

M M M M  
M M M M I  
M M M M

**TESIS DOCTORAL**

**CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA OPERACION  
DE DESTILACION DISCONTINUA MEDIANTE  
SIMULACION**

**ANNA BONSFILLS PEDRÓS**





# **CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA OPERACION**

## **DE DESTILACION DISCONTINUA MEDIANTE**

### **SIMULACION**

T 01150  
1400354341

BIBLIOTECA DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA  
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Memoria de Tesis Doctoral

presentada por

**Anna Bonsfills Pedrós**

para optar al grado de Doctora en Ciencias (Químicas)

Barcelona, Septiembre de 2001

Director de la Tesis: Dr. Lluís Puigjaner Corbella

Departament d'Enginyeria Química

Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials de Barcelona

Universitat Politècnica de Catalunya

Barcelona Lo de d'embre de 2001



## AGRADECIMIENTOS

*La parte experimental de esta Tesis ha sido posible gracias a la financiación de los proyectos de I+D siguientes:*

*JOU1-CT90-0043/JOUE-0043-SMA (EUROBATCH): Design and operation of energy efficient batch processes.*

*CIRIT nº QFN92-4301 : Desarrollo de metodologías y técnicas para minimizar el impacto ambiental en la industria del sector de Química Fina.*

*CIRIT nº QFN95-4702 : Desarrollo de un sistema de receta flexible para mejorar la productividad y calidad en el sector de Química Fina.*

*CICYT nº QUI99-1091 (REALISTICO): Sistema inteligente de soporte para la optimización en tiempo real de procesos de fabricación químicos / petroquímicos.*

*GRD1-2001-00172 (CHEM): Advanced decision support system for chemical / petrochemical manufacturing processes.*

Desearía expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que de una u otra forma han colaborado en la realización de esta tesis.

Un agradecimiento muy especial al Dr. Lluís Puigjaner Corbella que sin su gran predisposición, este trabajo no habría sido posible. En especial es de agradecer la visión siempre positiva en el duro trabajo de la investigación científica que me ha llegado a transmitir.

Agradecer a Jaume y Agustín su colaboración técnica sin la cual no habría sido posible terminar este trabajo.

Agradecer a Jordi y Xesca su gran predisposición y eficacia.

Mi agradecimiento a Margarita, Montse, Josep, Carme, Francesc Xavier y Anna cuya colaboración ha sido indispensable.

Mi gratitud a Dolors por sus buenas orientaciones a lo largo de muchos años.

Una mención muy especial a la entrañable amiga Enriqueta sin cuyo constante apoyo este trabajo no habría llegado a su fin.

Mi más sincero agradecimiento a mi familia, especialmente a Manel, Bernat y Laia.

Por último, mi gratitud a todas aquellas personas no mencionadas y que de una u otra forma han colaborado en la elaboración de este trabajo.





## INDICE GENERAL

|   |           |
|---|-----------|
| Agradecimientos .....   | i         |
| Índice general .....  | iii       |
| Índice de tablas .....  | xi        |
| Índice de figuras .....   | xiii      |
| <b>1. INTRODUCCION .....</b>  | <b>1</b>  |
| 1.1. Los componentes orgánicos volátiles .....                          | 1         |
| 1.2. La destilación discontinua .....                                   | 4         |
| 1.3. Las mezclas azeotrópicas .....                                     | 7         |
| 1.4. La planificación de la producción en procesos discontinuos .....   | 8         |
| <b>2. OBJETIVOS .....</b>   | <b>13</b> |
| <b>3. MODELIZACION MATEMATICA DE UNA COLUMNA DE DESTILACION</b>         |           |
| <b>BATCH .....</b>  | <b>15</b> |
| 3.1. Configuraciones posibles en una columna de destilación batch ..... | 15        |
| 3.2. Modos de operación de una columna de destilación batch .....       | 17        |
| 3.3. Modelos rigurosos .....  | 19        |
| 3.4. Modelos simplificados .....  | 23        |
| 3.5. Simuladores comerciales .....                                      | 29        |
| 3.6. Nomenclatura .....   | 29        |
| <b>4. LA PLANTA PILOTO DE DESTILACION BATCH .....</b>                   | <b>33</b> |
| 4.1. Descripción de las instalaciones .....                             | 33        |
| 4.1.1. Columna Oldershaw de platos perforados .....                     | 35        |
| 4.1.2. Adaptadores de la columna .....                                  | 36        |
| 4.1.3. Cabeza de columna .....  | 36        |
| 4.1.4. Receptor de destilado .....                                      | 38        |
| 4.1.5. Calderín .....   | 38        |

|  |           |
|--|-----------|
| 4.1.6. Manta calefactora .....                               | 38        |
| 4.1.7. Sensores .....  | 39        |
| 4.1.7.1. Sensores de temperatura .....                       | 41        |
| 4.1.7.2. Sensores de presión .....                           | 41        |
| 4.1.7.3. Caudalímetro .....                                  | 42        |
| 4.1.8. Actuadores .....                                      | 42        |
| 4.1.9. Bomba de vacío .....                                  | 42        |
| 4.1.10. Programa de gestión de la columna .....              | 43        |
| 4.1.11. Aspectos medioambientales .....                      | 45        |
| 4.2. Técnicas analíticas .....                               | 47        |
| <b>5. SEPARACION DE LA MEZCLA BINARIA METANOL-AGUA .....</b> | <b>51</b> |
| 5.1. Simulación de la mezcla .....                           | 51        |
| 5.1.1. Modelo matemático .....                               | 51        |
| 5.1.2. Equilibrio líquido-vapor .....                        | 52        |
| 5.1.3. Programas realizados .....                            | 54        |
| 5.1.4. Simulaciones realizadas .....                         | 55        |
| 5.1.5. Simulaciones con volatilidad relativa constante ..... | 57        |
| 5.1.5.1. Conclusiones .....                                  | 67        |
| 5.1.6. Simulaciones con volatilidad relativa variable .....  | 68        |
| 5.1.6.1. Conclusiones .....                                  | 71        |
| 5.2. Separación de la mezcla en planta piloto .....          | 72        |
| 5.2.1. Puesta en marcha de la columna .....                  | 72        |
| 5.2.1.1. Experiencias preliminares .....                     | 72        |
| 5.2.1.1.1. Doble condensador .....                           | 72        |
| 5.2.1.1.2. Razón de reflujo real .....                       | 72        |
| 5.2.1.1.3. Determinación del tiempo a reflujo total          | 73        |
| 5.2.1.2. Procedimiento experimental .....                    | 73        |
| 5.2.1.2.1. Carga del calderín .....                          | 73        |



|  |    |
|--|----|
| 5.2.1.2.2. Inicio de la experiencia                                | 73 |
| 5.2.1.2.3. Reflujo total .....                                     | 73 |
| 5.2.1.2.4. Reflujo determinado .....                               | 74 |
| 5.2.2. Condiciones de operación .....                              | 74 |
| 5.2.2.1. Condiciones globales .....                                | 74 |
| 5.2.2.2. Condiciones variables .....                               | 74 |
| 5.2.3. Análisis de las muestras .....                              | 75 |
| 5.2.3.1. Cromatografía de gases .....                              | 75 |
| 5.2.3.1.1. Ficha de trabajo .....                                  | 77 |
| 5.2.3.2. Método de Karl-Fischer .....                              | 78 |
| 5.2.3.2.1. Ficha de trabajo .....                                  | 80 |
| 5.2.4. Elaboración de los datos .....                              | 81 |
| 5.2.5. Resultados experimentales a potencia de calefacción 1 ..... | 82 |
| 5.2.5.1. Experiencia 1: Razón de reflujo 1 .....                   | 83 |
| 5.2.5.1.1. Perfiles de temperatura .....                           | 83 |
| 5.2.5.1.2. Perfil del caudal molar de destilado ....               | 84 |
| 5.2.5.1.3. Perfiles de concentración .....                         | 84 |
| 5.2.5.2. Experiencia 2: Razón de reflujo 1.5.....                  | 86 |
| 5.2.5.2.1. Perfiles de temperatura .....                           | 86 |
| 5.2.5.2.2. Perfil del caudal molar de destilado ....               | 86 |
| 5.2.5.2.3. Perfiles de concentración .....                         | 87 |
| 5.2.5.3. Experiencia 3: Razón de reflujo 2.....                    | 88 |
| 5.2.5.3.1. Perfiles de temperatura .....                           | 88 |
| 5.2.5.3.2. Perfil del caudal molar de destilado .....              | 89 |
| 5.2.5.3.3. Perfiles de concentración .....                         | 89 |
| 5.2.5.4. Experiencia 4: Razón de reflujo 2.5 .....                 | 90 |
| 5.2.5.4.1. Perfiles de temperatura .....                           | 90 |



---

|  |     |
|--|-----|
| 5.2.5.4.2. Perfil del caudal molar de destilado ....               | 90  |
| 5.2.5.4.3. Perfiles de concentración .....                         | 91  |
| 5.2.5.5. Experiencia 5: Razón de reflujo 3 .....                   | 92  |
| 5.2.5.5.1. Perfiles de temperatura .....                           | 92  |
| 5.2.5.5.2. Perfil del caudal molar de destilado ....               | 92  |
| 5.2.5.5.3. Perfiles de concentración .....                         | 93  |
| 5.2.5.6. Conclusiones .....  | 94  |
| 5.2.6. Resultados experimentales a potencia de calefacción 2 ..... | 95  |
| 5.2.6.1. Experiencia 6: Razón de reflujo 1 .....                   | 95  |
| 5.2.6.1.1. Perfiles de temperatura .....                           | 96  |
| 5.2.6.1.2. Perfil del caudal molar de destilado ....               | 96  |
| 5.2.6.1.3. Perfiles de concentración .....                         | 97  |
| 5.2.6.2. Experiencia 7: Razón de reflujo 1.5.....                  | 98  |
| 5.2.6.2.1. Perfiles de temperatura .....                           | 98  |
| 5.2.6.2.2. Perfil del caudal molar de destilado ....               | 99  |
| 5.2.6.2.3. Perfiles de concentración .....                         | 99  |
| 5.2.6.3. Experiencia 8: Razón de reflujo 2 .....                   | 100 |
| 5.2.6.3.1. Perfiles de temperatura .....                           | 100 |
| 5.2.6.3.2. Perfil del caudal molar de destilado ....               | 100 |
| 5.2.6.3.3. Perfiles de concentración .....                         | 101 |
| 5.2.6.4. Experiencia 9: Razón de reflujo 2.5 .....                 | 102 |
| 5.2.6.4.1. Perfiles de temperatura .....                           | 102 |
| 5.2.6.4.2. Perfil del caudal molar de destilado .....              | 102 |
| 5.2.6.4.3. Perfiles de concentración .....                         | 103 |
| 5.2.6.5. Experiencia 10: Razón de reflujo 3 .....                  | 104 |
| 5.2.6.5.1. Perfiles de temperatura .....                           | 104 |
| 5.2.6.5.2. Perfil del caudal molar de destilado .....              | 104 |
| 5.2.6.5.3. Perfiles de concentración .....                         | 105 |



|  |            |
|--|------------|
| 5.2.6.6. Conclusiones .....  | 106        |
| <b>5.3. Comparación de las simulaciones con el simulador Batchsim .....</b>            | <b>107</b> |
| 5.3.1. Perfiles de concentración .....   | 107        |
| 5.3.2. Perfiles de temperatura .....   | 119        |
| 5.3.3. Conclusiones .....  | 128        |
| <b>5.4. Validación de las simulaciones metanol-agua .....</b>                          | <b>129</b> |
| 5.4.1. Perfiles de concentración .....   | 129        |
| 5.4.2. Perfiles de temperatura .....   | 145        |
| 5.4.3. Conclusiones .....  | 150        |
| <b>6. SEPARACION DE LA MEZCLA TERNARIA CICLOHEXANO-TOLUENO-<br/>CLOROBENCENO .....</b> | <b>151</b> |
| 6.1. Simulación de la mezcla .....   | 151        |
| 6.1.1. Modelo matemático .....   | 152        |
| 6.1.2. Equilibrio líquido-vapor.....   | 152        |
| 6.1.3. Programas realizados .....  | 154        |
| 6.1.4. Simulaciones realizadas .....   | 154        |
| 6.1.5. Conclusiones .....  | 161        |
| 6.2. Separación de la mezcla en planta piloto .....                                    | 163        |
| 6.2.1. Puesta en marcha de la columna .....  | 163        |
| 6.2.1.1. Experiencias preliminares .....   | 163        |
| 6.2.1.1.1. Razón de reflujo real .....   | 163        |
| 6.2.1.1.2. Calibración de las sondas de<br>temperatura .....                           | 164        |
| 6.2.1.1.3. Instalación de un divisor de potencia ..                                    | 164        |
| 6.2.1.2. Procedimiento experimental .....  | 165        |
| 6.2.1.2.1. Carga del calderín .....  | 165        |
| 6.2.1.2.2. Inicio de la experiencia .....  | 165        |
| 6.2.1.2.3. Reflujo total .....   | 166        |

---

|  |     |
|--|-----|
| 6.2.1.2.4. Reflujo determinado .....                               | 166 |
| 6.2.1.2.5. Análisis de las muestras .....                          | 166 |
| 6.2.2. Condiciones de operación .....                              | 166 |
| 6.2.2.1. Condiciones globales .....                                | 166 |
| 6.2.2.2. Condiciones variables .....                               | 166 |
| 6.2.3. Análisis por cromatografía de gases .....                   | 166 |
| 6.2.3.1. Ficha de trabajo .....                                    | 168 |
| 6.2.4. Elaboración de los datos .....                              | 169 |
| 6.2.4.1. Datos de temperatura .....                                | 169 |
| 6.2.4.2. Datos de caudal molar de destilado .....                  | 169 |
| 6.2.5. Resultados experimentales a potencia de calefacción 1 ..... | 170 |
| 6.2.5.1. Experiencia 1: Razón de reflujo 1 .....                   | 170 |
| 6.2.5.1.1. Perfiles de temperatura .....                           | 171 |
| 6.2.5.1.2. Perfil del caudal molar de destilado ....               | 171 |
| 6.2.5.1.3. Perfiles de concentración .....                         | 172 |
| 6.2.5.2. Experiencia 2: Razón de reflujo 1.5 .....                 | 175 |
| 6.2.5.2.1. Perfiles de temperatura .....                           | 175 |
| 6.2.5.2.2. Perfil del caudal molar de destilado ....               | 176 |
| 6.2.5.2.3. Perfiles de concentración .....                         | 176 |
| 6.2.5.3. Conclusiones .....  | 180 |
| 6.2.6. Resultados experimentales a potencia de calefacción 2 ..... | 181 |
| 6.2.6.1. Experiencia 5: Razón de reflujo 1 .....                   | 182 |
| 6.2.6.1.1. Perfiles de temperatura .....                           | 182 |
| 6.2.6.1.2. Perfil del caudal molar de destilado ....               | 183 |
| 6.2.6.1.3. Perfiles de concentración .....                         | 183 |
| 6.2.6.2. Experiencia 8: Razón de reflujo 4 .....                   | 186 |
| 6.2.6.2.1. Perfiles de temperatura .....                           | 186 |
| 6.2.6.2.2. Perfil del caudal molar de destilado ....               | 187 |

---

|  |            |
|--|------------|
| 6.2.6.2.3. Perfiles de concentración .....                                 | 187        |
| 6.2.6.3. Conclusiones .....  | 192        |
| 6.3. Comparación de las simulaciones con el simulador Batchsim .....       | 193        |
| 6.3.1. Perfiles de concentración .....                                     | 193        |
| 6.3.2. Perfiles de temperatura .....                                       | 198        |
| 6.3.3. Conclusiones .....  | 201        |
| 6.4. Validación de las simulaciones ciclohexano-tolueno-clorobenceno ..... | 202        |
| 6.4.1. Perfiles de concentración .....                                     | 202        |
| 6.4.2. Perfiles de temperatura .....                                       | 207        |
| 6.4.3. Conclusiones .....  | 210        |
| <b>7. SEPARACION DE LA MEZCLA AZEOTROPICA TOLUENO-n-BUTANOL .....</b>      | <b>211</b> |
| 7.1. Simulación de la mezcla .....   | 211        |
| 7.1.1. Modelo matemático .....   | 211        |
| 7.1.2. Equilibrio líquido-vapor .....                                      | 212        |
| 7.1.3. Programas realizados .....  | 217        |
| 7.1.4. Simulaciones realizadas .....                                       | 217        |
| 7.1.5. Simulaciones con volatilidad relativa constante .....               | 219        |
| 7.1.6. Simulaciones con volatilidad relativa variable .....                | 222        |
| 7.1.7. Conclusiones .....  | 224        |
| 7.2. Separación de la mezcla en planta piloto .....                        | 225        |
| 7.2.1. Análisis por cromatografía de gases .....                           | 225        |
| 7.2.2. Experiencias realizadas .....                                       | 226        |
| 7.2.3. Experiencia 2: Mezcla tipo A .....                                  | 227        |
| 7.2.3.1. Perfiles de temperatura .....                                     | 228        |
| 7.2.3.2. Perfil del caudal molar de destilado .....                        | 228        |
| 7.2.3.3. Perfiles de concentración .....                                   | 229        |
| 7.2.4. Experiencia 8: Mezcla tipo B .....                                  | 231        |
| 7.2.4.1. Perfiles de temperatura .....                                     | 232        |

---

|  |            |
|--|------------|
| 7.2.4.2. Perfil del caudal molar de destilado .....                                | 232        |
| 7.2.4.3. Perfiles de concentración .....   | 233        |
| 7.3. Comparación de las simulaciones con el simulador Batchsim .....               | 236        |
| 7.3.1. Comparación de las simulaciones con volatilidad relativa<br>constante ..... | 238        |
| 7.3.2. Comparación de las simulaciones con volatilidad relativa<br>variable .....  | 241        |
| 7.3.3. Conclusiones .....  | 243        |
| 7.4. Validación de las simulaciones tolueno-n-butanol .....                        | 243        |
| 7.4.1. Conclusiones .....  | 247        |
| <b>8. RESOLUCION DEL AZEOTROPO TOLUENO – n-BUTANOL .....</b>                       | <b>249</b> |
| 8.1. Simulación de la mezcla ternaria tolueno-n-butanol-n-octanol .....            | 250        |
| 8.1.1. Equilibrio líquido-vapor .....  | 251        |
| 8.1.2. Simulaciones realizadas .....   | 254        |
| 8.2. Separación de la mezcla en planta piloto .....                                | 257        |
| 8.3. Comparación de las simulaciones con el simulador Batchsim .....               | 261        |
| 8.3.1. Conclusiones .....  | 263        |
| 8.4. Validación de las simulaciones tolueno-n-butanol-n-octanol .....              | 264        |
| 8.4.1. Conclusiones .....  | 267        |
| <b>9. CONCLUSIONES GENERALES .....</b>   | <b>269</b> |
| <b>10. NOMENCLATURA .....</b>  | <b>275</b> |
| <b>11. BIBLIOGRAFIA .....</b>  | <b>279</b> |
| <b>12. ANEXO .....</b>   | <b>289</b> |
| 12.1. Publicaciones propias .....  | 289        |
| 12.2. Muestra de programas realizados .....  | 295        |
| 12.3. Fotos complementarias de la planta piloto .....                              | 315        |

## INDICE DE TABLAS

|              |  |     |
|--------------|--|-----|
| 1.1.1.       | Factor de producción de ozono fotoquímico (POCP) para grupos de compuestos químicos .....                    | 1   |
| 4.1.1.       | Condiciones óptimas de trabajo de la columna .....   | 35  |
| 4.1.1.1.     | Características de los platos .....  | 36  |
| 4.1.6.1.     | Relación de potencias de la manta calefactora .....  | 39  |
| 4.1.7.3.1.   | Características del caudalímetro .....   | 42  |
| 4.1.9.1.     | Características técnicas de la bomba de vacío .....  | 42  |
| 4.1.10.1.    | Relación columnas de datos y conexión en el programa <i>spjp</i> .....                                       | 44  |
| 5.1.2.1.     | Datos de equilibrio de la mezcla metanol-agua a 1 atm de presión ....  | 52  |
| 5.1.2.2.     | Constantes de Antoine para metanol y agua .....  | 54  |
| 5.1.2.3.     | Propiedades del metanol y el agua .....  | 54  |
| 5.1.4.1.     | Simulaciones con los programas propios para la mezcla metanol-agua   | 55  |
| 5.1.5.1.     | Balances de materia a $Re=1$ .....   | 57  |
| 5.1.5.2.     | Balances de materia a $Re=2.5$ .....   | 60  |
| 5.1.5.3.     | Balances de materia a $Re=1.5$ .....   | 63  |
| 5.1.5.4.     | Balances de materia a $Re=3$ .....   | 66  |
| 5.2.1.1.2.1. | Razón de reflujo real .....  | 72  |
| 5.2.5.1.3.   | Balances de materia a $Re=1$ .....   | 86  |
| 5.2.5.2.3.   | Balances de materia a $Re=1.5$ .....   | 88  |
| 5.2.5.3.3.   | Balances de materia a $Re=2$ .....   | 90  |
| 5.2.5.4.3.   | Balances de materia a $Re=2.5$ .....   | 92  |
| 5.2.5.5.3.   | Balances de materia a $Re=3$ .....   | 94  |
| 5.2.5.6.     | Resumen de los resultados experimentales obtenidos a potencia de calefacción 1 .....                         | 94  |
| 5.2.6.1.3.   | Balances de materia a $Re=1$ .....   | 98  |
| 5.2.6.2.3.   | Balances de materia a $Re=1.5$ .....   | 100 |
| 5.2.6.3.3.   | Balances de materia a $Re=2$ .....   | 101 |
| 5.2.6.4.3.   | Balances de materia a $Re=2.5$ .....   | 103 |
| 5.2.6.5.3.   | Balances de materia a $Re=3$ .....   | 105 |
| 5.2.6.6.1.   | Resumen de los resultados experimentales obtenidos a potencia de calefacción 2 .....                         | 106 |
| 5.2.6.6.2.   | Comparación simulación N° 4 y experiencia N° 10 .....  | 106 |
| 5.3.1.1.     | Simulaciones para comparar los perfiles de concentración del modelo presentado y el modelo de Batchsim ..... | 107 |
| 5.3.2.1.     | Simulaciones para comparar los perfiles de temperatura del modelo presentado y el modelo de Batchsim .....   | 119 |
| 6.1.2.1.     | Constantes de Antoine para ciclohexano, tolueno y clorobenceno ....  | 154 |
| 6.1.2.2.     | Propiedades del ciclohexano, tolueno y clorobenceno .....  | 154 |
| 6.1.4.1.     | Simulaciones con los programas propios para la mezcla ciclohexano-tolueno-clorobenceno .....                 | 155 |
| 6.1.4.2.     | Balances de materia en el destilado a $Re=1$ .....   | 156 |
| 6.1.4.3.     | Balances de materia en el plato 5 a $Re=1$ .....   | 157 |
| 6.1.4.4.     | Balances de materia en el plato 10 a $Re=1$ .....  | 158 |
| 6.1.4.5.     | Balances de materia en el destilado a $Re=2.34$ .....  | 159 |

|              |  |     |
|--------------|--|-----|
| 6.1.4.6.     | Balances de materia en el plato 5 a $Re=2.34$ .....  | 160 |
| 6.1.4.7.     | Balances de materia en el plato 10 a $Re=2.34$ .....   | 161 |
| 6.2.1.1.1.1. | Relación entre la razón de reflujo introducida en el ordenador y la Razón de reflujo real .....  | 164 |
| 6.2.1.1.2.1. | Temperaturas de calibración de las sondas Pt-100, en °C .....  | 164 |
| 6.2.1.1.3.1. | Relación entre la posición del potenciómetro y la potencia .....   | 165 |
| 6.2.4.1.1.   | Relación de datos y sondas de temperaturas .....   | 169 |
| 6.2.5.1.3.1. | Balances de materia a $Re=1$ .....   | 173 |
| 6.2.5.2.3.1. | Balances de materia a $Re=1.5$ .....   | 176 |
| 6.2.5.2.3.2. | Relación entre $Re$ , tiempo de las experiencias y caudal molar de destilado para las experiencias a potencia de calefacción 1 (414 W) ..                              | 179 |
| 6.2.5.2.3.3. | Tiempo en el cual se alcanzan concentraciones máximas para los tres componentes de la mezcla, en las experiencias realizadas a potencia de calefacción 1 (414 W) ..... | 179 |
| 6.2.5.2.3.4. | Porcentaje de recuperación de componentes puros en las experiencias realizadas a potencia de calefacción 1 (414 W) .....   | 179 |
| 6.2.6.1.3.1. | Balances de materia a $Re=1$ .....   | 187 |
| 6.2.6.1.3.2. | Comparación de las concentraciones máximas (% moles) obtenidas para el ciclohexano a potencia 1 y potencia 2, en los platos 5, 10 y 15                                 | 186 |
| 6.2.6.2.3.1. | Balances de materia a $Re=4$ .....   | 188 |
| 6.2.6.2.3.2. | Relación entre $Re$ , tiempo de las experiencias y caudal molar de destilado para las experiencias a potencia de calefacción 2 (681.3 W)                               | 190 |
| 6.2.6.2.3.3. | Caudal molar medio de destilado a potencia 1 y potencia 2 .....  | 191 |
| 6.2.6.2.3.4. | Tiempo en el cual se alcanzan concentraciones máximas para los tres componentes de la mezcla, en las experiencias a potencia de calefacción 2 (681.3 W) .....          | 191 |
| 6.2.6.2.3.5. | Porcentaje de recuperación de componentes puros en las experiencias realizadas a potencia de calefacción 2 (681.3 W) .....   | 191 |
| 6.3.1.1.     | Simulaciones para comparar los perfiles de concentración del modelo presentado y el modelo de Batchsim .....   | 193 |
| 6.3.2.1.     | Simulaciones para comparar los perfiles de temperatura del modelo presentado y el modelo de Batchsim .....   | 198 |
| 7.1.2.1.     | Constantes de Antoine para tolueno y n-butanol .....   | 213 |
| 7.1.2.2.     | Datos de equilibrio de la mezcla tolueno-n-butanol a 1 atm de presión  | 214 |
| 7.1.2.3.     | Propiedades del tolueno y n-butanol .....  | 217 |
| 7.1.4.1.     | Simulaciones realizadas con los programas propios para la mezcla tolueno-n-butanol .....   | 218 |
| 7.2.2.1.     | Experiencias realizadas para la mezcla tolueno-n-butanol .....   | 226 |
| 7.3.1.       | Simulaciones realizadas con el simulador Batchsim .....  | 236 |
| 8.1.1.1.     | Constantes de Antoine para tolueno, n-butanol y n-octanol .....  | 252 |
| 8.1.1.2.     | Datos de equilibrio y volatilidades relativas del sistema tolueno -n-butanol-n-octanol a presión atmosférica .....   | 253 |
| 8.1.1.3.     | Propiedades del tolueno, n-butanol y n-octanol .....   | 254 |
| 8.1.2.1.     | Simulaciones para la mezcla tolueno-n-butanol-n-octanol .....  | 254 |
| 8.3.1.       | Simulaciones para la mezcla tolueno-n-butanol-n-octanol con el simulador Batchsim .....  | 261 |



