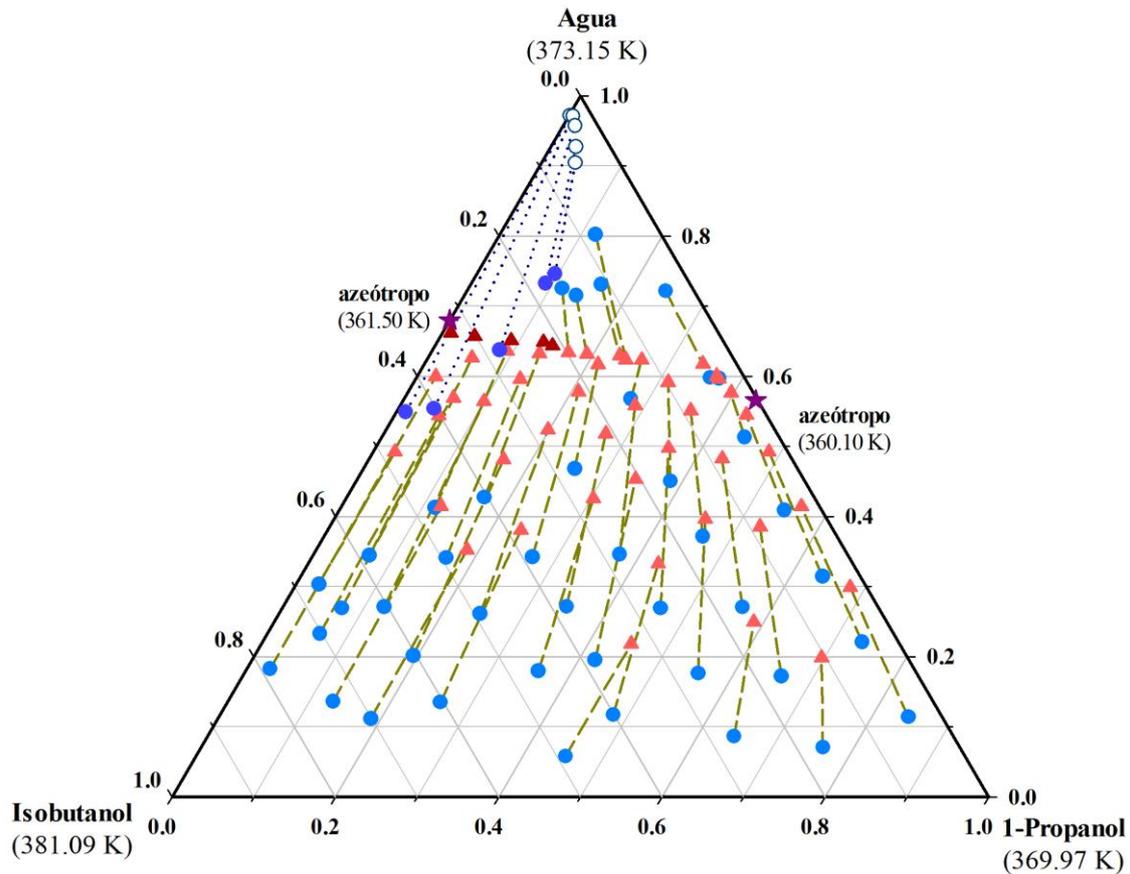


Figura 6.20 Datos ELV y ELLV a 101.3 kPa representados sobre un diagrama ternario de composición para el sistema 1-propanol (1) + agua (2) + isobutanol (3). Serie ELLV: (●) fase orgánica, (◐) fase acuosa, (▲) fase vapor. Serie ELV: (●) fase acuosa, (▲) fase vapor. Ambas series: (★) punto azeotrópico.

6.2 Tratamiento de datos experimentales

Los datos de equilibrio, por si solos, carecen de mucha utilidad más allá de la caracterización del sistema estudiado, especialmente si se desea diseñar cualquier tipo de proceso de destilación. Por esa razón, es necesario *transformar* la información experimental recogida. En este sentido, la mejor forma de aprovechar este tipo de datos es realizar la correlación de los mismos para obtener una serie de parámetros que, aplicados a sus respectivos modelos de composición local, puedan emplearse en la estimación del equilibrio entre fases y, por consiguiente, llevar a cabo la simulación y optimización de los procesos de destilación que se planteen. Sin embargo, y como paso previo a la correlación, es necesario cerciorarse de la validez de los datos obtenidos en el laboratorio. En este sentido, los test de consistencia termodinámica son las herramientas idóneas para comprobar la calidad de los mismos.

6.2.1 Aplicación de los test de consistencia

Los fundamentos teóricos de la consistencia termodinámica, así como los distintos tipos de test, se describieron en el apartado 4.4 del presente trabajo. En este sentido, en esta sección solamente se exponen los resultados de los test de consistencia para todos los sistemas estudiados en el presente trabajo a excepción del sistema con [BMIM][NTf₂]. El motivo de esta exclusión es la particular naturaleza del líquido iónico, que impide aplicar correctamente los test de consistencia debido a la ausencia de este componente en la fase vapor.

En primer lugar se muestran los resultados relativos a los datos de los sistemas binarios, cuya consistencia termodinámica se comprobó mediante el llamado test de Fredenslund, propuesto por el autor de quién recibe el nombre en el año 1977. Este test, del tipo *point to point*, utiliza polinomios de Legendre para representar la energía molar de Gibbs de exceso a partir de la cual se obtienen el resto de variables de equilibrio. De esta forma, es posible calcular la presión de equilibrio y la composición de la fase vapor, para posteriormente comparar los valores calculados con los datos experimentales. En este sentido, la Tabla 6.27 muestra los valores medios absolutos de las desviaciones obtenidas para cada uno de los sistemas binarios. Además, en la misma tabla también se incluyen los valores de los coeficientes de los polinomios de Legendre utilizados.

Tabla 6.27 Resultados del test de consistencia de Fredenslund para los sistemas binarios

Sistema	AADP ^a (kPa)	AADy ^b (x100)	<i>a</i> ₁	<i>a</i> ₂	<i>a</i> ₃
Etanol + Agua	0.404	0.545	1.3036	-0.3698	0.1347
Etanol + 2-metoxietanol	0.351	0.399	0.1373	0.0866	-
Agua + 2-metoxietanol	0.781	0.302	0.6279	0.1862	-
1-propanol + Agua	0.947	0.951	1.7892	-0.6525	0.2679
1-propanol + 2-metoxietanol	0.548	0.254	0.1179	0.0095	-
1-propanol + Etilenglicol	0.351	0.399	0.1373	0.0866	-
Agua + Etilenglicol	0.162	0.338	0.0271	0.0056	-

^aDesviación media absoluta de la presión: $AADP = \sum |P_{calc} - P_{exp}| / N$

^bDesviación media absoluta de la composición de la fase vapor: $AADy = \sum |y_{calc} - y_{exp}| / N$

A tenor de los resultados mostrados en la tabla anterior, se observa que en la mayoría de los sistemas binarios se utiliza un polinomio de segundo grado, y solamente en el caso de las mezclas alcohol + agua es necesario un polinomio de tercer grado para cumplir con el criterio de consistencia. Por lo que respecta a las desviaciones, únicamente en el caso del sistema 1-propanol + agua se obtienen valores cercanos a la unidad, aunque todavía dentro del criterio requerido para considerar que los datos cumplen satisfactoriamente el test de Fredenslund.

Por su parte, los datos ELV ternarios fueron evaluados mediante el test de consistencia de McDermott-Ellis modificado por Wisniak y Tamir. De acuerdo a lo expuesto en el apartado dedicado a la descripción de este método, solamente aquellos puntos que cumplen con la desigualdad $D_i < D_{max}$ pueden considerarse válidos desde el punto de vista de la consistencia termodinámica. En este sentido, la Tabla 6.28 muestra el número de puntos descartados para cada uno de los sistemas estudiados

El cálculo de D_i y D_{max} depende de las propiedades físicas de los compuestos, de las variables de equilibrio y de la precisión en las mediciones experimentales. En este sentido, los valores que se utilizaron para la precisión de la temperatura y la presión fueron de 0.02 K y 0.1 kPa, respectivamente, mientras que el de la composición varió en función del calibrado gravimétrico de cada sistema. Así pues, la Tabla 6.28 también incluye los valores de precisión de la composición utilizados para cada sistema, calculados a partir de las desviaciones obtenidas en los calibrados gravimétricos realizados a partir de las muestras patrón. De acuerdo a lo expuesto con la citada tabla, los valores más elevados para este término se dan en los sistemas con etilenglicol y glicerol, por lo que en teoría será más fácil que los puntos cumplan con el criterio de consistencia termodinámica dado que los valores de D_{max} serán más grandes.

A tenor de los resultados obtenidos, el sistema con más puntos experimentales descartados por no superar el test de consistencia fue el formado por etanol + agua + glicerol, a pesar de poseer el valor de Δx más grande. Esto se debe a la gran diferencia existente entre la temperatura de ebullición del glicerol y los otros dos componentes de la mezcla, lo que complica la realización de los experimentos. En cualquier caso, todos los puntos experimentales presentados a lo largo de las tablas anteriores cumplen con la desigualdad que dictamina la condición de consistencia termodinámica.

Tabla 6.28 Resultados del test de consistencia de McDermott-Ellis modificado por Wisniak y Tamir para los sistemas ternarios

alcohol	disolvente	Δx^a	número de puntos	
			aceptados	rechazados
etanol	2-metoxietanol	0.0005	37	1
	etilenglicol	0.0012	30	3
	glicerol	0.0021	22	9
	acetato de propilo	0.0008	35	0
	isobutanol	0.0009	30	2
1-propanol	2-metoxietanol	0.0005	38	0
	etilenglicol	0.0010	39	2
	éter isopropílico	0.0007	26	5
	acetato de propilo	0.0007	34	0
	isobutanol	0.0009	33	3

^aPara cada sistema: $\Delta x = \sum |x_{calc} - x_{exp}| / N$

6.2.2 Correlación de datos experimentales

Una vez aplicados los test de consistencia a los datos experimentales obtenidos en el laboratorio, se procede al cálculo de los parámetros mediante la correlación de los datos. La forma de proceder es común a los cuatro modelos, pues todos ellos utilizan estos parámetros en ecuaciones que permiten calcular el coeficiente de actividad. Sin embargo, el procedimiento sí varía dependiendo del número de fases del sistema. Por lo tanto, es necesario diferenciar entre la correlación de sistemas totalmente miscibles y aquellos que presentan una región con dos fases líquidas en equilibrio.

6.2.2.1 Obtención de parámetros en sistemas totalmente miscibles

De acuerdo con la regla de fases de Gibbs, en un sistema con dos fases y N componentes se dispone de N grados de libertad. Por lo tanto, establecidos los valores de tres de las variables que describen un sistema ternario será posible calcular los valores del resto de variables. En este sentido, y dado que los datos son isobaros, en el presente trabajo se ha optado por fijar los valores de la presión del sistema y la composición de dos de los compuestos presentes en la fase líquida, calculado el del tercer componente mediante un balance de materia. Después, se han obtenido los valores de la temperatura de burbuja de la mezcla y composición de la fase vapor mediante un procedimiento de cálculo iterativo utilizando las ecuaciones correspondientes a los modelos termodinámicos.

Puesto que los valores experimentales de estas dos variables son conocidos, es posible hallar las diferencias que indiquen la precisión con la que los modelos empleados calculan el equilibrio termodinámico. Dado que los resultados de estos modelos dependen en su totalidad del valor de los parámetros, es posible utilizar una función objetivo que permita calcular qué valores se ajustan mejor al resultado deseado. Esta función objetivo siempre se construye a partir de las diferencias entre los valores experimentales y calculados de alguna variable del sistema, tales como la temperatura de burbuja, la composición de la fase vapor o los coeficientes de actividad, entre otras. La utilizada en este trabajo presenta la siguiente forma:

$$F.O. = \sum_{i=1}^{N_p} \left(\left| \frac{T_i^{\text{exp}} - T_i^{\text{calc}}}{T_i^{\text{exp}}} \right| + \sum_{j=1}^{N-1} \left| y_{ji}^{\text{exp}} - y_{ji}^{\text{calc}} \right| \right) \quad (6.1)$$

Donde N_p y N son, respectivamente, el número de puntos experimentales y el número de componentes del sistema mientras que i es el punto experimental i -ésimo del compuesto j .

Tal y como se ha descrito anteriormente, en algunas ocasiones también se han obtenido los datos ELV correspondientes a los sistemas binarios constituyentes. En estos casos, los valores de los parámetros de los modelo termodinámicos se obtienen correlacionando únicamente estos datos binarios.

6.2.2.2 Obtención de parámetros en sistemas parcialmente miscibles

Los sistemas parcialmente miscibles presentan dos zonas totalmente diferenciadas, una región donde los componentes que forman el propio sistema son totalmente miscibles y otra, generalmente en un intervalo de composiciones más limitado, donde la mezcla resultante posee dos fases líquidas en equilibrio, además de la fase vapor. Así pues, en estos sistemas existen dos series de datos: una donde los puntos se encuentran en ELV y otra donde los puntos están en ELLV.

Los modelos termodinámicos deben ser capaces de, al mismo tiempo, estimar la curva binodal y las composiciones de cada una de las fases, independientemente del número de éstas que se encuentre en equilibrio. Por lo tanto, es necesario realizar la correlación de ambas series de forma conjunta, teniendo en cuenta la función objetivo de cada serie. De esta forma, se obtiene un conjunto único de parámetros por sistema.

La correlación de la serie de puntos experimentales del tipo ELV se realiza de igual forma que la explicada en el apartado anterior; esto es, mediante los modelos se calculan los coeficientes de actividad y posteriormente se obtienen las desviaciones entre los valores experimentales y calculados de la temperatura y la composición de la fase vapor, cuya suma es la función objetivo. Por el contrario, existen varias posibilidades a la hora de correlacionar la serie de datos ELLV. Una de las alternativas es correlacionar directamente los datos experimentales obtenidos utilizando algún software informático especializado. En este caso, y debido a la presencia de dos fases líquidas, los grados de libertad se reducen a $N-1$ componentes. En estas situaciones el algoritmo más utilizado es el propuesto por Michelsen (1982), que fija como variables la presión y la relación entre la composición de cada una de las fases líquidas. La función objetivo en el caso de un sistema ternario es la siguiente:

$$F.O. = \sum_{i=1}^{n_p} \left(\left| \frac{T_i^{\text{exp}} - T_i^{\text{calc}}}{T_i^{\text{exp}}} \right| + \sum_{j=1}^2 \left| y_{j_i}^{\text{exp}} - y_{j_i}^{\text{calc}} \right| + \sum_{k=1}^2 \sum_{j=1}^2 \left| x_{j_i}^{k \text{ exp}} - x_{j_i}^{k \text{ exp}} \right| \right) \quad (6.2)$$

donde k hace referencia al número de fase líquida.

Otra de las opciones más comunes y utilizada por grupos como el de Gomis y col. (2005) es considerar cada punto experimental del ELLV como dos puntos del ELV; esto es, considerar el equilibrio entre la composición de cada fase líquida y la fase vapor, pero no el líquido-líquido. Este método es especialmente interesante en aquellos casos en los que, además de datos ELLV, se dispone de los datos ELV de la zona miscible del sistema. En este caso la función objetivo es la misma que la utilizada en la correlación de datos ELV, la ecuación (6.1). La principal desventaja de este método es que disminuye considerablemente la precisión de la estimación de la curva binodal, como se comprobó en uno de los artículos surgidos a partir del presente trabajo de tesis doctoral (Pla-Franco y col., 2014).

Por último, existe la posibilidad de correlacionar los datos experimentales ELLV teniendo en cuenta únicamente los puntos correspondientes al equilibrio entre las fases líquidas, omitiendo las composiciones de la fase vapor. Esta opción resulta en una estimación de la curva binodal muy acertada, aunque los resultados con este procedimiento distan mucho que desear a la hora de estimar la composición de la fase vapor en equilibrio.

Entre las tres opciones planteadas en el presente trabajo se ha optado por correlacionar directamente los datos ELLV; esto es, la primera opción de las explicadas, y cuya función objetivo es la ecuación (6.2). Para tomar esta decisión se ha tenido en cuenta que los parámetros obtenidos mediante este modo de correlación son los que mejor predicen los azeótropos, especialmente los ternarios (ya sean homogéneos o heterogéneos). Además, también realizan estimaciones acertadas de la curva binodal de la mayoría de sistemas, aunque existen desviaciones significativas en aquellos casos donde el intervalo de composiciones heterogéneas es limitado, como por ejemplo en el caso de las mezclas con isobutanol. La justificación radica en que durante el diseño del proceso de destilación azeotrópica resulta imprescindible estimar correctamente los azeótropos, pues son estos puntos los que definen las regiones de destilación, de las que dependen las condiciones de operación, y por extensión las composiciones de todas las corrientes del proceso. Por lo tanto, se han correlacionado los datos de los sistemas parcialmente miscibles de tal forma que los parámetros obtenidos son capaces de, aplicados a su respectivo modelo termodinámico, estimar con exactitud los azeótropos y la curva binodal.

6.2.3 Estimación del equilibrio ternario

En aquellos casos donde se ha determinado el ELV de los sistemas binarios constituyentes las correlaciones se han realizado únicamente con los datos de estos sistemas, sin incluir los datos ternarios. Una vez obtenidos los parámetros mediante estas correlaciones, se han utilizado estos parámetros para estimar el equilibrio ternario, y evaluar así la bondad de los parámetros obtenidos. La forma de proceder durante la estimación es similar a la de las correlaciones; se fija el valor de la presión atmosférica y la composición de la fase líquida y se calcula la temperatura de equilibrio y la composición de la fase vapor.

6.2.4 Resultados de las correlaciones y las estimaciones

A continuación se exponen, de forma separada, los resultados de la correlación para los sistemas con etanol y con 1-propanol. En una primera tabla se muestran los valores de los parámetros de los modelos de composición local mientras que en las dos tablas posteriores se encuentran, respectivamente, las desviaciones obtenidas mediante la correlación de los datos ELV y ELLV.

6.2.4.1 Sistemas etanol + agua + disolvente

La Tabla 6.29 incluye los parámetros de los tres modelos utilizados en el presente trabajo: Wilson, NRTL y UNIQUAC para todos aquellos sistemas formados por etanol, agua más el disolvente propuesto, a excepción del caso de [BMIM][NTf₂], cuyos datos han sido correlacionados únicamente con el e-NRTL. Además, conviene recordar que en aquellos sistemas con miscibilidad parcial se ha prescindido de utilizar el modelo de Wilson debido a que este modelo no puede estimar la curva binodal.

Tabla 6.29 Parámetros de los modelos de composición local obtenidos a partir de la correlación de los datos experimentales de sistemas con etanol

Compuesto	Modelo	A_{ij} (J·mol ⁻¹)	A_{ji} (J·mol ⁻¹)	α_{ij}
Etanol (1) + Agua (2)				
(1) + (2)	Wilson	-650.97	-57.18	-
	NRTL	-53.48	698.12	0.3
	UNIQUAC	3.85	-166.58	-
Etanol (1) + Agua (2) + 2-metoxietanol (3)				
(1) + (3)	Wilson	266.56	-464.77	-
	NRTL	529.24	-352.78	0.3
	UNIQUAC	-286.11	190.44	-
(2) + (3)	Wilson	56.16	-385.26	-
	NRTL	490.47	-152.94	0.3
	UNIQUAC	270.43	-460.60	-
Etanol (1) + Agua (2) + Etilenglicol (3)				
(1) + (3)	Wilson	-118.80	-371.31	-
	NRTL	852.91	-35.21	0.3
	UNIQUAC	-308.06	28.89	-
(2) + (3)	Wilson	-339.96	251.06	-
	NRTL	-28.99	16.12	0.3
	UNIQUAC	114.18	13.75	-

Tabla 6.29 (cont.)

Compuesto	Modelo	A_{ij} (J·mol ⁻¹)	A_{ji} (J·mol ⁻¹)	α_{ij}
Etanol (1) + Agua (2) + Glicerol (3)				
(1) + (3)	Wilson	-4861.11	-739.35	-
	NRTL	181.71	0.98	0.3
	UNIQUAC	-205.83	-215.49	-
(2) + (3)	Wilson	-78.29	-1463.25	-
	NRTL	-24.43	-28.32	0.3
	UNIQUAC	-457.09	58.80	-
Etanol (1) + Agua (2) + Éter isopropílico (3)				
(1) + (3)	NRTL	203.96	269.44	0.3
	UNIQUAC	104.67	-395.66	-
(2) + (3)	NRTL	1398.05	869.38	0.3
	UNIQUAC	-7.10	-886.36	-
Etanol (1) + Agua (2) + Acetato de propilo (3)				
(1) + (3)	NRTL	95.36	298.45	0.3
	UNIQUAC	88.75	-316.71	-
(2) + (3)	NRTL	1632.02	383.75	0.3
	UNIQUAC	-42	-493.56	-
Etanol (1) + Agua (2) + Isobutanol (3)				
(1) + (3)	NRTL	-441.03	1803.73	0.3
	UNIQUAC	176.28	-320.68	-
(2) + (3)	NRTL	1525.07	-117.56	0.3
	UNIQUAC	-416.01	105.64	-
Etanol (1) + Agua (2) + [BMIM][NTf ₂] (3)				
(1) + (2)		1787.46	1771.90	0.3
(1) + (3)	NRTL-e	690.40	1144.20	0.3
(2) + (3)		3818.60	2831.58	0.3

Tal y como se aprecia en la tabla anterior, los valores de los parámetros del par etanol + agua obtenidos a partir de la correlación de los datos ELV del sistema binario han sido utilizados en el resto de correlaciones y estimaciones, exceptuando el caso del [BMIM][NTf₂], donde al tratarse de otro modelo se ha decidido correlacionar también el par etanol + agua.

La Tabla 6.30 muestra las desviaciones obtenidas mediante cada modelo para los sistemas miscibles en todo el intervalo de composiciones. En el caso del 2-metoxietanol las desviaciones asignadas a los datos ternarios son fruto de la estimación del equilibrio, pues la correlación solamente se ha aplicado a los datos ELV binarios.

Tabla 6.30 Desviaciones medias absolutas obtenidas a partir de la correlación de datos ELV para sistemas completamente miscibles formados por etanol (1) + agua (2) + disolvente (3).

Disolvente	Sistema	Modelo	AADT ^a (K)	AADy ₁ ^b	AADy ₂ ^b
(Sistema binario)	(1) + (2)	Wilson	0.10	0.0061	-
		NRTL	0.14	0.0079	-
		UNIQUAC	0.11	0.0075	-
2-metoxietanol	(1) + (3)	Wilson	0.25	0.0064	-
		NRTL	0.23	0.0064	-
		UNIQUAC	0.26	0.0066	-
	(2) + (3)	Wilson	0.06	-	0.0087
		NRTL	0.06	-	0.0077
		UNIQUAC	0.16	-	0.0079
	(1) + (2) + (3)	Wilson	0.28	0.0069	0.0022
		NRTL	0.26	0.0075	0.0041
		UNIQUAC	1.39	0.0265	0.0250
Etilenglicol	(2) + (3)	Wilson	0.63	-	0.0050
		NRTL	0.55	-	0.0049
		UNIQUAC	0.49	-	0.0050
	(1) + (2) + (3)	Wilson	1.52	0.0129	0.0161
		NRTL	3.77	0.0323	0.0344
		UNIQUAC	2.69	0.0250	0.0278
Glicerol	(1) + (2) + (3)	Wilson	1.21	0.0440	0.0446
		NRTL	1.18	0.0301	0.0308
		UNIQUAC	1.50	0.0439	0.0445
[BMIM][NTf ₂]	(1) + (3)	e-NRTL	0.31	-	-
	(1) + (2) + (3)	e-NRTL	0.47	0.0184	-

^aDesviación media absoluta de la temperatura: $AADT = \Sigma |T_{calc} - T_{exp}| / N$

^bDesviación media absoluta de la composición de la fase vapor: $AADy_i = \Sigma |y_{i,calc} - y_{i,exp}| / N$

La tabla anterior también muestra las desviaciones para el sistema con el líquido iónico, a pesar de que éste contiene una zona heterogénea. Sin embargo, los datos ELLV no se han incluido en la correlación, pues los métodos informáticos aplicados son incapaces de calcular unos parámetros que estimen correctamente al mismo tiempo la curva binodal y el equilibrio ELV. Por lo tanto, solamente se han correlacionado los datos ELV, pues es en esta región donde se va a trabajar en el proceso de separación, tal y como se comprobará posteriormente.

A tenor de los valores de la tabla anterior, se observa que las menores desviaciones corresponden al sistema con 2-metoxietanol mientras que en el extremo opuesto está el sistema con glicerol, cuyas desviaciones son significativamente altas. Estas diferencias son fruto, una vez más, de las diferencias tan altas entre la temperatura de ebullición del agua y etanol con la del glicerol, cuyo valor se encuentra por encima de los 250 °C. Al ser el intervalo de temperaturas tan grande, la mínima variación en la composición modifica el valor de la temperatura de equilibrio en uno o varios grados, con lo que la desviación de la temperatura es mayor. Aunque en menor medida, esta misma situación se repite para el sistema con etilenglicol.

La Tabla 6.31 muestra las desviaciones de los sistemas con compuestos parcialmente miscibles. En esta ocasión, y dado que los datos experimentales pueden ser ELV o ELLV, existen dos series por cada sistema (exceptuando el caso del éter isopropílico). Así, las desviaciones se han calculado para cada serie aunque, tal y como se ha explicado anteriormente, la correlación se hace de forma conjunta y solamente se obtiene un único conjunto de parámetros por sistema.

Los resultados obtenidos muestran como las desviaciones son más elevadas en aquellos casos donde se correlacionan datos ELV junto a datos ELLV. Así, las desviaciones más pequeñas corresponden al sistema con éter isopropílico, del que solamente se han obtenido datos ELLV. Otro hecho reseñable es el valor tan alto en las desviaciones de la fracción molar de agua de la fase acuosa. La explicación reside en que las desviaciones son absolutas, no relativas, y en consecuencia los valores más altos corresponden a las composiciones con las fracciones molares más altas.

Tabla 6.31 Desviaciones medias absolutas obtenidas a partir de la correlación de datos ELV y ELLV para sistemas parcialmente miscibles formados por etanol (1) + agua (2) + disolvente (3).

Modelo ^a	AADT ^b (K)	AADy ₁ ^c	AADy ₂ ^c	<u>fase orgánica</u>		<u>fase acuosa</u>	
				AADx ₁ ^d	AADx ₂ ^d	AADx ₁ ^d	AADx ₂ ^d
Etanol (1) + Agua (2) + Éter isopropílico (3)							
NRTL ^{ELLV}	0.17	0.0118	0.0043	0.0050	0.0045	0.0042	0.0083
UNIQUAC ^{ELLV}	0.05	0.0119	0.0048	0.0061	0.0059	0.0061	0.0089
Etanol (1) + Agua (2) + Acetato de propilo (3)							
NRTL ^{ELV}	0.22	0.0125	0.0135				
NRTL ^{ELLV}	0.26	0.0149	0.0131	0.0015	0.0024	0.0168	0.0556
UNIQUAC ^{ELV}	0.17	0.0104	0.0101				
UNIQUAC ^{ELLV}	0.33	0.0204	0.0097	0.0042	0.0077	0.0335	0.0710
Etanol (1) + Agua (2) + Isobutanol (3)							
NRTL ^{ELV}	1.08	0.0218	0.0280				
NRTL ^{ELLV}	0.27	0.0153	0.0452	0.0043	0.0122	0.0005	0.0015
UNIQUAC ^{ELV}	0.69	0.0206	0.0247				
UNIQUAC ^{ELLV}	0.31	0.0038	0.0540	0.0037	0.0250	0.0004	0.0022

^aEl superíndice indica la serie de datos

^bDesviación media absoluta de la temperatura: $AADT = \sum |T_{calc} - T_{exp}| / N$

^cDesviación media absoluta de la composición de la fase vapor: $AADy_i = \sum |y_{i,calc} - y_{i,exp}| / N$

^dDesviación media absoluta de composición de la fase líquida: $AADx_i = \sum |x_{i,calc} - x_{i,exp}| / N$

Por último, comentar que en todo el conjunto de correlaciones no existe un modelo que destaque sobre el resto en cuanto a resultados, obteniéndose desviaciones del mismo orden para cada sistema, salvo en contadas excepciones como el sistema ternario con etilenglicol.

6.2.4.2 Sistemas 1-propanol + agua + disolvente

A continuación, en la Tabla 6.32, se muestran los parámetros obtenidos a partir de las correlaciones de sistemas con 1-propanol. El valor de los parámetros correspondientes al par agua + disolvente en los sistemas con 2-metoxietanol y con etilenglicol es el mismo que el expuesto anteriormente, pues se ha obtenido a partir de la correlación de los mismos datos experimentales.

Tabla 6.32 Parámetros de los modelos de composición local obtenidos a partir de la correlación de los datos experimentales de sistemas con 1-propanol

Compuesto	Modelo	A_{ij} (J·mol ⁻¹)	A_{ji} (J·mol ⁻¹)	α_{ij}
1-Propanol (1) + Agua (2)				
(1) + (2)	Wilson	-1439.57	-106.65	-
	NRTL	-15.63	999.94	0.3
	UNIQUAC	-76.39	-163.62	-
1-Propanol (1) + Agua (2) + 2-Metoxietanol (3)				
(1) + (3)	Wilson	177.02	-293.59	-
	NRTL	373.02	-252.55	0.3
	UNIQUAC	-215.44	153.72	-
(2) + (3)	Wilson	56.16	-385.26	-
	NRTL	490.47	-152.94	0.3
	UNIQUAC	270.43	-460.60	-
1-Propanol (1) + Agua (2) + Etilenglicol (3)				
(1) + (3)	Wilson	-229.84	-196.73	-
	NRTL	160.67	239.72	0.3
	UNIQUAC	-108.59	-56.82	-
(2) + (3)	Wilson	-339.96	251.06	-
	NRTL	-28.99	16.12	0.3
	UNIQUAC	114.18	13.75	-
1-Propanol (1) + Agua (2) + Éter isopropílico (3)				
(1) + (3)	NRTL	44.83	337.15	0.3
	UNIQUAC	177.31	-421.13	-
(2) + (3)	NRTL	1655.41	780.51	0.3
	UNIQUAC	-78.04	-670.25	-

Tabla 6.32 (cont.)

Compuesto	Modelo	A_{ij} (J·mol ⁻¹)	A_{ji} (J·mol ⁻¹)	α_{ij}
1-Propanol (1) + Agua (2) + Acetato de propilo (3)				
(1) + (3)	NRTL	95.34	298.45	0.3
	UNIQUAC	88.75	-316.71	-
(2) + (3)	NRTL	1834.71	362.98	0.3
	UNIQUAC	-183.84	-328.70	-
1-Propanol (1) + Agua (2) + Isobutanol (3)				
(1) + (3)	NRTL	362.51	-294.15	0.3
	UNIQUAC	16.01	-13.65	-
(2) + (3)	NRTL	1150.07	60.14	0.3
	UNIQUAC	-68.42	-250.92	-

En esta ocasión también se fijado el valor del par binario de la mezcla a separar, 1-propanol + agua, en el resto de correlaciones, de ahí que para cada sistema solamente se muestren los parámetros correspondientes a los pares binarios del disolvente y cada uno de los compuestos de la mezcla inicial.

La Tabla 6.33 muestra las desviaciones obtenidas en las correlaciones de los datos ELV de los sistemas binarios formados por cada uno de los compuestos a separar más 2-metoxietanol o etilenglicol. Además, en ambos casos también se incluyen las desviaciones calculadas tras la estimación de los datos ELV del sistema ternario utilizando para ello los parámetros de la tabla anterior.

Al igual que en el caso de mezclas con etanol, los mejores resultados se obtienen con el sistema de 2-metoxietanol. Las razones residen en la diferencia de temperaturas de ebullición: mientras que en este caso el valor se encuentra próximo al del agua y el 1-propanol, en el caso del etilenglicol la diferencia es más elevada, complicando la obtención de datos experimentales. No obstante, las desviaciones en este sistema siguen siendo razonablemente pequeñas, tanto las de la correlación como las de la estimación, lo que confirma la validez de los modelos de actividad para representar correctamente el ELV de este sistema.

Tabla 6.33 Desviaciones medias absolutas obtenidas a partir de la correlación de datos ELV para sistemas completamente miscibles formados por 1-propanol (1) + agua (2) + disolvente (3).

Disolvente	Sistema	Modelo	AADT ^a (K)	AADy ₁ ^b	AADy ₂ ^b
(Sistema binario)	(1) + (2)	Wilson	0.08	0.0097	-
		NRTL	0.22	0.0077	-
		UNIQUAC	0.21	0.0073	-
2-metoxietanol	(1) + (3)	Wilson	0.06	0.0047	-
		NRTL	0.06	0.0046	-
		UNIQUAC	0.05	0.0044	-
	(2) + (3)	Wilson	0.06	-	0.0087
		NRTL	0.06	-	0.0077
		UNIQUAC	0.16	-	0.0079
	(1) + (2) + (3)	Wilson	0.30	0.0079	0.0102
		NRTL	0.30	0.0070	0.0077
		UNIQUAC	1.05	0.0237	0.0223
Etilenglicol	(1) + (3)	Wilson	0.56	0.0059	-
		NRTL	0.55	0.0061	-
		UNIQUAC	0.57	0.0062	-
	(2) + (3)	Wilson	0.63	-	0.0050
		NRTL	0.55	-	0.0049
		UNIQUAC	0.49	-	0.0050
	(1) + (2) + (3)	Wilson	0.65	0.0165	0.0216
		NRTL	0.88	0.0157	0.0212
		UNIQUAC	0.66	0.0213	0.0269

^aDesviación media absoluta de la temperatura: $AADT = \Sigma|T_{calc} - T_{exp}|/N$

^bDesviación media absoluta de la composición de la fase vapor: $AADy_i = \Sigma|y_{i,calc} - y_{i,exp}|/N$

Los resultados de las correlaciones de los sistemas parcialmente miscibles se muestran en la Tabla 6.34. En esta ocasión las desviaciones se vuelven a mostrar de forma separada en función de si los datos son del tipo ELV o ELLV, aun habiendo sido correlacionados conjuntamente. De esta forma, es posible tener una idea acerca de cómo el modelo estima el equilibrio tanto en la zona homogénea (que corresponderá mayoritariamente a la zona de trabajo de la columna de destilación) como en la heterogénea (el decantador del proceso).

Tabla 6.34 Desviaciones medias absolutas obtenidas a partir de la correlación de datos ELV y ELLV para sistemas parcialmente miscibles formados por 1-propanol (1) + agua (2) + disolvente (3).

Modelo ^a	AADT ^b (K)	AADy ₁ ^c	AADy ₂ ^c	fase orgánica		fase acuosa	
				AADx ₁ ^d	AADx ₂ ^d	AADx ₁ ^d	AADx ₂ ^d
1-Propanol (1) + Agua (2) + Éter isopropílico (3)							
NRTL ^{ELV}	0.41	0.0145	0.0102				
NRTL ^{ELLV}	1.09	0.0062	0.0184	0.0109	0.0206	0.0028	0.0041
UNIQUAC ^{ELV}	0.60	0.0190	0.0128				
UNIQUAC ^{ELLV}	0.53	0.0054	0.152	0.0025	0.0037	0.0116	0.0224
1-Propanol (1) + Agua (2) + Acetato de propilo (3)							
NRTL ^{ELV}	0.29	0.0083	0.0118				
NRTL ^{ELLV}	0.17	0.0075	0.0105	0.0128	0.0523	0.0007	0.0006
UNIQUAC ^{ELV}	0.37	0.0081	0.0124				
UNIQUAC ^{ELLV}	0.27	0.0058	0.0135	0.0006	0.0020	0.0146	0.0789
1-Propanol (1) + Agua (2) + Isobutanol (3)							
NRTL ^{ELV}	0.29	0.0081	0.0166				
NRTL ^{ELLV}	0.71	0.0139	0.0122	0.0065	0.0282	0.0187	0.1046
UNIQUAC ^{ELV}	0.44	0.0044	0.0175				
UNIQUAC ^{ELLV}	0.21	0.0118	0.0186	0.0062	0.0283	0.0204	0.1294

^aEl superíndice indica la serie de datos

^bDesviación media absoluta de la temperatura: $AADT = \sum |T_{calc} - T_{exp}| / N$

^cDesviación media absoluta de la composición de la fase vapor: $AADy_i = \sum |y_{i,calc} - y_{i,exp}| / N$

^dDesviación media absoluta de composición de la fase líquida: $AADx_i = \sum |x_{i,calc} - x_{i,exp}| / N$

Una vez más las desviaciones con valores más altos corresponden a la fracción molar de agua en la fase acuosa. Mientras que en el sistema con éter isopropílico las diferencias no son muy significativas, en el caso del isobutanol los valores se sitúan por encima del 0.1. Esto último es consecuencia directa del intervalo tan limitado de composiciones que abarca la curva binodal. Al tratarse de una región tan pequeña, los modelos no son capaces de estimar con satisfacción el equilibrio líquido-líquido. No obstante, y dado el tamaño de la zona y la capacidad de los parámetros para estimar correctamente los azeótropos del sistema, se ha optado por seguir utilizando los mismos parámetros. Sin embargo, esta circunstancia debe contemplarse de cara a la simulación, pues la estimación del equilibrio líquido-líquido resulta crucial para el diseño del decantador del proceso.

6.2.4.3 Estimación de azeótropos

La estimación de los azeótropos resulta de vital importancia para la simulación. En este sentido, la Tabla 6.35 muestra los valores experimentales y calculados de los distintos azeótropos para sistemas con etanol.

Tabla 6.35 Valores experimentales y teóricos de la composición y temperatura de los azeótropos a 101.3 kPa, para los sistemas etanol (1) + agua (2) + disolvente (3).

Disolvente	Componentes	Modelo	T (K)	z ₁	z ₂
(Binario)	(1) + (2)	Experimental ^a	351.21	0.893	0.107
		Wilson	351.13	0.867	0.133
		NRTL	351.26	0.880	0.120
		UNIQUAC	351.24	0.878	0.122
		e-NRTL	350.99	0.874	0.126
2-metoxietanol	(2) + (3)	Experimental ^b	373.05	-	0.969
		Wilson	No estima el azeótropo		
		NRTL	373.12	-	0.991
		UNIQUAC	373.06	-	0.963
Éter isopropílico	(1) + (3)	Experimental ^c	337.30	0.300	-
		NRTL	337.45	0.317	-
		UNIQUAC	337.16	0.315	-
	(2) + (3)	Experimental ^d	335.65	-	0.220
		NRTL	335.01	-	0.211
		UNIQUAC	334.97	-	0.210
	(1) + (2) + (3)	Experimental ^e	334.05	0.133	0.196
		NRTL	334.04	0.128	0.193
		UNIQUAC	334.00	0.125	0.192
Acetato de propilo	(1) + (3)	Experimental ^f	351.02	0.922	-
		NRTL	351.25	0.899	-
		UNIQUAC	351.11	0.878	-
	(2) + (3)	Experimental ^g	355.55	-	0.520
		NRTL	356.14	-	0.524
		UNIQUAC	356.13	-	0.520
	(1) + (2) + (3)	Experimental ^e	350.82	0.607	0.227
		NRTL	350.54	0.562	0.245
		UNIQUAC	350.51	0.604	0.216
Isobutanol	(2) + (3)	Experimental ^h	364.60	-	0.763
		NRTL	364.67	-	0.724
		UNIQUAC	364.72	-	0.749

^aKurihara y col. (1993); ^bHorsley (1973); ^cKu y Tu (2006); ^dVerhoeve (1970); ^eEste trabajo; ^fOrtega y col. (2000); ^gSmirnova y Morachevski (1960); ^hLuyben (2008)

A la vista de los resultados expuestos en la tabla anterior es posible afirmar que los parámetros realizan una estimación satisfactoria de los azeótropos para los sistemas con etanol. La única excepción es el modelo de Wilson, incapaz de estimar el azeótropo binario entre agua y 2-metoxietanol. Esto se debe a que la concentración de dicho azeótropo se encuentra muy próxima a la del agua pura (en torno al 97% molar), por lo que pequeñas desviaciones en la estimación del ELV pueden conducir a pasar por alto este azeótropo.

La Tabla 6.36 muestra las estimaciones para los sistemas con 1-propanol. Conviene recordar que, dado que los parámetros del par agua + 2-metoxietanol son los mismos independientemente del alcohol, el valor calculado del azeótropo binario es el mismo que el mostrado en la tabla anterior, por lo que no se incluye en la siguiente tabla.

Tabla 6.36 Valores experimentales y teóricos de la composición y temperatura de los azeótropos a 101.3 kPa, para los sistemas 1-propanol (1) + agua (2) + disolvente (3).

Disolvente	Componentes	Modelo	T (K)	z_1	z_2
(Binario)	(1) + (2)	Experimental ^a	360.10	0.432	0.568
		Wilson	360.15	0.430	0.570
		NRTL	360.50	0.420	0.580
		UNIQUAC	360.52	0.422	0.578
Éter isopropílico	(1) + (3)	Experimental	No existe azeótropo		
		UNIQUAC	341.58	0.018	-
	(2) + (3)	Experimental ^b	335.65	-	0.220
		NRTL	335.27	-	0.214
Acetato de propilo	(1) + (3)	Experimental ^c	367.63	0.613	-
		NRTL	368.12	0.572	-
		UNIQUAC	368.30	0.580	-
	(2) + (3)	Experimental ^d	355.55	-	0.520
		NRTL	356.40	-	0.531
		UNIQUAC	356.20	-	0.526
	(1) + (2) + (3)	Experimental ^e	355.36	0.081	0.525
		NRTL	355.92	0.105	0.516
UNIQUAC		355.69	0.113	0.510	
Isobutanol	(2) + (3)	Experimental ^f	364.60	-	0.763
		NRTL	362.76	-	0.661
		UNIQUAC	362.39	-	0.623

^aDemirel (1999); ^bVerhoeve (1970); ^cOrtega y col. (2000); ^dSmirnova y Morachevski (1960); ^eEste trabajo; ^fLuyben (2008)

Al igual que en el caso de los sistemas con etanol los resultados muestran que las estimaciones se aproximan bastante a los valores experimentales. La principal diferencia se encuentra en el sistema con éter isopropílico, donde el modelo UNIQUAC predice un azeótropo binario entre este compuesto y el 1-propanol cuando en realidad no existe. Por lo tanto, para posteriores cálculos relativos al citado sistema se descarta el uso del modelo UNIQUAC.

6.2.4.4 Elección del modelo termodinámico de composición local

Los resultados obtenidos a lo largo de este apartado determinan qué modelo va a ser empleado en posteriores cálculos. Así, los factores principales a tener en cuenta han sido, en primer lugar, la capacidad para estimar correctamente los azeótropos. Después, y en aquellos sistemas con compuestos parcialmente miscibles, la estimación de la curva binodal. Por último, las desviaciones entre los valores experimentales y calculados. La Tabla 6.37 muestra, a modo resumen, la elección del modelo de composición local para cada uno de los sistemas estudiados en el presente trabajo de tesis doctoral.

