



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Análisis y minimización de la entropía generada en un proceso de destilación extractiva para la deshidratación de etanol

Diego Fernando Mendoza Muñoz

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá D.C., Colombia

2011

Análisis y minimización de la entropía generada en un proceso de destilación extractiva para la deshidratación de etanol

Diego Fernando Mendoza Muñoz

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Doctor en Ingeniería

Director:
Carlos Arturo Martínez Riascos, Dr. Eng.

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá D.C., Colombia
2011

Tomó, pues, Dios al hombre, y lo puso en el huerto de Edén, para que lo labrara y lo guardase.
(Génesis 2:15)

Agradecimientos

El autor expresa su más sincero agradecimiento a aquellas personas sin las cuales esta tesis no hubiera sido posible.

A la Dra. Signe Kjelstrup por su experiencia, sencillez, visión y positivismo, al ingeniero Leen van der Ham por sus valiosos aportes que muchas veces me retaron y me dieron una perspectiva diferente del trabajo, al Dr. Daniel Barragán por su ayuda para lograr la pasantía, y muy especialmente a mi director de tesis el Dr. Carlos Martínez por la paciencia y el apoyo brindado durante todos los años que estuve como estudiante del doctorado.

A los compañeros del posgrado en Ingeniería Química quienes me brindaron su amistad y muchos momentos de alegría.

A mi familia por su apoyo incondicional, paciencia y valiosos consejos. Por sobre todo a Dios por concederme el don de la vida.

Resumen

En el presente trabajo se cuantifica y minimiza la generación (producción) de entropía en un proceso de destilación extractiva para la deshidratación de etanol usando etilenglicol como agente de extracción. Para ello se analiza la influencia que tienen las variables de operación sobre la entropía generada en las columnas extractiva y de recuperación usando un modelo de no equilibrio y la termodinámica de procesos irreversibles; se continua con el estudio del efecto que tiene el acoplamiento entre la transferencia de calor y masa sobre los *fluxes* y la entropía producida por estos fenómenos. Finalmente, se considera el uso de columnas de destilación con intercambiadores de calor secuenciales (columnas SHE) como alternativa a las columnas tradicionales (columnas adiabáticas) para disminuir la entropía generada en el proceso.

Los resultados obtenidos muestran que las variables más influyentes sobre la generación de entropía son: la relación de alimentación en la columna extractiva, y la relación de reflujo en la columna de recuperación; en ambos casos, la transferencia de calor externa en el rehervidor y en el condensador fueron también fuentes importantes de producción de entropía. Se observó que, el acoplamiento entre transferencia de calor y masa afecta principalmente a los *fluxes* de transferencia de calor, mientras que los de transferencia de masa y la entropía generada fueron afectados en menor proporción. El uso de columnas SHE permitió disminuir en un 17% la producción de entropía cuando se compara con el proceso que usa columnas adiabáticas, lo que hace a las columnas SHE atractivas desde el punto de vista de la eficiencia energética.

Palabras clave: Termodinámica irreversible, destilación extractiva, columnas diabáticas, eficiencia energética, transferencia de masa y calor acopladas.

Abstract

The entropy generation (production) of an extractive distillation process for ethanol dehydration using ethylene glycol as solvent is analyzed and minimized. To that end, the influence of the operational variables on the entropy production in the extractive and recovering columns is assessed using irreversible thermodynamics and a rate-based model. The effect of coupling between heat and mass transfer on the values of the predicted fluxes and the entropy production is investigated. Finally, the use of distillation columns with sequential heat exchangers (SHE columns) is proposed as an entropy production saving alternative to the conventional distillation columns (adiabatic columns) in the process.

The results show that the feed ratio is the most influential variable on the entropy production in the extractive column; whereas, the reflux ratio has the major effect in the recovering column. Besides, the external heat transfer in the reboiler and condenser had a significant effect on the entropy generation in both columns. The coupling between heat and mass transfer influenced the heat flux mainly, whereas, the mass fluxes and the entropy production were less affected. Using SHE distillation columns allowed a reduction of 17% in the entropy production when compared with the process that employs adiabatic columns, making the SHE columns an attractive alternative from the energy efficiency viewpoint.

Key words: Irreversible thermodynamics, extractive distillation, diabatic columns, energy efficiency, coupled heat and mass transfer.

Tabla de contenido

Lista de símbolos y abreviaturas	XV
1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Análisis termodinámico de columnas de destilación	3
1.2.1. Trabajo de separación mínimo	3
1.2.2. Trabajo de separación real	5
1.3. Termodinámica irreversible	5
1.3.1. Estados de mínima generación de entropía	7
1.4. Propósito y descripción del trabajo	7
2. Generación de entropía en destilación	9
2.1. Introducción	9
2.2. El modelo de no equilibrio	10
2.3. Generación de entropía	15
2.3.1. Entropía generada en un segmento de la columna, el condensador y el rehervidor	16
2.3.2. Generación de entropía en la región líquido-vapor	16
2.4. Sensibilidad paramétrica	18
2.5. Estudio de casos	19
2.5.1. Casos base	19
2.5.2. Parámetros de operación estudiados	20
2.5.3. Propiedades fisicoquímicas y métodos computacionales	20
2.6. Resultados	21
2.6.1. Columna con doble alimentación	21
2.6.2. Columna con un solo alimento	26
2.7. Discusión	30
2.7.1. Mapeo de la entropía generada	30
2.8. Conclusiones	32

3. Acoplamiento entre las transferencias	35
3.1. Introducción	35
3.2. Ecuaciones de balance	36
3.3. Velocidades de transferencia de calor y masa	38
3.4. Transferencia de calor y masa líquido-vapor	41
3.4.1. Entropía generada debido a la transferencia de calor y masa . .	43
3.5. Solución de la etapa de destilación	44
3.5.1. Modelo de Taylor y Krishna	44
3.5.2. Modelo basado en la termodinámica de no equilibrio	44
3.5.3. Espesor de la película	44
3.6. Casos estudiados	45
3.6.1. Cálculo de las propiedades de transporte	47
3.7. Resultados y discusión	48
3.7.1. <i>Fluxes</i> predichos	48
3.7.2. Generación de entropía y consistencia termodinámica de las ecuaciones de transporte	52
3.7.3. La suposición de equilibrio en la interfase y los efectos de acoplamiento	54
3.8. Conclusiones	56
4. Diseño de columnas de destilación	57
4.1. Introducción	57
4.2. Modelo matemático	59
4.2.1. Columna con un alimento	59
4.2.2. Columna con dos alimentos	62
4.2.3. Entropía generada en las columnas	63
4.2.4. Eficiencia termodinámica de la separación	65
4.3. Solución y optimización del modelo	66
4.3.1. Solución del modelo	66
4.3.2. Optimización	68
4.4. Estudios de caso	68
4.4.1. Variables de optimización	69
4.4.2. Propiedades termodinámicas y métodos computacionales . . .	69
4.5. Resultados y discusión	69
4.5.1. Eficiencia termodinámica de las columnas de destilación	70
4.5.2. Análisis de irreversibilidad	73
4.5.3. Condiciones de operación de las columnas	77
4.5.4. Desempeño de la metodología propuesta	79
4.6. Conclusiones	79

TABLA DE CONTENIDO

IX

5. Optimización de la integración energética	81
5.1. Introducción	82
5.2. Las secuencias de destilación extractiva	82
5.2.1. El modelo matemático	84
5.2.2. Estudio de casos	85
5.2.3. Solución del modelo	86
5.2.4. Optimización	86
5.2.5. Propiedades termodinámicas y métodos computacionales	87
5.3. Resultados y discusión	87
5.3.1. Comparación entre las secuencias FS1 y FS2	87
5.3.2. Comparación con la optimización económica	91
5.3.3. Consecuencias prácticas	93
5.4. Conclusiones	94
6. Conclusiones y recomendaciones	95
A. Transporte de calor y masa	107
A.1. Introducción	107
A.2. Modelo del transporte simultáneo de calor y masa	108
A.3. Resistividades en términos de coeficientes de transporte	112

Índice de figuras

1.1. Trabajo de separación de una mezcla binaria	4
2.1. Esquema de una etapa de no equilibrio	11
2.2. Representación de las variables involucradas en la generación de entropía en la película	17
2.3. Operación de la columna de destilación extractiva para las condiciones base	22
2.4. Efectos de la relación de alimentación, F_r , en la torre extractiva	23
2.5. Efectos de la relación de reflujo, RR , en la torre extractiva	25
2.6. Efectos de la temperatura de los alimentos en la columna extractiva	26
2.7. Operación de la columna de recuperación para las condiciones base	27
2.8. Efectos de la relación de reflujo, RR , en la columna de recuperación de solvente	28
2.9. Distribución de la tarea de separación en la columna de recuperación	29
2.10. Efecto de la temperatura del alimento sobre la generación de entropía en la columna de recuperación	30
3.1. Esquema de una etapa de no equilibrio	37
3.2. Esquema de la región líquido-vapor	39
3.3. Perfiles de composición y temperatura de la región líquido-vapor usando el modelo NET	50
3.4. Contribuciones a los <i>fluxes</i> de transferencia de calor y masa	52
3.5. Perfil de generación de entropía de la región líquido-vapor usando el modelo NET	53
3.6. Influencia del acoplamiento sobre los <i>fluxes</i> de transferencia de calor y el perfil de temperatura	55
4.1. Columna con intercambiadores de calor secuenciales.	58
4.2. Comparación de las trayectorias de composición de la columna con alimentación sencilla, reversible y adiabática a reflujo mínimo	70
4.3. Comparación de las trayectorias de composición en las columnas extractivas, reversible y adiabática a reflujo mínimo	71

4.4.	Perfiles en las columnas con alimentación sencilla	74
4.5.	Discriminación de la entropía generada	75
4.6.	Perfiles en las columnas extractivas	76
5.1.	Secuencia de destilación extractiva con columnas de destilación SHE .	83
5.2.	Distribución de la generación de entropía en las unidades de proceso .	88
5.3.	Perfiles de generación de entropía y distribución de la carga de calor .	91
5.4.	Conductividad total en las etapas de las columnas diabáticas	92
A.1.	Representación de la de transferencia de calor y masa entre las fases líquido y vapor según la teoría de la película	108

Índice de tablas

2.1.	Características del empaque de las columnas	19
2.2.	Dimensiones de las columnas	20
2.3.	Condiciones de operación de las columnas para el caso base	21
2.4.	Coeficientes de sensibilidad para la columna extractiva	24
2.5.	Coeficientes de sensibilidad para la columna de recuperación	28
3.1.	Especificaciones del segmento de la columnas de destilación	45
3.2.	Métodos para el cálculo de las propiedades termodinámicas y de transporte	47
3.3.	Expresiones para el cálculo de las resistividades locales en las películas	48
3.4.	Resumen de los resultados obtenidos usando el modelo de Taylor y Krishna y las ecuaciones de la termodinámica de no equilibrio	49
3.5.	Influencia del acoplamiento sobre la generación de entropía y los <i>fluxes</i> predichos de transferencia de masa y calor	54
4.1.	Grados de libertad en las columnas de destilación	67
4.2.	Condiciones de mínima generación de entropía en las columnas adiabáticas	72
4.3.	Flujos y temperaturas de los fluidos de servicio y cargas de calor en las columnas de destilación	77
5.1.	Condiciones de las corrientes en los intercambiadores de calor	89
5.2.	Características de la transferencia de calor en los intercambiadores	89
5.3.	Flujo y estado de las corrientes que entran y salen de los mezcladores	90

Lista de símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

A	Área interfacial, m^2 .
\mathcal{A}	Parámetro usado en la correlación de Onda, $-$.
a'	Densidad de área interfacial, $m^2 m^{-3}$.
a_p	Área superficial específica del empaque, $m^2 m^{-3}$.
C	Densidad molar de la mezcla, $mol m^{-3}$.
C_j	Densidad molar del componente j , $mol m^{-3}$.
NC	Número de componentes, $-$.
\hat{C}_p	Capacidad calorífica másica, $J kg^{-1} K^{-1}$.
C_p	Capacidad calorífica molar, $J mol^{-1} K^{-1}$.
$[\mathcal{B}]$	Matriz de coeficientes de Maxwell-Stefan, $m^2 s^{-1}$.
D_{kj}	Coefficiente de difusión de Fick, $m^2 s^{-1}$.
D_k^T	Coefficiente de difusión térmica, $m^2 s^{-1} K^{-1}$.
\mathcal{D}_{kj}	Coefficiente de difusión de Maxwell-Stefan, $m^2 s^{-1}$.
d_p	Tamaño nominal del empaque, m .
ds_{irr}/dt	Entropía generada, $W K^{-1}$.
\mathcal{E}	Velocidad de transferencia de energía, W .
F	Flujo de la corriente de alimentación, $mol s^{-1}$.
f_j	Flujo del componente j en la corriente de alimentación, $mol s^{-1}$.
Fr	Número de Froude, $-$.
Fr	Relación de alimentación, $-$.
h	Entalpía molar de la corriente, $J mol^{-1}$.
\bar{h}_j	Entalpía parcial molar j , $J mol^{-1}$.
h	Coefficiente de transferencia de calor, $W m^{-2} K^{-1}$.
J_e	<i>Flux</i> de energía, $W m^{-2}$.
J_{EE}	<i>Flux</i> de etanol debido al gradiente en el potencial químico, $mol m^{-2} s^{-1}$.
J_{EW}	Contribución del <i>Flux</i> de agua al <i>Flux</i> de etanol, $mol m^{-2} s^{-1}$.
J_{Eq}	Contribución del <i>Flux</i> de calor al <i>Flux</i> de etanol, $mol m^{-2} s^{-1}$.
J_j	<i>Flux</i> del componente j , $mol m^{-2} s^{-1}$.
J_j^*	<i>Flux</i> difusivo del componente j , $mol m^{-2} s^{-1}$.
J'_q	<i>Flux</i> de transferencia de calor mensurable, $W m^{-2}$.
J_{qq}	Transferencia de calor conductiva, $W m^{-2}$.

J_{qE}	Contribución de la transferencia de etanol a la transferencia de calor, $W m^{-2}$.
J_{qW}	Contribución de la transferencia de agua a la transferencia de calor, $W m^{-2}$.
J_{WE}	Contribución del <i>Flux</i> de etanol al <i>Flux</i> de agua, $mol m^{-2} s^{-1}$.
J_{WW}	<i>Flux</i> de agua debido al gradiente en el potencial químico, $mol m^{-2} s^{-1}$.
J_{Wq}	Contribución de la transferencia de calor al <i>Flux</i> de agua, $mol m^{-2} s^{-1}$.
K_j	Razón de equilibrio del componente j , $-$.
k_{ij}	Coefficiente de transferencia de masa a bajas velocidades, $mol m^{-2} s^{-1}$.
κ_{ij}	Coefficiente de transferencia de masa de Maxwell-Stefan, $mol m^{-2} s^{-1}$.
L	Flujo de líquido, $mol s^{-1}$.
Le	Número de Lewis, $-$.
\mathcal{N}_j	Velocidad de transferencia de masa del componente j , $mol^{-1} s^{-1}$.
P	Presión, atm.
P^{sat}	Presión de saturación, atm.
\dot{Q}	Carga de calor, W .
R	Constante de los gases ideales, $8.3145 J mol^{-1} K^{-1}$.
Re	Número de Reynolds, $-$.
r	Resistividades locales, ver Tabla 3.3 del capítulo 3.
r_k	Reflujo en la etapa k , $-$.
S_k	Relación de evaporación en la etapa k , $-$.
S^T	Coefficiente de Soret, K^{-1} .
s	Entropía de la corriente, $J mol^{-1} K^{-1}$.
\bar{s}_j	Entropía parcial molar del componente j , $J mol^{-1} K^{-1}$.
Sc	Número de Schmith, $-$.
T	Temperatura, K .
t	Tiempo, s .
u	Velocidad, $m s^{-1}$.
V	Flujo de vapor, $mol s^{-1}$.
W	Trabajo, W .
We	Número de Weber, $-$.
x	Fracción molar en la fase líquida, $-$.
X	Fuerza termodinámica.
y	Fracción molar en la fase vapor, $-$.
z	Fracción molar, $-$.

Símbolos con letras griegas

α	Factor de ponderación, $-$.
β	Factibilidad del diseño en la optimización, $-$.
δ	Espesor de la película, m .
δ_{ij}	Función delta de Kroneker, $-$.
$\hat{\phi}_j$	Coefficiente de fugacidad del componente j , $-$.
γ	Coefficiente de actividad, $-$.
$[G]$	Matriz de coeficientes termodinámicos, $-$.

λ	Conductividad térmica, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$.
η^{II}	Eficiencia de segunda ley, $-$.
μ	Viscosidad, en la Ec. (3.37), Pa s .
μ_j	Potencial químico del componente j , J mol^{-1} .
ξ	Coordenada espacial, m .
ρ	Densidad, kg m^{-3} .
σ	Velocidad local de producción de entropía, $\text{W K}^{-1} \text{m}^{-3}$.
σ	Tensión superficial, N m^{-1} .
σ_c	Tensión superficial crítica del empaque, N m^{-1} .
π	Fase, $-$.
$[\Xi]$	Matriz de factores de corrección para velocidades finitas de transferencia de masa, $-$.
$[\Xi]_H$	Matriz de factores de corrección para transferencia de calor, $-$.
$[\kappa]$	Matriz de coeficientes binarios de transferencia de masa, m s^{-1} .
∇	Gradiente, $-$.

Subíndices y superíndices

CU	Fluido de servicio de enfriamiento.
E	Etanol.
n	Etapas de alimentación.
G	Global.
H	Calor.
HU	Fluido de servicio de calentamiento.
I	Interfase.
i	Componente i .
j	Componente j .
k	Componente k .
L	Fase líquida.
m	Masa.
n	Número de etapa o segmento.
V	Fase vapor.
W	Agua.

Abreviaturas

TPI	Termodinámica de procesos irreversibles.
BE	Balances de entropía.
SHE	Intercambiador de calor secuencial.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

Debido a la increíble velocidad a la que la población mundial está creciendo¹ y a los limitados recursos con los que se cuenta, es necesario que la humanidad piense en el desarrollo sostenible, lo que implica el *uso de los recursos de manera tal que permita satisfacer las necesidades de la generación presente sin poner en riesgo la satisfacción de las necesidades de las generaciones futuras*. Para ello, debe buscarse un equilibrio entre la protección del medio ambiente y el desarrollo de nuestra sociedad, lo que hace necesario *usar los recursos no más rápido de lo que ellos pueden regenerarse, y liberar desechos no más rápido de lo que pueden ser asimilados por el ambiente* [3]².

Una de las principales limitaciones que se tiene para cubrir las necesidades de la sociedad y hacerla sostenible es la disponibilidad energética. Según la primera ley de la termodinámica, la energía se conserva; sin embargo, la segunda ley permite distinguir entre energía útil e inútil. La energía útil es la que tiene el potencial para producir cambios; adicionalmente, de acuerdo con la segunda ley, el costo de toda transformación es la degradación de la energía útil. Esta degradación depende del camino por el cual el proceso de transformación se lleve a cabo, y es proporcional a la entropía generada en el mismo.

El Departamento de Energía de los Estados Unidos [31] pronostica para el año 2025 un aumento en el consumo energético del 59 % respecto al 2001; de acuerdo con estas proyecciones, las emisiones de dióxido de carbono pasarían de 24 mil millones de toneladas métricas en 2001 a 37 mil millones de toneladas métricas en 2025. Lo que amenaza la sostenibilidad de la sociedad y refuerza la necesidad de buscar fuentes renovables de energía útil, ambientalmente amigables y que sustituyan a los combustibles fósiles, así como de diseñar procesos que disminuyan la demanda de recursos energéticos [46].

¹Para el 2040 se estima que la población mundial será 10 mil millones, cifra que duplica la población del año 1995 [3].

²Definiciones dadas por la Dra. Angela Merkel y la ONU.

Actualmente, la producción de energía a partir de fuentes biológicas cubre entre 9 % y 14 % de la demanda energética global, y se espera que para el año 2100 este aporte sea del 30 % [28]. Uno de los factores que hará posible esto, es el mejoramiento tecnológico de los procesos de obtención de energía a partir de fuentes biológicas.

Recientemente, el etanol ha ganado gran importancia debido a su uso como aditivo combustible de la gasolina, y cerca del 80 % de la producción mundial de etanol se destina al uso como combustible [89]. Uno de los principales incentivos al uso de etanol como combustible se debe a que es un recurso energético renovable, con el potencial de reducir las emisiones de dióxido de carbono, comparado con los combustibles tradicionales [26].

En Colombia se promueve, mediante la ley 693 de 2001, el uso de mezclas gasolina/etanol como combustible para automotores en ciudades con más de quinientos mil habitantes. Este hecho ha generado una serie de proyectos para la producción de etanol a partir de fuentes vegetales como caña, remolacha, yuca, sorgo dulce y maíz, permitiendo la dinamización económica del sector agrícola. Para el año 2010 la producción de alcohol carburante (1,1 millones de litros diarios) cubría el 70 % de la demanda nacional, y se llevaba acabo en siete plantas de procesamiento distribuídas en las regiones de Cauca, Valle y Risaralda [13].

El etanol usado como aditivo combustible debe ser anhidro, lo que implica la remoción de agua de la mezcla etanol/agua, que se obtiene en la mayoría de procesos de producción de etanol. Como se sabe, el etanol forma un azeótropo con el agua que impide obtener etanol anhidro por métodos de destilación convencional, lo que ha llevado al desarrollo de procesos de separación en los que se logra obtener alcohol anhidro [30]. Uno de los métodos ampliamente usados en la obtención de etanol absoluto es la destilación extractiva, que consiste en adicionar un agente de separación de alto punto de ebullición con el fin de modificar la volatilidad relativa de los componentes [21, 55].

Actualmente, el costo de producción del etanol anhidro es 22 Euros/GJHHV³ de energía producida. Para que el etanol logre ser competitivo con otras fuentes de energía, se espera reducir el costo de producción en un 50 % para el año 2030 [28], siendo uno de los principales focos de dicha reducción la etapa de purificación por destilación, que consume entre 50 % y 80 % de la energía total del proceso [68].

Lo que se busca en este trabajo es formular estrategias tendientes a mejorar el aprovechamiento de la energía útil que ingresa al proceso de destilación extractiva, minimizando la entropía generada en el proceso. La metodología desarrollada para el análisis y minimización de la generación de entropía en la destilación extractiva para deshidratación de etanol, puede ser extrapolada a otros sistemas de destilación, permitiendo definir diseños y estrategias operacionales con mayor eficiencia energética.

³Giga Julios basados en el poder calorífico superior.

1.2. Análisis termodinámico de columnas de destilación

El análisis termodinámico sirve para identificar, cuantificar y minimizar las irreversibilidades del proceso, que son un factor clave cuando se busca un uso eficiente de la energía [19]. A continuación se presentan algunos de los conceptos relacionados con el análisis termodinámico, aplicados a la destilación.

1.2.1. Trabajo de separación mínimo

Desde el punto de vista termodinámico, una columna de destilación puede asemejarse a una máquina de Carnot, que usa la energía suministrada en el rehedidor para llevar a cabo la separación de una mezcla (Figura 1.1). Como se sabe, la máquina de Carnot es un artefacto hipotético que permite determinar la conversión máxima de calor en trabajo. Usando la analogía entre una máquina de Carnot y una columna de destilación es posible determinar el trabajo mínimo de separación de la mezcla.

El trabajo de separación mínimo corresponde a un proceso hipotético de una columna de destilación con número infinito de etapas, en el cual el calor es suministrado o removido en cada etapa con una diferencia infinitesimal de temperatura, sin pérdidas de calor, ni caída de presión en la columna; en la que prevalece la condición de equilibrio, incluyendo las etapas de alimentación, y de suministro de vapor desde el rehedidor y del reflujo proveniente del condensador [67].

En la Figura 1.1 se muestra el esquema de un proceso de destilación para una mezcla binaria. El alimento, F , ingresa a la columna con una composición x_F (fracción molar del componente más volátil de la mezcla) el cual se separa en la corriente de cima, D , y una corriente de fondo, B , con composición x_D y x_B , respectivamente.

La cantidad de trabajo necesaria para llevar a cabo la separación de la mezcla se determina mediante los balances de materia, energía y entropía.

Los balances por componente y global en la columna de destilación son:

$$x_F F = x_D D + x_B B \quad (1.1a)$$

$$F = D + B \quad (1.1b)$$

y el balance de energía del proceso es:

$$Fh_F + \dot{Q}_B = \dot{Q}_C + Dh_D + Bh_B \quad (1.2)$$

donde h_i ($i = F, D, B$) corresponde a la entalpía molar de las corrientes de alimento, producto de cima y de fondo; y \dot{Q}_B , \dot{Q}_C son los flujos de calor en el rehedidor y en el condensador respectivamente.

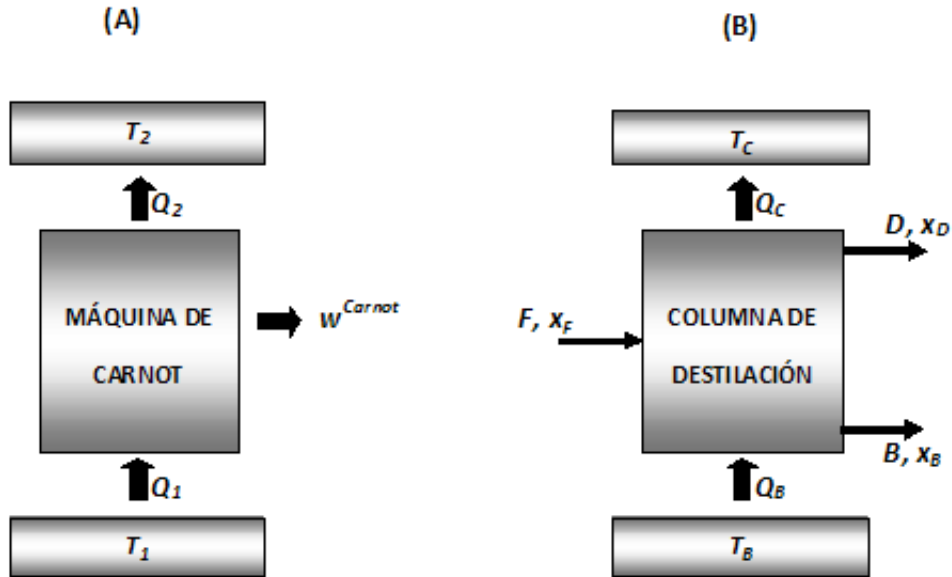


Figura 1.1: Trabajo de separación de una mezcla binaria. (A) Máquina de Carnot. (B) Columna de destilación. W^{Carnot} trabajo de salida de una máquina de Carnot que opera entre las temperaturas T_1 y T_2 .

El balance de entropía corresponde a,

$$Fs_F + \frac{\dot{Q}_B}{T_B} = \frac{\dot{Q}_C}{T_C} + Ds_D + Bs_B \quad (1.3)$$

donde s_i es la entropía molar de la corriente, T_B y T_C son las temperaturas del rehidrador y condensador respectivamente. Multiplicando la Ecuación (1.3) por la temperatura ambiente, T_0 , y adicionando la Ecuación (1.2) se tiene,

$$\underbrace{\dot{Q}_B \left(1 - \frac{T_0}{T_B}\right) - \dot{Q}_C \left(1 - \frac{T_0}{T_C}\right)}_{W_{T_B \rightarrow T_C}^{Carnot}} = D(h_D - T_0s_D) + B(h_B - T_0s_B) - F(h_F - T_0s_F) \quad (1.4)$$

Los dos términos del lado izquierdo de la Ecuación (1.4), son el trabajo de una máquina de Carnot que opera entre T_B y T_C , $W_{T_B \rightarrow T_C}^{Carnot}$. El término, $h_i - T_0s_i$, es la disponibilidad energética de cada flujo de materia que ingresa o sale del sistema. De lo anterior se tiene que el trabajo de separación mínimo está dado por la diferencia entre la disponibilidad energética de las corrientes de materia que ingresan y salen de la columna de destilación.

1.2.2. Trabajo de separación real

En operaciones reales de destilación la cantidad de trabajo requerido para realizar la separación es mayor que la determinada por la Ecuación (1.4), ya que parte de la energía se degrada debido a las irreversibilidades del proceso.

Al considerar las irreversibilidades, la ecuación del balance de entropía se modifica,

$$Fs_F + \frac{\dot{Q}_B}{T_B} + \frac{ds_{irr}}{dt} = Ds_D + Bs_B + \frac{\dot{Q}_C}{T_C} \quad (1.5)$$

donde ds_{irr}/dt es la entropía generada en el sistema, la cual tiene en cuenta todas las irreversibilidades asociadas al proceso (i.e., diferencia de presión, de temperatura, de potencial químico, reacciones químicas, etc.). De acuerdo a la segunda ley, en todo proceso real ds_{irr}/dt es mayor que cero [19].

Usando el mismo procedimiento para la obtención de la Ecuación (1.4), se tiene que el trabajo de separación real es:

$$W_{real}^{sep} = \underbrace{D(h_D - T_0s_D) + B(h_B - T_0s_B) - F(h_F - T_0s_F)}_{W_{min}^{sep}} + T_0 \frac{ds_{irr}}{dt} \quad (1.6)$$

en donde $T_0(ds_{irr}/dt)$ es el trabajo perdido en el sistema.

La eficiencia termodinámica de segunda ley, η^{II} , relaciona el trabajo mínimo de separación con el trabajo real bajo las mismas condiciones [42]:

$$\eta^{II} = \frac{W_{min}^{sep}}{W_{min}^{sep} + T_0(ds_{irr}/dt)} \quad (1.7)$$

De acuerdo a la Ecuación (1.6), la eficiencia termodinámica del sistema aumentará si se logra minimizar su generación de entropía. En procesos de destilación reales, la eficiencia termodinámica es baja, e.g., en el caso de la destilación del aire es del 18%, en unidades de destilación de crudo ésta es del orden del 12% [67].

1.3. Termodinámica irreversible

La termodinámica de procesos irreversibles (TPI) permite una descripción sistemática de los procesos de transporte en sistemas globalmente fuera del equilibrio, así como, la determinación de la generación de entropía asociada a las irreversibilidades del sistema [42]. Esta teoría se apoya en el supuesto del equilibrio local, el cual considera que un sistema globalmente fuera del equilibrio está formado por subsistemas lo suficientemente pequeños para que al interior de cada uno de ellos exista equilibrio, pero con el suficiente número de moléculas para que las propiedades termodinámicas estén definidas y las ecuaciones fenomenológicas sean

aplicables [14].

La suposición del equilibrio local junto con las ecuaciones de conservación de masa, energía, carga y cantidad de movimiento aplicadas a cada subsistema, permite reformular la segunda ley de la termodinámica en términos de la velocidad local de generación de entropía (VLGE), obteniéndose que la expresión de la VLGE, σ , es una combinación lineal de flujos J_k y fuerzas termodinámicas X_k [19].

$$\sigma = \sum_k J_k X_k \quad (1.8)$$

A su vez, para sistemas no muy lejos del equilibrio, los flujos son proporcionales a las fuerzas⁴

$$J_k = \sum_k l_{ik} X_k \quad (1.9)$$

donde, l_{ik} es el coeficiente fenomenológico (CF) o conductividad de Onsager. Los CFs forman una matriz simétrica [14],

$$l_{ik} = l_{ki} \quad (1.10)$$

La Ecuación (1.10) se conoce como la relación de reciprocidad de Onsager [14]. El uso de estas relaciones permite una reducción significativa en la determinación experimental de los CFs. En la TPI lineal los CFs no son funciones de los flujos o las fuerzas, sino de los parámetros locales de estado tales como la presión, la temperatura y la composición [20].

La TPI puede usarse de dos formas, la primera consiste en la formulación de las ecuaciones de transporte, con el fin de determinar la velocidad de un proceso fuera del equilibrio; la segunda, tiene que ver con el cálculo de la generación de entropía, ds_{irr}/dt , al interior de un sistema, lo que la convierte en una herramienta valiosa para el análisis, diseño y optimización de procesos químicos.

Un ejemplo notable de la utilidad de la TPI es el caso de la transferencia de masa en sistemas multicomponente [84, 64, 80, 12, 93], en donde las ecuaciones de transporte se derivan de manera directa, evitando las generalizaciones empíricas de la ley de Fick.

En lo concerniente al cálculo y minimización de la entropía generada (producida), se han desarrollado trabajos relacionados con intercambiadores de calor [37], reactores químicos [36], destilación binaria [17] y multicomponente en equipos de platos perforados [96], así como análisis de procesos químicos con unidades conectadas [75]. No obstante, la mayoría de estos trabajos emplean simplificaciones que limitan su utilidad en procesos a escala industrial.

⁴Las expresiones de este tipo hacen parte de la teoría de la termodinámica de no equilibrio lineal, que es aplicable a la mayoría de fenómenos de transporte encontrados en ingeniería química [14].

1.3.1. Estados de mínima generación de entropía

El uso de la TPI, el cálculo variacional y el control óptimo han permitido formular una serie de teoremas que definen los estados de mínima producción de entropía para sistemas en estado estacionario.

Uno de los teoremas más populares es el de Prigogine [14], el cual establece que un estado estacionario tiene la mínima producción de entropía respecto a cualquier otro estado posible con las mismas condiciones de frontera. El resultado se obtiene cuando los coeficientes fenomenológicos son constantes, por lo que el gradiente de los parámetros termodinámicos debe ser suficientemente pequeño. En un proceso químico este teorema no es aplicable debido a que los coeficientes fenomenológicos no son constantes, por lo que un proceso en estado estacionario no es necesariamente un estado de mínima entropía.

Existen otros dos teoremas, mucho más aplicables a los procesos químicos, conocidos como los teoremas de la equipartición de la entropía generada y de la equipartición de las fuerzas.

Teorema de la equipartición de la entropía generada *La producción total de entropía es mínima cuando la velocidad local de producción de entropía se distribuye uniformemente (equiparticionada) a lo largo de las variables espacio y/o tiempo [86].*

Teorema de la equipartición de las fuerzas *La producción total de entropía es mínima cuando las fuerzas termodinámicas se distribuyen uniformemente en el equipo [76].*

Estos teoremas se han usado en intercambiadores de calor, columnas de destilación y en reactores químicos [37, 96, 77, 35]. La equipartición de las fuerzas y de la entropía generada son buenas aproximaciones al estado de mínima entropía en las partes de un sistema optimamente controlado que tiene suficiente libertad. La libertad de un sistema está dada por la relación entre las variables de control y las fuerzas termodinámicas [35, 33].

1.4. Propósito y descripción del trabajo

Teniendo en cuenta que la destilación es la operación de separación más usada a nivel industrial y dada su baja eficiencia energética, en el presente trabajo se pretende mostrar que es posible aumentar la eficiencia termodinámica de los procesos de destilación, específicamente la destilación extractiva, mediante modificaciones en el diseño y condiciones de operación de las columnas, encontradas mediante el análisis y la minimización la entropía generada en el proceso.

El análisis tiene por objeto cuantificar la influencia que tienen las condiciones de proceso y de diseño sobre la eficiencia del mismo, mientras que en la optimización se buscan las condiciones operacionales y algunas características de diseño que maximizan la eficiencia del proceso

dentro de ciertas restricciones tales como: pureza de los productos, recuperación del componente de interés, tamaño de los equipos, etc.

En el Capítulo 2 se estudia la influencia que tienen las variables de proceso tales como: la relación de reflujo, el estado de las corrientes de alimento, la transferencia de calor y masa entre las fases líquido y vapor y el mezclado de las corrientes, sobre la entropía generada en las columnas extractiva y de recuperación de solvente, por separado.

Debido a la importancia que tienen la transferencia de calor y masa líquido-vapor como irreversibilidad, y a que en la mayoría de modelos disponibles se desprecia el efecto de los fenómenos acoplados de transferencia de calor y masa, se propone un modelo de no equilibrio basado en la termodinámica de procesos irreversibles en el cual se tiene en cuenta el acople entre los fenómenos de transferencia (Capítulo 3), con el fin de comparar las predicciones de éste con un modelo de no equilibrio convencional [84], en cuanto a la generación de entropía y a los *fluxes* de transferencia de calor y masa.

Los Capítulos 4 y 5 se enfocan en la influencia que tiene el diseño de la columna sobre la eficiencia termodinámica del proceso, para ello se comparan los diseños óptimos de columnas adiabáticas y con intercambiadores de calor secuenciales (columnas SHE). Las columnas se optimizan individualmente en el Capítulo 4, mientras que en el Capítulo 5 se optimiza el proceso completo que involucra las unidades conectadas, a saber: las columnas de destilación extractiva y de recuperación de solvente, y los intercambiadores de calor.

La contribución que tiene este trabajo al conocimiento radica en la metodología usada y en el diseño del proceso. Aunque el proceso de destilación extractiva se ha estudiado y optimizado desde el punto de vista económico y energético [48, 83] en ningún trabajo, según el conocimiento del autor, se ha utilizado la termodinámica irreversible como herramienta para el análisis y la optimización de este proceso específico; tampoco se han usado columnas SHE en dichas optimizaciones. A pesar de que otros autores han optimizado columnas SHE [32], éstas no han estado conectadas con otras unidades de proceso, como es el caso que se trata en esta tesis.

Cada capítulo de esta tesis se ha escrito como una unidad independiente y la mayoría de éstos se ha sometido a diferentes revistas y conferencias internacionales [59, 61, 60, 62, 63].

Capítulo 2

Generación de entropía en columnas de destilación

Resumen

A partir de un modelo de no equilibrio y de la termodinámica de procesos irreversibles se cuantifican las irreversibilidades asociadas a los procesos de mezcla y de transferencia de calor y masa en la región líquido-vapor en columnas de destilación empacadas con alimentación sencilla y doble, que en un sistema de destilación extractiva corresponden a la columna de recuperación y extractiva, respectivamente; y se realiza un análisis de sensibilidad de las diferentes variables de operación sobre la generación de entropía en las columnas.

Los resultados obtenidos muestran que la principal irreversibilidad en la columna extractiva se debe a la mezcla en los puntos de alimentación, mientras que la transferencia de calor y masa son los fenómenos responsables de casi la totalidad de la entropía generada en la columna de recuperación (98 % del total generado en esta columna). El análisis de sensibilidad permite determinar que, la relación de alimentación en la columna extractiva es la variable de optimización más influyente en la generación de entropía, mientras que en la columna de recuperación es la relación de reflujo.