## INDICE DE FIGURAS

|            |  |    |
|------------|--|----|
| 1.1.1.     | Fuentes de emisión de VOCs a la atmósfera, Europa, 1997, Corinair Project.....                   | 2  |
| 1.1.2.     | Uso de disolventes orgánicos industriales en la UE .....   | 3  |
| 3.1.1.     | Configuraciones posibles en una columna de destilación batch .....                               | 16 |
| 3.2.1.     | Perfil de concentraciones en una columna de destilación batch a razón de reflujo constante ..... | 18 |
| 3.3.1.     | Esquema de una columna de destilación batch .....  | 20 |
| 3.3.2.     | Corrientes y composiciones entrantes y salientes en un plato n para métodos rigurosos .....      | 20 |
| 3.4.1.     | Esquema de una columna de destilación batch para métodos simplificados .....                     | 24 |
| 3.4.2.     | Corrientes y composiciones entrantes y salientes en un plato n para métodos simplificados .....  | 24 |
| 3.4.3.     | Transformación de variables para una mezcla azeotrópica binaria.....                             | 27 |
| 4.1.1.     | Planta piloto de destilación batch .....   | 33 |
| 4.1.2.     | Esquema de una columna de destilación batch.....   | 34 |
| 4.1.1.1.   | Columna Oldershaw de platos perforados.....  | 35 |
| 4.1.2.1.   | Adaptador.....   | 36 |
| 4.1.3.1.   | Cabeza de columna.....   | 37 |
| 4.1.3.2.   | Montaje para observar posibles pérdidas de vapor.....  | 37 |
| 4.1.4.1.   | Matraz receptor de destilado .....   | 38 |
| 4.1.5.1.   | Calderín .....   | 38 |
| 4.1.7.1.   | Instrumentación de la columna de destilación batch .....   | 40 |
| 4.1.7.1.1. | Esquema Pt -100.....   | 41 |
| 4.1.10.1.  | Primera ventana que aparece en el programa <i>spip</i> .....                                     | 43 |
| 4.1.10.2.  | Segunda ventana que aparece en el programa <i>spip</i> .....                                     | 43 |
| 4.1.10.3.  | Programa de control de la columna con <i>Labview</i> .....                                       | 45 |
| 4.2.1.     | Representación esquemática de un cromatógrafo de gases .....                                     | 48 |
| 4.2.2.     | Cromatógrafo de gases Vega Series 6000 .....   | 49 |
| 5.1.2.1.   | Diagrama de equilibrio líquido-vapor para la mezcla metanol-agua a 1 atm .....                   | 53 |
| 5.1.2.2.   | Diagrama de puntos de ebullición para la mezcla metanol-agua a 1 atm de presión .....            | 53 |
| 5.1.5.1.   | Perfil de concentraciones en el destilado. $Re=1$ , $\alpha=$ constante.....                     | 57 |
| 5.1.5.2.   | Perfil de temperaturas en el destilado. $Re=1$ , $\alpha=$ constante.....                        | 58 |
| 5.1.5.3.   | Perfil de concentraciones en el plato 10. $Re=1$ , $\alpha=$ constante .....                     | 59 |
| 5.1.5.4.   | Perfil de temperaturas en el plato 10. $Re=1$ , $\alpha=$ constante .....                        | 59 |
| 5.1.5.5.   | Perfil de concentraciones en el destilado. $Re=2.5$ , $\alpha=$ constante .....                  | 60 |
| 5.1.5.6.   | Perfil de temperaturas en el destilado. $Re=2.5$ , $\alpha=$ constante .....                     | 61 |
| 5.1.5.7.   | Perfil de concentraciones en el plato 10. $Re=2.5$ , $\alpha=$ constante .....                   | 61 |
| 5.1.5.8.   | Perfil de temperaturas en el plato 10. $Re=2.5$ , $\alpha=$ constante .....                      | 62 |

|            |  |    |
|------------|--|----|
| 5.1.5.9.   | Perfil de concentraciones en el destilado. $Re=1.5$ , $\alpha=$ constante .....  | 62 |
| 5.1.5.10.  | Perfil de temperaturas en el destilado. $Re=1.5$ , $\alpha=$ constante .....   | 63 |
| 5.1.5.11.  | Perfil de concentraciones en el plato 5. $Re=1.5$ , $\alpha=$ constante .....  | 64 |
| 5.1.5.12.  | Perfil de temperaturas en el plato 5. $Re=1.5$ , $\alpha=$ constante .....   | 64 |
| 5.1.5.13.  | Perfil de concentraciones en el destilado. $Re=3$ , $\alpha=$ constante .....  | 65 |
| 5.1.5.14.  | Perfil de temperaturas en el destilado. $Re=3$ , $\alpha=$ constante .....   | 65 |
| 5.1.5.15.  | Perfil de concentraciones en el plato 5. $Re=3$ , $\alpha=$ constante .....  | 66 |
| 5.1.5.16.  | Perfil de temperaturas en el plato 5. $Re=3$ , $\alpha=$ constante .....   | 66 |
| 5.1.6.1.   | Comparación entre los perfiles de concentración en el destilado con $\alpha$ constante y $\alpha$ variable. $Re=1$ .....   | 68 |
| 5.1.6.2.   | Comparación entre los perfiles de temperatura en el destilado con $\alpha$ constante y $\alpha$ variable. $Re=1$ .....     | 69 |
| 5.1.6.3.   | Comparación entre los perfiles de concentración en el destilado con $\alpha$ constante y $\alpha$ variable. $Re=2.5$ ..... | 69 |
| 5.1.6.4.   | Comparación entre los perfiles de temperatura en el destilado con $\alpha$ constante y $\alpha$ variable. $Re=2.5$ .....   | 70 |
| 5.1.6.5.   | Comparación entre los perfiles de concentración en el destilado con $\alpha$ constante y $\alpha$ variable. $Re=2.5$ ..... | 70 |
| 5.1.6.6.   | Comparación entre los perfiles de concentración en el destilado con $\alpha$ constante y $\alpha$ variable. $Re=3$ .....   | 71 |
| 5.2.3.1.1. | Curva de calibrado para concentraciones entre el 0% y el 100% en moles de metanol .....                                    | 75 |
| 5.2.3.1.2. | Curva de calibrado para concentraciones entre el 0% y el 25% en moles de metanol .....                                     | 76 |
| 5.2.3.1.3. | Curva de calibrado para concentraciones entre el 25% y el 50% en moles de metanol .....                                    | 76 |
| 5.2.3.2.1. | Aparato Karl Fisher .....  | 79 |
| 5.2.5.1.1. | Perfil de temperatura en cada plato. Potencia de calefacción 1, $Re=1$ .....   | 83 |
| 5.2.5.1.2. | Perfil del caudal molar de destilado. Potencia de calefacción 1, $Re=1$ .....  | 85 |
| 5.2.5.1.3. | Perfil de concentraciones en los distintos platos. Potencia de calefacción 1, $Re=1$ .....                                 | 85 |
| 5.2.5.2.1. | Perfil de temperatura en cada plato. Potencia de calefacción 1, $Re=1.5$ .....   | 86 |
| 5.2.5.2.2. | Perfil del caudal molar de destilado. Potencia de calefacción 1, $Re=1.5$ .....  | 87 |
| 5.2.5.2.3. | Perfil de concentraciones en los distintos platos. Potencia de calefacción 1, $Re=1.5$ .....                               | 87 |
| 5.2.5.3.1. | Perfil de temperatura en cada plato. Potencia de calefacción 1, $Re=2$ .....   | 88 |
| 5.2.5.3.2. | Perfil del caudal molar de destilado. Potencia de calefacción 1, $Re=2$ .....  | 89 |
| 5.2.5.3.3. | Perfil de concentraciones en los distintos platos. Potencia de calefacción 1, $Re=2$ .....                                 | 89 |
| 5.2.5.4.1. | Perfil de temperatura en cada plato. Potencia de calefacción 1, $Re=2.5$ .....   | 90 |
| 5.2.5.4.2. | Perfil del caudal molar de destilado. Potencia de calefacción 1, $Re=2.5$ .....  | 91 |
| 5.2.5.4.3. | Perfil de concentraciones en los distintos platos. Potencia de calefacción 1, $Re=2.5$ .....                               | 91 |
| 5.2.5.5.1. | Perfil de temperatura en cada plato. Potencia de calefacción 1, $Re=3$ .....   | 92 |
| 5.2.5.5.2. | Perfil del caudal molar de destilado. Potencia de calefacción 1, $Re=3$ .....  | 93 |
| 5.2.5.5.3. | Perfil de concentraciones en los distintos platos. Potencia de calefacción 1, $Re=3$ .....                                 | 93 |
| 5.2.6.1.1. | Perfil de temperatura en cada plato. Potencia de calefacción 2, $Re=1$ .....   | 96 |
| 5.2.6.1.2. | Perfil del caudal molar de destilado. Potencia de calefacción 2, $Re=1$ .....  | 97 |
| 5.2.6.1.3. | Perfil de concentraciones en los distintos platos. Potencia de calefacción 2, $Re=1$ .....                                 | 97 |
| 5.2.6.2.1. | Perfil de temperatura en cada plato. Potencia de calefacción 2, $Re=1.5$ .....   | 98 |

|            |   |     |
|------------|---|-----|
| 5.2.6.2.2. | Perfil del caudal molar de destilado. Potencia de calefacción 2, Re=1.5   | 99  |
| 5.2.6.2.3. | Perfil de concentraciones en los distintos platos. Potencia de calefacción 2, Re=1.5  | 99  |
| 5.2.6.3.1. | Perfil de temperatura en cada plato. Potencia de calefacción 2, Re=2  | 100 |
| 5.2.6.3.2. | Perfil del caudal molar de destilado. Potencia de calefacción 2, Re=2.  | 101 |
| 5.2.6.3.3. | Perfil de concentraciones en los distintos platos. Potencia de calefacción 2, Re=2  | 101 |
| 5.2.6.4.1. | Perfil de temperatura en cada plato. Potencia de calefacción 2, Re=2.5  | 102 |
| 5.2.6.4.2. | Perfil del caudal molar de destilado. Potencia de calefacción 2, Re=2.5   | 103 |
| 5.2.6.4.3. | Perfil de concentraciones en los distintos platos. Potencia de calefacción 2, Re=2.5  | 103 |
| 5.2.6.5.1. | Perfil de temperatura en cada plato. Potencia de calefacción 2, Re=3  | 104 |
| 5.2.6.5.2. | Perfil del caudal molar de destilado. Potencia de calefacción 2, Re=3.  | 105 |
| 5.2.6.5.3. | Perfil de concentraciones en los distintos platos. Potencia de calefacción 2, Re=3  | 105 |
| 5.3.1.1.   | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 1, Re=1. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =constante   | 108 |
| 5.3.1.2.   | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 1, Re=1. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =variable    | 109 |
| 5.3.1.3.   | Perfil de concentraciones en el plato 10. Potencia de calefacción 1, Re=1. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =constante    | 109 |
| 5.3.1.4.   | Perfil de concentraciones en el plato 10. Potencia de calefacción 1, Re=1. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =variable     | 110 |
| 5.3.1.5.   | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 1, Re=2.5. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =constante | 111 |
| 5.3.1.6.   | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 1, Re=2.5. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =variable. |     |
| 5.3.1.7.   | Perfil de concentraciones en el plato 10. Potencia de calefacción 1, Re=2.5. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =constante  | 112 |
| 5.3.1.8.   | Perfil de concentraciones en el plato 10. Potencia de calefacción 1, Re=2.5. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =variable   | 112 |
| 5.3.1.9.   | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 2, Re=1.5. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =constante | 113 |
| 5.3.1.10.  | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 2, Re=1.5. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =variable  | 114 |
| 5.3.1.11.  | Perfil de concentraciones en el plato 5. Potencia de calefacción 2, Re=1.5. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =constante   | 115 |
| 5.3.1.12.  | Perfil de concentraciones en el plato 5. Potencia de calefacción 2, Re=1.5. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =variable    | 115 |
| 5.3.1.13.  | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 2, Re=3. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =constante   | 116 |
| 5.3.1.14.  | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 2, Re=3. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =variable    | 117 |
| 5.3.1.15.  | Perfil de concentraciones en el plato 5. Potencia de calefacción 2, Re=3. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =constante     | 117 |
| 5.3.1.16.  | Perfil de concentraciones en el plato 5. Potencia de calefacción 2, Re=3. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =variable      | 118 |
| 5.3.2.1.   | Perfil de temperaturas en el destilado. Potencia de calefacción 1, Re=1. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =constante      | 120 |
| 5.3.2.2.   | Perfil de temperaturas en el destilado. Potencia de calefacción 1, Re=1. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =variable       | 120 |
| 5.3.2.3.   | Perfil de temperaturas en el plato 10. Potencia de calefacción 1, Re=1. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =constante       | 121 |

|           |   |     |
|-----------|---|-----|
| 5.3.2.4.  | Perfil de temperaturas en el plato 10. Potencia de calefacción 1, Re=1. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =variable .....          | 121 |
| 5.3.2.5.  | Perfil de temperaturas en el destilado. Potencia de calefacción 1, Re=2.5. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =constante .....      | 122 |
| 5.3.2.6.  | Perfil de temperaturas en el destilado. Potencia de calefacción 1, Re=2.5. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =variable .....       | 122 |
| 5.3.2.7.  | Perfil de temperaturas en el plato 10. Potencia de calefacción 1, Re=2.5. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =constante .....       | 123 |
| 5.3.2.8.  | Perfil de temperaturas en el plato 10. Potencia de calefacción 1, Re=2.5. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =variable .....        | 123 |
| 5.3.2.9.  | Perfil de temperaturas en el plato 5. Potencia de calefacción 2, Re=1.5. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =constante .....        | 124 |
| 5.3.2.10. | Perfil de temperaturas en el plato 5. Potencia de calefacción 2, Re=1.5. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =variable .....         | 125 |
| 5.3.2.11. | Perfil de temperaturas en el calderín. Potencia de calefacción 2, Re=1.5. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =constante .....       | 125 |
| 5.3.2.12. | Perfil de temperaturas en el calderín. Potencia de calefacción 2, Re=1.5. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =variable .....        | 126 |
| 5.3.2.13. | Perfil de temperaturas en el plato 5. Potencia de calefacción 2, Re=3. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =constante .....          | 126 |
| 5.3.2.14. | 5.3.2.14. Perfil de temperaturas en el plato 5. Potencia de calefacción 2, Re=3. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =variable ..... | 127 |
| 5.3.2.15. | Perfil de temperaturas en el calderín. Potencia de calefacción 2, Re=3. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =constante .....         | 127 |
| 5.3.2.16. | Perfil de temperaturas en el calderín. Potencia de calefacción 2, Re=3. Comparación Batchsim y simulación $\alpha$ =variable .....          | 128 |
| 5.4.1.1.  | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 1, Re=1 .....  | 130 |
| 5.4.1.2.  | Perfil de concentraciones en el plato 10. Potencia de calefacción 1, Re=1 .....   | 131 |
| 5.4.1.3.  | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 1, Re=1.5 .....  | 132 |
| 5.4.1.4.  | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 1, Re=2 .....  | 133 |
| 5.4.1.5.  | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 1, Re=2.5 .....  | 135 |
| 5.4.1.6.  | Perfil de concentraciones en el plato 10. Potencia de calefacción 1, Re=2.5 .....   | 136 |
| 5.4.1.7.  | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 1, Re=3 .....  | 137 |
| 5.4.1.8.  | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 2, Re=1 .....  | 138 |
| 5.4.1.9.  | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 2, Re=1.5 .....  | 139 |
| 5.4.1.10. | Perfil de concentraciones en el plato 5. Potencia de calefacción 2, Re=1.5 .....  | 141 |
| 5.4.1.11. | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 2, Re=2 .....  | 142 |
| 5.4.1.12. | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 2, Re=2.5 .....  | 143 |
| 5.4.1.13. | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 2, Re=3 .....  | 144 |
| 5.4.2.1.  | Perfil de temperaturas en el destilado. Potencia de calefacción 1, Re=1 .....   | 145 |

|               |  |     |
|---------------|--|-----|
| 5.4.2.2.      | Perfil de temperaturas en el destilado. Potencia de calefacción 1, Re=2.5 .....            | 147 |
| 5.4.2.3.      | Perfil de temperaturas en el calderín. Potencia de calefacción 2, Re=1.5 .....             | 148 |
| 5.4.2.4.      | Perfil de temperaturas en el plato 5. Potencia de calefacción 2, Re=3 .....                | 149 |
| 6.1.2.1.      | Diagrama de equilibrio líquido-vapor para la mezcla ciclohexano-tolueno a 1 atm .....      | 152 |
| 6.1.2.2.      | Diagrama de equilibrio líquido-vapor para la mezcla ciclohexano-clorobenceno a 1 atm ..... | 153 |
| 6.1.2.3.      | Diagrama de equilibrio líquido-vapor para la mezcla tolueno-clorobenceno a 1 atm .....     | 153 |
| 6.1.4.1.      | Perfil de concentraciones en el destilado. Re=1 .....                                      | 156 |
| 6.1.4.2.      | Perfil de temperaturas en el destilado. Re=1 .....   | 157 |
| 6.1.4.3.      | Perfil de concentraciones en el plato 5. Re=1 .....  | 157 |
| 6.1.4.4.      | Perfil de concentraciones en el plato 10. Re=1 .....                                       | 158 |
| 6.1.4.5.      | Perfil de concentraciones en el destilado. Re=2.34 .....                                   | 159 |
| 6.1.4.6.      | Perfil de temperaturas en el destilado. Re=2.34 .....                                      | 160 |
| 6.1.4.7.      | Perfil de concentraciones en el plato 5. Re=2.34 .....                                     | 160 |
| 6.1.4.8.      | Perfil de concentraciones en el plato 10. Re=2.34 .....                                    | 161 |
| 6.2.1.1.3.1.  | Relación entre la posición del potenciómetro y la potencia .....                           | 165 |
| 6.2.3.1.      | Curva de calibrado para el ciclohexano .....   | 167 |
| 6.2.3.2.      | Curva de calibrado para el tolueno .....   | 167 |
| 6.2.3.3.      | Curva de calibrado para el clorobenceno .....  | 167 |
| 6.2.5.1.1.1.  | Perfil de temperatura en cada plato. Potencia de calefacción 1, Re=1 .....                 | 171 |
| 6.2.5.1.2.1.  | Perfil del caudal molar de destilado. Potencia de calefacción 1, Re=1 .....                | 172 |
| 6.2.5.1.3.1.  | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 1, Re=1 .....           | 172 |
| 6.2.5.1.3.2.  | Perfil de concentraciones en el plato 5. Potencia de calefacción 1, Re=1 .....             | 173 |
| 6.2.5.1.3.3.  | Perfil de concentraciones en el plato 10. Potencia de calefacción 1, Re=1 .....            | 174 |
| 6.2.5.1.3.4.  | Perfil de concentraciones en el plato 15. Potencia de calefacción 1, Re=1 .....            | 174 |
| 6.2.5.2.1.1.  | Perfil de temperatura en cada plato. Potencia de calefacción 1, Re=1.5 .....               | 175 |
| 6.2.5.2.2.1.  | Perfil del caudal molar de destilado. Potencia de calefacción 1, Re=1.5 .....              | 176 |
| 6.2.5.1.3.5.  | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 1, Re=1.5 .....         | 177 |
| 6.2.5.1.3.6.  | Perfil de concentraciones en el plato 5. Potencia de calefacción 1, Re=1.5 .....           | 177 |
| 6.2.5.1.3.7.  | Perfil de concentraciones en el plato 10. Potencia de calefacción 1, Re=1.5 .....          | 178 |
| 6.2.5.1.3.8.  | Perfil de concentraciones en el plato 15. Potencia de calefacción 1, Re=1.5 .....          | 178 |
| 6.2.6.1.1.1.  | Perfil de temperatura en cada plato. Potencia de calefacción 2, Re=1 .....                 | 182 |
| 6.2.6.1.2.1.  | Perfil del caudal molar de destilado. Potencia de calefacción 2, Re=1 .....                | 183 |
| 6.2.5.1.3.9.  | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 2, Re=1 .....           | 184 |
| 6.2.5.1.3.10. | Perfil de concentraciones en el plato 5. Potencia de calefacción 2, Re=1 .....             | 184 |

|               |   |     |
|---------------|---|-----|
| 6.2.5.1.3.11. | Perfil de concentraciones en el plato 10. Potencia de calefacción 2, Re=1 .....     | 185 |
| 6.2.5.1.3.12. | Perfil de concentraciones en el plato 15. Potencia de calefacción 2, Re=1 .....     | 185 |
| 6.2.6.2.1.1.  | Perfil de temperatura en cada plato. Potencia de calefacción 2, Re=4                | 186 |
| 6.2.6.2.2.1.  | Perfil del caudal molar de destilado. Potencia de calefacción 2, Re=4               | 187 |
| 6.2.5.1.3.13. | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 2, Re=4 .....    | 188 |
| 6.2.5.1.3.14. | Perfil de concentraciones en el plato 5. Potencia de calefacción 2, Re=4 .....      | 189 |
| 6.2.5.1.3.15. | Perfil de concentraciones en el plato 10. Potencia de calefacción 2, Re=4 .....     | 189 |
| 6.2.5.1.3.16. | Perfil de concentraciones en el plato 15. Potencia de calefacción 2, Re=4 .....     | 190 |
| 6.3.1.1.      | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 1, Re=1 .....    | 194 |
| 6.3.1.2.      | Perfil de concentraciones en el plato 5. Potencia de calefacción 1, Re=1 .....      | 195 |
| 6.3.1.3.      | Perfil de concentraciones en el plato 10. Potencia de calefacción 1, Re=1 .....     | 195 |
| 6.3.1.4.      | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 1, Re=2.34 ..... | 196 |
| 6.3.1.5.      | Perfil de concentraciones en el plato 5. Potencia de calefacción 1, Re=2.34 .....   | 197 |
| 6.3.1.6.      | Perfil de concentraciones en el plato 10. Potencia de calefacción 1, Re=2.34 .....  | 197 |
| 6.3.2.1.      | Perfil de temperaturas en el destilado. Potencia de calefacción 1, Re=1             | 199 |
| 6.3.2.2.      | Perfil de temperaturas en el calderín. Potencia de calefacción 1, Re=1              | 199 |
| 6.3.2.3.      | Perfil de temperaturas en el destilado. Potencia de calefacción 1, Re=2.34 .....    | 200 |
| 6.3.2.4.      | Perfil de temperaturas en el calderín. Potencia de calefacción 1, Re=2.34 .....     | 201 |
| 6.4.1.1.      | Perfil de concentraciones en el destilado. Potencia de calefacción 1, Re=1 .....    | 203 |
| 6.4.1.2.      | Perfil de concentraciones en el plato 5. Potencia de calefacción 1, Re=1 .....      | 204 |
| 6.4.1.3.      | Perfil de concentraciones en el plato 10. Potencia de calefacción 1, Re=1 .....     | 206 |
| 6.4.2.1.      | Perfil de temperaturas en el destilado. Potencia de calefacción 1, Re=1             | 207 |
| 6.4.2.2.      | Perfil de temperaturas en el calderín. Potencia de calefacción 1, Re=1              | 208 |
| 6.4.2.3.      | Perfil de temperaturas en el destilado. Potencia de calefacción 1, Re=2.34 .....    | 209 |
| 6.4.2.4.      | Perfil de temperaturas en el calderín. Potencia de calefacción 1, Re=2.34 .....     | 209 |
| 7.1.2.1.      | Diagrama de equilibrio líquido-vapor para la mezcla tolueno-n-butanol a 1 atm ..... | 215 |
| 7.1.2.2.      | diagrama de puntos de ebullición para la mezcla tolueno-n-butanol a 1 atm .....     | 216 |
| 7.1.5.1.      | Perfil de concentraciones en el destilado. Re=1.5 .....                             | 219 |
| 7.1.5.2.      | Perfil de concentraciones en el destilado. Re=2 .....                               | 220 |
| 7.1.5.3.      | Perfil de concentraciones en el destilado. Re=2 .....                               | 220 |

|            |   |     |
|------------|---|-----|
| 7.1.5.4.   | Perfil de concentraciones en el destilado. Re=2.5 .....   | 221 |
| 7.1.6.1.   | Perfil de concentraciones en el destilado. Re=1.5 .....   | 222 |
| 7.1.6.2.   | Perfil de concentraciones en el destilado. Re=2 .....   | 223 |
| 7.1.6.3.   | Perfil de concentraciones en el destilado. Re=2 .....   | 223 |
| 7.1.6.4.   | Perfil de concentraciones en el destilado. Re=2.5 .....   | 224 |
| 7.2.1.1.   | Curva de calibrado para el tolueno .....  | 225 |
| 7.2.1.2.   | Curva de calibrado para el n-butanol .....  | 225 |
| 7.2.3.1.1. | Perfil de temperaturas en los platos. Re=2 .....  | 228 |
| 7.2.3.2.1. | Perfil del caudal molar de destilado. Re=2 .....  | 229 |
| 7.2.3.3.1. | Perfil de concentraciones en el destilado. Mezcla tipo A. Re=2 .....  | 229 |
| 7.2.3.3.2. | Perfil de concentraciones en el plato 5. Mezcla tipo A. Re=2 .....  | 230 |
| 7.2.3.3.3. | Perfil de concentraciones en el plato 10. Mezcla tipo A. Re=2 .....   | 231 |
| 7.2.3.3.4. | Perfil de concentraciones en el plato 15. Mezcla tipo A. Re=2 .....   | 231 |
| 7.2.4.1.1. | Perfil de temperaturas en los platos. Re=2 .....  | 232 |
| 7.2.4.2.1. | Perfil del caudal molar de destilado. Re=2 .....  | 233 |
| 7.2.4.3.1. | Perfil de concentraciones en el destilado. Mezcla tipo B. Re=2 .....  | 233 |
| 7.2.4.3.2. | Perfil de concentraciones en el plato 5. Mezcla tipo B. Re=2 .....  | 234 |
| 7.2.4.3.3. | Perfil de concentraciones en el plato 10. Mezcla tipo B. Re=2 .....   | 234 |
| 7.2.4.3.4. | Perfil de concentraciones en el plato 15. Mezcla tipo B. Re=2 .....   | 235 |
| 7.3.1.     | Perfil de concentraciones en el destilado con el simulador Batchsim.<br>Re=1.5 .....                        | 236 |
| 7.3.2.     | Perfil de concentraciones en el destilado con el simulador Batchsim.<br>Re=2 .....                          | 237 |
| 7.3.3.     | Perfil de concentraciones en el destilado con el simulador Batchsim.<br>Re=2 .....                          | 237 |
| 7.3.4.     | Perfil de concentraciones en el destilado con el simulador Batchsim.<br>Re=2.5 .....                        | 238 |
| 7.3.1.1.   | Comparación de los perfiles de concentración en el destilado. Re=1.5  | 238 |
| 7.3.1.2.   | Comparación de los perfiles de concentración en el destilado. Re=2 .  | 239 |
| 7.3.1.3.   | Comparación de los perfiles de concentración en el destilado. Re=2 .  | 239 |
| 7.3.1.4.   | Comparación de los perfiles de concentración en el destilado. Re=2.5  | 240 |
| 7.3.2.1.   | Comparación de los perfiles de concentración en el destilado. Re=1.5  | 241 |
| 7.3.2.2.   | Comparación de los perfiles de concentración en el destilado. Re=2 .  | 241 |
| 7.3.2.3.   | Comparación de los perfiles de concentración en el destilado. Re=2 .  | 242 |
| 7.3.2.4.   | Comparación de los perfiles de concentración en el destilado. Re=2.5  | 242 |
| 7.4.1.     | Comparación de los perfiles de concentración en el destilado para<br>una mezcla tipo A y Re=2 .....         | 244 |
| 7.4.2.     | Comparación de los perfiles de concentración en el destilado para<br>una mezcla tipo B y Re=2 .....         | 246 |
| 8.1.2.1.   | Perfil de concentraciones en el destilado. Re=1.5 .....   | 255 |
| 8.1.2.2.   | Ampliación del perfil de concentraciones en el destilado. Re=1.5 .....                                      | 255 |
| 8.1.2.3.   | Perfil de concentraciones en el destilado. Re=01 .....  | 256 |
| 8.1.2.4.   | Ampliación del perfil de concentraciones en el destilado. Re=1 .....  | 257 |
| 8.2.1.     | Perfil de temperaturas para el agua de refrigeración, el calderín y el<br>destilado (plato 1). Re=1.5 ..... | 258 |
| 8.2.2.     | Perfil de concentraciones en el destilado. Re=1.5 .....   | 259 |
| 8.2.3.     | Perfil de concentraciones en el plato 15. Re=1.5 .....  | 259 |
| 8.2.4.     | Perfil de temperaturas para el agua de refrigeración, el calderín y el<br>destilado (plato 1). Re=1 .....   | 260 |
| 8.2.5.     | Perfil de concentraciones en el destilado. Re=1 .....   | 260 |
| 8.3.1.     | Perfil de concentraciones en el destilado con el simulador Batchsim.<br>Re=1.5 .....                        | 261 |

---

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 8.3.2.  | Ampliación del perfil de concentraciones en el destilado con el simulador Batchsim. $Re=1.5$ .....  | 262 |
| 8.3.3.  | Perfil de concentraciones en el destilado con el simulador Batchsim. $Re=1$ .....   | 263 |
| 8.3.4.  | Ampliación del perfil de concentraciones en el destilado con el simulador Batchsim. $Re=1$ .....  | 263 |
| 8.4.1.  | Comparación de los perfiles de concentración en el destilado. $Re=1.5$ .....  | 265 |
| 8.4.2.  | Comparación d los perfiles de concentración en el destilado. $Re=1$ ...   | 266 |
| 12.3.1. | Vista global de la planta piloto totalmente aislada .....   | 315 |
| 12.3.2. | Calderín y manta calefactora aislados .....   | 316 |
| 12.3.3. | Vista de la cabeza de columna con un solo condensador .....   | 317 |
| 12.3.4. | Vista de la cabeza de columna con doble condensador .....   | 318 |
| 12.3.5. | Adaptador de la columna .....   | 319 |
| 12.3.6. | Adaptador de la columna con aislamiento en las juntas, a través del cual se sacan las muestras (derecha) y donde se inserta la sonda de temperatura (izquierda) ..... | 320 |
| 12.3.7. | Matraz receptor de destilado y balanza .....  | 321 |



## 1. INTRODUCCION

### 1.1. LOS COMPONENTES ORGANICOS VOLATILES

Los *compuestos orgánicos volátiles* o *VOCs* (*volatile organic compound*) son un grupo de sustancias químicas, distintas del metano y de naturaleza antropogénica, capaces de producir oxidantes fotoquímicos en presencia de luz solar por reacción con óxidos de nitrógeno. Esta reacción química implica una eliminación del contaminante primario por transformación del mismo en compuestos de mayor carácter tóxico. Entre ellos, el más importante, en términos de efectos adversos para la salud humana, los ecosistemas y los materiales, está el ozono.

No todas las sustancias orgánicas tienen la misma capacidad para la formación de ozono, tal y como muestra el factor de producción de ozono fotoquímico (POCP) asociado a cada grupo de compuestos (Pina et al., 1997) indicado en la tabla 1.1.1.

Tabla 1.1.1. Factor de producción de ozono fotoquímico (POCP) para grupos de compuestos químicos.

| Compuesto | Alquenos | Aromáticos | Aldehídos | Alcanos | Cetonas | Esteres | Alcoholes |
|-----------|----------|------------|-----------|---------|---------|---------|-----------|
| POCP      | 84       | 76         | 44        | 42      | 41      | 22      | 20        |

La fuente móvil que produce más cantidad de VOCs es el transporte por automóvil. Dentro de las actividades industriales, los VOCs provienen de industrias petroquímicas y refinerías, industrias químicas y farmacéuticas, industrias de disolventes y industrias de química fina entre otras.

Las medidas preventivas para evitar las emisiones de VOCs incluyen el análisis de las materias primas de entrada siempre que sea posible, así como las mejoras en el proceso industrial, que pueden ir desde la inspección y mantenimiento para evitar fugas, que es la medida más efectiva en algunos sectores como el petrolífero, hasta el rediseño completo de las instalaciones para minimizar los productos orgánicos residuales.

Cuando no son posibles o suficientes dichas actuaciones sobre los productos o los propios procesos, deben aplicarse *sistemas de control de final de tubería*. Los sistemas más usuales para el control de VOCs son:

- Tecnologías no destructivas: adsorción, absorción, condensación, membranas.
- Tecnologías destructivas: oxidación térmica, oxidación térmica regenerativa, oxidación catalítica, filtración biológica y degradación con radiación ultravioleta.

Diversos factores deben tenerse en cuenta a la hora de seleccionar una u otra tecnología:

- Debe estudiarse la posibilidad de reciclar los materiales para su reincorporación al proceso, como materia prima, combustible, disolvente para lavado o posterior venta. En general, si el reciclado es posible y económicamente viable, se preferirán las tecnologías no destructivas.
- Deben conocerse bien las concentraciones de VOCs, ya que cada tecnología trabaja en un rango determinado de concentraciones.

- Es preciso asegurarse que la tecnología seleccionada trabaja con concentraciones VOCs -aire que están fuera de los límites de inflamabilidad así como fuera de los límites de explosión (LEL y UEL).

En la figura 1.1.1. se indica la contribución de diferentes sectores en la emisión de VOCs a nivel europeo, datos referidos a 1997.