Tabla 6.37 Modelo local de composición utilizado en la simulación del ELV y ELLV para los sistemas alcohol (1) + agua (2) + disolvente (3)

Alcohol	Disolvente	Modelo
Etanol	2-metoxietanol	NRTL
	Etilenglicol	Wilson
	Glicerol	NRTL
	Éter isopropílico	NRTL
	Acetato de propilo	NRTL
	Isobutanol	UNIQUAC
1-propanol	2-metoxietanol	NRTL
	Etilenglicol	Wilson
	Éter isopropílico	NRTL
	Acetato de propilo	NRTL
	Isobutanol	NRTL

A tenor de lo expuesto en la tabla anterior, en la mayoría de los casos el modelo seleccionado para realizar el diseño de los procesos de destilación es el NRTL. Solamente en dos casos se ha empleado otro modelo; uno es el modelo Wilson en los sistemas con etilenglicol, donde los compuestos son totalmente miscibles y no existen azeótropos ternarios. El otro es UNIQUAC para el sistema con isobutanol y etanol.

7. Diseño del Proceso de Destilación

Una vez se dispone de los parámetros de los modelos de composición local y se ha comprobado que éstos cumplen su función de estimar correctamente el equilibrio entre las distintas fases el siguiente paso es realizar el diseño del proceso de destilación con cada uno de los disolventes propuestos.

En esta línea, en el presente capítulo se plantea en primer lugar la determinación de los mapas de curvas residuales, utilizando para su construcción los modelos de composición local seleccionados en el capítulo anterior. Después, y en función de la topología del mapa, se propone para cada sistema una secuencia de destilación que permita llevar a cabo la deshidratación del alcohol. Dependiendo de las características del disolvente propuesto, el proceso de destilación puede clasificarse como destilación extractiva o azeotrópica. Por último, se realiza un estudio preliminar en aquellas secuencias clasificadas como procesos de destilación extractiva para conocer la cantidad mínima de disolvente necesaria para la separación.

7.1 Mapas de curvas residuales de los sistemas estudiados

La importancia de la secuencia de destilación radica en la información que proporciona acerca del tipo de proceso que va a llevarse a cabo (destilación extractiva o azeotrópica) y el número de columnas con el que contará dicho proceso, dato relevante para conocer la viabilidad del mismo. Sin embargo, y como paso previo, resulta imprescindible la determinación de los mapas de curvas residuales, pues permiten establecer las regiones de destilación con las que cuenta el sistema así como conocer de forma aproximada las composiciones de las corrientes destilado y residuo de las columnas de destilación. Además, como estos mapas también incluyen la curva binodal, también es posible saber el número de fases en equilibrio. Por ello, las secuencias de destilación propuestas en este trabajo se han realizado en base a la información extraída de los mapas de curvas residuales.

El modelo de composición local utilizado para determinar las curvas residuales y los puntos azeotrópicos en cada sistema es el especificado en la Tabla 6.37. En este sentido, para la mayoría de sistemas se ha optado por el modelo NRTL a excepción de los sistemas con etilenglicol, isobutanol y [BMIM][NTf₂], donde se ha optado por los modelos de Wilson, UNIQUAC y NRTL-e, respectivamente.

En cada mapa se han representado nueve o diez curvas residuales, dependiendo del sistema. Además, en aquellos con miscibilidad parcial, se incluye una zona sombreada que corresponde con la región heterogénea. Por lo demás, y a modo de descripción gráfica, añadir que las curvas residuales se encuentran marcadas en azul, mientras que las separatrices que delimitan las distintas regiones de destilación lo están en naranja.

7.1.1 Mapas de curvas residuales para sistemas con etanol

En primer lugar, la Figura 7.1 muestra el mapa de curvas residuales correspondiente al sistema con 2-metoxietanol. Aunque en el diagrama no se aprecia con claridad, existen dos regiones de destilación, delimitadas por los dos azeótropos binarios del sistema. Sin embargo, el azeótropo binario agua + 2-metoxietanol presenta una composición tan próxima a la del agua pura que como resultado una de las dos regiones abarca un intervalo de composiciones minúsculo, quedando ocupado la mayor parte del diagrama por una sola región.

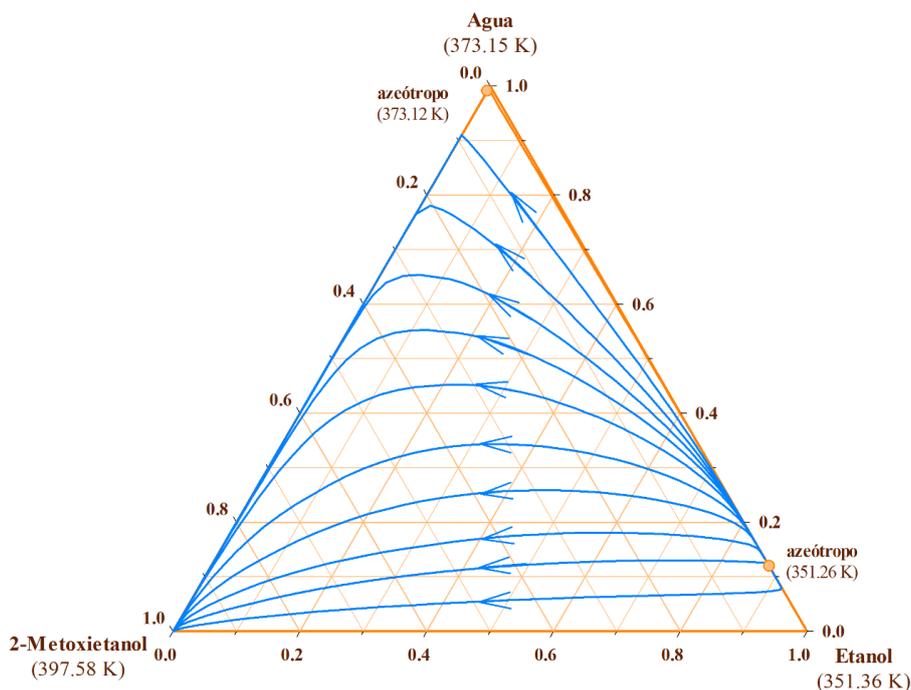


Figura 7.1 Mapa de curvas residuales a 101.3 kPa para el sistema etanol + agua + 2-metoxietanol obtenido con el modelo NRTL

El nodo inestable del sistema es el azeótropo etanol + agua, mientras que como nodos estables se encuentran, dependiendo de la región de destilación, el vértice correspondiente al disolvente o al agua. Los puntos silla son el azeótropo agua + 2-metoxietanol y el vértice del etanol puro.

De acuerdo a Laroche y col. (1991), en aquellos sistemas completamente miscibles donde el vértice del componente a separar es un punto silla se puede plantear un proceso de destilación extractiva. Por lo tanto, en esta ocasión la separación con 2-metoxietanol sería mediante destilación extractiva. Otra de las características de este sistema es que de acuerdo a la forma de sus curvas residuales no existe inversión de la volatilidad relativa de etanol y agua, por lo que el proceso de destilación extractiva seguiría la secuencia clásica, obteniéndose etanol como destilado de la columna extractiva.

El mapa de curvas residuales del sistema con etilenglicol se muestra en la Figura 7.2. Se observa cómo, a diferencia de la figura anterior, solamente existe una región de destilación. Por lo tanto, el sistema cuenta con un único nodo estable, que corresponde al vértice de etilenglicol puro, el punto con la temperatura más alta del sistema. En el otro extremo se encuentra el nodo inestable del sistema, que corresponde al azeótropo binario etanol + agua. Los otros vértices del diagrama triangular (etanol y agua) son puntos sillas, por lo que nuevamente es posible plantear un proceso de destilación extractiva. Además, la forma de las curvas residuales indica que en este caso tampoco existe inversión de la volatilidad relativa, por lo que la secuencia de destilación seguiría las pautas del proceso clásico, obteniéndose etanol en la columna extractiva.

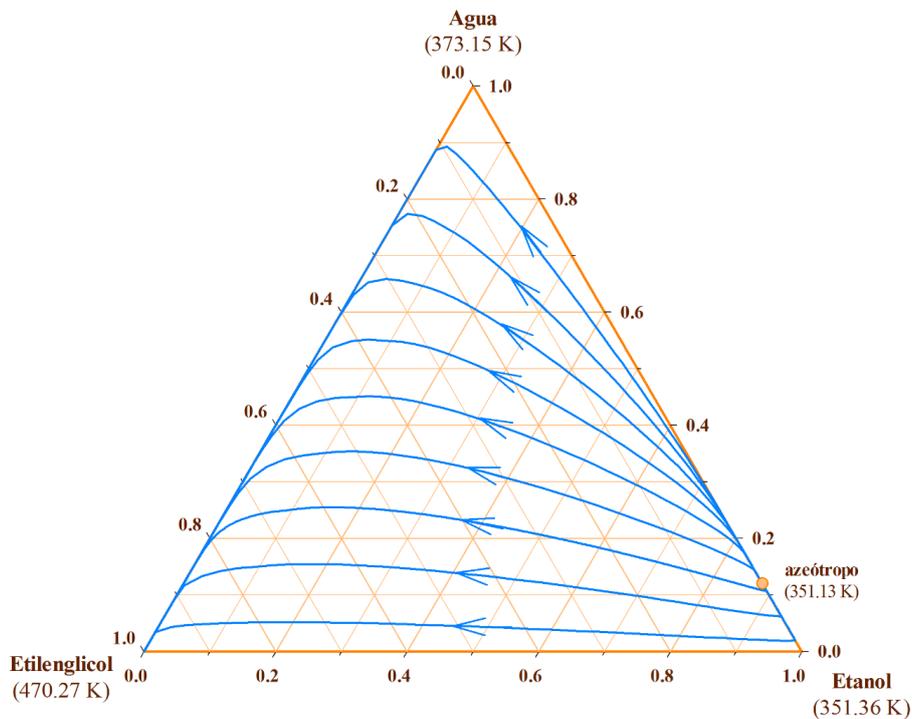


Figura 7.2 Mapa de curvas residuales a 101.3 kPa para el sistema etanol + agua + etilenglicol obtenido con el modelo de Wilson

La Figura 7.3 corresponde al mapa de curvas residuales del sistema con glicerol. A juzgar por la topología del mismo, el mapa posee las mismas características que las del sistema con etilenglicol. Estas son: el azeótropo etanol + agua como nodo inestable y el vértice de disolvente (que en este caso será glicerol) como nodo estable, siendo el resto de vértices (etanol y agua) puntos silla. Por lo tanto, la deshidratación con glicerol se puede llevar a cabo mediante un proceso de destilación extractiva.

Por otro lado, las curvas residuales del mapa de la Figura 7.3 poseen una orientación similar a la que presentaban las curvas de los dos sistemas anteriores. Así pues, es posible afirmar que en este caso tampoco existe inversión de la volatilidad relativa. Esto se traduce, al igual que en los dos sistemas anteriores, en un proceso de destilación extractiva clásico.

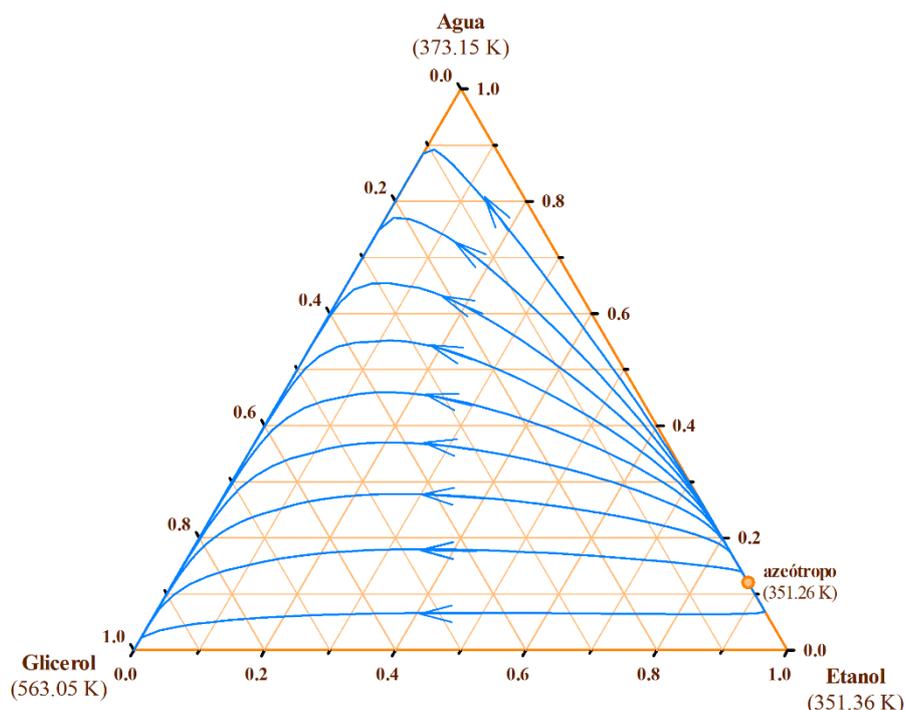


Figura 7.3 Mapa de curvas residuales a 101.3 kPa para el sistema etanol + agua + glicerol obtenido con el modelo NRTL

El siguiente sistema a analizar está formado por etanol, agua y éter isopropílico, cuyo mapa de curvas residuales se representa en la Figura 7.4. A diferencia de los tres sistemas analizados hasta el momento, en esta ocasión el disolvente no es miscible en todo el intervalo de composiciones, por lo que en el mapa de curvas residuales existirá una zona donde se encuentren en equilibrio dos fases líquidas, además de la ya consabida fase vapor.

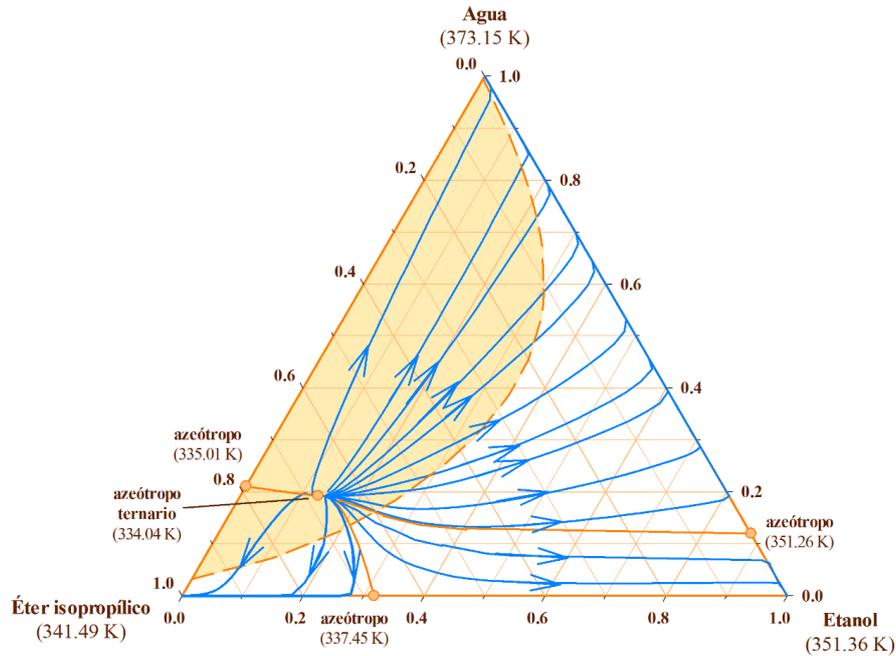


Figura 7.4 Mapa de curvas residuales a 101.3 kPa para el sistema etanol + agua + éter isopropílico obtenido con el modelo NRTL

El sistema presenta un azeótropo ternario heterogéneo que, junto a los otros tres azeótropos binarios (todos ellos puntos silla), divide el diagrama en tres regiones de destilación. Además, al ser este azeótropo heterogéneo el punto de menor temperatura de ebullición del sistema, se trata del nodo inestable, desde donde parten todas las curvas residuales del mapa. Estas curvas, dependiendo de la región en la que se encuentren, finalizarán en uno de los tres vértices del diagrama, que corresponden a los nodos estables del sistema. Aunque en un principio estas regiones no pueden traspasarse mediante destilación convencional, sí es posible hacerlo utilizando la coexistencia de las dos fases líquidas. Por lo tanto, es posible llevar a cabo la separación mediante un proceso de destilación azeotrópica heterogénea.

El siguiente compuesto es el acetato de propilo, que al igual que en el sistema anterior también es un disolvente parcialmente miscible con el agua. Además, y de acuerdo a los resultados experimentales, la adición de acetato de propilo propicia la aparición de un azeótropo ternario, aunque en esta ocasión la composición del mismo se encuentra dentro del intervalo de composiciones miscible, por lo que se trata de un azeótropo homogéneo. El mapa de curvas residuales de este sistema se muestra en la Figura 7.5.

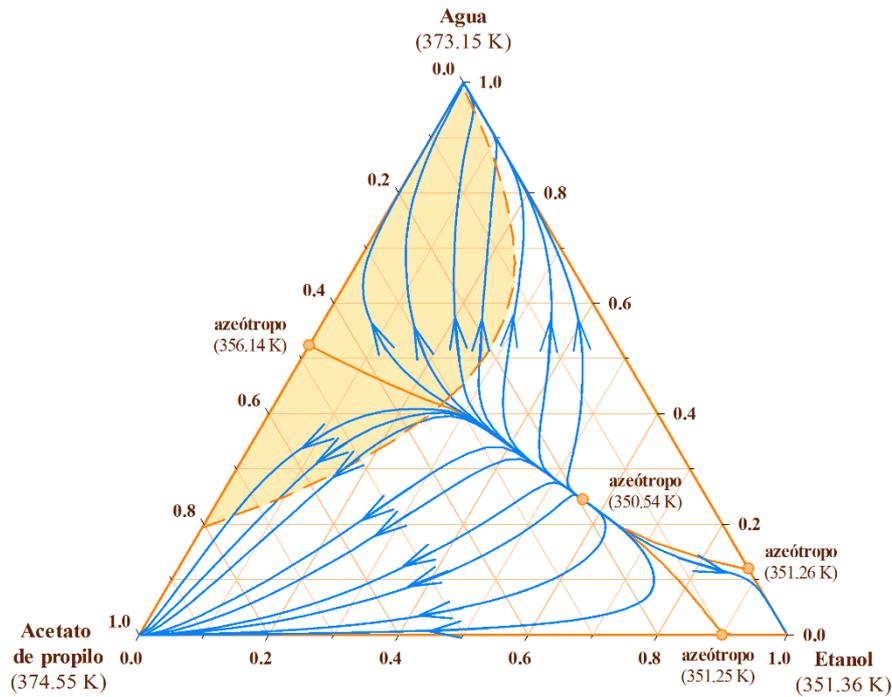


Figura 7.5 Mapa de curvas residuales a 101.3 kPa para el sistema etanol + agua + acetato de propilo obtenido con el modelo NRTL.

En esta ocasión el azeótropo ternario también es el punto de menor temperatura de ebullición del sistema ternario, condición que le confiere ser el nodo inestable del sistema. Como consecuencia, cualquier columna de destilación tendrá una corriente destilado con una composición próxima a la del azeótropo ternario, independientemente de la región del sistema en la que se encuentra la corriente alimento. Desgraciadamente, esto imposibilita la separación mediante destilación azeotrópica, pues al tratarse de un azeótropo homogéneo no es posible separar esta corriente por decantación. Además, tampoco tiene sentido plantear un proceso de destilación extractiva, pues siempre habría una corriente imposible de separar. Debido a esto, el acetato de propilo se descarta como disolvente en la separación de mezclas formadas por etanol y agua. En este sentido, en el próximo apartado no se planteará la secuencia de destilación correspondiente a la separación de la mezcla etanol + agua utilizando acetato de propilo.

La Figura 7.6 muestra el mapa de curvas residuales del sistema con isobutanol. Si se compara la curva binodal que se expone en dicha figura con la experimental (mostrada en la Figura 6.10), es posible observar como la región heterogénea de la Figura 7.6 estimada con UNIQUAC abarca un intervalo de composiciones mayor que la experimental.

Estas desviaciones son consecuencia de la limitación de los modelos de actividad a la hora de estimar satisfactoriamente y de forma conjunta los datos de la zona homogénea y una curva binodal de tamaño limitado. Por lo tanto, cuando se simulen los procesos con isobutanol, será necesario tener en cuenta este factor y corregirlo, pues la forma de las líneas de unión entre las fases líquidas en equilibrio resulta determinante a la hora de diseñar el decantador.

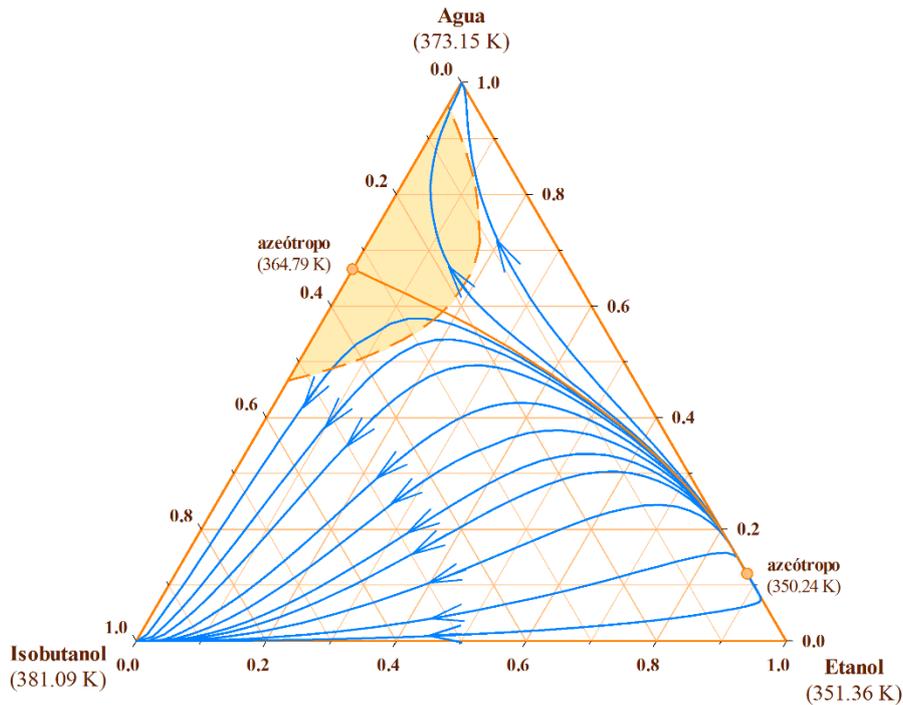


Figura 7.6 Mapa de curvas residuales a 101.3 kPa para el sistema etanol + agua + isobutanol obtenido con el modelo UNIQUAC.

A tenor de la figura anterior, el mapa del sistema con isobutanol se encuentra dividido en dos regiones de destilación, delimitadas por los dos azeótropos binarios que existen. El azeótropo etanol + agua, que posee la menor temperatura de ebullición del sistema ternario, es el nodo inestable, mientras que el azeótropo agua + isobutanol es un punto silla, al igual que el vértice de etanol puro. Esta última condición, que impide plantear un proceso de destilación azeotrópica, sí permite llevar a cabo la deshidratación de etanol mediante un proceso de destilación extractiva. Como nodos estables del sistema quedan, dependiendo de la región, los vértices correspondientes al agua y al isobutanol. Otra de las características destacables del sistema es la forma que adoptan las curvas residuales. Por una parte, la forma que adoptan las mismas a bajas concentraciones de isobutanol no indica inversión de la volatilidad de los compuestos a separar.

Sin embargo, esta situación cambia a medida que aumenta la concentración de disolvente, pues las curvas residuales de esta zona presentan un punto de inflexión. Por lo tanto, es posible afirmar que el isobutanol invertirá la volatilidad de los compuestos a separar en función de la concentración del mismo. Este comportamiento tiene una influencia directa en la secuencia de separación del proceso, que variará dependiendo de la cantidad de isobutanol añadido.

Por último, la Figura 7.7 muestra el mapa de curvas residuales para el sistema formado por la mezcla a separar más el líquido iónico, [BMIM][NTf₂]. Dado que este compuesto no se encuentra presente en la fase vapor, nunca formará parte de un azeótropo, por lo que un sistema con líquido iónico siempre tendrá una única región de destilación

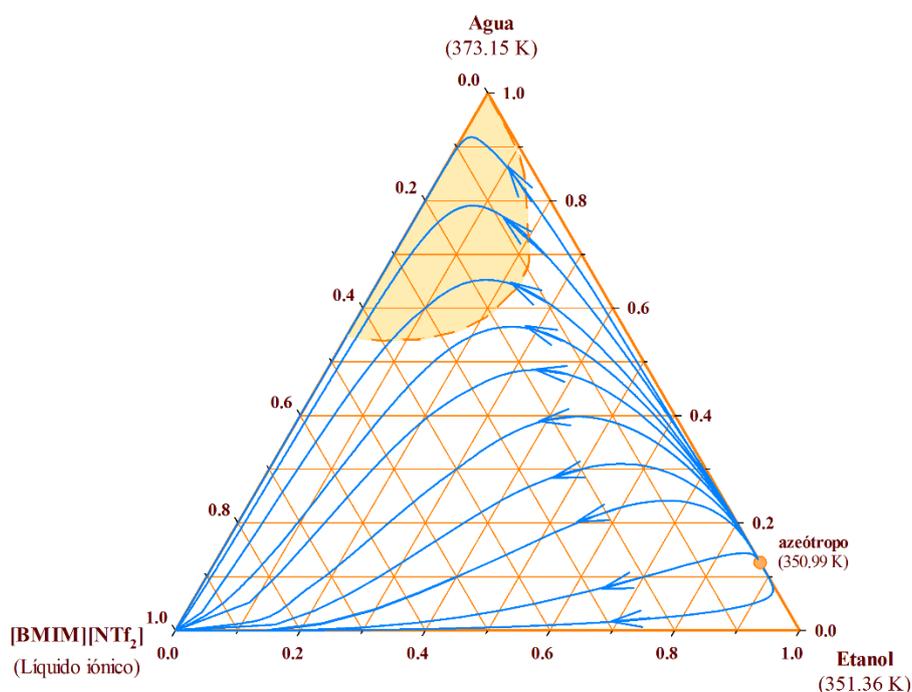


Figura 7.7 Mapa de curvas residuales a 101.3 kPa para el sistema etanol + agua + [BMIM][NTf₂] obtenido con el modelo NRTL electrolito.

En este caso en concreto, el nodo inestable es el azeótropo etanol + agua, mientras que el nodo estable es el vértice correspondiente al líquido iónico. Esto deja al resto de vértices de componente puro (agua y etanol) como puntos silla, por lo que la separación se podría llevar a cabo mediante un proceso de destilación extractiva. Sin embargo, y de cara a postular la secuencia de destilación, hay que tener presente que, a tenor de la forma que adoptan las curvas residuales, en esta ocasión sí se produce inversión de la volatilidad relativa entre etanol y agua.

7.1.2 Mapas de curvas residuales para sistemas con 1-propanol

Al igual que en el caso del etanol, las secuencias de destilación para los sistemas con 1-propanol también se han determinado en base a los mapas de curvas residuales. El primero de ellos, mostrado en la Figura 7.8, corresponde al sistema con 2-metoxietanol.

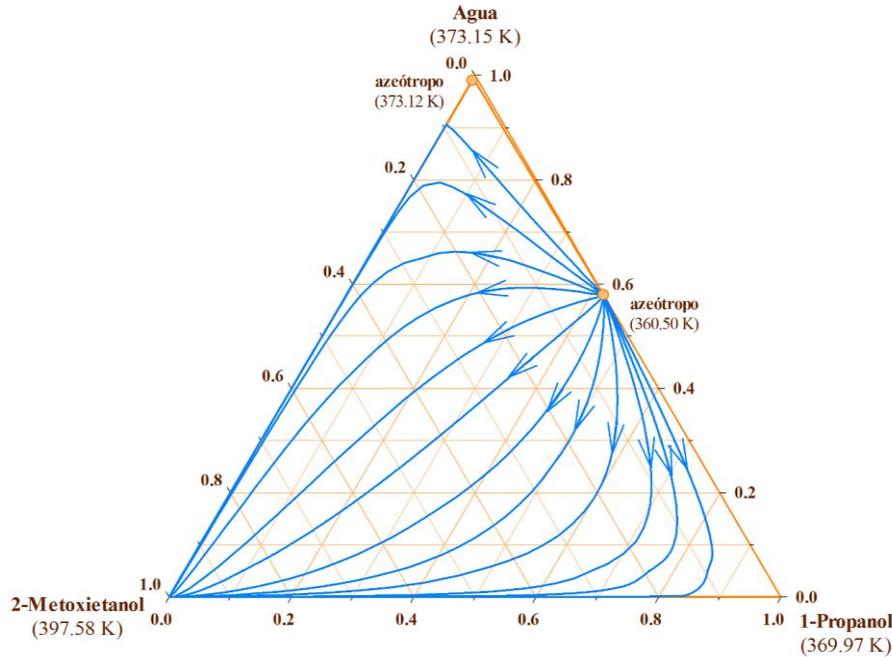


Figura 7.8 Mapa de curvas residuales a 101.3 kPa para el sistema 1-propanol + agua + 2-metoxietanol obtenido con el modelo NRTL

El mapa de curvas residuales posee dos regiones de destilación, definidas por los dos azeótropos del sistema. De acuerdo a la forma de las curvas residuales, el disolvente invierte la volatilidad relativa entre agua y 1-propanol. Esto implica un cambio de la secuencia de destilación respecto a la del sistema con etanol, agua y 2-metoxietanol. Respecto a los puntos singulares del sistema, el nodo inestable es el azeótropo 1-propanol + agua, mientras que como nodos estables están los vértices de componente puro correspondientes al disolvente y agua, dependiendo de la región. Por último, los puntos silla son el azeótropo agua + 2-metoxietanol y el vértice del etanol puro. Así pues, en este caso también es posible proponer un proceso de destilación extractiva para llevar a cabo la separación de los componentes de la mezcla inicial, aunque en esta ocasión el orden de obtención de los productos será diferente al del sistema con etanol.

La Figura 7.9 muestra el mapa de curvas residuales del sistema con etilenglicol. El mapa se compone de una única región de destilación donde el azeótropo etanol + agua es el nodo inestable y el vértice del disolvente puro el nodo estable, quedando el resto de vértices del diagrama como puntos sillas. Además, en esta ocasión no se aprecia inversión de la volatilidad relativa, por lo que se puede plantear un proceso de destilación extractiva similar al del caso del sistema con etanol.

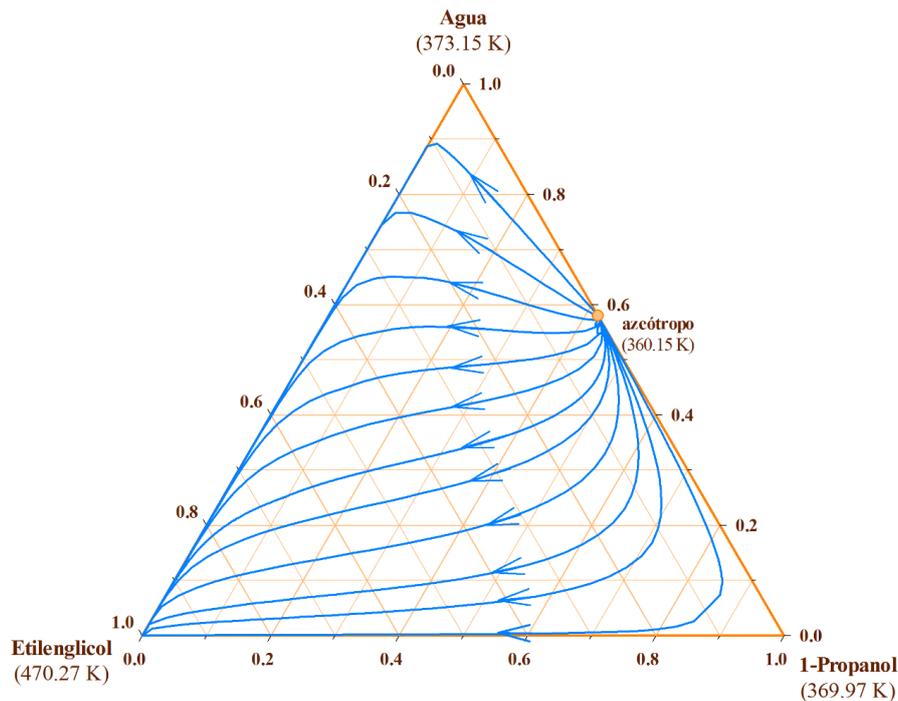


Figura 7.9 Mapa de curvas residuales a 101.3 kPa para el sistema 1-propanol + agua + etilenglicol obtenido con el modelo de Wilson

Las diferencias con los mapas de curvas residuales del subapartado anterior (los de los sistemas con etanol) llegan a la hora de evaluar los sistemas con compuestos parcialmente miscibles. En este sentido, la Figura 7.10 muestra el mapa de curvas residuales correspondiente al sistema con éter isopropílico. De acuerdo al mismo, el sistema no presenta azeótropo ternario, por lo que el diagrama de composiciones queda dividido en dos regiones de destilación, cuyos límites vienen definidos por los dos azeótropos binarios del sistema, formados por agua más 1-propanol o éter isopropílico. Este último azeótropo es de naturaleza heterogénea y el punto con la menor temperatura de ebullición del sistema ternario, lo que le convierte en el nodo inestable del sistema. Como nodos estables se encuentran los vértices correspondientes al agua y al 1-propanol, por lo que es posible llevar a cabo la separación de ambos compuestos mediante un proceso de destilación azeotrópica.

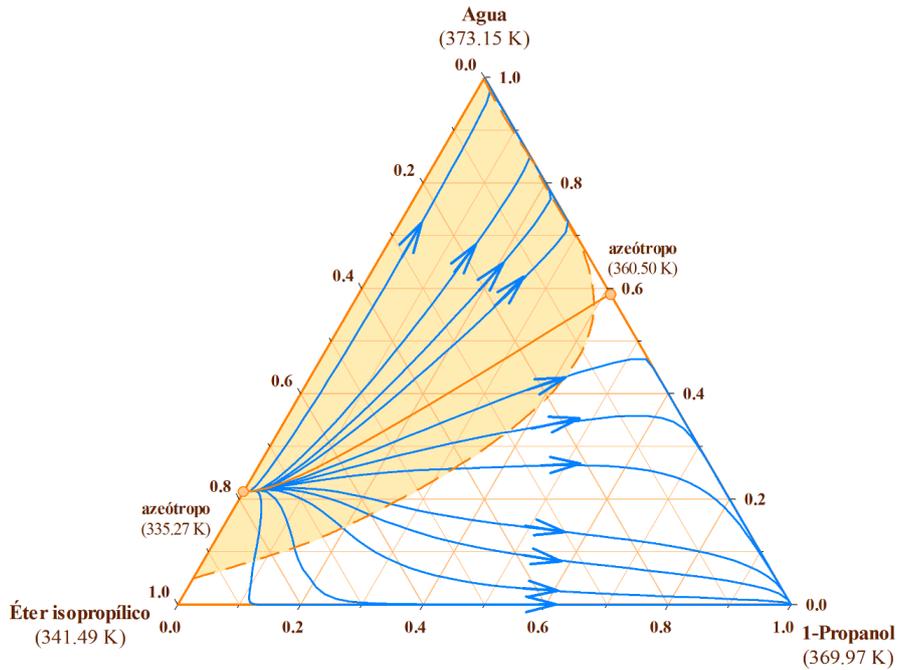


Figura 7.10 Mapa de curvas residuales a 101.3 kPa para el sistema 1-propanol + agua + éter isopropílico obtenido con el modelo NRTL

Por lo que respecta al sistema con acetato de propilo, mostrado en la Figura 7.11, en este caso sí existe un azeótropo ternario heterogéneo, que será el nodo inestable del mapa de curvas residuales al ser el punto de menor temperatura del sistema. Esto permite llevar cabo la deshidratación del 1-propanol mediante un proceso de destilación azeotrópica, al igual que en el caso anterior.

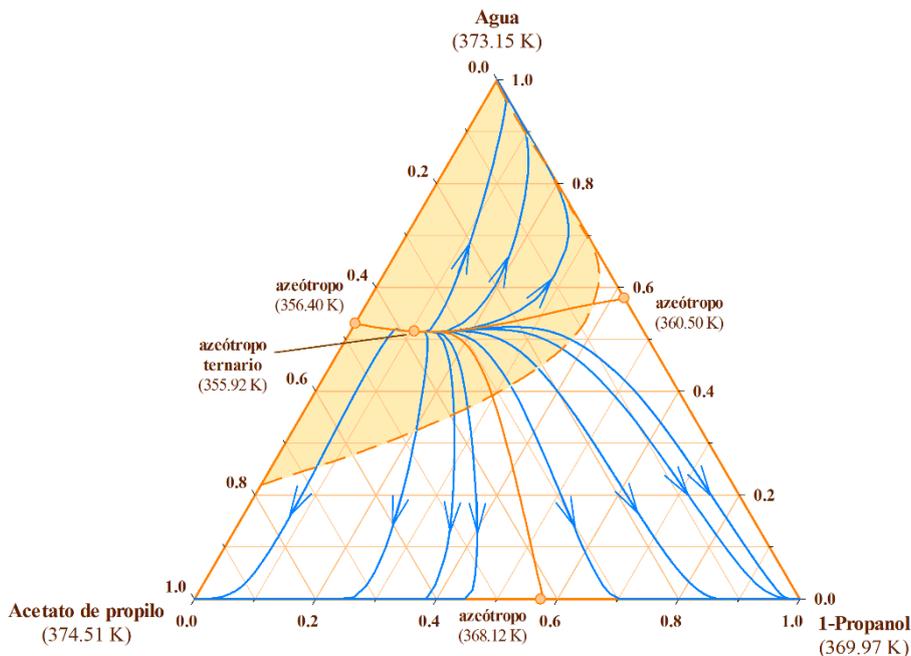


Figura 7.11 Mapa de curvas residuales a 101.3 kPa para el sistema 1-propanol + agua + acetato de propilo obtenido con el modelo NRTL

Además, en el sistema existen otros tres azeótropos binarios, todos ellos puntos silla, que dividen el mapa de curvas residuales en tres regiones de destilación. Cada una de estas regiones de destilación tiene como nodo estable a uno de los vértices del diagrama, por lo el 1-propanol se obtendrá a través de la corriente residuo de la columna de destilación, siempre y cuando el alimento de dicha columna se encuentre en la región de destilación adecuada.

Por último, queda por reseñar el sistema con isobutanol, cuyo mapa de curvas residuales se expone en la Figura 7.12. Así, el sistema cuenta con dos azeótropos binarios que dividen el mapa en dos regiones de destilación. En esta ocasión, los puntos singulares del sistema sí coinciden con los correspondientes del sistema con etanol: el azeótropo binario 1-propanol + agua como nodo inestable y los vértices de isobutanol y agua como nodos estables. Los puntos sillan son el azeótropo isobutanol + agua y el vértice correspondiente al 1-propanol puro.

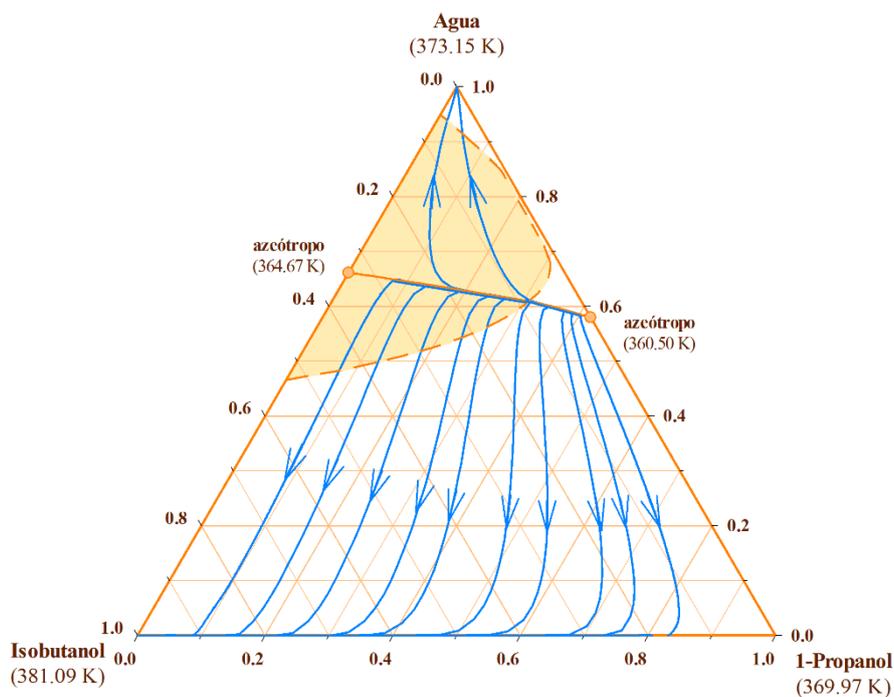


Figura 7.12 Mapa de curvas residuales a 101.3 kPa para el sistema 1-propanol + agua + isobutanol obtenido con el modelo NRTL

Además de estas similitudes, en este sistema la superficie que ocupa en el diagrama ternario la curva binodal estimada también es mayor que la experimental (representada en la Figura 6.20). Las razones son las mismas que las esgrimidas anteriormente: los modelos de actividad tienen dificultades a la hora de estimar conjuntamente los datos ELV y los datos ELLV de la curva binodal cuando ésta abarca un intervalo de composiciones muy limitado.

La principal diferencia con respecto al sistema con etanol se observa en la forma de las curvas residuales que se aproximan al vértice de 1-propanol, que indica inversión de la volatilidad entre los compuestos que forman la mezcla a separar para todo el intervalo de composiciones del sistema (en el sistema con etanol la inversión solamente se produce a altas concentraciones de isobutanol). En cualquier caso, y dado que el azeótropo heterogéneo no posee la menor temperatura del sistema, la secuencia de destilación planteada está más próxima a un proceso de destilación extractiva que a un proceso de destilación azeotrópica.

7.2 Secuencias de destilación

Una vez se dispone de todos los mapas de curvas residuales ya es posible, en base a la información obtenida de los mismos, plantear las secuencias de destilación para cada uno de los disolventes propuestos. Sin embargo, antes de proponer la secuencia de destilación es imprescindible definir la composición de la mezcla inicial, especialmente en los sistemas con más de una región de destilación, pues dependiendo de la región en la que se encuentre la corriente inicial serán distintas las condiciones de operación y por ende los productos que se obtendrán en las corrientes destilado y residuo de la columna de destilación.

En el presente trabajo se considera que las dos mezclas objeto de estudio provienen de la fermentación de biomasa. Normalmente, el bioetanol que se obtiene mediante este proceso es una mezcla compuesta por el propio alcohol más agua, con una concentración de etanol alrededor del 12% en peso (Ni y col., 2007). Después, este bioetanol se somete a un proceso de destilación convencional para aumentar su contenido de etanol hasta aproximadamente el 80% molar, cerca de la composición azeotrópica. Esta operación se lleva a cabo en la llamada columna de preconcentración. Es a partir de este punto donde, debido a la presencia del azeótropo, se requiere de otras técnicas de separación que completen la deshidratación del etanol. Teniendo en cuenta esto, en el presente trabajo se ha decidido tomar como valor de la composición inicial de la mezcla a separar el correspondiente a la corriente saliente de la mencionada columna de preconcentración. Así, la mezcla inicial de etanol a separar tiene una concentración de alcohol del 80% molar.