El mapeo de entropía generada y el análisis de sensibilidad permiten establecer que las condiciones de operación en las que se logra una distribución más homogénea de la tarea de separación son preferibles (desde el punto de vista de generación de entropía) a las condiciones que concentran la tarea de separación en una zona particular del equipo.

2.1. Introducción

La decreciente disponibilidad de los recursos energéticos derivados del petróleo y el daño ambiental generado por su uso, han motivado la búsqueda de fuentes alternativas de energía renovables y amigables con el ambiente. El etanol, obtenido de fuentes biológicas por vía fer-

mentativa (bioetanol), se encuentra entre las fuentes más promisorias de energía alternativa a los combustibles fósiles [40]; sin embargo, la purificación del etanol mediante destilación consume entre el 50 y 80 % de la energía requerida en todo el proceso [68]. Aunque existen diversos procesos para la deshidratación de etanol, tales como: destilación azeotrópica, tamices moleculares y pervaporación; la destilación extractiva, empleando etilenglicol como agente de extracción, ha mostrado ser un proceso competitivo desde el punto de vista energético [30, 48].

Tradicionalmente el análisis energético de procesos se realiza usando la primera ley de la termodinámica; sin embargo, la segunda ley permite realizar un análisis desde un punto de vista diferente, cuantificando las irreversibilidades del proceso a través de la entropía generada. En el análisis por segunda ley, la eficiencia energética de un proceso se basa en la calidad de la energía más que en la cantidad de energía empleada, que es el enfoque utilizado en el análisis de primera ley. La calidad de la energía radica en el potencial que ésta tiene para ser convertida en trabajo útil, por lo que en un análisis de segunda ley lo que se busca es cuantificar y minimizar la pérdida de la calidad de la energía debido a las irreversibilidades asociadas al diseño y a las condiciones de operación del equipo.

La termodinámica de procesos irreversibles (TPI) es especialmente útil en el cálculo de la generación de entropía en sistemas globalmente fuera del equilibrio, como es el caso de la destilación, donde existe transferencia de calor y masa simultánea.

Debido a que la entropía generada depende de la trayectoria seguida en el proceso (i.e., condiciones de operación y diseño), es posible buscar rutas alternativas para llevar a cabo el proceso con menor generación de entropía; para ello, debe realizarse inicialmente un mapeo de generación de entropía, en el que se identifiquen los fenómenos del proceso y las zonas del equipo con mayor generación de entropía, en las condiciones actuales, los cuales se convertirán en los focos de mejora potencial del proceso.

El propósito de este capítulo es usar la TPI y un modelo de destilación de no equilibrio para realizar el mapeo detallado de la generación de entropía en las columnas del sistema de destilación extractiva, identificando el peso relativo de las irreversibilidades del proceso y su variación con las condiciones de proceso, como son: la relación de reflujo, la relación de los flujos de alimentación y las temperaturas de las corrientes que alimentan la columna.

2.2. El modelo de no equilibrio

El modelo de destilación de no equilibrio se basa principalmente en el cálculo de las velocidades de transferencia de calor y masa entre las fases líquida y vapor en el equipo. Una de las ventajas de este modelo, respecto al modelo de equilibrio, es que provee una descripción más detallada del comportamiento real del proceso de destilación, sin necesidad de suponer una eficiencia de etapa. Este modelo puede usarse para simular columnas de platos y empacadas en sistemas binarios o multicomponente. La presentación que aquí se hace se basa en el trabajo de Taylor y Krishna [84].

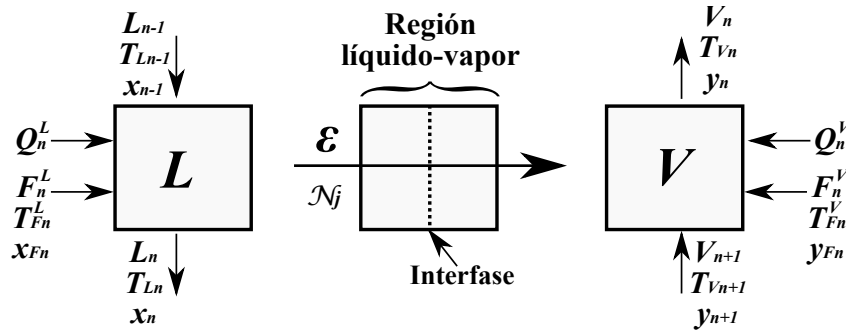


Figura 2.1: Esquema de una etapa de no equilibrio. V , L son los flujos de vapor y líquido respectivamente; n es el número de la etapa; x_n , y_n son las fracciones molares del líquido y del vapor que abandonan la etapa. F_n^L , F_n^V son las corrientes de líquido y vapor que alimentan la etapa n .

Un segmento empacado (o un plato) de una columna de destilación (Figura 2.1) puede considerarse formado de tres zonas principales: la fase líquida, L ; la fase vapor, V ; y la interfase, I . La transferencia del componente j , J_j , y de energía, J_e , entre el vapor y el líquido se lleva a cabo a través de la interfase; esta última se supone que posee un resistencia despreciable a la transferencia de calor y masa, por lo que la condición de equilibrio líquido-vapor prevalece en todo momento en la interfase.

Las ecuaciones que conforman el modelo de no equilibrio, se obtienen a partir de los balances de masa y energía en las fases líquido, vapor e interfase; así como, de las expresiones para el cálculo de las velocidades de transferencia de calor y masa, y de la condición de equilibrio en la interfase. En las ecuaciones que se derivan a continuación se considera que la transferencia de calor y masa son positivas cuando van de la fase líquida a la fase vapor y que la interfase es el marco de referencia para el cálculo de los *fluxes* de transferencia de masa.

El balance por componente en la fase líquida, para una mezcla de NC componentes, se escribe como:

$$M_{j,n}^L : f_{j,n}^L + L_{n-1}x_{j,n-1} - L_nx_{j,n} - \mathcal{N}_{j,n}^L = 0 \quad (j = 1, \dots, NC) \quad (2.1)$$

donde $f_{j,n}^L$ es el flujo de alimentación del componente j a la etapa n en fase líquida.

El balance por componente en la fase vapor es:

$$M_{j,n}^V : f_{j,n}^V + V_{n+1}y_{j,n+1} - V_ny_{j,n} + \mathcal{N}_{j,n}^V = 0 \quad (j = 1, \dots, NC) \quad (2.2)$$

donde $f_{j,n}^V$ es el flujo de alimentación del componente j a la etapa n en fase vapor. El último término del lado izquierdo en las Ecuaciones (2.1) y (2.2) es la pérdida o ganancia neta del componente j debido a la transferencia de masa,

$$\mathcal{N}_j^L = \int_0^A J_j^L dA \quad (2.3)$$

$$\mathcal{N}_j^V = \int_0^A J_j^V dA \quad (2.4)$$

donde J_j es el *flux* del componente j , en un punto específico de la dispersión líquido-vapor, teniendo la interfase como marco de referencia, siendo A el área interfacial.

El balance por componente en la interfase es:

$$M_{j,n}^I : \mathcal{N}_j^L - \mathcal{N}_j^V = 0 \quad (j = 1, \dots, NC) \quad (2.5)$$

Los balances de masa totales en las fases líquido y vapor son:

$$M_n^L : F_n^L + L_{n-1} - L_n - \mathcal{N}_T^L = 0 \quad (2.6)$$

y

$$M_n^V : F_n^V + V_{n+1} - V_n + \mathcal{N}_T^V = 0 \quad (2.7)$$

donde F_n^L y F_n^V son los flujos de líquido y vapor alimentados a la etapa n , respectivamente. Las ecuaciones de balance de masa total se usan para asegurar la consistencia de la suma de composiciones de cada una de las fases.

El balance de energía en la fase líquida es:

$$E^L : F_n^L h_n^L + L_{n-1} h_{n-1}^L - L_n h_n^L - \mathcal{E}^L = 0 \quad (2.8)$$

donde h^L es la entalpía molar de la corriente de líquido. El balance de energía en la fase vapor se escribe como,

$$E^V : F_n^V h_n^V + V_{n+1} h_{n+1}^V - V_n h_n^V + \mathcal{E}^V = 0 \quad (2.9)$$

siendo h^V la entalpía molar de la corriente de vapor. Los términos \mathcal{E}^L y \mathcal{E}^V son la pérdida o ganancia de energía en la fase líquido y vapor debido a la transferencia de energía entre las fases,

$$\mathcal{E}^L = \int_0^A J_e^L dA \quad (2.10)$$

y

$$\mathcal{E}^V = \int_0^A J_e^V dA \quad (2.11)$$

Los términos J_e^L y J_e^V son los *fluxes* de transferencia de energía en la fase, que de forma general se pueden calcular como:

$$J_e^\pi = J_q'^\pi + \sum_{j=1}^{NC} J_j^\pi \bar{h}_j^\pi \quad (\pi : L, V) \quad (2.12)$$

donde el primer término del lado derecho es la transferencia de calor mensurable, compuesta por los términos asociados a la conducción y al flujo de calor debido a la difusión de materia (efecto Dufour) [14], mientras que el segundo término es la transferencia convectiva de energía, siendo \bar{h}_j la entalpía parcial molar del componente j .

El balance de energía en la interfase es,

$$E^I : \mathcal{E}^L - \mathcal{E}^V = 0 \quad (2.13)$$

La velocidad de transferencia de masa en cada una de las fases se calcula a partir de las siguientes expresiones,

$$J_j^L = J_j^{*L} + x_j \sum_{k=1}^{NC} J_k^L \quad (2.14)$$

$$J_j^V = J_j^{*V} + y_j \sum_{k=1}^{NC} J_k^V \quad (2.15)$$

donde J_j^{*L} y J_j^{*V} son los *fluxes* difusivos del componente j en la fase líquida y vapor, calculados a partir de las siguientes expresiones,

$$\left(\mathbf{J}^{*L} \right) = C^L \left[k^L \right] \left(\mathbf{x} - \mathbf{x}^I \right) \quad (2.16)$$

y

$$\left(\mathbf{J}^{*V} \right) = C^V \left[k^V \right] \left(\mathbf{y}^I - \mathbf{y} \right) \quad (2.17)$$

en donde $\left(\mathbf{J}^{*L} \right)$, $\left(\mathbf{J}^{*V} \right)$ son vectores columna de los *fluxes* difusivos; C^L , C^V son las densidades molares del líquido y del vapor; \mathbf{x}^I , \mathbf{y}^I son las composiciones del lado del líquido y del lado del vapor en la interfase (vector columna); \mathbf{x} , \mathbf{y} son las fracciones molares en el seno del líquido y del vapor respectivamente (vector columna). Las matrices de coeficientes de transferencia de masa del líquido y del vapor, $\left[k^L \right]$ y $\left[k^V \right]$, se calculan usando correlaciones empíricas o modelos de transferencia de masa [84, 95].

La transferencia de masa total en cada una de las fases, Ecuaciones (2.3) y (2.4), es:

$$\left(\mathbf{N}^L \right) = C^L \left[k^L \right] A \left(\mathbf{x} - \mathbf{x}^I \right) + \mathcal{N}_T^L \left(\mathbf{x} \right) \quad (2.18)$$

$$\left(\mathbf{N}^V \right) = C^V \left[k^V \right] A \left(\mathbf{y}^I - \mathbf{y} \right) + \mathcal{N}_T^V \left(\mathbf{y} \right) \quad (2.19)$$

En las Ecuaciones (2.18) y (2.19) se supone que las composiciones del seno del líquido y del vapor son iguales a las del líquido y el vapor que abandonan la etapa; i.e., se usa un modelo

de mezcla total en el seno de cada una de las fases.

El *flux* mensurable de transferencia de calor, J'_q , usado en la Ecuación. (2.12), se calcula como:

$$J'_q{}^L = \mathfrak{h}^L(T^L - T^I) \quad (2.20)$$

y

$$J'_q{}^V = \mathfrak{h}^V(T^I - T^V) \quad (2.21)$$

donde \mathfrak{h}^π ($\pi : L, V$) es el coeficiente convectivo de transferencia de calor, el cual puede calcularse usando un modelo de transferencia de calor, correlaciones empíricas y/o analogías entre transferencia de calor y masa. Las velocidades netas de transferencia de energía, Ecuaciones (2.10) y (2.11), son:

$$\mathcal{E}^L = \mathfrak{h}^L A(T^L - T^I) + \sum_{j=1}^{NC} \mathcal{N}_j^L \bar{h}_j^L \quad (2.22)$$

$$\mathcal{E}^V = \mathfrak{h}^V A(T^I - T^V) + \sum_{j=1}^{NC} \mathcal{N}_j^V \bar{h}_j^V \quad (2.23)$$

La condición de equilibrio de fases en la interfase es,

$$Q_{j,n}^I : y_{j,n}^I - K_{j,n} x_{j,n}^I = 0 \quad (j = 1, \dots, NC) \quad (2.24)$$

donde $K_{j,n}$ es la razón de equilibrio calculada a la temperatura, composición y presión de la interfase en la etapa o segmento n , que considerando la no idealidad de las fases se calcula como:

$$K_{j,n} = \frac{\gamma_{j,n} P_{j,n}^{sat}}{\hat{\phi}_{j,n} P_n} \quad (2.25)$$

donde $\gamma_{j,n}$, $\hat{\phi}_{j,n}$ son los coeficientes de actividad y fugacidad, y $P_{j,n}^{sat}$, P_n son la presión de saturación y la presión de la etapa. Los coeficientes de actividad y la presión de saturación se evalúan a las condiciones del lado del líquido de la interfase, mientras que los coeficientes de fugacidad se evalúan a las condiciones del lado del vapor de la interfase.

Finalmente se verifica la consistencia de la suma de las fracciones molares del lado del vapor y del líquido en la interfase,

$$S_{j,n}^{LI} : \sum_{j=1}^{NC} x_{j,n}^I - 1 = 0 \quad (2.26)$$

$$S_{j,n}^{VI} : \sum_{j=1}^{NC} y_{j,n}^I - 1 = 0 \quad (2.27)$$

En el planteamiento del modelo de no equilibrio para una columna de destilación, tanto el calderín como el condensador se consideran como etapas de equilibrio [84]. Las ecuaciones que modelan la etapa en equilibrio son:

$$M_{j,n} : V_n y_{j,n} + L_n x_{j,n} - V_{n+1} y_{j,n+1} - L_{n-1} x_{j,n-1} - F_n z_{j,n} = 0 \quad (2.28a)$$

$$Q_{j,n} : K_{j,n} x_{j,n} - y_{j,n} = 0 \quad (2.28b)$$

$$S_n^V : \sum_{j=1}^{NC} y_{j,n} - 1 = 0 \quad (2.28c)$$

$$S_n^L : \sum_{j=1}^{NC} x_{j,n} - 1 = 0 \quad (2.28d)$$

$$E_n : V_n h_n^V + L_n h_n^L - V_{n+1} h_{n+1}^V - L_{n-1} h_{n-1}^L - F_n h_n^F + \dot{Q}_n = 0 \quad (2.28e)$$

en donde M son los balances de masa, por componente y total en la etapa n , Q es la relación de equilibrio entre las corrientes de líquido y vapor, S son las ecuaciones de suma de las fracciones de los componentes en las fases líquido y vapor que abandonan la etapa, y E es el balance de energía.

2.3. Generación de entropía

Las principales irreversibilidades asociadas al proceso de destilación son: la transferencia de calor y masa líquido-vapor, el mezclado en cada etapa de las corrientes de líquido y vapor provenientes de las etapas superiores e inferiores, el mezclado de las corrientes de alimento con las corrientes internas de la columna, la caída de presión en la columna y la transferencia de calor externa tanto en el rehervidor como en el condensador. Las irreversibilidades que se analizan en este capítulo no incluyen la caída de presión en el sistema ni la transferencia de calor externa en el condensador y el rehervidor; ya que la caída de presión contribuye poco a la irreversibilidad total del proceso [15], mientras que la influencia que tiene la transferencia de calor externa, con una diferencia finita de temperatura, sobre la generación de entropía es objeto de análisis en los Capítulos 4 y 5 de este documento.

La entropía total generada en un segmento (o etapa) de una columna de destilación se calcula mediante el balance de entropía, mientras que la fracción generada por los procesos de transferencia de calor y masa entre el líquido y el vapor se calcula usando la TPI; de esta forma, la diferencia entre la entropía total generada en la etapa y la generada en los procesos de transferencia de calor y masa en la región líquido-vapor es la entropía que generan los procesos de mezcla de las corrientes internas de la columna y, en el caso de los puntos de alimentación, incluye el mezclado de las corrientes de alimento con las corrientes internas de la columna de destilación.

2.3.1. Entropía generada en un segmento de la columna, el condensador y el rehervidor

El balance de entropía permite calcular la entropía generada en un segmento n de la columna de destilación, $ds_{irr,n}/dt$, como:

$$\frac{ds_{irr,n}}{dt} = V_n s_n^V + L_n s_n^L - V_{n+1} s_{n+1}^V - L_{n-1} s_{n-1}^L - F_n^V s_{Fn}^V - F_n^L s_{Fn}^L \quad (2.29)$$

aquí V , L son los flujos internos de líquido y vapor de la columna, F^L y F^V son los flujos de alimento como líquido y vapor, respectivamente; s es la entropía molar de la corriente. Los subíndices $n-1$ y $n+1$, identifican los segmentos superior e inferior de la columna (ver Figura 2.1), y los superíndices L y V se usan para denotar las fases líquido y vapor, respectivamente.

La generación de entropía en un condensador total con transferencia de calor reversible, $ds_{irr,c}/dt$, es:

$$\frac{ds_{irr,c}}{dt} = V_2 (s_c^L - s_2^V) - \frac{\dot{Q}_c}{T_c} \quad (2.30)$$

en donde T_c y \dot{Q}_c son la temperatura y la carga de calor en el condensador, respectivamente, mientras que la entropía generada en un rehervidor con transferencia de calor reversible, $ds_{irr,B}/dt$, se calcula como:

$$\frac{ds_{irr,B}}{dt} = V_B s_B^V + B s_B^L - L_m s_m^V - \frac{\dot{Q}_B}{T_B} \quad (2.31)$$

siendo \dot{Q}_B y T_B la carga de calor y la temperatura en el rehervidor; el subíndice B se usa para las corrientes que salen del rehervidor y el subíndice m se usa para la corriente que ingresa al rehervidor.

2.3.2. Generación de entropía en la región líquido-vapor

La transferencia de calor y masa en un segmento de la columna se modela empleando la teoría de la película. Según esta teoría, las resistencias a la transferencia de calor y masa se ubican en las películas del líquido y del vapor, y en la interfase (ver Figura 2.2).

La entropía generada en la región líquido-vapor, ds_{irr}^{lv}/dt , es la suma de la entropía producida en cada uno de los subsistemas que la componen, a saber: la película del líquido, la interfase y la película del vapor.

$$\frac{ds_{irr}^{lv}}{dt} = \frac{ds_{irr}^{lf}}{dt} + \frac{ds_{irr}^I}{dt} + \frac{ds_{irr}^{vf}}{dt} \quad (2.32)$$

Si se considera que la interfase se encuentra en equilibrio, su entropía generada es cero,

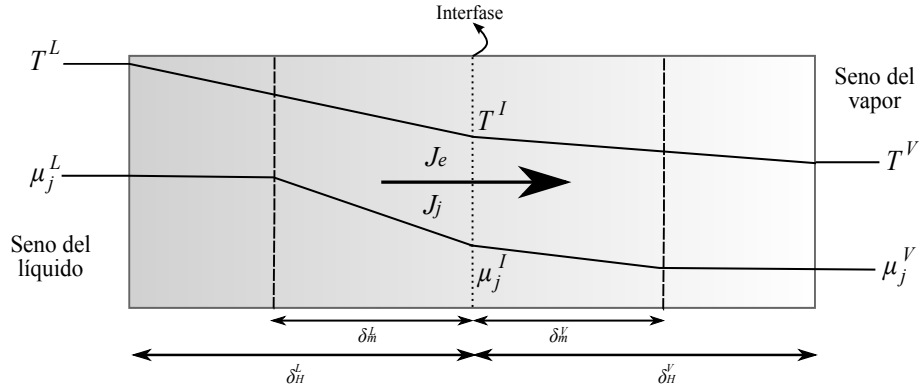


Figura 2.2: Representación de las variables involucradas en la generación de entropía en la película usando la teoría de la película. En donde δ_H^π , δ_m^π son los espesores de las resistencias a la transferencia de calor y masa en la fase $\pi : L, V$.

$$\frac{ds_{irr}^I}{dt} = 0 \quad (2.33)$$

La termodinámica de procesos irreversibles muestra que, para un proceso isobárico, la velocidad local de generación de entropía en la película, σ , viene dada por la suma de los productos de los flujos y fuerzas conjugadas asociadas a la transferencia de calor y masa [19],

$$\sigma = J_e \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{j=1}^{NC} J_j \cdot \nabla \left(\frac{\mu_j}{T} \right) \quad (2.34)$$

La entropía generada en la película del líquido, ds_{irr}^{lf}/dt , y del vapor, ds_{irr}^{vf}/dt , se obtiene al realizar la integral de volumen de la Ecuación (2.34). Considerando estas películas como planas, con transporte unidireccional de masa y energía, la entropía generada en cada una de ellas es:

$$\frac{ds_{irr}^{lf}}{dt} = J_e A \left(\frac{1}{T^{IL}} - \frac{1}{T^L} \right) - \sum_{j=1}^{NC} \mathcal{N}_j \left(\frac{\mu_j^{IL}}{T^{IL}} - \frac{\mu_j^L}{T^L} \right) \quad (2.35)$$

$$\frac{ds_{irr}^{vf}}{dt} = J_e A \left(\frac{1}{T^V} - \frac{1}{T^{IV}} \right) - \sum_{j=1}^{NC} \mathcal{N}_j \left(\frac{\mu_j^V}{T^V} - \frac{\mu_j^{IV}}{T^{IV}} \right) \quad (2.36)$$

en donde μ_j^L , μ_j^V son los potenciales químicos del componente j , calculados a las condiciones del seno del líquido y del vapor; μ_j^{IL} , μ_j^{IV} y T^{IL} , T^{IV} son los potenciales químicos del componente j y las temperaturas del lado del líquido y del vapor en la interfase, respectivamente.

Como se propuso anteriormente, la entropía generada por los procesos de transferencia de calor y masa en la región líquido-vapor corresponde a la suma de las contribuciones de cada uno de los subsistemas, Ecuaciones (2.35) y (2.36); al considerar que la interfase está en equilibrio, $\mu_j^{IL} = \mu_j^{IV}$ y $T^{IL} = T^{IV}$, luego:

$$\frac{ds_{irr}^{lv}}{dt} = J_e A \left(\frac{1}{T^V} - \frac{1}{T^L} \right) - \sum_{j=1}^{NC} \mathcal{N}_j \left(\frac{\mu_j^V}{T^V} - \frac{\mu_j^L}{T^L} \right) \quad (2.37)$$

La relación de Gibbs-Helmholtz [19] permite calcular el potencial químico del lado del vapor en términos de la temperatura del líquido como:

$$\frac{\mu_j^V}{T^V} = \frac{\mu_j^V(T^L)}{T^L} + \bar{h}_j^V \left(\frac{1}{T^V} - \frac{1}{T^L} \right) - \int_{T^L}^{T^V} \left(\frac{\int_{T^V}^T C_{p_j}^V dT}{T^2} \right) dT \quad (2.38)$$

en donde $C_{p_j}^V$ es la capacidad calorífica parcial molar del componente j en la fase gaseosa. El *flux* de energía calculado en el lado del vapor es,

$$J_e = J_q^V + \sum_{j=1}^{NC} J_j \bar{h}_j^V \quad (2.39)$$

La entropía generada en la película, escrita en términos del *flux* de calor mensurable, se obtiene al reemplazar las Ecuaciones. (2.38) y (2.39) en la Ecuación (2.37),

$$\frac{ds_{irr}^{lv}}{dt} = J_q^V A \left(\frac{1}{T^V} - \frac{1}{T^L} \right) - \sum_{j=1}^{NC} \mathcal{N}_j \left(\frac{\mu_j^V(T^L) - \mu_j^L}{T^L} \right) + \sum_{j=1}^{NC} \mathcal{N}_j \int_{T^L}^{T^V} \left(\frac{\int_{T^V}^T C_{p_j}^V dT}{T^2} \right) dT \quad (2.40)$$

El segundo término del lado derecho que se encuentra entre paréntesis en la Ecuación (2.40) se calcula en función de las fugacidades de los componentes en la fase respectiva,

$$\frac{\mu_j^V(T^L) - \mu_j^L}{T^L} = R \ln \left(\frac{\hat{f}_j^V}{\hat{f}_j^L} \right) \quad (2.41)$$

Las fugacidades de los componentes en las mezclas se calculan usando los coeficientes de fugacidad, $\hat{\phi}_j$, para la fase vapor y de actividad, γ_j , en la fase líquida,

$$\hat{f}_j^V = \hat{\phi}_j y_j P \quad (2.42)$$

$$\hat{f}_j^L = \gamma_j x_j P_j^{sat} \quad (2.43)$$

Los valores de los coeficientes de actividad y de fugacidad pueden obtenerse a partir de modelos de energía de Gibbs en exceso y ecuaciones de estado.

2.4. Sensibilidad paramétrica

La sensibilidad paramétrica permite establecer el cambio en el comportamiento de un sistema respecto a la variación de sus parámetros [92]. En este trabajo es de interés determinar

Tabla 2.1: Características del empaque de las columnas.

		Unidades
Tipo de empaque	Nutter ring # 0,7	–
Material del empaque	Acero inoxidable 316L	–
Tamaño del empaque	25,4	mm
Área superficial específica	167,3	m ² m ⁻³
Tensión superficial crítica	75	din cm ⁻¹
Factor de empaque	0,1215	m ⁻¹
Fracción vacía	0,978	–

la influencia de las condiciones operacionales de las columnas de destilación sobre la entropía generada en el proceso. El coeficiente de sensibilidad de la entropía generada respecto al parámetro θ , CS_θ , se calcula como [92]:

$$CS_\theta = \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{ds_{irr}}{dt} \right) \quad (2.44)$$

Los coeficientes de sensibilidad se ven afectados por los ordenes de magnitud de los parámetros, lo que puede conducir a conclusiones equivocadas cuando se comparan coeficientes de sensibilidad de parámetros con diferente orden de magnitud; una manera de evitar este problema es multiplicar el coeficiente de sensibilidad por la variación máxima del parámetro estudiado [23], $\Delta\theta_{max}$, con lo cual se genera el coeficiente de sensibilidad escalado, CSE_θ ,

$$CSE_\theta = CS_\theta \Delta\theta_{max} \quad (2.45)$$

La importancia relativa de cada uno de los parámetros sobre la entropía generada se determina comparando el orden de magnitud de los coeficientes de sensibilidad escalados de cada uno de los parámetros.

2.5. Estudio de casos

Se simulan dos columnas de destilación empacadas (las características del empaque se presentan en la Tabla 2.1) la primera es una columna con dos alimentos (columna extractiva), en la cual se busca obtener etanol de alta pureza en el destilado ($x_{E,D} \geq 0,99$) a partir de una mezcla agua/etanol. La segunda columna (columna de recuperación) tiene una sola corriente de alimentación, en donde se obtiene etilenglicol de alta pureza en la corriente de fondo ($x_{EG,B} \geq 0,99$) a partir de la mezcla agua/etilenglicol.

2.5.1. Casos base

El diseño considerado para la columna extractiva (Tablas 2.2 y 2.3) se basa en la columna de destilación extractiva a escala piloto que se encuentra ubicada en los Laboratorios de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá [27], mientras que las

Tabla 2.2: Dimensiones de las columnas.

	Extractiva	Recuperación	Unidades
Diámetro de la columna	0,127	0,89	m
Altura total del empaque	9	6	m
Altura del empaque sobre el alimento superior	1	–	m
Altura del empaque sobre el alimento inferior	6	2,1	m

condiciones usadas para la simulación de la columna de recuperación son genéricas (Tabla 2.2); i.e., la relación de reflujo y la condición del alimento no provienen de un estudio de optimización previo, y el flujo procesado no está relacionado con la corriente de fondo de la columna extractiva; no obstante, se tuvo en cuenta que para el diámetro de la columna el flujo fuera 80 % del flujo de inundación, que es valor recomendado en el diseño de columnas empacadas [41].

2.5.2. Parámetros de operación estudiados

Considerando que en el presente capítulo se busca identificar la importancia relativa de los diferentes parámetros de operación en la generación de entropía, así como las irreversibilidades responsables de dicha generación, como paso previo a la optimización de la eficiencia energética, se consideran las características de diseño fijas; i.e., el diámetro, el tamaño y el segmento de alimentación de cada columna; así como la presión, y se estudian los parámetros operacionales.

En columnas de destilación sencillas, con un alimento y dos productos, es bien sabido que además de las características de diseño, la relación de reflujo, RR , y la temperatura del alimento, T_{FL} , son las variables de mayor efecto sobre la tarea de separación así como sobre el consumo energético [79].

En columnas extractivas, además de las variables anteriormente mencionadas, se deben incluir la relación entre la mezcla a separar y el solvente de extracción, F_r , y la temperatura del agente de extracción, T_{FU} , pues éstas afectan drásticamente la tarea de separación, pudiendo hacer, en algunos casos, inalcanzable la tarea de separación propuesta [21].

2.5.3. Propiedades fisicoquímicas y métodos computacionales

Las propiedades en exceso de la fase líquida se calculan usando el modelo NRTL que es adecuado para describir mezclas líquidas altamente no ideales [73], mientras que la fase vapor se considera como un gas ideal porque el sistema opera a una presión relativamente baja y no se espera que existan asociaciones debidas a puentes de hidrógeno en esta fase. Los coeficientes de transferencia de masa del lado del líquido y del vapor se calculan usando la correlación de Onda *et al.* [65], mientras que los coeficientes de transferencia de calor para la fase líquida y vapor se estiman usando la analogía de Chilton y Colburn [10].

Tabla 2.3: Condiciones de operación de las columnas para el caso base.

	Extractiva	Recuperación	Unidades
Presión de la columna	0,734	0,734	atm
Relación de reflujo molar	0,5	1,0	–
Alimento inferior			
Flujo	2,49	15	mol s ⁻¹
Fracción molar de etanol	0,87	0,00	–
Fracción molar de agua	0,13	0,23	–
Temperatura	351,4	406,0	K
Alimento superior			
Flujo	2,49	–	mol s ⁻¹
Fracción molar de etilenglicol	0,999	–	–
Fracción molar de agua	0,001	–	–
Temperatura	338,1	–	K
Destilado			
Flujo	0,786	3,457	mol s ⁻¹
Temperatura	Liq. saturado	Liq. saturado	K

Las simulaciones se llevaron a cabo usando el paquete *Ratefrac* del simulador de procesos Aspen plus que emplea un modelo de no equilibrio (ver Sección 2.2) y para el cálculo de la entropía generada se usó el complemento de Aspen properties para Excel. En ambas columnas se especifica el mismo tipo de condensador (total), de rehervidor (parcial) y de empaque (Nutter ring).

2.6. Resultados

Los resultados presentados en este capítulo consideran el mapeo de la generación de entropía y el análisis de sensibilidad de los parámetros operacionales mencionados sobre la generación de entropía en las columnas extractiva y de recuperación.

2.6.1. Columna con doble alimentación

Mapeo de la entropía generada

La distribución de la entropía generada en el equipo (Figura 2.3) muestra que: el 48 % de la entropía generada proviene del calderín, el 52 % de la sección empacada, mientras que menos del 1 % se genera en el condensador. El cálculo de la entropía generada en las etapas, usando el balance de entropía (BE) y la termodinámica de procesos irreversibles (TPI), muestra que los procesos de transferencia de calor y masa en la región líquido-vapor son responsables de casi la totalidad de la entropía generada en la sección empacada de la columna, excepto en los puntos de alimentación, segmentos 3 y 16, en donde la mayor irreversibilidad se debe a los

procesos de mezcla entre las corrientes de alimento y las corrientes internas de la columna de destilación, responsables de $\sim 96\%$ de la entropía generada en cada uno de estos puntos.

Es importante observar que, las zonas con mayor generación de entropía coinciden con los segmentos de la columna con variaciones considerables en composición y temperatura (Figura 2.3), que corresponden al calderín y los puntos de alimentación. En el resto de la columna los perfiles de temperatura y composición presentan variaciones relativamente pequeñas.

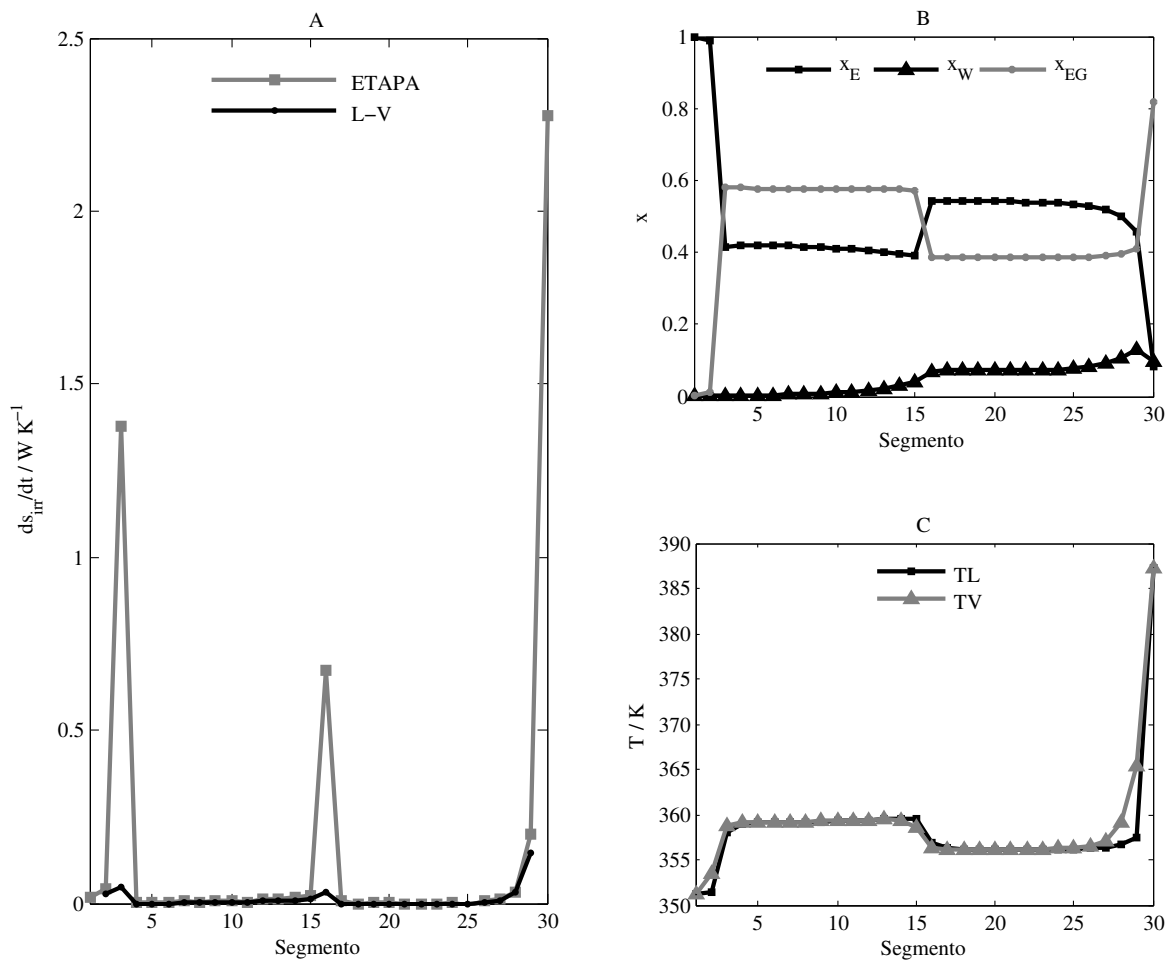


Figura 2.3: Operación de la columna de destilación extractiva para las condiciones base. A. Perfil de generación de entropía calculada a partir de la ecuación de balance de entropía (BE) y de la termodinámica de procesos irreversibles (TPI). B. Perfiles de composición en la fase líquida. C. Perfiles de temperatura del líquido (TL) y del vapor (TV).

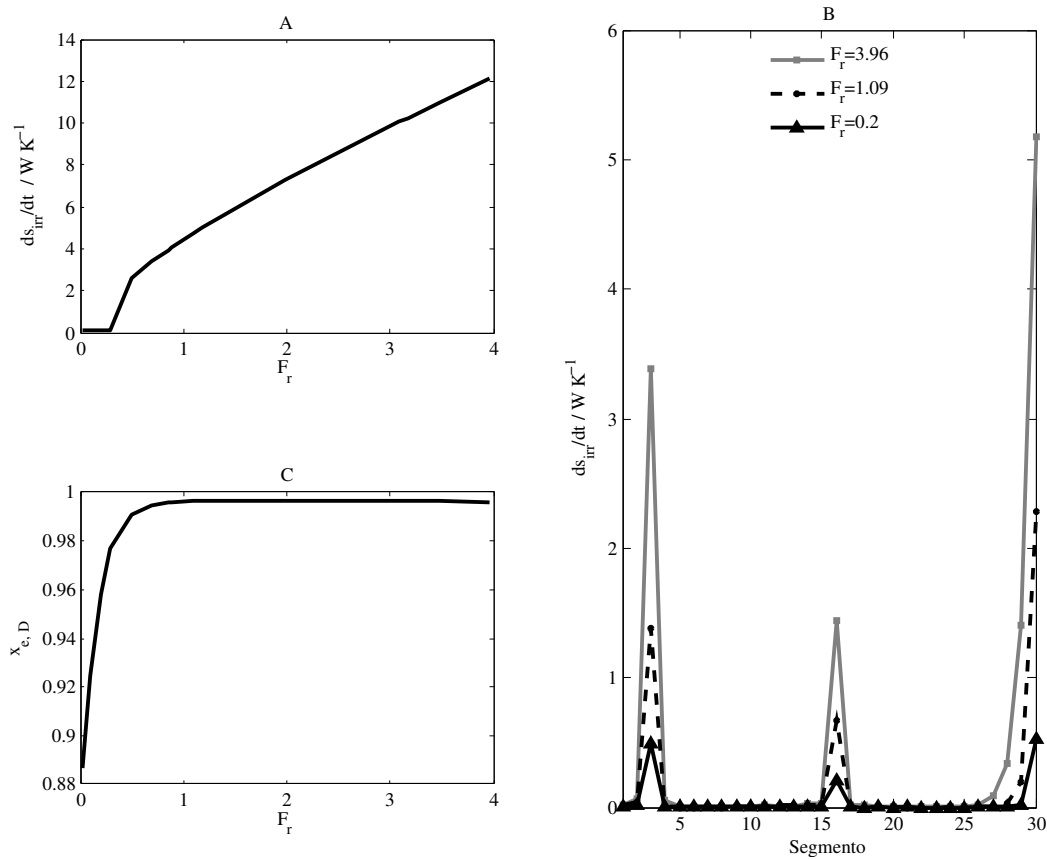


Figura 2.4: Efectos de la relación de alimentación, F_r , en la torre extractiva. A. Entropía total generada. B. Perfil de generación de entropía. C. Fracción molar de etanol en el destilado.