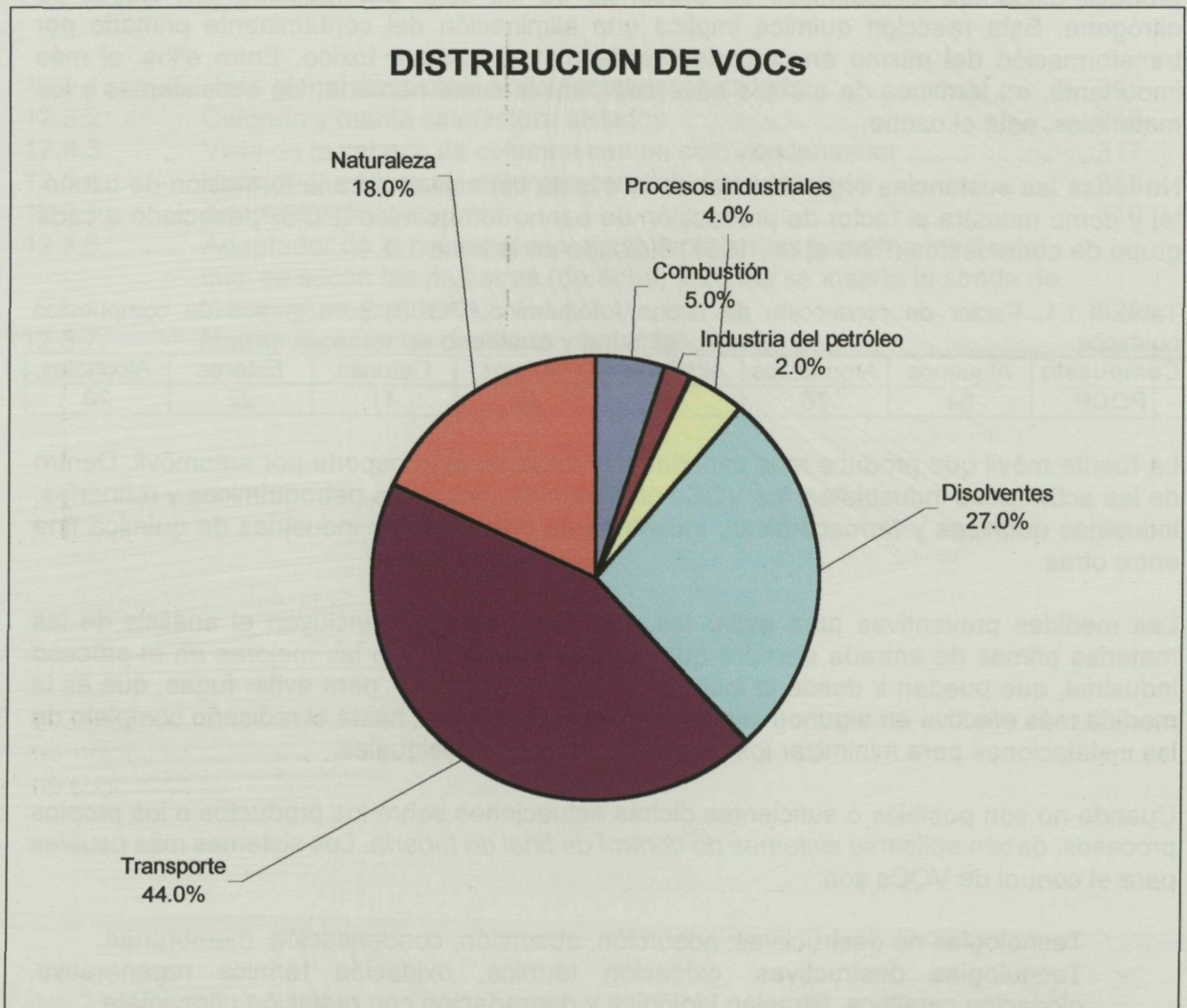


Figura 1.1.1. Fuentes de emisión de VOCs a la atmósfera, Europa, 1997, Corinair Project. (<http://www.gencat.es/mediamb/aire/graf/balanc.gif>)

Cabe destacar que dentro de las emisiones de VOCs, los disolventes presentan una contribución nada despreciable (27%).

En la Unión Europea, el uso de disolventes orgánicos en la industria durante el año 1990, se estima que fue de 2 200 000 Tm. La distribución de los mismos por sectores se indica en la figura 1.1.2.

## USO DE DISOLVENTS ORGANICOS INDUSTRIALS EN LA UE

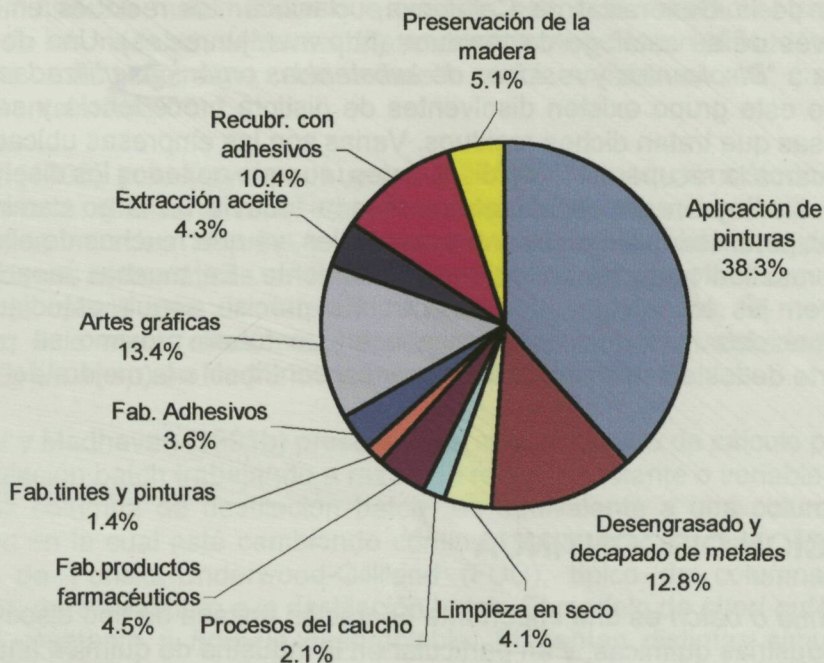


Figura 1.1.2. Uso de disolvents orgánicos industriales en la UE.  
(<http://www.asecorp-online.com/ficheros/demo/coltec/cov.pdf>)

Fruto de la problemática que presentan estos disolventes, la Unión Europea ha aprobado la **Directiva 1999/13/CE DEL CONSEJO de 11 de marzo de 1999** *relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones.*

La directiva contempla los siguientes sectores de aplicación:

- Recubrimiento con adhesivos
- Procesos de recubrimiento
- Recubrimiento de bobinas
- Limpieza en seco
- Fabricación de calzado
- Fabricación de recubrimientos, barnices, tintas y adhesivos
- Fabricación de productos farmacéuticos
- Imprenta
- Conversión de caucho natural o sintético
- Limpieza de superficies
- Proceso de extracción de aceite vegetal y de refinado de grasa y aceite vegetal
- Renovación del acabado de vehículos
- Recubrimiento de alambre en bobinas
- Impregnación de fibras de madera
- Laminación de madera y plástico

La directiva entró en vigor el 29 de marzo de 1999 y desde el 1 de abril de 2001 es de aplicación para instalaciones nuevas. Para las instalaciones existentes, la fecha límite de aplicación es el 31 de octubre de 2007.

La existencia de esta normativa supone una exigencia cada vez más estricta en la emisión de VOCs.

La Junta de Residuos de la Generalitat de Catalunya, clasifica los residuos en veinte grupos distintos, a través de su catálogo de residuos (<http://www.junres.es>). Uno de estos grupos hace referencia a "*Disolventes y residuos de sustancias orgánicas utilizadas como disolventes*". Dentro de este grupo existen disolventes de distinta procedencia y se hace referencia a las empresas que tratan dichos residuos. Varias son las empresas ubicadas en Catalunya que se dedican a la recuperación de disolventes, aunque no todos los disolventes residuales existentes son hoy en día recuperables. Queda todavía un largo camino por recorrer para poder recuperar todos los disolventes residuales, ya que muchos de ellos son difíciles de separar y resultan poco rentables económicamente. En muchas mezclas de disolventes se prefieren las tecnologías destructivas. Es preciso seguir estudiando la separación de estas mezclas más difíciles, para que en un futuro próximo se puedan recuperar la mayor parte de los disolventes residuales y así contribuir a la mejora del medio ambiente.

## 1.2. LA DESTILACION DISCONTINUA

La *destilación discontinua o batch* es una importante operación unitaria de tipo discontinuo, utilizada en muchas industrias químicas, y en particular en la industria de química fina, para separar mezclas de componentes que presenten puntos de ebullición distintos.

En el presente trabajo se estudiará la aplicación de la *destilación discontinua o batch* para estudiar la separación de mezclas líquidas de disolventes (VOCs), de manera que estos compuestos puedan separarse, recuperarse y reutilizarse en estado líquido y no lleguen a vaporizarse y ser fuentes emisoras de contaminación atmosférica.

En la industria de la química fina se trabaja con gran variedad de productos químicos de alto valor añadido, que en función de la demanda de mercado, pueden tener una vida bastante corta. Esta forma de trabajar, hace que la destilación batch deba ser una operación muy flexible, de forma que sea capaz de separar cualquier mezcla de una forma rápida y óptima. Este es un reto importante y a veces inalcanzable en la destilación batch.

La separación por destilación batch tiene lugar en columnas de platos o de relleno, donde la carga inicial a separar de la mezcla problema se sitúa en el calderín. A continuación se pone la fuente de calefacción de la columna en marcha, se estabiliza la columna trabajando a reflujo total y una vez alcanzada la estabilización, se trabaja con la razón de reflujo deseada, sacando muestras de la columna cada cierto tiempo hasta que deseemos dar la operación por acabada.

Una de las ventajas que presenta la destilación batch es que los componentes de una mezcla pueden separarse a través de una sola columna. En la destilación continua para separar N componentes es preciso disponer de N-1 columnas. El equipo de una destilación batch es más económico que el de una destilación en continuo, aunque normalmente los costes de funcionamiento de la destilación batch son más elevados que los de la destilación continua, debido a la propia dinámica del proceso.

La destilación batch es una operación no estacionaria donde las variables que definen el proceso (concentraciones, tiempo, hold-up, masa de destilado, etc.) son función del tiempo. Matemáticamente la destilación batch queda definida por un sistema de ecuaciones diferenciales no lineales y una serie de ecuaciones algebraicas (DAE's) que no siempre son fáciles de resolver de una forma rápida.

El objetivo de la mayoría de grupos que están investigando sobre la destilación batch es plantear modelos matemáticos que puedan definir al máximo el proceso de destilación. Dentro de los modelos, debemos diferenciar los modelos simplificados o de *short-cut*, de los modelos más rigurosos. Un modelo será válido si se ha podido contrastar experimentalmente.

Luyben (1988) y Al-Tuwain y Luyben (1991) proponen un método rápido para estudiar teóricamente el diseño más económico para columnas de destilación batch, para ser aplicado a mezclas binarias y ternarias. A través de balances de materia y distintas correlaciones matemáticas se obtiene el número de platos óptimo de una columna y la razón de reflujo óptima para un determinado grado de separación. El modelo considera platos teóricos, flujo molar constante a lo largo de la columna, volatilidad relativa constante y retención (*hold-up*) en los platos y en el condensador constantes.

Diwekar y Madhavan (1991b) presentan un método rápido de cálculo para diseñar columnas de destilación batch trabajando a razón de reflujo constante o variable. El método considera que una columna de destilación batch es equivalente a una columna de destilación en continuo en la cual esté cambiando continuamente el alimento. Modifican el método de cálculo de Fenske-Underwood-Gilliland (FUG), típico de columnas de destilación en continuo, para adaptarlo a la destilación batch. El modelo de *short-cut* trabaja con volatilidad relativa constante y *hold-up* despreciable. Presentan distintas simulaciones a razón de reflujo constante, para mezclas ternarias, en las que se da la volatilidad relativa pero no el tipo de mezcla en estudio. Estas simulaciones se comparan con las obtenidas por métodos más rigurosos, obteniendo pequeñas desviaciones. Simulaciones a razón de reflujo variable se comparan con el simulador Batchfrac para la mezcla cuaternaria propano, butano, pentano, hexano con buenos resultados. Los autores presentan un método de *short-cut modificado* para mezclas no ideales y con efectos de *hold-up* apreciables. Los resultados obtenidos por simulación son comparados con los obtenidos por métodos rigurosos y algunos de ellos con resultados experimentales de otros autores, con buenos resultados.

Barolo y Botteon (1997) proponen un método de cálculo simple de *short-cut* para obtener productos puros, en mezclas binarias, mediante destilación batch. Utilizan una columna a reflujo total durante todo el tiempo que dura la destilación, con un recipiente intermedio. El método supone flujo molar constante, condensador total, alimento en el punto de ebullición, *hold-up* despreciable y volatilidad relativa constante. El trabajo presentado por estos autores es un trabajo teórico sin validación experimental.

Galindez y Fredenslund (1988) presentan un modelo rápido de cálculo plato a plato, donde el estado no estacionario, es simulado como una sucesión de un número finito de etapas estacionarias de corta duración. El modelo matemático está basado en *Unidist*, un programa matemático para simular columnas en continuo. Utiliza balances de materia y supone flujo molar constante y balances de energía despreciables. Para las relaciones de equilibrio líquido-vapor utiliza distintos modelos termodinámicos, Unifac, Uniquac, Soave-Redlich-Kwong y también el modelo ideal. Los resultados obtenidos por simulación son comparados con los de Domenech y Enjalbert (1974) con buena aproximación.

Stewart et al (1973) y Hitch y Rousseau (1988) utilizan modelos basados en balances de materia y energía para realizar un estudio paramétrico de la influencia de la razón de reflujo, el número de platos y el hold-up sobre el grado de separación de mezclas. Sus estudios son validados experimentalmente para una mezcla ternaria de los hidrocarburos de cadena lineal octano-nonano-decano y para una mezcla de 5 hidrocarburos también de cadena lineal que incluyen desde el hexano hasta el decano.

Uno de los temas actuales en estudio dentro de la destilación batch es el de optimización. El objetivo es estudiar de que forma una mezcla puede separarse para obtener los compuestos separados con la máxima pureza, con el mínimo tiempo de destilación posible, con el máximo de caudal de destilado y que ello implique la máxima recuperación para cada componente de la mezcla. Diwekar et al. (1987) establece que el reflujo óptimo está más cerca del reflujo de trabajo constante que del reflujo de trabajo variable. Noda et al. (2001) llegan a los mismos resultados que los autores anteriormente citados.

Los trabajos de Sundaram y Evans (1993), Farhat et al. (1990), Diwekar y Madhavan (1991a) y Mutjaba y Macchietto (1993) se centran en la búsqueda de las condiciones óptimas de operación. Trabajos más recientes como los de Li y Wozny (2001), Frattini et al. (2000) y Barolo y Dal Cengio (2001) utilizan distintas estrategias de control para la optimización de la destilación batch.

En otros trabajos se estudian distintas configuraciones de columna. Kim y Diwekar (2000) comparan tres configuraciones distintas de columna, la columna de rectificación, la columna de stripping y la columna con uno o varios recipientes intermedios. Esta última configuración de columna también ha sido estudiada por Skogestad et al. (1997), Barolo y Botteon (1997) y Wittgens y Skogestad (2000).

En el presente trabajo se utilizará un modelo rápido de cálculo, basado en el de Luyben (1988), que permitirá hacer un cálculo plato a plato a través de una columna, mediante los balances de materia. Los modelos rápidos continúan siendo necesarios a nivel industrial. Las relaciones de equilibrio líquido-vapor se calcularán a través de valores de volatilidad relativa ya que son valores que se pueden obtener con cierta facilidad. Se estudiará el comportamiento del modelo con valores de volatilidad relativa constantes y valores de volatilidad relativa variables. El modelo se aplicará primero a la mezcla binaria metanol-agua. En la bibliografía consultada, algunos modelos trabajan con volatilidad relativa constante pero en ninguno de ellos se hace referencia al estudio con volatilidad relativa variable. Por otro lado, los ejemplos presentados en los trabajos consultados, suelen ser teóricos, con valores de volatilidad relativa determinados y a menudo sin aplicación a una mezcla concreta.

Muy pocos son los trabajos que además de la simulación presentan experiencias propias en planta piloto para validar las simulaciones para mezclas binarias. En algunos pocos trabajos se utilizan los resultados experimentales de los autores Domenech y Enjalbert (1974) que trabajaron en la separación experimental de la mezcla binaria ciclohexano-tolueno.

En este trabajo se validarán las simulaciones realizadas con el modelo para la mezcla binaria metanol-agua con las experiencias realizadas en la planta piloto. Estas validaciones permitirán conocer la bondad del modelo y conocer en qué condiciones es mejor utilizar el modelo con volatilidad relativa constante o el modelo con volatilidad relativa variable.

El modelo se aplicará a continuación a la mezcla ternaria ciclohexano-tolueno-clorobenceno, formada íntegramente por VOCs de la cual no se ha encontrado ninguna referencia bibliográfica. Son muy pocas las mezclas ternarias reales referenciadas en la bibliografía, así como muy pocas las mezclas ternarias separadas en plantas piloto. De entre los autores que realizan validaciones experimentales, la mayor parte de ellos hacen referencia a los resultados experimentales obtenidos por Nad y Spiegel (1987) que trabajaron con la mezcla ternaria ciclohexano-tolueno-n-heptano.

Los resultados simulados con el modelo para la mezcla ternaria se compararán con las experiencias realizadas en la planta piloto y se estudiará su capacidad de predicción a escala industrial.

Una vez estudiado el modelo y su validación para mezclas reales sin azeótropo, el siguiente paso es intentar aplicar el modelo al estudio de separación de mezclas azeotrópicas.

### 1.3. LAS MEZCLAS AZEOTROPICAS

La presencia de *mezclas azeotrópicas* en corrientes residuales de disolventes dificulta los procesos de separación por destilación batch; mezclas de este tipo se encuentran en la industria química y farmacéutica.

Algunos estudios se dirigen a predecir la formación de azeótropos, como los de Fidkowski et al. (1993) y Schembecker y Simmrock (1995).

Se han propuesto métodos rápidos de cálculo para predecir el comportamiento de mezclas azeotrópicas binarias (Diwekar, 1991).

Para resolver las mezclas azeotrópicas se ha estudiado la adición de un componente que forme una fase homogénea con la mezcla inicial. Bernot, Doherty & Malone (1991) han estudiado la secuencia de pasos a realizar en la destilación batch para romper de esta forma tanto los azeótropos de punto de ebullición mínimo como los de punto de ebullición máximo o bien aquellos azeótropos cuyos componentes puros presentan puntos de ebullición muy similares. Utilizan columnas batch convencionales (de rectificación) y columnas batch invertidas (de stripping). Esta última disposición permite romper especialmente los azeótropos de punto de ebullición mínimo según los estudios realizados por los autores. El modelo matemático con el cual trabajan está basado en los balances de materia y en las relaciones de equilibrio líquido-vapor. El hold-up en los platos y los efectos térmicos no se tienen en cuenta. Sus estudios teóricos los aplican a la mezcla acetato de etilo (EA), metanol (M), acetato de metilo (MA), etanol (E) que es una mezcla que contiene tres azeótropos binarios (MA-M, EA-E y EA-M) que se obtiene en el reactor del proceso de transesterificación. Los estudios no contienen datos experimentales. Los trabajos realizados por Düssel y Stichlmair (1995) están en la misma línea que los de los autores anteriores. Exponen las secuencias de pasos a seguir en la separación de la mezcla agua-etanol mediante la adición de etilenglicol y de la mezcla agua-piridina con adición de tolueno. Estos son trabajos teóricos donde no se indica ninguna validación experimental.

Otra forma de resolver las mezclas azeotrópicas consiste en añadir un componente a la mezcla que forme una fase heterogénea con uno de los componentes de la mezcla inicial. Recientemente Rodríguez-Donis et al. (2001) han estudiado la separación de mezclas azeotrópicas binarias de esta forma, con buenos resultados. Los autores estudian la separación de la mezcla agua-acetonitrilo, que presenta un azeótropo de punto de ebullición mínimo, mediante la adición de acrilonitrilo. El estudio se realiza por simulación y se valida experimentalmente con resultados que presentan buena concordancia. La mezcla agua-

ácido fórmico, que presenta un azeótropo de punto de ebullición máximo también es estudiada por simulación por estos autores. El azeótropo se rompe con la adición de formato de propilo. Aunque los azeótropos de punto de ebullición máximo son menos frecuentes que los de punto de ebullición mínimo, una gran parte de tales azeótropos son de gran interés industrial. La tercera mezcla binaria estudiada por simulación, por los autores, es una mezcla no azeotrópica, cuyos componentes presentan una baja volatilidad relativa, con lo cual estas mezclas pueden ser tan difíciles de separar como las mezclas azeotrópicas. Una de estas mezclas está formada por agua-ácido acético a la que se añade acetato de vinilo que forma una fase heterogénea con el agua. Estos autores han realizado las simulaciones con el simulador ProSimBATCH® (batch process simulator). El modelo del simulador consiste en un cálculo plato a plato, utilizando balances de materia y energía y las relaciones de equilibrio líquido-vapor. En las simulaciones realizadas, la cantidad de tercer componente adicionado para romper el azeótropo es siempre una cantidad muy pequeña. El trabajo de estos autores hace énfasis en que la destilación batch azeotrópica heterogénea es mejor que la homogénea.

Lang et al. (1994) simulan y validan experimentalmente la separación de la mezcla azeotrópica acetona-metanol mediante la adición de agua, a razón de reflujo constante, con buena concordancia en los resultados. El mismo grupo (1995) continúa el trabajo, extendiéndolo a razón de reflujo variable.

Ahmad y Barton (1996) proponen la teoría de los diagramas de curvas residuales como herramienta básica para el estudio de la destilación batch azeotrópica homogénea, para un número arbitrario de componentes.

En el presente trabajo se utilizará el modelo rápido aplicado a mezclas no azeotrópicas, con algunas variaciones en la obtención de la volatilidad relativa, para estudiar si el modelo es capaz de predecir un azeótropo. Se aplicará a la mezcla azeotrópica tolueno-n-butanol, formada por VOCs. Los resultados obtenidos por simulación se validarán con los resultados experimentales obtenidos en la planta piloto. El interés de esta parte del trabajo es debido a que son pocos los modelos rápidos para obtención de azeótropos referenciados en la bibliografía, así como pocas las mezclas reales azeotrópicas estudiadas. De la mezcla tolueno-n-butanol no se ha encontrado ninguna referencia. La parte final del trabajo se dedicará a intentar la resolución del azeótropo tolueno-n-butanol.

## 1.4. LA PLANIFICACION DE LA PRODUCCION EN PROCESOS DISCONTINUOS

Los procesos químicos de gran volumen de producción van asociados, generalmente, a plantas de funcionamiento continuo que facilitan tanto el control como la obtención de un producto de calidad uniforme. Sin embargo, para operaciones en pequeña y mediana escala que supongan un alto valor añadido (fabricación de productos químicos especiales, farmacéuticos, pinturas, materiales y productos de tecnología avanzada ...) no se justifican los elevados gastos de capital que supone el procesamiento en continuo, siendo entonces mucho más conveniente la utilización de un modo de producción discontinuo o *batch*. La importancia económica de las plantas discontinuas se refleja en la cantidad de instalaciones y de productos que se elaboran siguiendo esta forma de funcionamiento. Se calcula que un



60% de las ventas en el sector químico corresponde a aquellos productos que han sido elaborados en este tipo de plantas, siendo de especial relevancia la industria farmacéutica y la alimentaria. Sectores como la metalurgia, la industria papelera y la industria textil, entre otros, también utilizan procesos discontinuos. Conseguir un diseño y una operación eficientes en este tipo de plantas, es un criterio indispensable en un mercado cada vez más competitivo.

Uno de los objetivos básicos de cualquier industria consiste en servir de forma rápida y eficiente al cliente. Para ello, es fundamental reducir el ciclo de vida del diseño de los productos, así como lograr la máxima flexibilidad en la producción. La gran flexibilidad que presenta la planta discontinua la hace particularmente atrayente para dar respuesta a situaciones variables de mercado y de producción, manteniendo unas cotas de calidad y garantía elevadas.

Dentro del tipo de plantas que funcionan de forma discontinua, existe una gran variedad en su forma de operación, utilización del equipo disponible y factores económicos. Así, según la estructura de producción se pueden encontrar los siguientes tipos de plantas discontinuas:

- ◆ **Plantas multiproducto (*Multiproduct Plant*):** plantas que obtienen varios productos similares, con procesos de fabricación y orden de utilización de los equipos semejante.
- ◆ **Plantas multipropósito (*Multipurpose Plant*):** plantas que obtiene productos distintos con procesos de fabricación y orden de utilización de los equipos diferenciados. Se pueden obtener diferentes productos al mismo tiempo y un mismo producto puede seguir caminos diferentes a través de la planta.
- ◆ **Multiplantas (*Multiplant*):** plantas con la estructura de dos o más plantas multiproducto operando en paralelo.

Los diferentes tipos de plantas caracterizan la flexibilidad de las mismas desde diferentes puntos de vista y dan idea de la complejidad del análisis necesario, para resolver los problemas que presenta cada planta concreta (diseño, planificación, control, etc). Esta complejidad aumenta, en general, con el grado de flexibilidad exigida a la planta.

En este contexto, existen dos problemas básicos:

1. En primer lugar, se plantea un problema de diseño, donde teniendo en cuenta los requisitos de producción, se deberá determinar el dimensionado de los equipos a utilizar, de tal forma que cierta función objetivo (por ejemplo, los costes de capital necesarios) alcance su valor óptimo. Este tipo de problema aparecerá solamente en determinadas circunstancias de la vida de la planta, tales como el diseño inicial y el estudio de ampliaciones o modificaciones de la planta. La rentabilidad obtenida en la planta dependerá en gran medida de la buena resolución de este problema.
2. En segundo lugar, debe analizarse el problema de la *Planificación de la Producción*, en el cual conociendo las especificaciones de la planta y ciertos requisitos de producción, hay que determinar cuándo y en qué cantidades se deben fabricar los diversos productos, decidir en qué equipos y en qué orden se deben llevar a cabo las diversas tareas del proceso de producción y en qué preciso momento deben comenzar y finalizar tales tareas. El adecuado tratamiento de este problema es básico para el funcionamiento diario de las plantas.

Ambos problemas no son independientes. Los modelos simplificados utilizados para establecer la estructura de la planta y las capacidades óptimas de los equipos a instalar, no

entran en los detalles de funcionamiento de la planta ni en la evaluación económica de la producción, por lo que es posible que determinados aspectos provoquen conflictos no previstos. Mediante la aplicación de una metodología de planificación adecuada sobre los resultados preliminares de diseño, se puede evaluar la capacidad real de la planta y su flexibilidad frente a posibles cambios de especificaciones. La resolución de ambos problemas requiere una sistematización previa de conceptos, mecanismos y estrategias en que se basa la logística del proceso productivo de tipo discontinuo.

El estudio de sistemas de planificación de la producción se encuentra tradicionalmente en el ámbito de la investigación operativa. Hace más de treinta años que se investiga en técnicas de planificación de la producción, pero solamente el auge y consolidación de la ciencia y la tecnología de la información ha hecho posible una aplicación sistemática de dichas técnicas en la práctica industrial.

En la industria química es de especial interés el disponer de herramientas capaces de generar órdenes de fabricación a partir de la información disponible, utilizando criterios objetivos y consensuados entre los diferentes departamentos de la empresa.

En el estudio industrial de la planificación de la producción se pueden distinguir varios niveles de decisión, en función del horizonte de tiempo y del grado de detalle contemplado:

- ◆ El nivel más alto (*Planning*) tiene en cuenta un amplio horizonte de tiempo, anual o superior, fijando objetivos de producción a partir de estimaciones de demandas o bien de objetivos de ventas. Las decisiones se toman a nivel de planta o incluso de empresa, coordinando la producción entre distintos centros de trabajo sin analizar el detalle de los equipos o de los productos. Como resultado de este análisis se pueden tomar decisiones que afecten a medio o largo plazo a compras y expediciones, modificaciones o reestructuraciones de equipos o líneas de producción, contratación de personal, etc.

- ◆ El nivel intermedio asigna los productos a líneas de producción, atendiendo a criterios técnicos y comerciales, y siguiendo los objetivos marcados por los niveles superiores. Se trabaja con horizontes de tiempo que suelen oscilar entre los varios días y las pocas semanas, en función del tiempo de proceso de los productos involucrados, y se dispone de una aproximación muy precisa de las necesidades reales y de los recursos disponibles.

- ◆ El nivel inferior (*Scheduling*) donde se programan totalmente las operaciones a realizar en una planta. A nivel de producto se trabaja para cubrir una demanda específica de un cliente concreto, con fechas de entrega, prioridades, etc. A nivel de recursos se identifican las máquinas que serán utilizadas, las materias primas que se consumirán, los tiempos de trabajo previstos, los operarios, etc. El conocimiento anterior permite generar los órdenes de fabricación correspondientes.

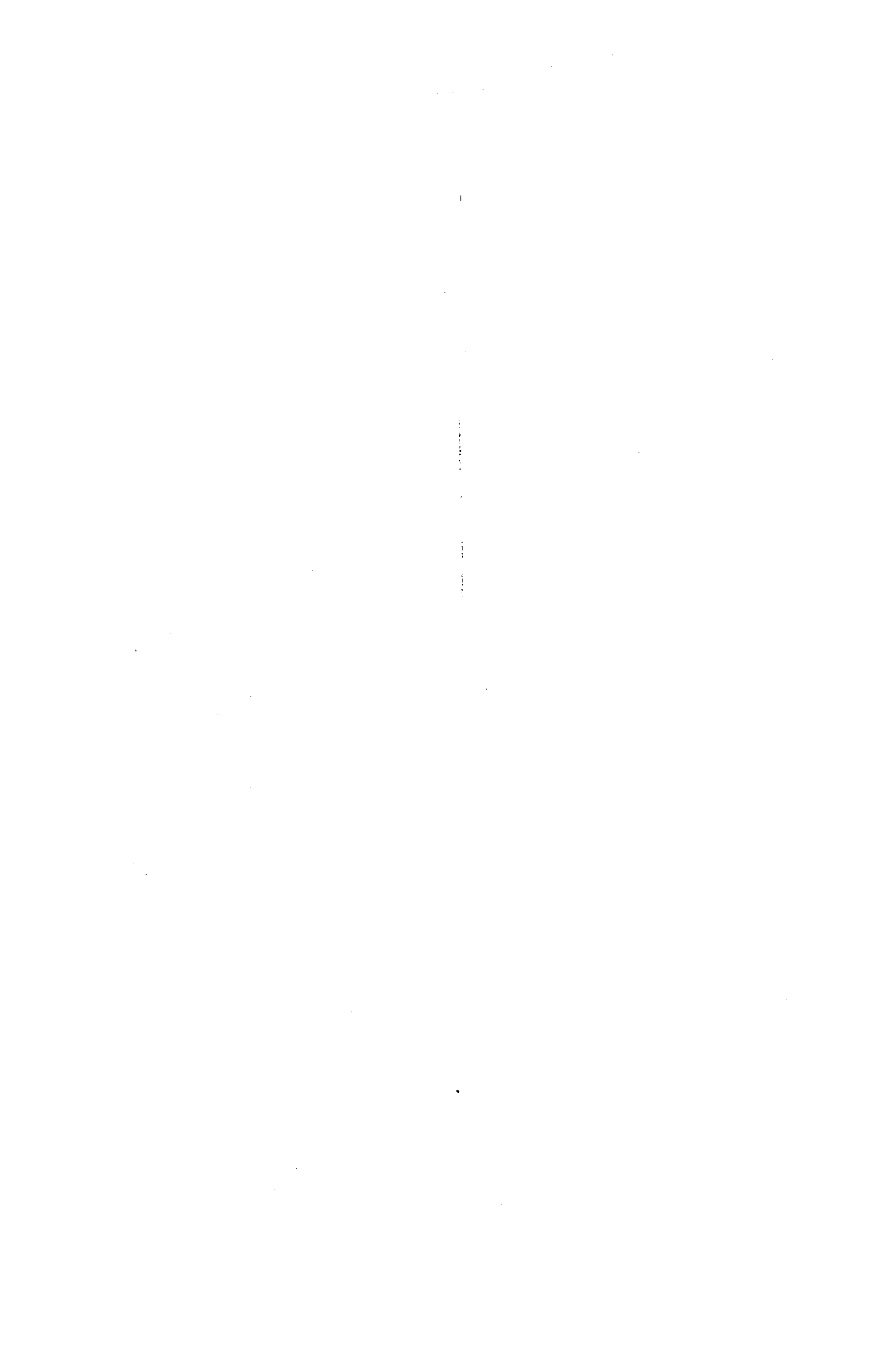
Cuando el proceso de toma de decisiones se realiza de forma manual, basándose en el criterio y la experiencia de las personas involucradas, la división entre estos niveles es, en la práctica, muy flexible. Las decisiones tomadas en niveles superiores pueden quedar matizadas en niveles inferiores, al ponerse de manifiesto las crecientes discrepancias entre las previsiones y la realidad del mercado o de la situación de los equipos. En caso necesario, cada nivel podrá modificar las decisiones tomadas en niveles superiores, si dispone de suficiente iniciativa, información y criterio para ello, o informará de los problemas detectados, para que sean los propios niveles superiores los que las revisen adecuadamente.