De forma similar, el 1-propanol que se obtiene mediante los procesos de fermentación también posee una composición baja de alcohol, por lo que nuevamente se vuelve a hacer uso de una columna de preconcentración para aumentar su contenido en 1-propanol hasta cerca del punto azeotrópico. La principal diferencia es que en esta ocasión la composición de la mezcla inicial tendrá un 35% molar de 1-propanol, pues el azeótropo 1-propanol + agua aparece a concentraciones más bajas de alcohol, en torno al 43% molar de 1-propanol.

7.2.1 Secuencias de destilación para sistemas con etanol

La Figura 7.13 muestra el diagrama de flujo del proceso de destilación extractiva, propuesto en función de la topología del mapa de curvas residuales de la Figura 7.1. Las conclusiones extraídas del análisis del citado mapa fueron que la separación se puede llevar a cabo mediante un proceso de destilación extractiva y que no existe inversión de la volatilidad relativa de los componentes de la mezcla inicial.

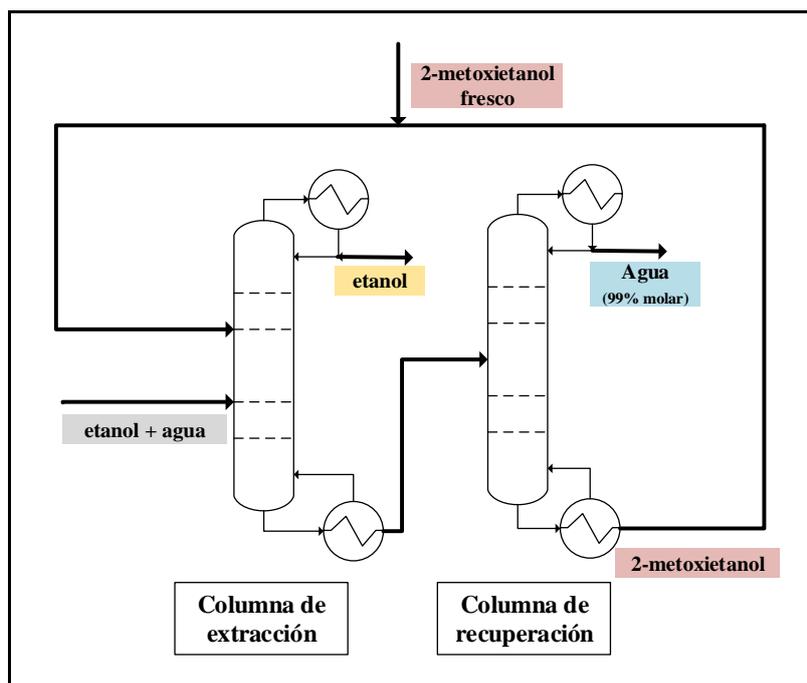


Figura 7.13 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación extractiva con 2-metoxietanol

La secuencia empieza con una primera columna de destilación (conocida con el nombre de columna extractiva) donde se obtiene etanol como destilado y una mezcla formada por agua y 2-metoxietanol como residuo. Esta última corriente es el alimento de una segunda columna de destilación (conocida como columna de recuperación de disolvente).

En el proceso clásico de la destilación extractiva, en esta segunda columna se lleva a cabo la separación completa del disolvente y agua. La diferencia en este caso viene dada por la presencia del azeótropo entre el agua y el 2-metoxietanol, que hace imposible separar completamente ambos compuestos, obteniéndose una corriente residuo formada únicamente por 2-metoxietanol y una corriente destilado con una composición cercana a la azeotrópica. Sin embargo, la composición de este azeótropo es lo suficientemente elevada en agua ($x_{agua} = 0.99$) como para dar por válida la separación y no perder una cantidad significativa de disolvente. La corriente residuo de la columna de recuperación de disolvente se recircula hacia la primera columna. A esta última corriente se le añade otra de disolvente fresco con el objeto de suplir las pérdidas de disolvente.

Anteriormente se comprobó que los mapas de curvas residuales de los sistemas con etilenglicol y glicerol (Figuras 7.2 y 7.3, respectivamente) presentaban características semejantes. Por lo tanto, es posible plantear una secuencia de destilación común para ambos disolventes, representada en la Figura 7.14. Evidentemente, esto no implica que ambos procesos sean idénticos: las propiedades de cada disolvente son lo suficientemente distintas entre sí para que las dimensiones de los equipos y las características de los mismos sean completamente diferentes en cada proceso.

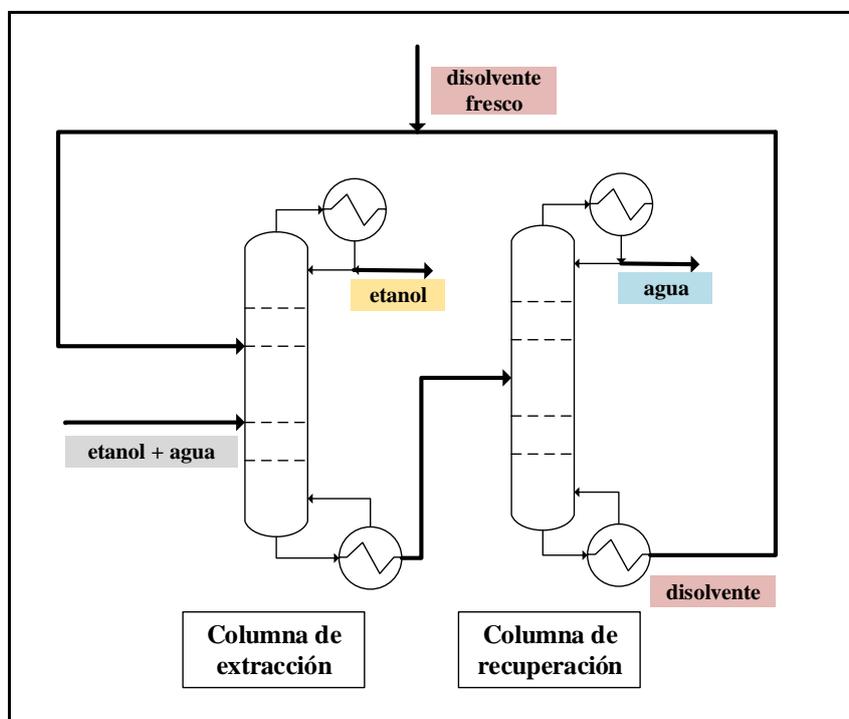


Figura 7.14 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación extractiva con etilenglicol o glicerol

La secuencia de destilación representada en la figura anterior tampoco difiere mucho de la planteada en el sistema de 2-metoxietanol: una primera columna donde se obtiene etanol como corriente destilado y una segunda columna donde se separan el agua y el disolvente. Sin embargo, en estos sistemas la separación en la columna de recuperación de disolvente sí es completa, pues no existe ningún azeótropo binario entre los compuestos de la corriente alimento. Además, los procesos con etilenglicol y glicerol presentan otra ventaja respecto al de 2-metoxietanol y es que, al tener ambos compuestos unos valores de la temperatura de ebullición mucho mayores que el del agua, la separación en esta segunda columna requiere muy pocas etapas teóricas.

El siguiente sistema a analizar es el formado con éter isopropílico, cuyo mapa de curvas residuales (Figura 7.4) se componía de tres regiones de destilación imposibles de atravesar para las curvas residuales. En este caso, la corriente inicial se encuentra en la región más grande del diagrama, que tiene como nodo estable al vértice de agua pura. No obstante, es posible situarse en la región donde el vértice de etanol es el nodo estable si a la corriente inicial se le añade la cantidad adecuada de una mezcla rica en éter isopropílico. Esto se aprecia de forma más clara en el diagrama ternario de la Figura 7.15, donde se han representado las líneas de los balances de materias para las dos columnas de destilación del proceso, así como la línea de unión correspondiente a las dos fases líquidas en equilibrio de la primera corriente destilado.

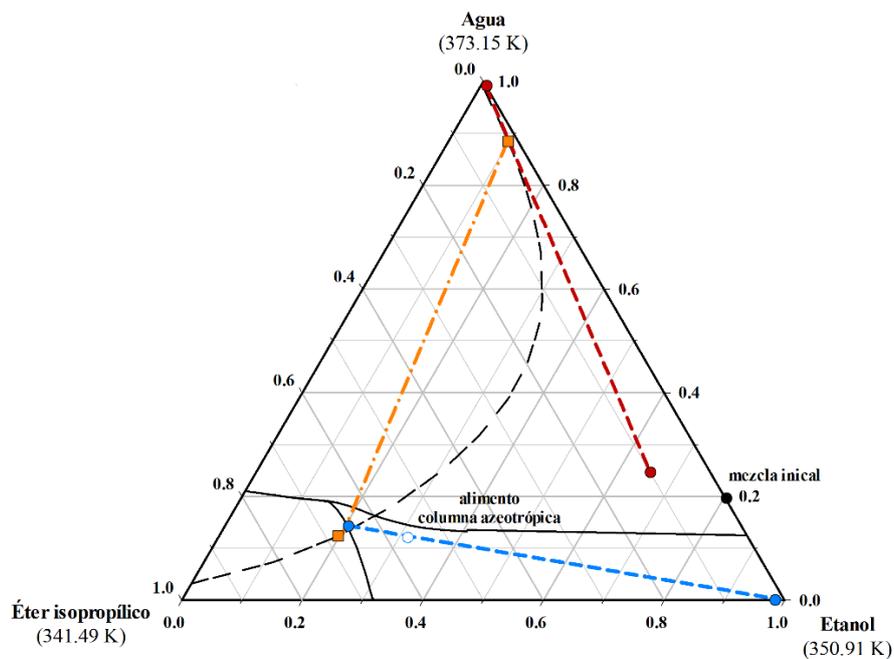


Figura 7.15 Líneas del balance de materia del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación azeotrópica con éter isopropílico: — — — columna azeotrópica; — — — columna de purificación de agua; — · — línea de unión. Curva binodal calculada con NRTL: — — —.

A partir de aquí, una de las posibles secuencias de destilación sería la siguiente: una primera columna, conocida con el nombre de columna azeotrópica, cuyo alimento sea la mezcla a separar y una corriente rica en éter isopropílico. El residuo de esta columna es una corriente de etanol con un alto grado de pureza mientras que el destilado es una corriente heterogénea con una composición cercana a la del azeótropo ternario y con una concentración muy elevada en éter isopropílico (ambas corrientes están marcadas por círculos azules en la Figura 7.15). Dado que el destilado tiene dos fases líquidas, es posible su separación mediante decantación, quedando la parte orgánica (que de acuerdo a la Figura 7.15 estará presente en mayor proporción) como el reflujo de la columna azeotrópica.

La fase acuosa de esta corriente se somete a destilación en una segunda columna, conocida como columna de purificación de agua, y cuyo balance de materia está marcado en rojo en la Figura 7.15. Aquí la corriente residuo es agua y el destilado una corriente formada principalmente por etanol y éter isopropílico, aunque con un caudal prácticamente insignificante. Esta corriente se recircula hacia la primera columna, pero debido a su caudal tan pequeño su influencia sobre las condiciones de operación de la columna azeotrópica es prácticamente nula. La Figura 7.16 muestra el diagrama de flujo para este proceso.

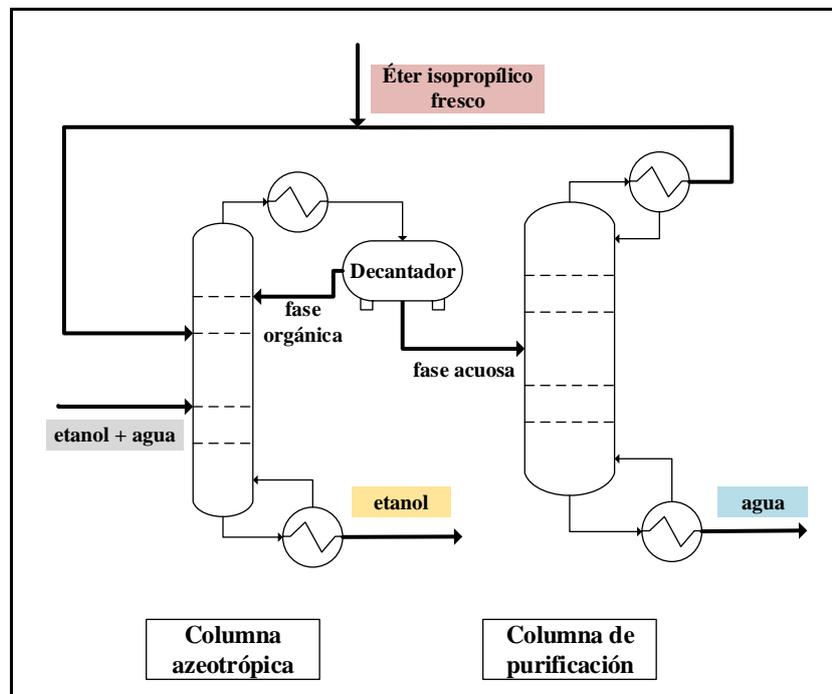


Figura 7.16 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación azeotrópica con éter isopropílico

Anteriormente ya se ha comentado que el acetato de propilo se descartaba como disolvente debido al azeótropo ternario homogéneo que formaba con etanol y agua. La razón es que este azeótropo es el punto de menor temperatura del sistema, siendo por tanto el nodo inestable que hace que todas las corrientes sometidas a destilación tengan como destilado una corriente con una composición cercana a la azeotrópica. El problema es que esta corriente es homogénea, por lo que no se puede separar mediante decantación porque solamente presenta una fase líquida. Además, su composición también impide utilizarla como reflujo de la columna azeotrópica, pues al mezclarse con el alimento la corriente resultante se sitúa fuera de la región de destilación de interés. Todos estos motivos hacen del acetato de propilo un disolvente incapaz de llevar a cabo la separación de etanol y agua.

El siguiente compuesto analizado es el isobutanol, cuyo mapa de curvas residuales se mostró en la Figura 7.6. De acuerdo al mismo, la corriente a separar se encuentra fuera de la región del vértice de etanol, aunque muy pegada a la separatriz que delimita ambas regiones. Por lo tanto, es necesario añadir isobutanol para situarse en la región de interés, como se muestra en la Figura 7.17, donde se han representado las líneas del balance de materia de las dos columnas de destilación que aparecen en la secuencia de destilación planteada.

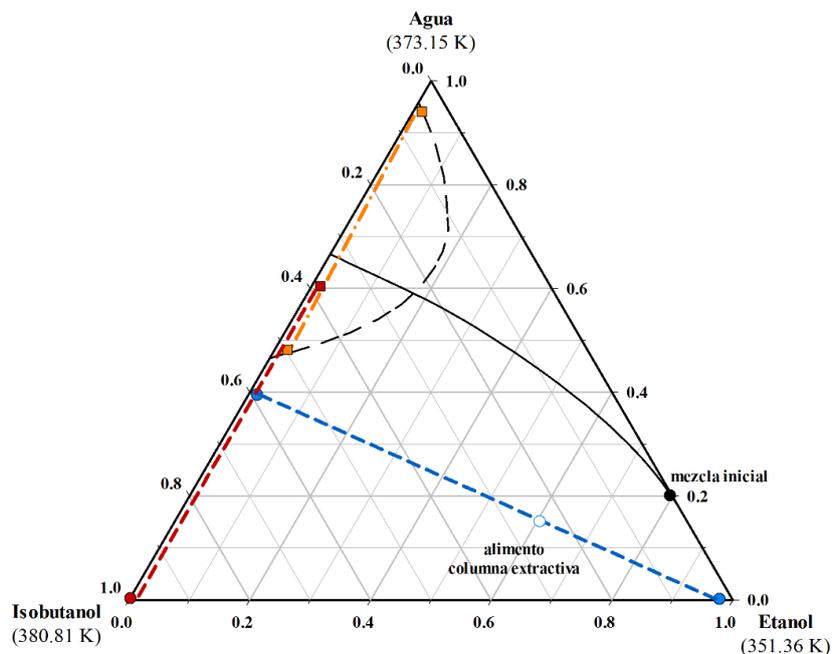


Figura 7.17 Líneas del balance de materia del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación extractiva con isobutanol: — — — columna extractiva; — — — columna de recuperación de disolvente; — · — línea de unión. Curva binodal calculada con UNIQUAC: — — —.

De esta forma, con la adición de isobutanol se consigue traspasar la separatriz que divide en dos el mapa de curvas residuales, quedando la corriente resultante en la región donde el vértice de etanol es un punto silla, y el vértice de disolvente (isobutanol en este caso) el nodo estable del sistema, de forma análoga a los casos del 2-metoxietanol, etilenglicol o glicerol.

La forma de las curvas residuales representadas en la Figura 7.6 indica que, a elevadas concentraciones de isobutanol, éste es capaz de invertir la volatilidad de los compuestos a separar. Así pues, la secuencia de destilación dependerá de la cantidad añadida del mismo. En este sentido, y siguiendo los postulados de la Química Sostenible, en el presente trabajo se ha optado por utilizar siempre la cantidad mínima de disolvente.

Por lo tanto, para desarrollar la secuencia de destilación representada en la Figura 7.18 se ha considerado que se utiliza una cantidad lo suficientemente moderada de isobutanol como para que no exista inversión de la volatilidad relativa. Dado que en el próximo apartado se realizarán una serie de cálculos para determinar la cantidad de disolvente requerida, será posible conocer si el proceso planteado aquí es físicamente factible. De no ser así, la secuencia de destilación se replantearía, teniendo ahora en cuenta que las composiciones de las corrientes de salida de cada columna serían diferentes.

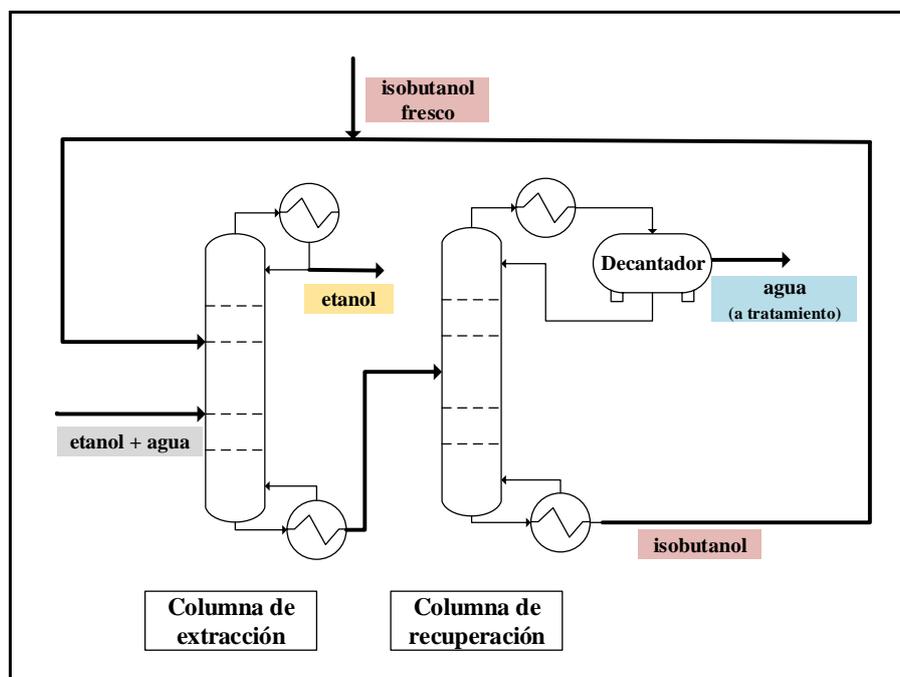


Figura 7.18 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación extractiva con isobutanol

Así pues, la secuencia de destilación, representada en la Figura 7.18, es similar a la planteada en los procesos de destilación extractiva, obteniéndose etanol como destilado de la columna extractiva y una corriente formada por agua e isobutanol como corriente residuo. Sin embargo, a partir de aquí existen diferencias importantes con los procesos con 2-metoxietanol (Figura 7.13) y etilenglicol o glicerol (Figura 7.14), pues en este caso el azeótropo binario que forman agua e isobutanol impide una separación completa de estos dos compuestos. Debido a esto, la corriente destilado de la columna de recuperación de disolvente no es agua pura, sino que es una mezcla cuya composición se encuentra próxima a la azeotrópica, cerca del 60% molar en agua (marcada por un punto rojo en la Figura 7.17). No obstante, este azeótropo es heterogéneo, por lo que esta última corriente se puede separar mediante decantación, obteniéndose una corriente orgánica que se utiliza como reflujo de la corriente de recuperación y otra corriente cuya composición es rica en agua, aunque debe enviarse a tratamiento con el fin de purificarla. Por otra parte, la corriente residuo de la columna de recuperación de disolvente está formada por isobutanol, por lo que se recircula hacia la columna extractiva. Además, y con el objeto de suplir las posibles pérdidas de disolventes, a esta corriente se le añade otra de isobutanol fresco.

Por último, se plantea el proceso de separación del sistema formado por etanol, agua y el líquido iónico [BMIM][NTf₂], cuya secuencia de destilación se muestra en la Figura 7.19. En este sentido, y dado que el líquido iónico no se encuentra presente en la fase vapor y además invierte la volatilidad relativa entre etanol y agua, en la columna extractiva se obtiene agua como corriente destilado. Por otra parte, la corriente residuo está formada por etanol y líquido iónico. Esta corriente es el alimento de la columna de recuperación de disolvente, donde se obtiene etanol como corriente destilado y [BMIM][NTf₂] como corriente residuo, la cual se recircula hacia la columna extractiva, minimizando de esta forma las pérdidas de disolvente. Aun así, a esta corriente se le añade otra formada enteramente por líquido iónico para suplir las posibles pérdidas de disolvente.

Una de las principales ventajas de utilizar un líquido iónico como disolvente es que debido a su particular naturaleza la columna de recuperación de disolvente requiere muy pocas etapas teóricas, minimizando de esta forma los costes relacionados con el inmovilizado del proceso, además del ahorro en los costes de operación que supone trabajar con razones de reflujo y caudales pequeños.

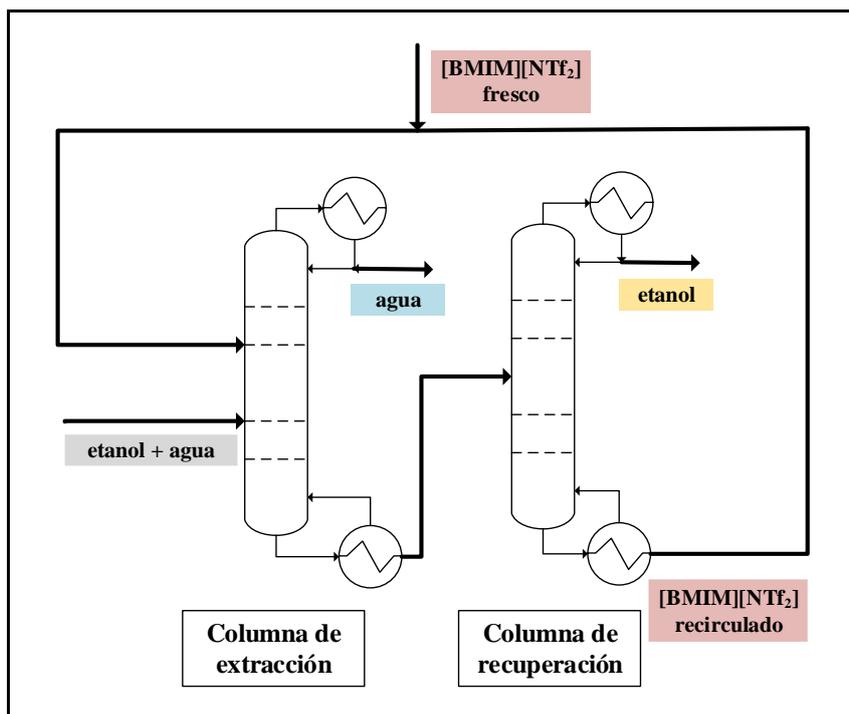


Figura 7.19 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación extractiva con $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$

Tal y como se ha podido comprobar a lo largo de este apartado, las secuencias de destilación varían dependiendo del compuesto que actúe como disolvente. Sin embargo, sí es posible hacer una distinción entre el éter isopropílico, el cual es partícipe de un proceso de destilación azeotrópica y el resto de compuestos (a excepción del acetato de propilo, descartado), cuyas secuencias de destilación tienen como factor común a la columna extractiva.

7.2.2 Secuencias de destilación para sistemas con 1-propanol

El primer compuesto propuesto es el 2-metoxietanol, cuya secuencia de destilación se muestra en la Figura 7.20. El mapa de curvas residuales, aunque muy similar al del sistema con etanol, posee una diferencia en la forma de las curvas residuales que indican una inversión de la volatilidad entre los compuestos de la mezcla original. Debido a esto, la corriente destilado de la columna extractiva tiene una composición cercana al azeótropo agua + 2-metoxietanol (un 99% molar de agua), mientras que el 1-propanol abandona la columna junto al 2-metoxietanol por medio de la corriente residuo. La concentración tan alta en agua que posee la corriente destilado hace que no sea necesario ningún tratamiento posterior, y que las pérdidas de 2-metoxietanol no sean significativas.

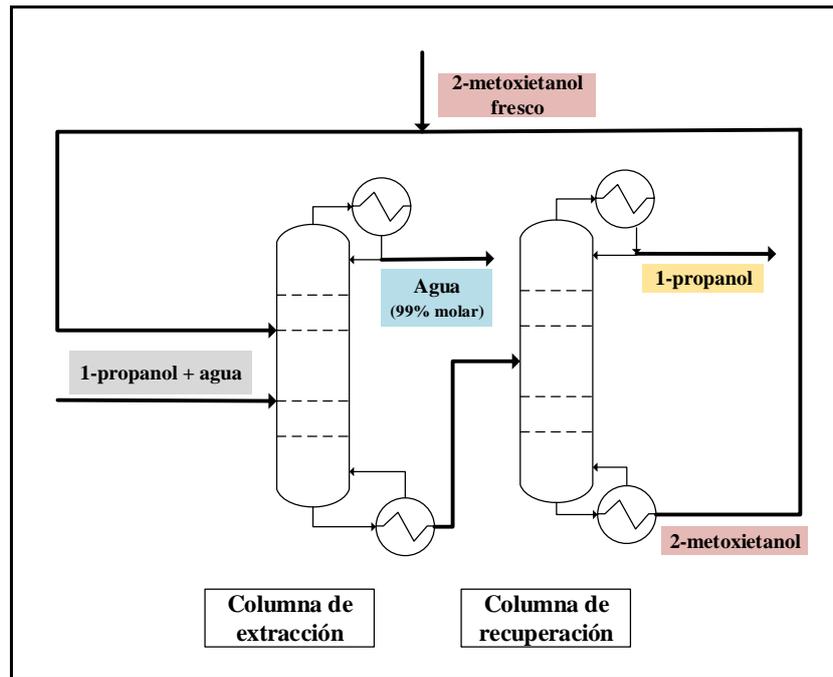


Figura 7.20 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación extractiva con 2-metoxietanol

Así, es en la columna de recuperación de disolvente donde se obtiene 1-propanol como corriente destilado, mientras que el disolvente se obtiene como residuo. Esta corriente se recicla posteriormente hacia la columna extractiva. Además, y aunque la recuperación de disolvente es muy elevada, el proceso incluye una corriente de 2-metoxietanol fresco para suplir las pérdidas de disolvente.

En el caso del etilenglicol el mapa de curvas residuales sí es idéntico a su homónimo del sistema con etanol: una única región de destilación y sin inversión en la volatilidad relativa de los compuestos de la mezcla a separar. Por lo tanto, la secuencia de destilación, mostrada en la Figura 7.21, será muy similar a la descrita en el apartado del etanol (Figura 7.14).

Así, en la primera columna de la secuencia (columna extractiva) se obtiene 1-propanol como destilado y una corriente formada por agua y etilenglicol como residuo. Esta corriente es el alimento de la segunda columna de destilación, donde prácticamente todo el disolvente utilizado en el proceso se recupera como corriente residuo para después reciclarlo hacia la columna extractiva. A esta corriente se le añade otra formada únicamente por etilenglicol para paliar las pérdidas de disolvente. Como destilado de la columna de recuperación se obtiene una corriente formada por agua pura, pues en esta ocasión no existe un azeótropo binario entre el agua y el disolvente.

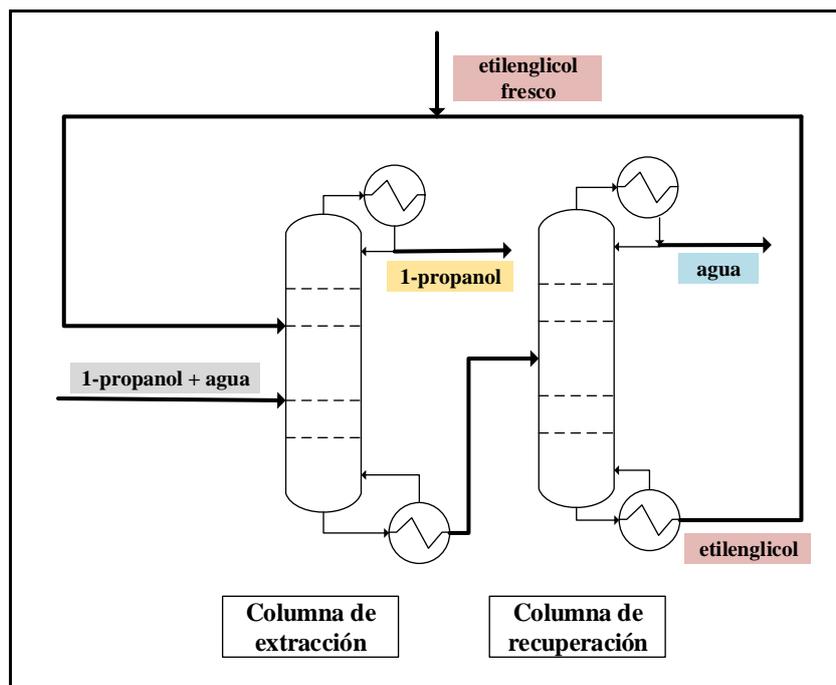


Figura 7.21 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación extractiva con etilenglicol

El siguiente sistema está formado por 1-propanol, agua y éter isopropílico, cuyas líneas del balance de materia se muestran sobre el diagrama ternario de composiciones de la Figura 7.22. Aunque no existe ningún azeótropo ternario, el agua y éter isopropílico sí forman un azeótropo binario heterogéneo que posee la menor temperatura del sistema ternario. Esta condición permite llevar a cabo la separación de los componentes de la mezcla original mediante un proceso de destilación azeotrópica.

La Figura 7.23 muestra la secuencia de destilación del proceso. En primer lugar, y antes de llevar a cabo la destilación, se mezcla la corriente a separar y una corriente recirculada rica en éter isopropílico. Además, y con el fin de reponer la cantidad de disolvente que se pierde en el proceso, también se añade una corriente de éter isopropílico fresco. La unión de estas tres corrientes resulta en una mezcla heterogénea, por lo que se puede separar mediante decantación. La forma y composición de las líneas de unión de este sistema hacen que la corriente acuosa que se obtiene tras la decantación tenga un alto contenido de agua, cercano al 98% molar, tal y como muestra el diagrama ternario de la Figura 7.22. Esto posibilita que se puede prescindir de la columna de purificación de agua, que sí estaba presente en la secuencia de destilación del sistema formado por etanol, agua y éter isopropílico descrito en el subapartado anterior.

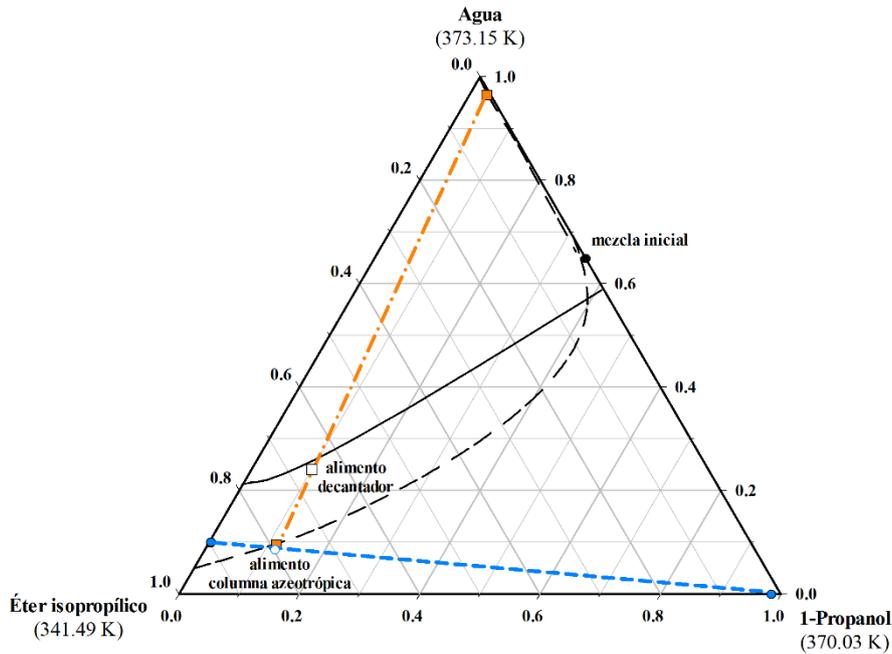


Figura 7.22 Líneas del balance de materia del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación azeotrópica con éter isopropílico: — — — columna azeotrópica; — · — · — línea de unión. Curva binodal calculada con NRTL: — — —.

El alimento de la columna azeotrópica es la corriente orgánica procedente del decantador, formada principalmente por 1-propanol y, en mayor proporción, éter isopropílico, con una composición que queda dentro de la región de destilación donde el nodo estable es el vértice de 1-propanol puro. Esto permite obtener mediante destilación una corriente residuo compuesta prácticamente por 1-propanol y un destilado con una composición rica en éter isopropílico, que se recircula al decantador inicial.

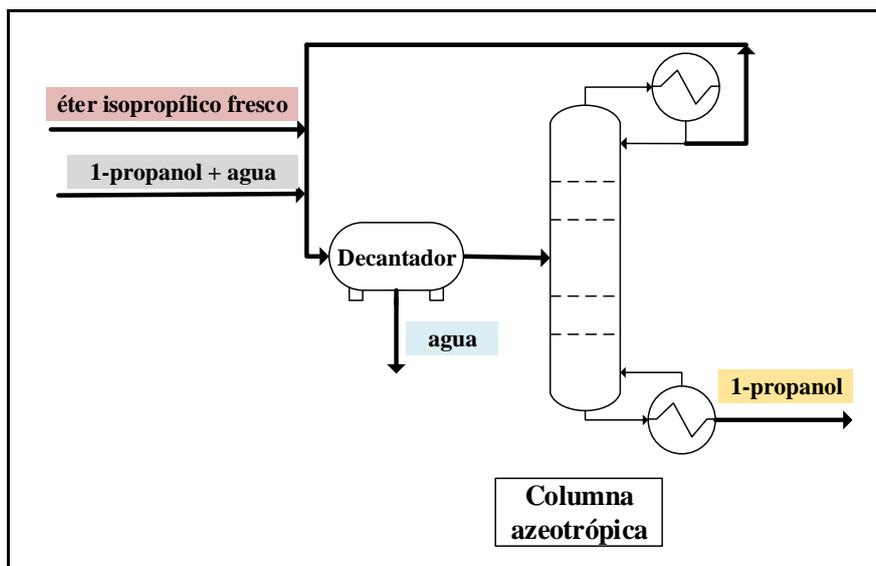


Figura 7.23 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación azeotrópica con éter isopropílico

El siguiente sistema analizado es el formado por 1-propanol, agua y acetato de propilo. En este sentido, la Figura 7.24 muestra la representación de los balances de materia que forman parte de la secuencia de destilación con este disolvente. Al igual que el sistema anterior, el sistema con acetato de propilo presenta un azeótropo heterogéneo que permite realizar la separación de 1-propanol y agua utilizando una única columna de destilación, como puede apreciarse en las líneas de balance de materia representados en la citada figura.

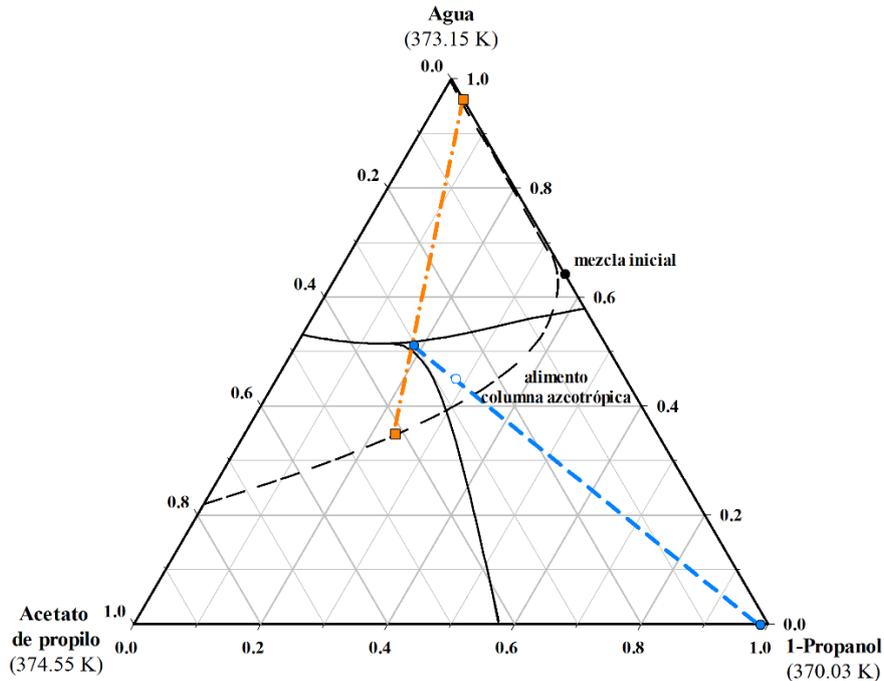


Figura 7.24 Líneas del balance de materia del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación azeotrópica con acetato de propilo: — — — columna azeotrópica; — · — · — línea de unión. Curva binodal calculada con NRTL: — — —.

No obstante, las características propias de este sistema (el azeótropo es ternario) resultan en una secuencia de destilación ligeramente distinta, tal y como puede apreciarse en la Figura 7.25. La principal diferencia radica en que en esta ocasión la corriente a separar no entra al decantador. En su lugar, esta corriente es el alimento directo de la corriente azeotrópica. A esta misma columna también entra una corriente fresca de disolvente para paliar las pérdidas del mismo y una corriente rica en acetato de propilo, que actúan como reflujo de la columna. De esta forma, se consigue la corriente residuo de la columna azeotrópica esté formada por 1-propanol, mientras que como corriente destilado se obtenga una corriente cuya composición se encuentra próxima al azeótropo ternario heterogéneo.

Esta corriente se somete posteriormente a decantación, separándose en una corriente formada mayoritariamente por agua y en otra corriente rica en éter isopropílico, que junto a la corriente de disolvente fresco se utiliza como reflujo de la columna, tal y como se ha descrito anteriormente.

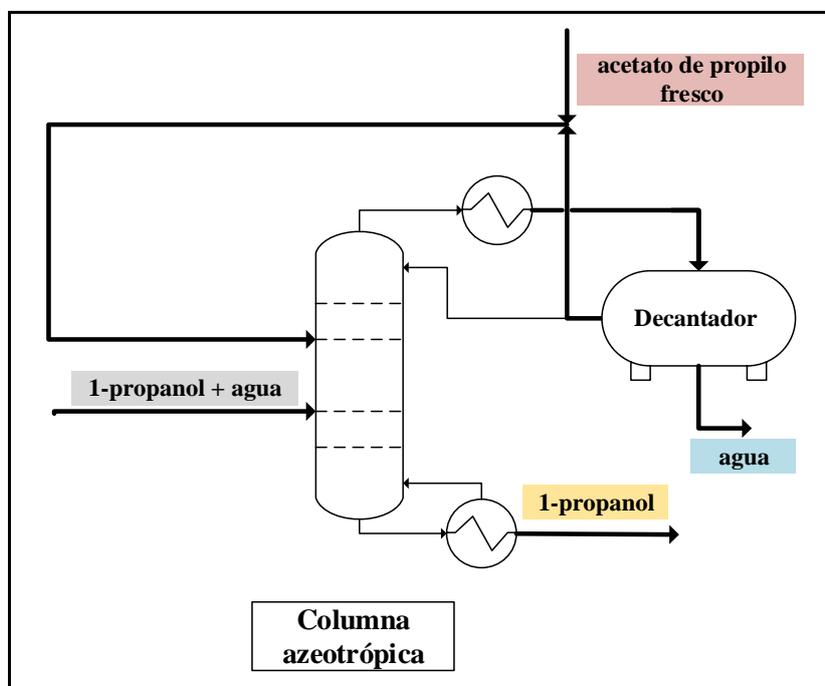


Figura 7.25 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación azeotrópica con acetato de propilo

Por último, se propone la secuencia de destilación para el sistema con isobutanol. En este sentido, las líneas de los balances de materia de las dos columnas de destilación con las que cuenta el proceso se han representado en la Figura 7.26, mientras que la propia secuencia de destilación se muestra en la Figura 7.27.

Este sistema cuenta, al igual que los dos anteriores, con un azeótropo heterogéneo. Se trata de un azeótropo binario, formado por agua e isobutanol, aunque en esta ocasión no se corresponde con el punto de menor temperatura del sistema, condición que recae en el azeótropo 1-propanol + agua. Por lo tanto, no es posible llevar a cabo una destilación azeotrópica y en su lugar se plantea un proceso de destilación extractiva, de forma análoga al sistema con isobutanol y etanol. Sin embargo, en este caso, y de acuerdo a la forma de las curvas residuales de la Figura 7.12, el isobutanol invierte la volatilidad relativa del 1-propanol y agua. Debido a esto, el destilado de la columna extractiva posee una composición cercana al azeótropo agua + isobutanol.

Dado que se trata de un azeótropo heterogéneo, esta corriente se puede separar en dos mediante un decantador (línea naranja en la Figura 7.26): una corriente acuosa con una concentración en agua cercana al 95% molar que debe someterse a tratamiento y una corriente con mayor concentración de isobutanol, que sirve como reflujo de esta misma columna. Por otra parte, el residuo de esta columna está formado en su mayor parte por 1-propanol e isobutanol (marcado por un círculo azul en la Figura 7.26).