Variación de la entropía generada con las condiciones de operación

Relación de alimentación La influencia de la relación de alimentación, F_r , sobre la entropía generada en la columna extractiva se muestra en la Figura 2.4, en donde se observa que menores relaciones de alimentación generan menor entropía en el proceso y que las zonas de la columna donde se logra una disminución importante de la entropía generada son el rehedivisor y los segmentos de alimentación.

Aunque la disminución de la relación de alimentación tiene un efecto benéfico sobre la generación de entropía; ésta también disminuye la pureza del etanol obtenido en el destilado, hasta el punto de hacer imposible el proceso de separación (relaciones de reflujo menores a 0.3). La relación mínima de alimentación que permite cumplir con la especificación de diseño de la columna ($x_{E,D} > 0,99$), es $F_r \sim 0,5$.

El coeficiente de sensibilidad escalado CSE_{F_r} (Tabla 2.4) muestra que la relación de alimentación es el parámetro con mayor influencia sobre la entropía generada en la columna extractiva.

Tabla 2.4: Coeficientes de sensibilidad para la columna extractiva.

θ	CS_{θ}	$\Delta\theta_{max}$	CSE_{θ}
F_r	2,70	3,5	9,4
RR	1,67	1,2	2,0
T_{FU}	-0,11	22	-2,4
T_{FL}	0,01	20	0,02

Relación de reflujo Al igual que en el caso de la relación de alimentación, la disminución del reflujo externo de la columna tiene efectos positivos sobre la reducción de la entropía generada en la columna extractiva y negativos en la separación debido a la disminución en la pureza del etanol que se obtiene en el destilado (Figura 2.5).

Las zonas con mayor cambio en la entropía generada se encuentran nuevamente en las etapas de alimentación y en el calderín (Figura 2.5). No obstante, la reducción neta en la generación de entropía se debe principalmente a la disminución en la carga de calor en el calderín, ya que el perfil de generación de entropía muestra que la reducción de la entropía generada en el punto de alimentación superior, segmento 3, incrementa la entropía generada en el punto de alimentación inferior (segmento 16).

La reducción en la entropía generada en el punto de alimentación superior se debe a que, al disminuir la relación de reflujo, el flujo interno, con el cual se mezcla el solvente de extracción, disminuye; por tanto, el valor neto de la entropía de mezcla también lo hace, mientras que en la zona de alimentación inferior, el alimento (la solución agua-etanol) se mezcla con un flujo interno más concentrado en etilenglicol, lo que hace que exista una diferencia de composición mayor entre las corrientes a medida que el reflujo disminuye.

El coeficiente de sensibilidad escalado CSE_{RR} (Tabla 2.4) muestra que, para el intervalo analizado, la relación de reflujo tiene menor efecto que la relación de alimentación, sobre la entropía generada en el proceso.

Temperatura del agente de extracción La influencia de la temperatura del agente de extracción sobre la generación de entropía se muestra en la Figura 2.6, en donde se observa una disminución en la entropía generada cuando la temperatura de la corriente de alimentación aumenta. El punto más sensible de variación de la entropía generada se ubica en la etapa de alimentación del agente de extracción. A diferencia de la relación de alimentación y de la relación de reflujo, no se observa variación en la composición del destilado (que en todos los casos fue $x_{E,D} = 0,998$) con la variación de la temperatura de alimentación del agente de extracción. La disminución en la entropía generada se debe a que la temperatura de la corriente de alimentación se aproxima a la temperatura del flujo interno proveniente del segmento superior (ver Figura 2.3).

El coeficiente de sensibilidad escalado $CSE_{T_{FU}}$ muestra que la temperatura del alimento su-

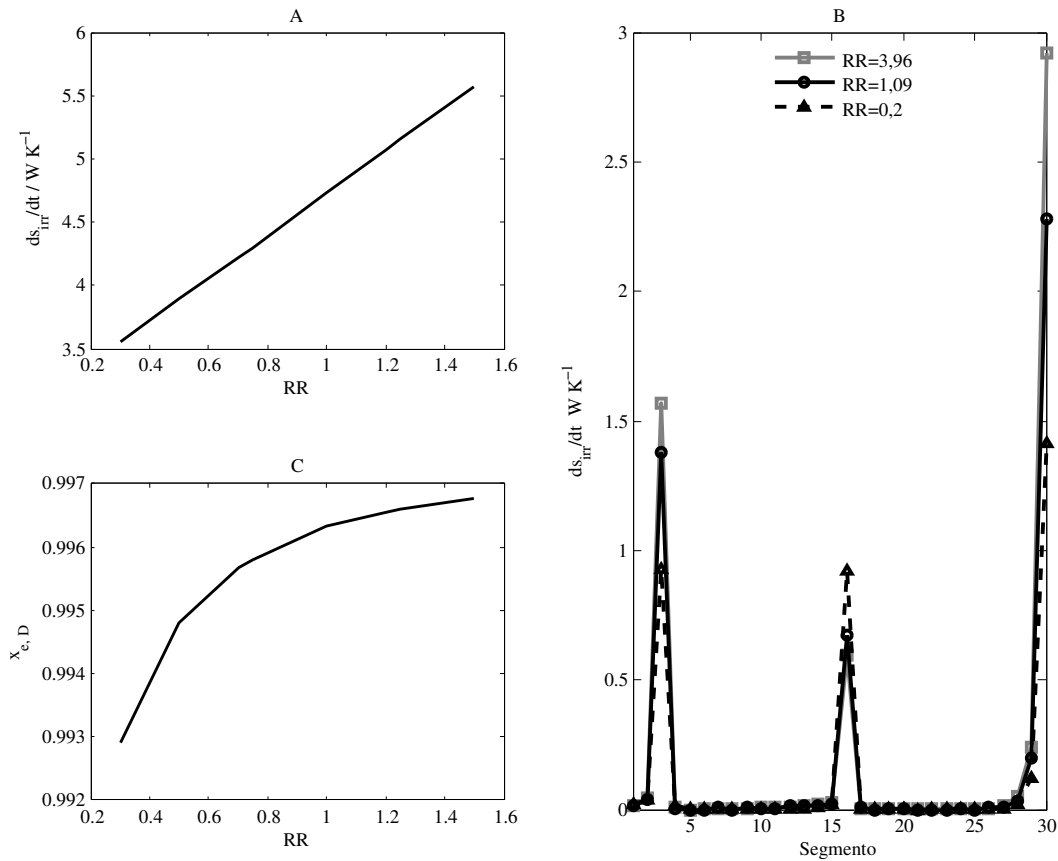


Figura 2.5: Efectos de la relación de reflujo, RR , en la torre extractiva. A. Generación total de entropía. B. Perfiles de generación de entropía. C. Fracción molar de etanol en el destilado ($x_{E,D}$).

perior tiene una influencia similar a la relación de reflujo, con lo que se puede afirmar que la condición del alimento superior (i.e., el flujo y la temperatura) es la variable de optimización más importante en la columna extractiva.

Temperatura de la mezcla agua/etanol El coeficiente de sensibilidad escalado para la temperatura del alimento inferior, $CSE_{T_{FL}}$, muestra que la influencia de esta variable sobre la generación de entropía en la columna extractiva es la menor de todas haciendo que, para el intervalo analizado, no sea una variable importante en la optimización de la columna.

La temperatura del alimento inferior (Figura 2.6) modifica principalmente la entropía generada en su etapa de alimentación ($0,865 W K^{-1}$ para $348,15 K$ y $0,68 W K^{-1}$ para $333,15 K$) y en el rehervidor ($1,93 W K^{-1}$ para $348,15 K$ y $2,00 W K^{-1}$ para $333,15 K$). El incremento en la temperatura del alimento genera más entropía en el segmento de alimentación por la diferencia de temperatura entre las corrientes internas y el alimento (ver caso base Figura 2.3), mientras que la entropía generada en el calderín se reduce porque la carga de calor en el rehervidor disminuye con el incremento de esta temperatura, estos dos efectos se compensan

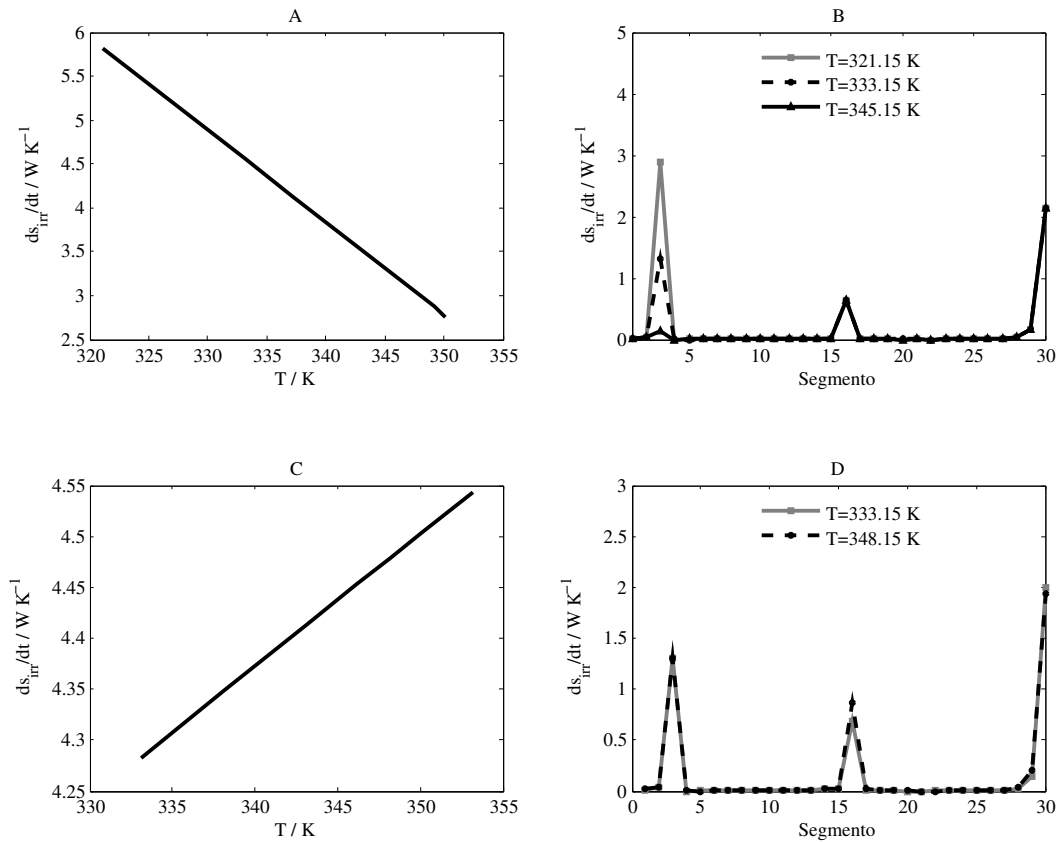


Figura 2.6: Efectos de la temperatura de los alimentos en la columna extractiva A. Generación total de entropía en función de la temperatura del etilenglicol. B. Perfiles de generación de entropía para varias temperaturas de alimentación del etilenglicol. C. Generación total de entropía en función de la temperatura de alimentación de la mezcla agua/etanol. D. Perfiles de generación de entropía para varias temperaturas de alimentación de la mezcla agua/etanol.

parcialmente haciendo que la disminución de la entropía total generada sea aún menor.

2.6.2. Columna con un solo alimento

Mapeo de la entropía generada

El mapeo de entropía realizado para el caso base de la columna de recuperación (Figura 2.7) muestra que casi la totalidad de la entropía se genera en la sección empacada de la columna (99% del total), mientras que la entropía generada tanto en el condensador como en el reboilador es comparativamente despreciable.

Las irreversibilidades asociadas a la transferencia de calor y masa en la región líquido-vapor son las principales responsables de la generación de entropía en esta columna de destilación (83% del total), seguida por la irreversibilidad debida a la mezcla en el punto de alimentación

(9% del total). La zona con mayor generación de entropía se encuentra en la región central de la columna, donde la mayor parte de la tarea de separación se lleva a cabo (ver Figura 2.7), adicionalmente, la condición del alimento ($T_F = 406,4 \text{ K}$, $x_{EG} = 0,77$) difiere de la corriente de líquido con la que se mezcla (líquido proveniente del segmento 14, $T = 377,6 \text{ K}$, $x_{EG,F} = 0,32$) estas diferencias hacen que las irreversibilidades asociadas a la mezcla sean dominantes en el punto de alimentación.

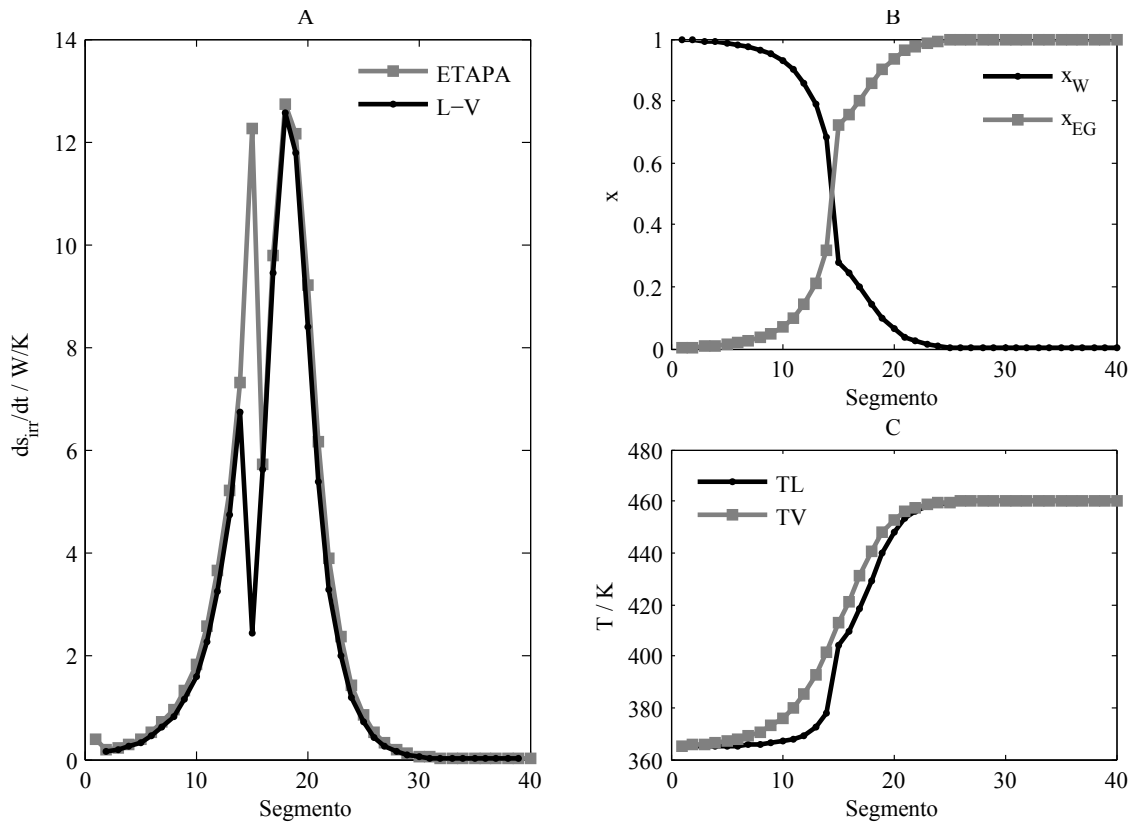


Figura 2.7: Operación de la columna de recuperación para las condiciones base A. Perfil de generación de entropía calculada a partir de la ecuación de balance de entropía (BE) y de la termodinámica de procesos irreversibles (TPI). B. Perfil de composición de la fase líquida. C. Perfiles de temperatura del líquido (TL) y del vapor (TV).

Variación de la entropía generada con las condiciones de operación

Relación de reflujo El efecto de la relación de reflujo sobre la entropía generada en la columna de recuperación se muestra en la Figura 2.8, en donde se observa que relaciones de reflujo bajas disminuyen las irreversibilidades en la columna, de acuerdo con los resultados obtenidos el menor valor de reflujo que cumple con las especificaciones de pureza del proceso es $RR \sim 0,45$; relaciones de reflujo menores demandan un tamaño mayor de la columna de

Tabla 2.5: Coeficientes de sensibilidad para la columna de recuperación.

θ	CS_{θ}	$\Delta\theta_{max}$	CSE_{θ}
RR	77,2	1,5	112,5
T_F	-1,8	26,6	-48,7

destilación.

Los perfiles de generación de entropía de la columna (Figura 2.8) muestran que ésta se desplaza hacia la zona inferior de la columna a medida que la relación de reflujo disminuye, la razón de este comportamiento es que con el aumento del reflujo la tarea de separación se concentra en la región central de la columna, mientras que, se logra mejor distribución de esta tarea cuando la relación de reflujo disminuye (ver Figura 2.9), lo que permite una mejor distribución de la generación de entropía en el equipo; esta distribución, de acuerdo con el teorema de la equipartición de las fuerzas [76], hace que la entropía total generada sea menor.

El coeficiente de sensibilidad escalado (Tabla 2.5) muestra que la relación de reflujo es la variable de optimización más importante en la columna de recuperación.

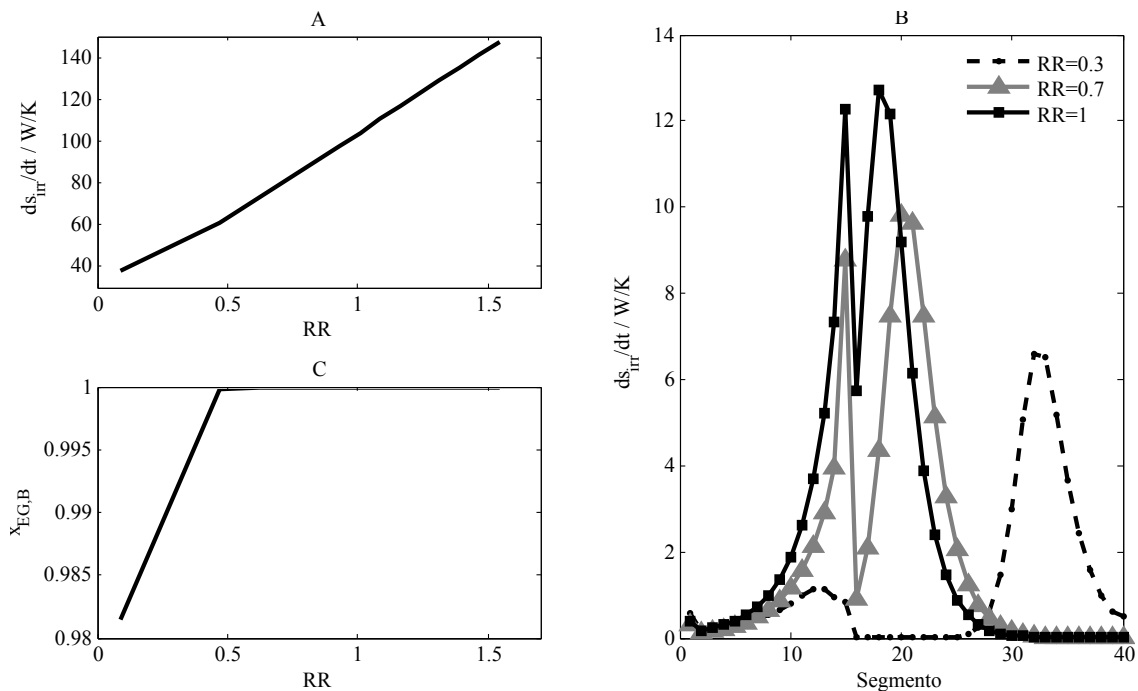


Figura 2.8: Efectos de la relación de reflujo, RR , en la columna de recuperación de solvente A. Entropía total generada en la columna. B. Perfiles de generación de entropía. C. Fracción molar de etilenglicol en la corriente de fondo.

Temperatura del alimento En el intervalo analizado, 406 – 441 K, existe un punto de mínima generación de entropía (Figura 2.10), que ocurre a $T_F = 433,7$ K, temperatura a la cual el alimento se encuentra parcialmente vaporizado, con una fracción de vapor $V/F = 0,28$. El alimento parcialmente vaporizado tiene una fase líquida rica en etilenglicol $x_{EG,F} = 0,92$ y una fase vapor rica en agua $y_{W,F} = 0,58$, estas condiciones facilitan la tarea de separación en la zona inferior de la columna (Figura 2.9), lo que se refleja en una disminución de la entropía generada en esa zona, haciendo que la carga de la separación se concentre en las etapas superiores de la columna (zona de rectificación) por lo que la entropía en esta zona aumenta.

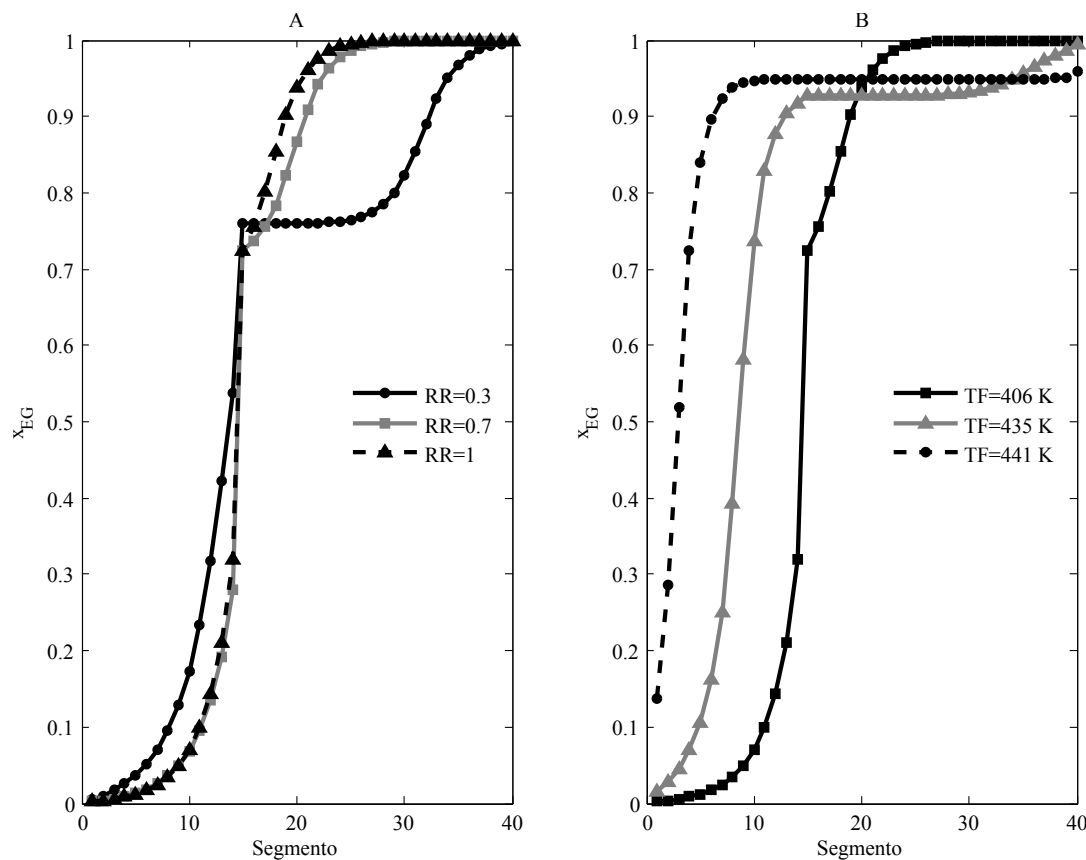


Figura 2.9: Distribución de la tarea de separación en la columna de recuperación A. Efecto de la relación de reflujo. B. Efecto de la temperatura del alimento.

La temperatura a la cual se obtiene la condición de mínima generación de entropía es nuevamente aquella en la cual la tarea de separación se reparte más homogéneamente que en cualquier otra condición de operación de la columna (ver Figura 2.9).

El coeficiente de sensibilidad escalado mostrado en la Tabla 2.5 corresponde al intervalo de temperaturas 415 a 433 K, el valor es un orden de magnitud inferior a la relación de reflujo

lo que indica que la temperatura del alimento es una variable de importancia moderada en la optimización de la columna de recuperación.

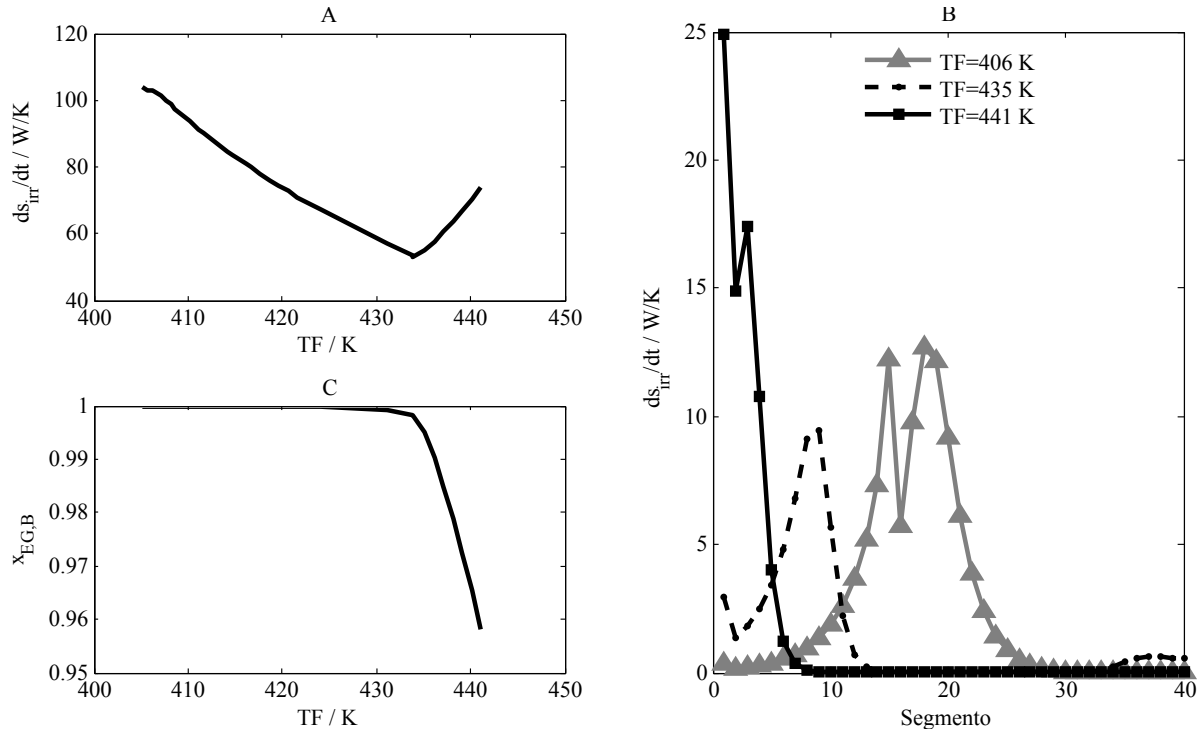


Figura 2.10: Efecto de la temperatura del alimento sobre la generación de entropía en la columna de recuperación A. Entropía total generada en la columna. B. Perfiles de generación de entropía. C. Fracción molar de etilenglicol en la corriente de fondo.

2.7. Discusión

2.7.1. Mapeo de la entropía generada

La mayoría de trabajos sobre destilación están de acuerdo en que la transferencia de masa es la principal irreversibilidad [71, 88, 5], no obstante el trabajo de Taprap e Ishida [82] muestra que el mezclado es la principal irreversibilidad en los procesos de destilación, los resultados obtenidos en la presente investigación están de acuerdo con ambas observaciones ya que la transferencia de masa y calor en la región líquido-vapor es la irreversibilidad dominante en todos los puntos donde no hay alimentación y el mezclado lo es en los segmentos en donde existe alimentación. Es necesario tener en cuenta que la determinación de los principales factores de irreversibilidad en el sistema descansa sobre las propiedades del mismo (i.e., la solución a separar) y las condiciones de operación, un ejemplo de ello es el análisis que realizan de Koiyer y Rivero [17] sobre la destilación de la mezcla agua/etanol, antes del punto

azeotrópico, en donde concluyeron que la transferencia de masa es responsable por casi toda la generación de entropía en la columna, mientras que en el proceso de deshidratación de etanol vía destilación extractiva, la importancia del mezclado sobre la generación de entropía es mayor que la de la transferencia de masa, esta diferencia en las conclusiones se explica por que en destilación binaria siempre es posible minimizar la entropía generada por el mezclado, optimizando el punto de alimentación, para que la composición y la temperatura del alimento correspondan a la de los flujos internos en el punto de alimentación, mientras que en el caso de la columna de destilación extractiva no es posible hacerlo, ya que las demandas de la operación hacen imposible la coincidencia de las composiciones del alimento con las corrientes internas debido a que el agente de extracción (una corriente rica en etilenglicol) se alimenta donde la fracción dominante es la de etanol y el alimento inferior (una mezcla etanol/agua) se ubica en una región de la columna rica en etilenglicol, lo que hace que estas irreversibilidades sean inevitables.

Influencia de las condiciones de operación sobre la generación de entropía

Relación de reflujo Los resultados de este capítulo muestran que la relación de reflujo hace que la entropía generada en la columna disminuya, esto está de acuerdo con lo encontrado por Liu *et al.* [57], la disminución de la entropía se debe, de un lado, a la reducción en la carga de calor requerida en el proceso, y de otro, a la distribución más homogénea de la tarea de separación en la columna; no obstante, el reflujo mínimo al cual la columna puede operar está restringido por los requerimientos de pureza y los costos de capital asociados al tamaño de la columna. La relación de reflujo tiene mayor importancia en la optimización de la columna de recuperación que en la columna extractiva, debido a que en la columna de recuperación esta es la variable con mayor efecto sobre los flujos y las composiciones al interior de la columna, mientras que, en la columna extractiva la relación entre los flujos de alimentación también afecta dichos perfiles.

Temperatura del alimento Los resultados obtenidos muestran que alimentar la columna de recuperación con una corriente parcialmente vaporizada disminuye la entropía generada debido a que la vaporización previa facilita la tarea de separación y permite una mejor distribución de la misma al interior de la columna. No obstante, es necesario tener en cuenta que en algunos casos alimentar una corriente total o parcialmente vaporizada requerirá una columna con diámetros distintos para las zonas de rectificación y despojamiento [94], lo que conlleva un aumento en los costos de capital respecto a una columna con un diámetro uniforme.

En el caso de la columna extractiva es conveniente que la temperatura del alimento sea lo más cercana a la temperatura de las corrientes internas de la columna, esto hace que el criterio heurístico de fijar la temperatura de la corriente del agente de extracción entre 5 y 10 K por debajo de la temperatura del destilado [48] sea un buen punto de inicio para encontrar la condición óptima desde el punto de vista de generación de entropía en la sección de alimentación.

Relación de alimentación En la columna extractiva la variable de optimización dominante es la relación de alimentación, ya que ésta, al igual que la relación de reflujo, controla la cantidad de energía requerida en el proceso de separación y condiciona la distribución de la tarea de separación, cabe notar que la importancia que tiene la relación de alimentación sobre la generación de entropía es similar a la importancia que ésta tiene en el aspecto económico, ya que se ha establecido que la variable dominante en la optimización económica del proceso de destilación extractiva para la deshidratación de etanol usando etilenglicol como agente de extracción es precisamente la relación de alimentación, debido a que el costo energético es el rubro dominante en este proceso [48].

Influencia de las variables de optimización Los ordenes de magnitud de los coeficientes de sensibilidad escalados, *CSE*, permiten clasificar la influencia de las condiciones de operación sobre la generación de entropía del proceso en tres grupos: el primero, que es el más influyente, incluye la relación de alimentación y de reflujo; en el segundo (con coeficiente un orden de magnitud por debajo de los del primer grupo), está la temperatura del agente de extracción; en el tercer grupo (dos ordenes de magnitud por debajo del primer grupo) está la temperatura del alimento inferior.

En la optimización económica del proceso de destilación extractiva, Knight y Doherty [48] obtuvieron una clasificación similar a la encontrada en este trabajo, lo que permite anticipar una relación entre el costo del proceso y la entropía generada en el mismo. Adicionalmente, la clasificación de las variables muestra que aquellas que tienen mayor influencia sobre la distribución de la tarea de separación en el equipo son las más relevantes en la minimización de la entropía generada, este resultado está de acuerdo con la afirmación de que los estados de mínima generación de entropía son aquellos en que las fuerzas termodinámicas están equiparticionadas a través del equipo [42, 86].

2.8. Conclusiones

En este capítulo se ha realizado un mapeo de la generación de entropía en columnas de destilación empacadas usando un modelo de no equilibrio para simular una columna extractiva y una de recuperación, encontrándose que la mayor parte de la entropía generada en la columna extractiva está localizada en el calderín y en los segmentos de alimentación, mientras que la zona con mayor generación de entropía en la columna de recuperación es la intermedia, donde se desarrolla la tarea de separación. La principal irreversibilidad de la columna extractiva proviene de la mezcla de las corrientes de alimento con los flujos internos de la columna, a su vez, las irreversibilidades debidas a la transferencia de calor y masa en la región líquido-vapor son dominantes en la columna de recuperación.

El análisis de sensibilidad realizado muestra que los parámetros de operación más influyentes sobre la generación de entropía son: la relación de alimentación, la relación de reflujo y la temperatura de alimentación del agente de separación. De esta forma, el proceso genera menor entropía cuando se trabaja a relaciones de alimentación y de reflujo lo más bajas posibles,

que cumplan con la tarea de separación definida, y cuando la temperatura de las corrientes de alimento son lo más cercanas a la temperatura del segmento donde se alimenta. Finalmente, las variables de optimización más importantes en la reducción de la entropía generada en el procesos son aquellas que reducen el requerimiento de calor y las que permiten una mejor distribución de la tarea de separación en el equipo.

Capítulo 3

Análisis del acoplamiento entre transferencia de calor y masa en destilación

Resumen

Se comparan las ecuaciones de transporte derivadas de la termodinámica de no equilibrio, también conocida como termodinámica irreversible, con un modelo clásico desarrollado durante los últimos 20 años, la comparación se hace en términos de su capacidad para predecir los *fluxes*, modelando un segmento de una torre de destilación empacada. Se muestra, usando como ejemplo la separación de la mezcla agua/etanol, que existe un acoplamiento significativo entre transferencia de calor y masa. Los resultados muestran que despreciar el acoplamiento conduce a variaciones importantes en la magnitud y aún en la dirección del *flux* de transferencia de calor, mientras que los *fluxes* de transferencia de masa son menos afectados.

3.1. Introducción

El modelamiento del proceso de destilación multicomponente, en donde la transferencia de calor y masa ocurre simultáneamente, es una tarea desafiante, no sólo por los efectos de interacción entre los diferentes componentes que conforman la mezcla, sino también, por la interacción entre los procesos de transferencia de calor y masa. Taylor y Krishna [53] han desarrollado un modelo relativamente exitoso para describir los procesos de destilación multicomponente. Las ecuaciones de este modelo provienen de los balances de masa y energía en las fases líquida y vapor, el equilibrio líquido-vapor en la interfase y las ecuaciones de velocidad de transferencia de calor y masa entre el líquido y el vapor.

Existen muchos modelos de transferencia de calor y masa [84]; no obstante, el más común es la llamada teoría de la película, en donde el espesor de la película se calcula usando correlaciones empíricas de transferencia de calor y masa. Generalmente sólo las correlaciones

de transferencia de masa están disponibles, por lo que el coeficiente de transferencia de calor se estima usando analogías entre transferencia de calor y masa, para ambas películas, o aplicando la analogía entre transferencia de calor y masa en la película del vapor mientras que el coeficiente de transferencia de calor en la película del líquido se estima multiplicando el coeficiente de transferencia de calor en el vapor por un factor, a menudo 1000 [54].

Churchill [11], en su trabajo sobre analogías entre transferencia de calor, masa y cantidad de movimiento señala que la analogía entre transferencia de calor y masa más ampliamente usada, la analogía Chilton-Colburn, presenta un error funcional respecto al número de Prandtl (P_r) lo que genera errores numéricos significativos para valores de P_r elevados así como para $P_r \approx 1$. Esto muestra que todavía queda mucho por hacer en los campos teórico y experimental para lograr un modelamiento adecuado de los procesos de transferencia de calor y masa en sistemas heterogéneos.

En una serie de esfuerzos por lograr mejores modelos de transferencia simultánea de calor y masa en destilación Kjelstrup y De Koeijer [44] y Van der Ham *et al.* [90] dedujeron un conjunto de ecuaciones de transporte usando la termodinámica de no equilibrio en las películas de líquido y vapor. La termodinámica irreversible es una teoría sistemática que permite describir los fenómenos de transporte en donde la velocidad local de producción de entropía se usa para definir las relaciones entre flujos y fuerzas. Esta teoría considera algunos aspectos que al presente no están explícitos en la descripción de la transferencia de calor y masa en sistemas líquido-vapor, a saber, el acoplamiento entre la transferencia de calor y masa, y el no equilibrio en la interfase [6]. No obstante, estos fenómenos están incluidos dentro de los valores experimentales reportados en la literatura [84].

Los modelos basados en termodinámica irreversible [44, 90, 6] y en simulaciones de dinámica molecular de no equilibrio [45] han mostrado que el acople entre transferencia de calor y masa en mezclas no ideales tiene un profundo efecto sobre los *fluxes* predichos en sistemas heterogéneos, incluyendo los procesos de destilación.