Para ganar en flexibilidad y capacidad de respuesta, una alternativa consiste en crear un software adecuado, mediante una serie de programas informáticos, que permita una buena

planificación de la producción en plantas discontinuas. Esta planificación ha de empezar desde el nivel más bajo o *scheduling* hasta el más elevado o *planning*. Actualmente existe un vacío importante en la creación y aplicación de software para estudiar problemas de *scheduling*. Muchos de los problemas de *scheduling* se limitan a tratar las distintas operaciones de un proceso industrial como una caja negra, sin tener en cuenta las condiciones y los tiempos reales de trabajo. Esta forma de trabajar poco correcta repercute de forma significativa en la planificación a nivel superior o *planning*.

En la programación de operaciones o *scheduling* se necesitan métodos de cálculo rápidos y eficaces, ya que los cambios de productos, típicos de las plantas discontinuas, implican cambios constantes en la operación de la planta (*re-scheduling*). Los tiempos de respuesta deben ser bajos para que los procesos sean óptimos económicamente.

Los modelos matemáticos utilizados en este trabajo así como los programas realizados, tienen como objetivo contribuir a la elaboración de un software adecuado para simulación de la destilación batch, en problemas de *scheduling* y *re-scheduling*. Dentro del grupo investigador en el cual se ha realizado esta tesis, se ha elaborado paralelamente un software para el estudio de reactores batch (Grau, 1999), también de aplicación en problemas de *scheduling*. Ambos trabajos están enmarcados en diversos proyectos europeos (EUROBATCH, CHEM) que tratan del desarrollo y puesta a punto de herramientas de soporte en la toma de decisiones fuera-de-línea y en-línea para la optimización de la producción en sistemas de fabricación flexible que cuentan con etapas de reacción / separación discontinuas.



## 2. OBJETIVOS

Una vez conocida la situación de los componentes orgánicos volátiles y su posible recuperación por destilación batch, así como los problemas asociados a la programación de operaciones de los procesos discontinuos, se plantean los siguientes objetivos en este trabajo:

- 1) Desarrollo y puesta a punto de un modelo matemático sencillo que permita de una forma rápida y robusta predecir la separación por destilación batch de mezclas líquidas de VOCs.
- 2) Los programas informáticos realizados con el modelo tienen como objetivo contribuir a la resolución de problemas de *scheduling* y *re-scheduling*, dentro de la planificación de la producción de plantas discontinuas.
- 3) Realizar un estudio experimental en planta piloto de destilación batch, que permita la comprobación del modelo en diversos escenarios, y su eventual mejora y validación. Para ello será preciso realizar el montaje y la puesta a punto de la planta piloto.
- 4) Aplicar este modelo en primer lugar a la simulación de una mezcla binaria (metanol-agua), para estudiar su comportamiento en la predicción de la separación por destilación batch de los componentes. Las simulaciones realizadas con el modelo se compararan con los experimentos realizados en la planta piloto y con el simulador industrial Batchsim de Pro/II. La mezcla metanol-agua se ha escogido especialmente para realizar la puesta a punto de la planta piloto, donde dicha mezcla es la primera que se experimenta en la planta.
- 5) Una vez estudiada la mezcla binaria, el siguiente objetivo es aplicar el modelo a una mezcla ternaria (ciclohexano-tolueno-clorobenceno). Los resultados obtenidos por simulación se compararan con los experimentos realizados en la planta piloto y con el simulador industrial Batchsim de Pro/II.
- 6) Estudiar si el modelo predice el comportamiento de mezclas azeotrópicas. Para ello, el modelo se aplica a un azeótropo binario de mínimo punto de ebullición (tolueno – n-butanol). Los resultados obtenidos por simulación con el modelo, también serán comparados con los resultados experimentales y con el simulador Batchsim de Pro/II.
- 7) El siguiente objetivo es la resolución del azeótropo tolueno-n-butanol, mediante la adición de un tercer componente. Los resultados obtenidos se comparan con los experimentales y con el simulador Batchsim de Pro/II.

La planta piloto de destilación batch en la cual se ha estudiado la separación experimental de las mezclas, pertenece al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Politécnica de Catalunya y está situada en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Barcelona, Pabellón G-2ª planta. Todas las determinaciones analíticas se han realizado en el Departamento de Ingeniería Química, a excepción de las

correspondientes a la resolución del azeótropo tolueno-n-butanol que se han realizado en el laboratorio de Análisis Instrumental del Departamento de Ingeniería Minera y Recursos Naturales de la misma Universidad, situado en Manresa.

Los apartados del trabajo se desarrollan de la siguiente forma:

En el apartado 3. se estudia la modelización matemática de una columna de destilación batch . En el apartado 4. se presenta la planta piloto de destilación batch, así como el equipo de análisis utilizado. En el 5. se estudia la simulación de la mezcla binaria, con aplicación a la mezcla metanol-agua. En el apartado 6. se estudia la mezcla ternaria, con aplicación a la mezcla ciclohexano-tolueno-clorobenceno. En el apartado 7. se estudia la mezcla azeotrópica tolueno-n-butanol y en el apartado 8. se estudia su posible resolución. En el apartado 9. se indican las conclusiones generales del trabajo y en el 10. la nomenclatura utilizada así como la terminología. Las referencias bibliográficas consultadas se indican en el apartado 11. El apartado 12. corresponde al anexo donde se indican las publicaciones más relevantes a que ha dado lugar este trabajo, así como una muestra de programas realizados y unas fotos complementarias de la planta piloto utilizada en este trabajo.

### **3. MODELIZACION MATEMATICA DE UNA COLUMNA DE DESTILACION BATCH**

La destilación es la técnica de separación industrial más antigua y ampliamente utilizada para separar mezclas, cuyos componentes presenten puntos de ebullición distintos. Tuvo sus orígenes en el laboratorio a través de simples alambiques donde la mezcla a separar era llevada a ebullición. El vapor generado, rico en el componente más volátil, era recogido después de pasar por el condensador. Esta simple operación es ya un ejemplo de destilación batch. El concepto de razón de reflujo y el uso de accesorios como rellenos o platos para aumentar la transferencia de materia, convirtieron esta simple destilación en una columna de destilación batch.

El paso de operación discontinua a continua lo aceleró la industria petroquímica, siendo la destilación continua un proceso clave para las industrias de producción a gran escala. Las industrias de producción a pequeña escala siguieron utilizando la destilación discontinua y aún hoy en la actualidad. Además, el aumento en la producción de productos de alto valor añadido, que trabajan con pequeños volúmenes de productos químicos y bioquímicos ha generado un elevado interés en la destilación batch. La flexibilidad de la destilación batch hace que presente ventajas en frente de la destilación en continuo. Por otro lado, esta flexibilidad y la naturaleza no estacionaria de la destilación batch, en donde todas las variables varían a lo largo del tiempo, hacen que sea una operación más compleja de operar y diseñar.

La modelización matemática de una columna de destilación batch implica plantear balances de materia, balances de energía y relaciones de equilibrio líquido-vapor. La resolución rigurosa de los modelos implica la solución de un sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas (DAE's) que aumenta su complejidad al aumentar el número de componentes de la mezcla a separar y el número de platos de la columna (o altura de relleno). Debido a la complejidad de los sistemas, se han estudiado modelos matemáticos aproximados, más simples, denominados de *short-cut*, que permiten de una forma rápida y con buena aproximación, resolver la separación de mezclas en columnas de destilación batch.

En este apartado del trabajo se estudiarán métodos rigurosos y aproximados, pero antes de estudiar los distintos modelos, es preciso conocer las configuraciones posibles en una columna de destilación batch, así como los distintos modos en que puede operar una columna.

#### **3.1. CONFIGURACIONES POSIBLES EN UNA COLUMNA DE DESTILACION BATCH**

Las columnas de destilación batch pueden presentar distintas configuraciones, algunas de las cuales se indican en la figura 3.1.1.

La columna de la figura (a) es básicamente una columna de rectificación, con un calderín en la parte inferior, donde se coloca la mezcla a separar, y un condensador en la parte superior, a través del cual se pueden obtener los distintos componentes de la mezcla, desde el componente más volátil al menos volátil. Los componentes obtenidos a través del destilado

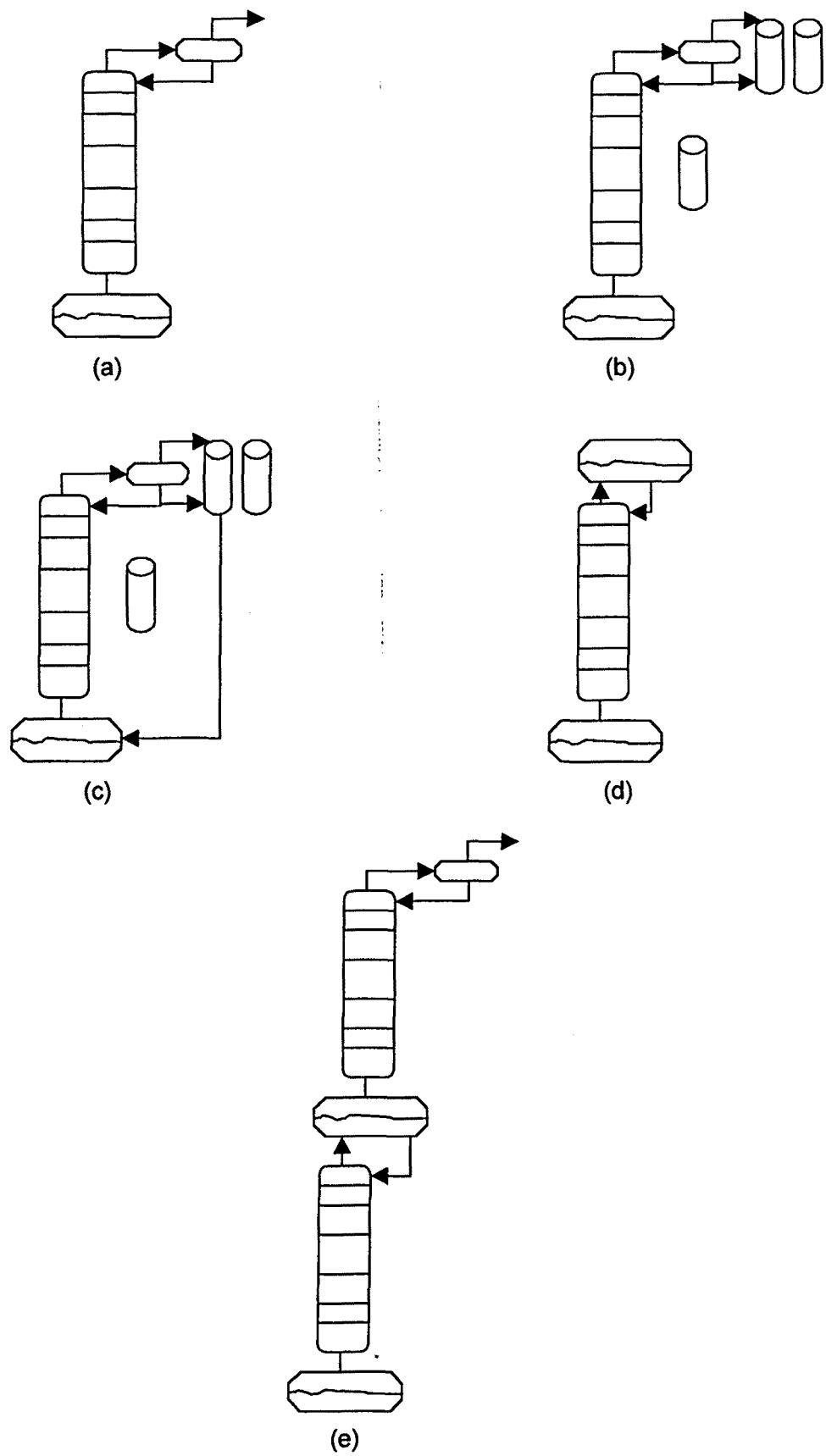


Figura 3.1.1. Configuraciones posibles en una columna de destilación batch.



de la columna pueden corresponder a componentes puros o a mezclas de componentes. En este caso será mejor trabajar con una configuración como la indicada en la figura (b), donde se podrán recoger por una parte los componentes puros y por otra las mezclas de componentes que denominaremos *slop-cuts*. Si estas mezclas, *slop-cuts*, se desean reciclar, deberá utilizarse la configuración (c) en donde la mezcla a separar, situada en el calderín, estará formada por mezcla problema inicial más el *slop-cut* obtenido en la operación anterior. La configuración (d) corresponde a una columna de stripping donde la mezcla a separar está situada en un recipiente en la parte superior de la columna. Esta columna opera a reflujo total, obteniéndose en el recipiente superior el componente más volátil y en el calderín el menos volátil. La configuración (e), en fase de estudio, corresponde a una columna con zona de rectificación y zona de stripping. En realidad son dos columnas batch con un recipiente intermedio. Los estudios preliminares realizados con esta columna parecen indicar que es una columna que aumenta la flexibilidad de la destilación batch.

Las distintas configuraciones presentadas van desde las más simples a las más complejas. Teniendo en cuenta que cada una de ellas puede trabajar de distintos modos (reflujo total, constante, variable u óptimo) el número de configuraciones posibles es elevado.

### 3.2. MODOS DE OPERACION DE UNA COLUMNA DE DESTILACION BATCH

Una de las variables más importantes en una columna de destilación batch es la razón de reflujo externa, definida como la cantidad de líquido que retorna a la columna respecto a la cantidad de destilado obtenida.

En función de cómo se opere con la razón de reflujo externa, existen distintos modos de operación:

- **Razón de reflujo total**

La columna trabaja como un equipo cerrado donde no se obtiene ningún producto. Esta forma de trabajar se utiliza en la configuración (d) de la figura 3.1.1. durante todo el tiempo que dura la destilación y también para estabilizar las columnas que después trabajarán con una razón de reflujo determinada, como las indicadas en las configuraciones (a), (b), (c) y (e) de la figura 3.1.1.

- **Razón de reflujo constante**

La columna se estabiliza trabajando a reflujo total y a continuación se establece un reflujo concreto y constante durante todo el tiempo que dura la destilación. Este modo de trabajar permite obtener productos en el destilado de composición variable. La operación se da por finalizada cuando se han alcanzado los objetivos propuestos, tales como composición media obtenida en el destilado, composición final en el calderín, cantidad total de producto en el destilado o en el calderín, o tiempo de destilación.

En la figura 3.2.1. se indica un esquema de un perfil de concentraciones para una mezcla binaria de componentes A y B, en una columna de destilación batch. Este es un perfil bastante ideal que nos indica que durante el tiempo  $t_A$  se obtiene el componente A puro y durante el tiempo  $t_B$  se obtiene el componente B puro.

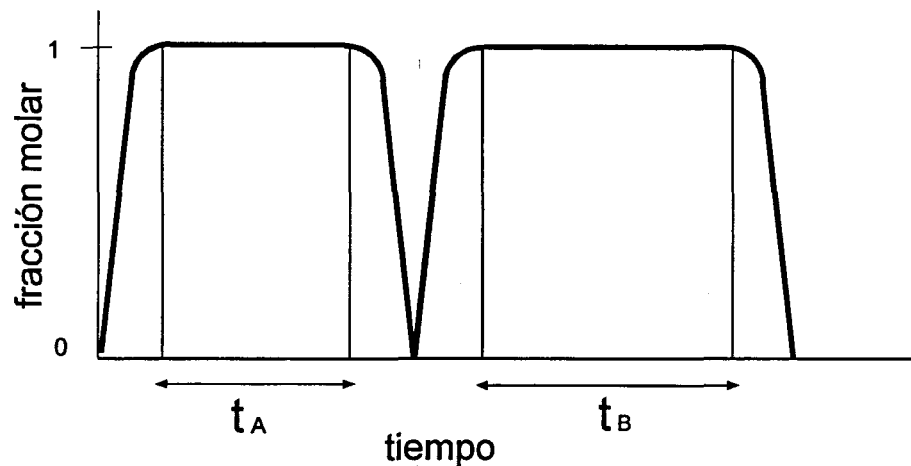


Figura 3.2.1. Perfil de concentraciones en una columna de destilación batch a razón de reflujo constante.

- **Razón de reflujo variable**

La columna se estabiliza a reflujo total y a continuación se establece una razón de reflujo externa variable, que permite obtener una composición constante de producto en el destilado.

- **Razón de reflujo óptima**

La razón de reflujo óptima es la que permite obtener una cantidad de producto con una pureza determinada en el mínimo tiempo posible. En esta forma de operar, la razón de reflujo se mantiene variable, así como la composición obtenida en el destilado. La razón de reflujo óptima es una razón intermedia entre la razón de reflujo constante y la variable, aunque estudios de optimización realizados por Diwekar (1992) indican que los resultados obtenidos por simulación a razón de reflujo óptima presentan buena concordancia con los obtenidos a razón de reflujo constante, pero no con los obtenidos a razón de reflujo variable.

### 3.3. MODELOS RIGUROSOS

La modelización matemática de una columna de destilación batch implica el planteo de los balances de materia y energía en las distintas zonas de la columna, así como de las ecuaciones que rigen el equilibrio líquido-vapor. El conjunto de todas las ecuaciones constituye un modelo completo y riguroso para la destilación batch.

Distefano (1968) fue el primer autor que planteó un análisis detallado de las características de los balances de materia y energía asociadas a la dinámica de las columnas de destilación batch multicomponente. Este autor señala que diversos son los factores que hacen que el sistema de ecuaciones para la destilación batch sea mucho más difícil de resolver que el obtenido para una destilación en continuo. Así por ejemplo, en la destilación batch, el *holdup* en los platos es generalmente mucho menor que el *holdup* en el calderín, mientras que en la destilación continua el *holdup* de los platos es comparable al del calderín. Los trabajos de Distefano han sido la base para la mayoría de trabajos publicados posteriormente sobre modelización rigurosa de columnas de destilación batch, como los de Boston et al. (1981) y Diwekar y Madhavan (1991a).

El modelo riguroso que se presenta a continuación, elaborado por Diwekar (1995), está basado en el de Distefano. La configuración de la columna batch se indica en la figura 3.3.1. donde el *holdup* en cada plato es responsable de la dinámica de cada plato. En el modelo se supone:

- Flujo molar de vapor y líquido variable a lo largo de la columna.
- *Holdup* despreciable para el vapor.
- *Holdup* molar constante para el líquido.
- Condensador total
- Columna adiabática.
- Platos teóricos.

En la figura 3.3.2. se indican las corrientes de vapor y líquido entrantes y salientes para un plato arbitrario  $n$ , así como las composiciones para un componente  $j$  de una mezcla multicomponente.

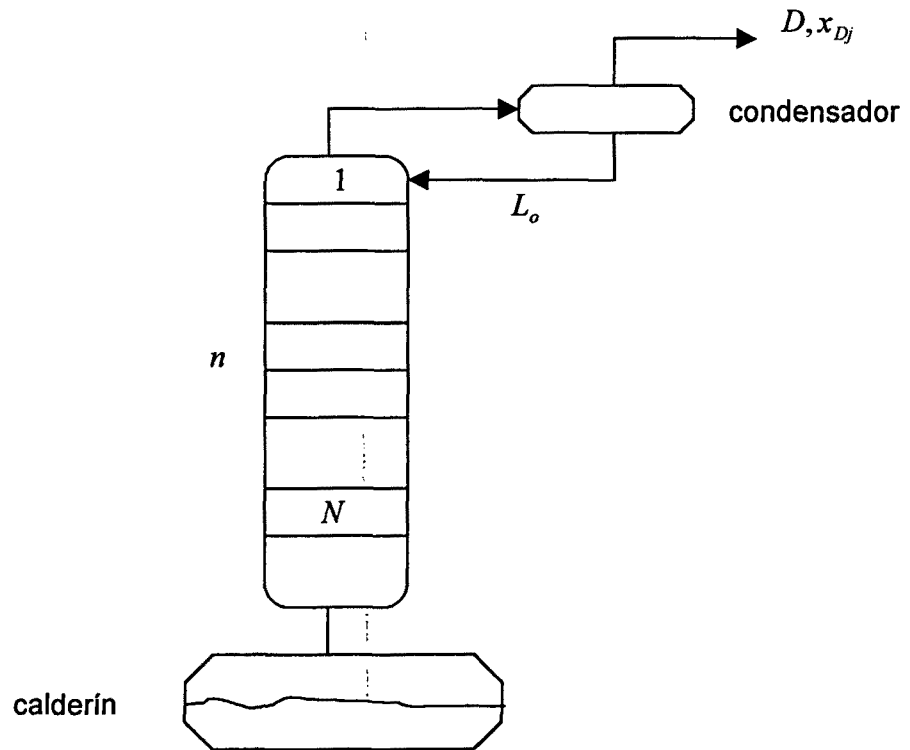


Figura 3.3.1. Esquema de una columna de destilación batch.

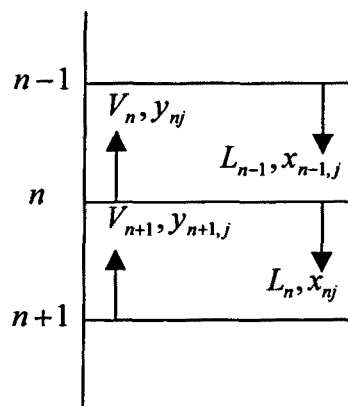


Figura 3.3.2. Corrientes y composiciones entrantes y salientes en un plato  $n$  para métodos rigurosos.

Las ecuaciones que rigen el modelo se indican a continuación.

• **Balances en los platos**

Balance global de materia en el plato n

$$\frac{dH_n}{dt} = V_{n+1} + L_{n-1} - V_n - L_n \quad (3.1)$$

Balance de materia del componente j en el plato n

$$\frac{dH_n x_{nj}}{dt} = V_{n+1} y_{n+1,j} + L_{n-1} x_{n-1,j} - V_n y_{nj} - L_n x_{nj} \quad (3.2)$$

Balance global de energía en el plato n

$$\frac{dH_n I_n}{dt} = V_{n+1} J_{n+1} + L_{n-1} I_{n-1} - V_n J_n - L_n I_n \quad (3.3)$$

• **Balances en el condensador**

Razón de reflujo

$$Re = \frac{L_o}{dD'/dt} \quad (3.4)$$

Balance global de materia en el condensador

$$\frac{dH_D}{dt} = V_1 - L_o - \frac{dD'}{dt} = V_1 - \frac{dD'}{dt} (Re+1) \quad (3.5)$$

Balance de materia del componente j en el condensador

$$\frac{dH_D x_{Dj}}{dt} = V_1 y_{1j} - L_o x_{Dj} - x_{Dj} \frac{dD'}{dt} \quad (3.6)$$

Balance global de energía en el condensador

$$\frac{dH_D I_D}{dt} = V_1 J_1 - L_o I_D - \frac{dD'}{dt} I_D - Q_D \quad (3.7)$$

• **Balances en el calderín**

Balance global de materia en el calderín

$$\frac{dM_B}{dt} = L_N - V_B \quad (3.8)$$

Balance de materia del componente j en el calderín

$$\frac{dM_B x_{Bj}}{dt} = L_N x_{Nj} - V_B y_{Bj} \quad (3.9)$$

Balance global de energía en el calderín

$$\frac{dM_B I_B}{dt} = L_N I_N - V_B J_B + Q_B \quad (3.10)$$

• **Correlaciones termodinámicas para el equilibrio líquido-vapor**

$$y_{nj} = f[(x_{nk}, k=1, \dots, NC), TE_n, P_n] \quad (3.11)$$

• **Correlaciones entálpicas**

$$I_n = f[(x_{nk}, k=1, \dots, NC), TE_n, P_n] \quad (3.12)$$

$$J_n = f[(y_{nk}, k=1, \dots, NC), TE_n, P_n] \quad (3.13)$$

La resolución de este modelo matemático implica la resolución de un sistema de ecuaciones algebraicas y diferenciales (stiff) que requieren métodos de integración determinados. La complejidad del sistema aumenta con el número de componentes de la mezcla y el número

de platos de la columna. Para una mezcla de  $NC$  componentes que se quiere separar en una columna de  $N$  platos, la simulación a razón de reflujo constante o variable requiere la resolución simultánea de  $NC \cdot N$  ecuaciones diferenciales de los balances de materia,  $N$  ecuaciones diferenciales de los balances de energía y  $(2NC \cdot N + N)$  ecuaciones del equilibrio líquido-vapor, asociadas con cada ecuación del balance de materia, que se complican cuando las mezclas en estudio son no ideales.

La complejidad de cálculo asociada con los métodos rigurosos hace difícil obtener propiedades globales, tales como regiones de trabajo posibles para cada mezcla, que son propiedades críticas para problemas de optimización, control y síntesis.

Una forma de afrontar los problemas relacionados con los modelos rigurosos es desarrollar modelos simplificados que permitan con buena aproximación describir el comportamiento de una columna de destilación batch.

### 3.4. MODELOS SIMPLIFICADOS

Uno de los primeros modelos simplificados utilizado en columnas de destilación batch, es el que utiliza la ecuación de Rayleigh conjuntamente con la metodología gráfica de McCabe-Thiele para mezclas binarias. Este modelo supone caudales molares de líquido y vapor constantes a lo largo de la columna y *holdup* despreciables y está restringido a mezclas binarias. Los métodos empíricos para mezclas binarias sucedieron a los métodos gráficos.

Posteriormente se desarrollaron modelos simplificados más robustos, algunos de los cuales se han utilizado en problemas de optimización y control. Farhat et al. (1990) utilizan un método semiriguroso de cálculo plato a plato; Chiotti y Iribarren (1991) aplican su modelo a mezclas binarias y Al-Tuwain y Luyben (1991) aplican el suyo a mezclas ternarias.

El modelo simplificado que se indica a continuación está basado en el de Luyben (1988) y es el que se utilizará en este trabajo. En la figura 3.4.1. se indica la configuración de columna utilizada. En el modelo se supone:

- Flujo molar de vapor y líquido constante a lo largo de la columna.
- *Holdup* despreciable para el vapor.
- *Holdup* molar constante para el líquido.
- Condensador total
- Columna adiabática.
- Platos teóricos.

En la figura 3.4.2. se indican las corrientes de vapor y líquido que entran y salen de un plato genérico  $n$ , así como las composiciones respectivas para un componente  $j$  de una mezcla multicomponente.

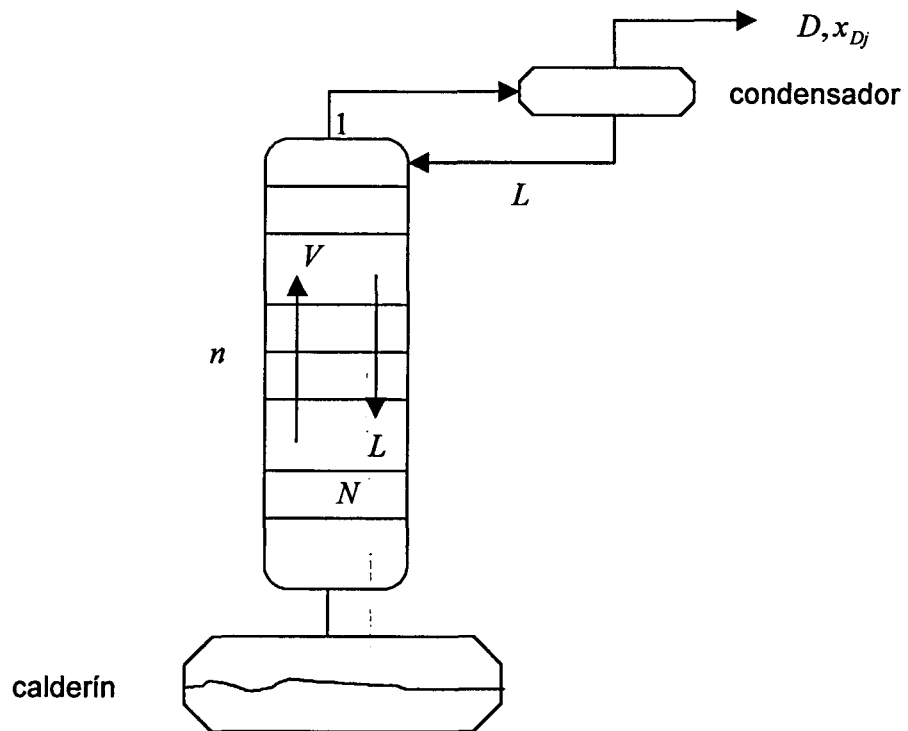


Figura 3.4.1. Esquema de la columna de destilación batch para métodos simplificados.

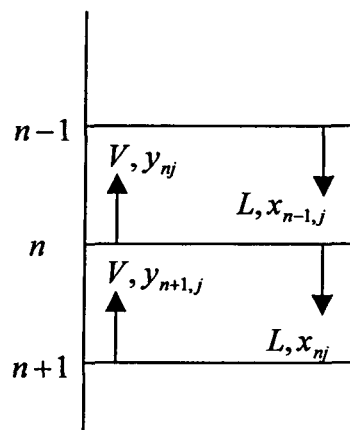


Figura 3.4.2. Corrientes y composiciones entrantes y salientes en un plato  $n$  para métodos simplificados.