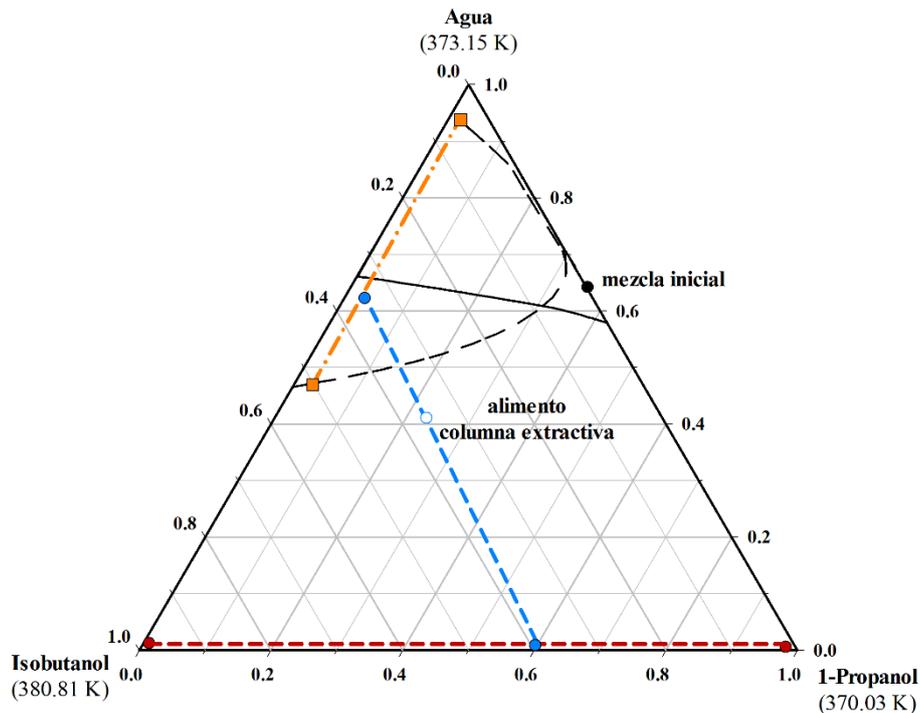


Figura 7.26 Líneas del balance de materia del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación extractiva con isobutanol: — · — columna extractiva; — · — columna de recuperación de disolvente; — · — línea de unión. Curva binodal calculada con UNIQUAC: — · —.

La corriente residuo de la columna extractiva es el alimento de la segunda columna de destilación que compone la secuencia planteada para este sistema. Es en esta columna, conocida con el nombre de columna de recuperación de disolvente y cuya línea del balance de materia se encuentra marcada en rojo en la Figura 7.26, donde se obtiene 1-propanol como producto destilado e isobutanol como residuo, que se recircula hacia la columna extractiva. A esta corriente se le añade otra de isobutanol fresco para paliar las pérdidas de disolvente.

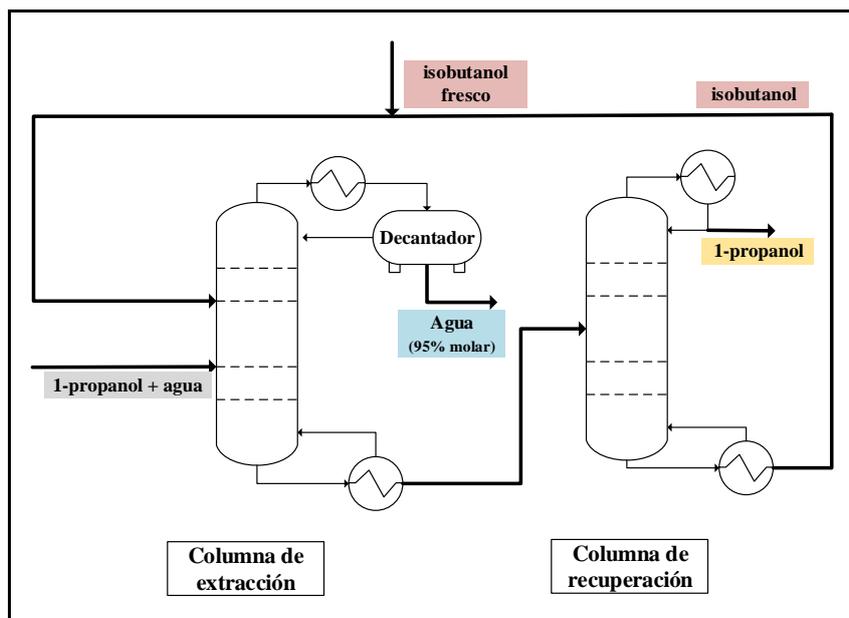


Figura 7.27 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación extractiva con isobutanol

Al igual que en el caso del etanol, en esta ocasión también se pueden dividir los compuestos entre aquellos que forman parte de un proceso de destilación extractiva, tales como el etilenglicol, 2-metoxietanol o el isobutanol y los que se enmarcan en un proceso de destilación azeotrópica, entre los que se encuentran el éter isopropílico y el acetato de propilo.

A modo de resumen, la Tabla 7.1 muestra la división de los compuestos propuestos como disolventes entre destilación extractiva o azeotrópica, según el tipo de proceso en el que participen. En esta tabla no se incluye el acetato de propilo para mezclas con etanol, pues debido a las características del sistema (azeótropo ternario homogéneo) su uso como disolvente ha sido descartado.

Tabla 7.1 Clasificación entre procesos de destilación extractiva y azeotrópica de los compuestos propuestos como disolventes para las mezclas alcohol + agua

Sistemas con etanol:		Sistemas con 1-propanol:	
Dest. extractiva:	2-metoxietanol	Dest. extractiva:	2-metoxietanol
	Etilenglicol		Etilenglicol
	Glicerol		Isobutanol
	Isobutanol	Dest. azeotrópica:	Acetato de propilo
	[BMIM][NTf ₂]		Éter isopropílico
Dest. azeotrópica:	Éter isopropílico		

7.3 Comparación entre los distintos disolventes

Resulta evidente que si se quieren comparar los disolventes desde un punto de vista económico es imprescindible la simulación de cada uno de los procesos en los que intervienen los mismos. Sin embargo, en el caso de los compuestos propuestos como disolventes en procesos de destilación extractiva es posible calcular la cantidad mínima que se requiere de los mismos para llevar a cabo la separación, realizando así una primera comparativa. Para ello, se ha calculado la curva de isovolatilidad y los diagramas pseudo-binarios para varias concentraciones fijas de disolvente.

No obstante, resulta conveniente señalar que la cantidad mínima de disolvente requerida para romper el azeótropo no se corresponde con la cantidad real que será necesaria para llevar a cabo la destilación extractiva. La razón reside en los perfiles de concentración de las columnas de destilación: la relación entre disolvente y mezcla binaria no es constante en toda la columna. De esta forma, aunque a la entrada de la columna la cantidad de disolvente sí sea suficiente para romper el azeótropo, hay que tener en cuenta que esta proporción será menor en la zona de enriquecimiento (habrá menos disolvente), por lo que la destilación extractiva no podrá llevarse a cabo. Por lo tanto, los valores calculados en los subapartados siguientes deben tomarse de forma aproximada. Es decir, son un indicador de qué disolvente se requerirá en menor cantidad, pero no expresan de forma exacta el caudal de disolvente necesario para llevar a cabo la separación completa.

7.3.1 Disolventes para la separación de mezclas etanol + agua

En el caso de los sistemas con etanol, los compuestos propuestos para un proceso de destilación extractiva son 2-metoxietanol, etilenglicol, glicerol, isobutanol y el líquido iónico, [BMIM][NTf₂]. En este sentido, la Figura 7.28 muestra un diagrama ternario donde se han representado la curva de isovolatilidad de cada uno de estos compuestos. El modelo empleado en los cálculos en los casos ha sido el NRTL excepto para el sistema con [BMIM][NTf₂], donde se ha utilizado el e-NRTL, por lo que todas las curvas saldrán del mismo punto a excepción de la correspondiente al sistema con líquido iónico. El motivo de utilizar el mismo modelo de actividad en todos los casos (a excepción del sistema con líquido iónico, donde no es posible otra elección) es que de esta manera la comparación es más clara.

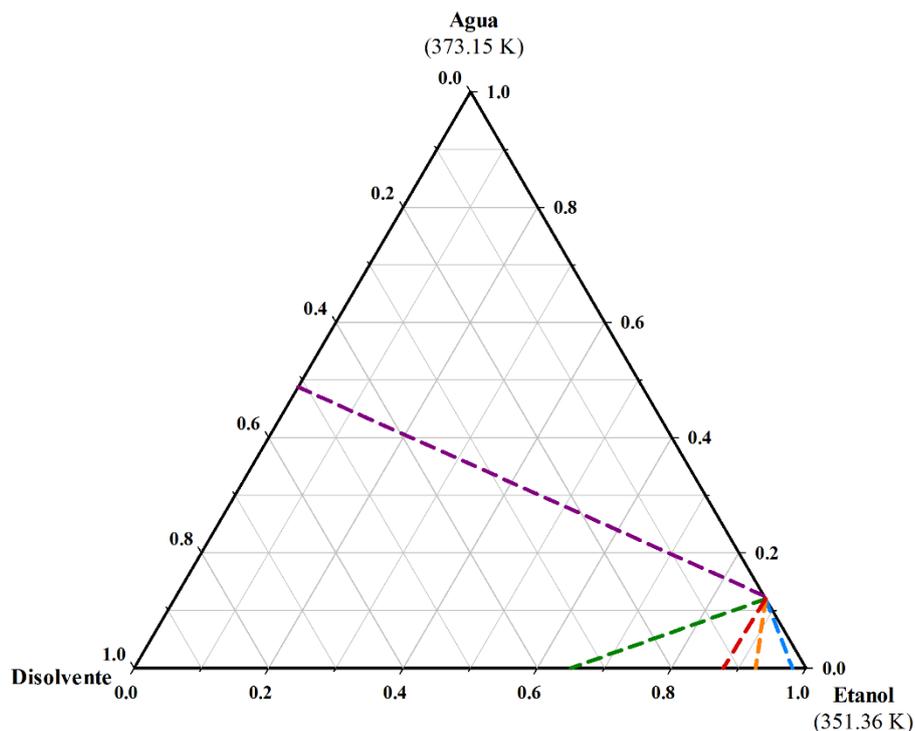


Figura 7.28 Curvas de isovolatilidad para los sistemas formados por etanol, agua y disolvente. Las curvas se han calculado utilizando el modelo NRTL excepto para el [BMIM][NTf₂], donde se ha utilizado el e-NRTL: — etilenglicol; — glicerol; — 2-metoxietanol; — isobutanol; — [BMIM][NTf₂].

El punto donde las curvas de isovolatilidad intersectan el eje etanol + disolvente o agua + disolvente corresponde a la fracción molar mínima de disolvente capaz de romper el azeótropo, expresada como $x_{m,S}$. En este sentido, la Tabla 7.2 recoge los valores de esta variable obtenidos a partir de la representación de la Figura 7.28. Además, también se incluye una columna donde se indica cuál de los dos ejes corta la línea de isovolatilidad, dato imprescindible para conocer si el disolvente invierte la volatilidad de los compuestos de la mezcla a separar.

Tabla 7.2 Valores de la fracción molar mínima de disolvente, $x_{m,S}$, requerida para romper el azeótropo binario etanol + agua

Disolvente	$x_{m,S}$	Eje intersectado
2-metoxietanol	0.123	etanol + disolvente
Etilenglicol	0.020	
Glicerol	0.075	
Isobutanol	0.350	
[BMIM][NTf ₂]	0.500	agua + disolvente

A tenor de los resultados de la tabla anterior, el compuesto capaz de romper el azeótropo con una cantidad menor es el etilenglicol, seguido de cerca por el glicerol. Estos resultados, junto con la diferencia entre la temperatura de ebullición de ambos compuestos y la del etanol y agua, los convierten en unos candidatos excelentes para llevar a cabo la destilación extractiva. Siguiendo este mismo orden ascendente, el siguiente compuesto es el 2-metoxietanol y el isobutanol, aunque de éste último compuesto la cantidad requerida se sitúa en torno al 35% molar, una cifra ya considerable. Además, en el caso del isobutanol queda confirmado que el disolvente es capaz de romper el azeótropo sin invertir la volatilidad relativa de los compuestos a separar, por lo que sí es posible llevar a cabo la secuencia de destilación expuesta en la Figura 7.18. Los peores resultados corresponden al [BMIM][NTf₂], los cuales también confirman que este compuesto invierte la volatilidad relativa de la mezcla original, pues su curva de isovolatilidad corta en el eje agua + disolvente.

Con el fin de completar la información, se han calculado los diagramas pseudo-binarios para una fracción molar fija de disolvente igual a 0.1, 0.2 y 0.4. La estimación de los datos ternarios ELV se ha realizado mediante el modelo de NRTL en todos los compuestos a excepción del etilenglicol, isobutanol y [BMIM][NTf₂], donde se ha hecho uso de Wilson, UNIQUAC y NRTL-e, respectivamente. Los tres diagramas se muestran en la Figura 7.29.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el etilenglicol y el glicerol -aunque este último en menor medida- son los únicos capaces de romper el azeótropo cuando la fracción molar de disolvente es igual a 0.1. Además, también se observa cómo el [BMIM][NTf₂] invierte la volatilidad relativa de etanol y agua, pues el azeótropo se encuentra desplazado ligeramente hacia la izquierda. Este comportamiento está en consonancia con las curvas de isovolatilidad. Cuando el valor de la fracción molar de disolvente aumenta a 0.2, el 2-metoxietanol sí es capaz de romper el azeótropo, aunque la volatilidad relativa entre los compuestos a separar sigue estando muy próxima a la unidad, haciendo que la separación mediante destilación convencional sea muy difícil. Por último, para una fracción molar de disolvente igual a 0.4 todos los disolventes estudiados son capaces de romper el azeótropo a excepción del líquido iónico, donde el azeótropo ya se ha desplazado hacia una concentración de etanol cercana al 30% molar.

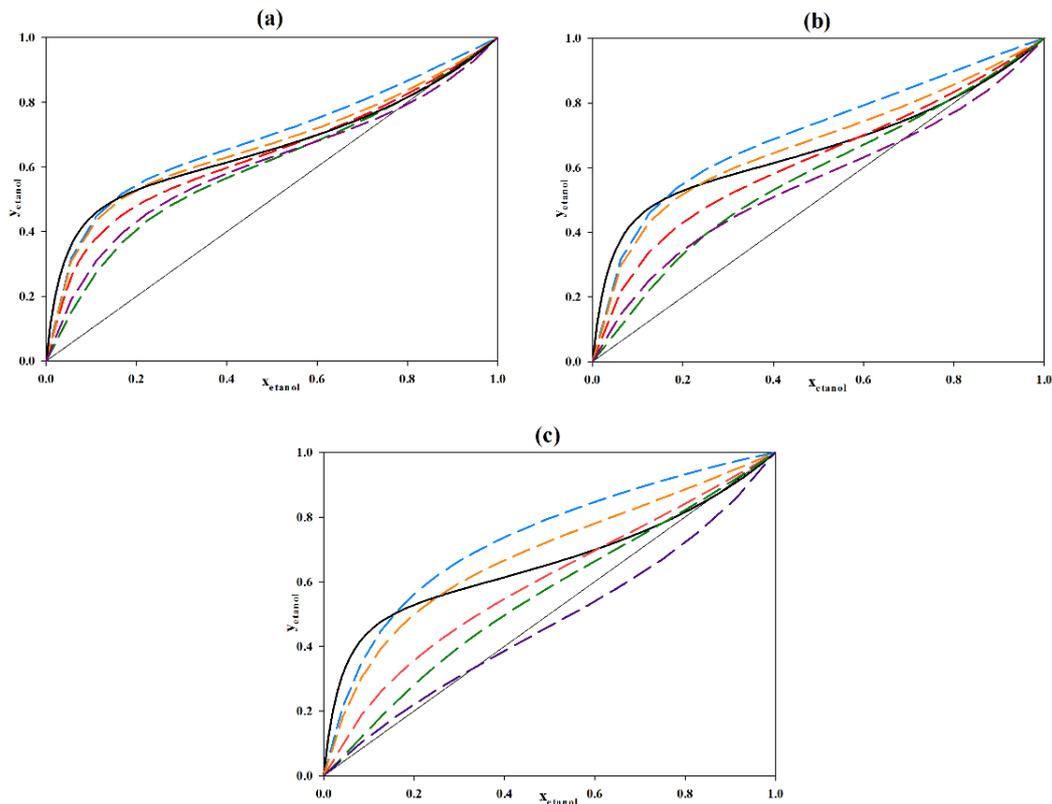


Figura 7.29 Diagramas pseudo-binarios de los sistemas etanol + agua + disolvente para concentraciones de disolventes: (a) $x_D=0.1$, (b) $x_D = 0.2$ y (c) $x_D = 0.4$. Los datos se han calculado mediante el modelo NRTL a excepción de la serie con etilenglicol (Wilson), isobutanol (UNIQUAC) y [BMIM][NTf₂] (e-NRTL): — etilenglicol; — glicerol; — 2-metoxietanol; — isobutanol; — [BMIM][NTf₂].

Otra de las conclusiones que pueden extraerse a partir de los tres diagramas pseudo-binarios representados en la Figura 7.29 es que a medida que se aumenta la fracción molar de disolvente se observa como la curva $y-x$ del sistema con isobutanol se aproxima a la diagonal $x = y$, confirmando de esta forma que a concentraciones elevadas de isobutanol se produce la inversión de la volatilidad de los compuestos de la mezcla binaria a separar.

Por lo tanto, y la vista de lo estudiado en el presente apartado, los únicos procesos de destilación extractiva que se simularán serán los que comprenden al etilenglicol y al glicerol, pues la cantidad requerida de disolvente en los otros casos es más elevada, lo que conllevaría mayores costes de operación e inmovilizado (debido a que se necesitan caudales más grandes). Además, hay que recordar que la cantidad mínima de disolvente calculada anteriormente no se corresponde con la cantidad real requerida para la separación, siendo ésta última mucho más elevada. La simulación de estos dos procesos, junto a la destilación azeotrópica con éter isopropílico, se incluirán en el siguiente capítulo.

7.3.2 Disolvente para la separación de mezclas 1-propanol + agua

En este subapartado se procederá de forma análoga al anterior, solo que esta vez analizando los sistemas formados por el disolvente más 1-propanol y agua. En esta línea, en primer lugar se han obtenido las curvas de isovolatilidad de los tres compuestos propuestos como disolventes en procesos de destilación extractiva: 2-metoxietanol, etilenglicol e isobutanol. Dichas curvas se han representado de forma gráfica en un diagrama ternario de composiciones, que se muestra en la Figura 7.30.

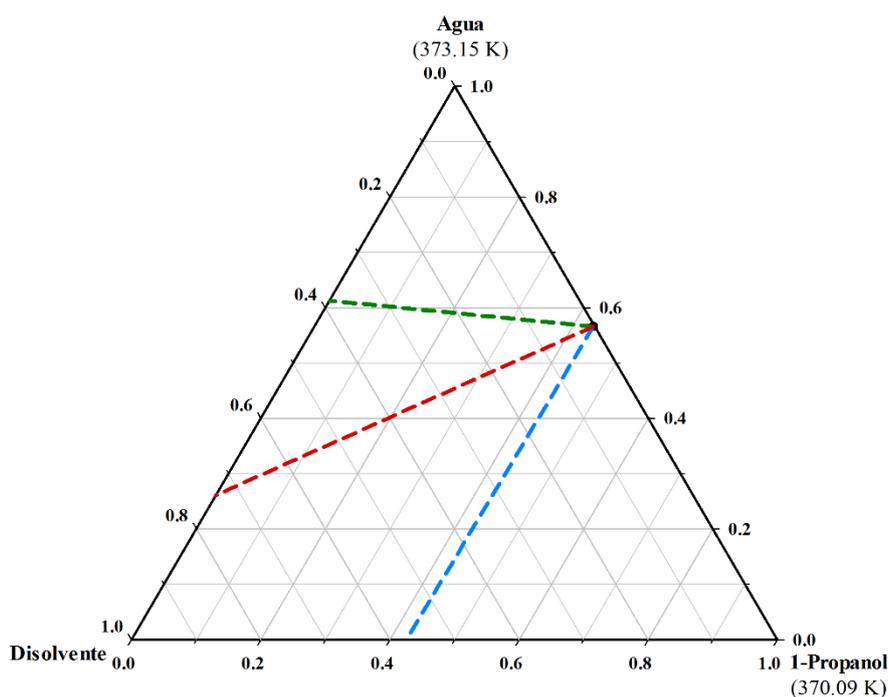


Figura 7.30 Curvas de isovolatilidad para los sistemas formados por 1-propanol, agua y disolvente. Las curvas se han calculado utilizando el modelo NRTL: — — — etilenglicol; — — — 2-metoxietanol; — — — isobutanol.

Las curvas representadas en la figura anterior se han calculado, en todos los casos, con el modelo NRTL. El motivo es el mismo que el esgrimido en el subapartado anterior: resulta más conveniente para la comparación que todas las curvas salgan del mismo punto. Con el fin de completar la información acerca de las curvas de isovolatilidad, la Tabla 7.3 muestra los valores numéricos de la fracción molar mínima de disolvente, así como el eje intersectado por la curva de isovolatilidad, para cada uno de los compuestos propuestos.

Tabla 7.3 Valores de la fracción molar mínima de disolvente, $x_{m,S}$, requerida para romper el azeótropo binario 1-propanol + agua

Disolvente	$x_{m,S}$	Eje intersectado
Etilenglicol	0.575	etanol + disolvente
2-metoxietanol	0.739	agua + disolvente
Isobutanol	0.387	

Tal y como se esperaba, tanto el isobutanol como el 2-metoxietanol cortan el eje agua + disolvente, confirmando de esta forma la inversión de la volatilidad relativa de los componentes que forman la mezcla a separar. Por lo que respecta a la cantidad mínima requerida de disolvente para romper el azeótropo, el isobutanol es el disolvente con el valor más bajo. En el extremo opuesto se encuentra el 2-metoxietanol, cuya fracción molar de disolvente posee un valor relativamente elevado, muy cercano al 0.75. El etilenglicol, que presenta los mejores resultados en mezclas con etanol, se sitúa esta vez en un puesto intermedio. Otra de las conclusiones destacables es que, en general, los valores de la fracción molar mínima de disolvente son mucho mayores que los correspondientes a los sistemas con etanol.

En esta línea, y completando la comparación, se han calculado los diagramas pseudo-binarios para cada uno de estos tres disolventes. A excepción del etilenglicol, donde se ha empleado el modelo de Wilson, las otras dos estimaciones se han realizado mediante NRTL. Cada diagrama se ha calculado en base a una composición fija de disolvente. En este sentido, y teniendo en cuenta los valores proporcionados por las curvas de isovolatilidad, se ha optado por los valores de 0.4, 0.6 y 0.75 como fracción molar de disolvente. Los tres diagramas se representan en la Figura 7.31.

Las conclusiones extraídas a partir de la representación de los diagramas pseudo-binarios confirman las conclusiones obtenidas a raíz del cálculo de las curvas de isovolatilidad. Así, para una fracción molar de disolvente igual a 0.4 (Figura 7.31-a) únicamente el isobutanol es capaz de romper el azeótropo 1-propanol + agua. Si esta cantidad se aumenta hasta el 0.6 se observa como el etilenglicol ya es capaz de romper el azeótropo. Por último, el azeótropo desaparece para cualquiera de los tres disolventes a una fracción molar elevada de disolvente (0.75).

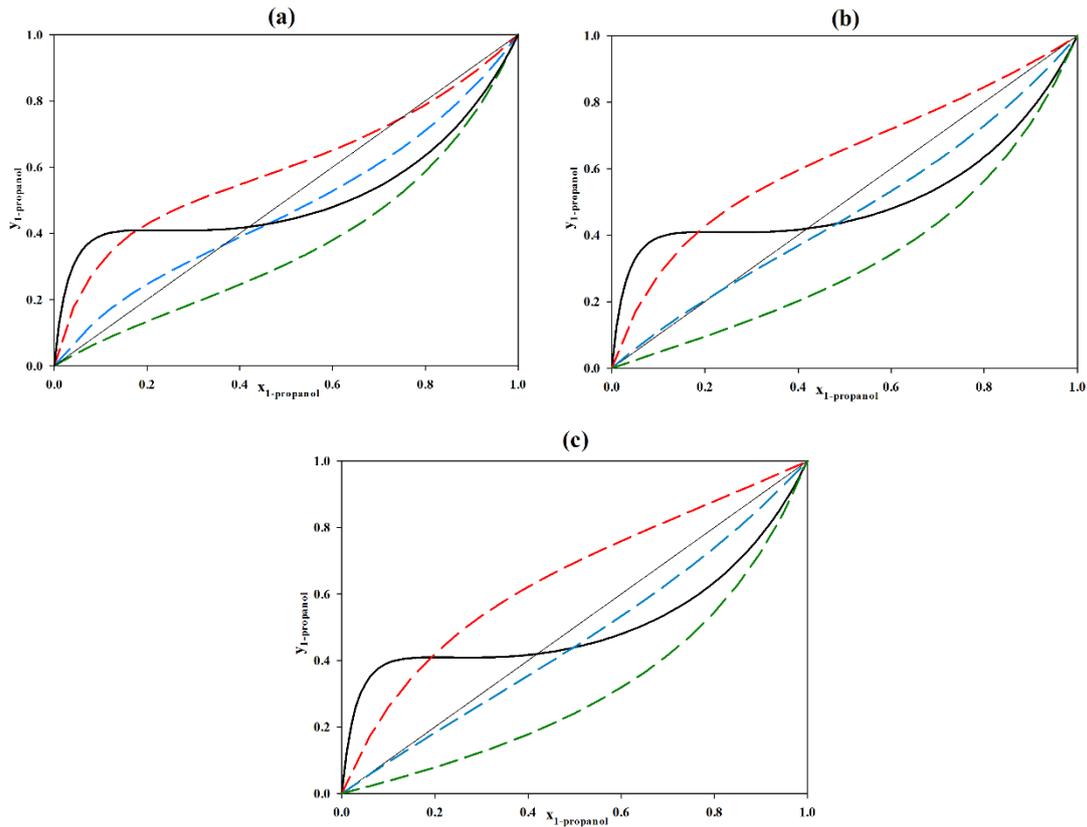


Figura 7.31 Diagramas pseudo-binarios de los sistemas 1-propanol + agua + disolvente para concentraciones de disolventes: (a) $x_D=0.4$, (b) $x_D = 0.6$ y (c) $x_D = 0.75$. Los datos ELV se han calculado mediante el modelo NRTL a excepción de etilenglicol (Wilson): — — — etilenglicol; — — — 2-metoxietanol; — — — isobutanol.

Además, tanto en el caso del 2-metoxietanol como en el del isobutanol se observa como a medida que se va añadiendo disolvente la curva $y-x$ queda por debajo de la diagonal que representa la igualdad de composiciones. Por lo tanto, se confirma definitivamente que estos dos disolventes invierten la volatilidad relativa entre agua y 1-propanol. Tal y como se ha comentado anteriormente, la principal diferencia que esto supone en el proceso global se encuentra en los productos que se obtienen en ambas columnas, pues ahora el destilado de la columna extractiva no es 1-propanol, sino el azeótropo formado por el disolvente y agua. Por el contrario, el destilado de la columna de recuperación de disolvente es el 1-propanol.

En el caso del isobutanol, esto supone serios problemas para llevar a cabo la separación. El motivo es que ahora la corriente que entra en la columna de recuperación de disolvente está compuesta por isobutanol y 1-propanol, cuya volatilidad relativa se encuentra cercana a la unidad. Esto se traduce, de acuerdo a la ecuación (4.33), en una columna de destilación con un elevado número de etapas.

Este comportamiento se puede apreciar mejor en la Figura 7.32, donde se ha reproducido la curva $y-x$ estimada por el modelo NRTL para el sistema binario compuesto por 1-propanol e isobutanol. Al estar la curva tan próxima a la diagonal, la columna encargada de separar el 1-propanol e isobutanol requiere muchas etapas teóricas, haciendo el proceso inviable desde el punto de vista económico.

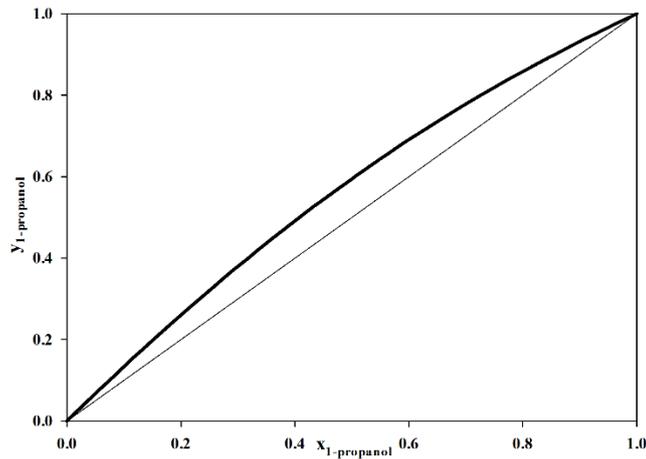


Figura 7.32 Diagramas $y-x$ del sistema binario 1-propanol + isobutanol. Datos estimados mediante el modelo NRTL.

Por lo tanto, y aunque el isobutanol ha demostrado ser capaz de romper el azeótropo 1-propanol + agua con una cantidad del mismo menor, se desestima su uso como disolvente en un proceso de destilación extractiva, tomándose para la simulación el etilenglicol, que es el segundo compuesto con mejores resultados. El 2-metoxietanol se descarta debido a que los resultados obtenidos han demostrado que se requiere utilizar un valor muy alto del mismo para poder romper el azeótropo. Junto al proceso con etilenglicol también se simularán los dos procesos de destilación azeotrópica propuestos a lo largo del presente capítulo (éter isopropílico y acetato de propilo).

8. Simulación y Optimización

La primera etapa del presente trabajo de tesis doctoral consistió en la obtención de datos experimentales ELV y ELLV de los sistemas formados por la mezcla a separar, constituida por un alcohol de bajo peso molecular (etanol o 1-propanol) y agua, más el compuesto propuesto como disolvente. Después, los datos se correlacionaron para obtener los valores de los parámetros de varios modelos termodinámicos, y poder estimar de esta forma el equilibrio entre fases bajo condiciones distintas a las experimentales, además de realizar otros cálculos como los mapas de curvas residuales. Posteriormente, y en base a estos mapas, se propuso una secuencia de destilación para llevar a cabo la separación de la mezcla inicial con cada uno de los disolventes en aquellos casos donde fue posible. Los parámetros de los modelos también se utilizaron para calcular la cantidad mínima de disolvente necesaria para romper el azeótropo en procesos de destilación extractiva. Llegados a este punto, la última etapa es la simulación y optimización de los procesos propuestos, consiguiendo de esta forma una serie de indicadores que establezcan la viabilidad del proceso. Para ello, se vuelve a hacer uso de los parámetros obtenidos mediante la correlación de los datos experimentales.

En términos generales, la simulación y optimización de procesos industriales empezó a adquirir cierta notoriedad a principio de los años 80 del siglo pasado, aunque los primeros trabajos en el campo de la computación de procesos químicos aparecieron años atrás, con el desarrollo de los lenguajes de programación FORTRAN y C. En la actualidad, y tan solo tres décadas más tarde, el uso de los simuladores de procesos químicos se ha extendido de tal forma que es prácticamente imposible encontrar alguna empresa del sector que no cuente con un *software* específicamente diseñado para controlar la planta.

En este trabajo el *software* utilizado para realizar la simulación es el Aspen Hysys en su versión 8.4. Este programa, desarrollado originariamente por la empresa Hyprotech, forma parte actualmente del paquete de simuladores comercializado por el gigante Aspen Technology, empresa nacida en el famoso Instituto Tecnológico de Massachusetts (conocido como *MIT* por sus siglas en inglés). En este mismo paquete se encuentran otros programas utilizados en este trabajo, como el Aspen Plus utilizado en la construcción de los mapas de curvas residuales o el Aspen Properties, encargado de realizar las correlaciones de los datos termodinámicos.

El objetivo principal de este capítulo es establecer, en base a criterios económicos, cuál de los disolventes propuestos en el presente trabajo resulta más atractivo para llevar a cabo la separación. En este sentido, queda patente que las mejores alternativas serán aquellas con el menor consumo de disolvente posible y el gasto energético menos elevado, pues resultarán en caudales más pequeños y columnas de destilación de menores dimensiones. Siguiendo esta pauta, en el presente capítulo únicamente se han simulado aquellos procesos de destilación extractiva que menor cantidad de disolvente requieran para romper el azeótropo, tanto en el caso de mezclas con etanol como en el de 1-propanol. Además, cabe recordar que también se han simulado los procesos de destilación azeotrópica. La evaluación económica se ha realizado en base a los costes totales anuales (*CTA*), los cuales contemplan los costes variables, C_v , los costes anuales fijos, C_f , y los costes del inmovilizado, C_I , aplicando en este último caso la tasa de amortización, i_a , y la tasa de rendimiento del capital, i_r . En total, los *CTA* se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$CTA(\text{€/año}) = C_v + C_f + (i_a + i_r)C_I \quad (8.1)$$

Los costes fijos son aquellos costes asociados al proceso que resultan independientes de las condiciones de operación del mismo, como por ejemplo los salarios del personal y el mantenimiento. En este trabajo se ha realizado una estimación basada en reglas heurísticas, considerando los costes fijos como el 10% del coste total del inmovilizado.

Por su parte, los costes variables están relacionados con la condiciones de operación del proceso; es decir, derivan directamente del consumo de electricidad, agua (ya sea agua de servicio o de refrigeración), el vapor de calefacción empleado en las calderas de las columnas o, en el caso de requerirse, el fluido calefactor. La Tabla 8.1 muestra el precio unitario de estos servicios, calculados a partir de las indicaciones publicadas en el trabajo que realizaron Ulrich y Vasudevan en 2006. Los valores de esta tabla no indican el precio de adquisición, sino que muestran el coste de operación.

Tal y como puede apreciarse en la Tabla 8.1, el coste del vapor saturado es función directa de la presión a la que se encuentra el mismo. En este sentido, en la tabla solamente se muestran tres valores a modo de guía, aunque el vapor utilizado en las calderas de los procesos simulados estará seguramente a valores de la presión distintos a los expuestos.

Tabla 8.1 Precios unitarios de los servicios asociados al proyecto

Servicios auxiliares		Coste
Agua (€/m ³):	Agua de servicio (30-45 °C)	0.04
	Agua de refrigeración (15-25 °C)	0.50
Vapor de calefacción (€/tn):	Presión baja (5 barg, 160°C)	12.7
	Presión media (10 barg, 184°C)	13.9
	Presión alta (41 barg, 254°C)	16.7
Otros	Electricidad (€/kWh)	0.14
	Fluido calefactor, 330°C (€/tn)	1.20

Aunque en un principio en todos los procesos se recircula la práctica totalidad del disolvente utilizado, siempre existen pérdidas debido a que la separación no es total. Evidentemente, se trata de caudales muy pequeños, pero con el tiempo su acumulación sí que supone cantidades significativas. Por lo tanto, los costes variables también incluyen los ocasionados por la pérdida de disolvente. En este sentido, la Tabla 8.2 muestra el precio de los cuatro compuestos que actúan como disolvente en los procesos de separación simulados.

Tabla 8.2 Precios unitarios de los compuestos propuestos como disolvente

Compuesto	Coste (€/kg) ^a
Etilenglicol	1.52
Glicerol	1.87
Éter isopropílico	1.31
Acetato de propilo	1.61

^a Los valores han sido calculados a partir de la información obtenida en el sitio web www.icis.com

El último aspecto del que dependen directamente los costes variables es el número anual de horas que la planta estará en operación. Al respecto, se ha decidido que la planta se encuentra operativa las 24 horas al día durante todo el año, a excepción del mes de parada que se dedica a labores de mantenimiento. Por lo tanto, la planta está en funcionamiento un total de 8000 horas al año.

Por lo que respecta al coste del inmovilizado, su cálculo incluye el coste de las columnas de destilación, del equipo relacionado con las mismas (tanques y bombas de reflujo, caldera y condensador) y, en aquellos casos en los que se requiera, del equipo de intercambio de calor y/o decantador.

Además, también se ha tenido en cuenta la bomba de recirculación. Por el contrario, han quedado excluidos del cálculo los tanques de almacenamiento de los productos y los equipos de impulsión hacia los mismos, así como también todos aquellos aspectos relacionados con las conducciones. Esta decisión se encuentra justificada debido a que la incidencia de todo este equipo en el coste final del proceso es despreciable. Otro de los motivos es que para el cálculo de estos elementos sería indispensable un plano de la disposición en planta de dicha instalación.

El capital inmovilizado se ha estimado mediante un software específicamente diseñado en este trabajo a partir de las indicaciones de la obra de Turton y col. (2008), y al que se le ha puesto el nombre de CosTe. En el apéndice 10.4 se muestran las ecuaciones empleadas para el desarrollo del mismo, así como la descripción de las características más importantes del programa. Para el cálculo de los costes se ha hecho uso del *Chemical Engineering Plant Cost Index* (CEPCI) del año 2015, cuyo valor es de 550.4. Por último, señalar que se ha considerado una tasa de amortización, i_a , igual al 8.3% del coste final del inmovilizado mientras que un valor del 7% se ha adoptado para la tasa del rendimiento del capital, i_r .

Con los resultados de la evaluación económica es posible realizar una comparativa entre las distintas alternativas planteadas durante el presente trabajo para establecer cuál de ellas es la más idónea, aunque es necesario que en este análisis final también se considere otras cuestiones, como por ejemplo el impacto ambiental del disolvente o la disponibilidad en el mercado del mismo.

8.1 Separación de mezclas etanol + agua

En base a los cálculos realizados en el capítulo anterior se concluyó que los dos disolventes capaces de romper el azeótropo etanol + agua con menor cantidad eran el etilenglicol y el glicerol. Por lo tanto, se ha procedido a la simulación de los procesos de destilación extractiva con estos dos disolventes, además del proceso de destilación azeotrópica con éter isopropílico. Como último apartado de esta sección se incluye una comparación entre todos estos procesos en pos de hallar el más idóneo, teniendo en cuenta para ello tantos factores económicos (costes variables y derivados del inmovilizado) como otros aspectos relacionados con la Química Sostenible (toxicidad).

Con el fin de que la comparación de los tres procesos simulados sea lo más equitativa posible, las condiciones iniciales son las mismas en los tres casos. Así, los valores de las variables que se muestran en la Tabla 8.3 son comunes a los tres procesos simulados. En este sentido, se ha considerado que la corriente formada por la mezcla a separar posee un caudal molar de 100 kmol/h y una composición en etanol del 80% molar, cercana al punto azeotrópico, y se encuentra a su temperatura de burbuja, 78.2 °C. Mientras que el valor del caudal es totalmente arbitrario, la composición es la misma que la considerada durante el diseño de las secuencias de destilación, por el mismo motivo que el esgrimido entonces. Este es: considerar que la corriente de etanol que abandona el bioreactor de fermentación se concentra en una columna previa (llamada columna de preconcentración) hasta casi alcanzar el punto azeotrópico.

Las otras especificaciones tienen que ver con los productos obtenidos en el proceso: en los tres casos se obtiene etanol y agua con una pureza del 99.0% molar. Además, en el caso de las destilaciones extractivas se recupera el 99.5% y 99.9% molar del contenido inicial de etanol y agua, respectivamente. De esta forma, y dado que las condiciones iniciales y finales son las mismas indistintamente del disolvente empleado, es posible realizar una comparación lo más ecuánime posible.

Tabla 8.3 Especificaciones iniciales de los procesos con etanol y agua.

	Variable	Especificación
Mezcla binaria	Temperatura (°C)	78.2
	Caudal molar (kmol/h)	100
	Composición molar	80.0% etanol
Columna Extractiva / Azeotrópica	Pureza (etanol)	99.0% molar
	Recuperación (etanol) ^a	99.5% molar
Columna Recuperación Disolvente /	Pureza (agua)	99.0% molar
Columna Purificación de Agua	Recuperación (Agua) ^a	99.9% molar

^a Solamente para procesos de destilación extractiva

8.1.1 Destilación extractiva con etilenglicol

El primer paso durante la simulación es especificar el modelo termodinámico que se empleará para estimar los datos de equilibrio. En este caso, y en base a las desviaciones obtenidas anteriormente, se ha decidido utilizar el modelo Wilson con los parámetros de la Tabla 6.29.

La Figura 8.1 muestra el diagrama de flujo del proceso de destilación extractiva con etilenglicol. De acuerdo a esta figura, la secuencia de destilación coincide con la detallada en el capítulo anterior. Por lo tanto, es en la primera columna, conocida como columna extractiva, donde se lleva a cabo la separación de agua y etanol. Esta columna posee dos corrientes de alimentación: una formada por el disolvente, que entra a la columna por uno de los platos superiores, y otra compuesta por la mezcla a separar que hace lo propio a mitad de columna.

El destilado de la columna extractiva es etanol, cuya pureza es la especificada en la Tabla 8.3. Por lo que respecta al residuo, se compone casi exclusivamente de agua y etilenglicol, y es el alimento de la segunda columna de destilación, conocida con el nombre de columna de recuperación de disolvente, pues es donde se produce la separación del agua y el disolvente. Así, como destilado de esta columna se obtiene una corriente de agua con un alto grado de pureza (99% molar), mientras que como corriente residuo se obtiene el etilenglicol que se recircula hacia la columna extractiva. A esta corriente se le añade otra de etilenglicol fresco con el objetivo de suplir las pérdidas de disolvente.

Con el fin de realizar la optimización del proceso se fijan en primer lugar las especificaciones de las variables iniciales, cuyos valores son los de la Tabla 8.3. La primera parte de la optimización se centra en la columna extractiva, pues es esta columna la que cuenta con el mayor número de etapas (tiene que llevar a cabo la separación *más difícil*). En este sentido, se plantean seis escenarios teniendo en cuenta el número de etapas de la columna extractiva, tal y como se muestran en la Tabla 8.4.

Tabla 8.4 Especificaciones de las variables de diseño para el proceso de deshidratación de etanol mediante destilación extractiva con etilenglicol.