En este capítulo las ecuaciones de transporte desarrolladas por Van der Ham y colaboradores [90] se incluyen en un modelo de no equilibrio y se comparan con las ecuaciones de transporte basadas en la analogía de Chilton y Colburn, en términos de los valores de los *fluxes* predichos por los modelos.

3.2. Ecuaciones de balance

Una etapa de destilación o sección empacada, Figura 3.1, puede entenderse como conformada por tres regiones, a saber, el seno del líquido, el seno del vapor, y la región líquido-vapor que incluye las películas de líquido y de vapor así como la interfase.

El balance de materia para un componente j en las fases líquido, $M_{j,n}^L$, y vapor, $M_{j,n}^V$, de un segmento (etapa) n , contado desde la cima hasta el fondo de una columna de destilación,

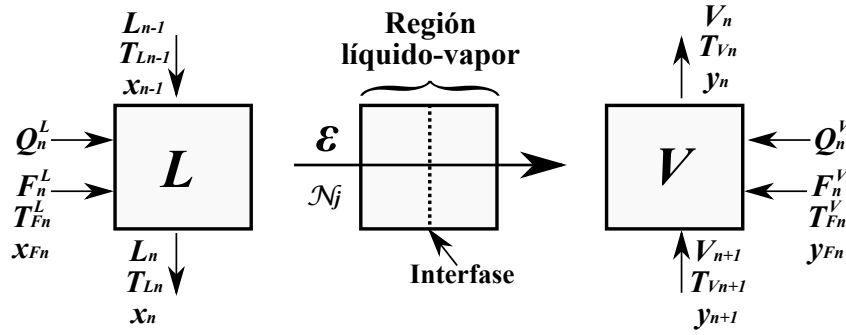


Figura 3.1: Esquema de una etapa (segmento) de no equilibrio considerando la interfase y las películas como un sistema termodinámico separado.

puede escribirse como:

$$M_{j,n}^L : x_{j,Fn} F_n^L + x_{j,n-1} L_{n-1} - x_{j,n} L_n - \mathcal{N}_{j,n}^L = 0 \quad (j = 1, \dots, NC) \quad (3.1)$$

$$M_{j,n}^V : y_{j,Fn} F_n^V + y_{j,n+1} V_{n+1} - y_{j,n} V_n + \mathcal{N}_{j,n}^V = 0 \quad (j = 1, \dots, NC) \quad (3.2)$$

donde F_n^L, F_n^V son los flujos molares de los alimentos en fase líquida y vapor en la etapa n ; L_{n-1} y V_{n+1} son los flujos internos de líquido y vapor que ingresan a la etapa; L_n y V_n son los flujos de líquido y vapor que abandonan la etapa; x_j y y_j son las fracciones molares del componente j en las fases líquido y vapor respectivamente. El último término en las Ecuaciones (3.1) y (3.2) representa la pérdida o ganancia neta del componente j debido a la transferencia de masa, calculada como la integral del *flux* de transferencia de masa local, J_j , sobre el área interfacial, A , en el plato o segmento empacado.

$$\mathcal{N}_{j,n}^\pi = \int_0^{A_n} J_{j,n}^\pi dA \quad (\pi : L, V) \quad (3.3)$$

El *flux* se considera positivo cuando va de la fase líquida a la fase vapor. En una operación en estado estacionario no hay acumulación de materia en ninguna parte del sistema, lo que significa que los flujos de transferencia son iguales a cada lado de la región líquido-vapor, i.e.,

$$M_{j,n}^L : \mathcal{N}_{j,n}^L - \mathcal{N}_{j,n}^V = 0 \quad (j = 1, \dots, NC) \quad (3.4)$$

Los balances de materia totales en las fases líquida, M_n^L , y vapor, M_n^V , son:

$$M_n^L : F_n^L + L_{n-1} - L_n - \mathcal{N}_{T,n}^L = 0 \quad (3.5)$$

$$M_n^V : F_n^V + V_{n+1} - V_n + \mathcal{N}_{T,n}^V = 0 \quad (3.6)$$

El último término en las Ecuaciones (3.5) y (3.6) corresponde a la transferencia de masa neta de los NC componentes que forman la mezcla, $\mathcal{N}_{T,n} = \sum_{j=1}^{NC} \mathcal{N}_{j,n}$.

Los balances de energía en las fases líquida, E_n^L , y vapor, E_n^V , son:

$$E_n^L : \dot{Q}_n^L + F_n^L h_{F_n}^L + L_{n-1} h_{n-1}^L - L_n h_n^L - \mathcal{E}_n^L = 0 \quad (3.7)$$

$$E_n^V : \dot{Q}_n^V + F_n^V h_{F_n}^V + V_{n+1} h_{n+1}^V - V_n h_n^V + \mathcal{E}_n^V = 0 \quad (3.8)$$

donde \dot{Q}_n^L y \dot{Q}_n^V son las transferencias de calor externas hacia las fases líquido y vapor, respectivamente, y h^π ($\pi : L, V$) es la entalpía de la corriente. El último de término del lado derecho en las Ecuaciones (3.7) y (3.8) es el flujo de energía neto a través de las fases líquida y vapor, respectivamente:

$$\mathcal{E}_n^\pi = \int_0^{A_n} J_{e,n}^\pi dA \quad (\pi : L, V) \quad (3.9)$$

aquí $J_{e,n}^\pi$ es el *flux* de energía en la fase,

$$J_{e,n}^\pi = J_q'^\pi + \sum_{j=1}^{NC} J_j^\pi \bar{h}_j^\pi \quad (\pi : L, V) \quad (3.10)$$

El primer término del lado derecho, J_q' , es la transferencia de calor medible (aquí se usa el término *flux* de calor como sinónimo) generada por los fenómenos de conducción y difusión [14], el segundo término es el flujo de entalpía del componente, donde, \bar{h}_k es la entalpía parcial molar del componente j .

El balance de energía alrededor de la región líquido-vapor, E_n^I , en estado estacionario, muestra que el cambio neto de la energía en las dos fases debe ser cero:

$$E_n^I : \mathcal{E}_n^L - \mathcal{E}_n^V = 0 \quad (3.11)$$

Las Ecuaciones (3.1) a (3.11) son genéricas para todos los modelos de destilación en estado estacionario. Las diferencias entre los modelos provienen de la forma en que se calculan las velocidades de transferencia de calor y masa, y de cómo se considera la interfase.

3.3. Velocidades de transferencia de calor y masa en la región líquido-vapor a partir de la generación de entropía

Van der Ham y colaboradores [90] derivaron una expresión para la transferencia simultánea de calor y masa, basada en la termodinámica irreversible. Ellos consideraron la producción de entropía de un cierto número de volúmenes de control en la región líquido-vapor, incluyendo la interfase. Aplicando la relación entre flujos y fuerzas en cada volumen de control (Figura 3.2) y suponiendo que la entalpía es independiente de la temperatura en el intervalo de la región líquido-vapor que se considera, ellos obtuvieron una expresión para las fuerzas impulsoras globales en términos de los *fluxes* de calor y masa (ver Apéndice A).

$$\begin{pmatrix} X_q^G \\ X_1^G \\ \vdots \\ X_{NC}^G \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} r_{qq}^G & \cdots & r_{qNC}^G \\ r_{1q}^G & \cdots & r_{1NC}^G \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ r_{NCq}^G & \cdots & r_{NCNC}^G \end{bmatrix} \begin{pmatrix} J_q^{V'} \\ J_1 \\ \vdots \\ J_{NC} \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

Aquí $J_q^{V'}$ es el *flux* de transferencia de calor mensurable del lado del vapor de la región líquido-vapor, J_j es el *flux* molar del componente j teniendo la interfase como marco de referencia; las (X^G) es el vector de fuerzas impulsoras totales de transferencia de calor y masa, Ecuación (3.13); y $[r^G]$ es la matriz de resistividades globales calculada mediante las Ecuaciones (3.14).

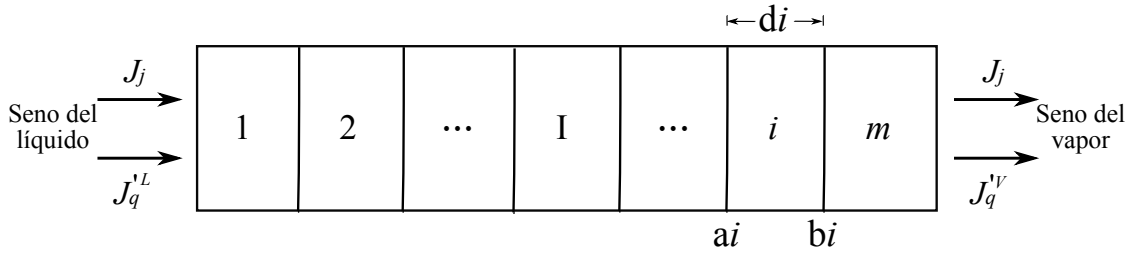


Figura 3.2: Esquema de la región líquido-vapor con m volúmenes de control. I es el volumen de control de la interfase, a_i y b_i son los límites del volumen de control, d_i es la longitud del volumen de control, J_j es el *flux* del componente j , $J_q^{L'}$ y $J_q^{V'}$ son los *fluxes* de transferencia de calor mensurables en las fases líquido y vapor respectivamente.

Las fuerzas impulsoras globales, para la transferencia de calor, X_q^G , y de masa, X_j^G , se calculan a partir de las temperaturas del seno del líquido y del vapor, T^L y T^V ; y de los potenciales químicos de los componentes, μ_j , como:

$$X_q^G = \left(\frac{1}{T^V} - \frac{1}{T^L} \right); \quad X_j^G = - \left(\frac{\mu_j^V(T^L) - \mu_j^L}{T^L} \right), \quad (3.13)$$

donde, $\mu_j^V(T^L)$ es el potencial químico del componente j en el límite del lado del vapor de la región líquido-vapor, calculado a la temperatura del lado del líquido de la región líquido-vapor y μ_j^L es el potencial químico del lado del líquido de la región líquido-vapor.

Los elementos de la matriz de resistividades globales vienen dados por:

$$r_{qq}^G = \sum_{i=1}^m \bar{r}_{qq}^i \quad (3.14a)$$

$$r_{jq}^G = r_{qj}^G = \sum_{i=1}^m \left(\bar{r}_{qj}^i + \bar{r}_{qq}^i \Delta_{Vb}^i \bar{h}_j \right) \quad (3.14b)$$

$$r_{kj}^G = r_{jk}^G = \sum_{i=1}^m \left(\bar{r}_{jk}^i + \bar{r}_{jq}^i \Delta_{Vb}^i \bar{h}_k + \bar{r}_{kq}^i \Delta_{Vb}^i \bar{h}_j + \bar{r}_{qq}^i \Delta_{Vb}^i \bar{h}_k \Delta_{Vb}^i \bar{h}_j \right) \quad (3.14c)$$

donde $\Delta_{Vb}^i \bar{h}_k$ es la diferencia de las entalpías parciales molares del componente k entre la fase vapor y el límite del volumen de control i , bi ; i.e., $\Delta_{Vb}^i \bar{h}_k = \bar{h}_{k,V} - \bar{h}_{k,bi}$ (ver Figura 3.2). Las entalpías se evalúan a la temperatura promedio de la región líquido-vapor.

La resistividad en el volumen de control i , \bar{r}^i , de las películas de líquido y vapor, es el producto de la resistividad local, r^i , evaluada a la temperatura y composición promedio del volumen de control, y de la longitud del volumen de control, d_i , i.e. $\bar{r}^i = r^i d_i$. Para la interfase, \bar{r}^i , se calcula directamente usando la teoría cinética [29, 66]. Las expresiones para las resistividades locales se presentan en la Sección 3.6.1.

El *flux* mensurable de transferencia de calor del lado del líquido, J_q^L , puede calcularse a partir del *flux* mensurable de transferencia de calor del lado del vapor, usando el balance de energía alrededor de la región líquido-vapor:

$$J_q^L = J_q^V + \sum_{k=1}^{NC} \Delta_{VL} \bar{h}_j J_k \quad (3.15)$$

El término $\Delta_{VL} \bar{h}_j$ es la diferencia entre las entalpías parciales molares del componente j en las fases líquido y vapor.

La generación de entropía calculada como el producto de los flujos y fuerzas termodinámicas, Ecuación (3.17), y a partir del balance de entropía, Ecuación 3.18, deben ser iguales,

$$\frac{dS_{irr}^{EB}}{dt} = \frac{dS_{irr}^{IT}}{dt} \quad (3.16)$$

La producción de entropía calculada a partir de los pares de flujos y fuerzas, dS_{irr}^{IT}/dt , en equilibrio mecánico es:

$$\frac{dS_{irr}^{IT}}{dt} = J_q^V AX_q^G + \sum_{j=1}^{NC} J_j AX_j^G \quad (3.17)$$

donde los J s son los *fluxes* calculados mediante la Ecuación (3.12), las X^G son las fuerzas termodinámicas calculadas usando la Ecuación (3.13) y A es el área interfacial. Cada término es definido positivamente de acuerdo con la segunda ley de la termodinámica. Mientras que, la producción de entropía calculada mediante el balance de entropía, dS_{irr}^{EB}/dt , es:

$$\frac{dS_{irr}^{EB}}{dt} = \left(\frac{J_q^{V}}{T^V} - \frac{J_q^{L}}{T^L} \right) A + \sum_{j=1}^{NC} J_j A \left(\bar{s}_j^V - \bar{s}_j^L \right) \quad (3.18)$$

donde \bar{s}_j^V y \bar{s}_j^L son las entropías parciales molares del componente j , evaluadas a las condiciones de las fases líquido y vapor.

3.4. Transferencia de calor y masa en la región líquido-vapor y producción de entropía usando el enfoque de Taylor y Krishna

En el enfoque de Taylor y Krishna, se usa la teoría de la película junto con las ecuaciones de Maxwell-Stefan [54]. La expresión general, usada para calcular las velocidades de transferencia de masa en la fase vapor es [52]:

$$\left(\mathbf{N}^V \right) = \left[\kappa^V \right] \left[\Gamma^V \right] \left[\Xi^V \right] A \left(\mathbf{y}^I - \bar{\mathbf{y}}^V \right) + \mathcal{N}_t^V \left(\bar{\mathbf{y}}^V \right), \quad (3.19)$$

donde \mathcal{N}_t^V es la transferencia de masa neta en la fase vapor, $\bar{\mathbf{y}}^V$ es la composición promedio y \mathbf{y}^I es la composición del lado del vapor en la interfase (vectores columna); $\left[\kappa^V \right]$ es la matriz de coeficientes de Maxwell-Stefan en el vapor y $\left[\Xi^V \right]$ es el factor de corrección que toma en cuenta la velocidad finita de transferencia de masa, y $\left[\Gamma^V \right]$ es la matriz de factores termodinámicos que considera las no idealidades de la fase vapor,

$$\Gamma_{jk}^V \equiv \delta_{jk} + y_j \frac{\partial \ln \hat{\phi}_j}{\partial y_k} \quad (j, k = 1, \dots, NC - 1) \quad (3.20)$$

donde δ_{jk} es la función delta de Kroneker ($\delta_{jk} = 1$ cuando $j = k$; $\delta_{jk} = 0$ si $j \neq k$), y $\hat{\phi}_j$ es el coeficiente de fugacidad del componente j en la mezcla del vapor.

Las velocidades de transferencia de masa en la fase líquida se calculan usando una expresión similar a la de la Ecuación (3.19):

$$\left(\mathbf{N}^L \right) = \left[\kappa^L \right] \left[\Gamma^L \right] \left[\Xi^L \right] A \left(\bar{\mathbf{x}}^L - \mathbf{x}^I \right) + \mathcal{N}_t^L \left(\bar{\mathbf{x}}^L \right) \quad (3.21)$$

donde \mathcal{N}_t^L es la transferencia de masa neta en la fase líquida, $\bar{\mathbf{x}}^L$ es la composición promedio de la fase líquida y \mathbf{x}^I es la composición del lado del líquido de la interfase; $\left[\Gamma^L \right]$ es la matriz de factores termodinámicos de la fase líquida análoga a la Ecuación (3.20) donde el coeficiente de actividad, γ_j , reemplaza al coeficiente de fugacidad, $\hat{\phi}_j$, y las fracciones molares de la fase líquida, x_j , x_k , reemplazan las fracciones molares del vapor, y_j , y_k ; $\left[\kappa^L \right]$ es la matriz de coeficientes de transferencia de masa, $\left[\Xi^L \right]$ es la matriz de los factores de corrección. Las formulas explitas para estos factores de corrección pueden encontrarse en la referencia [51].

Las composiciones en los lados del líquido y del vapor en la interfase se calculan suponiendo que la interfase se encuentra en equilibrio,

$$y_j^I - K_j x_j^I = 0 \quad (j = 1, \dots, NC) \quad (3.22)$$

donde K_j es la razón de equilibrio del componente j en el sistema multicomponente, calculada a la temperatura, presión y composición de la interfase. Las fracciones molares en el lado del líquido y del vapor en la interfase deben sumar uno:

$$\sum_{j=1}^{NC} y_j^I - 1 = 0 \quad (3.23)$$

$$\sum_{j=1}^{NC} x_j^I - 1 = 0 \quad (3.24)$$

La transferencia de calor mensurable en las fases líquido y vapor, J_q^L y J_q^V , se calculan como:

$$J_q^L = h^L \Xi_H^L (T^L - T^I) \quad (3.25)$$

$$J_q^V = h^V \Xi_H^V (T^I - T^V) \quad (3.26)$$

donde h^L , h^V son los coeficientes de transferencia de calor en las fase líquido y vapor, respectivamente. Ξ_H^L , Ξ_H^V son los factores de corrección debido al efecto que tiene la transferencia de masa sobre los coeficientes de transferencia de calor. Las expresiones para estimar estos factores de corrección, empleando la teoría de la película pueden encontrarse en las referencias [?, 8]. Esto implica que las relaciones empíricas de transferencia de calor y masa incluyen indirectamente la posibilidad de interacción entre los *fluxes* de calor y masa.

Debido a la dificultad de evaluar los coeficientes de transferencia de calor para cada fase, Krishnamurthy y Taylor [53] recomiendan usar la analogía Chilton-Colburn para estimar estos coeficientes como:

$$h^V = \kappa_{av}^V C_p^V Le^{V^{2/3}} \quad (3.27)$$

aquí κ_{av}^V es el valor promedio de todos los coeficientes de transferencia de masa binarios de la mezcla multicomponente, C_p^V es la capacidad calorífica de la mezcla y Le es el número de Lewis,

$$Le = \frac{\lambda}{D\rho\hat{C}_p} \quad (3.28)$$

donde λ , ρ , \hat{C}_p y D son la conductividad térmica, densidad, capacidad calorífica másica y el coeficiente de difusión promedio de la mezcla, respectivamente.

Los coeficientes de transferencia de calor y masa son funciones del mecanismo del flujo del fluido, de las propiedades del fluido y de la geometría [95, 84]. La mayoría de las correlaciones

obtenidas experimentalmente son para sistemas binarios a bajas concentraciones de soluto y bajas velocidades de transferencia de masa [9], por tanto estos coeficientes son para flujos de transferencia de masa bajos.

La relación entre los coeficientes de transferencia de calor y masa, y el espesor efectivo de la respectiva película es [51],

$$h = \frac{\lambda}{\delta_H}, \quad (3.29)$$

$$[k] = \frac{[\mathcal{B}]^{-1} [\Gamma]}{\delta_m}, \quad (3.30)$$

donde λ es la conductividad térmica calculada a la composición y temperatura promedio de la película, δ_H y δ_m son los espesores efectivos de película para transferencia de calor y masa, respectivamente, $[\Gamma]$ es la matriz de factores termodinámicos dados por la Ecuación (3.20), $[\mathcal{B}]$ es la matriz de coeficientes de difusión de Maxwell-Stefan cuyos elementos se calculan como [51]:

$$\mathcal{B}_{jj} = \frac{z_j}{\mathcal{D}_{jNC}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC} \frac{z_j}{\mathcal{D}_{jk}} \quad (k = 1, \dots, NC - 1) \quad (3.31)$$

$$\mathcal{B}_{jk} = -z_j \left(\frac{1}{\mathcal{D}_{jk}} - \frac{1}{\mathcal{D}_{jNC}} \right) \quad (k = 1, \dots, NC - 1; j \neq k) \quad (3.32)$$

donde \mathcal{D}_{jk} es el coeficiente de difusión de Maxwell-Stefan del componente j en el componente k . Las Ecuaciones (3.29) y (3.30) se obtuvieron para una película plana en donde no se tiene en cuenta el acoplamiento entre transferencia de calor y masa, y suponiendo propiedades termodinámicas y de transporte constantes, calculadas a la temperatura y composición promedio de la película. Los valores de δ_H y δ_m empleados en las Ecuaciones (3.29) y (3.30) tienden a ser considerablemente diferentes en la fase líquida y relativamente similares en la fase vapor [25, 87].

3.4.1. Entropía generada debido a la transferencia de calor y masa

La entropía generada por los procesos de transferencia de calor y masa, se obtiene a partir del balance de entropía alrededor de la región líquido-vapor:

$$\frac{dS_{irr}^{EB}}{dt} = \left(\frac{J_q^V}{T^V} - \frac{J_q^L}{T^L} \right) A + \sum_{j=1}^{NC} \mathcal{N}_j (\bar{s}_j^V - \bar{s}_j^L) \quad (3.33)$$

El *flux* mensurable de transferencia de calor, J_q' , y las entropías parciales molares, \bar{s}_j , se evalúan en los límites de la película de líquido y de vapor, que son las condiciones del seno del líquido y del vapor.

3.5. Solución de la etapa de destilación

3.5.1. Modelo de Taylor y Krishna

El modelo de Taylor y Krishna involucra $6NC + 7$ ecuaciones, a saber: los balances de masa y de energía para las fases líquido y vapor, Ecuaciones (3.1), (3.2) y (3.5) a (3.8); los balances de materia y energía en la interfase, Ecuaciones (3.4) y (3.11); el equilibrio de fases y la suma de composiciones en la interfase, Ecuaciones (3.22), (3.23) y (3.24), y las velocidades de transferencia de calor y masa, Ecuaciones (3.21), (3.25) y (3.26). Estas ecuaciones se resuelven simultáneamente para calcular el flujo, la temperatura y la composición de las corrientes de líquido y vapor que abandonan la etapa, las velocidades de transferencia de calor y masa, así como, la composición y temperatura del lado del líquido y del vapor en la interfase.

3.5.2. Modelo basado en la termodinámica de no equilibrio

Las ecuaciones derivadas de la termodinámica irreversible tienen $3NC + 6$ variables desconocidas (ver Figura 3.1), a saber: $2NC$ composiciones: x_n, y_n ; 2 temperaturas: T_n^L, T_n^V ; 2 flujos: L_n, V_n ; NC fluxes molares: N_j , y 1 flux de transferencia de calor mensurable: J_q^L (o J_q^V).

Estas ecuaciones se resuelven en dos pasos. En el primero se calculan los fluxes de transferencia de calor y masa, mientras que en el segundo se usan los valores calculados en el primer paso para determinar los flujos y las composiciones desconocidas.

Las ecuaciones que se resuelven en el primer paso son la (3.12) y la (3.15). Un procedimiento numérico para resolver las $NC + 2$ incógnitas, se explica detalladamente en la referencia [90].

El conjunto de ecuaciones usadas en el segundo paso es dado por las Ecuaciones (3.1), (3.2), (3.4) a (3.8), este conjunto de ecuaciones se usa para calcular las $2NC + 4$ incógnitas que son: los flujos, las composiciones y temperaturas de las corrientes de líquido y vapor que abandonan la etapa. La solución se logra cuando el segundo paso converge.

3.5.3. Espesor de la película

La termodinámica de no equilibrio establece un acoplamiento directo entre la transferencia de calor y masa; por tanto, los espesores efectivos de las películas de transferencia de calor y masa deben ser iguales, ya que un flujo de calor desencadena un flujo de transferencia de masa y viceversa.

El modelo basado en la termodinámica de no equilibrio requiere los espesores de la película en cada una de las fases, estos valores se obtienen usando la Ecuación (3.30) y la información de los coeficientes de transferencia de masa, provista por correlaciones empíricas.

3.6. Casos estudiados

A fin de comparar el modelo de Taylor y Krishna con el obtenido a partir de la termodinámica de no equilibrio, se modela un segmento de una columna empacada en el cual se separa la mezcla agua/etanol (W/E). La información requerida para la simulación se da en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Especificaciones del segmento de la columna de destilación.

Especificación	Unidades	
Geometría		
Diámetro	0,152	m
Altura del segmento	0,10	m
Empaque		
Nutter ring	Azar	
Material	Acero	
Tamaño	0,025	m
Tensión superficial crítica	0,075	N m ⁻¹
Densidad de superficie	167	m ² m ⁻³
Líquido que ingresa		
Flujo	14,32	mol s ⁻¹
Temperatura	352,12	K
Presión	1	atm
Fracción molar de Etanol	0,64	
Vapor que ingresa		
Flujo	25,42	mol s ⁻¹
Temperatura	352,48	K
Presión	1	atm
Fracción molar de Etanol	0,69	

Los flujos, composiciones y temperaturas del líquido y del vapor que ingresan al segmento empacado se obtuvieron, en ambos casos, de la simulación de una columna de destilación en Aspen plusTM usando el modelo *Ratefrac*, que emplea la correlación de Onda *et al.* [65] para calcular los coeficientes de transferencia de masa y el área interfacial; y aplica la analogía entre transferencia de calor y masa de Chilton y Colburn [10] para estimar el coeficiente de transferencia de calor en ambas fases.

La correlación de Onda permite estimar los coeficientes binarios de transferencia de masa para bajas velocidades de transferencia en las fases vapor, k_{ij}^V y líquido, k_{ij}^L , así como la densidad de área interfacial, a' .

$$k_{ij}^V = \mathcal{A} Re^{V0,7} Sc^{V0,333} (a_p d_p)^{-2} (a_p D_{ij}^V)^{-1} \quad (3.34)$$

donde d_p y a_p son el tamaño nominal del empaque y el área superficial específica del empaque, \mathcal{A} es una constante, esta es 2,0 cuando d_p es menor que 0,012 m y 5,23 cuando d_p es mayor o

igual que 0,012 m; D_{ij}^V es el coeficiente de difusión de Fick en la fase vapor de la especie i en j ; Re^V y Sc^V son los números de Reynolds y Schmith,

$$Re^V = \frac{\rho^V u^V}{\mu^V a_p} \quad (3.35)$$

$$Sc^V = \frac{\mu^V}{\rho^V D_{ij}^V} \quad (3.36)$$

donde ρ^V , μ^V y u^V son la densidad másica, la viscosidad y la velocidad superficial del vapor.

El coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida se estima a partir de la siguiente ecuación:

$$k_{ij}^L = 0,0051 Re'^{L0,667} Sc^{L-0,5} (a_p d_p)^{0,4} \left(\frac{\rho^L}{\mu^L D^L} \right)^{-0,333} \quad (3.37)$$

Los números de Schmit y Reynolds en la fase líquida son:

$$Sc^L = \frac{\mu^L}{\rho^L D_{ij}^L} \quad (3.38)$$

$$Re'^L = \frac{\rho^L u^L}{\mu^L a'} \quad (3.39)$$

La densidad de área interfacial, a' , se calcula a partir de:

$$a' = a_p (1 - \exp \{ -1,45 (\sigma_c / \sigma)^{0,75} Re^{L0,1} Fr^{L-0,05} We^{L0,2} \}) \quad (3.40)$$

donde σ y σ_c son la tensión superficial del líquido y la tensión superficial crítica del empaque, respectivamente; Re^L es el número de Reynolds basado en el área superficial específica, Fr^L es el número de Froude del líquido y We^L es el número de Weber,

$$Re^L = \frac{\rho^L u^L}{\mu^L a_p} \quad (3.41)$$

$$Fr^L = \frac{a_p u^L}{g} \quad (3.42)$$

$$We^L = \frac{\rho^L u^L}{a_p \sigma} \quad (3.43)$$

El modelo de Taylor y Krishna y las ecuaciones provenientes de la termodinámica de no-equilibrio se programaron en el lenguaje MatlabTM para evaluar sus predicciones de las velocidades de transferencia de calor y masa.

Los procedimientos usados para estimar las propiedades termodinámicas y de transporte se resumen en la Tabla 3.2. El calor de mezcla en la fase líquida se estima a partir de las derivadas parciales de los coeficientes de actividad respecto a la temperatura usando el modelo NRTL. Explicaciones detalladas acerca de estos métodos y la información específica para el sistema W/E pueden encontrarse en la referencias dadas en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Métodos para el cálculo de las propiedades termodinámicas y de transporte.

Propiedad	Método	Fuente
Capacidad calorífica del líquido	Correlacion	[70]
Capacidad calorífica del vapor	Correlacion	[70]
Presión de vapor	Antoine	[69]
Coefficiente de actividad	NRTL	[73]
Densidad del vapor	Gas ideal	
Densidad del líquido	Rackett	[69]
Viscosidad del vapor	Lucas	[69]
Viscosidad del líquido	Estados correspondientes	[85]
Conductividad térmica del vapor	Promedio molar	[69]
Conductividad térmica del líquido	Fillipov	[69]
Coefficiente de difusión de Maxwell-Stefan en el vapor	Fuller <i>et al.</i>	[69]
Coefficiente de difusión de Maxwell-Stefan en el líquido	Correlación	[44]
Tensión superficial	Estados correspondientes	[69]
Coefficiente de Soret del líquido	Correlación	[50]
Coefficiente de Soret del vapor	Teoría cinética	[29]

Un resumen de las expresiones de las resistividades locales en las películas de vapor y líquido se presenta en la Tabla 3.3. Las derivaciones detalladas de cada una de estas expresiones se encuentra en las referencias [44, 43].

3.6.1. Cálculo de las propiedades de transporte

Las resistividades en las fases vapor y líquido, dadas en la Tabla 3.3, se calculan usando los coeficientes de difusión de Maxwell-Stefan, \mathcal{D}_{EW} , la conductividad térmica, λ , los calores de transferencia, q_E^* , y la densidad molar de la mezcla, C . La teoría cinética se usa para estimar las resistividades en la interfase.

Los calores de transferencia en las películas del líquido y el vapor, están dados por:

$$q_E^* = z_w RT^2 \Gamma_{EE} S_E^T \quad (3.44)$$

donde z_w es la fracción molar de agua, Γ_{EE} es el factor termodinámico del etanol y S_E^T es el coeficiente Soret del etanol en la mezcla, definido como la relación entre el coeficiente de difusión térmica, $D_{E,T}^T$, y el coeficiente de difusión de Fick, D_{EW} , [14]:

Tabla 3.3: Expresiones para el cálculo de las resistividades locales en las películas.

		Unidades
r_{EE}	$\frac{Rz_w}{z_E C D_{EW}} + r_{qq} q_E^{*2}$	$\text{J m s mol}^{-2} \text{K}^{-1}$
r_{EW}	$-\frac{z_E}{z_W} r_{EE}$	$\text{J m s mol}^{-2} \text{K}^{-1}$
r_{WW}	$\left(\frac{z_E}{z_W}\right)^2 r_{EE}$	$\text{J m s mol}^{-2} \text{K}^{-1}$
r_{qq}	$\frac{1}{\lambda T^2}$	$\text{m s J}^{-1} \text{K}^{-1}$
r_{qE}	$-r_{qq} q_E^*$	$\text{m s mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
r_{qW}	$-\frac{z_E}{z_W} r_{qE}$	$\text{m s mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

$$S_E^T \equiv \frac{D_E^T}{D_{EW}} \quad (3.45)$$

Las expresiones para el cálculo de las resistividades en la interfase para una mezcla binaria se presentan en la referencia [44].

3.7. Resultados y discusión

Un resumen de los resultados obtenidos por los modelos que usan la analogía Chilton-Colburn y las ecuaciones derivadas de la termodinámica de no equilibrio se presenta en la Tabla 3.4. Los resultados se evalúan en términos de su consistencia con el balance de entropía y en términos de los valores calculados para los *fluxes*. Adicionalmente, se evalúa la influencia del acoplamiento en los valores de los *fluxes* predichos por el modelo basado en la termodinámica irreversible.

Los modelos nombrados CC son los modelos de no equilibrio que usan la analogía Chilton-Colburn. En el modelo CC1 el coeficiente de transferencia de calor en la fase vapor se estima usando la analogía Chilton-Colburn y el coeficiente de transferencia de calor en el líquido es 1000 veces el valor del coeficiente de transferencia de calor en la fase vapor. En CC2 la analogía Chilton-Colburn se aplica en las dos fases.

El modelo denominado NET usa las ecuaciones derivadas de la termodinámica irreversible, y tiene en cuenta el acoplamiento entre la transferencia de calor y masa y la ausencia de equilibrio en la interfase.

3.7.1. Fluxes predichos

Los valores obtenidos por los modelos CC1 y CC2 (Tabla 3.4) muestran que el etanol es transferido del líquido al vapor, mientras que el agua se transfiere del vapor al líquido; la transferencia de masa neta es de la fase líquida a la fase vapor. Ambos modelos predicen la transferencia de calor del vapor al líquido.

Tabla 3.4: Resumen de los resultados obtenidos usando el modelo de Taylor y Krishna (CC1 y CC2) y las ecuaciones de la termodinámica de no-equilibrio (NET).

	CC1	CC2	NET	Unidades
Vapor				
V	25,43	25,43	25,42	mol s^{-1}
y_E	0,69	0,69	0,69	–
y_W	0,31	0,31	0,31	–
T^V	352,42	352,42	352,33	K
Líquido				
L	14,31	14,31	14,31	mol s^{-1}
x_E	0,64	0,64	0,64	–
x_W	0,36	0,36	0,36	–
T^L	352,19	352,17	352,21	K
Fluxes				
J_E	0,43	0,43	0,41	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$
J_W	–0,40	–0,40	–0,41	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$
J_q^L	–404	–282	–1076	W m^{-2}
J_q^V	–307	–307	219	W m^{-2}
A	0,30	0,30	0,30	m^2
Espesor de película				
$\delta_m^V \times 10^5$	1,9	1,9	1,9	m
δ_H^V / δ_m^V	0,79	0,79	1,00	–
δ_m^L / δ_m^V	0,26	0,26	0,25	–
δ_H^L / δ_m^L	2,60	3,61	1,00	–
Entropía generada				
dS_{irr}/dt	0,44	0,44	0,43	W K^{-1}

La diferencia principal entre los modelos CC1 y CC2 es la magnitud de los *fluxes* de calor calculados en la fase líquida. El *flux* de calor es 43% mayor para el modelo CC1 debido a que la analogía Chilton-Colburn, usada en CC1 para calcular el coeficiente de transferencia de calor, predice una resistencia a la transferencia de calor menor que el modelo CC2; la diferencia se aprecia cuando se comparan los valores de las relaciones de los espesores de película δ_H / δ_m . Un flujo mayor de transferencia de calor se evidencia por una mayor temperatura del líquido que abandona la etapa, 0,02 K.

El balance de energía en la región líquido vapor, Ecuación (3.11), muestra que las diferencias en los flujos de calor pueden modificar los flujos de transferencia de masa, en el caso estudiado los flujos de etanol y agua son los mismos para los dos modelos, porque la diferencia en los *fluxes* de transferencia de calor predichos en los modelos, aproximadamente 121 W m^{-2} , es pequeña comparada con el flujo de calor necesario para evaporar $1 \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ de etanol $\approx 65500 \text{ W m}^{-2}$.

Los *fluxes* de componente y de calor mensurable calculados con el modelo NET (Tabla 3.4) están cualitativamente de acuerdo con los modelos CC1 y CC2; es decir, el flujo mensurable de transferencia de calor se dirige del vapor al líquido, el etanol se evapora y el agua se condensa. Sin embargo, el flujo de calor en la fase vapor tiene una dirección diferente, este va en contra del gradiente de temperatura: de la interfase hacia el vapor, y la temperatura del lado del vapor en la interfase es menor que la temperatura del lado del líquido (ver Figura 3.3).

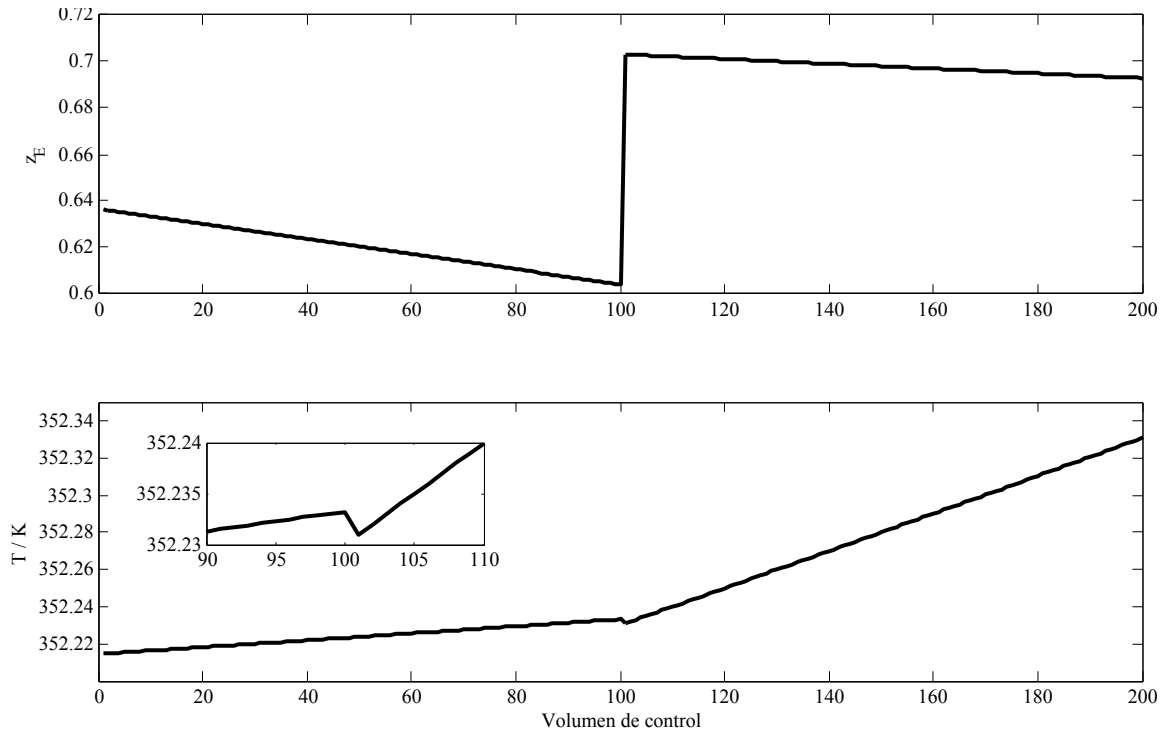


Figura 3.3: Perfiles de composición y temperatura de la región líquido-vapor usando el modelo NET. La película del líquido corresponde a los volúmenes de control 1 a 99, la interfase es el volumen de control 100, y la película del vapor son los volúmenes de control 101 a 200.