Las ecuaciones del modelo se indican a continuación.



• **Balances de materia**

Balance global de materia en la columna

$$\frac{dM_B}{dt} = -D \quad (3.14)$$

Balance de materia del componente j en el plato n

$$H_n \frac{dx_{nj}}{dt} = L(x_{n-1,j} - x_{nj}) + V(y_{n+1,j} - y_{nj}) \quad (3.15)$$

Balance global de materia en el condensador

$$L = V - D \quad (3.16)$$

Balance de materia del componente j en el condensador

$$H_D \frac{dx_{Dj}}{dt} = Vy_{1j} - (L + D)x_{Dj} \quad (3.17)$$

Balance de materia del componente j en el calderín

$$\frac{d(M_B x_{Bj})}{dt} = Lx_{Nj} - Vy_{Bj} \quad (3.18)$$

• **Equilibrio líquido-vapor**

Equilibrio líquido-vapor para un plato n

$$y_{nj} = \frac{\alpha_j x_{nj}}{\sum_{k=1}^{NC} \alpha_k x_{nk}} \quad (3.19)$$

Equilibrio líquido-vapor para el calderín

$$y_{Bj} = \frac{\alpha_j x_{Bj}}{\sum_{k=1}^{NC} \alpha_k x_{Bk}} \quad (3.20)$$

Ecuación de Antoine para cada componente j

$$\log P_j^o = A_j - \frac{B_j}{C_j + T} \quad (3.21)$$

Ley de Dalton para la fase gas

$$p_j = P y_j \quad (3.22)$$

Ley de Raoult (no ideal) para la fase líquida

$$p_j = \gamma_j P_j^o x_j \quad (3.23)$$

• **Equilibrio líquido-vapor para mezclas azeotrópicas binarias**

Las ecuaciones (3.19) y (3.20) para una mezcla binaria quedan simplificadas de la forma:

$$y_1 = \frac{\alpha x_1}{1 + x_1(\alpha - 1)} \quad (3.24)$$

siendo  $x_1$  y  $y_1$  las fracciones molares del componente más volátil de la mezcla binaria en la fase líquida y en la fase gas respectivamente y  $\alpha$  la volatilidad relativa del componente más volátil (1) respecto al menos volátil (2).

Para una mezcla binaria azeotrópica la expresión anterior no es válida debido a que en el punto azeotrópico la volatilidad relativa es la unidad.

Para mezclas binarias azeotrópicas, Anderson y Doherty (1984) transformaron las variables del equilibrio líquido-vapor  $x_1$  y  $y_1$ . Para ello es preciso considerar las dos zonas distintas que se observan sobre un diagrama de equilibrio.

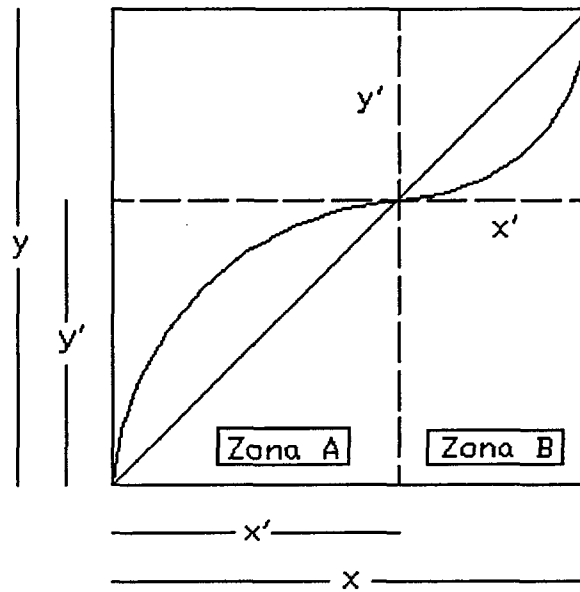


Figura 3.4.3. Transformación de variables para una mezcla azeotrópica binaria.

La zona A corresponde a las mezclas cuya composición oscila entre 0 y la composición del azeótropo y la zona B para las mezclas cuya composición oscila entre la composición del azeótropo y la unidad.

#### Relaciones de equilibrio para la zona A

$$x_1' = \frac{x_1}{x_1^{az}} \quad x_2' = 1 - x_1' \quad (3.25)$$

$$y_1' = \frac{y_1}{y_1^{az}} \quad y_2' = 1 - y_1' \quad (3.26)$$

$$y_1' = \frac{\alpha x_1'}{1 + x_1'(\alpha - 1)} \quad (3.27)$$

#### Relaciones de equilibrio para la zona B

$$x_1' = \frac{x - x_1^{az}}{1 - x_1^{az}} \quad x_2' = 1 - x_1' \quad (3.28)$$

$$y_1' = \frac{y_1 - y_1^{az}}{1 - y_1^{az}} \quad y_2' = 1 - y_1' \quad (3.29)$$

$$y_1' = \frac{\alpha x_1'}{1 + x_1'(\alpha - 1)} \quad (3.30)$$

Las ecuaciones (3.21), (3.22) y (3.23) también forman parte del equilibrio líquido-vapor para mezclas binarias azeotrópicas.

Así el modelo matemático para una mezcla binaria azeotrópica estará formado por las ecuaciones de los balances de materia y las relaciones de equilibrio anteriores para la zona A y la zona B respectivamente. Se pretende estudiar el comportamiento de estos azeótropos mediante este modelo sencillo.

En este trabajo, el modelo matemático que incluye de la ecuación (3.14) hasta la (3.23), se utilizará para el estudio de mezclas binarias y ternarias sin puntos azeotrópicos. Para mezclas azeotrópicas binarias, el modelo matemático incluye las ecuaciones (3.14) hasta la (3.19), la (3.21), (3.22) y (3.23) y de la (3.25) hasta la (3.30) inclusive.

El lenguaje utilizado en la simulación del modelo matemático es el FORTRAN 77 y las simulaciones presentadas en este trabajo para estudiar la bondad del modelo en la resolución de mezclas se han realizado a razón de reflujo constante, ya que tal como indica Diwekar (1992) esta forma de trabajar es muy comparable con la razón de reflujo óptima.

Para resolver las ecuaciones diferenciales de primer orden del modelo matemático se ha utilizado el método de Runge-Kutta de cuarto orden ya que presenta una buena precisión y estabilidad. En un principio se utilizó el método de Euler por su sencillez, aunque no es tan preciso como el de Runge-Kutta. A pesar de todo, en algunas fases de la simulación, la diferencia máxima entre los resultados calculados por uno u otro método sólo se puede apreciar a partir de la tercera cifra decimal.

El método de Runge-Kutta de cuarto orden permite la resolución de las ecuaciones diferenciales  $dx/dt = f(x,t)$ , de forma iterativa, a intervalos  $\Delta t$ , obteniéndose el nuevo valor de  $x_{n+1}$ , conocido el valor de  $x_n$ , mediante la expresión:

$$x_{n+1} = x_n + \frac{1}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$$

donde:

$$k_1 = \Delta t f(x_n, t_n)$$

$$k_2 = \Delta t f(x_n + 1/2k_1, t_n + 1/2\Delta t)$$

$$k_3 = \Delta t f(x_n + 1/2k_2, t_n + 1/2\Delta t)$$

$$k_4 = \Delta t f(x_n + k_3, t_n + \Delta t)$$

### 3.5. SIMULADORES COMERCIALES

La simulación dinámica y en estado estacionario de procesos industriales en ingeniería química, puede llevarse a cabo mediante distintos simuladores comerciales, entre los cuales cabe citar Hysis, Prosim, Pro/II, Speedup...

En el presente trabajo se ha utilizado el simulador Batchsim de Pro/II que permite la simulación de la destilación discontinua o batch. Las simulaciones realizadas con el modelo simplificado utilizado en este trabajo (apartado 3.4.), así como los resultados experimentales obtenidos en la planta piloto, han sido comparados con el simulador Batchsim.

El modelo matemático que utiliza Batchsim es un modelo riguroso que está basado en el de Distefano (1968) y utiliza los balances de materia y energía. Los modelos que utiliza para las relaciones de equilibrio líquido-vapor están basados en la Ecuación del Virial para la fase gas y en la Ecuación NRTL para la fase líquida.

### 3.6. NOMENCLATURA

|                      |   |           |
|----------------------|---|-----------|
| $A_j, B_j, C_j$      | constantes de la ecuación de Antoine para el componente j |           |
| $D$                  | caudal molar destilado                                    | [mol/min] |
| $D'$                 | destilado   | [mol]     |
| $H_n$                | holdup en el plato n                                      | [mol]     |
| $H_D$                | holdup en el condensador                                  | [mol]     |
| $I_B$                | entalpía del líquido en el calderín                       | [J/mol]   |
| $I_n$                | entalpía del líquido que sale del plato n                 | [J/mol]   |
| $I_{n-1}$            | entalpía del líquido que sale del plato n-1               | [J/mol]   |
| $I_N$                | entalpía del líquido que sale del plato N                 | [J/mol]   |
| $I_D$                | entalpía del líquido en el condensador                    | [J/mol]   |
| $J_B$                | entalpía del vapor en el calderín                         | [J/mol]   |
| $J_n$                | entalpía del vapor que sale del plato n                   | [J/mol]   |
| $J_1$                | entalpía del vapor que sale del plato 1                   | [J/mol]   |
| $k_1, k_2, k_3, k_4$ | constantes del método de Runge-Kutta                      |           |
| $L$                  | caudal de líquido constante en métodos simplificados      | [mol/min] |
| $L_n$                | caudal de líquido que sale del plato n                    | [mol/min] |

|             |  |                  |
|-------------|--|------------------|
| $L_{n-1}$   | caudal de líquido que sale del plato n-1   | [mol/min]        |
| $L_o$       | caudal de líquido que entra en la columna a partir del reflujo   | [mol/min]        |
| $M_B$       | holdup en el calderín  | [mol]            |
| $N$         | número de platos de la columna   |                  |
| $n$         | plato arbitrario   |                  |
| $NC$        | número de componentes  |                  |
| $P$         | presión total de trabajo   | [mm Hg]          |
| $P_n$       | presión en el plato n  | [mm Hg]          |
| $p_j$       | presión parcial del componente j   | [mm Hg]          |
| $P_j^o$     | presión de vapor del componente j  | [mm Hg]          |
| $Q_B$       | calor comunicado en el calderín  | [J/min]          |
| $Q_D$       | calor extraído en el condensador   | [J/min]          |
| $Re$        | razón de reflujo externa   |                  |
| $t$         | tiempo   | [min]            |
| $T$         | temperatura  | [°C]             |
| $TE_n$      | temperatura de ebullición en el plato n  | [°C]             |
| $V$         | caudal de vapor constante en métodos simplificados   | [mol/min]        |
| $V_B$       | caudal de vapor que sale del calderín  | [mol/min]        |
| $V_n$       | caudal de vapor que sale del plato n   | [mol/min]        |
| $V_{n+1}$   | caudal de vapor que sale del plato n+1   | [mol/min]        |
| $V_1$       | caudal de vapor que sale del plato 1   | [mol/min]        |
| $x_j$       | composición del componente j en la fase líquida  | [fracción molar] |
| $x_n$       | variable genérica en el método de Runge-Kutta  |                  |
| $x_{n+1}$   | variable genérica en el método de Runge-Kutta  |                  |
| $x_{Bj}$    | composición del componente j en el líquido del calderín  | [fracción molar] |
| $x_{Bk}$    | composición del componente k en el líquido del calderín  | [fracción molar] |
| $x_{Dj}$    | composición del componente j en el destilado   | [fracción molar] |
| $x_{nj}$    | composición del componente j en el líquido que sale del plato n  | [fracción molar] |
| $x_{n-1,j}$ | composición del componente j en el líquido que sale del plato n-1  | [fracción molar] |
| $x_{nk}$    | composición del componente k en el líquido que sale del plato n  | [fracción molar] |
| $x_{Nj}$    | composición del componente j en el líquido que sale del plato N  | [fracción molar] |
| $x_1$       | composición del componente más volátil de una mezcla binaria en la fase líquida                                      | [fracción molar] |
| $x_1'$      | composición del componente más volátil de una mezcla binaria en la fase líquida, calculada mediante transformación   | [fracción molar] |
| $x_2'$      | composición del componente menos volátil de una mezcla binaria en la fase líquida, calculada mediante transformación | [fracción molar] |
| $x_{az}^1$  | composición azeotrópica del componente más volátil en la fase líquida  | [fracción molar] |
| $y_j$       | composición del componente j en la fase gas  | [fracción molar] |
| $y_{Bj}$    | composición del componente j en el vapor del calderín  | [fracción molar] |

|                |  |                  |
|----------------|--|------------------|
| $y_{nj}$       | composición del componente j en el vapor que sale del plato n  | [fracción molar] |
| $y_{n+1,j}$    | composición del componente j en el vapor que sale del plato n+1  | [fracción molar] |
| $y_{nk}$       | composición del componente k en el vapor que sale del plato n  | [fracción molar] |
| $y_{1j}$       | composición del componente j en el vapor que sale del plato 1  | [fracción molar] |
| $y_1$          | composición del componente más volátil de una mezcla binaria en la fase gas                                      | [fracción molar] |
| $y_1'$         | composición del componente más volátil de una mezcla binaria en la fase gas, calculada mediante transformación   | [fracción molar] |
| $y_2'$         | composición del componente menos volátil de una mezcla binaria en la fase gas, calculada mediante transformación | [fracción molar] |
| $y_{\alpha}^1$ | composición azeotrópica del componente más volátil en la fase gas  | [fracción molar] |
| $\alpha$       | volatilidad relativa del componente más volátil respecto al menos volátil en una mezcla binaria                  |                  |
| $\alpha_j$     | volatilidad relativa del componente j  |                  |
| $\alpha_k$     | volatilidad relativa del componente k  |                  |
| $\gamma_j$     | coeficiente de actividad del componente j  |                  |





## **4. LA PLANTA PILOTO DE DESTILACION BATCH**

Uno de los objetivos del presente trabajo es poder validar experimentalmente los resultados obtenidos por simulación. Para ello se ha construido una planta piloto de destilación batch, conjuntamente con miembros del equipo investigador donde se ha realizado esta tesis. Es una planta flexible para que pueda adaptarse a distintos proyectos de investigación. Las primeras experiencias realizadas en la planta son las que se presentan a lo largo de este trabajo. La planta está ubicada en el Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Barcelona, Pabellón G, 2a.planta, de la Universidad Politécnica de Cataluña.

### **4.1. DESCRIPCION DE LAS INSTALACIONES**

La planta consta de una columna de vidrio de 15 platos perforados, un condensador y un calderín (figuras 4.1.1. y 4.1.2.). Esta planta va conectada a un ordenador a partir del cual se obtienen los datos de temperaturas en los distintos platos, el calderín y el condensador.



Figura 4.1.1. Planta piloto de destilación batch.

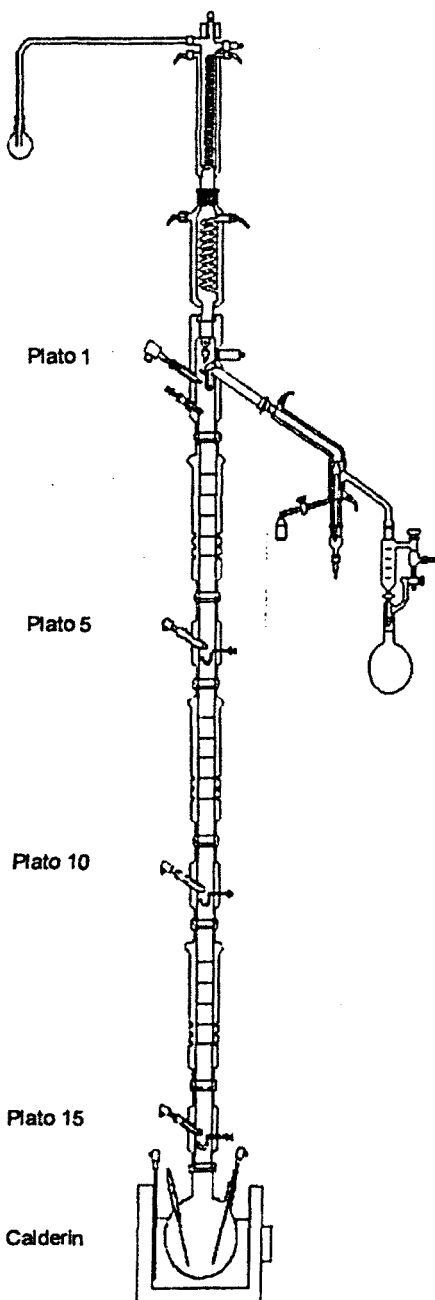


Figura 4.1.2. Esquema de la columna de destilación batch.

La columna de vidrio mide 3.750 m de altura, 90 mm de diámetro exterior, 50 mm de diámetro interior y tiene una cámara de aire de 20 mm de grosor. Consta de tres secciones, cada una de las cuales tiene cinco platos perforados y tres secciones más, de menor longitud, donde se instalan las sondas de temperatura y a través de unos orificios se pueden sacar muestras. La columna dispone de un revestimiento plateado que actúa de aislante térmico. Las zonas que no disponen de este aislamiento se han recubierto con material aislante de 13 mm de grosor y 48 kg/m<sup>3</sup> de densidad.

Distintos adaptables completan la columna, como son la parte donde se encuentra el divisor

de reflujo, los dos condensadores, el matraz receptor del destilado que está situado sobre una balanza, el calderín y la manta calefactora.

La columna dispone de sensores de temperatura, presión y caudal, así como de una serie de actuadores. Las condiciones óptimas de trabajo de esta columna se indican en la tabla 4.1.1.

Tabla 4.1.1. Condiciones óptimas de trabajo de la columna.

|   |            |
|---|------------|
| Número de platos                                    | 15         |
| Eficacia para platos perforados (%)                 | 65         |
| Carga en el calderín (l)                            | 2 - 5      |
| Caudal máximo de vapor para platos perforados (l/h) | 18 - 20    |
| Intervalo de temperatura (°C)                       | 45 - 200   |
| Intervalo de presión (mbar)                         | 1013 - 100 |

#### 4.1.1. COLUMNA OLDERSHAW DE PLATOS PERFORADOS

Cada una de las secciones de la columna, que contiene cinco platos perforados, se llama columna Oldershaw. En esta planta se han elegido las columnas Oldershaw porque dan flexibilidad al conjunto de la columna, ya que permiten montar la columna por secciones, con lo cual se puede aumentar o disminuir la longitud del cuerpo de la columna, así como la posición de la alimentación si fuera necesario. Las columna Oldershaw fueron construidas para separar mezclas de hidrocarburos en la industria petroquímica, pero también se utilizan en otras aplicaciones, como la investigación en laboratorios. Presentan un buen comportamiento hidráulico en un amplio margen de trabajo y sirven bastante bien para pasar de escala de laboratorio a escala industrial (Fair, 1983). Por otro lado, el plato perforado es muy utilizado en destilación. En la figura 4.1.1.1. se indica un esquema de la columna de platos perforados Oldershaw.

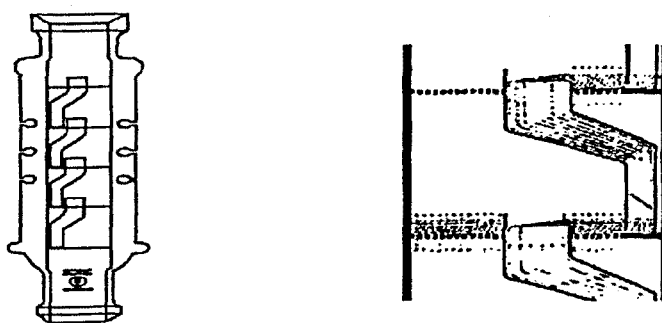


Figura 4.1.1.1. Columna Oldershaw de platos perforados.

En cada plato el vapor asciende a través agujeros y el líquido desciende de un plato a otro a través de unos conductos verticales. Las características técnicas de los platos se indican en la tabla 4.1.1.1.

Tabla 4.1.1.1. Características de los platos.

|   |     |
|---|-----|
| Diámetro de los platos (mm)                 | 50  |
| Caudal máximo de isooctano aproximado (l/h) | 19  |
| Eficacia de los platos a reflujo total(%)   | 65  |
| Holdup por plato (ml)                       | 0.8 |
| Holdup de operación por plato (ml)          | 6   |
| Pérdida de presión por plato (mbar)         | 1.2 |
| Agujeros por plato                          | 350 |

#### 4.1.2. ADAPTADORES DE LA COLUMNA

Los adaptadores están situados en los extremos de cada columna Oldershaw y sirven para alojar los sensores de temperatura y para poder extraer muestras de la mezcla en estudio. Hay tres adaptadores, aislados térmicamente y con cámara de vacío, que conectan el calderín con el plato 15, el plato 11 con el plato 10 y el plato 6 con el plato 5. En la figura 4.1.2.1. se indica un esquema de un adaptador.

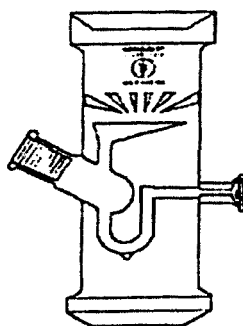


Figura 4.1.2.1. Adaptador.

En el orificio inclinado de la izquierda se aloja la sonda que estará en contacto con el líquido gracias a la inclinación del orificio. El orificio de la derecha, perpendicular a la columna y más delgado que el anterior, permite extraer una mínima cantidad de muestra a través de un tapón de goma con septum por donde se pincha con la jeringa.

#### 4.1.3. CABEZA DE COLUMNA

En la parte superior de la columna se encuentra el mecanismo que permite regular la razón de reflujo exterior y el condensador necesario para condensar los vapores procedentes del primer plato de la columna. Un esquema de esta parte se indica en la figura 4.1.3.1.

La razón de reflujo se controla electromagnéticamente mediante un electroimán situado fuera de la columna y conectado al ordenador que da movilidad al embudo que se encuentra dentro de la columna para cerrar o abrir la razón de reflujo.

El condensador es de doble tubo, tipo serpentín, con entrada y salida para el agua de refrigeración. En la zona de reflujo, la salida derecha es para el destilado y las dos tubuladuras de la izquierda son, una para insertar la sonda de temperatura, y la otra, para permitir que los vapores acumulados en el balón de destilado puedan retornar a la columna.

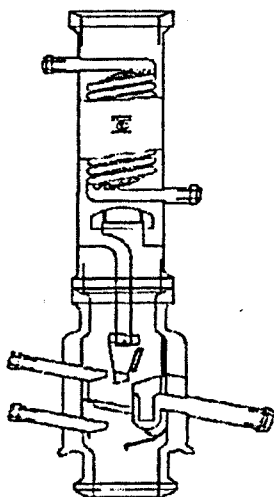


Figura 4.1.3.1. Cabeza de columna.

La zona de reflujo se encuentra aislada térmicamente al igual que las columnas Oldershaw. El condensador se ha aislado con una manta de 13 mm de grosor y densidad  $48 \text{ kg/m}^3$ . El área de refrigeración de este condensador se ha calculado en  $700 \text{ cm}^2$ , suponiendo la columna perfectamente adiabática, donde la calor comunicada en el calderín sería la misma que la extraída en el condensador. Se ha instalado un condensador de  $1400 \text{ cm}^2$ , ya que es el área más cercana disponible comercialmente. Cabe destacar que a la hora de trabajar con la planta piloto ha sido necesario poner un condensador adicional, encima del anterior, para aumentar el área de refrigeración. El área de este segundo condensador es también de  $1400 \text{ cm}^2$  y se ha aislado de la misma forma que el anterior.

Para poder observar si existen pérdidas de vapor en la parte superior de la columna, se ha instalado en el extremo superior del condensador adicional un tubo de goma que se introduce en un pequeño recipiente con agua. Si el agua borbotea será indicio de que existen pérdidas de vapor que deberán solucionarse. Un esquema de este montaje se indica en la figura 4.1.3.2.

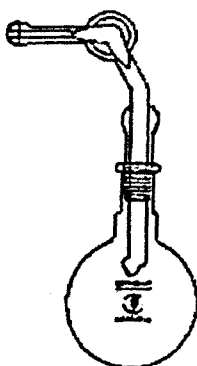


Figura 4.1.3.2. Montaje para observar posibles pérdidas de vapor.

#### **4.1.4. RECEPTOR DE DESTILADO**

Es un matraz esférico de vidrio de 6 l de capacidad con tres bocas. La boca central está conectada a la parte superior de la columna mediante un tubo a través del cual se devuelven los vapores atrapados en el matraz de destilado. Por una de las bocas laterales entra el destilado mediante otro tubo y la boca restante no tiene ninguna finalidad concreta. Este matraz receptor de destilado está situado sobre una balanza "Ohyo my-6000" que puede pesar como máximo 6200.0 g con un error de 0.1 g. Mediante esta balanza, se medirán los pesos de destilado obtenidos a intervalos de tiempo determinados, con lo cual se obtendrá la evolución del caudal de destilado a lo largo del tiempo.

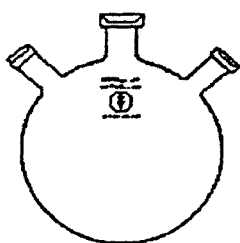


Figura 4.1.4.1. Matraz receptor de destilado.

#### **4.1.5. CALDERIN**

El calderín debe contener un volumen máximo de líquido que se pueda destilar en una jornada de trabajo. Para ello se ha elegido un matraz esférico de vidrio de 5 bocas y 6 l de capacidad. La boca central tiene un diámetro de 50 mm y permite conectar el calderín con la columna de destilación. En las bocas laterales se alojan la sonda de temperatura y la de presión. El matraz se ha aislado con una manta de 13 mm de grosor y densidad 48 kg/m<sup>3</sup>.

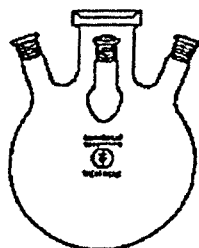


Figura 4.1.5.1. Calderín.

#### **4.1.6. MANTA CALEFACTORA**

Para tener una idea aproximada de la potencia calefactora necesaria en el calderín, para posibles mezclas a separar, se ha realizado un cálculo aproximativo. En primer lugar se calcula empíricamente (Perry, 1997) la velocidad máxima de los vapores en la columna, mediante la siguiente expresión:

$$u = K_v \sqrt{(\rho_l - \rho_v) / \rho_v}$$

donde:

$u$  = velocidad del vapor (m/s)

$K_v$  = constante que depende del diseño de los platos

$\rho_l$  = densidad del líquido en la columna

$\rho_v$  = densidad del vapor en la columna

Suponiendo una densidad de líquido de  $1000 \text{ kg/m}^3$ , una densidad de vapor de  $3 \text{ kg/m}^3$  y con un valor de  $K_v$  de 0.01, estimado en tablas (Perry, 1997), se obtiene una velocidad máxima de los vapores de 0.18 m/s. Con esta velocidad y la superficie de la columna, que se calcula con el diámetro de la misma reduciéndolo en la superficie que ocupa el rebosadero, se obtiene un caudal máximo de gases de  $0.9 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}$ .

Suponiendo el caso en que el calderín contenga agua, la entalpía de vaporización que le deberíamos comunicar sería del orden de 2300 kJ/kmol. El agua presenta una entalpía de vaporización bastante elevada respecto a otros líquidos. Si ahora el líquido es metanol, éste presenta una entalpía de vaporización del orden de 1100 kJ/kmol. Para una mezcla metanol-agua, que será la mezcla con la cual se empezará a trabajar en la columna, la entalpía de vaporización sería del orden de 1700 kJ/kg. Con esta entalpía y el caudal máximo obtenido anteriormente, la potencia de calefacción necesaria es del orden de 1.5 kW. Ya que este es un cálculo límite, se ha escogido una potencia de 1.4 kW.

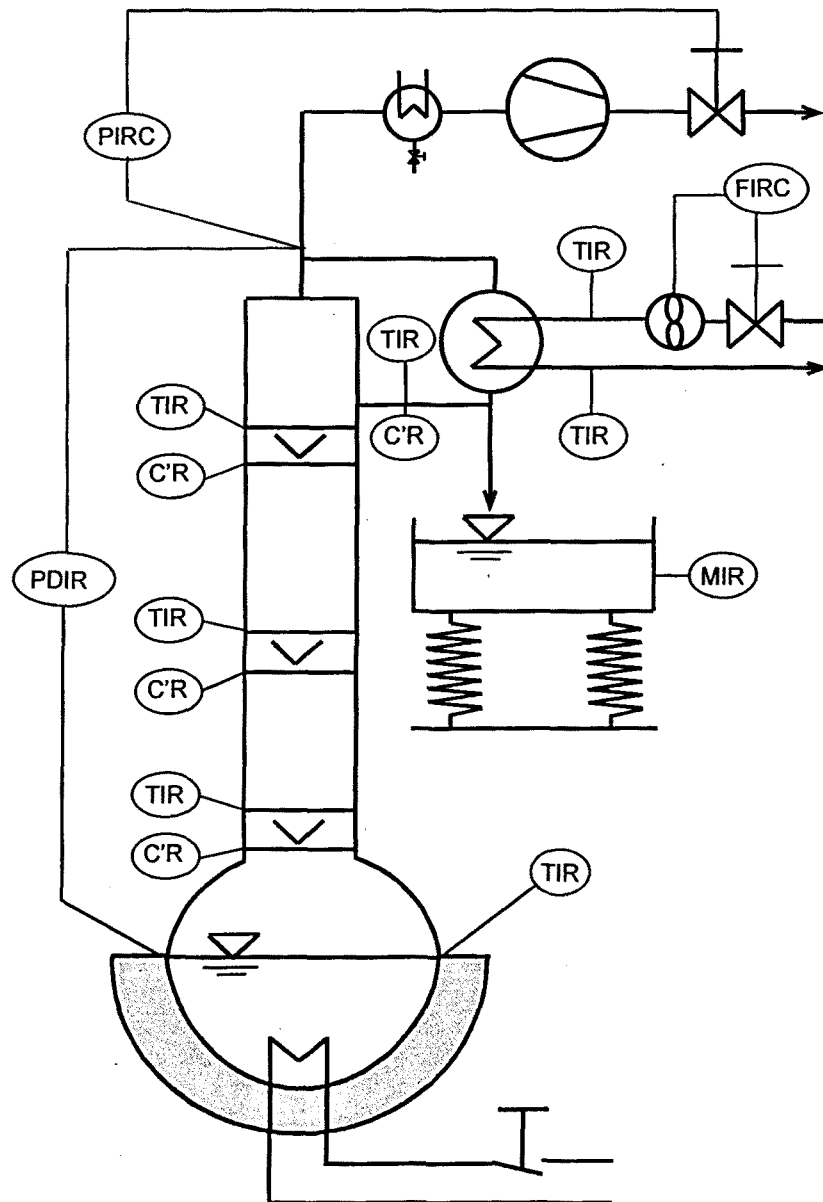
Las mezclas líquidas del calderín se calientan mediante una manta calefactora que puede trabajar con tres potencias de calefacción distintas. La potencia total es de 1400 W, que llamaremos potencia 1, la potencia 2 que funciona a 2/3 de la potencia total y la potencia 1 que funciona a 1/3 de la potencia total.