Escenario	Número de etapas ideales	Etapa alimentación		Caudal disolvente (kmol/h)	$Q_{\text{caldera}}/10^6$ (kJ/h)
		disolvente	mezcla inicial		
I	20	2	13	55	4.95
II	21	3	14	55	4.94
III	22	3	15	55	4.94
IV	23	3	16	54	4.93
V	24	3	16	54	4.92
VI	25	3	17	54	4.91

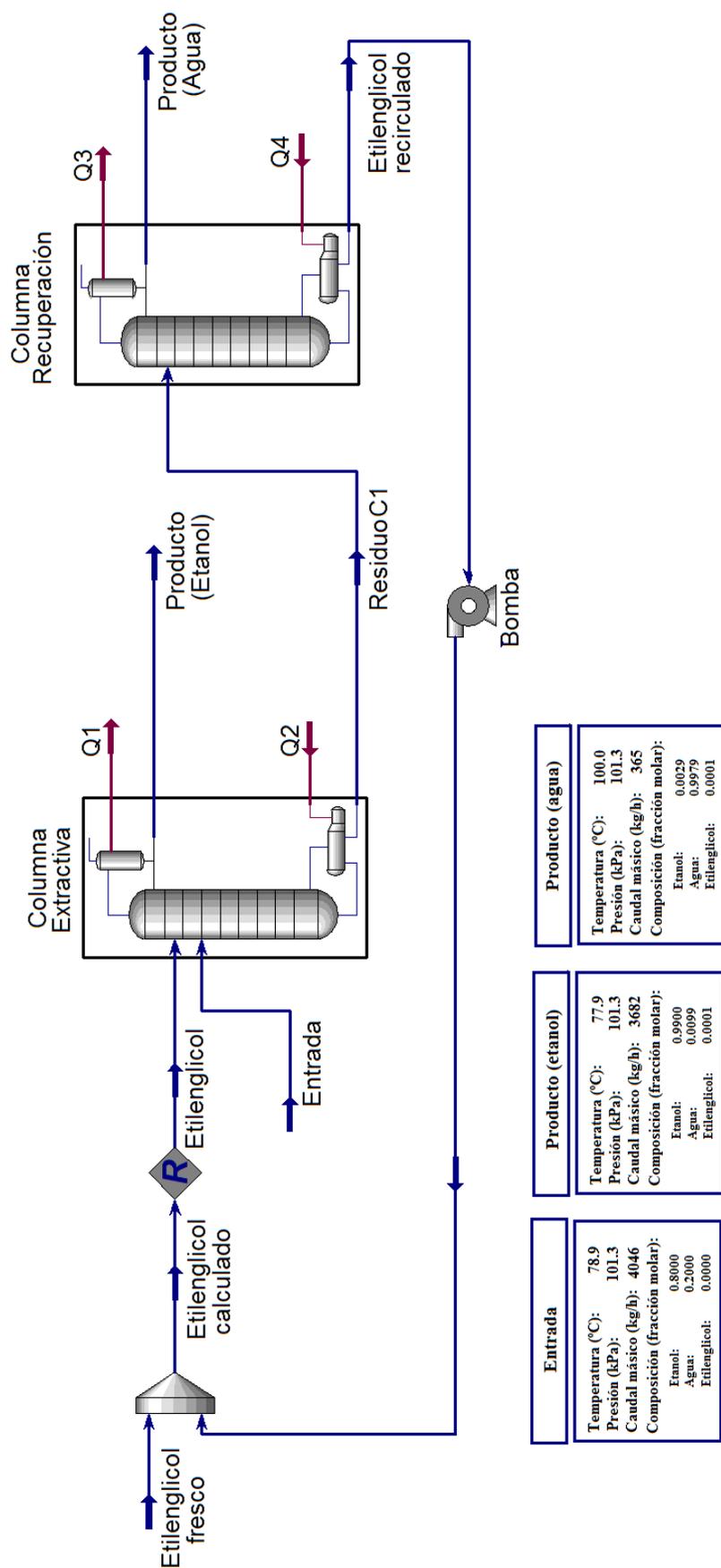


Figura 8.1 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación extractiva con etilenglicol

Como variable de referencia para obtener la configuración óptima se utiliza el flujo de calor en caldera, ya que los costes asociados a la misma son mucho más elevados que los del condensador. Así pues, la forma de proceder es la siguiente: fijados el número de platos de la columna extractiva, se determina qué configuración de entrada proporciona un menor flujo de calor en caldera cambiando para ello la localización de los platos de alimentación. Después, se va modificando el caudal de disolvente hasta que se obtenga el valor del flujo de calor en caldera mínimo.

A tenor de los resultados mostrados en la Tabla 8.4, el caudal óptimo de disolvente se encuentra, para todos los casos, en torno a un valor de 54 kmol/h. Esto supone, teniendo en cuenta que el caudal de la mezcla a separar son 100 kmol/h, un valor aproximado de 0.35 para la fracción molar de disolvente, mucho mayor que la fracción molar mínima de disolvente, $x_{m,S}$, calculada en el capítulo anterior, que era de 0.02. Anteriormente ya se argumentó que estas discrepancias eran fruto de la distribución del disolvente a lo largo de la columna de destilación. En este sentido, la simulación confirma definitivamente que la cantidad de disolvente necesaria para llevar a cabo la separación no se corresponde con $x_{m,S}$, sino que en la práctica es un valor mucho mayor. Por lo que respecta al flujo de calor en caldera, éste desciende a medida que el número de etapas en la columna aumenta, aunque las diferencias entre los distintos escenarios planteados son mínimas.

La determinación del óptimo global requiere del cálculo del coste del inmovilizado y los costes variables. Sin embargo, para poder calcular correctamente estos costes es necesario conocer también la configuración de la columna de recuperación de disolvente, por lo que el siguiente paso es optimizar dicha columna. En esta ocasión, y dado que el caudal de disolvente ya está fijado para cada escenario, la columna de recuperación de disolvente se optimiza *parcialmente*, en función de los valores de la razón de reflujo y el flujo de calor en caldera. Así, para cada número de etapas se determina el piso de alimentación que proporciona un gasto energético menor; esto es, el valor mínimo de la razón de reflujo de la columna, que a su vez se corresponde con un menor flujo de calor en caldera. Después, se representan en una misma figura el número de etapas teóricas y el flujo de calor en caldera en función, ambas variables, de la razón de reflujo. El número de etapas óptimo será aquel donde la disminución de una unidad en el mismo ocasione grandes incrementos de la razón de reflujo y del flujo de calor en caldera. A modo de ejemplo, en la Figura 8.2 se muestra la representación para las condiciones del escenario I, donde el caudal molar de disolvente se sitúa en 55 kmol/h.

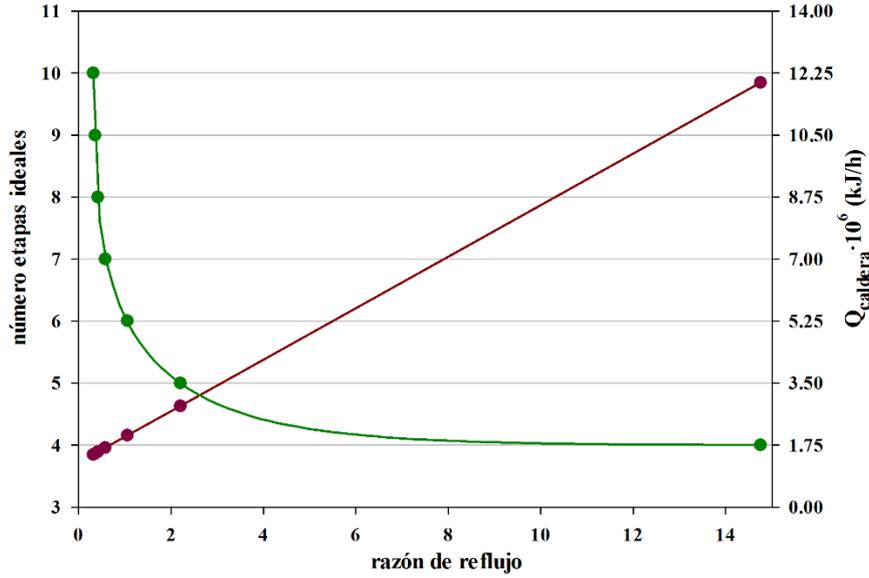


Figura 8.2 Relación entre la razón de reflujo y el número de etapas teóricas o el flujo de calor en caldera de la columna de recuperación de disolvente del proceso de deshidratación de etanol con etilenglicol

Tal y como se aprecia en la figura anterior, cuando el número de etapas disminuye de cinco a cuatro, tanto la razón de reflujo como el flujo de calor en caldera aumentan considerablemente. Por lo tanto, en este caso se consideraría que el punto óptimo estaría en cinco etapas teóricas. Este mismo resultado se repite en el resto de escenarios, por lo que de cara a la simulación se decide que la columna de recuperación de disolvente conste de 5 etapas teóricas.

Con la configuración de la columna de recuperación de disolvente conocida ya es posible calcular los costes totales anuales para cada uno de los casos planteados. El cálculo de los CTA se realiza mediante el software CosTe, teniendo en cuenta las características básicas del proceso: existen dos columnas de destilación constituidas por platos del tipo perforado. Las dos calderas de estas columnas son del tipo “Kettle” y los condensadores son del tipo multitubular. El agua empleada en todo momento es agua de servicio. Por lo que respecta a los costes, los precios unitarios de los servicios son los mostrados en la Tabla 8.1 (teniendo en cuenta que la presión en las calderas está en torno a los 15 barg), mientras que el precio del etilenglicol es el especificado en la Tabla 8.2. Los resultados se expresan de forma gráfica en la Figura 8.3.

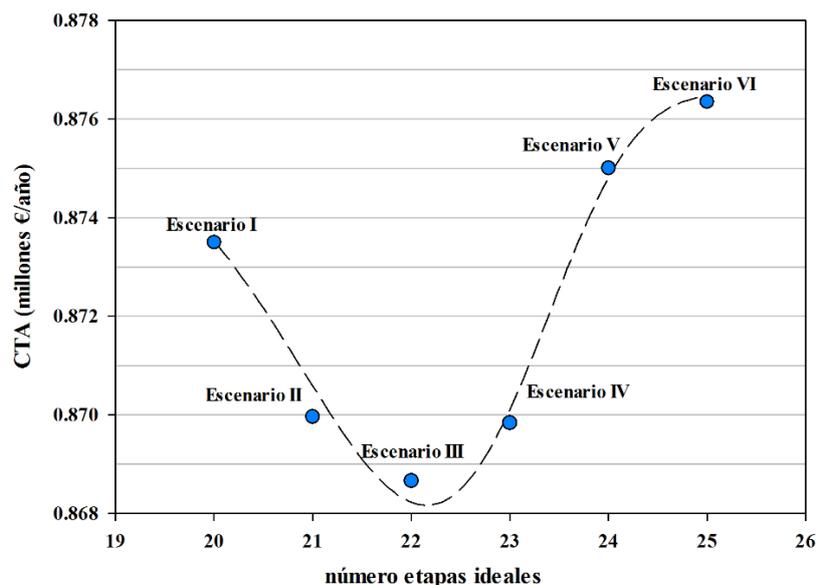


Figura 8.3 Costes totales anuales, en millones de €, en función del número de etapas teóricas de la columna extractiva del proceso de deshidratación de etanol con etilenglicol

De acuerdo con los valores representados en la Figura 8.3, los CTA alcanzan un valor mínimo cuando la columna extractiva posee 22 etapas teóricas. Esto se debe a que a partir de este punto el aumento en el número de etapas de la columna extractiva no se traduce en una reducción significativa del flujo de calor en ambas calderas, por lo que los CTA aumentan. Por lo tanto, se determina que el escenario III es el óptimo desde un punto de vista económico. Las especificaciones para este caso se muestran en la Tabla 8.5, donde se muestra el número de etapas de cada columna así como el valor de los costes anuales totales. En el Apéndice 10.5 se desglosan los costes variables y los costes del inmovilizado obtenidos durante la evaluación económica.

Tabla 8.5 Óptimo global del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación extractiva con etilenglicol

Columna:	Extractiva	Recuperación disolvente
Nº de etapas	22	5
Etapa de alimentación	3 (disolvente)	3
	15 (alimento)	-
Eficacia de los platos (%)	70	70
Nº de platos	32	8
Razón de reflujo	0.68	2.09
Vapor de calefacción (kJ/h)	$4.93 \cdot 10^6$	$2.72 \cdot 10^6$
Costes totales anuales = 0.87 millones €/año		

8.1.2 Destilación extractiva con glicerol

El proceso de destilación extractiva utilizando glicerol como disolvente es análogo al del etilenglicol. Por lo tanto, la secuencia de destilación estará compuesta por una primera columna de destilación donde se obtiene etanol puro como corriente destilado (columna extractiva), y una segunda columna donde se lleve a cabo la separación entre agua y el disolvente, glicerol en este caso (columna de recuperación de disolvente). Además, existe también un corriente de disolvente fresco para suplir las pérdidas del mismo. Esta similitud se aprecia en la Figura 8.4, donde se muestra el diagrama de flujo del proceso de destilación extractiva con glicerol.

La principal diferencia entre ambos procesos se encuentra en el tipo de caldera de la columna de recuperación de disolvente. Aunque realmente esta variación no afecta a la simulación y optimización del proceso, sí influye directamente en los costes variables y el capital inmovilizado, por lo que debe tenerse en cuenta. La causa de esta modificación es la elevada temperatura de ebullición del glicerol, cercana a los 300 °C, que hace imposible utilizar vapor saturado para la calefacción, pues la presión que se requiere del mismo para alcanzar la temperatura necesaria es demasiado elevada, por encima de los 40 bares. Como consecuencia, se utiliza un vaporizador que funciona mediante un fluido térmico que se encuentra a 330 °C. Este sistema incluye el propio vaporizador más el sistema de calefacción de fluido térmico, por lo que los costes en inmovilizado y de operación (se necesita una caudal de fluido térmico muy elevado) son mucho más elevados que los correspondientes a una caldera de vapor. Sin embargo, y aunque se trate de una alternativa más cara que la caldera de vapor, esta configuración sí permite vaporizar la corriente de glicerol.

En esta ocasión, el modelo termodinámico utilizado en la simulación ha sido el modelo NRTL, cuyos parámetros se exponen en la Tabla 6.29. Las condiciones iniciales de la corriente a separar son las mismas que se fijaron en el caso anterior y que se muestran en la Tabla 8.3. Estas son: una corriente a separar con un caudal de 100 kmol/h y una composición molar cercana a la azeotrópica (80% de etanol). Además, las condiciones de diseño en ambas columnas de destilación también son idénticas a las utilizadas anteriormente, con una recuperación de etanol o agua –dependiendo de la columna– por encima del 99% molar, y una pureza en los productos del 99% molar.

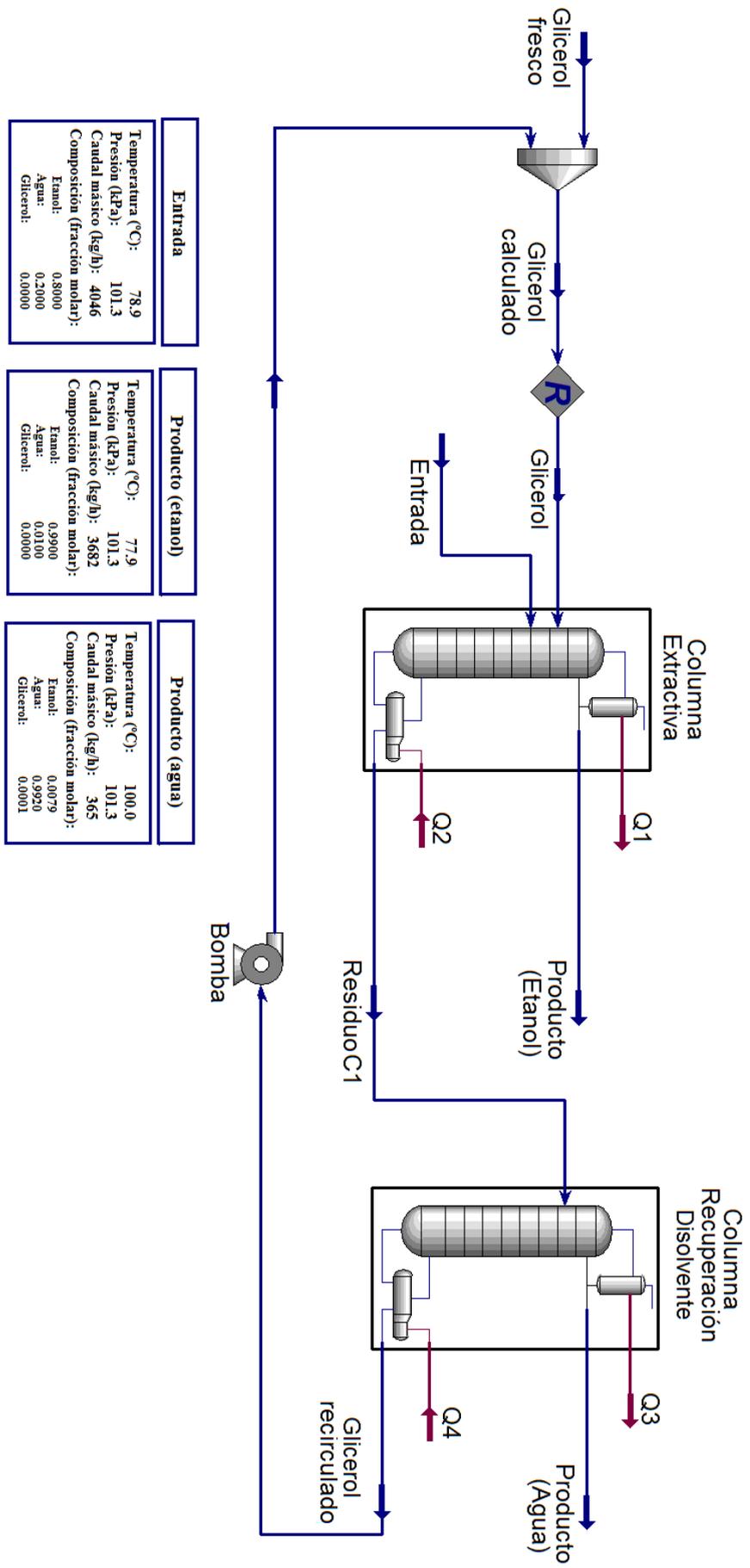


Figura 8.4 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación extractiva con glicerol

El procedimiento de optimización empieza con la columna extractiva y es idéntico al utilizado anteriormente. Así pues, se plantean varios escenarios donde se fija, en cada uno de ellos, el número de etapas ideales de la columna extractiva. A continuación se establece la localización óptima de las dos corrientes de entrada en base al flujo de calor en caldera. Al igual que en el caso anterior, el disolvente siempre entra a la columna varias etapas por encima de la corriente a separar, pues de no ser así se concentraría en la sección de agotamiento de la columna de destilación. Finalmente, se va modificando el valor del caudal de disolvente hasta hallar el valor mínimo del flujo de calor en caldera. La Tabla 8.6 muestra los seis escenarios planteados con los valores de las variables de optimización de cada uno de ellos.

Tabla 8.6 Especificaciones de las variables de diseño para el proceso de deshidratación de etanol mediante destilación extractiva con glicerol

Escenario	Número de etapas ideales	Etapa alimentación		Caudal disolvente (kmol/h)	$Q_{\text{caldera}}/10^6$ (kJ/h)
		disolvente	mezcla inicial		
I	23	2	17	69	5.97
II	24	2	18	68	5.95
III	25	2	19	67	5.94
IV	26	2	20	67	5.92
V	27	2	21	66	5.91
VI	28	2	22	66	5.90

De acuerdo a la tabla anterior, el valor del caudal óptimo de disolvente posee un mínimo en torno a los 66 kmol/h (una composición de disolvente en torno al 40% molar). A partir de dicho valor, los cambios en el número de etapas no producen una disminución en el caudal de disolvente, pero sí en el flujo de calor en caldera, aunque muy levemente. Sin embargo, para establecer qué caso es el óptimo es necesario calcular los CTA de cada uno de los escenarios.

Para obtener los CTA del proceso es necesario optimizar la columna de recuperación de disolvente. El procedimiento es el mismo que el utilizado en el caso del etilenglicol. Así, en primer lugar se fija un valor del caudal de disolvente. A continuación se establece el número de etapas ideales y se va modificando el piso de alimentación hasta alcanzar un valor mínimo del flujo de calor en caldera que también coincidirá con el óptimo de la razón de reflujo. Después, se representan en un mismo gráfico el número de etapas y el flujo de calor mínimo en caldera en función, ambos, de la razón de reflujo.

El punto óptimo es aquel donde la disminución de una unidad del número de etapas implique un aumento considerable de la razón de reflujo y el flujo de calor en caldera. En este caso, la Figura 8.5 muestra la representación para un caudal de disolvente de 69 kmol/h, que corresponde con el primer escenario.

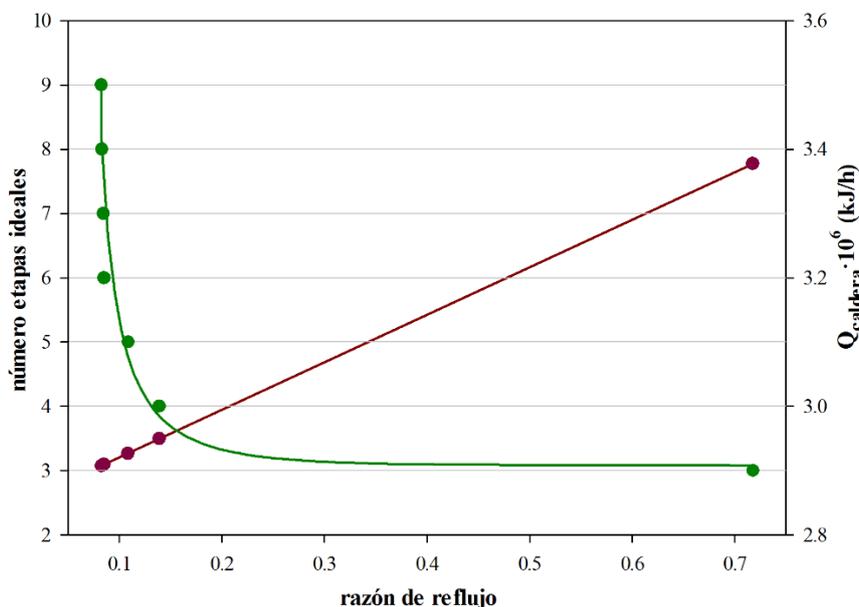


Figura 8.5 Relación entre la razón de reflujo y el número de etapas teóricas o el flujo de calor en caldera en la columna de recuperación de disolvente del proceso de deshidratación de etanol con glicerol

Tal y como se aprecia en la figura anterior, el cambio drástico se produce cuando el número de etapas ideales pasa de cuatro a tres, pues es cuando la razón de reflujo aumenta desde un valor de 0.15 a uno de 0.7, mientras que el flujo de calor pasa de 2.9 a 3.4 GJ/h. Puesto que el resto de escenarios poseen valores similares del caudal de disolvente, no es de extrañar que los resultados sean los mismos que los obtenidos en el primer escenario. Por lo tanto, el número de etapas que tendrá la columna de recuperación de disolvente será 4.

Una vez definida la configuración de la columna de recuperación de disolvente, ya es posible realizar el cálculo de los CTA de cada uno de los casos planteados previamente, teniendo en cuenta los precios unitarios mostrados en las Tablas 8.1 y 8.2 y las dimensiones de los equipos. A excepción del vaporizador de la segunda columna, el resto de características (tipo de columna, materiales, etc.) son las mismas que en el proceso con etilenglicol. Los resultados se muestran de forma gráfica en la Figura 8.6, donde se ha representado los CTA en función del número de etapas ideales de la columna extractiva.

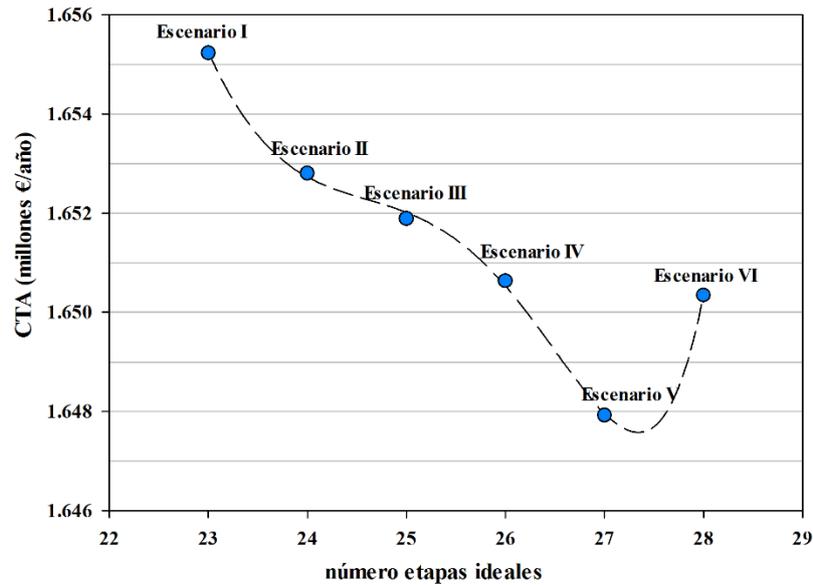


Figura 8.6 Costes totales anuales, en millones de €, en función del número de etapas teóricas de la columna extractiva del proceso de deshidratación de etanol con glicerol

Los CTA de cada escenario se han calculado con el programa CosTe, utilizando para ello los valores obtenidos en la optimización. A tenor de los resultados mostrados en la figura anterior, se observa un pronunciado descenso en el valor de los CTA de los cinco primeros escenarios. Esto se debe a que la mayor aportación a los CTA la produce el sistema de vaporización de glicerol de la columna de recuperación de disolvente. Así, si la reducción del flujo de calor del vaporizador es significativa, el valor final de los CTA se ve reducido considerablemente. Sin embargo, cuando la columna extractiva pasa a tener 28 etapas teóricas, el ahorro que supone la reducción en el flujo de calor de la citada caldera no se ve compensado por el aumento del coste de la columna extractiva, por lo que los CTA se incrementan respecto al escenario anterior.

En vista los resultados expresados en la Figura 8.6, se determina que la configuración óptima para el proceso de deshidratación de etanol con glicerol es aquella donde la columna extractiva tiene 27 etapas teóricas, que corresponde con el escenario V de los planteados inicialmente. Las principales características de las columnas de destilación que forman parte de este escenario se muestran en la Tabla 8.7. Por su parte, el Apéndice 10.5 muestra, de forma detallada, los costes de operación y del inmovilizado para el caso óptimo (dimensiones y material de construcción de los equipos, consumo energético, etc.).

Tabla 8.7 Óptimo global del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación extractiva con glicerol

Columna:	Extractiva	Recuperación disolvente
Nº de etapas	27	4
Etapas de alimentación	2 (disolvente) 21 (alimento)	3
Eficacia de los platos (%)	70	70
Nº de platos	36	6
Razón de reflujo	1.42	0.10
Vapor de calefacción (kJ/h)	$5.91 \cdot 10^6$	$2.74 \cdot 10^6$
Costes totales anuales = 1.65 millones €/año		

8.1.3 Destilación azeotrópica con éter isopropílico

El último de los procesos simulados es el que utiliza éter isopropílico como disolvente. En esta ocasión, la secuencia de destilación planteada responde a un proceso de destilación azeotrópica compuesto por dos columnas de destilación más un decantador, tal y como se puede apreciar en el diagrama de flujo representado en el Figura 8.7. La principal novedad de este tipo de procesos respecto a los casos de destilación extractiva es el uso de un decantador para separar las dos fases líquidas en equilibrio.

De acuerdo al diagrama de flujo representado en la Figura 7.7, la secuencia de destilación cuenta con una primera columna de destilación, llamada columna azeotrópica, donde el etanol se obtiene como corriente residuo. Por otra parte, el destilado posee una concentración cercana a la del azeótropo ternario heterogéneo, por lo que al condensar presenta dos fases líquidas en equilibrio, que se separan en el ya mencionado decantador. La parte condensada correspondiente a la fase orgánica, rica en éter isopropílico, se utiliza como reflujo de la columna azeotrópica mientras que la fase acuosa es la corriente alimento de la segunda columna de destilación, llamada columna de purificación de agua. Es en esta segunda donde se obtiene agua como residuo. El destilado de esta columna, con un caudal pequeño, se recircula hasta la columna azeotrópica. A esta última corriente se le añade otra formada únicamente por éter isopropílico con el fin de suplir las pérdidas de disolvente, aunque su caudal es relativamente pequeño si se le compara con el del resto de corriente del proceso.

El modelo termodinámico utilizado en la simulación es el NRTL, pues de acuerdo con la Tabla 6.31 fue el que mejor estimaciones logró. Los valores de los parámetros para este modelo se encuentran en la Tabla 6.29. Las condiciones iniciales de la corriente a separar son las indicadas en la Tabla 8.3, al igual que las composiciones de los dos productos. Si en los dos casos anteriores el proceso de optimización se centraba en la columna extractiva, en esta ocasión lo hace en la columna azeotrópica. Sin embargo, existen menos variables de optimización, pues el caudal y el plato de alimentación del disolvente vienen determinado por ser el reflujo de la columna. Además, el caudal de la corriente proveniente de la segunda columna es tan pequeño (incluso después de añadir éter isopropílico) que la localización de su plato de alimentación no influye en los resultados. Así, como variables de optimización queda la localización del plato de entrada de la corriente a separar y el número de etapas ideales. El procedimiento de optimización sigue siendo análogo al de casos anteriores; esto es, se fija un número de etapas, y se va modificando el plato de alimentación hasta alcanzar el valor mínimo en el flujo de calor en caldera. La Tabla 8.8 muestra los escenarios planteados y el valor de las variables de optimización para cada uno de ellos. En la misma también se incluye el caudal de disolvente, pues aunque no es una variable de optimización (viene determinado por el reflujo de la columna), su valor sí varía cuando se modifica el número de etapas ideales de la columna.

Tabla 8.8 Especificaciones de las variables de diseño para el proceso de deshidratación de etanol mediante destilación azeotrópica con éter isopropílico

Escenario	Número de etapas ideales	Plato alimentación mezcla inicial	Caudal disolvente (kmol/h)	$Q_{\text{caldera}}/10^7$ (kJ/h)
I	20	2	474	2.44
II	22	2	460	2.37
III	24	2	457	2.35
IV	26	2	453	2.34
V	28	2	452	2.34
VI	30	2	450	2.32

De acuerdo con los resultados de la tabla anterior, a medida que se aumenta el número de etapas ideales, el caudal de disolvente necesario para llevar a cabo la separación disminuye, y por ende lo hace el flujo de calor en caldera. Un hecho reseñable es la localización óptima del plato de alimentación de la corriente a separar, que adopta el mismo valor independientemente del número de etapas de la columna.

El siguiente paso es la optimización parcial de la segunda columna del proceso, llamada en la Figura 8.7 columna de purificación de agua, pues es donde se lleva a cabo la separación del agua del resto de componentes de la mezcla. No obstante, el procedimiento de optimización sigue siendo el mismo que el aplicado a las columnas de recuperación de disolvente de los procesos de destilación extractiva. Así, y una vez fijado el número de etapas ideales de la columna, se va modificando el plato de alimentación hasta obtener el flujo de calor mínimo en caldera. Finalmente, se representan sobre la misma base estas dos variables como función de la razón de reflujo. El punto donde el cambio en el número de etapas suponga un aumento drástico en el valor de la razón de reflujo y del flujo de calor en caldera será el que marque la configuración de dicha columna.

La Figura 8.8 muestra la representación obtenida para un caudal de 450 kmol/h, un valor cercano al caudal de la mayoría de escenario (coincide con el escenario VI). Tal y como puede apreciarse en la misma, el cambio se produce cuando el número de etapas ideales pasa de cinco a cuatro, en torno a un valor de la razón de reflujo de 2.5. Por lo tanto, se determina que la columna de separación del agua tenga 5 etapas teóricas. Una característica destacable es que de acuerdo al dimensionamiento de la columna que realiza el simulador (cálculo del diámetro), la columna de purificación de agua es de relleno. En este sentido, se ha decidido optar por relleno del tipo cerámico, con una altura de plato equivalente (HETP) cercana a los 30 cm.

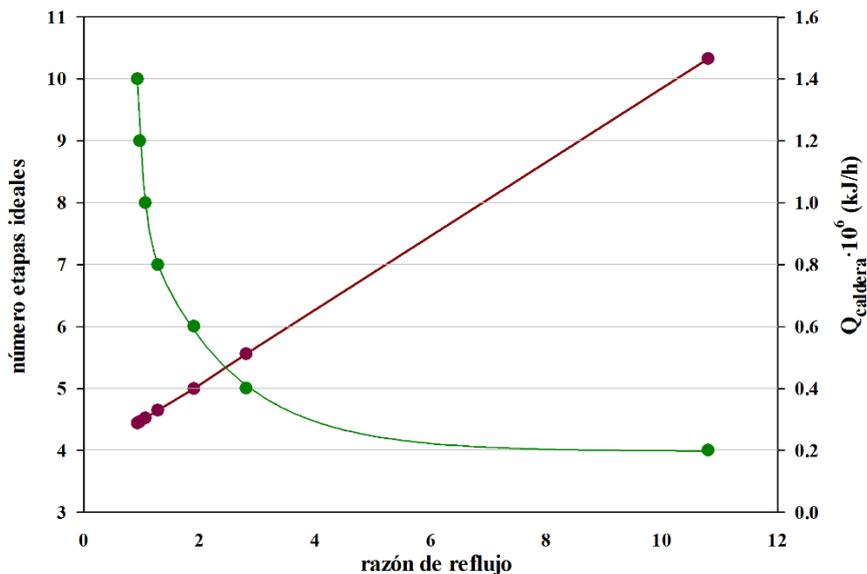


Figura 8.8 Relación entre la razón de reflujo y el número de etapas teóricas o el flujo de calor en caldera en la columna purificación de agua del proceso de deshidratación de etanol con éter isopropílico

Una vez se conocen las características de la segunda columna de destilación ya es posible obtener los CTA de los escenarios planteados, los cuales se representan en la Figura 8.9 en función del número de etapas ideales de la columna azeotrópica. El material de las dos columnas de destilación, así como sus tanques de reflujo, es acero inoxidable, el mismo que el utilizado en los dos procesos anteriores. En esta línea, el tipo de condensador y caldera de la columna azeotrópica también es el mismo que en los procesos de destilación extractiva (condensador multitubular y caldera del tipo “Kettle”). Sin embargo, se ha optado por un cambiador de calor de tubos concéntricos para el condensador de la segunda columna de destilación.

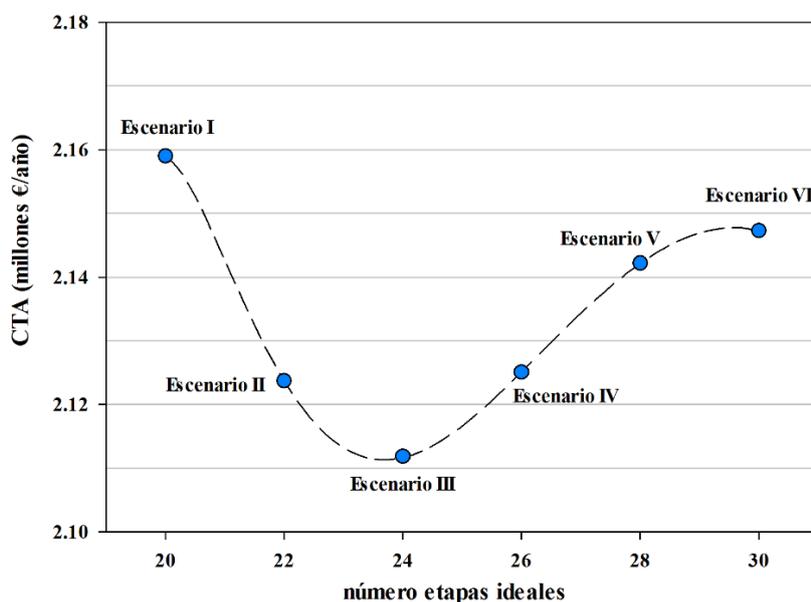


Figura 8.9 Costes totales anuales, en millones de €, en función del número de etapas teóricas de la columna azeotrópica del proceso de deshidratación de etanol con éter isopropílico

Tal y como se aprecia en la figura anterior, los CTA del escenario I son más elevados que los correspondientes al resto de escenarios. Esto se debe a la diferencia de diámetros: mientras que en el primer caso la columna posee 2.13 m de diámetro, en el resto de escenario este valor desciende hasta 1.98 m, ocasionando una variación significativa en el coste final del inmovilizado. Por lo demás, señalar que el valor mínimo de los CTA se encuentra en el escenario III, que corresponde con una columna azeotrópica de 24 etapas teóricas. A partir de este punto, el ahorro que supone el descenso del flujo de calor en la caldera de la columna azeotrópica no se ve compensado por el aumento en el coste del inmovilizado, lo que provoca que los CTA aumenten. Por lo tanto, y a la vista de los resultados expuestos, el escenario óptimo es el III, cuya configuración se muestra en la Tabla 8.9.

Tabla 8.9 Óptimo global del proceso de deshidratación de etanol mediante destilación azeotrópica con éter isopropílico

Columna:	Azeotrópica	Purificación agua
Nº de etapas	24	5 (relleno)
Etapas de alimentación	2	3
Eficacia de los platos (%)	70	70
Nº de platos	35	8
Razón de reflujo	0.98	1.37
Vapor de calefacción (kJ/h)	$2.34 \cdot 10^7$	$3.75 \cdot 10^5$
Costes totales anuales = 2.11 millones €/año		

8.1.4 Comparación entre los tres procesos

Una vez se ha realizado la optimización económica de las tres alternativas planteadas para la separación de mezclas etanol + agua es posible realizar la comparación entre las mismas que dictamine, en base a criterios económicos, cuál de las tres es la más favorable. En esta línea, la Figura 8.10 muestra, mediante diagramas de barras, los costes más importantes (la tasa anual correspondiente a la amortización de inmovilizado y los costes anuales de vapor, agua y disolvente) para cada una de las tres alternativas planteadas. Se han omitido los costes de electricidad porque su valor es muy pequeño comparado con el resto.

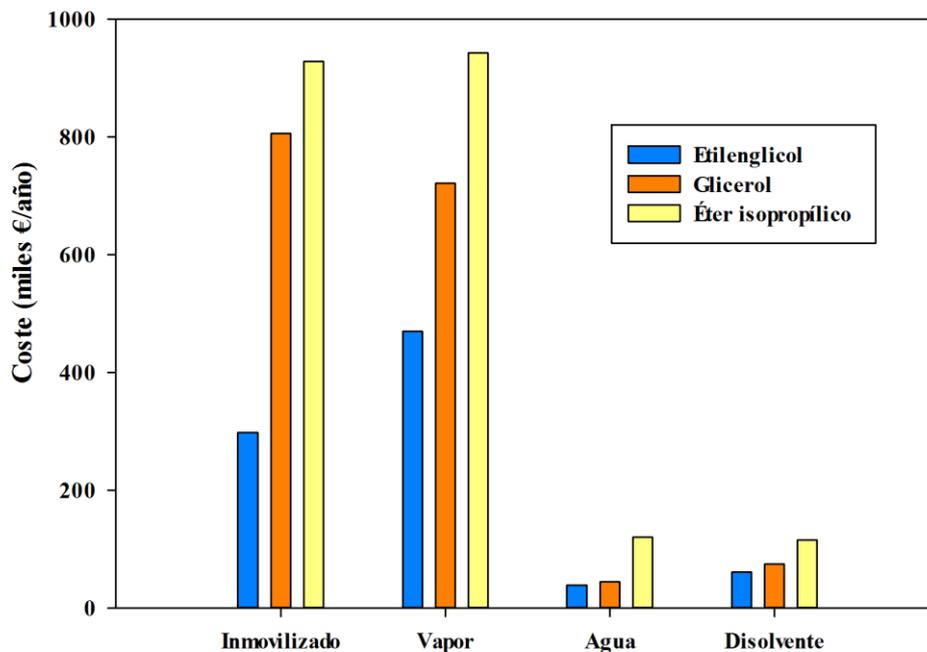


Figura 8.10 Costes de los tres procesos de destilación planteados para la deshidratación de etanol (dest. extractiva: etilenglicol y glicerol; dest. azeotrópica: éter isopropílico) *Nota: el coste del vapor en el caso del glicerol incluye el del fluido térmico*

A tenor de los resultados mostrados en la figura anterior, el proceso que hace uso de etilenglicol es el más económico. Analizando los costes por separado, en primer lugar se encuentra los derivados del inmovilizado. En el caso del glicerol, estos costes se ven considerablemente encarecidos debido al sistema de vaporización de glicerol. Por otra parte, el consumo tan alto de disolvente que requiere el proceso con éter isopropílico resulta en una columna de destilación, caldera, tanque de reflujo y condensador de dimensiones elevadas, por lo que el coste del inmovilizado también se ve aumentado.

Por lo que respecta a los costes del vapor, nuevamente el proceso con glicerol se ve encarecido por el uso del fluido térmico, pues el flujo de calor en caldera es del mismo orden de magnitud que el del proceso con etilenglicol. Por el contrario, cuando se utiliza éter isopropílico, el flujo de calor en caldera sí es significativamente más elevado, lo que se traduce en un consumo mayor de vapor saturado de calefacción. Esta misma argumentación explica también las diferencias existentes en el consumo de agua, aunque teniendo en cuenta que ahora la variable a comparar es el flujo de calor en el condensador.

Por último, destacar que no se aprecian grandes diferencias entre los costes ocasionados por la pérdida de disolvente. Esto se debe a dos razones: la primera es el precio similar que tienen los tres compuestos utilizados según la Tabla 8.3. La segunda es que, puesto que las corrientes producto poseen composiciones muy parecidas en los tres casos, las pérdidas de disolvente también tienen la misma magnitud, siendo ligeramente superior en el caso del éter isopropílico.

Así pues, los resultados muestran que la destilación extractiva con etilenglicol es el proceso más viable económicamente para llevar a cabo la separación de etanol y agua, pues los costes del proceso son sensiblemente inferiores a las otras dos alternativas. Otra de las ventajas de este proceso es que la baja presión de vapor del etilenglicol impide que las pérdidas por evaporación sean considerables.

Además, la toxicidad de este compuesto es relativamente baja, especialmente si se compara con benceno, que es el compuesto utilizado durante muchos años para separar las mezclas de etanol y agua. Todo esto hace del etilenglicol un compuesto muy recomendable a la hora de realizar la deshidratación del etanol, pues además de ser capaz de llevar a cabo la separación de la mezcla inicial también concuerda con la filosofía adyacente a la Química Sostenible.

8.2 Separación de mezclas 1-propanol + agua

Tal y como se comprobó anteriormente, el disolvente capaz de romper el azeótropo 1-propanol + agua con menor cantidad era el isobutanol, aunque también invertía la volatilidad relativa. Esto último se traducía en una columna de recuperación de disolvente con un elevado número de platos, pues el isobutanol y el 1-propanol poseen una volatilidad relativa cercana a la unidad. Además, el azeótropo entre agua e isobutanol dificultaba la separación de ambos compuestos en la columna extractiva, aun con el uso de un decantador. Como consecuencia, el uso de isobutanol como disolvente capaz de llevar a cabo la separación entre 1-propanol y agua fue descartado. En su lugar se ha decidido simular el proceso con etilenglicol, a pesar de la cantidad relativamente alta que se requiere del mismo para romper el azeótropo. Por el contrario, el uso de 2-metoxietanol sí fue descartado por el elevado consumo requerido del mismo (la cantidad mínima estaba cerca del 75% molar de disolvente).

Por lo que respecta al resto de compuestos, se han simulado los procesos de destilación azeotrópica con el éter isopropílico y el acetato de propilo. En ambos casos existe un azeótropo heterogéneo siendo la mínima temperatura del sistema, que permite llevar a cabo un proceso de destilación azeotrópica. La principal diferencia reside en que en el caso del éter isopropílico el azeótropo es binario, mientras que en el sistema con acetato de propilo el azeótropo es ternario.