Las diferencias en los valores de los flujos de transferencia de calor y masa obtenidos con el modelo NET respecto los valores obtenidos por los modelos CC tienen dos causas a saber: los espesores de película y el acoplamiento. A diferencia de los modelos CC, la relación de los espesores de película de transferencia de calor y masa, δ_H/δ_m , es siempre uno, esto es obligatorio debido al acoplamiento. La película de transferencia de calor en la fase vapor es aproximadamente un 30 % más gruesa, mientras que la de transferencia de calor en la fase líquida es tres veces más delgada que en los modelos CC1 y CC2, esto explica, en parte, el mayor valor del *flux* de calor en el líquido y el menor valor en la fase vapor, cuando se comparan con los modelos CC.

El análisis de la influencia del acoplamiento sobre los *fluxes* de masa y calor se desarrolla a partir de las expresiones de los *fluxes* mensurables de transferencia de calor y de masa,

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{1}{T} \right) = r_{qq} J'_q + r_{qE} J_E + r_{qW} J_W \quad (3.46)$$

$$-\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_E}{\partial \xi} \right)_{T,P} = r_{Eq} J'_q + r_{EE} J_E + r_{EW} J_W \quad (3.47)$$

$$-\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_W}{\partial \xi} \right)_{T,P} = r_{Wq} J'_q + r_{WE} J_E + r_{WW} J_W \quad (3.48)$$

aquí ξ es una coordenada espacial que se incrementa de izquierda (líquido) hacia la derecha (vapor), J'_q , J_E y J_W son los *fluxes* locales de transferencia de calor y masa y las r 's son las resistividades locales definidas en la Tabla 3.3. Los *fluxes* locales de transferencia de calor y masa se obtienen de las Ecuaciones (3.46) a (3.48),

$$J'_q = \frac{1}{r_{qq}} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{r_{qE}}{r_{qq}} J_E - \frac{r_{qW}}{r_{qq}} J_W \quad (3.49)$$

$$J_E = -\frac{1}{r_{EE} T} \left(\frac{\partial \mu_E}{\partial \xi} \right)_{T,P} - \frac{r_{EW}}{r_{EE}} J_W - \frac{r_{Eq}}{r_{EE}} J'_q \quad (3.50)$$

$$J_W = -\frac{1}{r_{WW} T} \left(\frac{\partial \mu_W}{\partial \xi} \right)_{T,P} - \frac{r_{EW}}{r_{WW}} J_E - \frac{r_{Wq}}{r_{WW}} J'_q \quad (3.51)$$

La influencia relativa de cada término en el valor de los flujos de calor (Figura 3.4), muestra que el acoplamiento tiene un efecto significativo sobre los valores de los flujos calculados en las películas de líquido y vapor. Las magnitudes de los *fluxes* debidos a la transferencia de masa, J_{qE} y J_{qW} , tienden a ser similares en ambas, la película del líquido y del vapor; sin embargo, el acoplamiento es más significativo en la fase vapor que en la líquida, porque la magnitud del calor conductivo en el vapor, J_{qq} , es seis veces menor que en la fase líquida.

De otro lado, el efecto de la transferencia de calor sobre los *fluxes* de transferencia de etanol y agua, J_{Eq} y J_{Wq} , es despreciable respecto a los valores calculados de los *fluxes* de transferencia de masa, J_E and J_W (Figura 3.4). La insignificante influencia de la transferencia de calor sobre la transferencia de masa en los procesos de destilación también ha sido observada por Taylor y Krishna [84].

La interfase juega un papel importante en el flujo de transferencia de calor obtenido en la fase vapor porque la contribución de la transferencia de masa a la transferencia de calor es la mayor en la región líquido-vapor (Figura 3.4). Los valores J_{qE} y J_{qW} en la interfase son de tres a cinco veces mayores que en las películas del líquido y el vapor, respectivamente. Este comportamiento está de acuerdo con el trabajo de Hafskjold y Kjelstrup [45] quienes demostraron, mediante simulaciones de dinámica molecular de no equilibrio, la importancia del efecto del acoplamiento entre la transferencia de calor y masa sobre los valores de los *fluxes* de calor en procesos de destilación.

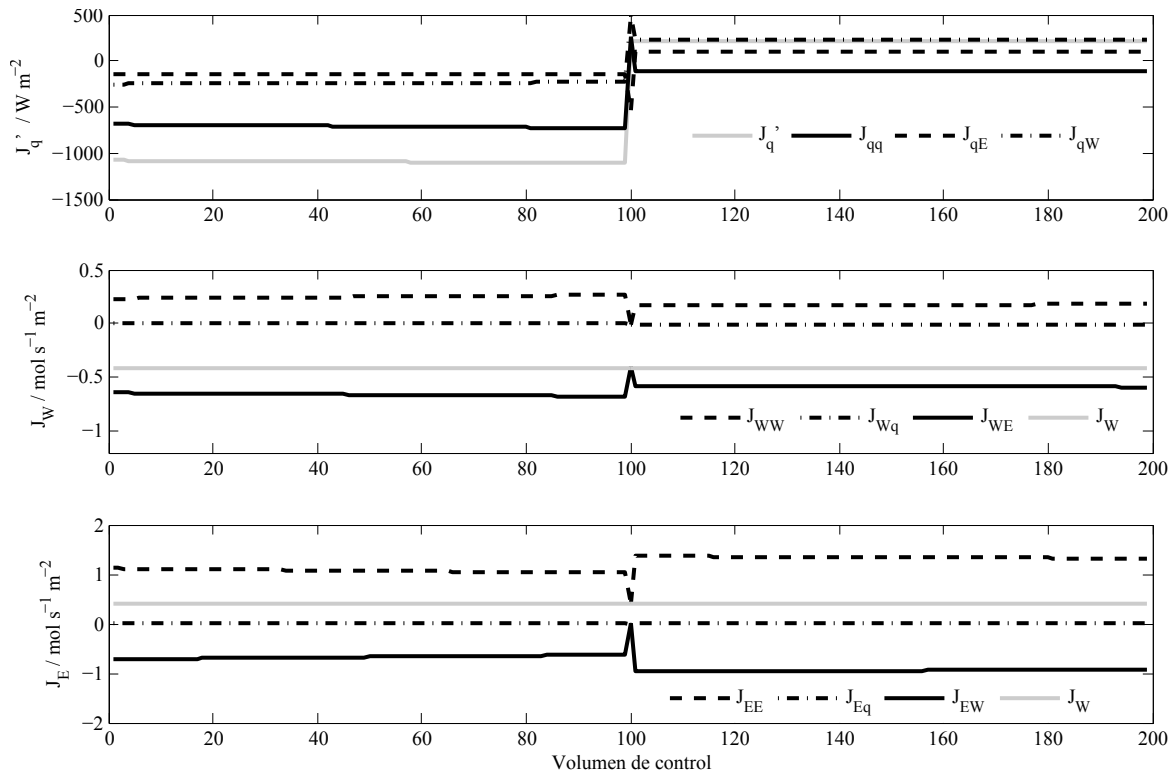


Figura 3.4: Contribuciones a los *fluxes* de transferencia de calor y masa. J_{qq} Calor conductivo, J_{qE} , J_{qW} contribuciones de la transferencia de masa a la transferencia de calor. J_{EE} , J_{WW} *fluxes* molares debido al gradiente de potencial químico, J_{EW} *flux* de etanol debido a la transferencia de agua, J_{WE} *flux* de agua debido a la transferencia de etanol, J_{Eq} , J_{Wq} transferencia de etanol y agua debido a la transferencia de calor.

La influencia del acoplamiento sobre los flujos de calor y los perfiles de temperatura depende del signo y de la magnitud de los coeficientes de Soret o Dufour. Delancey y Chang [18] reconocieron la importancia del acoplamiento entre la transferencia de calor y masa, especialmente en la fase líquida. Ellos demostraron que el efecto Dufour (el efecto recíproco del efecto Soret) puede causar aún una inversión en la temperatura. En este trabajo los coeficientes de Soret son en promedio $-1,1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ y $7,9 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ para la fases líquido y vapor, respectivamente. El orden de magnitud de estos coeficientes está de acuerdo con los valores considerados normales en la literatura (10^{-3} a 10^{-5} K^{-1}) para las fases líquido y vapor, respectivamente [14].

3.7.2. Generación de entropía y consistencia termodinámica de las ecuaciones de transporte

El perfil de generación de entropía en la región líquido-vapor dado por el modelo NET (Figura 3.5) muestra que el fenómeno de transferencia de calor dirigido hacia una región donde la

temperatura se incrementa obedece la segunda ley de la termodinámica, porque la entropía generada es positiva en toda la región líquido-vapor.

Las películas de líquido y vapor generan la mayor parte de la entropía en la región líquido-vapor (68 % y 32 %, respectivamente). Aún así, el orden de magnitud de la producción de entropía en la interfase es comparable con la entropía generada en un volumen de control en la fase vapor.

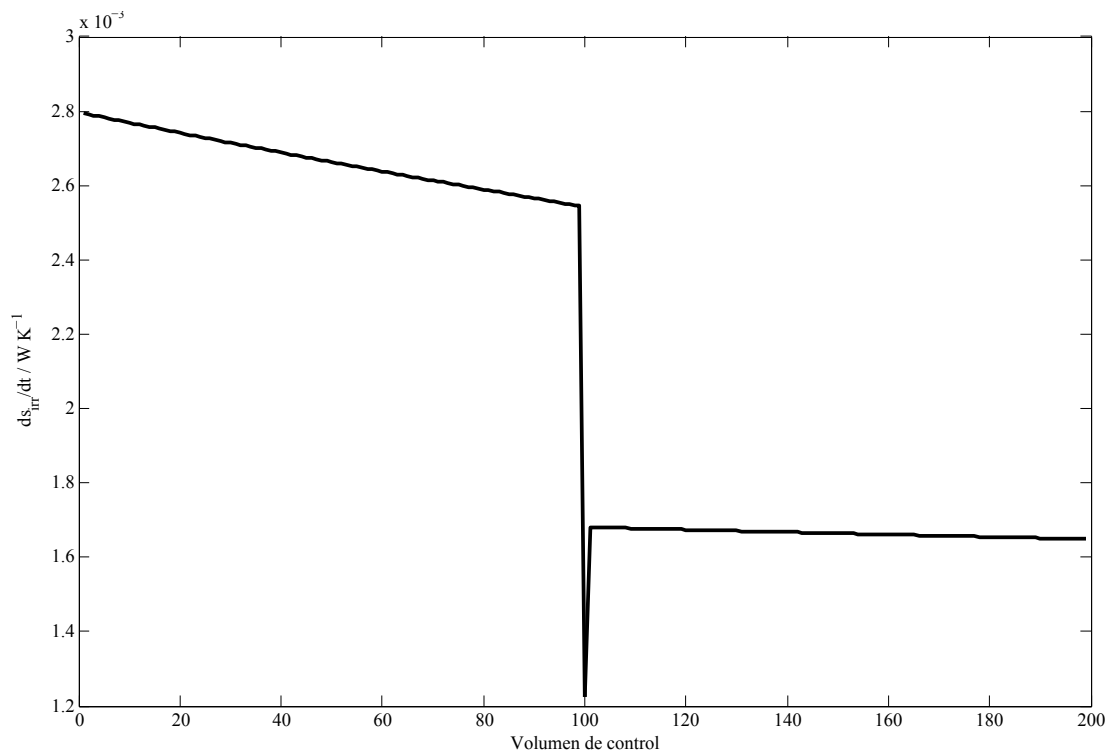


Figura 3.5: Perfil de generación de entropía de la región líquido-vapor usando el modelo NET.

La producción de entropía en los modelos CC1 y CC2 es 2 % menor que en el modelo NET (Tabla 3.4), esta discrepancia en los valores se debe a la diferencia en el flujo másico predicho por el modelo NET, porque la influencia de la transferencia de calor sobre el valor de la entropía generada es relativamente pequeña (ver Tabla 3.5), lo que coincide con estudios anteriores [44, 59] en donde se muestra que la transferencia de masa es la irreversibilidad dominante en procesos de destilación con una sola corriente de alimentación.

Otro aspecto importante que vale la pena ser analizado es el de las temperaturas de las corrientes de vapor y líquido que abandonan la etapa. Desde el punto de vista termodinámico, la temperatura del vapor debe ser mayor o igual a la temperatura de rocío ($T^V \geq T^{rocio} = 352,33 \text{ K}$), y la temperatura del líquido debe ser inferior o igual a la temperatura de burbuja ($T^L \leq T^{burbuja} = 352,10 \text{ K}$). Al comparar estos valores con los de la Tabla 3.4 se observa que

las temperaturas obtenidas en el seno del vapor son termodinámicamente consistentes, mientras que las temperaturas obtenidas para la fase líquida muestran un líquido sobrecalentado (estado meta-estable), una de las posibles causas de este comportamiento puede deberse a los errores numéricos inherentes al método de solución.

3.7.3. La suposición de equilibrio en la interfase y los efectos de acoplamiento

Los casos denominados IT (Tabla 3.5) tienen el propósito de evaluar la influencia de las resistividades de la interfase y el acoplamiento entre transferencia de calor y masa en las películas de líquido y vapor sobre los valores de los *fluxes* calculados por el modelo NET. En el caso IT1, se desprecian las resistividades de la interfase, es decir, se supone equilibrio en la interfase. En IT2, el acoplamiento entre calor y masa en el líquido se desprecia asignando un valor de cero al coeficiente de Soret en la fase líquida. En IT3, se desprecia el acoplamiento en la fase vapor dándole un valor de cero al coeficiente Soret en la fase vapor. El caso IT4 tiene el propósito de imitar la teoría clásica de la película (equilibrio en la interfase sin acoplamiento en las películas), para ello se asigna un valor de cero a las resistividades en la interfase y a los coeficientes de Soret en las fases líquido y vapor.

Tabla 3.5: Influencia del acoplamiento sobre la generación de entropía y los *fluxes* predichos de transferencia de masa y calor.

	NET	IT1	IT2	IT3	IT4	Unidades
Fluxes						
J_E	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$
J_W	-0,41	-0,41	-0,41	-0,41	-0,41	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$
J_q^L	-1076	-1077	-1060	-1099	-1085	W m^{-2}
J_q^V	219	222	231	-43	-29	W m^{-2}
A	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	m^2
Espesor de película						
$\delta^V \times 10^5$	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	m
δ^L / δ^V	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	-
dS_{irr}/dt	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	W K^{-1}

En todos los casos IT la variación en los *fluxes* de componente y de calor en la fase líquida son menores al 2% cuando se comparan con el modelo NET. El efecto de acoplamiento más importante está en la fase vapor, casos IT3 e IT4, donde los flujos de calor exhiben un cambio de signo respecto al modelo NET. Los perfiles de composición obtenidos en los modelos IT se superponen al perfil de composición obtenido en el modelo NET (Figura 3.3); mientras que el perfil de temperatura es más sensible al acoplamiento (ver Figura 3.6).

Despreciar el acoplamiento tiene un efecto profundo sobre el entendimiento físico del sistema, principalmente en la predicción de los flujos de calor. De acuerdo con el modelo NET la

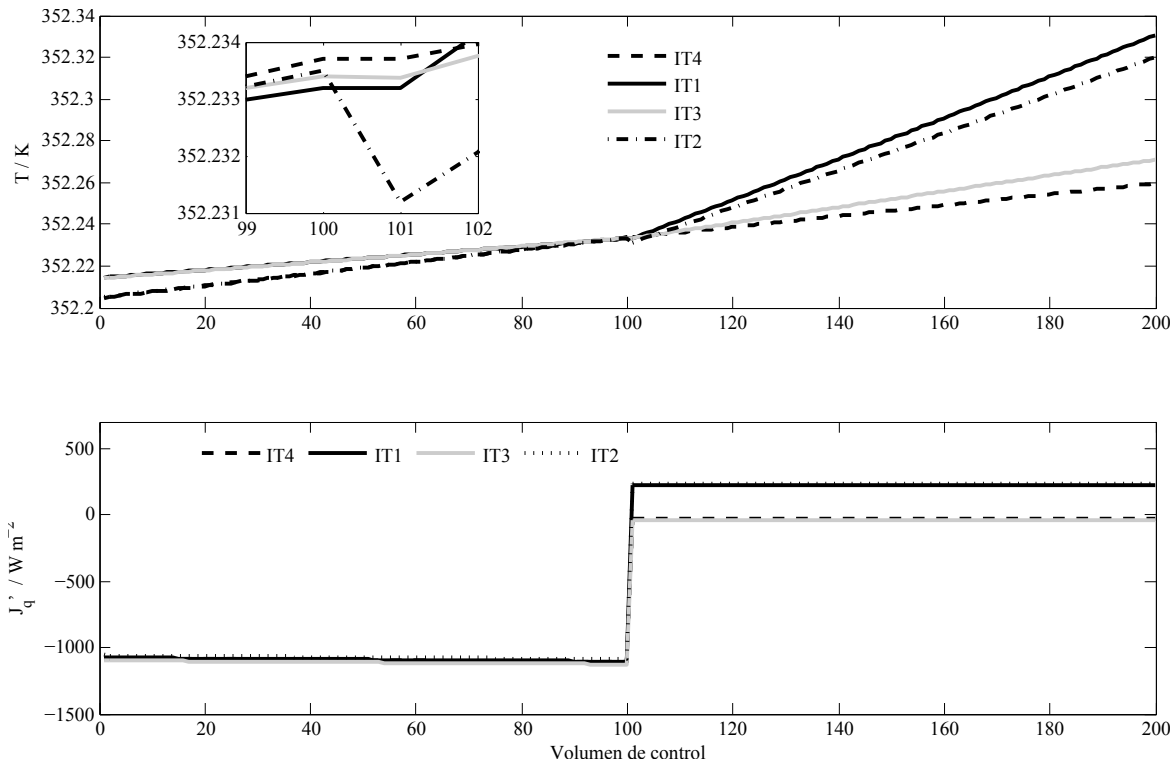


Figura 3.6: Influencia del acoplamiento sobre los *fluxes* de transferencia de calor y el perfil de temperatura.

interfase es una fuente de calor (mediante el uso del calor de condensación), pero los modelos en donde se desprecia el acoplamiento (CC1, CC2, IT3 y IT4) son incapaces de predecir tal comportamiento. En el presente trabajo se observa que el acoplamiento afecta principalmente la fase vapor, Delancey y Chiang [18] mostraron que el acoplamiento en la fase líquida es importante también. Los resultados soportan la idea de que el acoplamiento no debería ser despreciado en procesos de destilación y está de acuerdo con el análisis teórico realizado por Bedeaux y Kjelstrup [7] quienes señalan que las ecuaciones de transporte basadas solamente en las leyes de Fick y Fourier, no son suficientes para describir la transferencia simultánea de calor y masa en sistemas heterogéneos,

Se ha visto que la predicción de la magnitud y dirección de los *fluxes* de calor y masa difieren de forma significativa entre los modelos investigados. Se requiere una buena predicción de los flujo de calor, no solamente debido a su influencia en los flujos de transferencia de masa, sino principalmente porque es necesaria para un buen diseño. Esto es de primordial importancia para columnas diabáticas y columnas con transferencia de calor integrada, y en estudios de optimización de la eficiencia energética de las columnas de destilación [75]. Los resultados de esos estudios dependen de la exactitud con la que se pueda calcular los perfiles de transferencia de calor en la(s) columna(s). Adicionalmente, es de esperar que esto juegue un papel en el modelamiento de sistemas de destilación en donde los efectos térmicos son significativos,

por ejemplo destilación reactiva. En estas columnas, los efectos térmicos pueden modificar los flujos de transferencia de masa en un factor de 30 [24], así que el acoplamiento debe ser tomado en cuenta. Por tanto es ventajoso tener un procedimiento sistemático para derivar las ecuaciones de transporte pertinentes.

3.8. Conclusiones

Se ha estudiado un segmento de una columna de destilación, y a través de la solución de varios modelos de ecuaciones de transporte, se ha demostrado que el acoplamiento entre la transferencia de calor y masa (el efecto Dufour) tiene una marcada influencia en los flujos de transferencia de calor. Estos efectos deberían ser incluidos en los modelos de no equilibrio cuando se requiere una buena precisión en la estimación de los flujos de transferencia de calor.

Capítulo 4

Diseño de columnas de destilación con intercambiadores de calor secuenciales para mínima generación de entropía

Resumen

Se propone una metodología para el diseño y la minimización de la entropía generada en columnas de destilación diabáticas usando intercambiadores de calor secuenciales. El modelo se basa en el método del valor de frontera propuesto por Doherty y colaboradores [21, 91, 47, 56]. El método permite determinar la distribución óptima de la transferencia de calor en columnas de destilación mediante una estrategia multinivel. En el primer nivel de la optimización se resuelve el diseño óptimo de la columna de destilación adiabática, mientras que en el segundo se optimiza la distribución de calor en el equipo. En ambos niveles, el diseño es forzado a cumplir con las restricciones del sistema usando un término de penalización en la función objetivo.

El sistema etanol/agua/etilenglicol se emplea para ilustrar la metodología; los resultados obtenidos muestran que con intercambiadores de calor secuenciales se logra reducir la entropía generada en las columnas, un 14 % (columna de recuperación de solvente) y 16 % (columna extractiva), comparadas con las columnas adiabáticas optimizadas.

4.1. Introducción

Las columnas de destilación tradicionales son adiabáticas, es decir, los intercambiadores de calor se ubican en el extremo superior de la columna (condensador) e inferior (rehervidor). No obstante, se logra un mejor aprovechamiento energético si se permite intercambio de calor en las etapas interiores de la columna (columna diabática), esto contribuye no sólo a la reducción de los costos operacionales, sino también, a disminuir las emisiones de dióxido de carbono asociadas al proceso.

Las columnas diabáticas más eficientes son aquellas en las cuales la transferencia de calor se realiza con pequeñas diferencias de temperatura, una condición que es difícil de alcanzar en una planta de proceso real. Una forma de aprovechar las características de las columnas diabáticas es mediante el uso de intercambiadores de calor secuenciales en las etapas interiores (ver Figura 4.1), en esta configuración el medio de transferencia de calor fluye de una etapa a la siguiente; por tanto, sólo es necesario un fluido para realizar el calentamiento y otro para el enfriamiento. La evidencia experimental [17] muestra que las columnas de destilación con intercambiadores de calor secuenciales (SHE) permiten una mayor eficiencia de segunda ley que las columnas tradicionales (adiabáticas), siempre y cuando se encuentre un perfil de temperatura adecuado entre el fluido de transferencia de calor y la etapa [32].

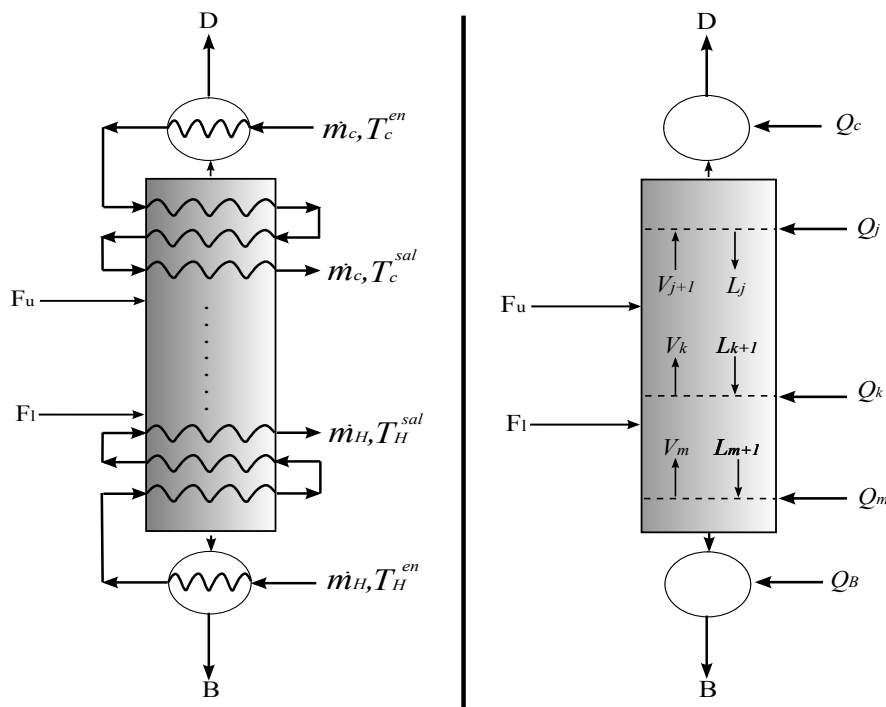


Figura 4.1: Columna con intercambiadores de calor secuenciales. Trayectoria de los fluidos de servicio de transferencia de calor (izquierda). Flujos internos del líquido y el vapor en la columna (derecha).

El diseño óptimo de columnas con intercambiadores de calor secuenciales ha sido tratado principalmente para sistemas binarios, en columnas de destilación con una sola corriente de alimentación [96, 32, 88, 5, 16, 74]. El propósito de este trabajo es proveer una estrategia matemática para el diseño y optimización de columnas de destilación con intercambiadores de calor secuenciales con una y dos corrientes de alimentación en sistemas multicomponente (ternarios). Este método puede ser útil para evaluar, en una fase inicial del diseño, la conveniencia del uso de las columnas con intercambiadores de calor secuenciales.

4.2. Modelo matemático

El modelo matemático se basa en los balances de masa y energía, y el equilibrio líquido-vapor. En el método del valor de frontera, los balances de las etapas pertenecientes a la zona de rectificación se realizan teniendo en cuenta la corriente de destilado, D , mientras que, los balances de las etapas pertenecientes a la zona de despojamiento se llevan a cabo considerando la corriente de fondo de la columna, B . En el caso de columnas con doble alimentación los balances de las etapas entre las dos corrientes de alimento, zona extractiva, pueden realizarse ya sea considerando la corriente destilado o la de fondo de la columna (ver Figura 4.1). Un diseño factible es aquel en el cual las líneas de operación de las diferentes zonas de la columna se intersectan [21] y el balance de energía en cada una de las zonas concuerda con el balance global.

4.2.1. Columna con un alimento

Una columna de destilación con una sola corriente de alimentación puede dividirse en tres secciones o zonas principales, a saber: la etapa de alimentación, la sección de rectificación y la zona de despojamiento. La etapa de alimentación es aquella en donde ingresa la corriente de alimento, la sección de rectificación la conforman las etapas encima de la alimentación, y la zona de despojamiento, las etapas ubicadas debajo de la alimentación.

Zona de Rectificación

Los balances de materia para una columna diabática, en una etapa j , son (Figura 4.1):

$$y_{i,j+1} - \frac{r_j}{1+r_j} x_{i,j} - \frac{z_{i,D}}{1+r_j} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, NC) \quad (4.1)$$

donde $y_{i,j+1}$ es la fracción molar del componente i en la corriente de vapor que ingresa a la etapa, $x_{i,j}$ es la fracción molar de i en la corriente de líquido que abandona la etapa, $z_{i,D}$ es la fracción molar de i en el destilado, NC es el número de componentes de la mezcla multicomponente y r_j es la relación de reflujo molar en la etapa j , definida como la relación entre el líquido que abandona la etapa, L_j , y el flujo de destilado, D .

$$r_j \equiv \frac{L_j}{D} \quad (4.2)$$

La composición del vapor que ingresa a la etapa debe cumplir la restricción implícita generada por la definición de fracción molar,

$$1 - \sum_{i=1}^{NC} y_{i,j+1} = 0 \quad (4.3)$$

El balance de energía para la etapa j en la sección de rectificación se escribe como:

$$\frac{h_{j+1}^V - h_D}{h_D} + r_j \left(\frac{h_{j+1}^V - h_j^L}{h_D} \right) + \frac{\dot{Q}_c}{D h_D} \left(1 + \sum_{l=1}^j q_l \right) = 0 \quad (4.4)$$

donde h^V , h^L , h_D , son las entalpías molares de las corrientes de vapor, líquido y destilado, \dot{Q}_c es la carga de calor en el condensador, q_l es la carga de calor de la etapa l relativa al condensador, definida como la relación entre la carga de calor en la etapa, \dot{Q}_l , y la carga de calor en el condensador,

$$q_l \equiv \frac{\dot{Q}_l}{\dot{Q}_c} \quad (4.5)$$

En el modelo se supone que las corrientes que abandonan la etapa se encuentran en equilibrio termodinámico, por lo que sus composiciones cumplen la relación de equilibrio,

$$y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, NC) \quad (4.6)$$

La razón de equilibrio se calcula usando los coeficientes de fugacidad, $\hat{\phi}$, en la fase vapor y de actividad, γ , en la fase líquida, la presión en la etapa, P_j , y la presión de saturación del componente i a las condiciones de la etapa j , $P_{i,j}^{sat}$.

$$K_{i,j} = \frac{\gamma_{i,j} P_{i,j}^{sat}}{\hat{\phi}_{i,j} P_j} \quad (i = 1, 2, \dots, NC) \quad (4.7)$$

La presión en cada etapa puede calcularse a partir de una ecuación hidráulica [58], no obstante, en este trabajo se supone una caída de presión despreciable a través de la columna.

La carga de calor en el condensador por mol de destilado, \dot{Q}_c/D , se obtiene a partir del balance de energía en el condensador; para el caso de un condensador total se tiene:

$$\frac{\dot{Q}_c}{D} = (1 + r_0)(h_D - h_1^V) \quad (4.8)$$

donde h_1^V es la entalpía del vapor que ingresa al condensador y r_0 es la relación de reflujo en el condensador, definida en la Ecuación (4.2).

La transferencia de calor en una etapa interna de la columna de destilación, \dot{Q}_j , se calcula a partir del balance de energía para el fluido de enfriamiento, cu ,

$$\dot{Q}_j = \dot{m}_{cu} C_{p_{cu,j}} (T_{cu}^{sal} - T_{cu,j}^{en}) \quad (4.9)$$

donde \dot{m}_{cu} , $C_{p_{cu}}$ son el flujo molar y la capacidad calorífica molar del fluido de enfriamiento, $T_{cu,j}^{en}$ y $T_{cu,j}^{sal}$ son la temperatura de entrada y de salida del fluido de enfriamiento en la etapa. T_{cu}^{sal} se calcula usando el coeficiente global de transferencia de calor (U_j), el área de transferencia de calor en la etapa (A_j), y la temperatura de la etapa (T_j),

$$T_{cu,j}^{sal} = T_j + (T_{cu,j}^{en} - T_j) \exp\left(\frac{-U_j A_j}{\dot{m}_{cu} C_{p_{cu}}}\right) \quad (4.10)$$

La temperatura de entrada del fluido de transferencia de calor que ingresa a la etapa $j + 1$ es la temperatura de salida de la etapa anterior, j ; es decir, $T_{cu,j+1}^{en} = T_{cu,j}^{sal}$.

Zona de despojamiento

El balance por componente en la etapa m de la zona de despojamiento es (Figura 4.1):

$$x_{i,m+1} - \frac{S_m}{1 + S_m} y_{i,m} - \frac{x_{i,B}}{1 + S_m} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, NC) \quad (4.11)$$

donde $x_{i,m+1}$, $y_{i,m}$ son las fracciones molares de i en el líquido que ingresa y el vapor que sale de la etapa m , respectivamente; $x_{i,B}$ es la fracción molar de i en la corriente de fondo y S_m es la razón de vaporización en la etapa, definida como la relación entre el flujo de vapor generado, V_m , y la corriente de fondo, B ,

$$S_m \equiv \frac{V_m}{B} \quad (4.12)$$

La composición del líquido que ingresa a la etapa m , debe cumplir la restricción de la suma de fracciones,

$$1 - \sum_{i=1}^{NC} x_{i,m+1} = 0 \quad (4.13)$$

Las composiciones de las corrientes que abandonan la etapa se calculan usando la restricción de equilibrio de fases, Ecuación (4.6). El balance de energía en la etapa m es:

$$\frac{h_{m+1}^L - h_B}{h_B} + S_m \frac{h_{m+1}^L - h_m^V}{h_B} + \frac{\dot{Q}_B}{B h_B} \left(1 + \sum_{b=1}^m q_b \right) = 0 \quad (4.14)$$

donde h_B , B son la entalpía molar y el flujo de la corriente de fondo, \dot{Q}_B es la carga de calor en el rehervidor y q_b es la carga de calor relativa a la carga de calor en el rehervidor, definida como la relación entre la carga de calor en la etapa y la carga de calor en el rehervidor,

$$q_b \equiv \frac{\dot{Q}_b}{\dot{Q}_B} \quad (4.15)$$

La carga de calor en el rehervidor por mol de producto de fondo, \dot{Q}_B/B , se calcula mediante un balance de energía en el rehervidor,

$$\frac{\dot{Q}_B}{B} = S_0(h_0^V - h_1^L) + (h_B - h_1^L) \quad (4.16)$$

donde h_1^L , h_0^V son las entalpías molares del líquido que ingresa y del vapor que se genera en el rehervidor; S_0 es la razón de vaporización en el rehervidor, Ecuación (4.12). En el modelo se considera que el vapor generado en el rehervidor está en equilibrio con el líquido de fondo, Ecuación (4.6).

La carga de calor en las etapas pertenecientes a la zona de despojamiento, \dot{Q}_m , se calcula mediante el balance de energía del medio de calentamiento, HU ,

$$\dot{Q}_m = -\dot{m}_{HU} C_{p_{HU,m}} (T_{HU,m}^{sal} - T_{HU,m}^{en}) \quad (4.17)$$

Cada uno de los términos de la Ecuación (4.17) tiene el mismo significado que los de la Ecuación (4.9). La temperatura de salida del medio de calentamiento en la etapa se calcula de forma análoga a la Ecuación (4.10).

Las zonas de rectificación y despojamiento están vinculadas mediante los balances por componente y de energía. Los balances globales en una columna con J etapas de rectificación y M etapas de despojamiento son:

$$\frac{D}{B} - \frac{x_{i,B} - z_{i,F}}{z_{i,F} - z_{i,D}} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, NC) \quad (4.18)$$

$$F - D - B = 0 \quad (4.19)$$

$$1 - \sum_{i=1}^{NC} z_{i,D} = 0 \quad (4.20)$$

$$\frac{Dh_D}{Bh_B} \left[\frac{h_F - h_D}{h_D} + \frac{\dot{Q}_c}{Dh_D} \left(1 + \sum_{l=1}^J q_l \right) \right] + \frac{h_F - h_B}{h_B} + \frac{\dot{Q}_B}{Bh_B} \left(1 + \sum_{b=1}^M q_b \right) = 0 \quad (4.21)$$

4.2.2. Columna con dos alimentos

En una columna con dos alimentos los balances por componente y de energía para las zonas de rectificación y despojamiento son iguales a los de la columna con un solo alimento (sección 4.2.1). Mientras que, los balances por componente y de energía para la etapa k de la zona extractiva son (Figura 4.1):

$$x_{i,k+1} - \frac{S_k}{1 + S_k - F_L/B} y_{i,k} - \frac{x_{i,B} - z_{i,FL} F_L/B}{1 + S_k - F_L/B} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, NC) \quad (4.22)$$

$$\frac{F_L}{B} \left(\frac{h_{FL} - h_{k+1}^L}{h_B} \right) + \frac{h_{k+1}^L - h_B}{h_B} + S_k \left(\frac{h_{k+1}^L - h_k^V}{h_B} \right) + \frac{\dot{Q}_B}{Bh_B} \left(1 + \sum_{r=1}^k q_r \right) = 0 \quad (4.23)$$

Las Ecuaciones (4.22) y (4.23) son similares a las Ecuaciones (4.11) y (4.14), las diferencias consisten en la adición del flujo, F_L , la composición, $z_{i,FL}$, y la entalpía, h_{FL} , de la corriente de alimento inferior. El último término en la Ecuación (4.23) es la transferencia de calor acumulada en las zonas de despojamiento y extractiva de la columna hasta la etapa k .

Los balances globales de materia y energía en una columna con dos corrientes de alimentación son similares a los de la columna con un solo alimento, Ecuaciones (4.18) hasta (4.21), cuando $z_{i,F}$, F y h_F se reemplazan por:

$$z_{i,F} = \frac{F_r z_{i,FU} + z_{i,FL}}{1 + F_r} \quad (4.24)$$

$$F = F_L(1 + F_r) \quad (4.25)$$

$$h_F = \frac{F_r h_{FU} + h_{FL}}{1 + F_r} \quad (4.26)$$

donde F_r es la relación entre los flujos de las corrientes de alimento superior e inferior, $F_r = F_U/F_L$. En una columna con dos alimentos el último término de la Ecuación (4.21) es la carga de calor acumulada en las zonas extractiva y de despojamiento.