Tabla 4.1.6.1. Relación de potencias de la manta calefactora.

|            |         |
|------------|---------|
| Potencia 1 | 466.7 W |
| Potencia 2 | 933.3 W |
| Potencia 3 | 1400 W  |

#### 4.1.7. SENSORES

Distintos sensores ubicados estratégicamente en distintas partes de la columna permiten obtener datos *on line*. Unos sensores son de temperatura y otros de presión. Se dispone también de un caudalímetro para medir el caudal del líquido refrigerante que en nuestro caso es agua de la red. En la figura 4.1.7.1. se indica la ubicación de los distintos sensores así como de los puntos de registro de concentraciones.



|    |                 |
|----|-----------------|
| I  | : Indicación    |
| R  | : Registro      |
| C  | : Control       |
| C' | : Concentración |
| M  | : Masa          |
| T  | : Temperatura   |
| P  | : Presión       |

|      |  |
|------|--|
| TIR  | : Indicación de temperatura y registro           |
| CR   | : Registro de concentración                      |
| MIR  | : Indicación de masa y registro                  |
| FIRC | : Indicación de flujo, registro y control        |
| PIRC | : Indicación de presión, registro y control      |
| PDIR | : Indicación de diferencia de presión y registro |

Figura 4.1.7.1. Instrumentación de la columna de destilación batch.



#### 4.1.7.1. SENSORES DE TEMPERATURAS

La columna dispone de 7 sensores de temperatura que son termoresistencias de platino, tipo Pt -100, clase A, DIN IEC751 para poder realizar medidas de temperatura en continuo. Tres están situadas en los adaptadores de la columna, una en el calderín, otra en la zona de reflujo y dos más en el condensador para medir la temperatura del agua de refrigeración.

La respuesta de estos sensores es rápida y fiable. En la figura 4.1.7.1.1. se indica un esquema de una Pt -100.

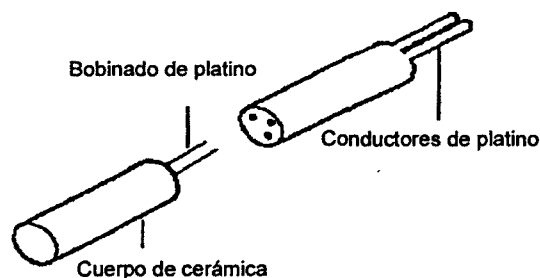


Figura 4.1.7.1.1. Esquema Pt -100.

#### 4.1.7.2. SENSORES DE PRESION

La columna dispone de dos sensores para medir la presión. Uno de presión absoluta, conectado a la parte superior de la columna y otro de diferencial de presión entre la misma entrada que el de presión absoluta y el calderín.

##### **Sensor transmisor analógico de presión absoluta Huba Control 6803030054**

El sensor de presión absoluta es del tipo 680 con elemento de medida piezoeléctrico y tiene el sensor de señales compensado, calibrado y amplificado lo cual permite salidas estandarizadas en tensión y corriente. Permite un rango de presión de 0 a 1000 mbar y este sensor se utiliza en caso de aplicar vacío a la columna. Cuando la columna trabaja a presión atmosférica, ésta se mide con un barómetro, ya que la resolución del sensor de presión absoluta no es suficiente para medir la presión atmosférica con él.

##### **Sensor transmisor diferencial de presión Huba Control 6529041000001**

Este sensor es del tipo 652 y se utiliza para la transmisión de señales eléctricas proporcionales y a distancias cortas y largas. Se utiliza especialmente en la motorización de líquidos neutros o ligeramente agresivos. El rango de este sensor es de 0 a 50 mbar y permite conocer la pérdida de carga entre el calderín y la parte superior de la columna.

### 4.1.7.3. CAUDALIMETRO

Es del tipo corona móvil, marca *Kobold DF-6* y sirve para medir el caudal del agua de refrigeración. Sus características se indican en la tabla 4.1.7.3.1.

Tabla 4.1.7.3.1. Características del caudalímetro.

|  |          |
|--|----------|
| Caudal (l/min)                         | 0.25 - 6 |
| Potencia máxima (W)                    | 3.5      |
| Alimentación (V)                       | 24       |
| Señal de salida (mA)                   | 4 - 20   |
| Intervalo de temperatura (°C)          | -25 a 80 |
| Presión máxima (bar)                   | 16       |
| Pérdida de carga a caudal máximo (bar) | 1        |

### 4.1.8. ACTUADORES

Los actuadores son aquellos elementos de la columna que hacen la acción que pide el sistema de control. La columna dispone de tres actuadores, dos válvulas, situadas una en el circuito de refrigeración y otra en el circuito de presión de la columna y un electroimán que regula la razón de reflujo externa.

La válvula del circuito de refrigeración regula el caudal de agua de los condensadores, mientras que la del circuito de presión controla la presión absoluta del interior de la columna. Las dos válvulas son de regulación tipo *M 60 GSR* accionadas a través de un servomotor controlado por señal analógica o de forma manual.

### 4.1.9. BOMBA DE VACIO

La columna dispone de un sistema de vacío para aquellas mezclas termosensibles que pueden ver alterada su estructura con la temperatura o bien aquellas mezclas que presentan un punto de ebullición superior a los 200°C. Cabe recordar que la temperatura máxima que puede soportar la columna es de 200 °C. La bomba para realizar el vacío debe conectarse a la parte superior de la columna. Las características técnicas de esta bomba se indican en la tabla 4.1.9.1.

Tabla 4.1.9.1. Características técnicas de la bomba de vacío.

|                                    |      |
|------------------------------------|------|
| Caudal nominal (m <sup>3</sup> /h) | 6    |
| Límite de vacío con gas (mbar)     | 0.05 |
| Límite de vacío sin gas (mbar)     | 0.8  |
| Tolerancia vapor de agua (mbar)    | 35   |
| Carga de aceite(l)                 | 0.8  |
| Potencia del motor a 220 V (CV)    | 1/3  |
| Velocidad de rotación (rpm)        | 1450 |
| Peso (kg)                          | 13   |

#### 4.1.10. PROGRAMA DE GESTION DE LA COLUMNA

El programa que permite el control de la columna de destilación batch, se denomina *spip* y ha sido elaborado por miembros del equipo de investigación en el cual se ha realizado el presente trabajo.

Para poner la columna en marcha, se abre de forma manual la corriente de agua de refrigeración ajustando la válvula a un determinado caudal de agua. A continuación se pone en marcha la manta calefactora a la potencia deseada y ya se puede empezar a entrar datos en el programa *spip* de control de la columna. Al abrir el programa nos aparece una ventana que nos pide los valores de las consignas iniciales de trabajo.

```
Nombre del fichero:  
Dades.mat  
Consigna de presión (mb):  
1000  
Caudal (l/min):  
2  
Relación de reflujo<0-1>  
0  
Manta<1,2,3>  
2
```

Figura 4.1.10.1. Primera ventana que aparece en el programa *spip*.

En esta primera ventana se debe introducir el nombre del fichero donde irán a parar los datos que se vayan generando, el caudal de agua de refrigeración, la relación de reflujo y la potencia de la manta calefactora. La consigna de presión queda automáticamente inicializada a 1000 mb, pudiéndose cambiar a lo largo del experimento. Después de haber introducido las consignas aparece otra ventana para confirmar los datos introducidos.

```
Fichero de salida: dades.mat  
Consigna de presión:1000 mb  
Consigna de caudal: 2 l/min  
Relación de reflujo: 0  
Manta:2  
¿Son correctos estos valores? <s,n>
```

Figura 4.1.10.2. Segunda ventana que aparece en el programa *spip*.

Si los valores son correctos, pulsamos la tecla *s* y si son incorrectos la tecla *n*. En este último caso el programa vuelve a la primera ventana para introducir de nuevo los datos correctos. Si los datos son correctos, el programa pasa el control a las rutinas de inicialización de actuadores e instrumentación y se inicia el funcionamiento normal del programa. A continuación nos aparece una pantalla donde en la parte superior hay una serie de opciones: *Empezar*, *Consignas*, *Ver* y *Fin*. Entrando en *Ver* podemos acceder a las capacidades gráficas del programa con dos opciones: *una gráfica* o *dos gráficas*. Escogemos la opción que nos permita hacer un mejor seguimiento de los datos generados en la columna. Escogida la opción aparece una ventana con todas las variables que pueden ser representadas.

Los datos para elaborar los perfiles de temperatura que se obtienen a partir del programa *spip* deben tratarse antes de poderlos utilizar para graficar los perfiles de temperatura. Estos datos se obtienen de la columna en forma on-line a partir de las cinco sondas Pt-100 instaladas en la columna. Se recogen en un fichero generado por el programa *spip*. Estos

datos se graban en formato de 0 hasta 4095 cada segundo. Teniendo en cuenta que hay experiencias que duran varias horas, se generan ficheros extremadamente grandes con los cuales no es ágil trabajar. Estos ficheros tienen 11 columnas de datos, de las cuales a efectos de conocer las temperaturas sólo nos interesan las columnas 5,7,9, 10 y 11. En la

tabla siguiente se indica la relación entre las columnas de datos y los puntos de conexión en la columna de destilación.

Tabla 4.1.10.1. Relación columnas de datos y conexión en el programa *spip*.

| Columna de datos | Conexión        |
|------------------|-----------------|
| 5                | Pt-100 Plato 1  |
| 7                | Pt-100 Calderín |
| 9                | Pt-100 Plato 5  |
| 10               | Pt-100 Plato 10 |
| 11               | Pt-100 Plato 15 |

Para poder solucionar el problema de la gran cantidad de datos, se utiliza el programa *conv.exe*. Este es un programa realizado en lenguaje C que ocupa 19780 bytes y que se ha creado de forma específica para poder seleccionar los datos necesarios del fichero generado por el programa *spip* de gestión de la columna. Lo que hace realmente este programa es seleccionar un dato de cada  $n$  datos, donde  $n$  es un parámetro que debemos especificar:

C:\>conv<nom arxiu de sortida><nom arxiu entrada><cada quantes dades>

Así por ejemplo, si tenemos un determinado archivo generado el día 10-03-98 que tiene por nombre *10-03-98.mat* que contiene datos cada segundo y queremos convertirlo en un nuevo archivo que tenga por nombre *10-03-98.nou* y que contenga datos cada minuto, el formato a seguir será:

C:\>conv 10-03-98.mat 10-03-98.nou 60

De esta forma se consigue un archivo de salida que es 60 veces más pequeño que el archivo inicial y mucho más manejable a la hora de trabajar con él. Este archivo se puede tratar en una hoja de cálculo como *Excel* y ahora lo que si deberemos hacer es convertir los valores de esta hoja que están comprendidos entre 0 y 4095 a valores de temperatura en °C mediante la expresión:

$$\text{temperatura (°C)} = \text{valor de la tabla} \cdot 200/4095$$

A esta tabla se debe agregar la columna de tiempo y a partir de aquí ya se podrán graficar los perfiles de temperatura en los distintos puntos de conexión de la columna de destilación.

Recientemente, una versión más actual del programa ha sido realizada en entorno Windows 98 mediante Labview. En las experiencias del apartado 8. de este trabajo ya se ha utilizado esta última versión. En la figura 4.1.10.3. se indica una pantalla del programa de control con Labview, al principio de una experiencia.

La columna numérica que aparece a la izquierda indica las temperaturas de la columna, en un tiempo determinado, desde el calderín (casilla 1) hasta el destilado (casilla 5). Las casillas 6 y 7 corresponden a las temperaturas de entrada y salida de agua del condensador.

En la parte inferior izquierda de la pantalla se puede controlar la calefacción del calderín, así como poner una temperatura de alarma. En la parte central se puede seguir la evolución del peso de destilado y a la derecha el control de la razón de reflujo externa.

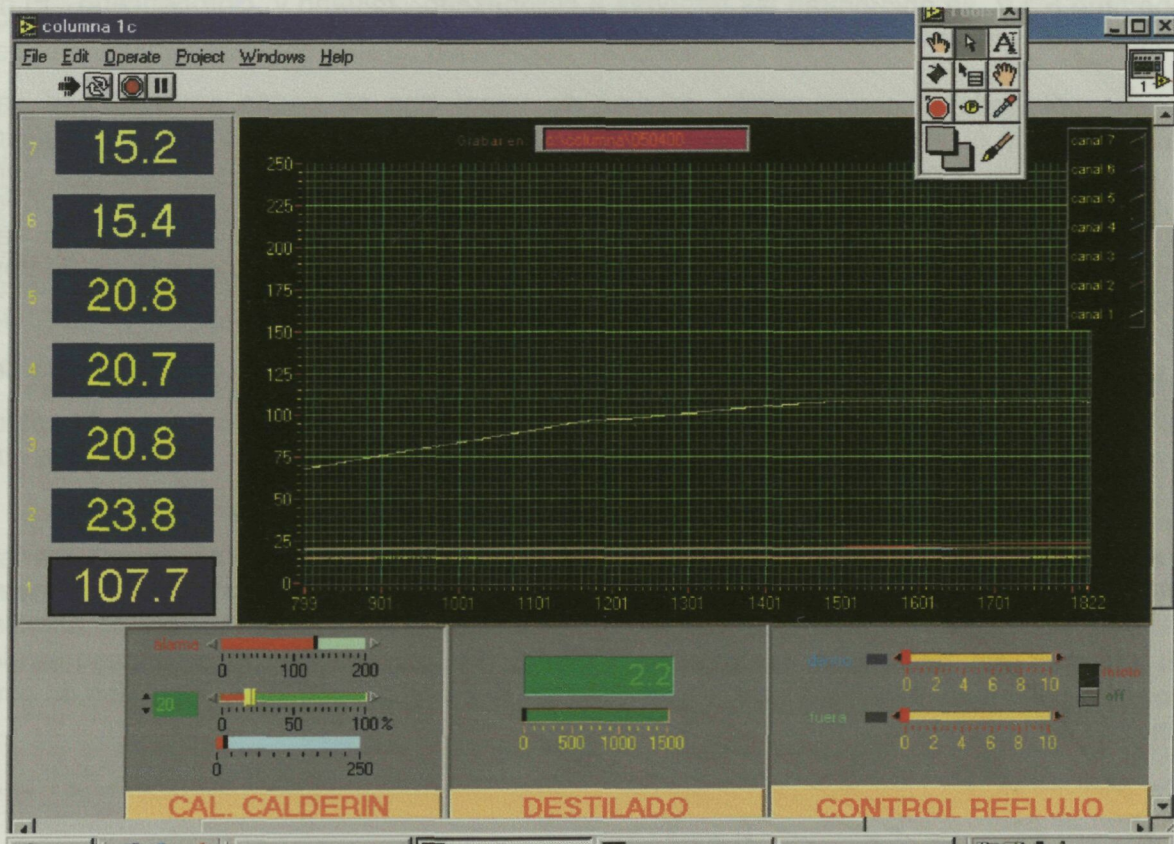


Figura 4.1.10.3. Programa de control de la columna con Labview.

Fotos complementarias de la planta piloto se encuentran en el anexo de este trabajo (apartado 12.3).

#### 4.1.11. ASPECTOS MEDIOAMBIENTALES

Es preciso recordar que el volumen máximo de líquido en el calderín es de 6 litros. Una vez la columna está en marcha pueden producirse fugas de líquido o de vapor debido a un mal funcionamiento de la misma. Las fugas de líquido pueden producir salpicaduras y quemaduras que pueden ser importantes en función del tipo de líquido y de la temperatura a la que se encuentre. Las fugas de vapor pueden provocar explosiones al entrar en contacto con el aire del laboratorio en el que está ubicada la planta.

Es preciso conocer los límites de inflamabilidad de cada sustancia en el aire para estar seguros que aunque estemos en el caso más desfavorable, que se vaporice todo el líquido del calderín, no haya riesgo de explosión. En este trabajo se han utilizado distintas mezclas líquidas, de cuyos componentes es preciso conocer, el *Límite Inferior de Inflamabilidad* (L.E.L) por debajo del cual no existe suficiente combustible para iniciar la combustión y el *Límite Superior de Inflamabilidad* (L.S.I.) por encima del cual no hay suficiente comburente para la combustión. También debe conocerse la *Temperatura de Autoignición* de las sustancias líquidas en el aire, para evitar posibles explosiones. Estas y otras propiedades

están indicadas en los respectivos apartados del equilibrio líquido-vapor para las mezclas en estudio. Así, para el metanol estas propiedades se encuentran en el apartado 5.1.2. En el apartado 6.1.2. se encuentran las referidas a ciclohexano, tolueno y clorobenceno. El n-butanol y el n-octanol se encuentran en los apartados 7.1.2. y 8.1.1. respectivamente.

Se ha calculado la concentración máxima de vapor que se podría emitir al aire del laboratorio, en el caso extremo en que se vaporizaran completamente los 6 litros de líquido en el calderín, suponiendo el laboratorio completamente cerrado y sin ventilación. Con ninguno de los líquidos utilizados se alcanzaría el límite inferior de inflamabilidad, con lo cual, en el caso de fugas de vapor, no habría riesgo de explosiones. A título de ejemplo, se indica a continuación el cálculo efectuado para el clorobenceno, suponiendo que los 6 litros del calderín fueran todos de clorobenceno.

La densidad del clorobenceno líquido es de 1.106 g/ml a 20°C, con lo cual los moles de clorobenceno serán:

$$n_{\text{clorobenceno}} = 1.106 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \frac{1 \text{ mol}}{112.56 \text{ g}} \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} 6 \text{ l} = 58.96 \text{ mol}$$

El volumen del laboratorio es aproximadamente de 220 m<sup>3</sup>, con lo cual suponiendo comportamiento de gas ideal para el aire a 1 atm de presión y 298.16 K, los moles de aire en el laboratorio serán:

$$n' = \frac{P'V'}{RT''} = \frac{(1 \text{ atm})(220 \cdot 10^3 \text{ l})}{\left(0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right)(298.16 \text{ K})} = 8998.28 \text{ mol aire}$$

así la concentración de clorobenceno en el aire será:

$$\frac{58.96 \text{ mol clorobenceno}}{(58.96 + 8998.28) \text{ moles totales}} \cdot 100 \text{ moles totales} = 0.65\%$$

El L.E.L. para el clorobenceno es del 1.3% en moles, por lo tanto como la concentración obtenida de clorobenceno en el aire en un caso extremo es del 0.65% en moles, podemos afirmar que no habrá riesgo de explosiones para este componente.

Cálculos similares se han realizado para los líquidos restantes utilizados en este trabajo y en ninguno de ellos se ha presentado riesgo de explosión, aún contemplando el caso más desfavorable.

Algunas recomendaciones especiales deben tenerse en cuenta a la hora de trabajar con la planta piloto:

- ◆ Es preciso trabajar con un buen sistema de extracción de gases en el laboratorio, ya que tan sólo la manipulación de los líquidos con los que se ha trabajado provoca olores característicos en el aire ambiente.
- ◆ Deben evitarse completamente las entradas de aire a la planta piloto cuando está en funcionamiento, ya que pueden originar explosiones que podrían ser importantes. La planta piloto debe trabajar como un conjunto hermético. Cuando se ha finalizado un ciclo de operación, debe dejarse enfriar la planta hasta la temperatura ambiente, momento en que la podremos abrir, vaciar e iniciar un nuevo ciclo de operación.
- ◆ Es importante trabajar con un caudal de agua de refrigeración correcto para que haya una buena condensación de los vapores. Pueden producirse fugas de vapor por la parte superior de la columna, que observaremos mediante el montaje indicado en la figura 4.1.3.2. Cuando esto sucede es debido a que el caudal de agua de refrigeración es insuficiente para condensar los vapores. Deberá aumentarse el caudal de agua para que no hayan pérdidas de vapor, pero evitando una sobrepresión de agua en el condensador, que podría originar la rotura del condensador.
- ◆ Los líquidos residuales generados en la planta que no se reutilicen, deben depositarse en contenedores adecuados, para ser tratados posteriormente por empresas externas a la Universidad.
- ◆ Las últimas modificaciones realizadas en el software de la columna, contienen unas alarmas, mediante las cuales se puede indicar la temperatura en la cual el calderín se parará si alcanza cierta temperatura de consigna, con lo cual se puede trabajar con la columna de una forma más cómoda y segura.

## 4.2. TECNICAS ANALITICAS

La técnica analítica principal utilizada en este trabajo es la Cromatografía de Gases (CG), ya que las muestras orgánicas utilizadas presentan buena resolución con esta técnica.

En la CG, la mezcla de solutos a separar, una vez volatilizada, se hace pasar a través de un tubo largo y estrecho (columna) mediante la ayuda de un gas portador inerte. La separación se produce debido a la diferente velocidad de los solutos a su paso por el interior de la columna, llegando a continuación al detector. Las señales del detector se registran y se obtienen una serie de picos que constituyen el cromatograma. La posición de los picos, ligada al tiempo de retención de cada soluto, se utiliza con fines cualitativos, mientras que el área de los picos está relacionada con la concentración de soluto.

Se ha utilizado el *Cromatógrafo de gases CES Vega Series 6000* (figura 4.2.2.). Un equipo de CG (figura 4.2.1.) consta de:

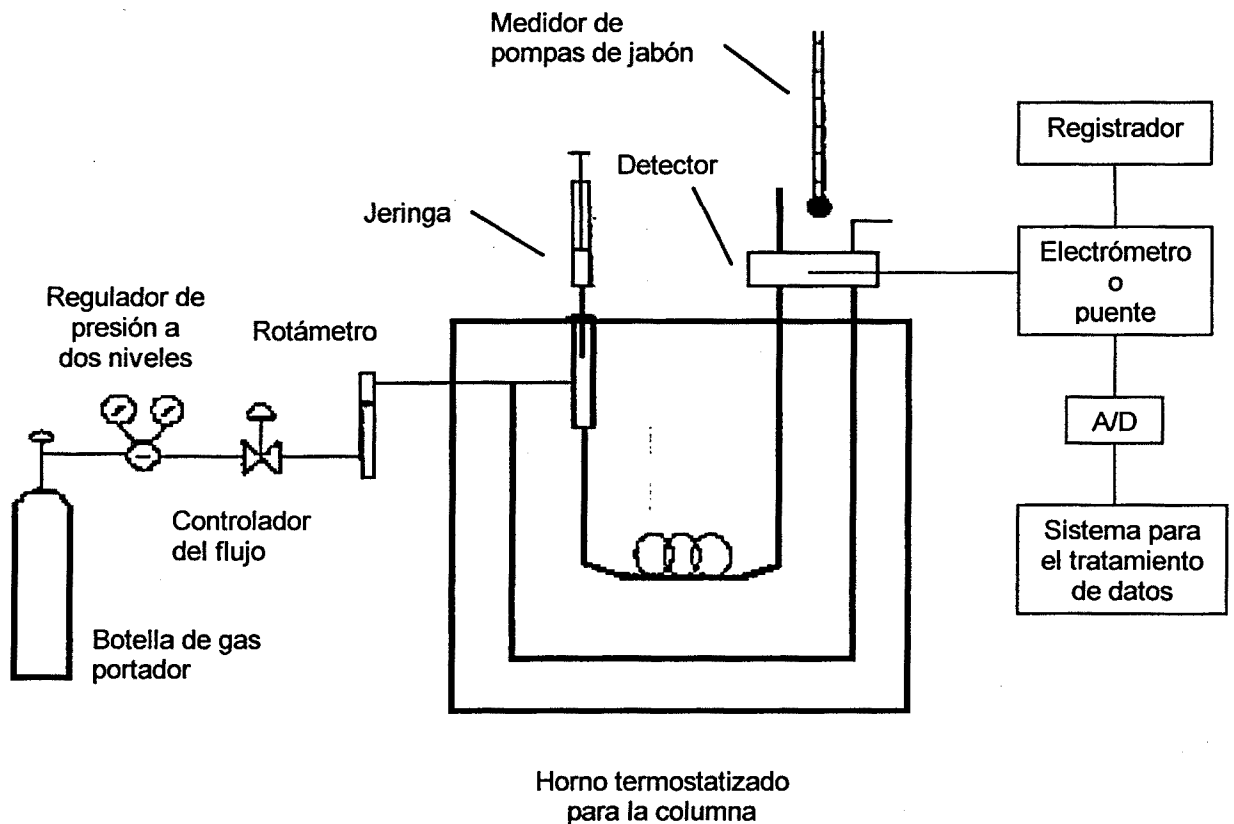


Figura 4.2.1. Representación esquemática de un cromatógrafo de gases.

- *Gas portador* que permite transportar la muestra a través de la columna hasta el detector. Este gas se suministra en botellas a presión, que van conectadas a reguladores de presión y a un sistema de regulación y medida de caudal. El caudal de gas portador se puede medir con un rotámetro colocado al inicio de la columna o a través de un medidor de burbujas de jabón, instalado al final de la columna. El gas portador utilizado en este trabajo es el *nitrógeno*.

- *Sistema de inyección de muestras* que permite la introducción de la muestra en la corriente de gas portador. Existen distintos diseños según el tipo de muestras a analizar. El más utilizado es el inyector de líquidos y es el utilizado en este trabajo. Está formado por una cámara que se encuentra al inicio de la columna y permite introducir la muestra líquida a través de un *septum* de silicona y mediante una microjeringa. La muestra se vaporiza rápidamente y se introduce en la corriente de gas portador.



- *Columna* que es un tubo de vidrio o metálico de longitud y diámetro variables dentro del cual se encuentra la fase estacionaria que ha de permitir la separación de los distintos componentes de una muestra. Es la parte más importante de un CG. Las columnas que se utilizan en este trabajo son de relleno con fase estacionaria líquida de *Carbowax 20M* y *Carbopack SS* respectivamente.

- *Horno termostatzado* en cuyo interior se encuentra ubicada la columna cromatográfica en forma de espiral.

- *Detector* que permite medir en continuo una propiedad física del gas portador, que se modifica con la presencia de muy poca cantidad de sustancia a analizar. Está situado a la salida de la columna. El detector utilizado en este trabajo es un *detector de ionización a la llama (FID, flame ionization detector)*. Estos detectores interaccionan con el soluto que sale de la columna el cual se quema mediante hidrógeno y aire y se produce una corriente eléctrica proporcional a la cantidad de soluto presente en el gas portador. El detector FID presenta excelente linealidad, gran capacidad de detección (del orden de  $10^{-12}$  g), universalidad y respuesta rápida. Es insensible a la temperatura ambiente y a la de la columna. Es un detector destructivo.

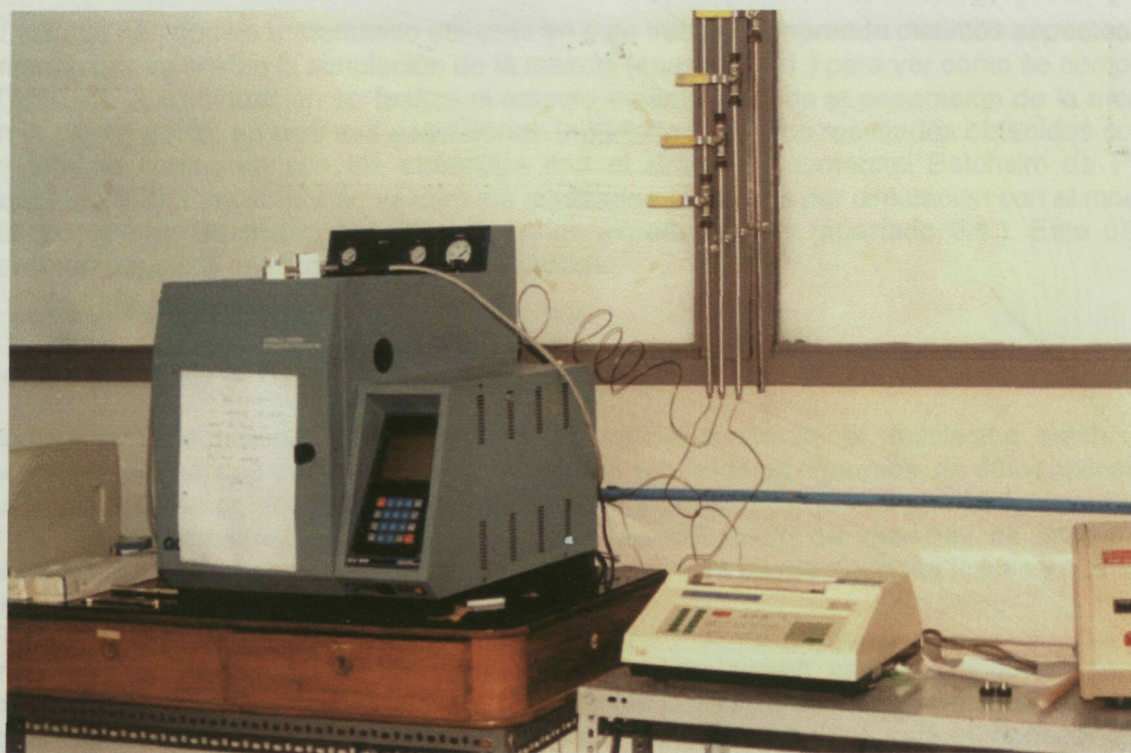


Figura 4.2.2. Cromatógrafo de gases Vega Series 6000.



## **5. SEPARACION DE LA MEZCLA BINARIA METANOL-AGUA**

Uno de los objetivos principales de este trabajo es el desarrollo de un modelo matemático sencillo que permita su uso como herramienta de cálculo rápida y fiable para estudiar la separación de mezclas líquidas. Estos modelos llegarán a ser buenos cuando hayamos demostrado que los resultados obtenidos experimentalmente son comparables a los simulados con los modelos matemáticos elegidos.

El estudio del modelo matemático presentado en este trabajo se aplica primero a mezclas binarias y en concreto se utiliza la mezcla metanol-agua. Los componentes de esta mezcla son económicos, lo que permite realizar experiencias a bajo coste en la planta piloto. Por otro lado, la mezcla tiene un comportamiento bastante ideal y es la primera mezcla que va a separarse en la planta piloto. Algunos trabajos publicados como el de Yu (1984) hacen referencia a la utilización de la mezcla metanol-agua en estudios de simulación y validación experimental en proceso continuo y en columnas de relleno, pero no se han encontrado referencias de la mezcla en columnas de platos discontinuas, como la que se va a utilizar en el presente trabajo.