La Tabla 8.10 muestra las especificaciones iniciales de los procesos simulados. La concentración de la corriente con la mezcla a separar se encuentra cercana al punto azeotrópico, siguiendo de esta forma la pauta establecida en el caso de mezclas con etanol. En este sentido, se considera que la corriente obtenida tras la fermentación se somete a un tratamiento inicial en una columna de preconcentración para aumentar su contenido en alcohol. Así pues, la corriente inicial posee un 35% molar de 1-propanol, siendo el caudal total de dicha corriente igual a 100 kmol/h. De igual forma, se establece como norma general para los tres procesos que la corriente de 1-propanol que se obtenga posea una pureza del 99% molar. La especificación de la pureza del agua solamente se da para el caso de la destilación extractiva, pues en el resto de procesos ésta viene dada por el ELL del sistema, al obtenerse el agua en un decantador. Por último, también se indican las especificaciones de la recuperación de 1-propanol y agua para el único caso de destilación extractiva simulado.

Tabla 8.10 Especificaciones iniciales de los procesos con 1-propanol y agua

	Variable	Especificación
Mezcla binaria	Temperatura (°C)	87.4
	Caudal molar (kmol/h)	100
	Composición molar	35% 1-propanol
Pureza productos	1-propanol	99.0% molar
	Agua ¹	99.5% molar
Recuperación ¹	1-propanol	99.5% molar
	Agua	99.9% molar

¹Solamente en el proceso de destilación extractiva con etilenglicol

8.2.1 Destilación extractiva con etilenglicol

El primer paso es especificar el modelo termodinámico encargado de estimar los datos ELV. En este sentido, y a tenor de los resultados obtenidos, el modelo escogido ha sido Wilson. Los valores de los parámetros son los publicados en la Tabla 6.32. La secuencia de destilación simulada se muestra en la Figura 8.11. Tal y como se aprecia en dicha figura, el proceso de separación es análogo al descrito en la sección correspondiente al sistema etanol + agua. En este sentido, no existen diferencias significativas, más allá de las asociadas a la propia naturaleza intrínseca del proceso como son el caudal de disolvente requerido para llevar a cabo la separación (que en esta ocasión es más elevado) o las condiciones de operación en ambas columnas. Así, en la columna extractiva se obtiene como destilado una corriente de 1-propanol y como residuo una corriente de agua más etilenglicol, que se separa luego en la columna de recuperación de disolvente. En esta columna se obtiene agua como producto de cabeza y etilenglicol como corriente residuo, la cual se recircula posteriormente hacia la columna de extracción. Existe también una corriente de etilenglicol fresco con el objeto de paliar las pérdidas de disolvente.

Las variables de diseño son las que se muestran en la Tabla 8.10: una fracción molar de los productos de 0.99 en ambos casos, y un porcentaje de recuperación de 99.5% y 99.9% para 1-propanol y agua, respectivamente. El procedimiento de optimización es el mismo que el utilizado en el caso del etanol; se plantean varios escenarios en función del número de etapas ideales de la columna extractiva y a continuación se modifica el caudal de disolvente y el plato de alimentación de cada una de las corrientes de entrada hasta alcanzar el flujo de calor mínimo en caldera.

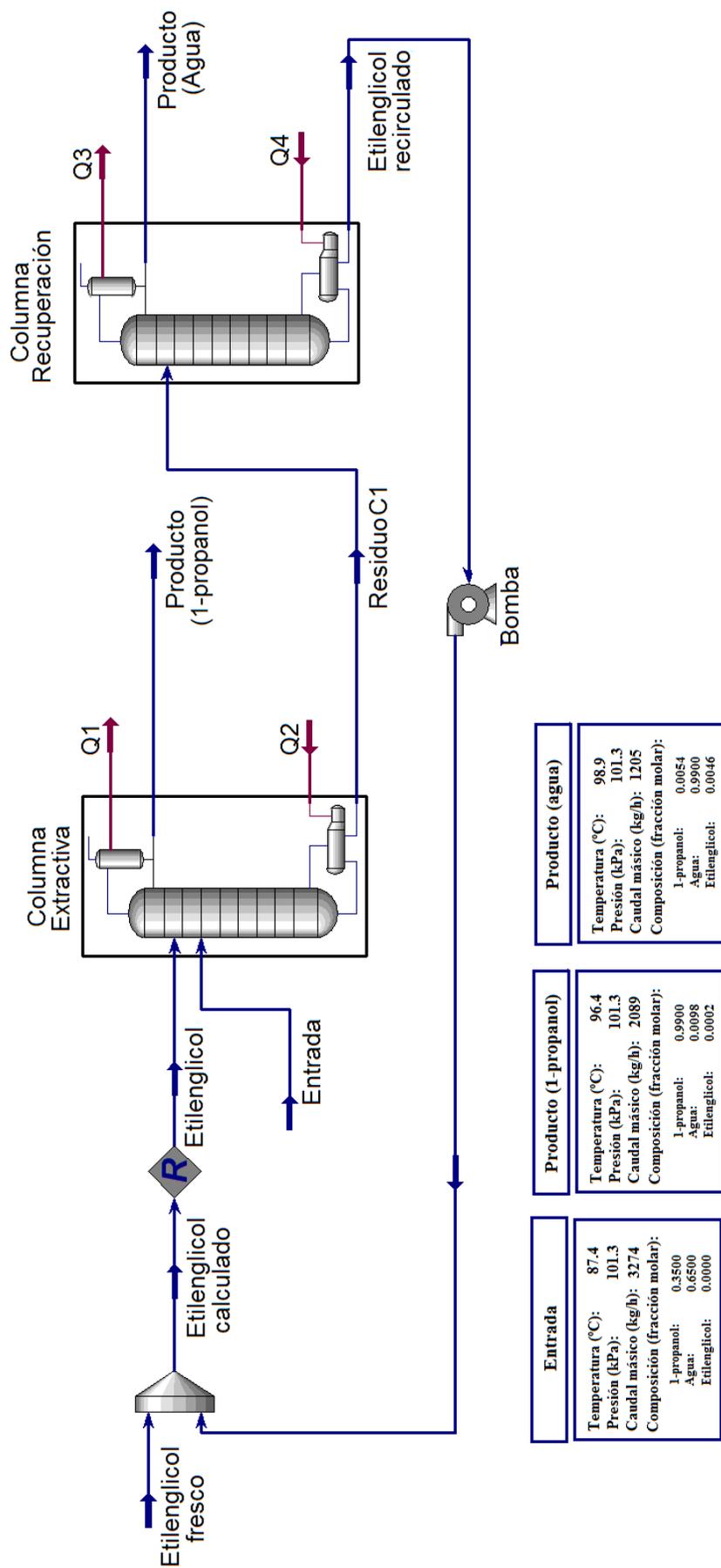


Figura 8.11 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación extractiva con etilenglicol

En la siguiente tabla se muestran las especificaciones principales (número de etapas teóricas, localización del plato de alimentación, caudal de disolvente y flujo de calor en caldera) de cada uno de los seis escenarios planteados para la simulación y optimización del proceso.

Tabla 8.11 Especificaciones de las variables de diseño para el proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación extractiva con etilenglicol

Escenario	Número de etapas ideales	Plato de alimentación		Caudal disolvente (kmol/h)	$Q_{\text{caldera}}/10^6$ (kJ/h)
		disolvente	mezcla inicial		
I	32	3	26	265	5.81
II	34	3	28	250	5.68
III	36	3	30	245	5.60
IV	38	3	32	240	5.54
V	40	3	34	235	5.50
VI	42	3	36	230	5.47

Si se observa el caudal de disolvente de la tabla anterior se observa cómo, en el mejor de los casos (escenario VI), la cantidad de etilenglicol que se requiere para llevar a cabo la separación se sitúa en torno al 70% molar, un valor mucho más elevado que el correspondiente a la fracción molar mínima de disolvente ($x_{m,s}$) calculada en el subapartado anterior, que era de 0.575. Por lo tanto, nuevamente se constata que el valor de $x_{m,s}$ es una variable especialmente útil a la hora de comparar disolventes, pero que no indica exactamente la cantidad de disolvente requerida en el proceso de separación.

Una vez se ha optimizado la columna extractiva el siguiente paso es determinar la configuración óptima de la columna de recuperación de disolvente. Al igual que en los casos anteriores, se ha calculado la razón de reflujo y el flujo de calor en caldera para distintos valores del número de etapas ideales de la columna, fijando para ello el valor del caudal de disolvente de cada escenario. Después se representan, sobre un mismo plano, el número de etapas ideales y el flujo de calor en caldera como función de la razón de reflujo.

La Figura 8.12 muestra la construcción realizada para un caudal de disolvente de 250 kmol/h (correspondiente al escenario II). Tal y como se aprecia en la figura, cuando la columna pasa de ocho a siete etapas ideales, se produce un aumento considerable de la razón de reflujo y del flujo de calor en caldera. Por lo tanto, se resuelve que la columna de recuperación de disolvente conste de 8 etapas teóricas.

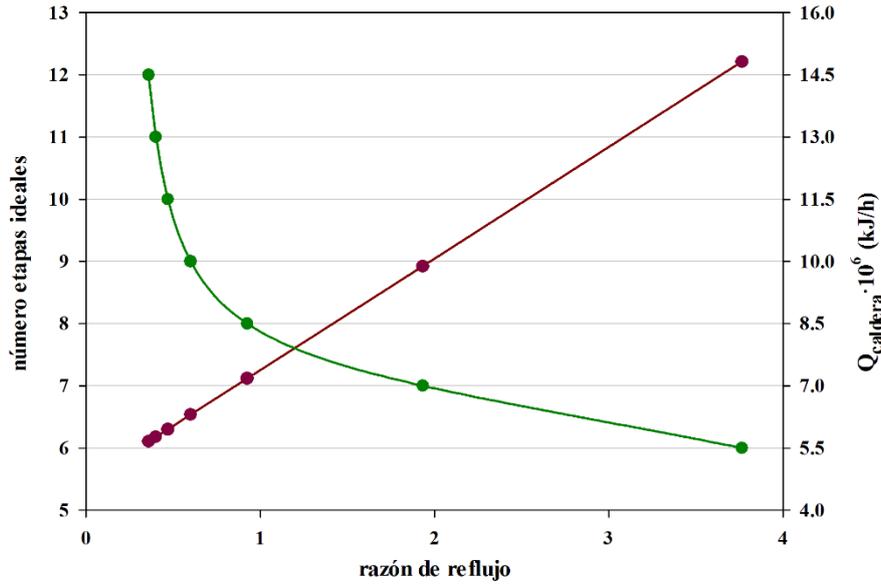


Figura 8.12 Relación entre la razón de reflujo y el número de etapas teóricas o el flujo de calor en caldera en la columna de recuperación de disolvente del proceso de deshidratación de 1-propanol con etilenglicol

Con la configuración de la columna de recuperación de disolvente conocida ya es posible calcular los CTA para cada uno de los escenarios planteados anteriormente. El procedimiento es el mismo que el aplicado en todos los casos hasta el momento, haciendo uso del *software* CosTe y considerando los mismos materiales de construcción que en el caso del etanol. Los resultados obtenidos se muestran, de forma gráfica, en la Figura 8.13.

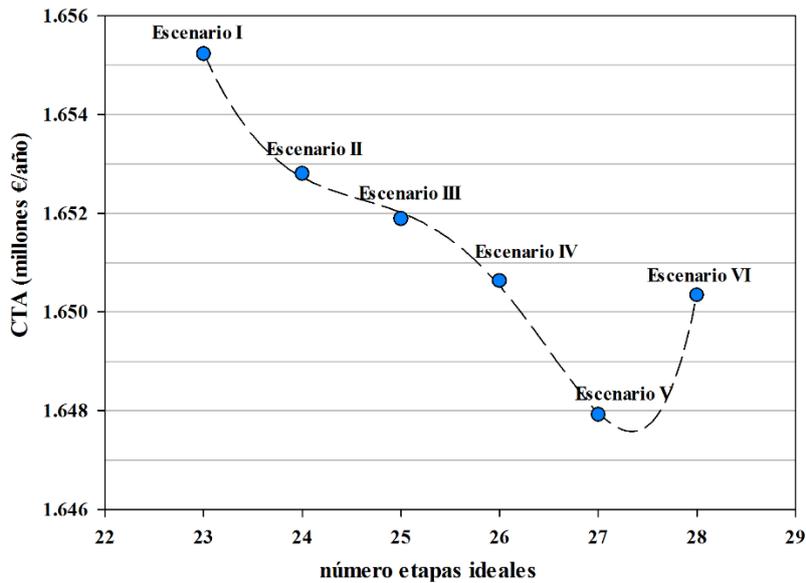


Figura 8.13 Costes totales anuales, en millones de €, en función del número de etapas teóricas de la columna extractiva del proceso de deshidratación de 1-propanol con etilenglicol

Tal y como se aprecia en la figura anterior, existe un mínimo cuando el número de etapas ideales es 40, que corresponde con el escenario V. A partir del mismo, el ahorro que supone la disminución en el flujo de calor en caldera no se ve compensado por el aumento de los costes del inmovilizado. Por lo tanto, se concluye que la columna extractiva tendrá 40 etapas ideales, mientras que la columna de recuperación de disolvente, 8. La Tabla 8.12 muestra de forma más detallada la configuración del escenario que ha resultado como la óptima tras el balance económico. Además, en el Apéndice 10.5 se detallan los costes de operación (consumo de vapor, de agua, etc.) y los costes del inmovilizado para este mismo caso, así como el dimensionado de todos los equipos que forman parte del proceso.

Tabla 8.12 Óptimo global del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación extractiva con etilenglicol

Columna:	Extractiva	Recuperación disolvente
Nº de etapas	40	8
Etapas de alimentación	3 (disolvente) 34 (alimento)	3
Eficacia de los platos (%)	70	70
Nº de platos	58	12
Razón de reflujo	4.07	0.84
Vapor de calefacción (kJ/h)	$5.50 \cdot 10^6$	$6.07 \cdot 10^6$
Costes totales anuales = 1.31 millones €/año		

8.2.2 Destilación azeotrópica con éter isopropílico

De acuerdo a los datos experimentales, la adición de éter isopropílico al sistema formado por 1-propanol y agua no produce ningún azeótropo ternario. Sin embargo, sí existe un azeótropo binario heterogéneo con la mínima temperatura del sistema, el que forman agua y éter isopropílico. Gracias a esto, es posible llevar a cabo la separación mediante un proceso de destilación azeotrópica. La Figura 8.14 muestra el diagrama de flujo del proceso simulado en este sistema. El modelo elegido para llevar a cabo dicha simulación es el NRTL, con los parámetros que se obtuvieron de las correlaciones y que se muestran en la Tabla 6.32. De acuerdo al diagrama, el proceso consta de una única columna de destilación, con el consiguiente ahorro en los costes derivados del inmovilizado y los costes de operación que esto supone.

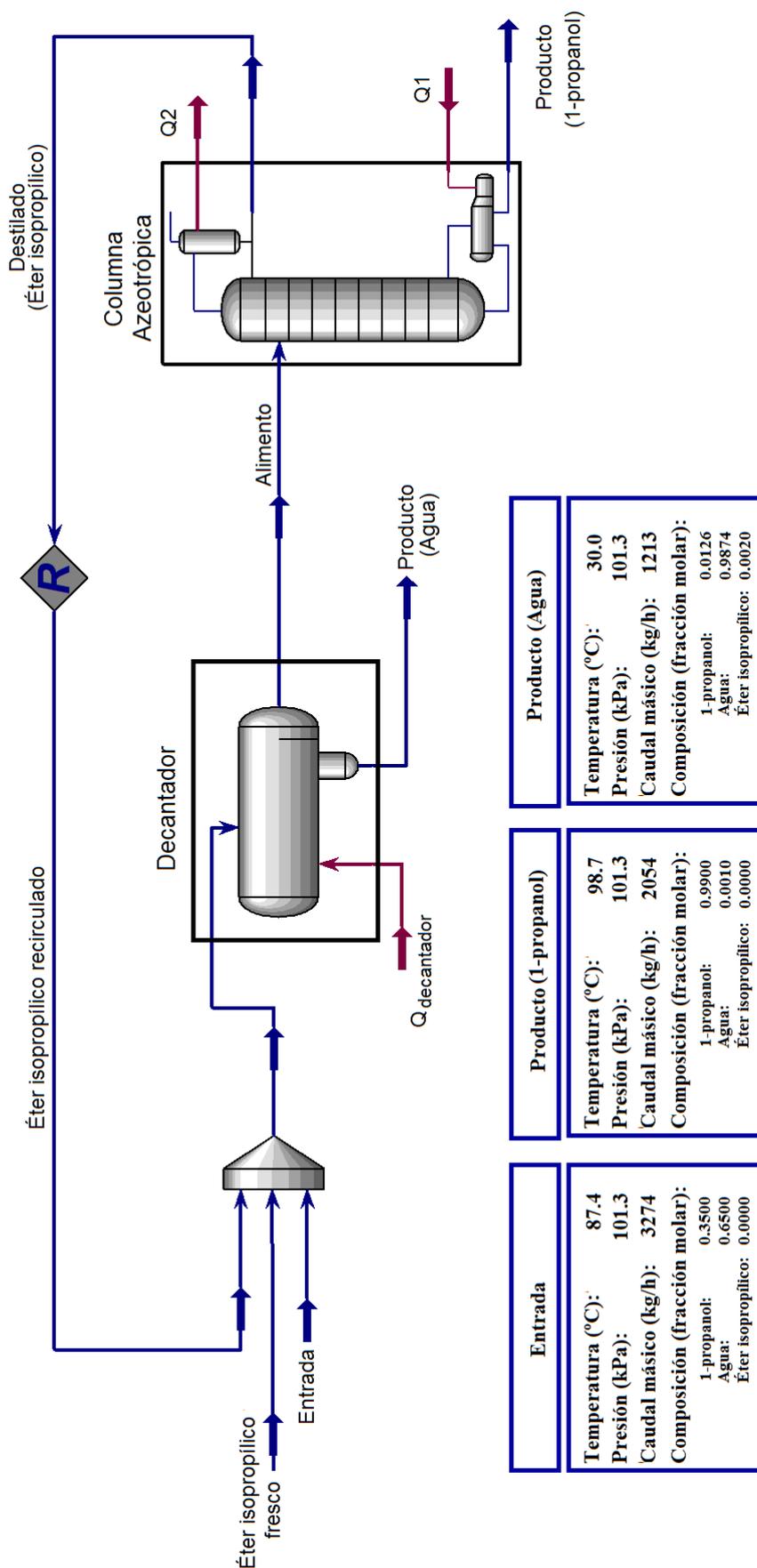


Figura 8.14 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación azeotrópica con éter isopropílico

El motivo de que la secuencia de destilación solamente conste de una única columna de destilación es que la separación del agua se produce en el decantador, pues la composición de la corriente acuosa que sale del mismo puede ser lo suficientemente elevada (dependiendo de la temperatura, en torno al 98% molar) para desestimar la opción de utilizar una segunda columna de destilación.

Así, el proceso presenta en primer lugar un decantador cuyas corrientes de entrada son la mezcla inicial a separar y otra corriente rica en disolvente (éter isopropílico), recirculada desde la columna de destilación y a la que se le añade otra corriente de éter isopropílico fresco. Las corrientes de salida del decantador son una corriente acuosa con un alto contenido en agua y otra corriente orgánica compuesta mayoritariamente por 1-propanol y éter isopropílico. Estos dos compuestos se separan posteriormente en la columna azeotrópica, obteniéndose el 1-propanol como corriente residuo y éter isopropílico como corriente que sale por cabeza de columna. Tal y como se ha explicado al principio del presente párrafo, esta corriente se recircula hacia el decantador.

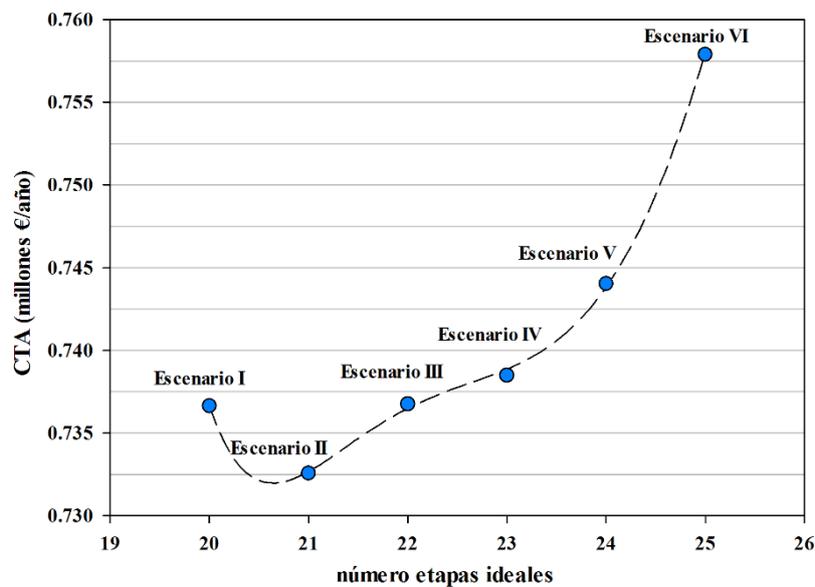
Las especificaciones de la columna azeotrópica y de la corriente formada por la mezcla a separar son las especificadas en la Tabla 8.12. A pesar de que no exista una columna de purificación de agua sí es posible establecer, dentro de unos límites, la composición de la corriente de agua que se obtiene en el proceso. Para ello, se debe modificar la temperatura del decantador y el caudal de disolvente. En este caso, se ha fijado una temperatura de 30 °C en el decantador y un caudal de disolvente de 36 kmol/h para obtener una corriente de agua con un contenido del 98%, pues un grado de pureza del 99% requiere valores de la temperatura demasiado pequeños (en torno a los 0°C), lo que aumentaría considerablemente el coste de operación (el agua de refrigeración es mucho más que el agua de servicio).

La Tabla 8.13 muestra los seis escenarios planteados para llevar a cabo la optimización. Tal y como se ha comentado en el párrafo anterior, el valor del caudal de disolvente está fijado por la extracción líquido-líquido que se lleva a cabo en el decantador. Por lo tanto, y dado que solamente existe una corriente de entrada en la columna, las variables de optimización se limitan al número de etapas y a la localización del único plato de alimentación.

Tabla 8.13 Especificaciones de las variables de diseño para el proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación azeotrópica con éter isopropílico

Escenario	Número de etapas ideales	Plato de alimentación	$Q_{\text{caldera}}/10^6$ (kJ/h)
I	20	11	6.29
II	21	11	6.25
III	22	11	6.24
IV	23	12	6.21
V	24	12	6.16
VI	25	13	6.15

La secuencia de separación de este sistema se compone de una única columna de destilación. Por lo tanto, en esta ocasión no es necesaria ninguna optimización más para calcular los CTA de cada uno de los escenarios propuestos. Así, la Figura 8.15 muestra los valores obtenidos para los distintos escenarios planteados en el paso anterior.

**Figura 8.15** Costes totales anuales, en millones de €, en función del número de etapas teóricas de la columna azeotrópica del proceso de deshidratación de 1-propanol con éter isopropílico

La figura anterior muestra valores similares para todos los escenarios planteados a excepción del último, aunque sí existe un mínimo cuando la columna azeotrópica posee 21 etapas ideales, situación que corresponde al escenario II. El descenso entre los escenarios I y II se debe en gran parte a la diferencia en los valores del flujo de calor en caldera. A partir de aquí, el incremento en el inmovilizado no compensa el ahorro en los costes del consumo de vapor o agua, y los CTA se incrementan. Especialmente llamativo resulta el último escenario, con un incremento cercano al 2%.

La Tabla 8.14 muestra las principales características del escenario II, que resultó ser el óptimo global, mientras que en el Apéndice 10.5 se puede consultar de forma más detallada los costes variables y del inmovilizado, así como las características principales (dimensionado, material de construcción, tipo, etc.) de las distintas unidades que forman parte del proceso planteado.

Tabla 8.14 Óptimo global del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación azeotrópica con éter isopropílico

Equipo	Característica	Valor
Columna Azeotrópica	Nº de etapas	21
	Etapas de alimentación	11
	Eficacia de los platos (%)	70
	Nº de platos	30
	Razón de reflujo	3.19
	Vapor de calefacción (kJ/h)	$6.25 \cdot 10^6$
Decantador	Temperatura (°C)	30
	Flujo de calor (kJ/h)	$1.77 \cdot 10^3$
Costes totales anuales = 0.73 millones €/año		

8.2.3 Destilación azeotrópica con acetato de propilo

El sistema ternario formado por 1-propanol, agua y acetato de propilo presenta un azeótropo ternario heterogéneo que permite llevar a cabo un proceso de destilación azeotrópica, donde el agua se elimina mediante un decantador, al igual que en el caso anterior. Sin embargo, esta vez el decantador se sitúa justo después de la columna de destilación, tal y como se muestra en la Figura 8.16.

Esta configuración es consecuencia de la topología del mapa de curvas residuales, tal y como se describió en el capítulo anterior. Así, la columna azeotrópica tiene tres alimentos: la mezcla a separar, una corriente rica en acetato de propilo y otra corriente de disolvente fresco para suplir las pérdidas del mismo. En esta columna el 1-propanol se obtiene como corriente residuo. Por otra parte, el destilado posee una composición cercana al azeótropo ternario por lo que, al condensar, se divide en dos fases: una fase acuosa cuya fracción molar de agua se encuentra cercana a la unidad y otra fase orgánica rica en acetato de propilo, que se utiliza como reflujo de la columna azeotrópica, haciendo mínimo el gasto en disolvente.

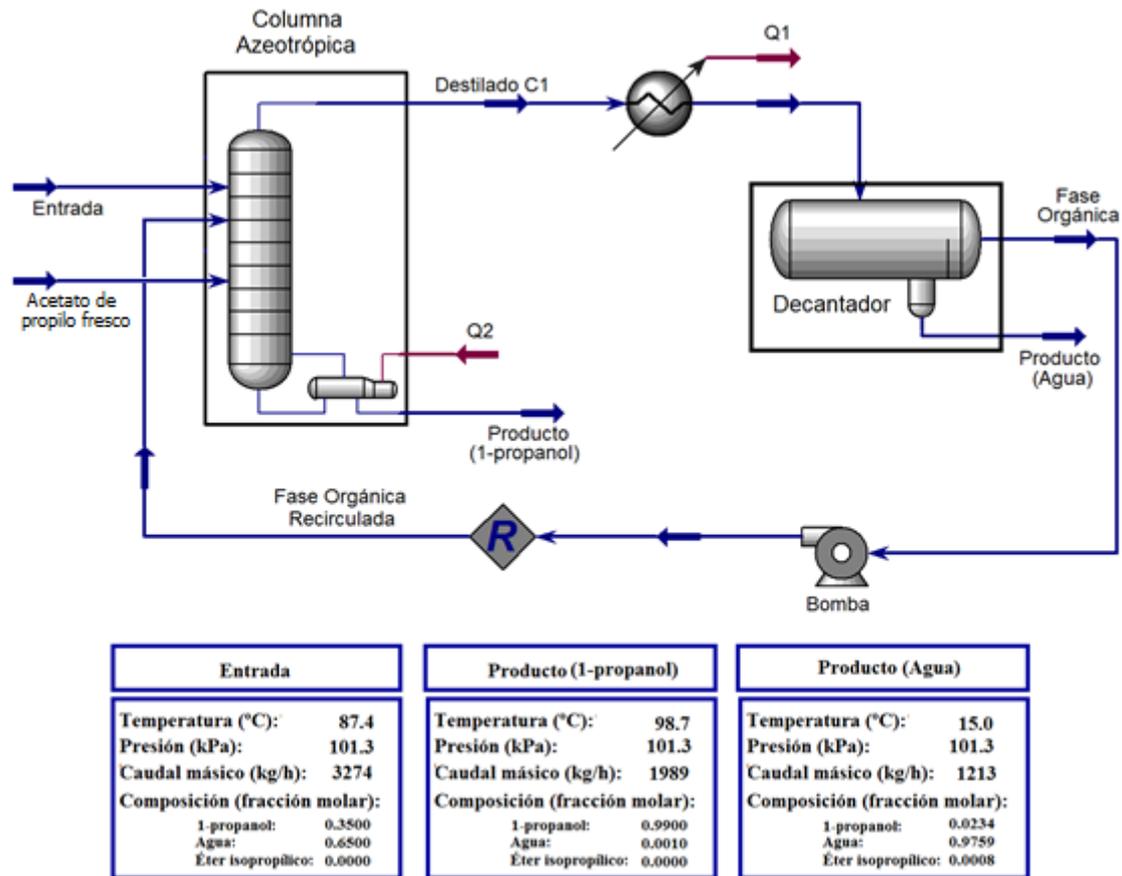


Figura 8.16 Diagrama de flujo del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación azeotrópica con acetato de propilo

El modelo termodinámico empleado en la simulación ha sido el NRTL, cuyos parámetros se muestran en la Tabla 6.32. Las variables de diseño de la columna azeotrópica, así como las especificaciones de la corriente inicial, son las expuestas en la Tabla 8.10. En esta ocasión, el ELL se muestra menos favorable a la separación del agua en el decantador. Así, para obtener una corriente acuosa con un 97% molar de agua es necesario disminuir la temperatura en el decantador hasta los 20 °C. No obstante, dado que esta opción sigue siendo más económica que utilizar otra columna de destilación y la composición de la corriente que se obtiene es suficientemente elevada en agua, se ha decidido por la configuración con decantador.

En total se han planteado seis escenarios, que se muestran en la Tabla 8.15. Se ha considerado que tanto la corriente recirculada (rica en acetato de propilo) como la corriente de disolvente fresco actúan como el reflujo de la columna de destilación, por lo que la localización de su plato de alimentación no es una variable de diseño, de igual forma que sucedía en el sistema con etanol, agua y éter isopropílico.

Por lo demás, el proceso de optimización es análogo al realizado en todos los casos anteriores: se fija el número de etapas y se va modificando el caudal de disolvente y la localización del plato de alimentación hasta alcanzar un flujo de calor mínimo en caldera. Aunque el caudal de disolvente no es una variable de diseño (viene marcado por el decantador), se ha decidido incluir también su valor en la Tabla 8.15 puesto que éste varía dependiendo del escenario.

Tabla 8.15 Especificaciones de las variables de diseño para la deshidratación de 1-propanol mediante un proceso de destilación azeotrópica con acetato de propilo

Escenario	Número de etapas ideales	Plato de alimentación	Caudal disolvente (kmol/h)	$Q_{\text{caldera}}/10^7$ (kJ/h)
I	20	14	182	1.74
II	22	16	165	1.63
III	24	18	163	1.62
IV	26	20	160	1.61
V	28	22	158	1.59
VI	30	24	155	1.58

Dado que este proceso consta de una única columna de destilación ya es posible calcular los CTA para cada uno de los escenarios planteados. En este sentido, en la Figura 8.17 se muestran los valores de los CTA en función del número de etapas ideales de la columna azeotrópica.

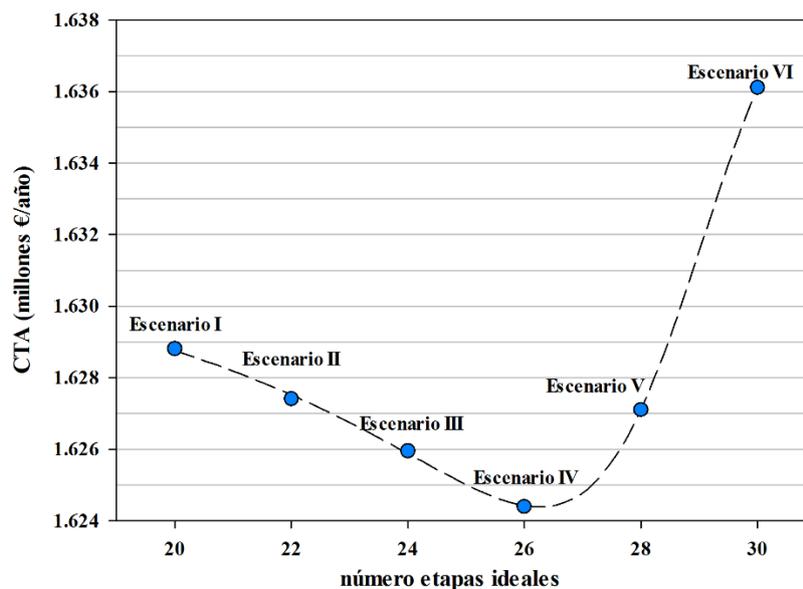


Figura 8.17 Costes totales anuales, en millones de €, en función del número de etapas teóricas de la columna azeotrópica del proceso de deshidratación de 1-propanol con acetato de propilo

A tenor de la figura anterior, es posible afirmar que el punto óptimo se encuentra en la columna azeotrópica de 26 etapas ideales, que corresponde con el escenario IV, aunque las diferencias con el resto de escenarios son muy pequeñas, a excepción del último. Esto evidencia la influencia del caudal de disolvente en el valor final de los CTA. Por lo tanto, se establece como global óptimo el escenario IV. Los valores de las variables de diseño para este caso se muestran en la Tabla 8.17, mientras que las características más detalladas del proceso y sus costes (gastos en vapor de calefacción, electricidad, agua, dimensionamiento y material de construcción de los equipos, etc.) se pueden encontrar en el Apéndice 10.5.

Tabla 8.16 Óptimo global del proceso de deshidratación de 1-propanol mediante destilación azeotrópica con acetato de propilo

Equipo	Característica	Valor
Columna Azeotrópica	Nº de etapas	26
	Etapas de alimentación	20 (mezcla binaria)
	Eficacia de los platos (%)	70
	Nº de platos	38
	Razón de reflujo	1.50
	Vapor de calefacción (kJ/h)	$1.61 \cdot 10^7$
Decantador	Temperatura (°C)	20
	Flujo de calor (kJ/h)	$2.10 \cdot 10^6$
Costes totales anuales = 1.62 millones €/año		

8.1.4 Comparación entre los tres procesos

Una vez se ha determinado el óptimo global para cada uno de los procesos planteados hasta el momento ya es posible realizar la comparativa entre los mismos para establecer cuál de ellos resulta más atractivo desde el punto de vista económico. En este sentido, la Figura 8.18 muestra, empleando un gráfico de barras, los costes principales de cada proceso: el coste anual derivado de la amortización de inmovilizado, el coste en vapor de caldera, el coste en agua de refrigeración y los costes ocasionados por la pérdida de disolvente. Una vez más no se han incluido los costes derivados del consumo eléctrico, pues su valor es de varios órdenes de magnitud inferior al resto de costes mostrados en la citada figura.

A la vista de los resultados expuestos en la figura anterior, es posible catalogar el proceso de destilación azeotrópica con éter isopropílico como el más económico de los tres que se han planteado, pues presenta los costes más bajos en casi todos los aspectos calculados. En segundo lugar se encuentra el proceso de destilación extractiva con etilenglicol, cuyos CTA son ligeramente menores a los de la destilación azeotrópica con acetato de propilo.

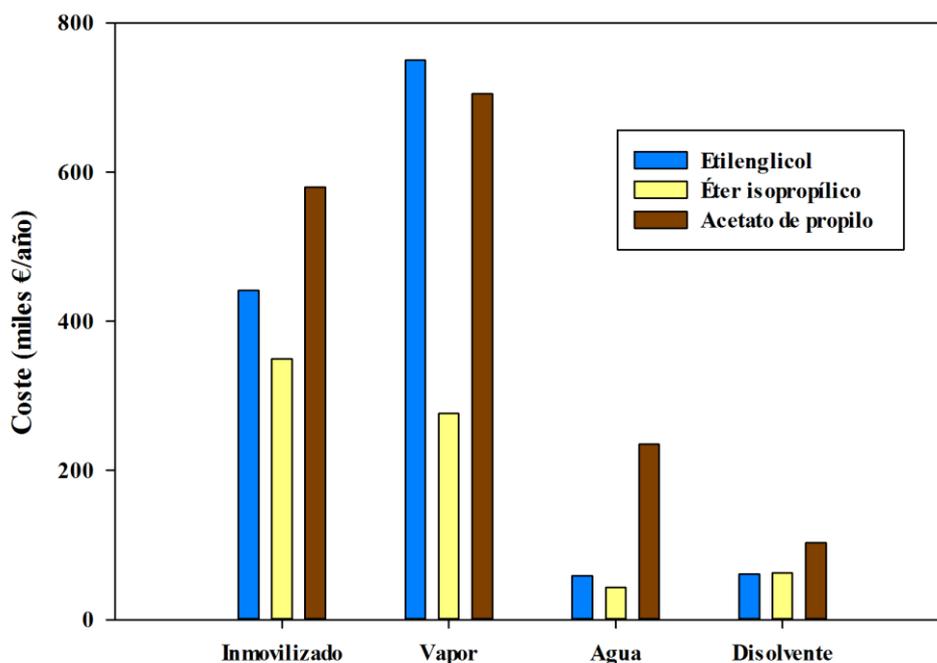


Figura 8.18 Costes de los tres procesos de destilación planteados para la deshidratación de 1-propanol (dest. extractiva: etilenglicol; dest. azeotrópica: éter isopropílico y acetato de propilo)

Analizando los resultados por apartados, resulta llamativo que el proceso con etilenglicol tenga un coste en el inmovilizado inferior al del proceso con acetato de propilo, aun contando con una columna de destilación más en la secuencia. Esto se debe a la cantidad tan alta de disolvente necesario para llevar a cabo la destilación azeotrópica con acetato de propilo, que resulta en un aumento en el diámetro de la columna (y el decantador), y por lo tanto, en un incremento del coste final.

Al contrario que en los costes del inmovilizado, el consumo de vapor del proceso con etilenglicol es mayor al del acetato de propilo. La razón reside en que, a pesar de utilizar caudales mayores, el acetato de propilo tiene una temperatura de ebullición menor que la del etilenglicol, y además su proceso solo consta de una caldera, lo que acaba repercutiendo considerablemente en el consumo final.

El siguiente coste calculado es el derivado del consumo de agua. En esta ocasión, los valores de los procesos con etilenglicol y éter isopropílico son mucho más pequeños que los del proceso con acetato de propilo, pues en este último caso se necesita agua de refrigeración (mucho más cara que el agua de servicio) para que la corriente acuosa del decantador tenga la pureza adecuada.

Por último, el proceso con mayores pérdidas de disolvente es el que hace uso de acetato de propilo, aunque en términos globales los valores son semejantes en los tres casos. Por lo tanto, y en vista a los resultados, queda demostrado que el proceso para separar 1-propanol y agua más rentable desde un punto de vista económico es la destilación azeotrópica con éter isopropílico como disolvente. No obstante, la destilación extractiva con etilenglicol también debería contemplarse, especialmente en aquellos casos en los que la pureza de la corriente de agua que se obtiene en el caso del éter isopropílico no cumpla con los estándares marcados.

9. Conclusiones

En base a los resultados expuestos a lo largo de esta memoria es posible enunciar las siguientes conclusiones:

- Haciendo uso de un equipo de destilación del tipo Labodest, se ha determinado experimentalmente el ELV de los sistemas binarios etanol + agua y 1-propanol + agua. Todas las mediciones se realizaron a una presión constante de 101.3 kPa. En ambos sistemas existe un azeótropo de temperatura de ebullición mínima que impide separar estas mezclas mediante destilación convencional.
- Optando por la destilación extractiva para llevar a cabo la separación de estas mezclas azeotrópicas, se han propuesto una serie de compuestos que actúen como disolvente. En este sentido, sea determinado experimentalmente el ELV isobárico a 101.3 kPa de los siguientes sistemas ternarios:
 - Etanol / 1-Propanol + Agua + Etilenglicol
 - Etanol + Agua + Glicerol
 - Etanol / 1-Propanol + Agua + 2-Metoxietanol
- Los resultados experimentales indicaron que ninguno de los disolventes propuestos para llevar a cabo la deshidratación de alcoholes mediante destilación extractiva forma un azeótropo ternario con la mezcla a separar. Por lo tanto, los compuestos propuestos como disolvente cumplen con uno de los requisitos exigidos para poder llevar a cabo la separación mediante destilación extractiva.
- Además de estudiar la posibilidad de un proceso de destilación extractiva, también se ha contemplado llevar a cabo la separación de las mezclas binarias azeotrópicas mediante un proceso de destilación azeotrópica utilizando compuestos parcialmente miscibles con el agua. Para ello, se ha determinado experimentalmente el ELV y ELLV isobárico a 101.3 kPa de los siguientes sistemas ternarios:
 - Etanol / 1-Propanol + Agua + Éter isopropílico
 - Etanol / 1-Propanol + Agua + Acetato de propilo
 - Etanol / 1-Propanol + Agua + Isobutanol

- Mediante un equipo de destilación Labodest HMS 500 C se ha determinado la composición y temperatura de los azeótropos ternarios presentes en los sistemas con etanol parcialmente miscibles. En este sentido, se han obtenido los datos experimentales del azeótropo ternario heterogéneo de temperatura de ebullición mínima del sistema formado por etanol, agua y éter isopropílico y los correspondientes al azeótropo ternario homogéneo de temperatura de ebullición mínima del sistema formado por etanol, agua y acetato de propilo. El resto de sistemas con etanol no presentan ningún azeótropo ternario.
- Obtenidos los datos azeotrópicos de los sistemas con etanol, se ha hecho lo propio para las mezclas con 1-propanol. En este sentido, se ha determinado la composición y temperatura del azeótropo ternario heterogéneo de temperatura de ebullición mínima del sistema formado por etanol, agua y acetato de propilo.
- Ninguno de los dos sistemas resultantes tras la adición de isobutanol presenta un azeótropo ternario, ni tampoco un azeótropo heterogéneo con la menor temperatura del sistema.
- También se ha decidido proponer un líquido iónico, la bis(trifluorometilsulfonilimida) de 1-butil-3-metilimidazolio (y cuya forma abreviada es [BMIM][NTf₂]) como disolvente en un proceso de destilación extractiva para separar etanol y agua. Se trata de un compuesto con una presión de vapor muy baja a temperatura ambiente y parcialmente miscible con el agua. En este sentido, se ha determinado el ELV y el ELLV isobárico a 101.3 kPa para el sistema ternario formado por etanol, agua y [BMIM][NTf₂].
- Y, independientemente del sistema, todas las muestras se han analizado mediante cromatografía de gases, aunque en el caso del sistema con el [BMIM][NTf₂] se ha utilizado un dispositivo diseñado específicamente (de la Torre y col., 2015) para la determinación experimental de la composición de mezclas de dos o más componentes con un líquido iónico. Este equipo, puesto en marcha por De la Torre y col., está basado en la diferencia de volatilidades de los compuestos que forman la mezcla, llevando a cabo una serie de microdestilaciones que permiten separar con total precisión los compuestos volátiles del líquido iónico.