4.2.3. Entropía generada en las columnas

La entropía generada en las columnas de destilación, ds_{irr}/dt , se calcula a partir del balance de entropía alrededor de la columna.

$$\begin{aligned} \frac{ds_{irr}}{dt} = & D \left[s_D - s_F - \frac{\dot{Q}_c}{DT_c} \left(1 + \sum_{l=1}^J \frac{q_l}{\tau_l} \right) \right] + \\ & B \left[s_B - s_F - \frac{\dot{Q}_B}{BT_B} \left(1 + \sum_{b=1}^M \frac{q_b}{\tau_b} \right) \right] + \left(\frac{ds_{irr}}{dt} \right)_{HX} \end{aligned} \quad (4.27)$$

donde s_D , s_B son las entropías molares de las corrientes de destilado y fondo, τ_l y τ_b son temperaturas adimensionales, $\tau_l = T_l/T_c$ y $\tau_b = T_b/T_B$; s_F es la entropía de las corrientes de alimento,

$$s_F = \frac{F_r s_{FU} + s_{FL}}{1 + F_r} \quad (4.28)$$

El último término del lado derecho de la Ecuación (4.27) es la entropía generada debido a la transferencia de calor entre los intercambiadores de calor y las etapas,

$$\left(\frac{ds_{irr}}{dt} \right)_{HX} = \sum_{j=1}^J \left(\frac{ds_{irr}}{dt} \right)_{HX,j} + \sum_{b=1}^M \left(\frac{ds_{irr}}{dt} \right)_{HX,b} \quad (4.29)$$

De acuerdo a la termodinámica irreversible, la producción de entropía por la transferencia de calor es el producto del flujo de calor en la etapa, \dot{Q}_m , y la fuerza impulsora de transferencia de calor en la etapa, $X_{q,m}$,

$$\left(\frac{ds_{irr}}{dt} \right)_{HX,m} = \dot{Q}_m X_{q,m} \quad (4.30)$$

La fuerza impulsora se calcula como:

$$X_{q,m} = \frac{1}{T_m} - \frac{1}{\bar{T}_{f,m}} \quad (4.31)$$

donde T_m es la temperatura de la etapa y $\bar{T}_{f,m}$ es la temperatura promedio del fluido de transferencia de calor en la etapa. De acuerdo con la segunda ley, la entropía generada debe ser positiva en un proceso, lo que permite plantear una restricción con el fin de asegurar la consistencia termodinámica del diseño.

Mínima producción de entropía y eficiencia termodinámica de la separación

La mínima generación de entropía, dadas las condiciones de las corrientes de alimento, la presión de la columna y la tarea de separación, corresponde a una columna con un número infinito de etapas con transferencia de calor reversible en cada una de ellas [56],

$$\left(\frac{ds_{irr}}{dt}\right)_{min} = D \left[s_D - s_F - \frac{\dot{Q}_c}{DT_c} \left(1 + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{q_l}{T_l} \right) \right] + B \left[s_B - s_F - \frac{\dot{Q}_B}{BT_B} \left(1 + \sum_{b=1}^{\infty} \frac{q_b}{T_b} \right) \right] \quad (4.32)$$

La transferencia de calor reversible requiere una diferencia infinitesimal entre las temperaturas de la etapa y del fluido de servicio, por lo que el área de transferencia de calor es infinita.

La determinación de la trayectoria de operación con mínima producción de entropía implica encontrar la distribución de la carga de calor que minimice la entropía producida en el equipo. Se sabe que una sección requiere un número infinito de etapas cuando la línea de operación de la columna de destilación toca la de equilibrio, este punto se conoce como el *pinch* de transferencia de masa. En el punto de *pinch* se cumple que no hay cambio de composición con el incremento en el número de etapas [56]. La composición de *pinch* en cada una de las secciones se calcula usando los balances por componente, el balance de energía, el equilibrio de fases y la suma de composiciones [49].

Las ecuaciones para calcular la composición de *pinch* en la zona de rectificación son:

$$y_{i,p} - \frac{r_p}{1+r_p} x_{i,p} - \frac{z_{i,D}}{1+r_p} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, NC) \quad (4.33)$$

$$\frac{h_p^V - h_D}{h_D} + r_p \left(\frac{h_p^V - h_p^L}{h_D} \right) + \frac{\dot{Q}_c}{Dh_D} \left(1 + \sum_{l=1}^p q_l \right) = 0 \quad (4.34)$$

La composición de *pinch* en la zona de despojamiento viene dada por:

$$x_{i,p} - \frac{\mathcal{S}_p}{1+\mathcal{S}_p} y_{i,p} - \frac{x_{i,B}}{1+\mathcal{S}_p} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, NC) \quad (4.35)$$

$$\frac{h_p^L - h_B}{h_B} + \mathcal{S}_p \left(\frac{h_p^L - h_p^V}{h_B} \right) + \frac{\dot{Q}_B}{Bh_B} \left(1 + \sum_{l=1}^p q_l \right) = 0 \quad (4.36)$$

en la zona extractiva de la columna es:

$$x_{i,p} - \frac{\mathcal{S}_p}{1+\mathcal{S}_p - F_L/B} y_{i,p} - \frac{x_{i,B} - z_{i,FL}}{1+\mathcal{S}_p - F_L/B} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, NC) \quad (4.37)$$

$$\frac{F_L}{B} \left(\frac{h_{FL} - h_p^L}{h_B} \right) + \frac{h_p^L - h_B}{h_B} + \mathcal{S}_p \left(\frac{h_p^L - h_p^V}{h_B} \right) + \frac{\dot{Q}_B}{Bh_B} \left(1 + \sum_{r=1}^p q_r \right) = 0 \quad (4.38)$$

El equilibrio líquido-vapor en el *pinch* es:

$$y_{i,p} - K_{i,p}x_{i,p} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, NC) \quad (4.39)$$

La trayectoria de destilación reversible se obtiene cuando se calculan los puntos *pinch* de transferencia de masa (Ecuaciones 4.33 a 4.39) a varias relaciones de reflujo o de evaporación, según corresponda [4].

4.2.4. Eficiencia termodinámica de la separación

La eficiencia dada por la segunda ley de la termodinámica, η^{II} , relaciona el trabajo mínimo para la separación, W_{min}^{sep} , con el trabajo real requerido, W_{real}^{sep} [42],

$$\eta^{II} = \frac{W_{min}^{sep}}{W_{real}^{sep}} \quad (4.40)$$

donde el trabajo de separación mínimo se calcula como la diferencia de la disponibilidad energética de las corrientes materiales que ingresan y salen del sistema [79], que en el caso de una columna con dos alimentos es,

$$W_{min}^{sep} = F_U b_{FU} + F_L b_{FL} - B b_B - D b_D \quad (4.41)$$

La función de disponibilidad de una corriente c , b_c , se calcula como:

$$b_c = h_c - T_0 s_c \quad (4.42)$$

en donde h_c , s_c son la entalpía y la entropía de la corriente respectivamente, y T_0 es la temperatura del ambiente ($T_0 = 298, 15$ K).

El trabajo de separación real tiene en cuenta el trabajo de separación ideal, W_{min}^{sep} , y el trabajo perdido debido a las irreversibilidades inherentes al proceso W^{loss} ,

$$W_{real}^{sep} = W_{min}^{sep} + W^{loss} \quad (4.43)$$

El teorema de Gouy-Stodola [42] permite calcular el trabajo perdido como el producto de la temperatura ambiente y la entropía generada en el proceso,

$$W^{loss} = T_0 \left(\frac{ds_{irr}}{dt} \right) \quad (4.44)$$

La eficiencia termodinámica de una columna de destilación reversible es uno, mientras que para cualquier columna adiabática a reflujo mínimo será menor a uno, ya que la trayectoria seguida por esta última difiere de la trayectoria de una columna reversible.

4.3. Solución y optimización del modelo

Especificación de variables

El análisis de grados de libertad presentado en la Tabla 4.1 muestra las variables que pueden calcularse por las ecuaciones del modelo, las demás deben ser especificadas con base en las condiciones deseadas en el diseño y las restricciones impuestas por los equipos de los cuales proceden las corrientes de alimentación. Las variables que deben especificarse en la columna de destilación con dos alimentos son:

1. La corriente de alimentación inferior: $F_L, T_{FL}, P_{FL}, \mathbf{z}_{FL}$.
2. La corriente de alimentación superior: $F_r, T_{FU}, P_{FU}, \mathbf{z}_{FU}$.
3. La corriente de destilado: D, T_D, \mathbf{z}_D .
4. La corriente de fondo: B, T_B, x_B .
5. Los fluidos de servicio de transferencia de calor que ingresan a la columna: $T_{HU,0}^{en}, \dot{m}_{HU}, T_{CU,0}^{en}, \dot{m}_{CU}$.
6. Las características de transferencia de calor: r_0, S_0, U_n, A_n .
7. La presión de la columna: P .
8. La etapa de entrada de la corriente de alimentación inferior, n_{FL} .
9. El número máximo de etapas de rectificación, n_R^{max} .
10. El número máximo de etapas en la zona extractiva, n_E^{max} .

Para la columna de destilación con una sola corriente de alimentación se omiten las especificaciones concernientes a la corriente de alimentación superior, a la etapa de alimentación de la corriente inferior y el número máximo de etapas en la zona extractiva.

Las corrientes de destilado y de fondo, así como las especificaciones de transferencia de calor no son completamente independientes ya que están relacionadas por los balances globales de masa y energía, Ecuaciones (4.18) a (4.21), proveyendo $NC + 2$ relaciones adicionales lo que implica que solamente es necesario especificar $NC + 1$ entre B, D, \mathbf{z}_D, x_B , y el balance de energía global permite calcular 1 variable, ya sea r_0 o S_0 .

4.3.1. Solución del modelo

El orden de cálculo que se presenta a continuación permite resolver una columna con doble alimentación, pero también es válido para una columna con un solo alimento, omitiendo los pasos correspondientes a la sección extractiva.

Tabla 4.1: Grados de libertad en las columnas de destilación.

Zona	Ecuaciones	Variables desconocidas	Variables conocidas
Condensador	4.1, 4.3, 4.6, 4.8, 4.9, 4.10	$Q_c, y_1, T_1, x_0, T_{cu,0}^{sal}, A_c$	$r_0, D, T_D, z_D, P_D, \dot{m}_c, T_c$
Rectificación	4.1, 4.3, 4.4, 4.6, 4.9, 4.10	$T_{j+1}, y_{j+1}, x_j, r_j, T_{cu,j}^{sal}, \dot{Q}_j$	$T_j, y_j, A_j, U_j, T_{cu,j}^{en}, \dot{m}_{cu}, P_j$
Rehervidor	4.6, 4.10, 4.11, 4.13, 4.16, 4.17	$\dot{Q}_B, x_1, T_1, y_0, T_{HU,0}^{sal}, A_B$	S_0, B, T_B, x_B, P_B
Despojamiento	4.6, 4.10, 4.11, 4.13, 4.14, 4.17	$T_{m+1}, x_{m+1}, y_m, S_m, T_{HU,m}^{sal}, \dot{Q}_m$	$T_m, x_m, A_m, U_m, T_{HU,m}^{en}, \dot{m}_{HU,m}, P_m$
Extractiva	4.6, 4.10, 4.13, 4.17, 4.22, 4.23	$T_{k+1}, x_{k+1}, y_k, S_k, T_{HU,k}^{sal}, \dot{Q}_k$	$T_k, y_k, A_k, U_k, T_{HU,k}^{en}, \dot{m}_{HU,k}, F_L, T_{FL}, P_{FL}, z_{FL}, F_r, T_{FU}, P_{FU}, z_{FU}, n_{FL}, P_k, B$

1. Definir las especificaciones de diseño, ver Sección 4.3.
2. Usar los balances de materia globales para calcular los flujos y composiciones de los productos, Ecuaciones (4.18) a (4.20).
3. Si r_0 es una especificación de diseño siga los pasos 4 al 8, sino, los pasos 9 a 14.
4. Resolver las ecuaciones correspondientes al condensador (Tabla 4.1).
5. Resolver las etapas correspondientes a la zona de rectificación, etapas $j = 1$ hasta n_R^{max} , ver Tabla 4.1.
6. Calcular la cantidad de energía disponible para las zonas de despojamiento y extractiva usando el balance de energía global, Ecuación (4.21), esta cantidad es el término $\dot{Q}_B \left(1 + \sum_{b=1}^M q_b\right)$.
7. Dado S_0 , resolver las ecuaciones pertenecientes al rehervidor (ver Tabla 4.1). El valor de S_0 debe ser tal que el \dot{Q}_B calculado sea menor o igual a la cantidad de calor disponible para las zonas de despojamiento y extractiva calculada en el paso 6.
8. Solucionar las etapas de la zona de despojamiento, etapas $m = 1$ hasta n_{FL-1} , verificando que la carga de calor acumulada no sea mayor que la calculada en el paso 6.
9. Dado S_0 , solucionar las ecuaciones pertenecientes al rehervidor (Tabla 4.1).
10. Solucionar la zona de despojamiento, etapas $m = 1$ hasta n_{FL-1} .
11. Solucionar la zona extractiva, etapas $m = 1$ hasta n_E^{max} .
12. Usar el balance de energía global, Ecuación (4.21), para calcular la carga de calor en la zona de rectificación, este es el término $\dot{Q}_C \left(1 + \sum_{l=1}^J q_l\right)$ en la Ecuación (4.4).

13. Dado r_0 calcular el rehervidor. El valor de r_0 debe ser tal que \dot{Q}_C sea menor o igual a la carga de calor disponible calculada por la Ecuación (4.4).
14. Solucionar las etapas de la zona de rectificación, etapas $j = 1$ hasta n_R^{max} , verificando que la carga de calor no sea mayor que la carga de calor calculada con la Ecuación (4.4).

Un diseño factible se logra cuando las líneas de operación se intersectan y cuando se cumple el balance de energía global.

4.3.2. Optimización

Función objetivo

La función objetivo, OF , consiste de dos términos (Ecuación (4.45)). El primero es la entropía generada en la columna (Ecuación 4.27) y el segundo es un factor de penalización que tiene en cuenta el cumplimiento de las restricciones impuestas sobre el diseño de la columna de destilación.

$$OF = \left(\frac{ds_{irr}}{dt} \right) + \alpha \sum_{r=1}^4 \beta_r \quad (4.45)$$

donde α es un factor de ponderación ($\alpha = 100$)¹, y β_r son variables binarias que toman un valor de cero cuando se cumple la restricción y uno cuando no se cumple. La variable β_1 considera la intersección de las líneas de operación, β_2 el cumplimiento del balance de energía, β_3 y β_4 se asocian al cumplimiento de la mínima diferencia de temperatura en el condensador y en el rehervidor, respectivamente.

Estrategia

La estrategia usada en la optimización se desarrolla en dos niveles: en el primer nivel se resuelve el diseño óptimo de la columna de destilación adiabática, mientras que en el segundo nivel se optimiza la distribución de transferencia de calor, esto con el fin diseñar y comparar columnas con el mismo número de etapas ideales; además, el diámetro de la columna adiabática permite tener un estimativo inicial del área máxima de transferencia de calor en la columna con intercambiadores de calor secuenciales.

4.4. Estudios de caso

Se comparan las columnas optimizadas con alimentación doble y sencilla, con intercambiadores de calor secuenciales y adiabáticas. En la columna extractiva (doble alimentación) $0,278 \text{ mol s}^{-1}$ de una mezcla etanol/agua (E/W), con composición molar 85 % (E) 15 % (W), se deshidrata hasta obtener una fracción molar de 99,8 % (E) en el destilado. La corriente de alimento

¹El valor del factor de ponderación se eligió de tal forma que fuera un orden de magnitud mayor al valor de la entropía generada en las columna extractiva.

superior consiste de una mezcla agua/etilenglicol (W/EG), 99,9 % (EG); en el destilado se recupera el 99,99 % del etanol alimentado. La corriente de alimento inferior ingresa a la columna de destilación a la temperatura de burbuja, mientras que la temperatura de la corriente de alimentación superior es 351 K.

En la columna de recuperación (alimentación sencilla) una corriente con la composición del fondo de la columna extractiva se deshidrata hasta obtener una fracción molar de 99,90 % (EG) en el producto de fondo, la recuperación fraccional de EG en esta corriente es el 99,999 %.

Ambas columnas operan isobáricamente a presión de 1 atm; la diferencia mínima de temperatura en el condensador y en el rehervidor es 8 K en todos los casos [19, 23]. La relación de alimentación de la columna extractiva, F_r , se fija en 0,5 debido a que este valor es el óptimo desde el punto de vista económico [48].

4.4.1. Variables de optimización

Las variables de optimización para el diseño de las columnas adiabáticas son los flujos de los fluidos de servicio de transferencia de calor, \dot{m}_{HU} y \dot{m}_{CU} , y las relaciones de reflujo, r_0 .

En el caso de las columnas SHE, se optimizan, además de las variables anteriores, las relaciones de evaporación en el calderín, S_0 , y la conductividad total en las etapas ($0 \leq U_j A_j \leq 250$ W K⁻¹). Los valores máximos de conductividad en la etapa, $U_j A_j$, se estimaron con base en los trabajos reportados en la literatura [32, 38], esto, debido a la falta de información detallada acerca de las características de transferencia de calor y del diseño del plato.

4.4.2. Propiedades termodinámicas y métodos computacionales

Los coeficientes de actividad, así como las entalpías y las entropías en exceso se calcularon usando el modelo NRTL [73], mientras que la fase vapor se consideró como una mezcla gaseosa ideal. Las capacidades caloríficas de los componentes en fase líquida y vapor se tomaron de Poling *et al.* [72]. Como fluido de calentamiento se seleccionó el DowthermTTM, debido al intervalo de temperatura de uso (263,15-588 K), su estabilidad térmica, baja toxicidad y a la disponibilidad de la información [22].

El modelo se programó en MatlabTM, usando las funciones *fsolve* y *patternsearch* para resolver el sistema de ecuaciones y optimizar el modelo. La función *patternsearch* es un método de optimización restringida que no requiere el cálculo de derivadas, lo que facilita la optimización, debido a que el modelo involucra variables enteras.

4.5. Resultados y discusión

A continuación se muestra el efecto que tiene la distribución de transferencia de calor lograda en los dos tipos de columnas estudiados sobre la eficiencia de segunda ley, y sobre las condi-

ciones de operación de las columnas.

4.5.1. Eficiencia termodinámica de las columnas de destilación

La eficiencia termodinámica de segunda ley depende del grado de irreversibilidad del proceso, cuantificado por la entropía generada en el mismo. Las irreversibilidades dependen de las condiciones de operación y del diseño del equipo; es decir, existe una eficiencia máxima alcanzable dependiendo de si la columna es adiabática o diabática, lo que permite realizar una comparación entre la eficiencia obtenida en las columnas respecto a la máxima eficiencia alcanzable.

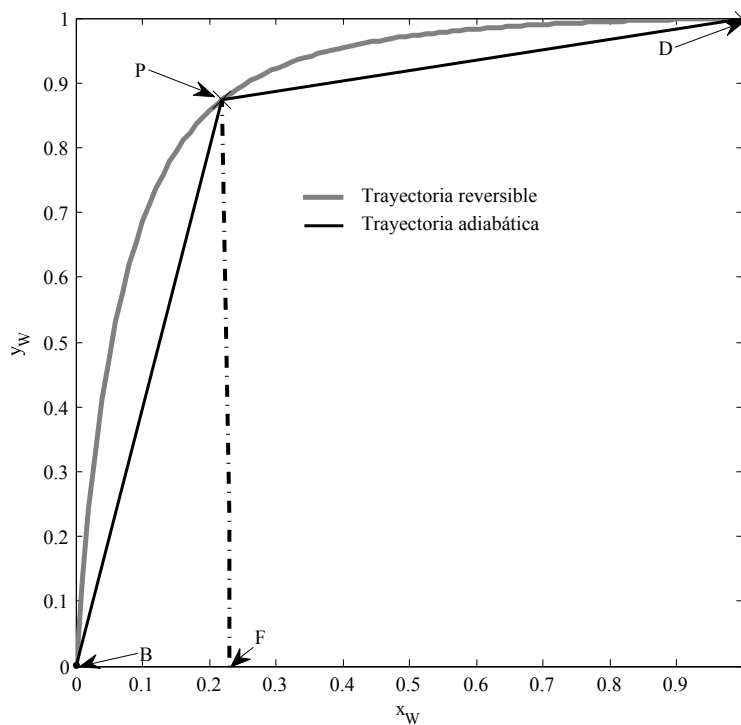


Figura 4.2: Comparación de las trayectorias de composición de la columna con alimentación sencilla, reversible y adiabática a reflujo mínimo.

Máxima eficiencia de las columnas de destilación

La eficiencia máxima de una columna de destilación adiabática se obtiene cuando esta opera a condiciones de reflujo mínimo, con transferencia de calor reversible en el rehervidor y en el condensador.

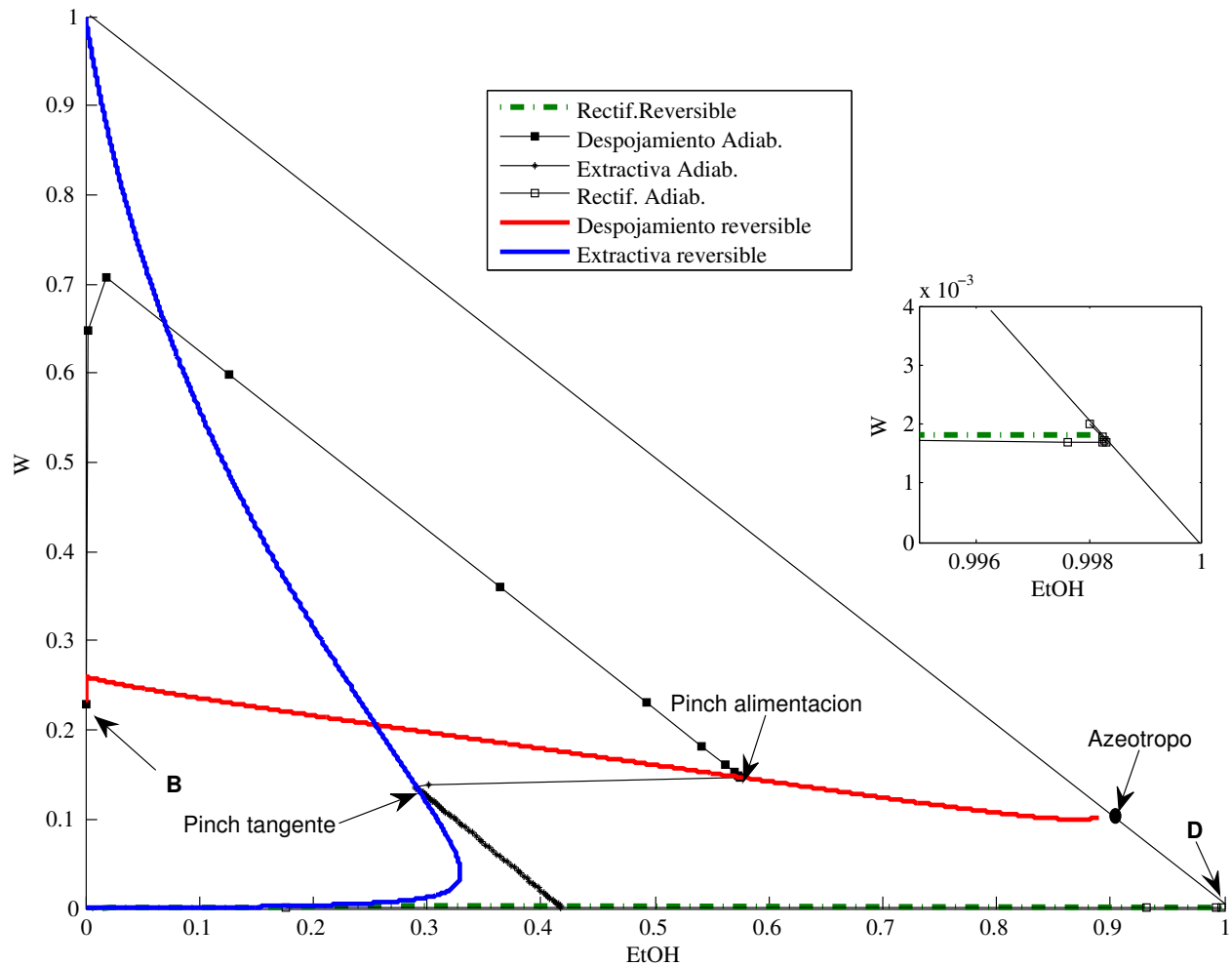


Figura 4.3: Comparación de las trayectorias de composición en las columnas extractivas, reversible y adiabática a reflujo mínimo.

Columnas con un alimento La trayectoria de la columna de destilación adiabática corresponde a las condiciones mostradas en la Tabla 4.2. La máxima eficiencia de la columna es 0,44, lo que significa que cerca del 66% de la energía que ingresa a la columna se degrada debido al hecho de realizar la separación en una columna adiabática.

La trayectoria seguida por la columna SHE corresponde a la columna reversible, i.e., sigue la curva de equilibrio del sistema (ver Figura 4.2), esto permite asegurar que la máxima eficiencia alcanzable por la columna SHE es uno, debido a que, en teoría, la operación puede llevarse a cabo sin degradar la calidad de la energía que ingresa a la columna. Se debe recordar que esta eficiencia no es alcanzable en la práctica, pues requiere de una área de transferencia de calor infinita, debido a que la transferencia de calor se realiza con una diferencia infinitesimal de temperatura.

Columnas con dos alimentos Las trayectorias seguidas por la columna adiabática con doble alimentación a reflujo mínimo (Tabla 4.2) y las trayectorias de destilación reversible se muestran en la Figura 4.3. Se aprecia que la trayectoria seguida por la columna adiabática se intersecta con la trayectoria reversible en dos puntos pertenecientes a las zonas de despojaamiento y de rectificación, estos son los puntos de *pinch* y muestran que la condición de reflujo mínimo de la columna con dos alimentos se ha alcanzado.

La máxima eficiencia alcanzable en la columna adiabática es 0,21 (ver Tabla 4.2), indicando que el 79% de la energía útil que ingresa a la columna se degrada en la operación, esta eficiencia es casi la mitad que en la columna de recuperación (alimentación sencilla) y debe ser el objetivo principal de mejoramiento de la eficiencia energética, no sólo por su baja eficiencia termodinámica, sino también porque el trabajo mínimo de separación de la columna extractiva es, aproximadamente, cuatro veces el de la columna de recuperación, lo que hace que esta columna tenga un uso energético más intensivo.

Las irreversibilidades de las columnas extractivas corresponden principalmente al mezclado en los puntos de alimentación y a la transferencia de calor y masa al interior de la columna. La trayectoria seguida en la sección extractiva de la columna adiabática (Figura 4.3) es la que más se aleja de la trayectoria reversible, lo que permite anticipar que gran parte de la ineficiencia energética se encuentra en esta sección.

Tabla 4.2: Condiciones de mínima generación de entropía en las columnas adiabáticas.

	Un alimento	Dos alimentos	Unidades
RR_{min}	0,294	0,475	–
\dot{Q}_{ent}	3,50	15,30	kW
\dot{Q}_{sal}	–2,18	–13,59	kW
W_{min}^{sep}	0,12	0,52	kW
$(ds/dt)_{min}$	0,54	6,53	W K ^{–1}
η^{II}	0,44	0,21	–

En el caso de la columna extractiva SHE, la trayectoria seguida en cada una de las secciones coincidirá con la seguida por la columna reversible menos en los puntos de alimentación, ya que no existe posibilidad de que las composiciones de las corrientes de alimentación (que son soluciones binarias), coincidan con las de los flujos internos de la columna (sistema ternario), haciendo que las irreversibilidades por el mezclado sean imposibles de eliminar.

A diferencia de la columna de recuperación, la columna de destilación extractiva usa además de calor, un agente de separación másico (EG) por lo que la distribución de la transferencia de calor externa no será suficiente para hacer la destilación completamente reversible; sin embargo, se espera que la distribución de la carga de calor mejore la eficiencia termodinámica. Es importante observar que las eficiencias de las columnas adiabáticas calculadas en este trabajo están dentro de los valores considerados normales [79].

Eficiencias termodinámicas de los diseños óptimos

Las relaciones molares de reflujo usadas en el diseño final para las columnas con uno y dos alimentos fueron respectivamente: 0,301 y 0,607. En el caso de las columnas SHE, cada diseño final tiene el mismo número de etapas de equilibrio que el de la respectiva columna adiabática. Como era esperado, las eficiencias termodinámicas de las columnas SHE fueron, en ambos casos, superiores a las de las columnas adiabáticas². Es así como la eficiencia de la columna de recuperación pasa de 0,21 (adiabática) a 0,23 (SHE) lo que implica que las eficiencias obtenidas en las columnas son el 47% y 52% de la eficiencia máxima alcanzable en la columna adiabática (0,44), o que el diseño con intercambiadores de calor secuenciales está un 5% más cerca de éste valor.

La eficiencia de la columna extractiva adiabática es 0,12, mientras que la eficiencia de la columna SHE es 0,14; es decir, una mejora de la eficiencia del 10% (adiabática 57% y diabática 67%) respecto a la eficiencia máxima alcanzable por la columna adiabática 0,21.

Las eficiencias alcanzadas en los diseños finales son significativamente menores, entre el 50% y 60%, respecto a las reportadas en la Tabla 4.2, ya que como se explica en la Sección 4.5.2, las irreversibilidades asociadas a la transferencia de calor externa, son un factor muy importante de ineficiencia en las columnas.

4.5.2. Análisis de irreversibilidad

Las irreversibilidades de las columnas de destilación se cuantifican usando la entropía generada. El modelo planteado permite clasificar y cuantificar de forma independiente las irreversibilidades en dos grandes categorías, la primera asociada a la transferencia de calor externa, i.e., la entropía generada por la interacción entre los fluidos de servicio de transferencia de calor y el la mezcla líquido-vapor que fluye en la etapa. La segunda categoría agrupa los fenómenos de mezclado y de transferencia de calor y masa en la mezcla líquido-vapor.

Columnas con un alimento

Los perfiles de los flujos, de temperatura, de calor transferido y de generación de entropía en la columna diabática y SHE se muestran en la Figura 4.4. En ambas columnas la mayor generación de entropía se encuentra ubicada en el condensador y en la zona de despojamiento. La distribución de la carga de calor en la columna SHE permitió disminuir la entropía generada tanto en el condensador como en la zona inferior de la columna, comparando con la columna adiabática. No obstante, existen etapas en la zona inferior con mayor generación de entropía

²En la optimización de columnas SHE se usaron diferentes valores iniciales de las variables de optimización, debido a que el método de optimización usado encuentra óptimos locales. La distribución de la carga de calor reportada corresponde al valor mínimo de la función objetivo entre los obtenidos usando diferentes valores iniciales.

en la columna SHE que en la columna adiabática (etapas 12 y 13), esto se debe a que la irreversibilidad asociada a la transferencia de calor externa es el término dominante (ver Figura 4.5), por la diferencia de temperatura a la cual se está realizando la transferencia de calor en las etapas. Por ejemplo, la transferencia de calor en la etapa 12 se lleva a cabo con una diferencia de 15 K, y aunque la diferencia de temperatura en la etapa 13 es solamente de 4 K, la magnitud del flujo de calor (918 W), que es comparable a la del rehedidor (1337 W), es un factor de peso en la generación de entropía en la etapa.

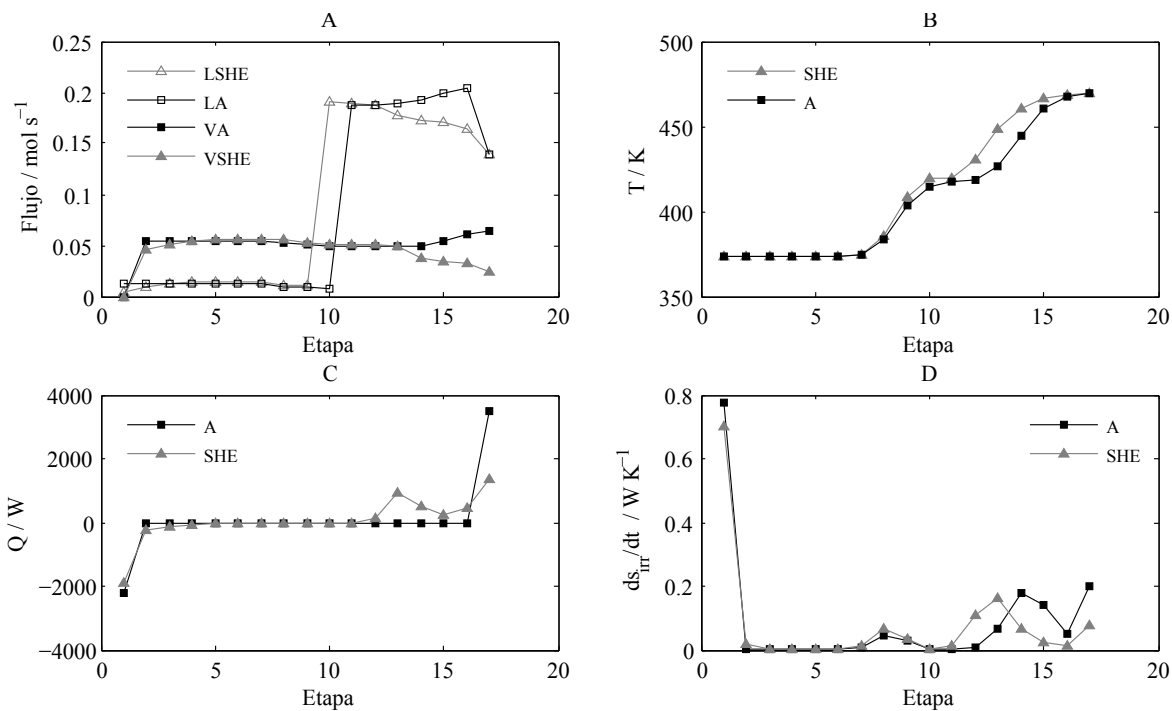


Figura 4.4: Perfiles en las columnas con alimentación sencilla. A. Flujos. B. Temperaturas. C. Perfiles de transferencia de calor. LSHE y VSHE son los flujos de líquido y vapor en las columnas SHE; LA y VA son los flujos de vapor y líquido en las columnas adiabáticas (A). D. Entropía generada.

La discriminación de la entropía generada en la columna SHE (Figura 4.5) muestra que las irreversibilidades debidas a la transferencia de calor externa, y a los fenómenos de mezcla y de transferencia de calor y masa son el 66 % (0,86 W K⁻¹) y 34 % (0,45 W K⁻¹) de la entropía total, respectivamente. En el caso de la columna adiabática se tiene que la irreversibilidad asociada a la transferencia de calor externa es el 65 % (0,97 W K⁻¹), mientras que los fenómenos de mezcla y transferencia de calor y masa son responsables del 35 % (0,53 W K⁻¹) del total generado en la columna. Aunque el porcentaje de distribución de las irreversibilidades tiende a ser similar en ambas columnas, en la columna SHE existe una reducción neta en la transferencia de calor externa y en las irreversibilidades debidas a la mezcla y a la transferencia de calor y masa respecto a la columna adiabática.

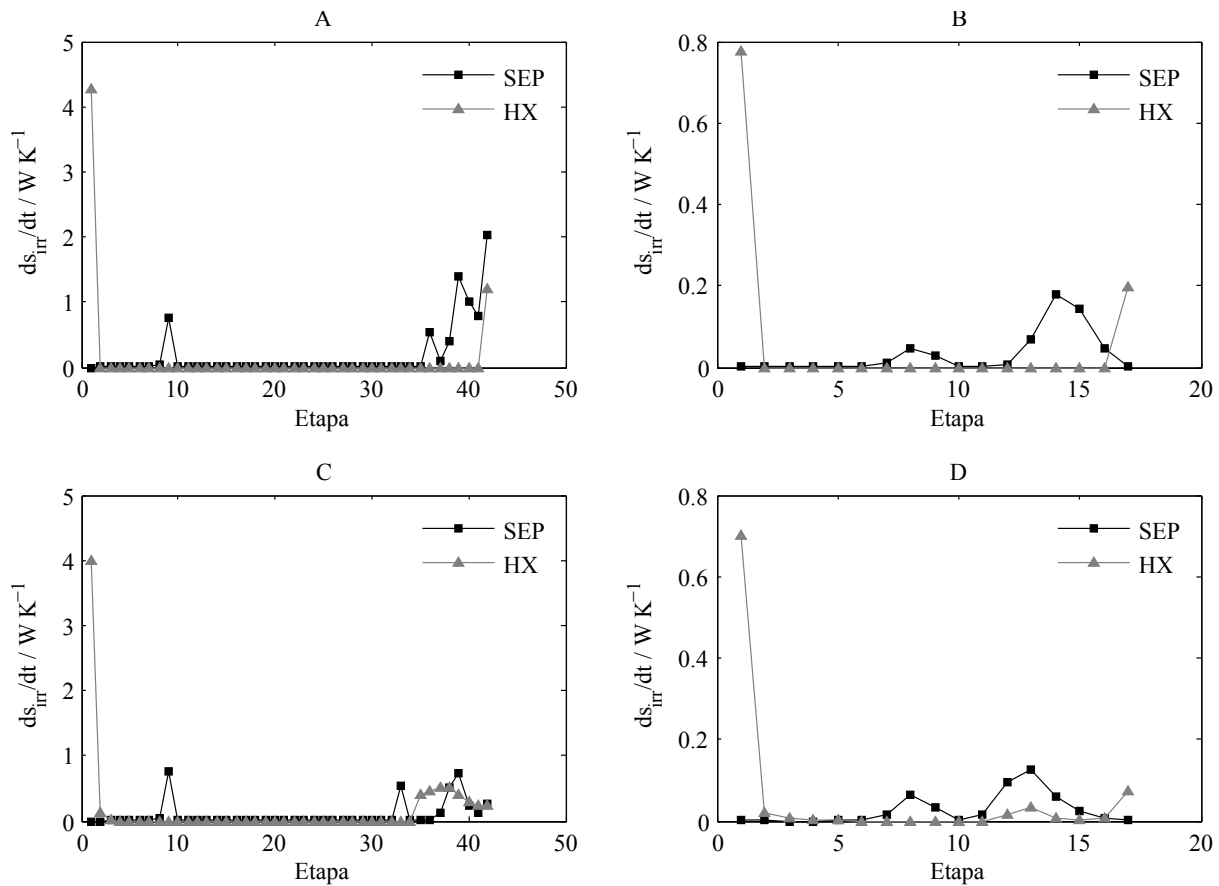


Figura 4.5: Discriminación de la entropía generada. A. Columna extractiva adiabática. B. Columna adiabática con un alimento. C. Columna extractiva diabática. D. Columna diabática con un alimento. SEP entropía producida por la separación. HX entropía generada por la transferencia de calor externa.

Columnas extractivas

Los perfiles de generación de entropía en las columnas con doble alimentación (Figura 4.6) muestran que las irreversibilidades se encuentran ubicadas principalmente en el condensador, en las etapas de alimentación y en la zona inferior de la columna. La principal reducción de las irreversibilidades que se logra en la columna SHE se ubica en el rehervidor, debido a la distribución de la transferencia de calor en la zona de despojamiento.