El estudio del modelo matemático utilizado en este trabajo comprende distintos aspectos. En primer lugar se realiza la simulación de la mezcla (apartado 5.1.) para ver cómo se comporta el modelo. A continuación se realiza el estudio experimental de la separación de la mezcla en la planta piloto, en distintas condiciones (apartado 5.2.). Los resultados obtenidos con el modelo se comparan con los obtenidos con el simulador comercial Batchsim de Pro/II (apartado 5.3). Finalmente se validan los resultados obtenidos por simulación con el modelo utilizado y con Batchsim, con los resultados experimentales (apartado 5.4.). Este último apartado permitirá analizar la calidad del modelo.

### **5.1. SIMULACION DE LA MEZCLA**

Muchos son los autores que trabajan en la modelización de la destilación batch. Los modelos matemáticos que utilizan acostumbra a ser modelos rigurosos, de difícil aplicación cuando lo que se quiere es una respuesta rápida a problemas que se pueden presentar en la separación industrial de mezclas líquidas y su utilización en sistemas de control. La dificultad estriba básicamente en el conocimiento riguroso de propiedades físicas y químicas de los componentes en estudio.

En este trabajo el modelo utilizado está basado en el de Luyben, ya que este autor presenta un modelo sencillo para destilación batch, utilizando la volatilidad relativa para las relaciones equilibrio líquido-vapor. Para mezclas binarias, el énfasis del trabajo está en conocer cómo afecta al grado de separación de la mezcla, el considerar la volatilidad relativa constante o variable. Este es un aspecto que no se ha encontrado referenciado en la bibliografía consultada.

#### **5.1.1. MODELO MATEMATICO**

El modelo matemático utilizado es un modelo simplificado (apartado 3.4) y sencillo basado en balances de materia y en las relaciones de equilibrio líquido-vapor. En él supondremos flujo molar constante de líquido y vapor a lo largo de la columna, *hold-up* molar constante

para el líquido y despreciable para el vapor, condensador total, columna adiabática y platos teóricos.

Para una mezcla binaria el modelo queda definido por las ecuaciones (3.14), (3.15), (3.16), (3.17), y (3.18) que corresponden a los balances de materia en las distintas zonas de la columna. El equilibrio líquido-vapor queda definido por las ecuaciones (3.19), (3.20), (3.21), (3.22) y (3.23).

Para la mezcla metanol-agua, en la ecuación (3.23) se ha utilizado la ley de Raoult con  $\gamma_j=1$ .

### 5.1.2. EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

El estudio por simulación de la mezcla metanol-agua y la separación en planta piloto se ha llevado a cabo a presión atmosférica. Los datos del equilibrio líquido-vapor de la mezcla, a 1 atm de presión, se indican en la tabla 5.1.2.1.

Tabla 5.1.2.1. Datos de equilibrio de la mezcla metanol-agua a 1 atm de presión.  
(Ramalho R.S., et al. *Ind. Eng. Chem.* vol. 53, p. 895 (1961))

| $x_1$ | $y_1$ | T     |
|-------|-------|-------|
| 0.00  | 0.000 | 100.0 |
| 0.05  | 0.263 | 92.9  |
| 0.10  | 0.411 | 86.2  |
| 0.15  | 0.506 | 84.8  |
| 0.20  | 0.574 | 82.2  |
| 0.25  | 0.626 | 80.1  |
| 0.30  | 0.668 | 78.4  |
| 0.35  | 0.704 | 76.9  |
| 0.40  | 0.734 | 75.5  |
| 0.45  | 0.762 | 74.3  |
| 0.50  | 0.787 | 73.2  |
| 0.55  | 0.811 | 72.2  |
| 0.60  | 0.833 | 71.3  |
| 0.65  | 0.855 | 70.3  |
| 0.70  | 0.876 | 69.5  |
| 0.75  | 0.897 | 68.6  |
| 0.80  | 0.917 | 67.8  |
| 0.85  | 0.938 | 67.0  |
| 0.90  | 0.958 | 66.2  |
| 0.95  | 0.979 | 65.5  |
| 1.00  | 1.000 | 64.7  |

$x_1$ : fracción molar de metanol en la fase líquida  
 $y_1$ : fracción molar de metanol en la fase gas  
 T : temperatura, ° C

En la figura 5.1.2.1. se indica el diagrama de equilibrio x-y y en la figura 5.1.2.2. el diagrama de puntos de ebullición x-y-t.

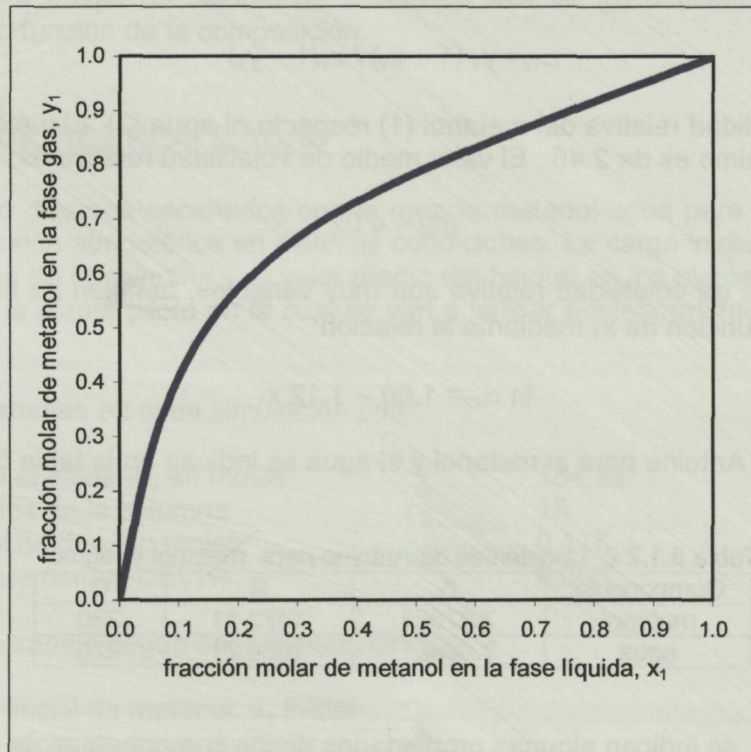


Figura 5.1.2.1. Diagrama de equilibrio líquido-vapor para la mezcla metanol-agua a 1 atm.

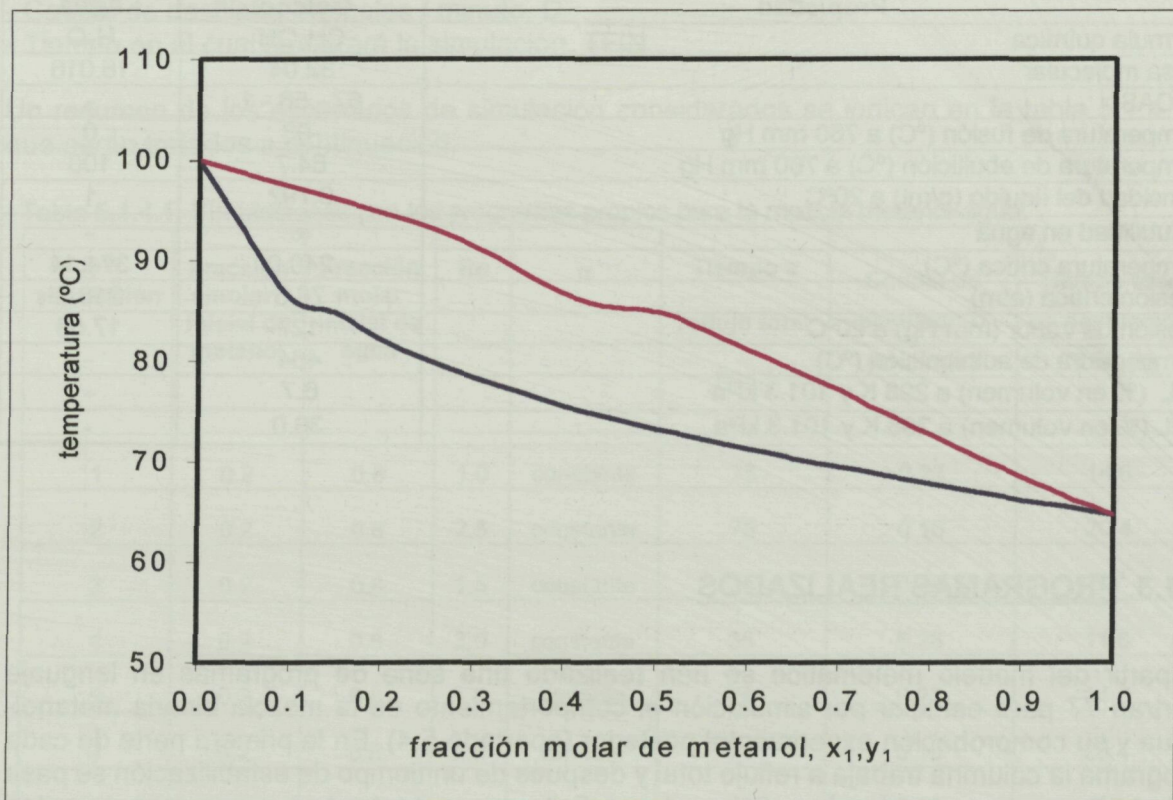


Figura 5.1.2.2. Diagrama de puntos de ebullición para la mezcla metanol-agua a 1 atm de presión.

Los datos del equilibrio líquido-vapor y la volatilidad relativa vienen relacionados por

$$\alpha_{12} = y_1 (1 - x_1) / x_1(1 - y_1)$$

siendo  $\alpha_{12}$  la volatilidad relativa del metanol (1) respecto al agua (2). El máximo valor de  $\alpha_{12}$  es de 6.78 y el mínimo es de 2.45 . El valor medio de volatilidad relativa es:

$$\alpha_{12} = 4.02$$

Ya que los valores de volatilidad relativa son muy variables, también se ha trabajado con valores de  $\alpha_{12}$  en función de  $x_1$  mediante la relación:

$$\ln \alpha_{12} = 1.90 - 1.12 x_1$$

Las constantes de Antoine para el metanol y el agua se indican en la tabla 5.1.2.2.

Tabla 5.1.2.2. Constantes de Antoine para metanol y agua.

| Componente | A       | B       | C   |
|------------|---------|---------|-----|
| metanol    | 7.87863 | 1473.11 | 230 |
| agua       | 7.96681 | 1668.21 | 228 |

En la tabla 5.1.2.3. se indican algunas propiedades de los componentes de la mezcla.

Tabla 5.1.2.3. Propiedades del metanol y el agua.

| Propiedad                                  | Metanol            | Agua             |
|--|--------------------|------------------|
| Fórmula química                            | CH <sub>3</sub> OH | H <sub>2</sub> O |
| Masa molecular                             | 32.04              | 18.016           |
| Nº CAS                                     | 67 - 56 - 1        | -                |
| Temperatura de fusión (°C) a 760 mm Hg     | -98                | 0                |
| Temperatura de ebullición (°C) a 760 mm Hg | 64.7               | 100              |
| Densidad del líquido (g/ml) a 20°C         | 0.792              | 1                |
| Solubilidad en agua                        | ∞                  | -                |
| Temperatura crítica (°C)                   | 240.0              | 374.14           |
| Presión crítica (atm)                      | 78.5               | 218.2            |
| Presión de vapor (mm Hg) a 20°C            | 127                | 17.53            |
| Temperatura de autoignición (°C)           | 464                | -                |
| LEL (% en volumen) a 298 K y 101.3 kPa     | 6.7                | -                |
| UEL (% en volumen) a 298 K y 101.3 kPa     | 36.0               | -                |

### 5.1.3. PROGRAMAS REALIZADOS

A partir del modelo matemático se han realizado una serie de programas en lenguaje Fortran 77 para estudiar por simulación el comportamiento de la mezcla binaria metanol-agua y su comprobación experimental posterior (apartado 5.4). En la primera parte de cada programa la columna trabaja a reflujo total y después de un tiempo de estabilización se pasa a trabajar con una razón de reflujo externa finita y constante. Los programas permiten calcular la composición y la temperatura en cada plato de la columna a lo largo del tiempo que dura la destilación. Las relaciones de equilibrio entre la fase gas y la fase líquida se

pueden calcular a través de valores de volatilidad relativa ( $\alpha$ ) constantes o a través de valores que sean función de la composición.

#### 5.1.4. SIMULACIONES REALIZADAS

Se han realizado diversos escenarios con la mezcla metanol-agua para poder estudiar su separación a presión atmosférica en distintas condiciones. La carga inicial en el calderín, el número de platos de la columna y el valor medio del holdup en los platos, se han escogido de acuerdo con la planta piloto en la cual se van a validar posteriormente las simulaciones realizadas.

Los valores constantes en cada simulación son:

|  |        |
|--|--------|
| - Carga inicial en el calderín, en moles | 184.32 |
| - Número de platos de la columna         | 15     |
| - Valor medio del holdup, en moles       | 0.175  |
| - Valor de los incrementos DELTA         | 0.005  |

Las variables de trabajo según cada simulación son:

- Fracción molar inicial de metanol,  $x_1$  inicial
- Fracción molar inicial de agua,  $x_2$  inicial
- Razón de reflujo,  $Re$
- Volatilidad relativa,  $\alpha$
- Tiempo de estabilización a reflujo total
- Caudal de destilado en moles / minuto,  $D$
- Tiempo en el cual se parará la simulación,  $T_{FIN}$

Un resumen de los escenarios de simulación considerados se indican en la tabla 5.1.4.1., que serán tratados a continuación.

Tabla 5.1.4.1. Simulaciones con los programas propios para la mezcla metanol-agua.

| N° simulación | Fracción molar inicial de metanol | Fracción molar inicial de agua | Re  | $\alpha$  | Tiempo a reflujo total (min) | Caudal de destilado D (mol/min) | Tiempo total de destilación $T_{FIN}$ (h) |
|---------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----|-----------|------------------------------|---------------------------------|---|
| 1             | 0.2                               | 0.8                            | 1.0 | constante | 75                           | 0.23                            | 14.6                                      |
| 2             | 0.2                               | 0.8                            | 2.5 | constante | 75                           | 0.16                            | 20.4                                      |
| 3             | 0.2                               | 0.8                            | 1.5 | constante | 35                           | 0.38                            | 8.7                                       |
| 4             | 0.2                               | 0.8                            | 3.0 | constante | 35                           | 0.28                            | 11.6                                      |
| 5             | 0.2                               | 0.8                            | 1.0 | variable  | 75                           | 0.23                            | 14.6                                      |
| 6             | 0.2                               | 0.8                            | 2.5 | variable  | 75                           | 0.16                            | 20.4                                      |
| 7             | 0.2                               | 0.8                            | 1.5 | variable  | 35                           | 0.38                            | 8.7                                       |
| 8             | 0.2                               | 0.8                            | 3.0 | variable  | 35                           | 0.28                            | 11.6                                      |

La concentración de la mezcla es la misma en todas las simulaciones indicadas, 20% en moles de metanol y 80% en moles de agua, ya que el objetivo es realizar un estudio paramétrico con una misma mezcla de partida.

Se presentan dos grupos de simulaciones. El primer grupo incluye cuatro simulaciones con volatilidad relativa constante ( $\alpha = 4.02$ ) y el segundo grupo cuatro simulaciones con volatilidad relativa variable ( $\alpha = \exp(1.90 - 1.12 x_1)$ ). Dentro de cada grupo se presentan simulaciones con dos tiempos distintos de estabilización a reflujo total, de 75 y 35 minutos respectivamente. La razón de ello es que en función de la potencia de calefacción del calderín, el tiempo de estabilización será mayor o menor, tal como se ha podido comprobar experimentalmente. Así, la columna que necesita un tiempo de estabilización de 35 minutos necesitará una potencia de calefacción en el calderín mayor que la columna que necesita 75 minutos. Para un tiempo de estabilización concreto se trabaja con dos valores distintos de razón de reflujo, uno pequeño y otro superior con el fin de estudiar el grado de separación de la mezcla.

El tiempo total de destilación, TFIN, es una variable que se puede escoger en función de hasta dónde queramos realizar la simulación. Puede coincidir con el tiempo en que hemos destilado todo el contenido del calderín y éste ha quedado vacío o puede ser un tiempo intermedio. En las simulaciones presentadas, el TFIN corresponde al tiempo en que el calderín está vacío.

Los valores obtenidos por simulación y indicados en la tabla 5.1.4.1. nos indican que:

- Para un tiempo a reflujo total concreto, un aumento en la razón de reflujo implica un tiempo de destilación mayor y un caudal de destilado menor. La comparación entre los pares de simulaciones 1 y 2, 3 y 4, 5 y 6, y 7 y 8 nos permite confirmar estos resultados.
- Una misma simulación realizada con  $\alpha$  constante o variable no implica variación en el tiempo final de destilación ni en el caudal de destilado obtenido, tal como puede observarse comparando la simulación 1 con la 5, la 2 con la 6, la 3 con la 7 y la 4 con la 8.
- Si las simulaciones se realizan a razones de reflujo superiores a las presentadas en la tabla 5.1.4.1. el tiempo de destilación se alarga considerablemente, con lo cual es preciso temporizar bien la separación real de mezclas por destilación en proceso discontinuo.



### 5.1.5. SIMULACIONES CON VOLATILIDAD RELATIVA CONSTANTE

#### • Simulación N°1

En esta simulación se trata de estudiar cómo evoluciona la mezcla inicial cuando la columna trabaja a razón de reflujo de 1 y con el valor de  $\alpha$  constante. Los datos de la simulación son:

$x_{\text{metanol inicial}} = 0.2$  ;  $x_{\text{agua inicial}} = 0.8$  ;  $\alpha = 4.02$  ; **Tiempo a reflujo total = 75 min**

**Re = 1.0 ; D = 0.23 moles / min ; TFIN = 14 h 35 min (875 min)**

En la figura 5.1.5.1. se muestra el perfil de concentraciones en el destilado. En él se pueden observar tres zonas distintas. Una primera zona en la que la columna trabaja a reflujo total durante 1 h y 15 min (75 min) y transcurrido este tiempo se puede obtener metanol puro en el destilado durante 1 hora. Una segunda zona en la que la concentración de metanol disminuye y aumenta la de agua y por lo tanto el destilado recogido en esta zona correspondería a mezclas de metanol y agua. Si el objetivo principal es obtener componentes puros, las mezclas obtenidas en esta zona deberían recogerse como corrientes residuales (*slop-cuts*) en un recipiente distinto al del destilado, para una destilación posterior. La tercera zona que sería a partir de las 10 horas permite recoger agua pura durante 4 h y 35 min.

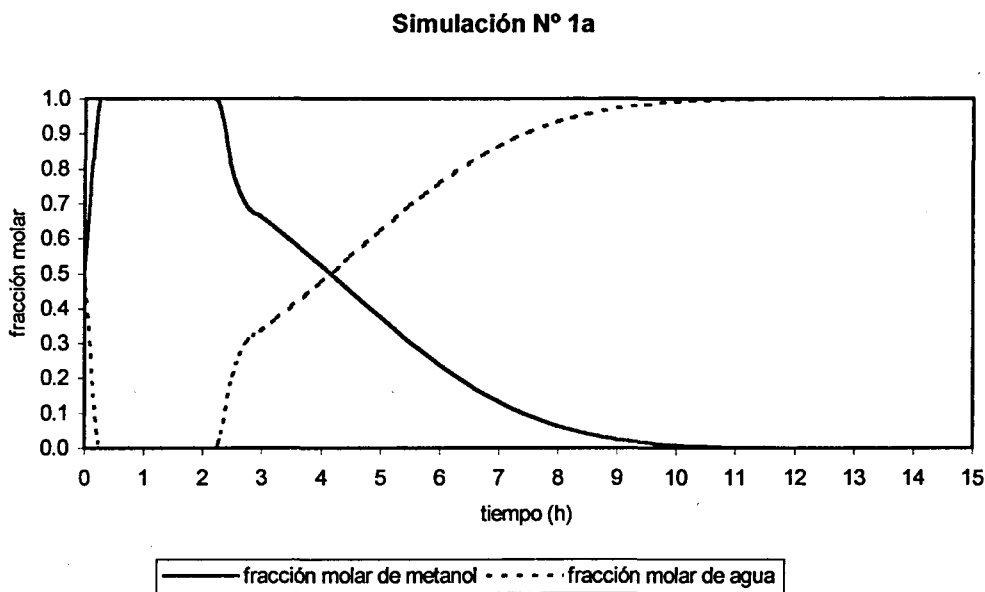


Figura 5.1.5.1. Perfil de concentraciones en el destilado. Re = 1,  $\alpha$  = constante.

Los balances de materia nos permiten conocer los moles iniciales de metanol y agua y los moles obtenidos en el destilado de metanol y agua puros.

Tabla 5.1.5.1. Balances de materia a Re=1.

|           | Metanol (moles) | Agua (moles) |
|-----------|-----------------|--------------|
| Inicio    | 36.86           | 147.46       |
| Destilado | 13.8            | 63.25        |

El grado de separación es de 37.4% de metanol y 42.9% de agua.

En la figura 5.1.5.2. se indica el perfil de temperaturas en el destilado que concuerda bien con el perfil de concentraciones de la figura 5.1.5.1. Transcurrido el tiempo a reflujo total de 1h y 15 min, la temperatura se mantiene a 64.7° C durante 1 hora, que corresponde a la temperatura de ebullición del metanol puro. A continuación aumenta gradualmente lo que nos indica que se obtiene un destilado cada vez más rico en agua y más pobre en metanol. A partir de las 10 horas, la temperatura es de 100° C, lo que nos indica que se obtiene agua totalmente pura.

El tiempo total de esta destilación batch es largo, pero si lo que se quiere obtener es metanol puro, sólo será preciso hacer funcionar la columna durante 2 h y 15 min, tiempo suficiente para estabilizar la columna y obtener metanol puro durante 1 hora.

Para realizar las simulaciones ha sido preciso inicializar el cálculo con valores de concentración distintos de 0 en cada plato. Los valores a tiempo 0 que se pueden observar en los perfiles de concentraciones y temperaturas son debidos a esta inicialización. Estos valores, al poco tiempo, alcanzan los valores lógicos de la simulación. Este comportamiento se observará en todas las simulaciones realizadas a lo largo del trabajo con el modelo utilizado y también con las simulaciones realizadas con el simulador Batchsim.

#### Simulacion N° 1b

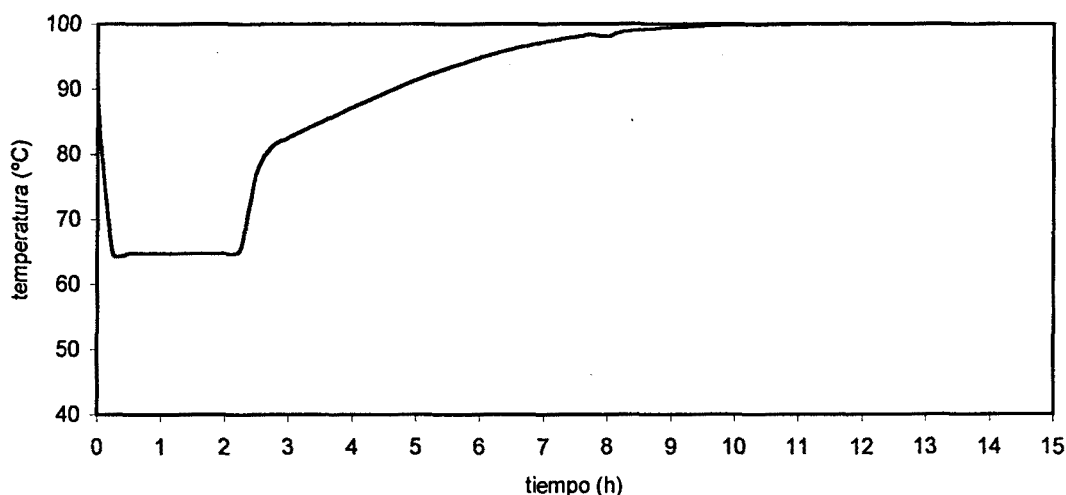
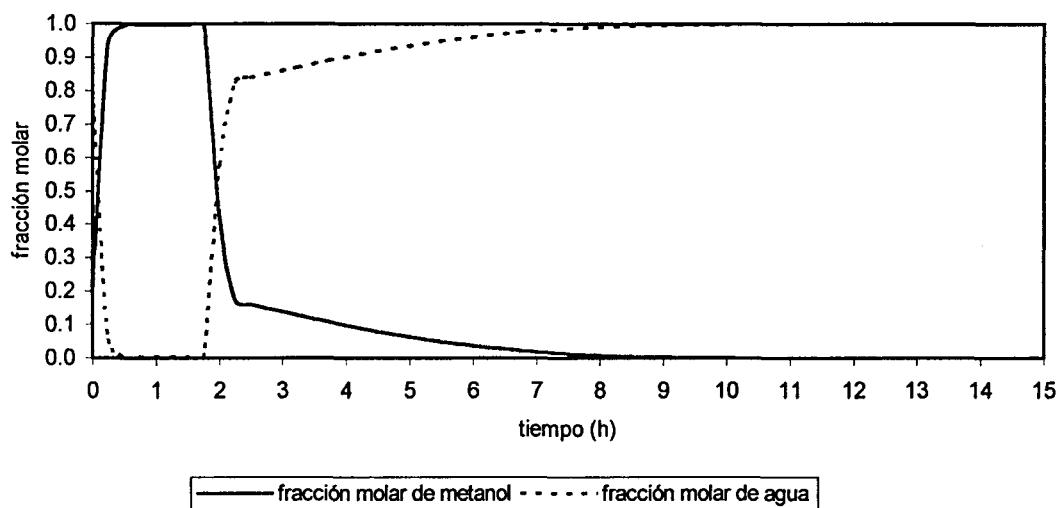


Figura 5.1.5.2. Perfil de temperaturas en el destilado.  $Re = 1$ ,  $\alpha = \text{constante}$ .

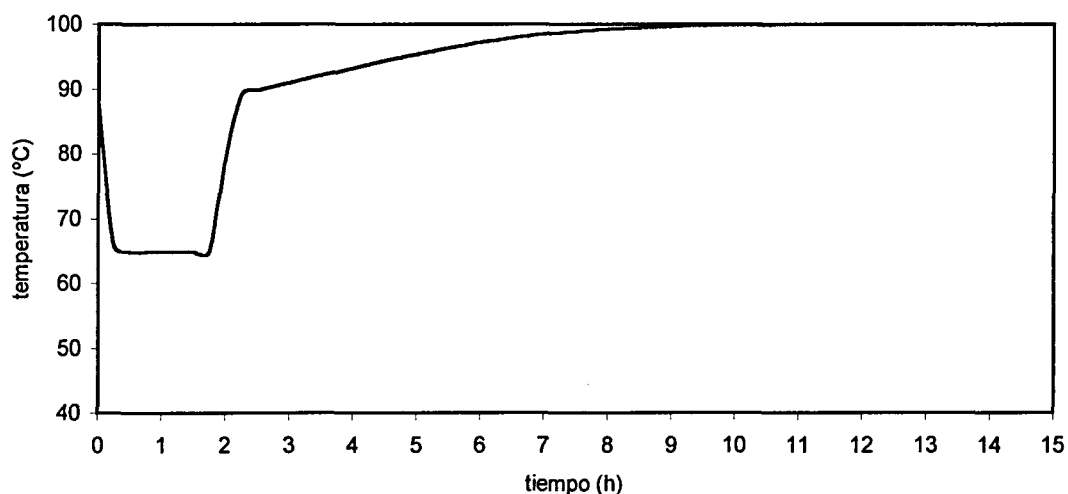
Una vez visto el comportamiento de la simulación en el destilado, en las figuras 5.1.5.3. y 5.1.5.4. se indican los perfiles de concentración y de temperatura en el plato 10 de la columna. En el perfil de concentraciones se puede observar como transcurrido el tiempo a reflujo total de 1 h y 15 min, se obtiene metanol puro durante 30 minutos. A continuación la concentración de metanol disminuye y aumenta la de agua. Este comportamiento también es el que refleja el perfil de temperaturas.

Durante el tiempo de destilación, la comparación del perfil de concentración en el destilado y en el plato 10 nos indica que el metanol puro se obtiene durante más tiempo en el destilado (1 hora) que en el plato 10 (30 min). Por otro lado, en el plato 10 se obtiene agua pura desde las 9 horas. Tal como era de esperar, al pasar de un plato intermedio de la columna al destilado, la cantidad de metanol obtenida aumenta y disminuye la de agua.

## Simulación N° 1c

Figura 5.1.5.3. Perfil de concentraciones en el plato 10.  $Re = 1$ ,  $\alpha = \text{constante}$ .

## Simulación N° 1d

Figura 5.1.5.4. Perfil de temperaturas en el plato 10.  $Re = 1$ ,  $\alpha = \text{constante}$ .• **Simulación N°2**

En esta simulación se estudia la evolución de la mezcla inicial cuando la columna trabaja a razón de reflujo de 2.5 y con el modelo de  $\alpha$  constante. Los datos de la simulación son:

$x_{\text{metanol inicial}} = 0.2$  ;  $x_{\text{agua inicial}} = 0.8$  ;  $\alpha = 4.02$  ; **Tiempo a reflujo total = 75 min**

**$Re = 2.5$  ;  $D = 0.16$  moles / min ; TFIN = 20 h 25 min (1225 min)**

En la figura 5.1.5.5. se indica el perfil de concentraciones en el destilado a una razón de reflujo de 2.5.

## Simulación N° 2a

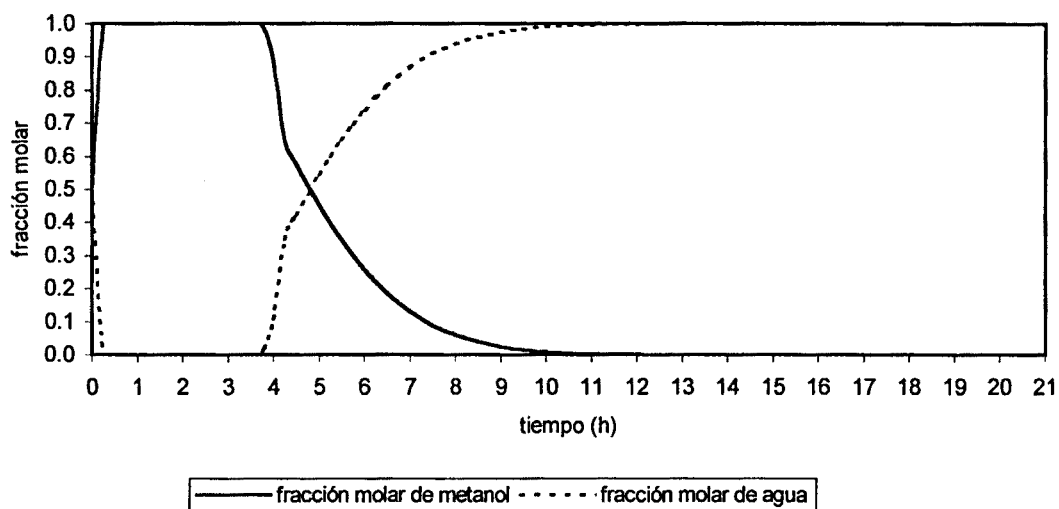


Figura 5.1.5.5. Perfil de concentraciones en el destilado.  $Re = 2.5$ ,  $\alpha = \text{constante}$ .