- Se ha verificado la consistencia termodinámica de los datos experimentales. Así, se ha aplicado el test de Fredenslund a los datos ELV de los sistemas binarios mientras que el test de McDermott-Ellis modificado por Wisniak y Tamir se ha aplicado a los datos ELV de los sistemas ternarios. Aunque todos los sistemas han pasado satisfactoriamente los citados test, las desviaciones son menores en aquellas mezclas cuyos componentes tienen valores de la temperatura de ebullición semejantes.
- A excepción del sistema con el líquido iónico, todos los datos experimentales han sido correlacionados satisfactoriamente utilizando los modelos de actividad NRTL y UNIQUAC. Además, los datos experimentales del tipo ELV también se han correlacionado con el modelo de Wilson. Las desviaciones obtenidas son menores en aquellos casos donde los componentes del sistema ternario son completamente miscibles. Las diferencias más grandes entre los valores experimentales y estimados se encuentran en la composición de la fase acuosa de los sistemas con compuestos parcialmente miscibles. No se aprecian diferencias significativas entre los resultados de los modelos, aunque en la mayoría de los sistemas el modelo NRTL es el que consigue las desviaciones más pequeñas.
- Los datos ELV del sistema con [BMIM][NTf₂] han sido correlacionados con el modelo NRTL electrolito. No ha sido posible correlacionar a la misma vez y de forma satisfactoria los datos ELV y los ELLV de este sistema por lo que se sugiere la necesidad de modelos que puedan predecir con éxito el ELLV de mezclas con líquidos iónicos.
- Las correlaciones realizadas han servido para obtener una serie de parámetros que, aplicados a su correspondiente modelo, sirven para estimar el ELV y el ELLV bajo condiciones distintas a las experimentales. Además, con estos parámetros también se han calculado los mapas de curvas residuales de cada sistema.
- La presencia de un azeótropo heterogéneo con la mínima temperatura de ebullición permite postular al éter isopropílico como disolvente en un proceso de destilación azeotrópica para separar cualquiera de las dos mezclas estudiadas, aunque en el sistema con 1-propanol y agua este azeótropo es binario.

- La presencia de un azeótropo heterogéneo con la mínima temperatura de ebullición permite proponer al acetato de propilo como disolvente en un proceso de destilación azeotrópica para separar la mezcla formada por 1-propanol y agua.
- La presencia de un azeótropo ternario homogéneo en el sistema formado por etanol, agua y acetato de propilo descarta el uso de este último como disolvente para la separación, ya sea mediante un proceso de destilación extractiva o azeotrópica.
- El resto de compuestos (2-metoxietanol, etilenglicol, glicerol, isobutanol y [BMIM][NTf₂]) han sido propuestos como disolventes en un proceso de destilación extractiva. Además, en estos sistemas se han utilizado los parámetros obtenidos mediante correlación para calcular las líneas de isovolatilidad y los diagramas pseudo-binarios. De esta forma, se ha obtenido la cantidad mínima de disolvente requerida para romper el azeótropo binario de la mezcla inicial.
- En el caso del etanol, los mejores resultados se han obtenido con el etilenglicol, seguido de cerca por el glicerol. El 2-metoxietanol, el isobutanol y el [BMIM][NTf₂], aunque consiguen modificar la volatilidad, no lo hacen con la significancia requerida, por lo que su uso como disolvente queda descartado. Además, el [BMIM][NTf₂] invierte la volatilidad relativa de los compuestos a separar mientras que el isobutanol hace lo propio a elevadas concentraciones del mismo.
- En el caso de los sistemas con 1-propanol, los resultados obtenidos son menos favorables para la separación que los de las mezclas etanol + agua. El compuesto con mejor valoración es el isobutanol. Sin embargo, invierte la volatilidad relativa entre el agua y 1-propanol, lo que dificulta su recuperación en el proceso, pues la semejanza entre los valores de la temperatura de ebullición del isobutanol y el 1-propanol hace que para la separación de los mismos se requiera una columna de destilación con un elevado número de etapas. El siguiente en la lista es el etilenglicol, capaz de romper el azeótropo con una cantidad razonable. Por último se encuentra el 2-metoxietanol, que también invierte la volatilidad, y cuyos resultados desaconsejan su uso como disolvente en un proceso de destilación extractiva.

- Con el fin de realizar una comparativa entre los compuestos propuestos para la separación de las mezclas etanol + agua, se han simulado los procesos de destilación extractiva con etilenglicol y con glicerol, y el proceso de destilación azeotrópica con éter isopropílico. En los tres casos se ha conseguido obtener una corriente de etanol con una pureza del 99% molar, y una recuperación del mismo con ese mismo valor.
- Además de la simulación, se ha realizado una optimización bajo criterios económicos de los procesos de deshidratación de etanol planteados, calculando para ello los CTA. En vista de los resultados obtenidos, el proceso con etilenglicol es el más atractivo desde el punto de vista económico, seguido del glicerol. El éter isopropílico, al requerirse en mayor cantidad, posee los costes más elevados.
- En vista a lo analizado en el presente trabajo de tesis doctoral, el etilenglicol se presenta como el mejor compuesto para llevar a cabo la separación de mezclas formadas por etanol y agua. Si bien posee un alto punto de ebullición, las cantidades en las que se requiere son lo suficientemente pequeñas como para compensar el aumento en el flujo de calor en caldera.
- En el caso del 1-propanol, se ha simulado el proceso de destilación extractiva con etilenglicol, y los procesos de destilación azeotrópica con éter isopropílico y con acetato de propilo. En todos los casos la pureza de la corriente de 1-propanol obtenida se encuentra en el 99% molar, con una recuperación cercana al 99%.
- Se ha realizado una optimización en base a criterios económicos, calculando los CTA, para los procesos de deshidratación de 1-propanol planteados. A tenor de los resultados obtenidos, la mejor opción es la destilación azeotrópica con éter isopropílico, seguida de la destilación extractiva con etilenglicol. El peor disolvente, en términos económicos, ha resultado ser el acetato de propilo. El motivo principal se encuentra en los costes del inmovilizado. Mientras que el proceso de etilenglicol se ve encarecido por la presencia de la segunda columna, en el caso del acetato de propilo los problemas vienen en el decantador, donde se necesita una temperatura relativamente baja para obtener una recuperación de agua aceptable.

- En vista a los resultados obtenidos, es posible afirmar que la destilación azeotrópica resulta especialmente atractiva en aquellos casos donde se requiera un caudal de disolvente moderado y además el reparto de líneas de unión de las fases líquidas permita, a temperaturas moderadas, una separación satisfactoria del agua.

10. Apéndice

10.1 Nomenclatura

10.1.1 Caracteres alfanuméricos

A	Parámetro de tamaño para el cálculo del coste base del equipo
A, B, C	Parámetros de la ecuación de Antoine, ecuación (4.18)
A, B, C, D, E	Parámetros de la ecuación extendida de Antoine, ecuación (4.19)
$AADP$	Desviación absoluta media de la presión
$AADT$	Desviación absoluta media de la temperatura
$AADx_i$	Desviación absoluta media de la composición del componente i en la fase líquida
$AADy_i$	Desviación absoluta media de la composición del componente i en la fase vapor
A_w	Área molecular
A_ϕ	Parámetro de Debye-Hückel, ecuación (4.66)
a_k	Coefficientes del polinomio de Legendre, ecuación (4.75)
B	Segundo coeficiente del virial
B_1, B_2	Constante utilizadas para el cálculo del coste del equipo
B_{ij}	Interacciones entre las moléculas i y j en el cálculo del segundo coeficiente del virial, ecuación (4.12)
C	Constante dependiente de la temperatura y la naturaleza del componente, ecuación (4.4)
C_1, C_2, C_3	Constantes utilizadas en el cálculo del factor de presión F_P
C_{BM}	Coste del equipo instalado
C_I	Capital inmovilizado
C_f	Costes anuales fijos
C_i	Parámetro del componente i que equivale a la carga eléctrica en especies iónicas y cuyo valor es igual a la unidad para el resto de compuestos, modelo NRTL-e
C_v	Costes variables
C_p^o	Coste base del equipo
CTA	Costes totales anuales

D	Diámetro de la columna de destilación
D_i	Desviación local del test de McDermott-Ellis, ecuación (4.83)
D_{max}	Desviación máxima del test de McDermott-Ellis, ecuación (4.85)
F_M	Factor de material para el cálculo del coste del equipo
F_P	Factor de presión para el cálculo del coste de equipo
F_q	Factor cuantitativo para el cálculo del coste de los platos
\hat{f}_i	Fugacidad del componente i
\hat{f}_i^o	Fugacidad del componente i en el estado de referencia
G	Energía de Gibbs
G_{ij}	Parámetro del modelo NRTL (también NRTL-e), ecuación (4.50)
g	Energía de Gibbs molar
Δg_{ij}	Parámetro ajustable del modelo NRTL y NRTL-e, ecuación (4.50)
h	Entalpía molar
Δh_i^o	Entalpía de vaporización del componente puro i a la presión de trabajo
I_x	Fuerza iónica, ecuación (4.65)
i_a	Tasa de amortización
i_r	Tasa de rendimiento de capital
K_1, K_2, K_3	Constantes utilizadas en el cálculo del coste base de los equipos
L_k	Polinomio de Legendre de orden k
l_i	Parámetro de la ecuación de UNIQUAC, ecuación (4.60)
M	Número de fases del sistema
M_s	Peso molecular del disolvente
N	Número de componentes del sistema
N_A	Constante de Avogadro; su valor es de $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
N_{etapas}	Número de etapas ideales, ecuación (4.33)
N_{real}	Número de etapas reales
n	Número de moles

n_{pol}	Orden del polinomio de Legendre en el test de consistencia termodinámica de Fredenslund
P	Presión del sistema
P_c	Presión crítica
P_i^o	Presión de vapor del componente i
ΔP	En el test de consistencia de McDermott-Ellis, precisión en la determinación experimental de la presión del sistema.
p_i	Presión parcial del componente i
q_i	Parámetro estructural de área del componente i
R	Constante universal de los gases
r_i	Parámetro estructural de volumen del componente i
s	Entropía molar
T	Temperatura de equilibrio
T_b	Temperatura de ebullición normal
T_c	Temperatura crítica
T_r	Temperatura reducida
T_i^o	Temperatura de vaporización del componente puro i a la presión de trabajo.
ΔT	En el test de consistencia de McDermott-Ellis, precisión en la determinación experimental de la temperatura del sistema.
Δu_{ij}	Parámetro ajustable del modelo UNIQUAC
V_w	Volumen molecular
V_{mi}^L	Volumen molar del líquido puro i
\bar{V}_i	Volumen molar parcial del componente i
X_i	Producto de la fracción molar del componente i por su carga, modelo NRTL-e
x_i	Fracción molar del componente i en la fase líquida
$x_{m,S}$	Intersección lineal de isovolatilidad
Δx	En el test de consistencia de McDermott-Ellis, precisión en la determinación experimental de la composición de la fase líquida.
y_i	Fracción molar del componente i en la fase vapor

Z	Factor de compresibilidad
Z_C	Factor de compresibilidad crítico
z	Número de coordinación, toma un valor de 10 en el modelo UNIQUAC

10.1.2 Caracteres griegos

α	Parámetro de desorden del modelo NRTL
α_{ij}	Volatilidad relativa del componente i respecto al componente j
δ	Término calculado a partir de los segundos coeficientes del virial
Φ_i	Fracción molecular de volumen del componente i
Φ_i	Cociente de coeficientes de fugacidad del componente i
$\hat{\phi}_i$	Coefficiente de fugacidad del componente i en la fase vapor
$\hat{\phi}_i^o$	Coefficiente de fugacidad del componente i bajo condiciones de saturación
γ_i	Coefficiente de actividad del componente i en la fase líquida
Λ_{ij}	Parámetro de la ecuación de Wilson, ecuación (4.45)
λ_{ij}	Parámetro energético de la ecuación de Wilson, ecuación (4.45)
θ_i	Fracción molar de área en el modelo UNIQUAC
μ_i	Potencial químico del componente i
ρ	Densidad
ρ_{PDH}	Parámetro de aproximación del modelo Debye-Hückel; Chen y col. (1982) fijaron un valor de 14.9
τ_{ij}	Parámetro de energía en las ecuaciones NRTL y UNIQUAC
ξ	Variable dimensional relacionado con el tiempo, ecuación (4.38)
ξ_i	Fracción de volumen molar local del componente i en la proximidad de una molécula central del mismo tipo, modelo NRTL-e

10.1.3 Otros símbolos

ϵ	Constante dieléctrica
ϵ_0	Permitividad eléctrica del vacío

10.1.4 Subíndices

a	Compuesto aniónico en el modelo NRTL-e
c	Compuesto catiónico en el modelo NRTL-e
i, j, k	Componente i, j, k , respectivamente
m	Compuesto molecular en el modelo NRTL-e
P	Proceso a presión constante
pa, pb	En el test de consistencia termodinámico de McDermott-Ellis, punto experimental a y punto experimental b, siendo ambos continuos cuando se ordenan los datos experimentales en sentido creciente de temperatura.
S	En presencia de disolvente
T	Proceso a temperatura constante

10.1.5 Superíndices

o	Propiedad de componente puro
I	Referencia a la fase orgánica en el equilibrio LLV
II	Referencia a la fase acuosa en el equilibrio LLV
L	Referencia a la fase líquida
LC	Referencia a las contribuciones locales o corto alcance en el modelo NRTL-e
PDH	Referencia a las contribuciones de largo alcance en el modelo NRTL-e
V	Referencia a la fase vapor
C	Referencia a la contribución combinatorial en UNIQUAC
S	En presencia de disolvente
R	Referencia a la contribución residual en UNIQUAC
calc	Variable calculada
E	Propiedad de exceso
exp	Variable obtenida experimentalmente
f	Referencia a la fase f
id	Propiedad ideal

10.2 Propiedades de los compuestos puros

10.2.1 Etanol



Número CAS: 64-17-5

Propiedades físico-químicas:

Parámetro	Unidades	Valor	Referencia
Peso molecular, M_w	u.m.a	46.07	(1)
Densidad, ρ , 298.15 K	kg/m ³	799.62	Este trabajo
Temperatura de ebullición normal, T_b	K	351.36	Este trabajo
Temperatura crítica, T_c	K	513.92	(1)
Presión crítica, P_c	kPa	6148	(1)
Factor de compresibilidad crítico, Z_c		0.247	(1)
Momento dipolar	Debye	1.70	(1)
Radio de giro	Å	2.259	(1)
Parámetro r, modelo UNQUAC		2.11	(2)
Parámetro q, modelo UNQUAC		1.97	(2)

⁽¹⁾ Daubert y Danner, 1989

⁽²⁾ DECHEMA (Gmehling y col.), 1977

Parámetros de la presión de vapor:

$$(a) \log P_i^o (kPa) = A - \frac{B}{T(K) + C}$$

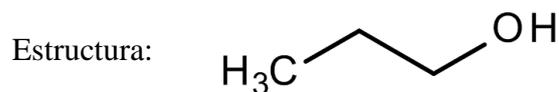
$$(b) \ln P_i^o (Pa) = A + \frac{B}{T(K)} + C \ln T + DT^E$$

Ecuación	A	B	C	D	E	Referencia
(a)	16.8958	3795.17	504.068	-	-	(1)
(b)	74.475	-7164.3	-7.3270	3.1340·10 ⁻⁶	2	(2)

⁽¹⁾ Poling y col., 2001

⁽²⁾ Daubert y Danner, 1989

10.2.2 1-propanol



Número CAS: 71-23-8

Propiedades físico-químicas:

Parámetro	Unidades	Valor	Referencia
Peso molecular, M_w	u.m.a	60.10	(1)
Densidad, ρ , 298.15 K	kg/m ³	799.62	Este trabajo
Temperatura de ebullición normal, T_b	K	369.97	Este trabajo
Temperatura crítica, T_c	K	536.78	(1)
Presión crítica, P_c	kPa	5175	(1)
Factor de compresibilidad crítico, Z_c		0.254	(1)
Momento dipolar	Debye	1.68	(1)
Radio de giro	Å	2.83	(1)
Parámetro r, modelo UNIQUAC		2.78	(2)
Parámetro q, modelo UNIQUAC		2.51	(2)

⁽¹⁾ Daubert y Danner, 1989

⁽²⁾ DECHEMA (Gmehling y col.), 1977

Parámetros de la presión de vapor:

$$(a) \log P_i^o (kPa) = A - \frac{B}{T(K) + C}$$

$$(b) \ln P_i^o (Pa) = A + \frac{B}{T(K)} + C \ln T + DT^E$$

Ecuación	A	B	C	D	E	Referencia
(a)	16.1154	3483.67	478.957	-	-	(1)
(b)	73.649	-8295.9	-8.9096	$1.8197 \cdot 10^{-6}$	2	(2)

⁽¹⁾ Poling y col., 2001

⁽²⁾ Daubert y Danner, 1989

10.2.3 Agua



Número CAS: 7732-18-5

Propiedades físico-químicas:

Parámetro	Unidades	Valor	Referencia
Peso molecular, M_w	u.m.a	18.02	(1)
Densidad, ρ , 298.15 K	kg/m ³	997.00	Este trabajo
Temperatura de ebullición normal, T_b	K	373.15	Este trabajo
Temperatura crítica, T_c	K	647.13	(1)
Presión crítica, P_c	Bar	220.55	(1)
Factor de compresibilidad crítico, Z_c		0.229	(1)
Momento dipolar	Debye	1.80	(1)
Radio de giro	Å	0.615	(1)
Parámetro r , modelo UNIQUAC		0.92	(2)
Parámetro q , modelo UNIQUAC		1.40	(2)

⁽¹⁾ Daubert y Danner, 1989

⁽²⁾ DECHEMA (Gmehling y col.), 1977

Parámetros de la presión de vapor:

$$(a) \log P_i^o (kPa) = A - \frac{B}{T(K) + C}$$

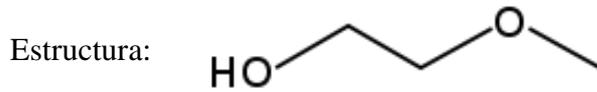
$$(b) \ln P_i^o (Pa) = A + \frac{B}{T(K)} + C \ln T + DT^E$$

Ecuación	A	B	C	D	E	Referencia
(a)	16.3872	3885.70	503.320	-	-	(1)
(b)	73.649	-7258.2	-7.3037	$4.1653 \cdot 10^{-6}$	2	(2)

⁽¹⁾ Poling y col., 2001

⁽²⁾ Daubert y Danner, 1989

10.2.4 2-metoxietanol



Número CAS: 109-86-4

Propiedades físico-químicas:

Parámetro	Unidades	Valor	Referencia
Peso molecular, M_w	u.m.a	76.10	(1)
Densidad, ρ , 298.15 K	kg/m ³	960.12	Este trabajo
Temperatura de ebullición normal, T_b	K	397.58	Este trabajo
Temperatura crítica, T_c	K	564.0	(1)
Presión crítica, P_c	kPa	5010	(1)
Factor de compresibilidad crítico, Z_c		0.255	(1)
Momento dipolar	Debye	2.13	(1)
Radio de giro	Å	2.99	(1)
Parámetro r, modelo UNIQUAC		3.02	(2)
Parámetro q, modelo UNIQUAC		2.75	(2)

⁽¹⁾ Daubert y Danner, 1989⁽²⁾ DECHEMA (Gmehling y col.), 1977

Parámetros de la presión de vapor:

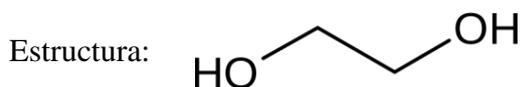
$$(a) \log P_i^o (kPa) = A - \frac{B}{T(K) + C}$$

$$(b) \ln P_i^o (Pa) = A + \frac{B}{T(K)} + C \ln T + DT^E$$

Ecuación	A	B	C	D	E	Referencia
(a)	20.0451	7180.04	68.527			(1)
(b)	202.63	-1247.2	-27.385	$2.64 \cdot 10^{-5}$	2	(2)

⁽¹⁾ Pick y col., 1956⁽²⁾ Daubert y Danner, 1989

10.2.5 Etilenglicol



Número CAS: 107-21-1

Propiedades físico-químicas:

Parámetro	Unidades	Valor	Referencia
Peso molecular, M_w	u.m.a	62.07	(1)
Densidad, ρ , 298.15 K	kg/m ³	1109.90	Este trabajo
Temperatura de ebullición normal, T_b	K	470.27	Este trabajo
Temperatura crítica, T_c	K	645.0	(1)
Presión crítica, P_c	kPa	7530	(1)
Factor de compresibilidad crítico, Z_c		0.268	(1)
Momento dipolar	Debye	2.20	(1)
Radio de giro	Å	2.56	(1)
Parámetro r, modelo UNIQUAC		2.41	(2)
Parámetro q, modelo UNIQUAC		2.25	(2)

(1) Daubert y Danner, 1989

(2) DECHEMA (Gmehling y col.), 1977

Parámetros de la presión de vapor:

$$(a) \log P_i^o (\text{kPa}) = A - \frac{B}{T(K) + C}$$

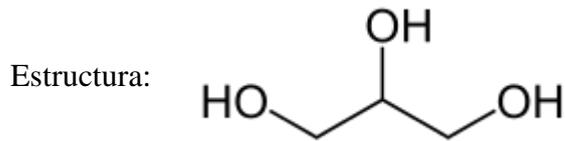
$$(b) \ln P_i^o (\text{Pa}) = A + \frac{B}{T(K)} + C \ln T + DT^E$$

Ecuación	A	B	C	D	E	Referencia
(a)	15.7567	4187.46	451.800			(1)
(b)	84.090	-10411.0	-8.1976	$1.6356 \cdot 10^{-18}$	6	(2)

(1) DECHEMA (Gmehling y col.), 1977

(2) Daubert y Danner, 1989

10.2.6 Glicerol



Número CAS: 56-81-5

Propiedades físico-químicas:

Parámetro	Unidades	Valor	Referencia
Peso molecular, M_w	u.m.a	92.10	(1)
Densidad, ρ , 298.15 K	kg/m ³	1258.52	Este trabajo
Temperatura de ebullición normal, T_b	K	563.05	Este trabajo
Temperatura crítica, T_c	K	725.05	(1)
Presión crítica, P_c	kPa	6670	(1)
Factor de compresibilidad crítico, Z_c		0.256	(1)
Momento dipolar	Debye	3.00	(1)
Radio de giro	Å	3.52	(1)
Parámetro r, modelo UNIQUAC		4.80	(2)
Parámetro q, modelo UNIQUAC		4.90	(2)

⁽¹⁾ Daubert y Danner, 1989⁽²⁾ DECHEMA (Gmehling y col.), 1977

Parámetros de la presión de vapor:

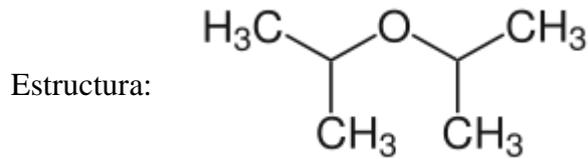
$$(a) \log P_i^o (kPa) = A - \frac{B}{T(K) + C}$$

$$(b) \ln P_i^o (Pa) = A + \frac{B}{T(K)} + C \ln T + DT^E$$

Ecuación	A	B	C	D	E	Referencia
(a)	40.2485	25332.38	92.742			(1)
(b)	112.05	-1437.6	-11.871	$7.9537 \cdot 10^{-17}$	6	(2)

⁽¹⁾ Speight, 2005.⁽²⁾ Daubert y Danner, 1989

10.2.7 Éter isopropílico



Número CAS: 108-20-3

Propiedades físico-químicas:

Parámetro	Unidades	Valor	Referencia
Peso molecular, M_w	u.m.a	102.18	(1)
Densidad, ρ , 298.15 K	kg/m ³	718.32	Este trabajo
Temperatura de ebullición normal, T_b	K	341.49	Este trabajo
Temperatura crítica, T_c	K	500.05	(1)
Presión crítica, P_c	kPa	2880	(1)
Factor de compresibilidad crítico, Z_c		0.267	(1)
Momento dipolar	Debye	1.20	(1)
Radio de giro	Å	3.90	(1)
Parámetro r, modelo UNIQUAC		4.74	(2)
Parámetro q, modelo UNIQUAC		4.09	(2)

⁽¹⁾ Daubert y Danner, 1989

⁽²⁾ DECHEMA (Gmehling y col.), 1977

Parámetros de la presión de vapor:

$$(a) \log P_i^o (kPa) = A - \frac{B}{T(K) + C}$$

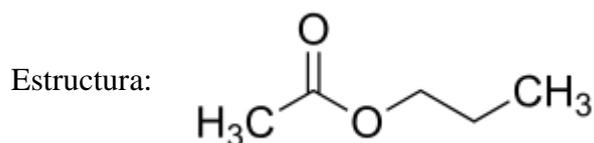
$$(b) \ln P_i^o (Pa) = A + \frac{B}{T(K)} + C \ln T + DT^E$$

Ecuación	A	B	C	D	E	Referencia
(a)	17.2254	4867.88	46.453			(1)
(b)	41.631	-4668.7	-2.8551	6.3693·10 ⁻⁴	1	(2)

⁽¹⁾ Cidlinsky and Polák, 1969

⁽²⁾ Daubert y Danner, 1989

10.2.8 Acetato de propilo



Número CAS: 109-60-4

Propiedades físico-químicas:

Parámetro	Unidades	Valor	Referencia
Peso molecular, M_w	u.m.a	102.10	(1)
Densidad, ρ , 298.15 K	kg/m ³	882.55	Este trabajo
Temperatura de ebullición normal, T_b	K	374.51	Este trabajo
Temperatura crítica, T_c	K	549.5	(1)
Presión crítica, P_c	kPa	3320	(1)
Factor de compresibilidad crítico, Z_c		0.254	(1)
Momento dipolar	Debye	1.80	(1)
Radio de giro	Å	3.97	(1)
Parámetro r, modelo UNIQUAC		4.15	(2)
Parámetro q, modelo UNIQUAC		3.66	(2)

⁽¹⁾ Daubert y Danner, 1989⁽²⁾ DECHEMA (Gmehling y col.), 1977

Parámetros de la presión de vapor:

$$(a) \log P_i^o (kPa) = A - \frac{B}{T(K) + C}$$

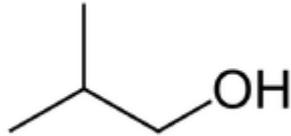
$$(b) \ln P_i^o (Pa) = A + \frac{B}{T(K)} + C \ln T + DT^E$$

Ecuación	A	B	C	D	E	Referencia
(a)	17.4435	5010.41	17.011			(1)
(b)	98.623	-8038.4	-12.4522	$8.8612 \cdot 10^{-6}$	2	(2)

⁽¹⁾ Polák and Mertl, 1965⁽²⁾ Daubert y Danner, 1989

10.2.9 Isobutanol

Estructura:



Número CAS:

78-83-1

Propiedades físico-químicas:

Parámetro	Unidades	Valor	Referencia
Peso molecular, M_w	u.m.a	74.12	(1)
Densidad, ρ , 298.15 K	kg/m ³	797.83	Este trabajo
Temperatura de ebullición normal, T_b	K	381.09	Este trabajo
Temperatura crítica, T_c	K	547.8	(1)
Presión crítica, P_c	Bar	42.00	(1)
Factor de compresibilidad crítico, Z_c		0.257	(1)
Momento dipolar	Debye	1.70	(1)
Radio de giro	Å	3.33	(1)
Parámetro r, modelo UNIQUAC		3.45	(2)
Parámetro q, modelo UNIQUAC		3.05	(2)

⁽¹⁾ Daubert y Danner, 1989⁽²⁾ DECHEMA (Gmehling y col.), 1977

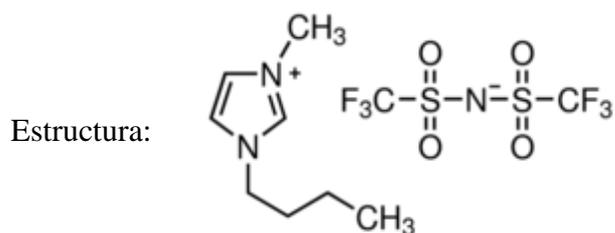
Parámetros de la presión de vapor:

$$(a) \ln P_i^o (kPa) = A - \frac{B}{T(K) + C}$$

$$(b) \ln P_i^o (Pa) = A + \frac{B}{T(K)} + C \ln T + DT^E$$

Ecuación	A	B	C	D	E	Referencia
(a)	14.6047	2740.95	439.82			(1)
(b)	187.79	-12955.0	-24.285	$1.4262 \cdot 10^{-5}$	2	(2)

⁽¹⁾ Poling y col., 2001⁽²⁾ Daubert y Danner, 1989

10.2.10 [BMIM][NTf₂]

Número CAS: 174899-83-3

Propiedades físico-químicas:

Parámetro	Unidades	Valor	Referencia
Peso molecular, M_w	u.m.a	419.36	(1)
Densidad, ρ , 298.15 K	kg/m ³	1434.23	Este trabajo
Temperatura crítica, T_c	K	818.52	(1)
Presión crítica, P_c	kPa	2334	(1)
Grado de disociación		0.61	(2)

⁽¹⁾ Shariati y col., 2015⁽²⁾ Tokuda y col., 2006

Parámetros de la presión de vapor:

$$(a) \ln P_i^o (kPa) = A - \frac{B}{T(K)}$$

Ecuación	A	B	C	D	E	Referencia
(a)	26.78	14.22	-	-	-	(1)

⁽¹⁾ Zaitsau y col., 2001

10.3 Condiciones cromatográficas

Tal y como se explica en el apartado 5.3.1 del presente trabajo, para la determinación de las composiciones de las fases vapor y líquida de los sistemas etanol + agua + 2-metoxietanol y etanol + agua + glicerol se ha utilizado un cromatógrafo Varian CP-3800 con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna modelo Haysep Q con 1.8 m de longitud y 1/8 pulgadas de diámetro. Para el resto de sistemas el cromatógrafo utilizado ha sido un GC Instruments 8000 Top equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna modelo Porapak Q, con 3 m de longitud y 1/8 pulgadas de diámetro. La Tabla 10.1 muestra las condiciones de operación para cada uno de los sistemas estudiados.

Tabla 10.1 (a) Condiciones de operación del cromatógrafo para sistemas binarios con etanol

Sistema	Agua	2-metoxietanol
Flujo de gas portador	1.0 mL/min	1.0 mL/min
Temperatura: Inyector	200 °C	200 °C
Detector	225 °C	225 °C
Horno	90 °C - 5 min	180 °C - 8 min
Volumen de muestra inyectada	0.2 µL	0.2 µL

Tabla 10.1 (b) Condiciones de operación del cromatógrafo para sistemas etanol + agua + disolvente

Disolvente	2-metoxietanol	Etilenglicol	Glicerol
Flujo de gas portador	1.0 mL/min	1.0 mL/min	1.0 mL/min
Temperatura: Inyector	200 °C	200 °C	200 °C
Detector	225 °C	225 °C	225 °C
Horno	160 °C - 10 min	100 °C - 2 min 180 °C - 12 min	180 °C - 8 min 180 °C - 18 min
Volumen de muestra inyectada	0.2 µL	0.2 µL	0.2 µL

Disolvente	Éter isopropílico	Acetato propilo	Isobutanol
Flujo de gas portador	1.0 mL/min	1.0 mL/min	1.0 mL/min
Temperatura: Inyector	200 °C	200 °C	200 °C
Detector	225 °C	225 °C	225 °C
Horno	100 °C - 2 min 140 °C - 3 min	100 °C - 10 min 140 °C - 7 min	100 °C - 2 min 140 °C - 5 min
Volumen de muestra inyectada	0.2 µL	0.2 µL	0.2 µL

Tabla 10.1 (c) Condiciones de operación del cromatógrafo para sistemas binarios con 1-propanol

Sistema	Agua	2-metoxietanol	Etilenglicol
Flujo de gas portador	1.0 mL/min	1.0 mL/min	1.0 mL/min
Temperatura: Inyector	200 °C	200 °C	200 °C
Detector	225 °C	225 °C	225 °C
Horno	100 °C - 5 min	150 °C - 7 min	180 °C - 8 min
Volumen de muestra inyectada	0.2 µL	0.2 µL	0.2 µL

Tabla 10.1 (d) Condiciones de operación del cromatógrafo para sistemas 1-propanol + agua + disolvente

Disolvente	2-metoxietanol	Etilenglicol	Isobutanol
Flujo de gas portador	1.0 mL/min	1.0 mL/min	1.0 mL/min
Temperatura: Inyector	200 °C	200 °C	200 °C
Detector	225 °C	225 °C	225 °C
Horno	160 °C - 10 min	100 °C - 2 min 180 °C - 12 min	120 °C - 2 min 140 °C - 5 min
Volumen de muestra inyectada	0.2 µL	0.2 µL	0.2 µL

Disolvente	Acetato propilo	Éter isopropílico
Flujo de gas portador	1.0 mL/min	1.0 mL/min
Temperatura: Inyector	200 °C	200 °C
Detector	225 °C	225 °C
Horno	120 °C - 10 min 140 °C - 7 min	120 °C - 2 min 140 °C - 3 min
Volumen de muestra inyectada	0.2 µL	0.2 µL

Tabla 10.1 (e) Condiciones de operación del cromatógrafo para sistemas agua + disolvente

Sistema	2-metoxietanol	Etilenglicol
Flujo de gas portador	1.0 mL/min	1.0 mL/min
Temperatura: Inyector	200 °C	200 °C
Detector	225 °C	225 °C
Horno	150 °C - 5 min	180 °C - 8 min
Volumen de muestra inyectada	0.2 µL	0.2 µL

10.4 Descripción del software “CosTe”

En el capítulo 8 se ha realizado la simulación y optimización de varios procesos de destilación extractiva y destilación azeotrópica. En este sentido, se han propuesto varios escenarios para cada uno de los procesos estudiados y se han obtenido los costes totales anuales (CTA) de cada uno de ellos. Aunque en el citado capítulo ya se ha hecho referencia al procedimiento de cálculo de los CTA mediante la ecuación (8.1), no se ha profundizado lo suficiente en el cálculo de las unidades que componen los distintos procesos, más allá de reseñar que se ha desarrollado un software específico, conocido con el nombre de CosTe. En este sentido, el presente apéndice pretende cubrir las lagunas existentes en el capítulo 8.

10.4.1 Ecuaciones utilizadas

La metodología empleada por CosTe sigue las indicaciones que Turton y col. (2009) dieron en una de sus obras más famosas, *Analysys, Synthesis, and Design of Chemical Processes*. En ella, los autores definen el coste de la unidad instalada, C_{BM} , como el producto del coste base de la unidad, C_p^o por una serie de factores relacionados principalmente con la presión de trabajo (F_P) y el tipo de material con el que se construye el equipo en cuestión (F_M):

$$C_{BM} = C_p^o (B_1 + B_2 F_P F_M) \quad (10.1)$$

donde B_1 y B_2 son dos constantes que dependen del tipo de equipo, y cuyo valor se muestra en la Tabla 10.2. La ecuación anterior se aplica para el cálculo del coste de todas las unidades del proceso salvo para los platos de las columnas de destilación, en cuyo caso se utiliza la ecuación anterior ligeramente modificada:

$$C_{BM} = C_p^o N_{real} F_q (B_1 + B_2 F_P F_M) \quad (10.2)$$

donde N_{real} es el número de platos de la columna de destilación y F_q un factor cuantitativo que toma un valor distinto de la unidad solamente cuando la columna tiene menos de 20 platos reales:

$$F_q = 0.4771 + 0.085163 \log_{10} N_{real} - 0.3473 (\log_{10} N_{real})^2 \quad (10.3)$$

El coste base de la unidad al que se hacía referencia anteriormente se define como el coste de la unidad diseñada para trabajar bajo presión atmosférica y construida con el material base, que en la mayoría de los casos resulta ser acero al carbón. Su valor se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\log_{10} C_p^o = K_1 + K_2 \log_{10}(A) + K_3 [\log_{10}(A)]^2 \quad (10.4)$$

donde K_1 , K_2 y K_3 son tres constantes que dependen del equipo y cuyo valor se muestra en la Tabla 10.2, mientras que A es el parámetro de tamaño de la unidad.

Dependiendo del tipo de equipo, A puede tomar el valor del área (como en el caso de los intercambiadores de calor), del volumen o la potencia, tal y como se especifica en la Tabla 10.1. Además, la misma tabla muestra los límites de tamaño para todos los equipos, de forma que no es posible calcular el coste de un equipo con unas dimensiones fuera de lo común. En este sentido, CosTe tiene en cuenta estos límites: si A se encuentra por debajo del límite inferior el programa sobredimensiona el equipo hasta el mínimo valor posible. Por el contrario, si A se encuentra por encima del límite superior el programa aumenta el número de unidades, de forma que las dimensiones del mismo queden reducidas a un valor que se encuentre dentro del intervalo requerido. Por ejemplo, si el área de transferencia de calor de una caldera posee un valor de 120 m², CosTe considerará que existen 2 calderas con un área de 60 m² cada una, pues el valor máximo para este parámetro es 100.

En la mayoría de los casos, trabajar a presiones distintas a la atmosférica requiere de una mayor inversión a la hora de comprar los equipos (paredes de tanques con más espesor, bombas más potentes, etc.). Este aumento en el inmovilizado se ve cuantificado mediante el factor de presión, F_P , introducido ya anteriormente en la ecuación (10.1). El cálculo de este parámetro depende del tipo de equipo y de las dimensiones del mismo. Así, para tanques, columnas de destilación o decantadores con un tamaño de espesor mayor a 6.3 mm se tiene que:

$$F_P = \frac{\frac{(P+1)D}{2[850 - 0.6(P+1)]} + 0.00315}{0.0063} \quad (10.5)$$

donde P es la presión de trabajo en barg y D el diámetro en m. Para espesores menores a 6.3 mm y procesos a presión atmosférica, $F_P = 1$.

Tabla 10.2 Constantes para el cálculo del coste de los equipos

Equipo	A	A _{min}	A _{max}	K ₁	K ₂	K ₂	B ₁	B ₂
Columna	Volumen (m ³)	0.3	520	3.4974	0.4485	0.1074	2.25	1.82
Tanque y decantador	Volumen (m ³)	0.1	628	3.5565	0.3776	0.0905	1.49	1.52
Caldera de vapor	Área (m ²)	10	100	4.4646	-0.5277	0.3955	1.63	1.66
Calefacción con fluido térmico	Flujo de calor (kW)	1000	100000	7.3488	-1.1666	0.2028	0.00	1.00
Cambiador de calor de doble tubo	Área (m ²)	1	10	3.3444	0.2745	-0.0472	1.74	1.55
Cambiador de calor multitubular	Área (m ²)	10	100	2.7652	0.7282	0.0783	1.74	1.55
Bomba centrífuga	Potencia (kW)	1	300	3.3892	0.0536	0.1538	1.89	1.35
Platos (perforado)	Área (m ²)	0.07	12.3	2.9949	0.4465	0.3961	0.00	1.00
Platos (válvula)		0.7	10.5	3.3322	0.4838	0.3434	0.00	1.00
Platos (copa de burbujeo)		0.7	10.5	3.2353	0.4838	0.3434	0.00	1.00
Relleno (cerámico)	Volumen (m ³)	0.03	628	3.0667	0.9744	0.0055	0.00	1.00
Relleno (polímero)		0.03	628	3.2999	0.9744	0.0055	0.00	1.00
Relleno (polímero)		0.03	628	2.4493	0.9744	0.0055	0.00	1.00

Para el resto de equipos el cálculo de FP se realiza mediante la siguiente expresión:

$$\log_{10} FP = C_1 + C_2 \log_{10} P + C_3 (\log_{10} P)^2 \quad (10.6)$$

donde C_1 , C_2 y C_3 son tres constantes características del tipo de equipo, y cuyo valor se muestra en la Tabla 10.2. En el caso de los platos o el relleno de las columnas de destilación, se considera que el factor FP posee un valor igual a la unidad. Por último, señalar que también existe una presión máxima por encima de la cual no es posible llevar a cabo la operación. Los valores límites de la presión también se muestran en la Tabla 10.2.

Tabla 10.3 Constantes para el cálculo de FP mediante la ecuación (10.3)

Equipo	P_{\max} (barg)	C_1	C_2	C_3
Columna de destilación	520	-	-	-
Tanque y decantador	400	-	-	-
Caldera de vapor	140	0.03881	-0.11272	0.08183
Cambiador de calor de doble tubo	300	13.1467	-12.6574	3.0705
Cambiador de calor multitubular	300	13.1467	-12.6574	3.0705
Bomba centrífuga	100	-0.3935	0.3957	-0.00226

El otro factor que aparece en la ecuación (10.1) es el factor de material, F_M , el cual tiene en cuenta el material de construcción del equipo. En esta ocasión no existe una ecuación específica que permita obtener el valor del factor, sino que éste se toma directamente a partir de una serie de valores predeterminados. En este sentido, la Tabla 10.4 muestra los valores de F_M en función del tipo de equipo y su material de construcción. Esta tabla no incluye los valores de F_M para el relleno de las columnas al estar éste incluido de forma implícita en la ecuación del cálculo del coste base.

Finalmente, el valor del coste del equipo se actualiza mediante el CEPCI correspondiente, teniendo siempre en cuenta que los valores calculados corresponden al del año 2006. Además, para obtener el coste final debe considerarse el cambio de dólares a euro:

$$C_{BM\ 2015} = C_{BM\ 2006} \frac{CEPCI_{2015}}{CEPCI_{2006}} \cdot \text{cambio}(\$/\text{€}) \quad (10.7)$$

Tabla 10.4 Valores de F_M para distintos equipos y materiales

Equipo	Tipo	Material ^a					
		AC	AI	Ni	Ti		
Columna, tanque y decantador	Revestimiento	1.0	1.7	3.6	4.7		
	Todo	1.0	3.1	7.1	9.4		
Platos	Copa de Burbujeo	AC	AI	FC	AN		
		Perforado	1.00	1.80	-	5.60	
		Válvula	1.00	1.83	-	5.58	
		-	1.00	1.80	5.60		
Bomba	Centrífuga	HF	AC	AI	Ni		
		1.0	1.6	2.3	4.4		
Calefacción con fluido térmico		AC	AA	AI			
		2.13	2.51	2.81			
Cambiador de calor	Carcasa	AC ^b	Cu ^b	AI ^b	Ni ^b	Ti ^b	
		AC	1.00	1.35	1.81	2.68	4.63
		Cu	-	1.69	-	-	-
		AI	-	-	2.73	-	-
		Ni	-	-	-	3.73	-
	Ti	-	-	-	-	11.38	

^aLeyenda: AA (Aleación de acero), AC (Acero al carbono), AI (Acero inoxidable), AN (Aleación de Níquel), Cu (Cobre), FC (Fluorocarbono), HF (Hierro fundido), Ni (Níquel), Ti (Titanio). ^bMaterial de construcción de los tubos

10.4.2 Descripción y funciones básicas del programa

La Figura 10.1 muestra la interfaz gráfica de CosTe, donde se pueden apreciar los distintos elementos del programa. En este sentido, existen tres zonas claramente diferenciadas. En la primera de ellas, situada en la zona superior izquierda, se introducen las variables principales (tipo de sistema, valor del cambio dólar/euro, CEPCI, precios unitarios, etc.) además de localizarse los botones del programa. A la derecha de esta zona queda la dedicada a los distintos equipos de los que se compone el proceso, dividida en tres pestañas, dónde se introducen las características principales, tales como el número de etapas o el flujo de calor en caldera y condensador. Por último, la parte inferior se reserva para una hoja de cálculo donde van registrándose los resultados de cada escenario.