La irreversibilidad dominante en los condensadores de ambas columnas se debe a la transferencia de calor externa (Figura 4.5) y la magnitud de las irreversibilidades en las etapas de alimentación es similar para ambos tipos de columna, adiabática y SHE. En la zona de despojamiento de la columna adiabática la irreversibilidad asociada a la transferencia de calor y masa entre las fases líquido y vapor es la más importante, mientras que la transferencia de calor externa domina en la zona de despojamiento de la columna SHE.

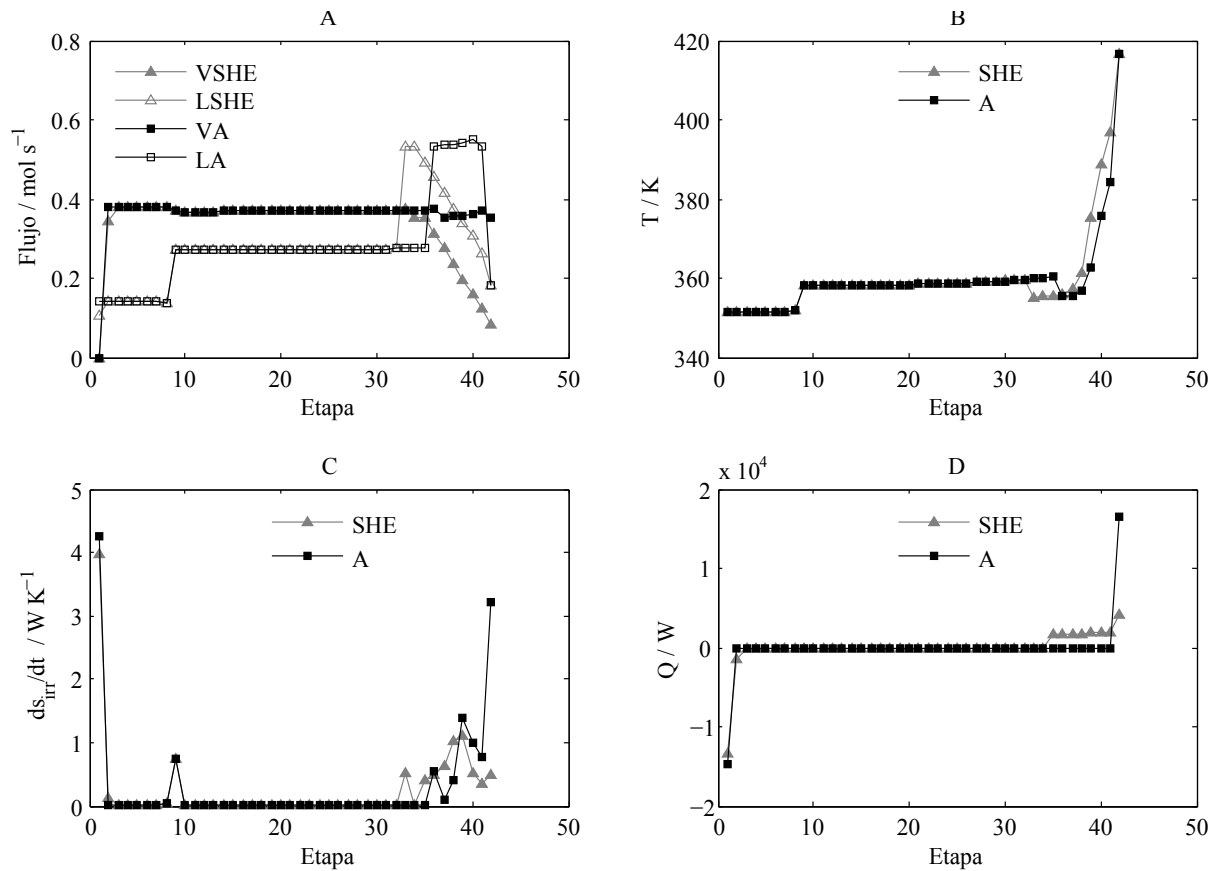


Figura 4.6: Perfiles en las columnas extractivas. A. Flujos. B. Temperaturas. C. Entropía generada. D. Perfiles de transferencia de calor. Donde, LSHE y VSHE son los flujos de líquido y vapor en las columnas diabáticas (SHE); LA y VA son los flujos de vapor y líquido en las columnas adiabáticas (A).

La distribución de la generación de entropía (Figura 4.5) muestra que la irreversibilidad asociada a la transferencia de calor externa es el 43% del total de la entropía generada en la columna adiabática ($12,55 \text{ W K}^{-1}$), mientras que en el caso de la columna SHE la transferencia de calor externa representa el 68% del total de la entropía generada en la columna ($10,51 \text{ W K}^{-1}$). La disminución neta de la irreversibilidad se debe a que las irreversibilidades asociadas al mezclado, y a la transferencia de calor y masa líquido-vapor disminuyeron de $7,15 \text{ W K}^{-1}$ en la columna adiabática a $3,6 \text{ W K}^{-1}$ en la columna SHE, esta reducción se logra a costa de un aumento de menor magnitud de la irreversibilidad debida a la transferencia de calor externa en la columna SHE ($7,15 \text{ W K}^{-1}$) respecto a la columna adiabática ($5,4 \text{ W K}^{-1}$), esta irreversibilidad aumenta debido a que la transferencia de calor en las etapas 35 a 37 se lleva a cabo con una diferencia de temperatura cercana a los 28 K lo que hace que la fuerza termodinámica de transferencia de calor sea relativamente grande. Es importante recordar que estas diferencias de temperatura están condicionadas por el diseño de la columna, que fija el número máximo

de etapas en la zona de despojamiento y el área máxima de transferencia de calor externa en cada etapa.

En el presente trabajo se consiguieron reducciones de la entropía generada del orden del 13 % y 16 % con las columnas SHE con alimentación sencilla y doble, respecto a sus similares adiabáticas. Estas reducciones son menores al 39 % reportado por De Koeijer y Rivero [17] quienes usaron columnas de rectificación adiabática y SHE para separar la mezcla etanol/agua. Las diferencias pueden explicarse por el comportamiento termodinámico del sistema y por las restricciones impuestas en el diseño. De Koeijer y Rivero estudiaron columnas de rectificación adiabática y SHE con el mismo número de etapas pero la tarea de separación fue diferente en las columnas; en el presente trabajo tanto el número de etapas como la tarea de separación fueron las mismas para las columnas adiabáticas y SHE, lo que limita aún más el diseño óptimo (y por consiguiente la disminución en la entropía generada) alcanzado en el trabajo. Cabe notar la importancia que tiene la reducción de la entropía generada en la columna extractiva, ya que ésta consume entre el 50-80 % de la energía requerida en el proceso de producción de etanol por vía fermentativa [68].

Tabla 4.3: Flujos y temperaturas de los fluidos de servicio y cargas de calor en las columnas de destilación.

	Dos alimentos		Un alimento		Unidades
	Adiabática	Diabática	Adiabática	Diabática	
\dot{m}_{cu}	4,59	4,34	0,45	0,41	mol s ⁻¹
T_c^{en}	298,1	298,1	298,1	298,1	K
T_c^{sal}	341,0	343,4	363,0	372,1	K
\dot{m}_{HU}	4,00	0,50	0,29	0,11	mol s ⁻¹
T_H^{en}	432,0	432,0	490,0	490,0	K
T_H^{sal}	426,5	387,0	475,0	448,8	K
\dot{Q}_{ent}	16,56	16,56	3,52	3,61	kW
\dot{Q}_{sal}	-14,80	-14,80	-2,20	-2,29	kW

4.5.3. Condiciones de operación de las columnas

Los perfiles de los flujos de líquido y vapor en las columnas SHE (Figuras 4.4 y 4.6), muestran el efecto de la distribución de la carga de calor sobre los patrones de condensación y evaporación en la columna. En las columnas adiabáticas la transferencia de calor externa se lleva a cabo en el rehervidor y condensador únicamente, mientras que existe alguna libertad en la distribución de la carga de calor en las columnas con intercambiadores secuenciales, lo que permite transferir en cada etapa el calor para condensar o evaporar solamente la cantidad requerida en una zona particular del equipo. Esto genera la ventaja de transferir una parte del calor en la zona de despojamiento a menores temperaturas que la que se requiere en el rehervidor de una columna adiabática; de igual modo, la condensación en columnas SHE se puede llevar a

cabo a temperaturas mayores de las requeridas en las columnas adiabáticas.

Los flujos obtenidos en las columnas con intercambiadores de calor secuenciales se relacionan con menores cambios en la temperatura entre las etapas donde la entropía generada se redujo, principalmente en las zonas de despojamiento, esto implica una capacidad de separación menor en cada etapa, comparada con las de la columna adiabática (i.e., la tarea de separación se reparte de forma más uniforme en la columna SHE que en la adiabática), por lo que se requieren más etapas en la zona de despojamiento de las columnas SHE que en las adiabáticas, no obstante, el número total de etapas de equilibrio en ambos equipos es el mismo, esta condición (número de etapas en la columna), hace necesario una carga de calor levemente mayor en las columnas de destilación SHE, 2 % en la columna de recuperación y menos de 1 % en la columna extractiva (Tabla 4.3) respecto a las columnas adiabáticas; sin embargo, el uso de fuentes de alta calidad (medio de calentamiento, *HU*) disminuye en 87.5 % para la columna SHE con un alimento y en 62.1 % para la columna extractiva SHE respecto a sus similares adiabáticas (ver Tabla 4.3).

Existen efectos de la incorporación de los intercambiadores de calor secuenciales en las columnas que deben ser analizados en el momento del diseño; entre ellos la variación de los flujos internos, el espacio requerido por los intercambiadores y la eficiencia de los platos. Los flujos de líquido y vapor en la zona de despojamiento de las columnas SHE son considerablemente menores en algunas etapas que en las columnas adiabáticas, y presentan variaciones dentro de esta zona, esto implica que el diámetro de la columna en la zona de despojamiento tienda a ser menor en las columnas SHE para evitar problemas hidráulicos que afecten el desempeño de la columna; sin embargo, se debe tener en cuenta que la instalación de los intercambiadores se traduciría en el aumento del diámetro de la columna.

De acuerdo con la información experimental reportada [39] (para un sistema binario), la transferencia de calor externa mejora la eficiencia del plato cuando es calentamiento (zona de despojamiento) y la disminuye cuando es enfriamiento (zona de rectificación), al compararse con la eficiencia de los platos de una columna de destilación adiabática, esto permite anticipar que el número de etapas reales requeridas en las columnas SHE puede ser menor que en la adiabática ya que la mayor parte de la transferencia de calor externa se concentra en las etapas de despojamiento.

Los intercambiadores de calor secuenciales permiten llevar a cabo la remoción de calor (zona de rectificación) a mayores temperaturas, y la adición de calor (zona de despojamiento) a menores temperaturas haciendo que, para los mismos flujos de fluido de servicio, la temperatura de salida del fluido en la torre de enfriamiento pueda ser mayor y que la temperatura de salida del fluido de calentamiento cuando se regenera sea menor que la demandada en el caso de las columnas adiabáticas.

Otro aspecto interesante relacionado con la producción de entropía en las columnas con intercambiadores de calor secuenciales está dado por la temperatura de los fluidos de servicio de transferencia de calor al salir de los intercambiadores en las columnas SHE: La ganancia

en la temperatura del fluido de servicio de enfriamiento (ver Tabla 4.3) es relevante cuando este puede ser usado antes de que regrese a la torre de enfriamiento; a su vez, una menor temperatura de salida del fluido de calentamiento puede ser ventajosa respecto a la columna adiabática, cuando parte de la regeneración del fluido de calentamiento se puede realizar usando una fuente de menor calidad energética (i.e., de menor temperatura) que la requerida en el caso de las columnas adiabáticas. Esta ventaja se hará evidente con los resultados del siguiente capítulo, donde se estudia la integración energética del sistema.

4.5.4. Desempeño de la metodología propuesta

La principal diferencia del modelo matemático planteado respecto a los de trabajos anteriores sobre columnas diabáticas, que se han centrado principalmente en la optimización, es que el presente modelo permite, no sólo optimizar, sino también, diseñar columnas adiabáticas y diabáticas con intercambiadores de calor secuenciales, y puede extenderse fácilmente al diseño de columnas con intercambiadores de calor independientes en cada etapa.

El cálculo numérico de las columnas es rápido (menor a 5 segundos), y para el modelo en cuestión, no presenta los problemas de convergencia asociados a este tipo de cálculo [32] aún trabajando con un sistema ternario no ideal como es E/W/EG y con una columna extractiva (con doble alimentación).

El modelo propuesto ofrece ventajas desde el punto de vista de la optimización, ya que permite considerar como variables de optimización no sólo los flujos y temperaturas de los fluidos de servicio de transferencia de calor [32], sino también la distribución de las áreas de transferencia de calor en las etapas [74], generando información para el análisis de costos de las columnas [48].

El modelo permite aún otras modificaciones para convertirse en un modelo de no equilibrio [1], útil para el diseño de columnas diabáticas, siempre y cuando se cuente con la información detallada acerca de las características de la transferencia de calor y masa, así como del tipo y la hidráulica del plato o empaque usado.

4.6. Conclusiones

La metodología propuesta en este trabajo, para el diseño y optimización de columnas de destilación adiabáticas y diabáticas con intercambiadores de calor secuenciales, es conveniente desde el punto de vista de la velocidad de cálculo y de la flexibilidad que permite la optimización. Los resultados obtenidos muestran que las columnas con intercambiadores de calor secuenciales son una alternativa que merece ser considerada frente a las columnas adiabáticas en cuanto al aprovechamiento energético se refiere, que se traduce en una reducción de los flujos de medio de calentamiento requeridos para la operación de las columnas, 62 % en la columna con alimentación sencilla y 87.5 % en la columna extractiva.

Es importante resaltar que existe la necesidad de información experimental más detallada acerca de la influencia que tiene la transferencia de calor externa sobre la eficiencia de la separación a fin de usar modelos más refinados como los de no equilibrio que permitan un análisis más profundo acerca de la conveniencia de diseñar e implementar columnas diabáticas.

Capítulo 5

Optimización de la integración energética y de la distribución de la transferencia de calor en un sistema de destilación extractiva

Resumen

Después de estudiar el diseño de columnas de destilación diabáticas, con intercambiadores de calor secuenciales, donde se observó que la distribución de la transferencia de calor permite diseñar columnas con mayor eficiencia de segunda ley, se procede a estudiar el uso de la energía en el sistema completo, para lo cual se optimiza la integración energética y la distribución de transferencia de calor en dos sistemas de destilación extractiva para la deshidratación de etanol.

En el primer sistema se emplean columnas de destilación convencionales (adiabáticas), mientras que en el segundo sistema las columnas adiabáticas se reemplazan por columnas con intercambiadores de calor secuenciales (columnas SHE). La distribución óptima de la transferencia de calor se obtiene minimizando la entropía generada (o producida) en cada uno de los sistemas. El problema se aborda como la optimización de las condiciones operacionales en el sistema junto con el diseño preliminar óptimo tanto de los intercambiadores externos, para la integración energética, como de los asociados a las columnas, condensadores, rehervidores e intercambiadores internos, por lo que se debe fijar la composición del alimento, el número de etapas, la recuperación y la pureza del producto de interés en cada una de las columnas. Los resultados obtenidos muestran que la columna extractiva es la unidad más ineficiente del proceso con $\sim 80\%$ del total de la entropía generada, y que el uso de columnas SHE permite disminuir la generación de entropía en un 17% comparado con el proceso que usa columnas convencionales, lo que en términos prácticos implica ahorros importantes en la demanda del fluido de servicio de calentamiento.

5.1. Introducción

El incremento en los costos de la energía ha dado un peso mayor al concepto de la destilación reversible. En una columna de destilación reversible hay cambios diferenciales de composición a través de la columna y transferencia de calor reversible en cada una de las etapas, esta clase de columna no puede construirse en la práctica, pero algunos elementos de la destilación reversible se han aplicado al diseño de columnas diabáticas en las cuales existe transferencia de calor en cada una de las etapas [42, 5, 81]. La columna diabática más eficiente requiere fluidos de transferencia de calor a temperaturas diferentes, que sean lo suficientemente cercanas a la de la etapa. No obstante, esta condición difícilmente se puede alcanzar en una planta de proceso real, una alternativa más realista consiste en usar columnas SHE, en donde los fluidos de transferencia de calor circulan secuencialmente de una etapa a otra (ver Figura 5.1), esta clase de configuración tiene la ventaja de usar sólo un fluido para el calentamiento y uno para el enfriamiento, no obstante, para este tipo de configuración se hace necesario encontrar un perfil de transferencia de calor óptimo, que minimice la producción de entropía debido a la transferencia de calor.

Hasta el momento, la optimización de la transferencia de calor en columnas diabáticas se ha enfocado principalmente al estudio de columnas aisladas y con una sola corriente de alimentación [35, 5, 74, 2, 78], por lo que en el presente trabajo se pretende no sólo optimizar un proceso con dos unidades de destilación conectadas entre sí; sino también, evaluar los posibles beneficios que conlleva el uso de columnas SHE sobre la eficiencia energética del proceso de destilación extractiva para la deshidratación de etanol.

5.2. Las secuencias de destilación extractiva

Se evalúan dos diagramas de flujo, en el primero (FS1) se utilizan columnas convencionales (adiabáticas), mientras que en el segundo (FS2) se emplean columnas SHE en lugar de las adiabáticas.

En la secuencia FS2 (Figura 5.1), una mezcla agua/etanol de composición cercana a la azeotrópica, F_L , y el agente de extracción (etilenglicol de alta pureza), F_U , se alimentan a la columna extractiva, C2, con el fin de obtener etanol (E) deshidratado como destilado, D2, y una mezcla compuesta principalmente por agua (W) y etilenglicol (EG) como corriente de fondo, B2. En la columna C1 (columna de recuperación) se deshidrata la corriente de fondo proveniente de la columna extractiva, B2, obteniéndose agua como destilado y etilenglicol de alta pureza en la corriente de fondo, B1. La corriente B1 se mezcla con la de reposición de solvente, F, en el mezclador MIX2.

La integración energética del proceso involucra los intercambiadores de calor, HX1 y HX2, el condensador de la columna de recuperación y los rehedidores de ambas columnas. Para definir la configuración de los intercambiadores de calor que permite la integración energética del proceso, se debe considerar que, para la presión y composiciones definidas, el fondo de la

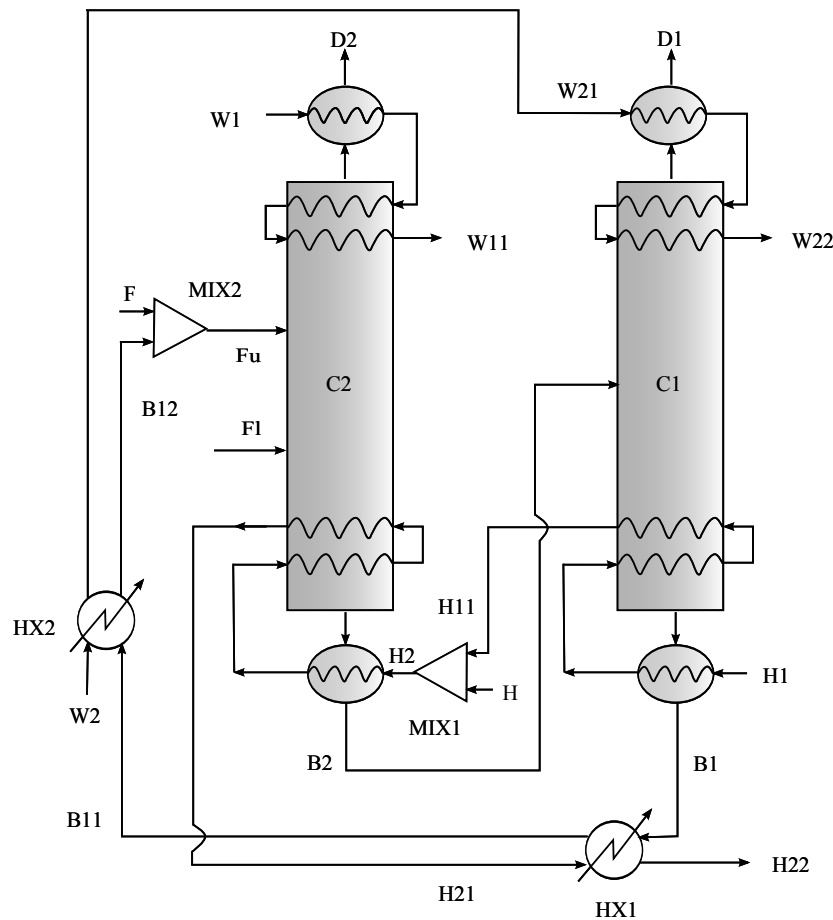


Figura 5.1: Secuencia de destilación extractiva con columnas de destilación SHE.

columna de recuperación tiene mayor temperatura que el de la columna extractiva, pero en la extractiva se debe adicionar mayor cantidad de energía. Por lo anterior, una corriente de fluido de calentamiento H1 ingresa al reboilador de la columna C1, fluye a través del intercambiador interno y abandona la columna a la condición H11, esta corriente se mezcla con otra de fluido de calentamiento fresco, H, formando la corriente H2, la cual fluye a través del reboilador y el intercambiador interno de la columna C2. El fluido de calentamiento que sale de la columna extractiva, H21, se usa para enfriar la corriente de recirculación de solvente B1 hasta la condición B11. La corriente B11 se enfría posteriormente hasta la condición B12 usando un fluido de enfriamiento (agua), W2, proveniente de un sumidero externo (torre de enfriamiento).

El fluido de enfriamiento que sale del intercambiador de calor HX2, W21, fluye hacia el condensador y el intercambiador interno de la zona de rectificación de la columna C1, mientras que un medio de enfriamiento fresco, W1, se usa en el condensador y en el intercambiador de la zona de rectificación de la columna C2.

5.2.1. El modelo matemático

Los diagramas de flujo consideran tres unidades de proceso principales, a saber: columnas de destilación, intercambiadores de calor y mezcladores. El modelo empleado para el cálculo de las columnas de destilación se explica en detalle en el Capítulo 4 de este documento. A continuación se presentan las ecuaciones empleadas para modelar los intercambiadores de calor y los mezcladores.

Intercambiadores de calor

Los intercambiadores de calor, HX1 y HX2, tienen el propósito de enfriar la corriente de ciclo B1, proveniente de la columna de recuperación. La corriente H21 se usa como medio de enfriamiento en el intercambiador HX1, mientras que W2 es el medio de enfriamiento en HX2. La configuración de los flujos en los intercambiadores de calor es contra corriente ya que esta configuración es ventajosa desde el punto de vista de la eficiencia de segunda ley [34].

El balance de energía en el intercambiador de calor HX1 es:

$$B1 (h_{B11} - h_{B1}) + H2 (h_{H22} - h_{H21}) = 0 \quad (5.1)$$

donde B1, H2 son los flujos molares; h_{B1} , h_{H21} , son las entalpías de ingreso y h_{B11} , h_{H22} son las entalpías de salida de las corrientes de reciclo y del medio de enfriamiento, respectivamente.

El balance de energía en el intercambiador HX2 corresponde a,

$$B1 (h_{B12} - h_{B11}) + W2 (h_{W21} - h_{W2}) = 0 \quad (5.2)$$

Aquí, W2 es el flujo del medio de enfriamiento empleado en el intercambiador de calor.

La entropía generada en los intercambiadores de calor, ds_{irr}^{HX1}/dt , y ds_{irr}^{HX2}/dt , es:

$$\frac{ds_{irr}^{HX1}}{dt} = B1 (s_{B11} - s_{B1}) + H2 (s_{H22} - s_{H21}) \quad (5.3)$$

y

$$\frac{ds_{irr}^{HX2}}{dt} = B1 (s_{B11} - s_{B1}) + H2 (s_{H22} - s_{H21}) \quad (5.4)$$

Mezcladores

Se emplean dos mezcladores adiabáticos en el proceso. En MIX1 el medio de calentamiento que proviene de la columna de recuperación, H12, se mezcla con medio de calentamiento fresco, H, para obtener la corriente H2, que sirve como medio de calentamiento en el rehervidor y

en los intercambiadores internos de la columna extractiva. El agente de extracción que ingresa en la columna extractiva, F_U , se forma en el mezclador MIX2 a partir de las corrientes de reciclo B12 y de reposición, F.

Las ecuaciones de balance de materia en los mezcladores son:

$$H2 - H11 - H = 0 \quad (5.5)$$

$$F_u - F - B12 = 0 \quad (5.6)$$

mientras que los balances de energía están dados por,

$$H2h_{H2} - H11h_{H11} - Hh_H = 0 \quad (5.7)$$

$$F_u h_{F_u} - F h_F - B12 h_{B12} = 0 \quad (5.8)$$

La entropía generada por la mezcla adiabática de las corrientes en los mezcladores MIX1 y MIX2 es,

$$\frac{ds_{irr}^{MIX1}}{dt} = H2s_{H2} - H11s_{H11} - Hs_H \quad (5.9)$$

y

$$\frac{ds_{irr}^{MIX2}}{dt} = F_u s_{F_u} - F s_F - B12 s_{B12} \quad (5.10)$$

5.2.2. Estudio de casos

El proceso estudiado tiene el propósito de deshidratar etanol en la columna C2, con una pureza de 99,8 % (molar) en el destilado D2, y de recuperar el etilenglicol en la corriente de fondo de la columna C1 con una composición de EG 99,9 % (molar). La recuperación fraccional de etanol (columna C2) y de etilenglicol (columna C1) es 99,999 % en todos los casos.

El flujo de la corriente de alimento inferior que ingresa a la columna extractiva, F_L , es $0,278 \text{ mol s}^{-1}$ y tiene una composición molar 85 % (E) y 15 % (W) a la temperatura de burbuja y una presión de 1 atm. La corriente de alimento superior, F_U , ingresa a la columna a razón de $0,139 \text{ mol s}^{-1}$ con una composición molar de 99,9 % de etilenglicol y 0,1 % de agua.

Las temperaturas de las corrientes H1 y H2 son 490 y 435 K, respectivamente, mientras que la temperatura de las corrientes F, W1 y W2 es 298,15 K. La aproximación máxima de temperatura en los intercambiadores de calor, los rehervidores y condensadores es 8 K [19, 23]. La presión en las columnas de destilación, en los intercambiadores de calor y en los mezcladores, es 1 atm en todos los casos.

El número de etapas y la tarea de separación en las columnas de destilación son iguales en las dos secuencias.

5.2.3. Solución del modelo

La secuencia de cálculo empleada evita cualquier problema de convergencia debido a la corriente de reciclo. El orden de solución de las ecuaciones del modelo es el siguiente:

1. Los flujos y las composiciones de las corrientes B2 y D1 se calculan de los balances globales de materia en las columnas C2 y C1. Las temperaturas de las corrientes D1, D2, B1 y B2 corresponden al líquido saturado (temperatura de burbuja) a la presión de la columna, por lo que quedan especificadas.
2. Definir la temperatura de la corriente F_U 5 a 10 K por debajo de la temperatura del destilado, esto corresponde a criterios heurísticos propuestos por otros autores [48] y resolver la columna C2.
3. Resolver los balances de materia y de energía en el mezclador MIX2 para calcular el flujo de la corriente de reposición, F, y la temperatura de la corriente B12, con lo que se puede seleccionar la temperatura de la corriente B11, entre la temperatura de las corrientes B1 y B12.
4. Definir la temperatura del fluido de enfriamiento W2 y calcular su flujo usando el balance de materia en el intercambiador de calor.
5. Resolver la columna C1, y calcular el flujo y la temperatura del fluido de calentamiento H, resolviendo los balances de masa y energía en el mezclador MIX1.

5.2.4. Optimización

La función objetivo, OF , involucra dos términos, el primero es la entropía generada en el proceso, que se calcula como la sumatoria de la entropía producida en cada unidad del proceso, Ecuaciones (5.3), (5.9) y (5.10). El segundo término es la penalización que tiene en cuenta el cumplimiento de la factibilidad de las columnas de destilación (β_1) y la aproximación de temperaturas en los intercambiadores de calor, los rehervidores y condensadores (β_2 a β_7). β_r son variables de naturaleza binaria (0 si la restricción se cumple y 1 si no se cumple) y α es un factor de ponderación ($\alpha = 100$).

$$OF = \left(\frac{ds_{irr}}{dt} \right)_{proceso} + \alpha \sum_{r=1}^7 \beta_r \quad (5.11)$$

Las variables de optimización y sus límites se fijaron con base en el análisis del Capítulo 4 y en la optimización económica realizada por Knight y Doherty [48].

Las variables de optimización y sus límites son:

1. La temperatura del agente de extracción ($339 \leq T_{FU} \leq 351,5$ K).
2. El coeficiente de transferencia de calor total de la etapa ($0 \leq UA_{etapa} \leq 0,2$ kW K⁻¹).

3. La relación de reflujo en la columna de recuperación ($0 \leq RR_{C1} \leq 0,3$) y en la columna extractiva ($0 \leq RR_{C2} \leq 0,5$).
4. La temperatura de salida de la corriente de reciclo en el intercambiador de calor HX1 ($395 \leq TB_{11} \leq 410$ K).
5. El flujo del fluido de enfriamiento en la columna extractiva ($4,0 \leq W1 \leq 5,0$ mol s⁻¹) y en la columna de recuperación ($0,5 \leq W2 \leq 1,5$ mol s⁻¹), y el flujo del fluido de calentamiento de la columna extractiva ($0,4 \leq H2 \leq 4,0$ mol s⁻¹).

5.2.5. Propiedades termodinámicas y métodos computacionales

Así como para el diseño óptimo de las columnas, en el Capítulo 4, en la fase líquida los coeficientes de actividad, las entalpías y entropías de mezcla se calculan usando el modelo NRTL [73], mientras que la fase vapor se considera como un gas ideal. Las capacidades caloríficas del líquido y del vapor, y las entalpías de vaporización se tomaron de Poling *et al.* [70], y la capacidad calorífica del fluido de calentamiento, Dowtherm TTM, del sitio *web* de la Dow [22].

El modelo se programó en el lenguaje MatlabTM empleando las funciones *fsolve* para resolver el sistema de ecuaciones y *patternsearch* para la optimización, las cuales, como se observó en capítulo anterior, logran resolver el problema de forma adecuada. El método de optimización seleccionado no requiere el cálculo de derivadas, lo que es conveniente en este caso, ya que la optimización involucra variables enteras.

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Comparación entre las secuencias FS1 y FS2

Distribución de la entropía generada en el proceso

Los resultados de las optimizaciones muestran que el uso de columnas SHE (secuencia FS2) permite una reducción de la entropía generada en el proceso del 17 % respecto a la secuencia que usa las columnas convencionales (secuencia FS1). La entropía total generada en FS1 es 15,85 W K⁻¹, mientras que en FS2 se redujo a 13,22 W K⁻¹.

Las principales fuentes de generación de entropía, en ambas secuencias, son las columnas extractivas (Figura 5.2), responsables del 79,5 % y 81,7 % del total de la entropía generada respectivamente. Las columnas de recuperación (con el 8,9 % FS1, 8,7 % FS2) y el intercambiador de calor HX2 (9,1 % FS1 y 6,4 % FS2) tienen una participación secundaria en la entropía producida en el proceso, mientras que la contribución de los mezcladores y el intercambiador de calor HX2 es de 2,5 % (FS1) y 3,2 % (FS2) del total de la entropía generada, por lo que estos equipos tienen un tercer orden de importancia en lo que respecta a la generación de entropía.

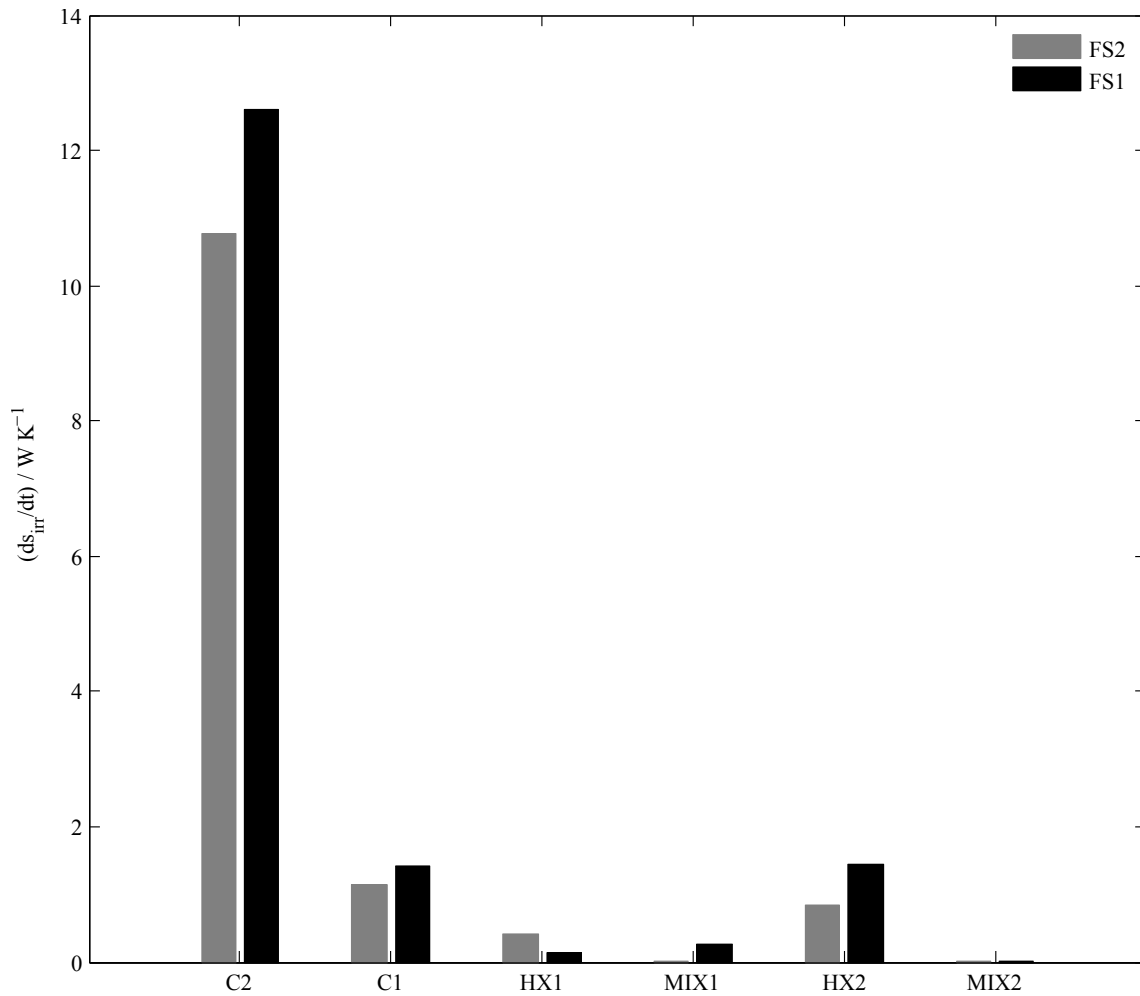


Figura 5.2: Distribución de la generación de entropía en las unidades de proceso. C2 Columna extractiva. C1 Columna de recuperación. HX1 Intercambiador de calor. MIX1 Mezclador. HX2 Intercambiador de calor. MIX2 Mezclador.

La reducción en la generación de entropía lograda en la secuencia FS2 se localiza en ambas columnas de destilación y en el intercambiador de calor HX2 (ver Figura 5.2), a expensas de un leve aumento en el intercambiador HX1.

Entropía generada en los intercambiadores de calor En estos equipos la generación de entropía se debe a la transferencia de calor entre las corrientes con diferencia finita de temperatura. En la Tabla 5.1 se presentan las condiciones de entrada y salida de las corrientes y en la Tabla 5.2 se muestran las características de transferencia de calor de los intercambiadores HX1 y HX2, en las dos secuencias.

La diferencia en la entropía generada en estos equipos puede explicarse por la magnitud de la

Tabla 5.1: Condiciones de las corrientes en los intercambiadores de calor.

Intercambiador	Corriente	FS1			FS2		
		Flujo mol s ⁻¹	T ^{en} K	T ^{sal} K	Flujo mol s ⁻¹	T ^{en} K	T ^{sal} K
HX1	H21	3,967	426,40	426,72	0,479	384,82	390,71
HX1	B1	0,139	469,78	434,40	0,139	469,78	393,23
HX2	W2	1,179	298,15	323,50	0,805	298,15	314,98
HX2	B11	0,139	434,40	342,88	0,139	393,23	350,52

fuerza de transferencia de calor, dada por la diferencia de temperatura entre las corrientes en cada punto del equipo ΔT , por el calor transferido, \dot{Q} , y por la distribución de la transferencia de calor en el equipo, $\Delta T_H/\Delta T_C$, siendo ΔT_H y ΔT_C las diferencias de temperatura en las terminales calientes y frías de los intercambiadores. Con base en estos criterios, los equipos con menor transferencia de calor, con menores diferencias de temperatura y en los que la transferencia de calor se reparte más uniformemente (i.e. $\Delta T_H/\Delta T_C \sim 1$), son los que muestran ventajas desde el punto de vista de la segunda ley (ver Tabla 5.2).

Para el intercambiador de calor HX1, en la secuencia FS1, la generación de entropía es menor que en la secuencia FS2, porque la carga de calor es menor y la distribución de calor es más homogénea en FS1; igualmente, en el intercambiador de calor HX2 la entropía generada es menor en FS2 que en FS1, porque la carga de calor es menor, y la distribución de la tarea de transferencia de calor es más homogénea.

Tabla 5.2: Características de la transferencia de calor en los intercambiadores.

Secuencia	HX1				HX2			
	\dot{Q} kW	ΔT_H K	ΔT_C K	$\Delta T_H/\Delta T_C$ -	\dot{Q} kW	ΔT_H K	ΔT_C K	$\Delta T_H/\Delta T_C$ -
FS1	0,953	43,1	8,00	5,13	2,25	110,90	44,73	2,48
FS2	2,014	79,08	8,43	9,38	1,02	78,62	51,85	1,51

Entropía generada en los mezcladores En el caso de los mezcladores la generación de entropía se debe a la diferencia de temperatura y de flujos entre las corrientes que se mezclan. En mezclador MIX1 la entropía generada se reduce un 95 % en FS2 comparada con la secuencia FS1 debido a la diferencia de temperatura y los flujos de las corrientes que se mezclan en FS2 (Tabla 5.3).