Puede observarse cómo transcurrido el tiempo a reflujo total de 1 h y 15 min, se obtiene metanol puro hasta las 3 h y 45 min, con lo que se obtiene metanol puro durante 2 horas y media. Transcurrido este tiempo, la concentración de metanol disminuye y aumenta la de agua, obteniéndose mezclas de metanol y agua que pueden recogerse como *slop-cuts*, para una destilación posterior. A partir de las 10 h se obtiene agua pura. Si comparamos este perfil con el obtenido a razón de reflujo 1, la diferencia importante es que al aumentar la razón de reflujo se puede obtener durante más tiempo metanol puro. A razón de reflujo 1, se obtiene metanol puro durante 1 hora. Por otro lado, el tiempo total de destilación aumenta al aumentar la razón de reflujo.

Los balances de materia nos permiten conocer los moles obtenidos en el destilado de metanol y agua puros.

Tabla 5.1.5.2. Balances de materia a  $Re=2.5$ .

|           | Metanol (moles) | Agua (moles) |
|-----------|-----------------|--------------|
| Inicio    | 36.86           | 147.46       |
| Destilado | 24              | 100          |

El grado de separación es de 65.1% de metanol y 67.8% de agua, superior al obtenido al trabajar con una razón de reflujo de 1.

En la figura 5.1.5.6. se indica el perfil de temperaturas en el destilado que coincide con los resultados obtenidos en el perfil de concentraciones, como en el caso anterior. La temperatura permanece constante a  $64.7^\circ\text{C}$  mientras se obtiene metanol puro y aumenta progresivamente, lo cual nos está indicando que se están obteniendo mezclas que se van enriqueciendo en agua y empobreciendo en metanol. A partir de las 10 h la temperatura es de  $100^\circ\text{C}$ , lo que nos está indicando que se obtiene agua pura.

## Simulación N° 2b

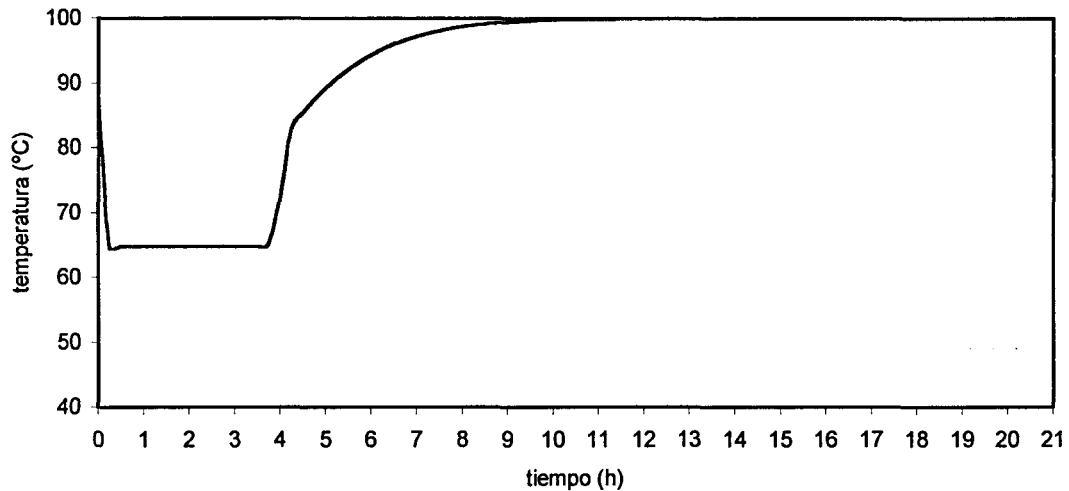


Figura 5.1.5.6. Perfil de temperaturas en el destilado.  $Re = 2.5$ ,  $\alpha = \text{constante}$ .

Las figuras 5.1.5.7. y 5.1.5.8. corresponden a los perfiles de concentración y de temperatura en el plato 10 de la columna.

## Simulación N° 2c

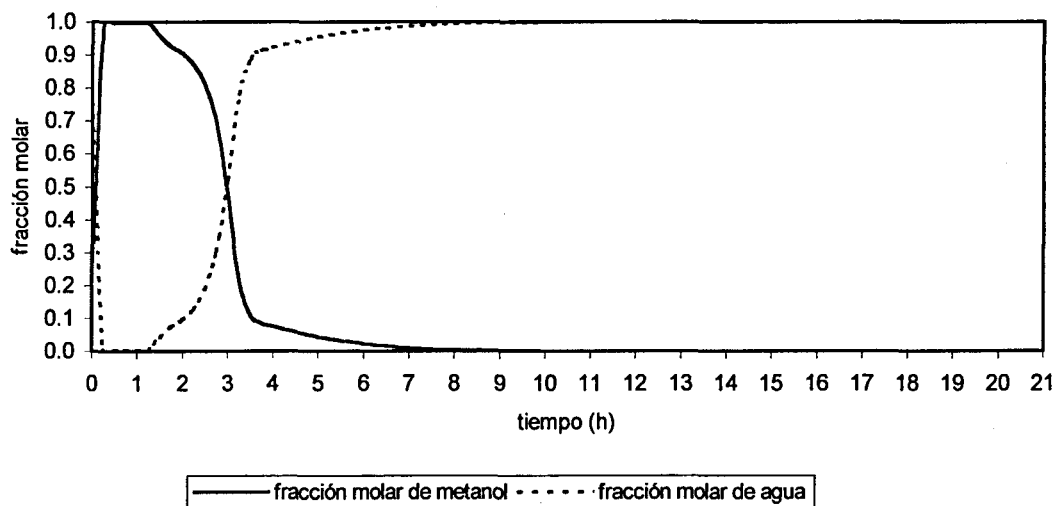


Figura 5.1.5.7. Perfil de concentraciones en el plato 10.  $Re = 2.5$ ,  $\alpha = \text{constante}$ .

En este plato, transcurrido el tiempo a reflujo total de 1h y 15 min, ya no se obtiene metanol puro, sino mezclas que se van empobreciendo en metanol y enriqueciendo en agua. A partir de las 7 h se obtiene agua pura. Este comportamiento es el que refleja el perfil de concentraciones y también el perfil de temperaturas, donde la temperatura se mantiene a 64.7°C mientras la columna trabaja a reflujo total. A continuación la temperatura aumenta y a partir de las 7 h es de 100°C, lo que nos indica que se obtiene agua pura.

Si comparamos el perfil de concentraciones en el plato 10 a razón de reflujo de 2.5, con el obtenido a razón de reflujo de 1 (figura 5.1.5.3.), se puede observar que a razón de reflujo menor es posible obtener metanol puro.

## Simulación N° 2d

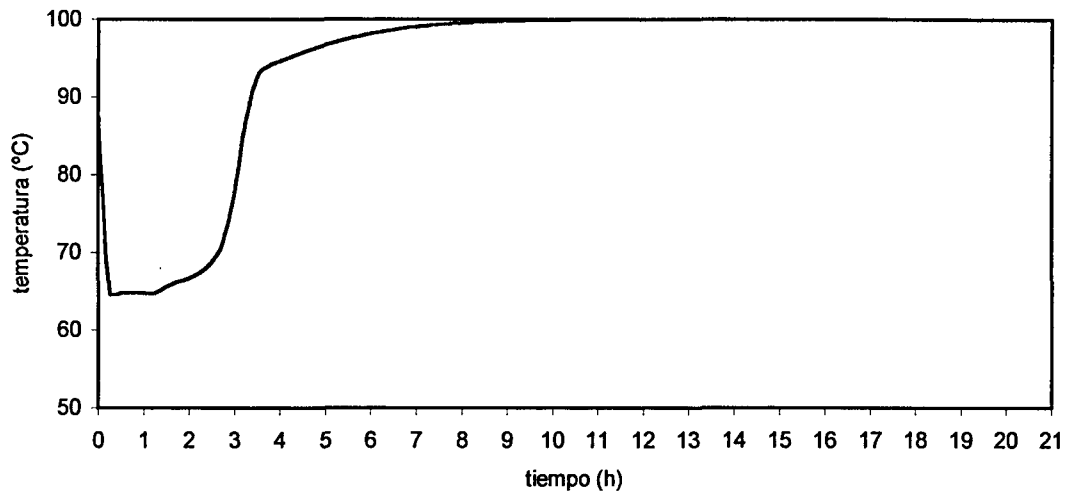


Figura 5.1.5.8. Perfil de temperaturas en el plato 10.  $Re = 2.5$ ,  $\alpha = \text{constante}$ .

• **Simulación N°3**

En esta simulación se trata de estudiar cómo evoluciona la mezcla inicial cuando la columna trabaja con un tiempo a reflujo total menor y a razón de reflujo de 1.5 con el modelo de  $\alpha$  constante. Los datos de la simulación son:

$x_{\text{metanol inicial}} = 0.2$  ;  $x_{\text{agua inicial}} = 0.8$  ;  $\alpha = 4.02$  ; **Tiempo a reflujo total = 35 min**

**$Re = 1.5$  ;  $D = 0.38$  moles / min ;  $TFIN = 8$  h 40 min (520 min)**

El perfil de concentraciones en el destilado (figura 5.1.5.9.) nos indica que será posible obtener metanol puro durante 1 hora, una vez transcurrido el tiempo a reflujo total de 35 minutos; a continuación disminuye la concentración de metanol para aumentar la de agua. Estas últimas mezclas se obtienen durante unas 4 h y se deben recoger como *slop-cuts* para una posterior separación.

## Simulación N° 3a

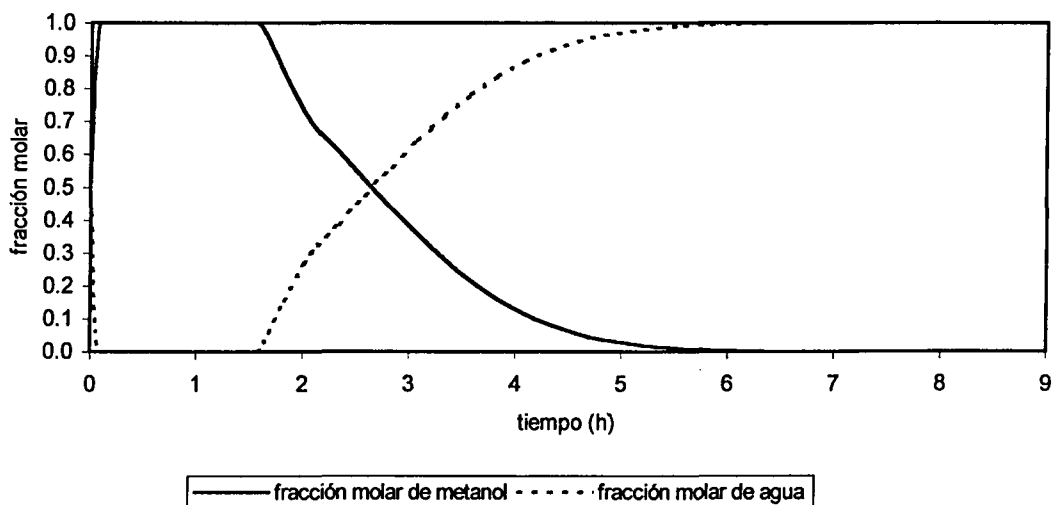


Figura 5.1.5.9. Perfil de concentraciones en el destilado.  $Re = 1.5$ ,  $\alpha = \text{constante}$ .

A partir de las 5 h y 30 min se obtiene agua pura hasta el final de la destilación. Los moles de metanol y agua puros obtenidos en la destilación se indican en la tabla 5.1.5.3.

Tabla 5.1.5.3. Balances de materia a  $Re = 1.5$ .

|           | Metanol (moles) | Agua (moles) |
|-----------|-----------------|--------------|
| Inicio    | 36.86           | 147.46       |
| Destilado | 22.8            | 72.2         |

El grado de separación es de 61.9 % de metanol y 49 % de agua.

El perfil de temperaturas en el destilado que se indica en la figura 5.1.5.10. concuerda bien con los concentraciones obtenidas. La temperatura se mantiene a 64.7 °C mientras se obtiene metanol puro y a partir de las 5 h 30 min la temperatura es de 100 °C que corresponde a agua pura.

### Simulación N° 3b

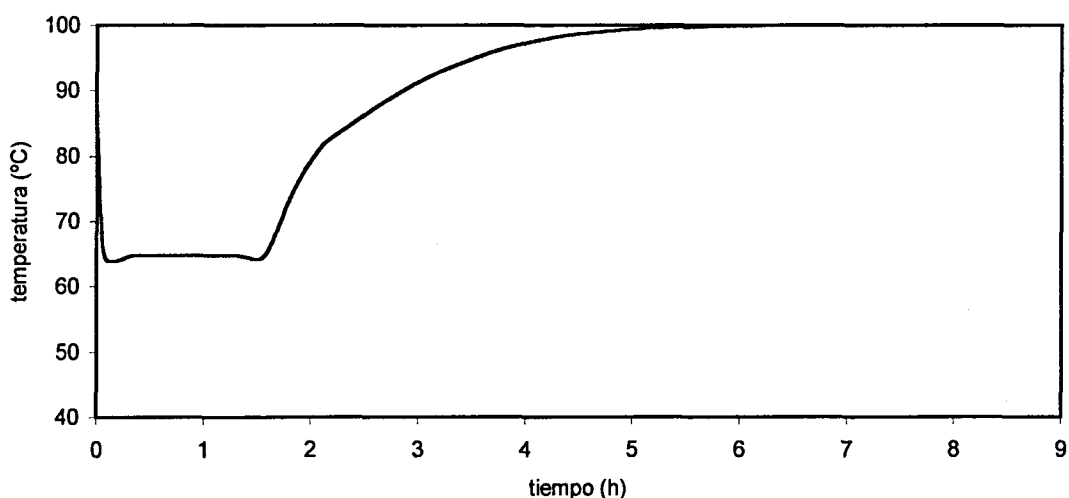


Figura 5.1.5.10. Perfil de temperaturas en el destilado.  $Re = 1.5$ ,  $\alpha = \text{constante}$ .

En la figura 5.1.5.11. se indica el perfil de concentraciones en el plato 5. En él se observa que transcurrido el tiempo a reflujo total de 35 min se obtiene metanol puro durante 40 min. A partir de las 4 h se obtiene agua pura. En este plato de la columna, se obtiene más agua y menos metanol que en el destilado, tal como era de esperar. El perfil de temperaturas en este plato, figura 5.1.5.12., indica que mientras se obtiene metanol puro la temperatura es de 64.7 °C y a partir de las 4 h la temperatura es de 100 °C que corresponde a agua pura.

Al disminuir el tiempo a reflujo total, lo que equivale a trabajar con una potencia de calefacción en el calderín superior, el tiempo total de destilación disminuye apreciablemente.

## Simulación N° 3c

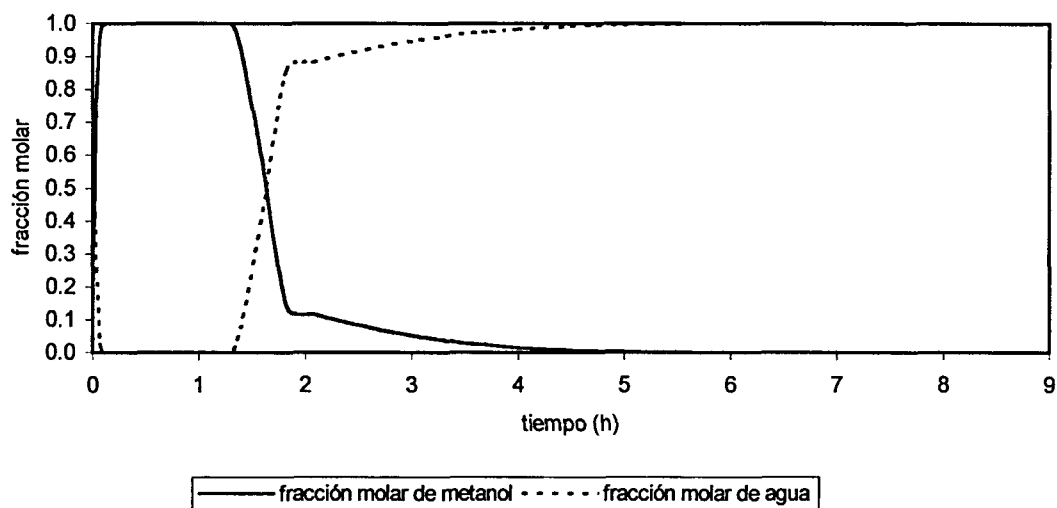


Figura 5.1.5.11. Perfil de concentraciones en el plato 5.  $Re = 1.5$ ,  $\alpha = \text{constante}$ .

## Simulación N° 3d

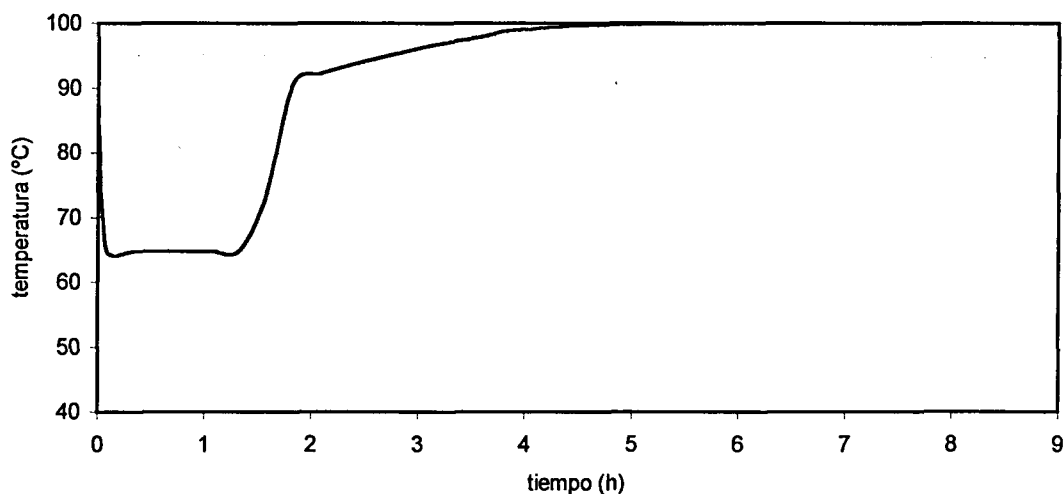


Figura 5.1.5.12. Perfil de temperaturas en el plato 5.  $Re = 1.5$ ,  $\alpha = \text{constante}$ .

• **Simulación N°4**

En esta simulación se analiza cómo evoluciona la mezcla inicial cuando la columna trabaja con un tiempo a reflujo total menor y a razón de reflujo de 3 con el modelo de  $\alpha$  constante. Los datos de la simulación son:

$x_{\text{metanol inicial}} = 0.2$  ;  $x_{\text{agua inicial}} = 0.8$  ;  $\alpha = 4.02$  ; **Tiempo a reflujo total = 35 min**

**$Re = 3.0$  ;  $D = 0.28$  moles / min ; TFIN = 11 h 33 min (693 min)**

Los resultados de esta simulación son comparables a los obtenidos en la simulación anterior. Sin embargo, trabajando con un mismo tiempo de reflujo total, al aumentar la razón de reflujo a 3, aumenta el tiempo total de destilación.



## Simulación N° 4a

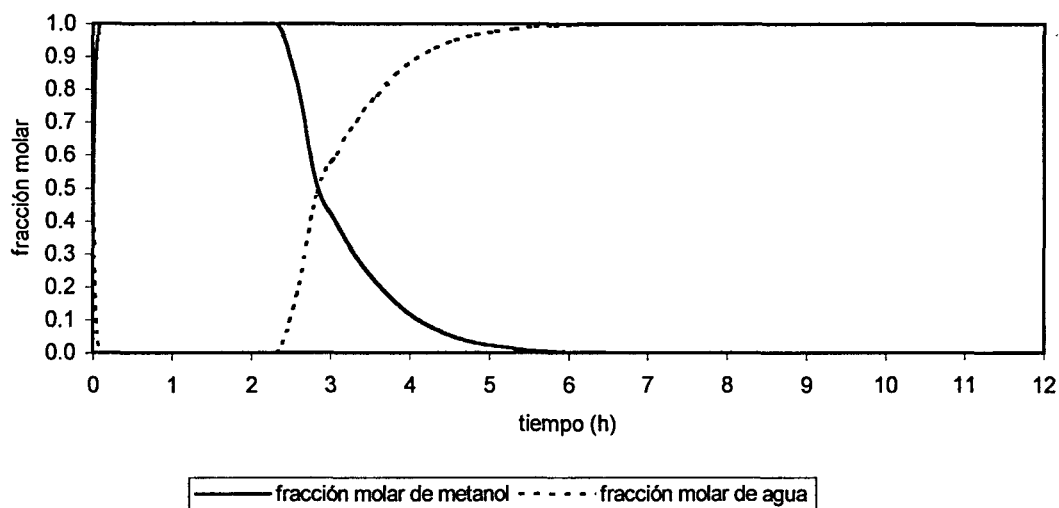


Figura 5.1.5.13. Perfil de concentraciones en el destilado.  $Re = 3$ ,  $\alpha = \text{constante}$ .

## Simulación N° 4b

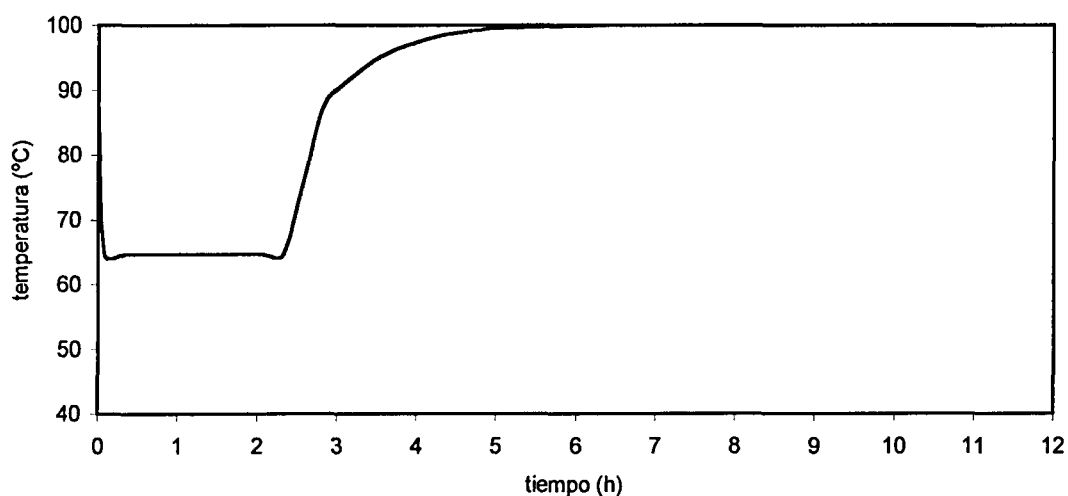


Figura 5.1.5.14. Perfil de temperaturas en el destilado.  $Re = 3$ ,  $\alpha = \text{constante}$ .

A razón de reflujo 3, después del tiempo a reflujo total, se obtiene metanol puro durante 1 h 45 min y agua pura desde las 5h 30 min hasta el final de la destilación, tal como se indica en la figura 5.1.5.13. Un aumento en la razón de reflujo permite obtener más metanol puro. Mientras se obtiene metanol puro la temperatura permanece a 64.7 °C, aumentando a continuación hasta los 100 °C al obtener agua pura.

Al aumentar la razón de reflujo disminuye el tiempo durante el cual se obtienen *slop-cuts*. A razón de reflujo 1.5, este tiempo es de 3.75 h y a razón de reflujo 3 es de 3.0 h.

Los moles obtenidos de metanol y tolueno puros vienen indicados en la tabla 5.1.5.4.

Tabla 5.1.5.4. Balances de materia a  $Re = 3$ .

|           | Metanol (moles) | Agua (moles) |
|-----------|-----------------|--------------|
| Inicio    | 36.86           | 147.46       |
| Destilado | 29.4            | 101.64       |

El grado de separación es de 79.8 % de metanol y 68.9 % de agua.

En la figura 5.1.5.15. se indica el perfil de concentraciones en el plato 5, donde puede observarse que se puede obtener metanol puro durante 1 h y 15 min. Este tiempo disminuye a 40 min cuando se trabaja a razón de reflujo de 1.5 (figura 5.1.5.11.)

#### Simulación N° 4c

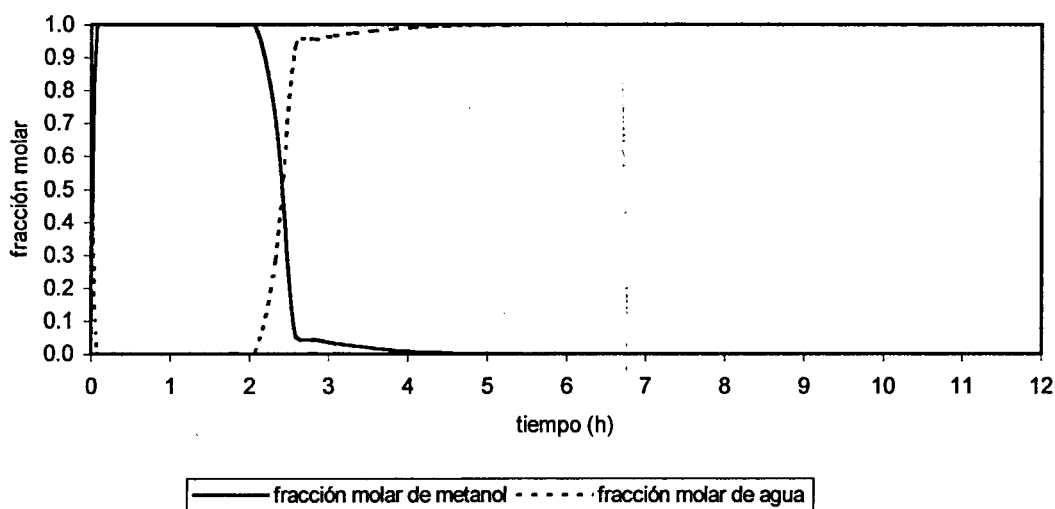


Figura 5.1.5.15. Perfil de concentraciones en el plato 5.  $Re = 3$ ,  $\alpha = \text{constante}$ .

#### Simulación N° 4d

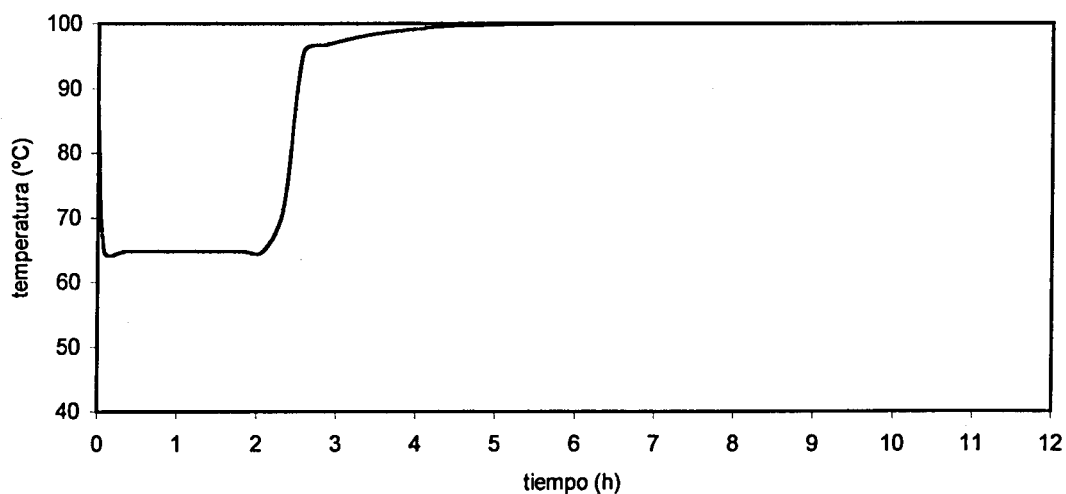


Figura 5.1.5.16. Perfil de temperaturas en el plato 5.  $Re = 3$ ,  $\alpha = \text{constante}$ .

### 5.1.5.1. CONCLUSIONES

- El modelo matemático basado en los balances de materia y en las relaciones de equilibrio líquido-vapor , utilizando valores de volatilidad relativa constante, permite estudiar de una forma rápida el grado de separación de la mezcla metanol-agua.
- La simulación del modelo matemático permite obtener los perfiles de temperatura y de composición en los diferentes platos de la columna. En las simulaciones presentadas se han indicado los perfiles en el destilado y en uno de los platos intermedios.
- Los perfiles de concentración coinciden con los resultados indicados en los perfiles de temperatura.
- Trabajando con un tiempo a reflujo total concreto, un aumento en la razón de reflujo implica:
  - Un aumento en el tiempo total de destilación.
  - Una disminución en el caudal de destilado.
  - Un aumento en el grado de separación de componentes puros.
  - La obtención de *slop-cuts* durante menos tiempo.
- Una disminución en el tiempo a reflujo total implica:
  - Una disminución en el tiempo total de destilación.
  - Un aumento en el caudal de destilado.
  - Un aumento en el grado de separación de componentes puros.
  - La obtención de *slop-cuts* durante menos tiempo.
- En las simulaciones realizadas, la carga del calderín, el holdup en los platos y el tiempo de estabilización se han escogido a partir del conocimiento experimental de la separación de la mezcla en planta piloto. La simulación de cualquier proceso batch debe siempre alimentarse de cierta información experimental, para que sea una simulación realística.
- La destilación total de la mezcla inicial implica tiempos de destilación elevados, que se verán aumentados si se trabaja a razones de reflujo superiores. Será preciso temporizar bien la separación real de mezclas. Para la mezcla metanol-agua, si el objetivo es obtener sólo metanol puro, la columna deberá funcionar un tiempo mucho menor, con lo cual la operación será mucho más factible en el tiempo.
- En el apartado 5.1.6. se tratan las mismas simulaciones que en el apartado 5.1.5. pero ahora el modelo matemático trabajará con volatilidad relativa variable. El objetivo es determinar si la utilización de volatilidad relativa variable conduce a un modelo mejor.