CostE - Cálculo de los CTA (Sistema Etanol + Agua + Glicerol)

Archivo Editar Herramientas Ayuda

Mezcla a separar: Etanol + Agua
Disolvente: Glicerol

Cambio 8/6: 0.9125 CEPCI (2015): 550.4
Precio unitario de los servicios: 0.14

Disolvente:
Caudal (kg/h): 721.2 Precio (€/m): 1.87
densidad (kg/m³): 752.19 Pérdidas (kg/h): 10

Agua condensaciones (€/m³):
Agua fría: 0.04 Caldera 1: 17
Agua refrigeración: 0.50 Caldera 2: 17

Columna extractiva | Columna recuperación disolvente | Otros

Columna de platos: Eficacia global: 1.50
Número de etapas: 26 Diámetro columna (m): 1.68 Altura (m): 21
Número de platos: 38 Distancia entre platos (m): 0.51 HEPT (m):
Material - Columna: Perforado Válvula Copa con burbujeo
 Acero inoxidable Acero FC Acero inoxidable Níquel
 Titanio Cerámico 304 SS Plástico

Caudales - Columna Extractiva
Alimento (kg/h): 10252 Destilado (kg/h): 3650 Residuo (kg/h): 12540
densidad (kg/m³): 674.5 densidad (kg/m³): 844 densidad (kg/m³): 674.5
Alimento 2 (kg/h): 12365 Total Des (kg/h): 9125

Condensador
Tipo de condensador: Multitubular
Material - Carcasa: Acero Cobre Acero inoxidable Níquel Titanio
Material - Tubo(s): Acero Cobre Acero inoxidable Níquel Titanio
 El producto también se enfría Temperatura (°C):

Agua del condensador: Erifamiento (30-45 °C)
Temperatura (°C): 90.92
Q (kJ·10⁹/h): 14.0
U (kcal/h·°C/m²): 550
Δ T_m (°C): 53
Área (m²): 97

Caldera
Tipo de caldera: Caldera de vapor
Temp (°C): 59.39 Q (kJ·10⁹/h): 14.7 Área (m²): 57
U (kcal/h·°C/m²): 400 Δ T_m (°C): 155
Material - Carcasa: Acero Cobre Acero inoxidable Níquel Titanio
Material - Tubo(s): Acero Cobre Acero inoxidable Níquel Titanio

Vapor:
Presión (barg): 41.71 Fluido léxico: Acero Acero inoxidable Níquel Titanio
Temp (°C): 254 Temp. entrada (°C): 330
nw (kg/kg): 1706 Temp. salida (°C): 305

Tanque Reflejo
Material: Acero Acero inoxidable Níquel Titanio
 Sólo revestimiento

Tanque Reflejo
Volumen (m³): 0
Tiempo retención (h): 600
Ocupación (%): 33
Altura (m): 0
Diámetro (m): 0

Bomba Reflejo
Tipo de bomba: Centrífuga Incluir bomba de repuesto
Eficacia bomba: 0.80 Potencia (W):
Material: Hierro fundido Acero Cobre Níquel
 Acero inoxidable Titanio

#	CTA	Columna Extractiva	Condensador CE	Tanque Reflejo CE	Bomba Reflejo CE	Columna Recuperación	Caldera CR	Condensador CR	Tanque Reflejo CR	Bomba Reflejo CR	Bomba Recirculación	Total Inmovilizado	Costes Agua	Costes Dióxido	Costes Electricidad	Costes Acero Inmovilizado
1	318282	52935	166091	23610	30154	113890	418487	52659	12867	30154	31731	1636600	96766	149600	4326	413031
2	3092318	56903	166091	23610	30154	113890	418487	52659	12867	30154	31394	1651590	96766	149600	4158	418348
3	3018223	607553	166091	23610	30154	113890	418487	52659	12867	30154	31116	1674352	96766	149600	4016	424113

* Exportar a Excel

Figura 10.1 Interfaz gráfica de CosTe

El primer paso es especificar la mezcla a separar. Una vez realizada esta selección ya es posible elegir uno de los disolventes. En función de esta elección, CosTe introduce ya algunos datos, como el precio y la densidad de disolvente, aunque éstos pueden modificarse. Además, el programa también establece los elementos de cada proceso. Así, si se elige la mezcla etanol + agua y éter isopropílico como disolvente, aparece el cuadro correspondiente al decantador en la pestaña “Otros”, además del de las dos columnas. En cambio, si la mezcla a separar es 1-propanol + agua y el disolvente es acetato de propilo, la pestaña de la segunda columna de destilación aparece como inaccesible, pues este proceso solo consta de una sola columna.

Además del tipo de sistema, también es posible introducir el valor de varios parámetros como el CEPCI, el cambio dólar/euro y otros relacionados con el dimensionado de los equipos. No obstante, todos estos parámetros poseen valores predeterminados, por lo que no es necesario especificar cada uno de ellos. Por el contrario, sí es imprescindible introducir el valor de una serie de variables únicas para cada escenario, como el número de etapas ideales, la razón de reflujo, las temperaturas y presiones de trabajo o los caudales de las columnas. De no ser así, cuando se pulse el botón “Calcular” CosTe mostrará un cuadro de diálogo informando al usuario de la ausencia de algún dato, como se muestra en la Figura 10.2.

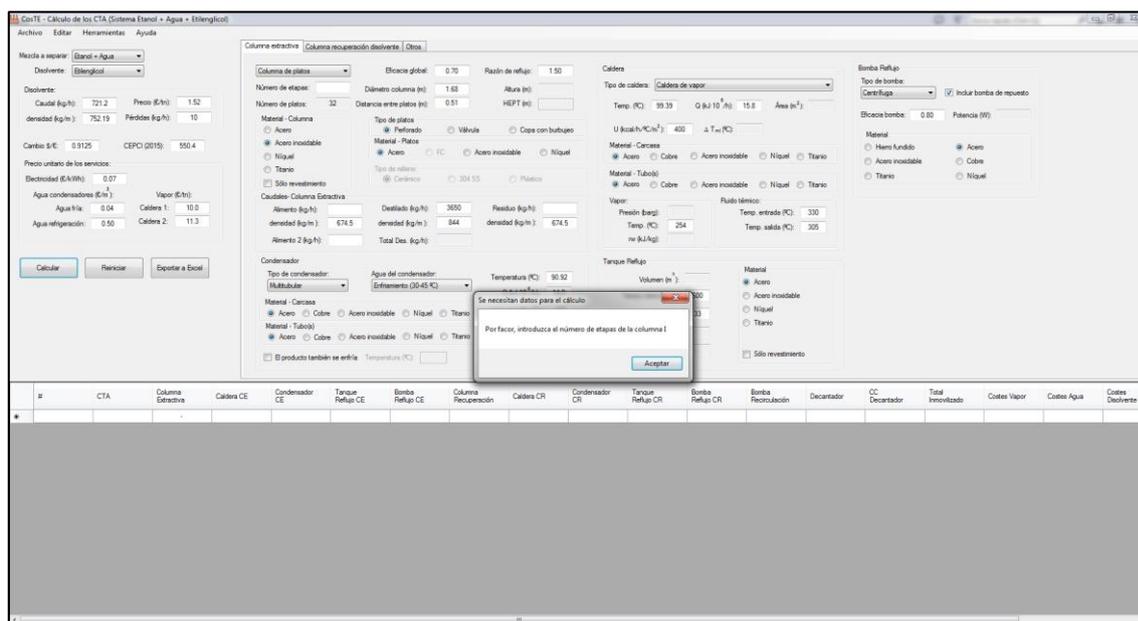


Figura 10.2 Cuadro de diálogo advirtiendo de la falta de datos en CosTe

Entre las múltiples opciones de diseño que presenta CosTe se encuentra el tipo de columna que se desea (de platos o de relleno), el de caldera o el del condensador, así como el material de construcción de cada uno de los equipos. En algunos equipos también es posible especificar si existen unidades de repuesto (caso de las bombas), el tipo de revestimiento (tanques, columnas y decantador) o el agua que va a utilizarse para la refrigeración (condensadores).

Una vez CosTe disponga de todos los datos necesarios ya es posible calcular los CTA mediante el botón “Calcular”. En este sentido, se añadirá una fila a la hoja de cálculo que aparece en la parte inferior de la interfaz donde se mostrará el valor de los CTA, así como el del coste de cada uno de los equipos del proceso y los costes derivados del uso de vapor de calefacción, agua, disolvente y electricidad. El programa guarda todos estos valores, por lo que cuando se calculan los CTA de otro escenario se añade siempre una nueva fila, permitiendo obtener los resultados en una sola hoja de cálculo mediante el botón “Exportar a Excel”. Por último, indicar que es posible eliminar todos los cálculos mediante el botón “Reiniciar”.

En resumen, CosTe ha resultado ser una herramienta eficaz y de uso sencillo para calcular rápidamente los costes de los procesos planteados. Además, la forma en la que se muestra el programa permite, mediante simples modificaciones, extender su aplicación a sistemas que quedan fuera del ámbito del presente trabajo de tesis doctoral, por lo que su desarrollo ha quedado justificado.

10.5 Evaluación económica

En el capítulo 8 del presente trabajo se ha llevado a cabo una evaluación económica de los distintos procesos planteados para llevar a cabo la separación de mezclas formadas por etanol + agua y 1-propanol + agua. En este apartado se desglosa, de forma detallada, los costes variables y los costes del inmovilizado de cada uno de estos procesos. La forma de presentar los datos es la siguiente: en primer lugar se muestra el dimensionado de las unidades del proceso. Para el cálculo del mismo se han utilizado las ecuaciones del balance de energía y de materia, asumiendo mediante reglas heurísticas el valor de los coeficientes de transferencia de calor por convección. Del mismo modo, se han obtenido los consumos de utilidades como el agua de refrigeración o electricidad. Estos consumos se muestran en otra tabla. Por último, y en base al dimensionado realizado, se ha calculado los costes del inmovilizado, los cuales se exponen en una tabla aparte junto a los CTA.

10.5.1 Destilación extractiva de etanol + agua con etilenglicol

Tabla 10.5 Dimensionado de las unidades del proceso de destilación extractiva con etilenglicol para separar mezclas etanol + agua

		Columna extractiva	Columna recup.
Columna		32 platos	8 platos
	material	acero inoxidable	acero inoxidable
	diámetro	1.07 m	0.60 m
	altura	18.32 m	6.08 m
Caldera	material	acero al carbono	acero al carbono
	temp. vapor	180 °C	240 °C
	área	77.5 m ²	40.1 m ²
Condensador	tipo	multitubular	multitubular
	material	acero al carbono	acero al carbono
	área	49.8 m ²	15.4 m ²
Tanque de reflujo	material	acero al carbono	acero al carbono
	diámetro	0.95 m	0.47 m
	altura	2.80 m	1.41 m
Bomba de reflujo	material	acero al carbono	acero al carbono
	potencia	1.00 kW	1.00 kW
Bomba recirculación	material	acero al carbono	
	potencia	1.00 kW	

Tabla 10.6 Estimación del consumo y coste de utilidades del proceso de destilación extractiva con etilenglicol para separar mezclas etanol + agua

		Columna extractiva	Columna recup.	Resto unidades	Total
Vapor de agua	Gasto (kg/h)	2440	1536	-	3976
	Coste (€/año)	273280	196608	-	469898
Agua	Gasto (kg/h)	86410	35480	-	121890
	Coste (€/año)	27651	11353	-	39005
Electricidad	Gasto (kW/h)	0.486	0.026	0.107	0.6188
	Coste (€/año)	544	29	120	693
Disolvente	Gasto (kg/h)	-	-	-	5
	Coste (€/año)	-	-	-	60800

Tabla 10.7 Coste del inmovilizado correspondiente al proceso de destilación extractiva con etilenglicol para separar mezclas etanol + agua

Columna extractiva		Columna de recuperación de disolvente	
Columna + platos	282805	Columna + platos	51697
Caldera	380909	Caldera	229932
Condensador	84344	Condensador	24633
Bomba de reflujo	30154	Bomba de reflujo	30154
Tanque de reflujo	21424	Tanque de reflujo	10260
		Bomba de recirculación	30154
Coste del inmovilizado: 1176466 €			

10.5.2 Destilación extractiva de etanol + agua con glicerol

Tabla 10.8 Dimensionado de las unidades del proceso de destilación extractiva con glicerol para separar mezclas etanol + agua

		Columna extractiva	Columna recup.
Columna		39 platos	6 etapas
	material	acero inoxidable	acero inoxidable
	diámetro	1.07 m	0.61 m
	altura	21.89 m	6.08 m
Caldera	material	acero al carbono	-
	temp. vapor	210 °C	-
	área	89.5 m ²	-
Sistema vaporiz.	material	-	acero al carbono
	temp. fluido	-	330 °C
Condensador	tipo	multitubular	doble tubo
	material	acero al carbono	acero al carbono
	área	72.5 m ²	5.5 m ²
Tanque de reflujo	material	acero al carbono	acero al carbono
	diámetro	1.05 m	0.33 m
	altura	3.16 m	1.00 m
Bomba de reflujo	material	acero al carbono	acero al carbono
	potencia	1.00 kW	1.00 kW
Bomba recirculación	material	acero al carbono	
	potencia	1.00 kW	

Tabla 10.9 Estimación del consumo y coste de utilidades del proceso de destilación extractiva con glicerol para separar mezclas etanol + agua

		Columna extractiva	Columna recup.	Resto unidades	Total
Vapor de agua	Gasto (kg/h)	3092			3092
	Coste (€/año)	300873			300873
Fluido térmico	Caudal (kg/h)		43851		43851
	Coste (€/año)		420970		420970
Agua	Gasto (kg/h)	124813	12866		155679
	Coste (€/año)	39940	4117		44057
Electricidad	Gasto (kW/h)	0.784	0.009	0.197	0.990
	Coste (€/año)	878	10	221	1109
Disolvente	Gasto (kg/h)	-	-	-	5
	Coste (€/año)	-	-	-	74800

Tabla 10.10 Coste del inmovilizado correspondiente al proceso de destilación extractiva con glicerol para separar mezclas etanol + agua

Columna extractiva		Columna de recuperación de disolvente	
Columna + platos	328941	Columna + platos	47085
Caldera	472147	Vaporizador	2072005
Condensador	122125	Condensador	16261
Bomba de reflujo	30154	Bomba de reflujo	30154
Tanque de reflujo	25263	Tanque de reflujo	8166
		Bomba de recirculación	30154
Coste del inmovilizado: 3182455 €			

10.5.3 Destilación azeotrópica de etanol + agua con éter isopropílico

Tabla 10.11 Dimensionado de las unidades del proceso de destilación azeotrópica con éter isopropílico para separar mezclas etanol + agua

		Columna extractiva	Columna purific.
Columna		35 platos	relleno (6 etapas)
	material	acero inoxidable	acero inoxidable
	diámetro	2.11 m	0.30 m
	altura	19.85 m	6.08 m
Caldera	material	acero al carbono	acero al carbono
	nº unidades	4	1
	temp. vapor	120 °C	140 °C
	área	84.0 m ²	10.0 m ²
Condensador	tipo	multitubular	doble tubo
	nº unidades	4	1
	material	acero al carbono	acero al carbono
	área	90.1 m ²	3.7 m ²
Tanque de reflujo	material	acero al carbono	acero al carbono
	diámetro	1.96 m	0.35 m
	altura	5.87 m	1.05 m
Bomba de reflujo	material	acero al carbono	acero al carbono
	potencia	4.00 kW	1.00 kW
Decantador	material	acero al carbono	
	diámetro	1.96 m	
	altura	5.87 m	
Bomba recirculación	material	acero al carbono	
	potencia	1.00 kW	

Tabla 10.12 Estimación del consumo y coste de utilidades del proceso de destilación azeotrópica con éter isopropílico para separar mezclas etanol + agua

		Columna extractiva	Columna recup.	Resto unidades	Total
Vapor de agua	Gasto (kg/h)	10535	172	-	10707
	Coste (€/año)	927080	16455	-	943535
Agua	Gasto (kg/h)	371306	5025	-	376331
	Coste (€/año)	118818	1608		120426
Electricidad	Gasto (kW/h)	3.938	0.010	0.005	3.953
	Coste (€/año)	4411	11	6	4427
Disolvente	Gasto (kg/h)	-	-	-	11
	Coste (€/año)	-	-	-	115280

Tabla 10.13 Coste del inmovilizado correspondiente al proceso de destilación azeotrópica con éter isopropílico para separar mezclas etanol + agua

Columna extractiva		Columna purificación de agua	
Columna + platos	824529	Columna + relleno	28258
Caldera	1851234	Vaporizador	100492
Condensador	611146	Condensador	13107
Tanque de reflujo	64733	Tanque de reflujo	9413
Bomba de reflujo	36276	Bomba de reflujo	30154
Decantador:	66782	Bomba de recirculación	30154
Coste del inmovilizado: 3666278 €			

10.5.4 Destilación extractiva de 1-propanol + agua con etilenglicol

Tabla 10.14 Dimensionado de las unidades del proceso de destilación extractiva con etilenglicol para separar mezclas formadas por 1-propanol y agua

		Columna extractiva	Columna recup.
Columna		58 platos	12 platos
	material	acero inoxidable	acero inoxidable
	diámetro	1.22 m	0.91 m
	altura	31.58 m	8.12 m
Caldera	material	acero al carbono	acero al carbono
	temp. vapor	190 °C	240 °C
	área	78.9 m ²	90.5 m ²
Condensador	tipo	multitubular	multitubular
	material	acero al carbono	acero al carbono
	área	46.5 m ²	25.4 m ²
Tanque de reflujo	material	acero al carbono	acero al carbono
	diámetro	1.07 m	0.56 m
	altura	3.22 m	1.68 m
Bomba de reflujo	material	acero al carbono	acero al carbono
	potencia	1.00 kW	1.00 kW
Bomba recirculación	material	acero al carbono	
	potencia	1.00 kW	

Tabla 10.15 Estimación del consumo y coste de utilidades del proceso de destilación extractiva con etilenglicol para separar mezclas 1-propanol + agua

		Columna extractiva	Columna recup.	Resto unidades	Total
Vapor de agua	Gasto (kg/h)	2771	3435		6206
	Coste (€/año)	310352	439680		750032
Agua	Gasto (kg/h)	117984	65893		183877
	Coste (€/año)	37755	21086		58841
Electricidad	Gasto (kW/h)	1.459	0.066	0.467	1.992
	Coste (€/año)	1634	74	523	2231
Disolvente	Gasto (kg/h)				5
	Coste (€/año)				60800

Tabla 10.16 Coste del inmovilizado correspondiente al proceso de destilación extractiva con etilenglicol para separar mezclas 1-propanol + agua

Columna extractiva		Columna purificación de agua	
Columna + platos	536636	Columna + platos	93984
Caldera	394233	Vaporizador	466329
Condensador	78714	Condensador	43727
Bomba de reflujo	30398	Bomba de reflujo	30154
Tanque de reflujo	25783	Tanque de reflujo	12865
Bomba de recirculación	30154		
Coste del inmovilizado: 1742977 €			

10.5.5 Destilación azeotrópica de 1-propanol + agua con éter isopropílico

Tabla 10.17 Dimensionado de las unidades del proceso de destilación azeotrópica con éter isopropílico para separar mezclas 1-propanol + agua

		Columna azeotrópica
Columna		31 platos
	material	acero inoxidable
	diámetro	1.98 m
	altura	17.81 m
Caldera	material	acero al carbono
	temp. vapor	140 °C
	área	90.8 m ²
Condensador	tipo	multitubular
	material	acero al carbono
	área	77.1 m ²
Tanque de reflujo	material	acero al carbono
	diámetro	1.26 m
	altura	3.78 m
Bomba de reflujo	material	acero al carbono
	potencia	1.14 kW
Bomba recirculación	material	acero al carbono
	potencia	1.00 kW
Decantador	material	acero al carbono
	diámetro	0.94 m
	altura	2.82 m
CC Decantador	tipo	doble tubo
	material	acero al carbono
	área	7.7 m ²

Tabla 10.18 Estimación del consumo y coste de utilidades del proceso de destilación azeotrópica con éter isopropílico para separar mezclas 1-propanol + agua

		Columna extractiva	Resto unidades	Total
Vapor de agua	Gasto (kg/h)	2883	-	2883
	Coste (€/año)	276768	-	276768
Agua	Gasto (kg/h)	88582	4505	93087
	Coste (€/año)	28346	14417	42763
Electricidad	Gasto (kW/h)	1.137	0.023	1.160
	Coste (€/año)	1275	26	1301
Disolvente	Gasto (kg/h)			6
	Coste (€/año)			62280

Tabla 10.19 Coste del inmovilizado correspondiente al proceso de destilación azeotrópica con éter isopropílico para separar mezclas 1-propanol + agua

Columna azeotrópica		Otros	
Columna + platos	670995	Bomba de recirculación	30154
Caldera	449306	Decantador	21550
Condensador	131247	CC Decantador	14200
Bomba de reflujo	30154		
Tanque de reflujo	32042		
Coste del inmovilizado: 1379648 €			

10.5.6 Destilación azeotrópica de 1-propanol + agua con acetato de propilo

Tabla 10.20 Dimensionado de las unidades del proceso de destilación azeotrópica con acetato de propilo para separar mezclas 1-propanol + agua

		Columna azeotrópica
Columna		32 platos
	material	acero inoxidable
	diámetro	1.68 m
	altura	18.32 m
Caldera	n° unidades	3
	material	acero al carbono
	temp. vapor	140 °C
	área	80.0 m ²
Condensador	n° unidades	2
	tipo	multitubular
	material	acero al carbono
	área	51.0 m ²
Tanque de reflujo	material	acero al carbono
	diámetro	1.25 m
	altura	3.74 m
Bomba de reflujo	material	acero al carbono
	potencia	1.33 kW
Bomba recirculación	material	acero al carbono
	potencia	1.00 kW
Decantador	material	acero al carbono
	diámetro	1.00 m
	altura	3.02 m
CC Decantador	tipo	multitubular
	material	acero al carbono
	área	21.5 m ²

Tabla 10.21 Estimación del consumo y coste de utilidades del proceso de destilación azeotrópica con acetato de propilo para separar mezclas 1-propanol + agua

		Columna extractiva	Resto unidades	Total
Vapor de agua	Gasto (kg/h)	7469		7469
	Coste (€/año)	717008		717008
Agua	Gasto (kg/h)	228774	50922	279696
	Coste (€/año)	73208	162951	236158
Electricidad	Gasto (kW/h)	1.330	0.034	1.364
	Coste (€/año)	1490	38	1528
Disolvente	Gasto (kg/h)			8
	Coste (€/año)			103040

Tabla 10.22 Coste del inmovilizado correspondiente al proceso de destilación azeotrópica con acetato de propilo para separar mezclas 1-propanol + agua

Columna azeotrópica		Otros	
Columna + platos	568503	Bomba de recirculación	30154
Caldera	1164489	Decantador	23492
Condensador	338720	CC Decantador	57497
Bomba de reflujo	30154		
Tanque de reflujo	25996		
Coste del inmovilizado: 2239005 €			

11. Bibliografía

ABBOTT, M. M. Measurement of Vapor Liquid Equilibrium. Phase Equilibria and Fluid Properties in Chemical Industry. *American Chemical Society Symposium Series*, 1978, vol. 60, pp. 87-98.

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE Journal*, 1975, vol. 21(1), pp. 116-128.

ABUSLEME, J. A.; VERA, J. H. A Group Contribution Method for Second Virial Coefficients. *AIChE Journal*, 1989, vol. 35(3), pp. 481-489.

ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford: Oxford University Press, 2000.

BABA-AHMED, A.; GUILBOT, P.; RICHON, D. New Equipment Using a Static Analytic Method for the Study of Vapour-Liquid Equilibria at Temperatures Down to 77 K. *Fluid Phase Equilibria*, 1999, vol. 166(2), pp. 225-236.

BENEDICT, M.; RUBIN, D. R. Extractive and Azeotropic Distillation I. Theoretical Aspects. *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers*, 1945, vol 41, pp.353-335

BENMEKKI, E. H.; MANSOORI, G. A. Phase Equilibrium Calculations of Highly Polar Systems. *Fluid Phase Equilibria*, 1987, vol. 32(2), pp. 139-149.

BONDI, A. Van der Waals Volumes and Radii. *The Journal of Physical Chemistry*, 1964, vol. 68(3), pp. 441-451.

CHANDAK, B. S.; NAGESHWAR, G. D.; MENE, P. S. Vapor-Liquid-Equilibria, Excess Enthalpy and Volume and Viscosity of Normal Propanol-Methylcellosolve. *Indian Journal of Technology*, 1977, vol. 15, pp. 146-149.

CHEN, C. C.; BRITT, H. I.; BOSTON, J. F.; EVANS, L. B. Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems. Part I: Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems. *AIChE Journal*, 1982, vol. 28(4), pp. 588-596.

CHEN, C. C.; EVANS, L. B. A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems. *AIChE Journal*, 1986, vol. 32(3), pp. 444-454.

CIDLINSKÝ, J.; POLÁK, J., Saturated Vapour Pressures of Some Ethers. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1969, vol. 34 (4), pp. 317-1321.

DAUBERT, T. E.; DANNER, R. P. Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation. Taylor & Francis: Bristol, PA., 1989.

DE LA TORRE, J.; CHÁFER, A.; MONTÓN, J.B.; LLADOSA, E.; LORAS, S. *Aparato Aplicable al Análisis Cuantitativo de Muestras*, Patente nº ES-1128706, Enero, 2015.

DEMIREL, Y. Estimation of the Entropy of Vaporization at the Normal Boiling Point for Azeotropic Mixtures Containing Water, Alcohol or Acetic Acid. *Thermochimica Acta*, 1999, vol. 339, pp. 79–85

DOHERTY, M. F.; CALDAROLA, G. A. Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations. 3. The Sequencing of Columns for Azeotropic and Extractive Distillations. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1985, vol. 24(4), pp. 474-485.

DOHERTY, M. F.; KNAPP, J. P. A. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. New Jersey: John Wiley & Sons, 1993.

EARLE, M. J.; SEDDON, K. R. Ionic Liquids. Green Solvents for the Future. *Pure and Applied Chemistry*, 2000, vol. 72(7), pp. 1391-1398.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Non-ideal Liquid Mixtures. *AIChE Journal*, 1975, vol. 21(6), pp. 1086-1099.

FREITAG, J.; KOSUGE, H.; SCHMELZER, J. P.; KATO, S. VLE Measurements Using a Static Cell Vapor Phase Manual Sampling Method Accompanied with an Empirical Data Consistency Test. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2015, vol. 80, pp. 92-101.

FRY, S. E.; PIENTA, N. J. Effects of Molten Salts on Reactions. Nucleophilic Aromatic Substitution by Halide Ions in Molten Dodecyltributylphosphonium Salts. *Journal of the American Chemical Society*, 1985, vol. 107(22), pp. 6399-6400.

- GABALDÓN, C.; MARZAL, P.; MONTÓN, J. B.; RODRIGO, M. A. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of the Water+ 1-Propanol System at 30, 60, and 100 Kpa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1996, vol. 41(5), pp. 1176-1180.
- GERBAUD, V.; XAVIER, J.; IVONNE, R. D.; OLIVIER, B.; OLIVIER, R.; ALAIN, V.; PIERRE, C. Practical Residue Curve Map Analysis Applied to Solvent Recovery in Non-Ideal Binary Mixtures by Batch Distillation Processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2006, vol. 45(8), pp. 672-683.
- GMEHLING, J.; ONKEN, U. *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*. Frankfurt: DECHEMA, 1977.
- GOMIS, V.; RUIZ, F.; ASENSI, J. C. The Application of Ultrasound in the Determination of Isobaric Vapour-Liquid-Liquid Equilibrium Data. *Fluid Phase Equilibria*, 2000, vol. 172(2), pp. 245-259.
- GOMIS, V.; FONT, A.; PEDRAZA, R.; SAQUETE, M. D. Isobaric Vapor-Liquid and Vapor-Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Water + Ethanol + Cyclohexane. *Fluid Phase Equilibria*, 2005, vol. 235(1), pp. 7-10.
- GORAK, A.; SORENSEN, A. *Distillation: Fundamentals and Principles*. Amsterdam: Elsevier, 2014.
- GUGGENHEIM, E.A. *Mixtures*. Oxford: Clarendon Press, 1952.
- HALA, E.; PICK, J.; FRIED, V.; VILLIM, O. *Vapor Liquid Equilibrium*. Oxford: Pergamon, 1958
- HANSEN, J.; RUEDY, R.; SATO, M.; LO, K. Global Surface Temperature Change. *Reviews of Geophysics*, 2010, vol. 48, pp 241-243.
- HAYDEN, J. G.; O'CONNELL, J. P. A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1975, vol. 14(3), pp. 209-216.
- HOFFMAN, E.J. *Azeotropic and Extractive Distillation*. New York: Interscience, 1964.
- HORSLEY, L.H. *Azeotropic Data III*; GOULD, R.F. *Advances in Chemistry 116*. Washington DC: American Chemical Society, 1973

HURLEY, F. H.; WIER, T. P. Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts. *Journal of the Electrochemical Society*, 1951, vol. 98(5), pp. 203-206.

IWAKABE, K.; KOSUGE, H. Isobaric Vapor–Liquid–Liquid Equilibria with a Newly Developed Still. *Fluid Phase Equilibria*, 2001, vol. 192(1), pp. 171-186.

JONES, C. A.; SCHOENBORN, E. M.; COLBURN, A. P. Equilibrium Still for Miscible Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1943, vol. 35(6), pp. 666-672.

KAMIHAMA, N.; MATSUDA, H.; KURIHARA, K.; TOCHIGI, K.; OBA, S. Isobaric Vapor–Liquid Equilibria for Ethanol+ Water+ Ethylene Glycol and its Constituent Three Binary Systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012, vol. 57(2), pp. 339-344.

KU, H.-C.; TU, C.-H. Vapor-Liquid Equilibria for Binary and Ternary Mixtures of Diisopropyl Ether, Ethanol and 2,2,4-Trimethylpentane at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilibria*, 2006, vol. 248, pp. 197.

KURIHARA, K.; NAKAMICHI, M.; KOJIMA, K. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Methanol + Ethanol + Water and the Three Constituent Binary Systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1993, vol. 38(3), pp. 446-449.

KEELING, C. D.; BACASTOW, R. B.; BAINBRIDGE, A. E.; EKDAHL, C. A.; GUENTHER, P. R.; WATERMAN, L. S.; CHIN, J. F. Atmospheric Carbon Dioxide Variations at Mauna Loa Observatory. *Hawaii. Tellus*, 1976, vol. 28(6), pp. 538-551.

KULAJANPENG, K.; SURIYAPRAPHADILOK, U.; GANI, R. Systematic Screening Methodology and Energy Efficient Design of Ionic Liquid-Based Separation Processes. *Journal of Cleaner Production*, 2016, vol. 111, pp. 93-107.

LAROCHE, L.; ANDERSEN, H. W.; MORARI, M.; BEKIARIS, N. Homogeneous Azeotropic Distillation: Comparing Entrainers. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1991, vol. 69(6), pp. 302-319.

LAROCHE, L.; BEKIARIS, N.; ANDERSEN, H. W.; MORARI, M. Homogeneous Azeotropic Distillation: Separability and Flowsheet Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1992, vol. 31(9), pp. 2190-2209.

LAROCHE, L.; BEKIARIS, N.; ANDERSEN, H. W.; MORARI, M. The Curious Behavior of Homogeneous Azeotropic Distillation - Implications for Entrainer Selection. *AIChE journal*, 1992, vol. 38(9), pp. 1309-1328.

LAWRENCE POWELL, J. The Consensus on Anthropogenic Global Warming. *Skeptical Inquirer Volume*, 2015, vol 39.6.

LI, J.; CHEN, C.; WANG, J. Vapor–Liquid Equilibrium Data and their Correlation for Binary Systems Consisting of Ethanol, 2-Propanol, 1,2-Ethandiol and Methyl Benzoate. *Fluid phase equilibria*, 2000, vol. 169(1), pp. 75-84.

LIU, C.-T.; LINDSAY, W.T., Jr. Vapor Pressure of D₂O from 106 to 300 °C. *Journal of Chemical Engineering Data*, 1970, vol. 15, 4, pp. 510-513

LLADOSA LÓPEZ, E. Determinación Experimental del Equilibrio Líquido-Vapor Isobárico de Sistemas Azeotrópicos. Aplicación a Mezclas de Interés Industrial. Tesis Doctoral. Universitat de València, 2009.

LUYBEN, W.L. Control of the Heterogeneous Azeotropic n-Butanol/Water Distillation System. *Energy & Fuels*, 2008, vol. 22, pp. 4249–4258

MALANOWSKI, S. Experimental Methods for Vapour-Liquid Equilibria. Part I. Circulation Methods. *Fluid Phase Equilibria*, 1982, vol. 8(2), pp. 197-219.

MARGULES, M. Über die Zusammensetzung der Gesättigten Dämpfe von Mischungen. *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien, Sitzungsberichte, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Abteilung*, 1895, vol. 104, pp. 1243-1278.

MARINA, J. M.; TASSIOS, D. P. Effective Local Compositions in Phase Equilibrium Correlations. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1973, vol. 12(1), pp. 67-71.

MARSCH, K.N. *Chemical Thermodynamics*. London: The chemical Society, 1978.

MCDERMOTT, C.; ELLIS, S. R. M. A Multicomponent Consistency Test. *Chemical Engineering Science*, 1965, vol. 20(4), pp. 293-296.

MICHELSSEN, M. L. The Isothermal Flash Problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilibria*, 1982, vol. 9(1), pp. 1-19.

MINTEER, S. D. Biochemical Production of Other Bioalcohols: Biomethanol, Biopropanol, Bioglycerol, and Bioethylene Glycol. En *Handbook of Biofuels Production: Processes and Technologies*, pp. 258-265. Amsterdam: Elsevier Inc., 2010.

NI, M.; LEUNG, D. Y.; LEUNG, M. K. A Review on Reforming Bio-Ethanol for Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, vol. 32(15), pp. 3238-3247.

O'CONNELL, J. P.; PRAUSNITZ, J. M. Empirical Correlation of Second Virial Coefficients for Vapor-Liquid Equilibrium Calculations. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1967, vol. 6(2), pp. 245-250.

OFFEMAN, R. D.; STEPHENSON, S. K.; ROBERTSON, G. H.; ORTS, W. J. Solvent Extraction of Ethanol From Aqueous Solutions. I. Screening Methodology for Solvents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, vol. 44(17), pp. 6789-6796.

OLSON, J. D. Measurement of Vapor-Liquid Equilibria by Ebulliometry. *Fluid Phase Equilibria*, 1989, vol. 52, pp. 209-218.

ORCHILLES, A. V.; MIGUEL, P. J.; VERCHER, E.; MARTÍNEZ-ANDREU, A. Ionic Liquids as Entrainers in Extractive Distillation: Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Acetone+ Methanol+ 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2007, vol. 52(1), pp. 141-147.

ORTEGA, J.; GONZÁLEZ, C.; PEÑA, J.; GALVÁN, S. Thermodynamic Study on Binary Mixtures of Propyl Ethanoate and Alkan-1-ol (C2- C4). Isobaric Vapor-Liquid Equilibria and Excess Properties. *Fluid Phase Equilibria*, 2000, vol. 170, pp. 87-111.

PERRY, J.H. *Chemical Engineers' Handbook*. New York: McGraw-Hill, 1999.

PETERS, G. P.; MINX, J. C.; WEBER, C. L.; EDENHOFER, O. Growth in Emission Transfers Via International Trade from 1990 To 2008. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, vol. 108(21), pp. 8903-8908.

PLA-FRANCO, J.; LLADOSA, E.; LORAS, S.; MONTÓN, J. B. Isobaric Vapor-Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary Systems Ethanol+ Water+ Propyl Acetate and 1-Propanol+ Water+ Propyl acetate. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, vol. 59(6), pp. 2054-2064.

- POLÁK, J.; MERTL, I. Saturated Vapour Pressure of Methyl Acetate, Ethyl Acetate, N-Propyl Acetate, Methyl Propionate, and Ethyl Propionate. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1965, vol. 30(10), pp. 3526-3528
- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J.P. *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed. New York: McGraw-Hill, 2001.
- PICK, J.; FRIED, V.; HALA, E.; VILIM, O. Der Dampfdruck des Athylenglykolmonomethylathers und des Athylenglykolmonoathylathers. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1956, vol. 21(1), pp. 260-261
- PITZER, K. S. Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations. *The Journal of Physical Chemistry*, 1973, vol. 77(2), pp. 268-277.
- PITZER, K. S.; MAYORGA, G. Thermodynamics of Electrolytes. II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent. *The Journal of Physical Chemistry*, 1973, vol. 77(19), pp. 2300-2308.
- PITZER, K. S. Electrolytes. From Dilute Solutions to Fused Salts. *Journal of the American Chemical Society*, 1980, vol. 102(9), pp. 2902-2906.
- PRAUSNITZ, J. M.; ANDERSON, R. Thermodynamics of solvent selectivity in extractive distillation of hydrocarbons. *AIChE Journal*, 1961, vol. 7(1), pp. 96-101.
- QIAN, G.; LIU, W.; WANG, L.; WANG, D.; SONG, H. (Vapour + Liquid) Equilibria in the Ternary System (Acetonitrile + n-Propanol + Ethylene Glycol) and Corresponding Binary Systems at 101.3 Kpa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2013, vol. 67 pp. 241–246.
- RACKETT, H. G. Equation of State for Saturated Liquids. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1970, vol. 15(4), pp. 514-517.
- REDLICH, O.; KISTER, A. T. Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions. T-x-y relations in a Binary System. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1948, vol. 40(2), pp. 341-345.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *Aiche Journal*, 1968, vol. 14(1), pp. 135-144.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Derivation of the Three-Parameter Wilson Equation for the Excess Gibbs Energy of Liquid Mixtures. *AIChE Journal*, 1969, vol. 15(5), pp. 785-785.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Estimation of Parameters for the NRTL Equation for Excess Gibbs Energies of Strongly Nonideal Liquid Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1969, vol. 8(3), pp. 413-419.

SHARIATI, A.; SEYEDEH-SOGHRA, A.; OSBUEI, M. H.; HOOSHDARAN, B. Critical Properties and Acentric Factors of Ionic Liquids. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2013, vol. 30(1), pp. 187-193.

SCOTT, R. L. Corresponding States Treatment of Nonelectrolyte Solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 1956, vol. 25(2), pp. 193-205.

SIMONI, L. D.; LIN, Y.; BRENNECKE, J. F.; STADTHERR, M. A. Modeling Liquid-Liquid Equilibrium of Ionic Liquid Systems with NRTL, Electrolyte-NRTL, and UNIQUAC. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, vol. 47(1), pp. 256-272.

SPEIGHT, J. *Lange's handbook of chemistry*, 16th edition. New York: McGraw-Hill, 2005.

SMIRNOVA, N. A.; MORACHEVSKI, A. G. Liquid-Vapor Equilibrium and Mutual Solubility of Components in the Propyl Acetate-Water System. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii. (Journal of Physical Chemistry USSR)*, 1960, vol. 34, pp. 2546-2553.

TOKUDA, H.; TSUZUKI, S.; SUSAN, M. A. B. H.; HAYAMIZU, K.; WATANABE, M. How Ionic Are Room-Temperature Ionic Liquids? An Indicator of the Physicochemical Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, vol. 110(39), pp. 19593-19600.

TSONOPOULOS, C. Second Virial Coefficients of Polar Haloalkanes. *AIChE Journal*, 1975, vol. 21(4), pp. 827-829.

TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A. *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*. Upper Saddle River, New Jersey: Pearson Education, 2008.

ULRICH, J.; MORARI, M. Operation of Homogeneous Azeotropic Distillation Column Sequences. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, vol. 42(20), pp. 4512-4534.

ULRICH, G. D.; VASUDEVAN, P. T. How to Estimate Utility Costs. *Chemical Engineering*, 2006, vol. 113(4), p 66.

VALTZ, A.; COQUELET, C.; BABA-AHMED, A.; RICHON, D. Vapour Liquid Equilibrium Data for Propane + 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane (R227a) System at Temperatures from 293.16 to 353.18 K and Pressures up to 3.4 Mpa. *Fluid Phase Equilibria*, 2002, vol. 202, pp. 29–47.

VAN BOCHOVE, G. H.; KROOSHOF, G. J.; DE LOOS, T. W. Modelling of Liquid–Liquid Equilibria of Mixed Solvent Electrolyte Systems Using the Extended Electrolyte NRTL. *Fluid Phase Equilibria*, 2000, vol. 171(1), pp. 45-58.

VAN LAAR, J. J. Über Dampfspannung von binären Gemischen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1910, vol. 72

VAN NESS, H. C.; BYER, S. M.; GIBBS, R. E. Vapor-Liquid Equilibrium: Part I. An Appraisal of Data Reduction Methods. *Aiche Journal*, 1973, vol. 19(2), pp. 238-244.

VAN WINKLE, M. *Distillation*. New York: McGraw-Hill, 1967.

VERHOEYE, L. A. J. System 2-Isopropoxypropane-2-Propanol-Water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1970, vol. 15, pp. 222.

WADE, J.; MERRIMAN, R. W. Influence of Water on the Boiling Point of Ethyl Alcohol at Pressures Above and Below the Atmospheric Pressure. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 1911, vol. 99, pp. 997-1011.

WALAS, S. M. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Stoneham, MA: Butterworth-Heinemann, 1985.

WANG, J. F.; LI, C. X.; WANG, Z. H.; LI, Z. J., JIANG, Y. B. Vapor Pressure Measurement for Water, Methanol, Ethanol, and their Binary Mixtures in the Presence of an Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Dimethylphosphate. *Fluid Phase Equilibria*, 2007, vol. 255(2), pp. 186-192.

WEISS, V. C.; HEGGEN, B.; MÜLLER-PLATHE, F. Critical Parameters And Surface Tension of the Room Temperature Ionic Liquid [BMIM][Pf₆]: A Corresponding-States Analysis of Experimental and New Simulation Data. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, vol. 114(8), pp. 3599-3608.

WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *Journal of the American Chemical Society*, 1964, vol. 86(2), pp. 127-130.

WISNIAK, J.; TAMIR, A. Vapor-Liquid Equilibriums in the Ternary Systems Water-Formic Acid-Acetic Acid and Water-Acetic Acid-Propionic Acid. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1977, vol. 22(3), pp. 253-260.

WISNIAK, J.; APELBLAT, A.; SEGURA, H. An Assessment of Thermodynamic Consistency Tests for Vapor-Liquid Equilibrium Data. *Physics and Chemistry of Liquids*, 1997, vol. 35(1), pp. 1-58.

WILLIAMSON, A.G. *Experimental Thermodynamics*. London: Butterworth, 1975.

ZAITSAU, D. H.; KABO, G. J.; STRECHAN, A. A.; PAULECHKA, Y. U.; TSCHERSICH, A.; VEREVKIN, S. P.; HEINTZ, A. Experimental Vapor Pressures of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imides and a Correlation Scheme for Estimation of Vaporization Enthalpies of Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006, vol. 110(22), pp. 7303-7306.