En el caso del mezclador MIX2 la diferencia en la producción de entropía no es significativa ya que el flujo del fluido de reposición, F, es muy pequeño comparado el flujo B₁₂.

Entropía generada en las columnas extractiva y de recuperación El perfil de generación de entropía en las columnas C1 y C2 (Figura 5.1) muestra que, nuevamente, la principal

Tabla 5.3: Flujo y estado de las corrientes que entran y salen de los mezcladores.

Mezclador	Corriente	FS1		FS2	
		Flujo mol s ⁻¹	T K	Flujo mol s ⁻¹	T K
MIX1	H	3,542	426,06	0,3434	423,97
MIX1	H11	0,425	479,80	0,1357	451,98
MIX1	H2	3,967	432,00	0,4790	432,00
MIX2	F	1,3 × 10 ⁻⁴	298,15	1,3 × 10 ⁻⁴	298,15
MIX2	B12	0,139	342,88	0,139	350,52
MIX2	Fu	0,139	342,88	0,139	350,52

reducción en la entropía se ubica en la zona de despojamiento, por lo que en la práctica, lo más recomendable sería usar intercambiadores de calor secuenciales sólo en la zona de despojamiento, esto hace que la diferencia entre los costos de capital de las columnas adiabáticas y SHE sea menor que si se implementan intercambiadores de calor en las zonas de rectificación y de despojamiento de las columnas.

La producción de entropía en las etapas internas de las columnas SHE tiende a ser mayor que en las columnas adiabáticas debido a la entropía generada por la transferencia de calor externa en la columna SHE, no obstante, la distribución de la carga de calor en las columnas SHE hace que se logren reducciones importantes en la entropía generada en el condensador y el rehervidor, lo que permite una reducción global de la entropía producida en estas columnas.

Los patrones de evaporación y condensación obtenidos en las columnas SHE muestran mayores variaciones entre etapas que en las columnas adiabáticas, esto demanda especial atención sobre la hidráulica de la columna con el fin de evitar problemas tales como caída de presión irregular, inundación/secado de la columna [42]. Este hecho hace preferible el uso de platos sobre empaque, como internos de la columna SHE ya que la eficiencia de los platos es menos sensible a la variación del flujo que la de los empaques [58].

La distribución de la conductividad total en las etapas muestra (Figura 5.4), suponiendo un coeficiente global de transferencia de calor constante, que para la columna extractiva se requiere mayor área de transferencia de calor en los extremos que en las etapas intermedias. En el caso de la columna de recuperación, el área de transferencia de calor sería similar en las etapas. Las dos distribuciones presentan ventajas en la construcción, porque cuando el área de transferencia varía, es más fácil instalar intercambiadores de calor con mayor área en los extremos de la columna que instalar intercambiadores de calor con gran área en las etapas intermedias. Cuando el área de transferencia de calor es homogénea en todas las etapas de la columna, el diseño de los platos es similar lo que reduce los costos de construcción de la columna.

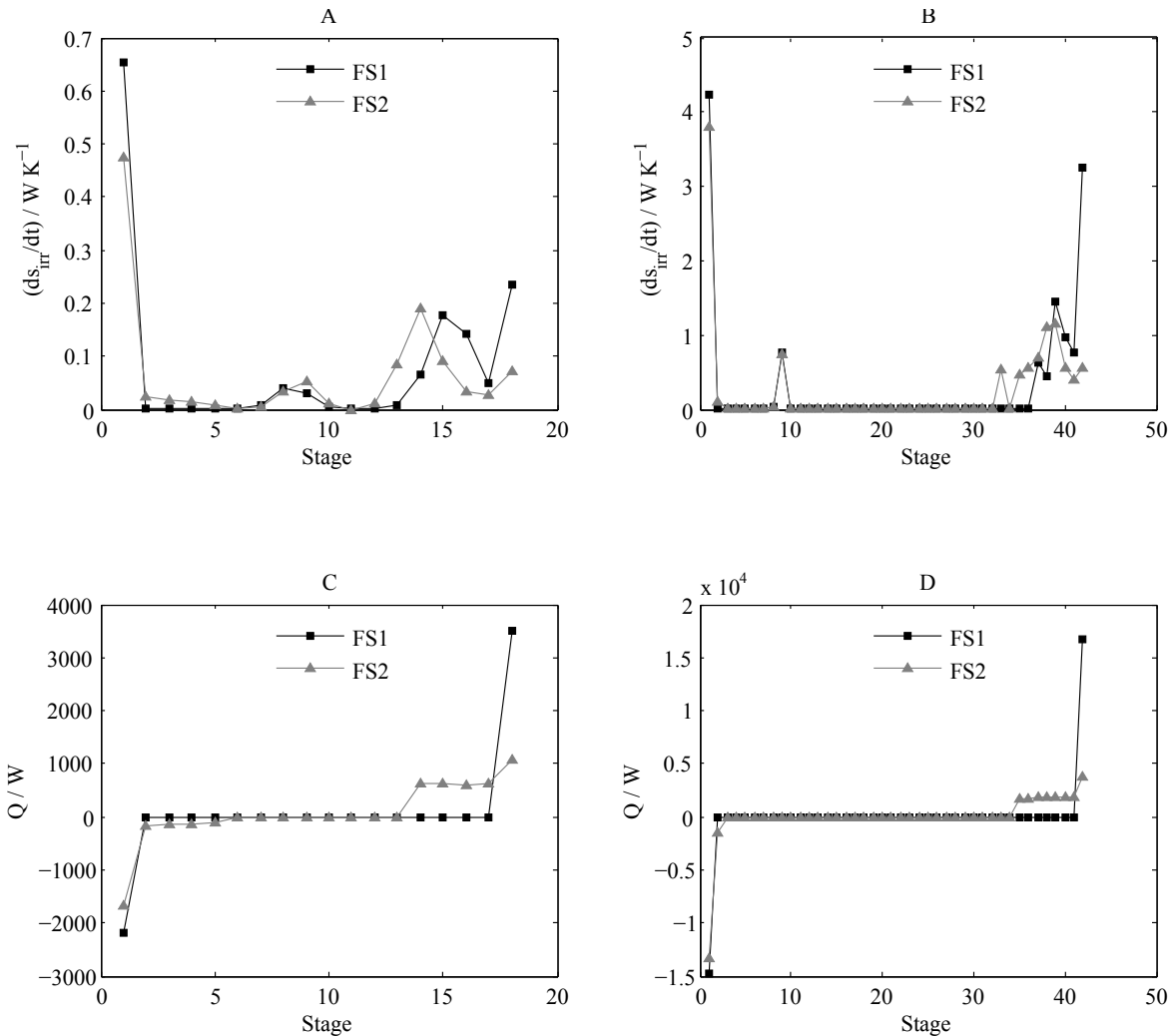


Figura 5.3: Perfiles de generación de entropía y distribución de la carga de calor. A. Generación de entropía en las columnas de recuperación. B. Generación de entropía en las columnas extractivas. C. Transferencia de calor en las columnas de recuperación. D. Transferencia de calor en las columnas extractivas.

5.3.2. Comparación con la optimización económica

Knight y Doherty [48] realizaron la optimización económica del proceso de destilación extractiva usando etilenglicol como agente de extracción. La secuencia optimizada es similar a la secuencia FS1, la diferencia consiste en que ellos no realizaron integración energética del proceso y el fluido de calentamiento es vapor en vez del fluido térmico. El número de etapas de equilibrio obtenido como resultado de la optimización económica fue de 40 para la columna extractiva y de 15 en la columna de recuperación. Esto implica una diferencia de 2 etapas en la columna extractiva y 3 en la columna de recuperación cuando se compara con las secuen-

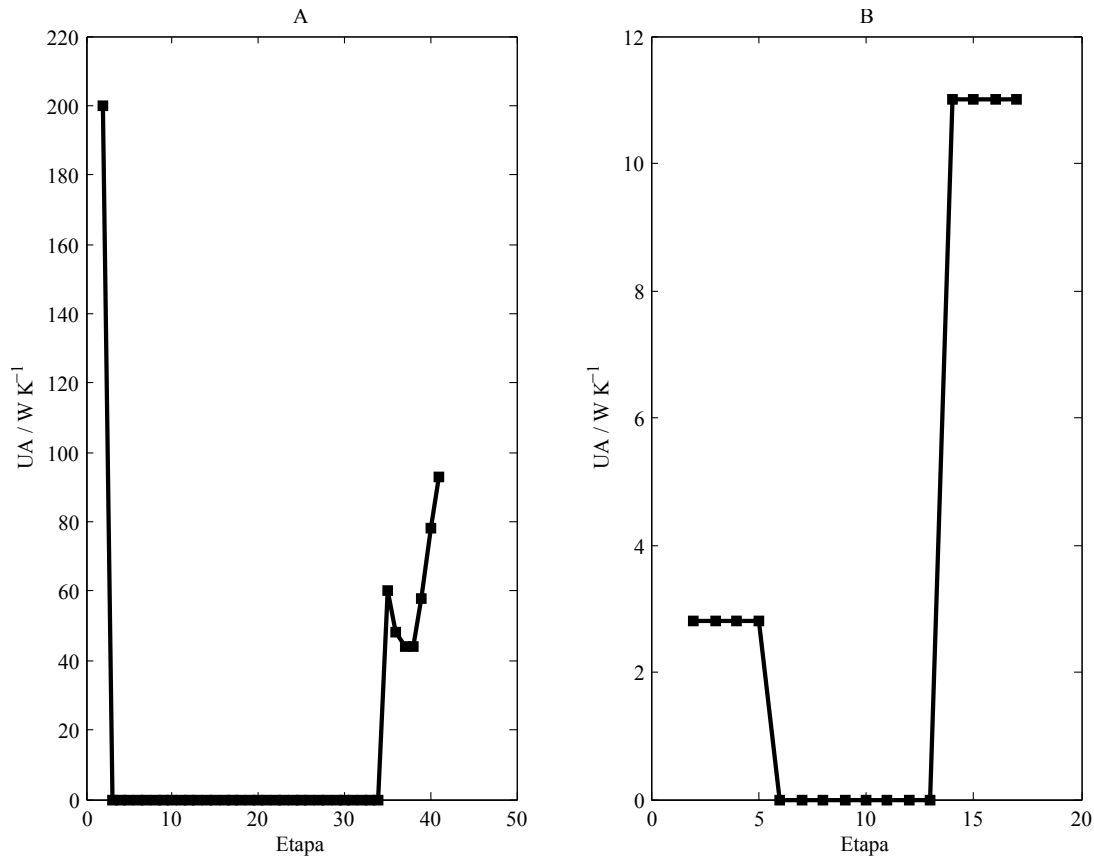


Figura 5.4: Conductividad total en las etapas de las columnas diabáticas. A. Columna extractiva. B. Columna de recuperación.

cias FS1 y FS2, la diferencia hace que, desde el punto de vista del costo de las columnas, la secuencia obtenida por Knight y Doherty sea más favorable que las secuencias FS1 y FS2, no sólo por el hecho del número de etapas; sino también, por los costos adicionales relacionados con el uso de los intercambiadores de calor internos de las columnas SHE.

El requerimiento energético en las columnas extractiva y de recuperación para el proceso optimizado por Doherty y Knight (DK), y el de las secuencias FS1 y FS2 son respectivamente 87,8; 85,7 y 85,2 kJ por mol de etanol anhidro producido, lo que muestra que la columna SHE reduce la cantidad de energía neta requerida en un 3% respecto a las condiciones de proceso DK, esto se debe en parte a que las columnas de las secuencias FS1 y FS2 tienen un número mayor de etapas que las de la secuencia DK, por lo que en las secuencias propuestas en este trabajo, la relación de reflujo (que define la demanda de energía en el proceso) es menor.

El criterio de evaluación más importante para la eficiencia energética del proceso no es la cantidad, sino la calidad de la energía que viene dada por el flujo y el estado, i.e., temperatura y fase, del fluido de calentamiento requerido en el proceso. La base para el análisis es el trabajo

entregado por los fluidos de calentamiento en el proceso, $W^{entregado}$, dado por el cambio en la disponibilidad energética del fluido de calentamiento que ingresa y sale del proceso.

$$W^{entregado} = \sum_{en} \dot{m}^{en} (h^{en} - T_0 s^{en}) - \sum_{sal} \dot{m}^{sal} (h^{sal} - T_0 s^{sal}) \quad (5.12)$$

El trabajo entregado por el fluido de calentamiento en kW por mol de destilado en DK es 27,8, en FS1 29,0 mientras que en FS2 es 23,5. El fluido de calentamiento en el proceso DK es vapor de agua saturado que ingresa a una temperatura 10 K por encima de la temperatura del calderín, mientras que en FS1 y FS2 el fluido de calentamiento es Dowtherm T. Los valores obtenidos en los procesos DK y FS1, secuencias en las que se usan columnas adiabáticas, muestran que es más eficiente usar vapor de agua que el fluido térmico, ya que la diferencia de temperatura entre el medio de calefacción y el rehervidor es menor en la columna que usa vapor porque este opera al límite del acercamiento máximo de temperatura de 8 K, mientras que el Dowtherm ingresa 20 K arriba de la temperatura del calderín lo que genera mayor irreversibilidad en el proceso.

De otro lado, la secuencia FS2 es la que menos trabajo de entrada requiere para llevar a cabo la separación, aquí el uso de Dowtherm T sí ofrece ventajas sobre el uso de vapor, el ahorro en el trabajo es 15 % respecto a la secuencia DK, lo que muestra claramente que el proceso de destilación extractiva más eficiente, desde el punto de vista energético, es el FS2 ya que tiene menores costos operativos asociados al consumo de combustible.

5.3.3. Consecuencias prácticas

Las reducciones de entropía generada alcanzadas en FS2 representan un ahorro en el trabajo perdido (calculado como el producto de la temperatura ambiente, $T_0 = 298,15$ K, y el ahorro en la entropía producida $2,64$ W K⁻¹) de 787 W (es decir, 68 MJ/día)¹. En la práctica estos ahorros se aprecian en los requerimientos de transferencia de calor externa del proceso (viz., la corriente H cambia de $3,54$ mol s⁻¹ y $426,1$ K en FS1 a $0,36$ mol s⁻¹ y $430,3$ K en FS2, de igual modo la corriente H1 pasa de $0,426$ mol s⁻¹ y 490 K en FS1 a $0,136$ mol s⁻¹ y 490 K en FS2), lo que en última instancia se refleja en un menor consumo de combustible, disminuyendo los costos de operación y las emisiones de dióxido de carbono a costa de un incremento en el costo de capital debido a la inclusión de los intercambiadores de calor secuenciales.

Desde el punto de vista hidráulico, menores flujos de fluido de transferencia de calor, logrados con las columnas SHE, reducen la caída de presión por unidad de longitud en las tuberías que conducen el fluido de transferencia de calor en las columnas, disminuyendo el costo energético y el tamaño de las bombas que impulsan el fluido a través de las tuberías. En el caso de que la caída de presión en los intercambiadores de calor secuenciales no sea un aspecto crítico, se pueden usar tuberías con menor diámetro en el intercambiador de calor secuencial, aquí la ventaja no consiste en los ahorros en la bomba que impulsa el fluido, sino en el incremento

¹Esto corresponde a un ahorro de $3,3$ KJ por mol de etanol anhidro producido.

de la capacidad de transferencia de calor en las etapas de la columna SHE, ya que a diámetros menores se aumenta la capacidad para transferir calor en las etapas de la columna SHE, no sólo por el aumento del coeficiente de transferencia de calor por la mayor turbulencia del fluido, sino también, porque tubos con diámetros menores proveen mayor relación entre área de transferencia de calor y área de flujo.

5.4. Conclusiones

Usar columnas de destilación secuenciales en el sistema de destilación extractiva tiene un efecto importante en la reducción de la entropía generada en el proceso (17 % menos que en el proceso que usa columnas de destilación convencionales). La columna extractiva es la principal fuente de generación de entropía ($\sim 80\%$ del total) y es el principal objetivo de mejora en el proceso.

La distribución de áreas de transferencia de calor obtenida facilita la construcción de las columnas SHE, lo que reduce la diferencia entre los costos de las columnas SHE y adiabáticas.

Las mejoras en la eficiencia energética del proceso con columnas SHE, y las ventajas ambientales que esto implica, hacen de estas columnas diabáticas una alternativa a ser considerada en otros procesos de destilación. Sin embargo, es muy importante realizar estudios hidráulicos y de transferencia de calor y masa con el fin de lograr modelos que permitan una mejor evaluación técnica y económica de la conveniencia de usar columnas SHE.

Capítulo 6

Conclusiones y recomendaciones

Este trabajo se enfocó en el análisis y la optimización de las columnas involucradas en el proceso de destilación extractiva, usando modelos de equilibrio y no equilibrio junto con la termodinámica de procesos irreversibles. En el estudio se analizaron y optimizaron columnas independientes y conectadas. El análisis inició con la determinación del efecto que tienen las variables de proceso y el diseño de las columnas sobre la generación de entropía, esta información se usó para la posterior optimización del proceso.

En el Capítulo 2 se realizó el análisis de la generación de entropía en columnas de destilación empacadas al azar, las simulaciones se llevaron a cabo usando un modelo de no equilibrio, la generación de entropía se calculó mediante el balance de entropía y la termodinámica de procesos irreversibles. Este trabajo permitió establecer la contribución relativa de los fenómenos de transferencia de calor y masa entre las fases líquido y vapor, y del mezclado al interior de la columna, sobre la generación de entropía del proceso. Los resultados obtenidos muestran que en el caso de la columna extractiva los efectos dominantes son el mezclado de las corrientes en la etapa de alimentación debido a que la operación en sí impide encontrar un punto de alimentación en donde la composición de la corriente de alimento sea similar a la del flujo interno con el cual se mezcla. En el caso de la columna de recuperación, la irreversibilidad dominante son los fenómenos de transferencia de calor y masa líquido-vapor porque, a diferencia de la columna extractiva, sí es posible alimentar en un punto en donde la composición sea cercana a la del flujo interno con el cual se mezcla.

La variable de optimización más importante, desde el punto de vista de la generación de entropía, es la relación de alimentación en la columna extractiva, mientras que, la relación de reflujo es la variable de optimización más influyente en la columna de recuperación.

Otro de los elementos analizados en este trabajo fue la influencia que tienen los fenómenos acoplados de transferencia de calor y masa sobre los valores de los *fluxes* de transferencia, y la suposición de equilibrio de fases en la interfase (Capítulo 3), este tipo de fenómenos es usualmente despreciado en los procesos de destilación, y en las analogías entre transferencia de calor y masa, entre ellas, la de Chilton y Colburn. Los resultados mostraron que para la mayoría

de propósitos prácticos, la suposición de equilibrio en la interfase es justificable; sin embargo, ignorar el acople entre transferencia de calor y masa conlleva errores en la predicción de los *fluxes*, en especial, el de transferencia de calor. Por esta razón, es importante formular ecuaciones de transporte que tengan en cuenta los fenómenos acoplados, lo que hace particularmente útil la termodinámica de procesos irreversibles que permite una descripción sistemática de los fenómenos acoplados.

La necesidad de describir fenómenos acoplados es más apremiante en la práctica ya que, en el caso de destilación, los nuevos diseños se basan en la transferencia de calor en las etapas internas de la columna, de modo que el cálculo de los *fluxes* de transferencia de calor juega un papel fundamental para el adecuado diseño de columnas de este tipo. Otro ejemplo relevante son las columnas reactivas en donde hay sistemas con efectos térmicos considerables asociados a la reacción, en estos casos la transferencia de masa se afecta sensiblemente por la transferencia de calor. Este es un campo en el cual se necesita mucha más investigación en el aspecto conceptual y experimental, con el fin de lograr descripciones precisas de los fenómenos involucrados.

Los Capítulos 4 y 5 se enfocaron en la influencia que el diseño de la columna tiene sobre la generación de entropía, entre las muchas variantes que puede tener una columna de destilación fue de interés analizar la columna con intercambiadores de calor secuenciales (columnas SHE), ya que éste diseño es uno de los diabáticos más sencillos que se puede realizar en la práctica.

Los resultados obtenidos de la optimización de las columnas independientes (Capítulo 4) mostraron reducciones importantes en la entropía generada, derivadas del uso de columnas con intercambiadores de calor secuenciales, específicamente, la reducción en entropía generada lograda en las columnas SHE extractiva y de recuperación fue de 16 % y 14 % cuando se comparan con su contraparte adiabática. El aumento en la eficiencia termodinámica se debe a que las trayectorias seguidas por las columnas SHE son más cercanas al proceso reversible que las trayectorias seguidas por las columnas adiabáticas.

También fue posible demostrar que la eficiencia energética del proceso de destilación extractiva puede aumentarse con el uso de las columnas SHE. La disminución de la entropía generada en el proceso fue del 17 % al emplear estas columnas, lo que implica una disminución del trabajo perdido de 68 MJ por día, lo que en última instancia se relaciona con el consumo de combustible, que es de donde se obtiene la energía necesaria para el proceso, y con la reducción en las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera.

El número de etapas de equilibrio considerado para cada una de las columnas está cerca del óptimo económico del proceso, por lo cual, la secuencia propuesta en este trabajo es competitiva, no sólo desde el punto de vista ambiental, sino también económico.

Existen todavía interrogantes relacionados con la influencia que tienen los intercambiadores de calor secuenciales sobre la hidráulica y la eficiencia de la separación, con el fin de usar

modelos de no equilibrio para simular este tipo de columnas, lo que permitirá un diseño y evaluación económica detallada que generen elementos de juicio para la decisión sobre el uso de columnas de este tipo a nivel industrial, no sólo en el caso de la destilación extractiva, sino también en otros procesos que involucren destilación.

Bibliografía

- [1] S. Agarwal and R. Taylor. Distillation column design calculations using a nonequilibrium model. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 33:2631–2636, 1994.
- [2] A. Araújo, R. Brito, and S. Vasconcelos. Exergetic analysis of distillation processes – a case study. *Energy*, 32:1185–1193, 2007.
- [3] J. Arons and H. van der Kooi. *Efficiency and sustainability in the energy and chemical industries*. New York: Marcel Dekker, 2004.
- [4] E. Ayotte-Sauve and M. Sorin. Energy requirements of distillation: exergy, pinch points and the reversible column. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49:5439–5449, 2010.
- [5] S. Bandyopadhyay. Thermal integration of a distillation column through side - exchangers. *Chemical Engineering Research and Design*, 85(A1):155 – 166, 2007.
- [6] D. Bedeux and S. Kjelstrup. Irreversible thermodynamics—a tool to describe phase transitions far from global equilibrium. *Chem. Eng. Sci.*, 59:109–118, 2004.
- [7] D. Bedeux and S. Kjelstrup. Heat, mass and charge transport, and chemical reactions at surfaces. *Int. J. of Thermodynamics*, 8:25–41, 2005.
- [8] R. Bird, W. Steward, and E. Lighthfoot. *Fenómenos de transporte*. México: Reverté, 2001.
- [9] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot. *Transport phenomena*. John Wiley, New York, USA, 2 edition, 2002.
- [10] T. H. Chilton and A. P. Colburn. Mass transfer (absorption) coefficients prediction from data on heat transfer and fluid friction. *Ind. Eng. Chem.*, 26:1183–1187, 1934.
- [11] S.W. Churchill. Critique of the classical algebraic analogies between heat, mass, and momentum transfer. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36:3866–3878, 1997.
- [12] E. Cussler. *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. New York: Cambridge University Press, 2nd. edition, 1997.
- [13] Ministerio de agricultura y desarrollo rural de agricultura y desarrollo rural. *Biocombustibles*. Ministerio de agricultura y desarrollo rural, <http://www.minagricultura.gov.co/02componentes/05biocombustible.aspx>, 2011.

- [14] R. de Groot and P Mazur. *Non-equilibrium thermodynamics*. New York: Dover, 1988.
- [15] G. de Koeijer. *Energy efficient operation of distillation columns and reactor applying irreversible thermodynamics*. PhD thesis, Norwegian University of Science and Technology, 2002.
- [16] G. de Koeijer and S. Kjelstrup. Minimising entropy production rate in binary tray distillation. *International Journal of Applied Thermodynamics*, 3(3):105–110, 2000.
- [17] G. de Koeijer and R. Rivero. Entropy production and exergy loss in experimental distillation columns. *Chem. Eng. Sci.*, 58:1587–1597, 2003.
- [18] G. B. Delancey and S. H. Chiang. Dufour effect in liquid systems. *Aiche J.*, 14:664–665, 1964.
- [19] Y. Demirel. *Nonequilibrium thermodynamics*. The Netherlands: Elsevier, 2 edn. edition, 2007.
- [20] Y. Demirel and S. Sandler. Linear-nonequilibrium thermodynamics theory for coupled heat and mass transport. *International journal of heat and mass transfer*, 44:2439–2451, 2001.
- [21] M. Doherty and M. Malone. *Conceptual design of distillation systems*. New York: McGraw-Hill, 2001.
- [22] Dow. *Dowtherm T*. <http://www.dow.com>, 2004.
- [23] W. Fisher, M. Doherty, and J. Douglas. Evaluating significant economic trade-offs for process design and steady-state control optimization problems. *Aiche J.*, 31:1538–1547, 1985.
- [24] M. J. W. Frank, J. A. M. Kuipers, R. Krishna, and W. P. M. Van Swaaij. Modelling of simultaneous mass and heat transfer with chemical reaction using the maxwell-stefan theory–ii. non-isothermal study. *Chem. Eng. Sci.*, 50:1661–1671, 1995.
- [25] M. J. W. Frank, J. A. M. Kuipers, G. F. Versteeg, and W. P. M. Van Swaaij. Modelling of simulations mass and heat transfer with chemical reaction using the maxwell-stefan theory–I. model development and isothermal study. *Chem. Eng. Sci.*, 50:1645–1659, 1995.
- [26] R. French and P. Malone. Phase equilibria of ethanol fuel blends. *Fluid Phase Equilibria*, 229:27–40, 2005.
- [27] I. Gil. Diseño, montaje y puesta en marcha de un sistema de destilación extractiva a nivel piloto para la producción de etanol anhidro. Master's thesis, Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, 2006.
- [28] C. Hamelinck and A. Faaij. Outlook for advanced biofuels. *Energy Policy*, 34:3268–3283, 2006.
- [29] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis, and R. B. Bird. *Molecular theory of gases and liquids*. Wiley, New York, USA, 1964.

- [30] H. Huang, S. Ramaswamy, U. Tschirner, and B. Ramaraob. A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Separation and Purification Technology*, 62:1–21, 2008.
- [31] Energy information administration information administration. International energy outlook. Technical report, U.S. Department of Energy, 2004.
- [32] E. Jimenez, P. Salamon, R. Rivero, C. Rendon, K. Hoffman, M. Schaller, and B. Andresen. Optimization of a diabatic distillation column with sequential heat exchangers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43:7566–7571, 2004.
- [33] E. Johannessen and S. Kjelstrup. A highway in state space for reactors with minimum entropy production. *Chem. Eng. Sci.*, 60:3347–3361, 2005.
- [34] E. Johannessen, L. Numedal, and S. Kjelstrup. Minimising the entropy production in heat exchange. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45:2649–2654, 2002.
- [35] E. Johannessen and A. Røsjorde. Equipartition of entropy production as an approximation to the state of minimum entropy production in diabatic distillation. *Energy*, 32:467–473, 2007.
- [36] E. Johansen and S. Kjelstrup. Minimum entropy production rate in plug flow reactors. an optimal control problem solved for so2 oxidation. *Energy*, 29:2403–2423, 2004.
- [37] E. Johansen, L. Numedal, and S. Kjelstrup. Minimizing entropy production in heat exchange. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 45:2649–2654, 2002.
- [38] M. Kaeser and C. Pritchard. Heat transfer at the surface of sieve tray. *Chemical Engineering Research and Design*, 83:1038–1043, 2005.
- [39] M. Kaeser and C. Pritchard. The impact of heat transfer on murphree tray efficiency. *Energy*, 31:3108–3116, 2006.
- [40] W. Kaminski, J. Marszalek, and A. Ciolkowska. Renewable energy source - dehydrated ethanol. *Chemical Engineering Journal*, 135:95–102, 2008.
- [41] H. Kister. *Distillation design*. New York: McGraw-Hill, 1992.
- [42] S. Kjelstrup and D. Bedeaux. *Elements of irreversible thermodynamics for engineers*. Istanbul: International Center of Applied Thermodynamics, 2nd. edition, 2006.
- [43] S. Kjelstrup and D. Bedeaux. *Non-equilibrium thermodynamics of heterogeneous systems*. World Scientific, 2008.
- [44] S. Kjelstrup and G. M. De Koeijer. Transport equations for distillation of ethanol and water from the entropy production rate. *Chem. Eng. Sci.*, 58:1147–1161, 2003.
- [45] S. Kjelstrup and B. Hafskjold. Nonequilibrium molecular dynamics simulations of steady-state heat and mass transport in distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35:4203–4213, 1996.

- [46] H. Kleizen. Conceptual chemical process design in a sustainable technological world. *Journal of cleaner production*, 14:924–927, 2006.
- [47] J. Knight and M. Doherty. Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations. 5. columns with nonnegligible heat effects. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25:279–289, 1986.
- [48] J. Knight and M. Doherty. Optimal design and synthesis of homogeneous azeotropic distillation sequences. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28:564–572, 1989.
- [49] J. Koehler, P. Poellmann, and B. Eckhart. A review on minimum energy calculations for ideal and nonideal distillations. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 34:1003–1020, 1995.
- [50] P. Kolodner, H. Williams, and C. Moe. Optical measurements of the soret coefficient of ethanol/water solutions. *Journal of chemical physics*, 88:6512–6524, 1998.
- [51] R Krishna. A generalized film model for mass transfer in non-ideal fluid mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, 32:659–667, 1977.
- [52] R. Krishna and G. L. Standart. A multicomponent film model incorporating a general matrix method of solution to the maxwell-stefan equations. *Aiche J.*, 22:383–389, 1979.
- [53] R. Krishnamurthy and R. Taylor. A nonequilibrium stage model of multicomponent separation processes part I: model description and method of solution. *Aiche J.*, 31:449–456, 1985.
- [54] R. Krishnamurthy and R. Taylor. A nonequilibrium stage model of multicomponent separation processes part II: comparison with experiment. *Aiche J.*, 31:456–465, 1985b.
- [55] Z. Lei, B. Chen, and Z. Ding. *Special distillation processes*. The Netherlands: Elsevier, 2005.
- [56] S.G. Levy and M. Doherty. Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations. 4. minimum reflux calculations for multiple-feed columns. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25:269–279, 1986.
- [57] Q. Liu, P. Li, J. Xiao, and Z. Zhang. A new method for designing energy-saving tray and its hydrodynamic aspects: model development and simulation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41:285–292, 2002.
- [58] M. Locket. *Distillation tray fundamentals*. Cambridge university press, 1986.
- [59] D. F. Mendoza and C.A.M. Riascos. Entropy production analysis in extractive distillation column using non-equilibrium thermodynamics and a rate based model. In R. M. de Brito A., C. A. Oller do Nascimento, and E. C. Biscaia, editors, *10th International symposium on processes system engineering*, volume 27 of *Computer aided chemical engineering*, pages 789–794. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2009.
- [60] D.F. Mendoza and S. Kjelstrup. Modeling a non-equilibrium distillation stage using irreversible thermodynamics. *Chem. Eng. Sci.*, 66:2713–2722, 2011.

- [61] D.F. Mendoza and C.A.M. Riascos. Design and optimization of single and double feed diabatic distillation columns with sequential heat exchangers. In *Proceedings of EngOpt2010*, 2010.
- [62] D.F. Mendoza and C.A.M. Riascos. Entropy minimization in design of extractive distillation system with internal heat exchangers. *Chemical Engineering Transactions*, 25:405–410, 2011.
- [63] D.F. Mendoza and C.A.M. Riascos. Optimal heat integration and transfer distribution in an extractive distillation system using columns with internal heat exchangers. *Chemical Engineering Transactions*, 24:439–444, 2011.
- [64] K. Miyazaki, K. Kitahara, and D. Bedeaux. Nonequilibrium thermodynamics of multi-component systems. *Physica A*, 230:600–630, 1996.
- [65] K. Onda, H. Takeuchi, and Y. Okumoto. Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns. *Journal of Chemical Engineering Japan*, 1:56–61, 1968.
- [66] W. Pauli. *Thermodynamics and the kinetic theory of gases*. Dover, 1973.
- [67] F. Petlyuk. *Distillation theory and its application to design optimal separation units*. New York: Cambridge University Press, 2004.
- [68] R. Pinto, M. Wolf-Maciel, and L. Lintomen. Saline extractive distillation processes for ethanol purification. *Comput. Chem. Eng.*, 24:1689–1694, 2000.
- [69] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O’Connell. *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill, New York, USA, 2000.
- [70] B.E. Poling, G.H. Thomson, D.G. Friend, R.L. Rowley, and Wilding. *Perry’s chemical engineers’ handbook*. McGraw-Hill, 8th. edition, 2008.
- [71] S. Ray and S. Sengupta. Irreversibility analysis of a sieve tray in a distillation column. *Int. J. Heat mass transfer*, 39(7):1537–1542, 1996.
- [72] R. Reid, J. Prausnitz, and Poling B. *The properties of gases & liquids*. Mc Graw Hill, 1987.
- [73] H. Renon and J. Prausnitz. Estimation of parameters for the nrtl equation for excess gibbs energies of strongly nonideal liquid mixtures. *Aiche J.*, 8:413–419, 1969.
- [74] A. Røsjorde and S. Kjelstrup. The second law optimal state of a diabatic tray distillation column. *Chem. Eng. Sci.*, 60:1199–1210, 2005.
- [75] A. Røsjorde, S. Kjelstrup, E. Johannessen, and R. Hansen. Minimizing the entropy production in a chemical process for dehydrogenation of propane. *Energy*, 32:335–343, 2005.
- [76] E. Saunar, S. Kjelstrup, and K. Lien. Equipartition of forces. a new principle for process design and operation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35:4147–4153, 1996.

- [77] E. Sauar, S. Kjelstrup, and K. Lien. Equipartition of forces - extension to chemical reactors. *Comput. Chem. Engng.*, 21:S29–S34, 1997.
- [78] M. Schaller, K. Hoffman, G. Siragusa, P. Salamon, and B. Andersen. Numerically optimized performance of diabatic distillation columns. *Comput. Chem. Engng.*, 25:1537–1548, 2001.
- [79] J. Seader and E. Henley. *Separation process principles*. New York: John Wiley & Sons, 1998.
- [80] L. Serafimov and A. Timoshenko. Mass transfer equation in multicomponent mixtures. *Theoretical foundations of chemical engineering*, 39(3):316–324, 2003.
- [81] B. Syphanit. Design of internally heat-integrated distillation column (hidic): uniform heat transfer area versus uniform heat distribution. *Energy*, 35:1505–1514, 2010.
- [82] R. Taprap and M. Ishida. Graphyc exergy analysis of process in distillation column by energy-utilization diagrams. *Aiche J.*, 6:1633–1641, 1996.
- [83] M. Taylor and P. Wankat. Increasing the energy efficiency of extractive distillation. *Separation Science and Technology*, 39:1–17, 2004.
- [84] R. Taylor and R. Krishna. *Multicomponent mass transfer*. New York: John Wiley & Sons., 1993.
- [85] A. S. Teja and P. Rice. Generalized corresponding states method for the viscosities of liquid mixtures. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 20:77–81, 1981.
- [86] D. Tondeur and E. Kvaalen. Equipartition of entropy production: an optimality criterion for transfer and separation processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26:50–56, 1987.
- [87] I. Tosun. *Modelling in transport phenomena a conceptual approach*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2002.
- [88] M. Tsirling, D. Zubov, and A. Barbot. Cosideration of irreversibility factors for binary distillation. *Theoretical foundations of chemical engineering*, 40(3):245–252, 2006.
- [89] A. Uyazan. Estudio técnico económico de la destilación extractiva para la producción de alcohol anhidro carburante. Master's thesis, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá., 2006.
- [90] L. V. Van der Ham, R. Bock, and S. Kjelstrup. Modelling the coupled transfer of mass and thermal energy in the vapour-liquid region of a nitrogen-oxygen mixture. *Chem. Eng. Sci.*, 65:2236–2248, 2010.
- [91] D. Van Dongen and M. Doherty. Desig and synthesis of homogeneous azeotropic distillations. 1. problem formulation for a single column. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 24:454–463, 1985.
- [92] A. Varma, M. Morbidelli, and H. Wu. *Parametric sensitivity in chemical systems*. Cambridge university press, 1999.

- [93] G. Verros. On the validity of the onsanger reciprocal relations for simultaneous heat transfer and multi-component diffusion. *Physica A*, doi: 10.1016/j.physa.2007.07.017, 2007.
- [94] P. Wankat. Balancing diameters of distillation columns with vapor feeds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46:8813–8826, 2007.
- [95] J.A. Wesselingh and R. Krishna. *Mass transfer in multicomponent mixtures*. The Netherlands, VSSD, 2000.
- [96] R. Zemp, S. de Faria, and M. Oliveira. Driving force distribution and exergy loss in the thermodynamic analysis of distillation columns. *Comput. Chem. Engng.*, 21:supp, S523–S528, 1997.

Apéndice A

Transporte de calor y masa en sistemas líquido-vapor

Resumen

En esta sección se presenta la deducción de las ecuaciones de transferencia de calor y masa entre las fases líquido y vapor usando la teoría de la película y la termodinámica de procesos irreversibles; además, se muestra la forma de calcular las resistividades requeridas en el modelo a partir de los coeficientes de transporte usados en la descripción clásica de la transferencia de calor y masa en sistemas multicomponente.

A.1. Introducción

La termodinámica de procesos irreversibles permite el tratamiento sistemático de los fenómenos de transporte [42]. En esta teoría la ecuación básica es la velocidad local de generación de entropía, que junto con la suposición de relación lineal entre flujos y fuerzas, y el uso de las relaciones de reciprocidad de Onsager, permite construir un conjunto de ecuaciones que describen la velocidad de los procesos de transporte de una forma consistente con la segunda ley de la termodinámica. Una ventaja de este enfoque se debe a que los fenómenos de transporte acoplados se toman en cuenta de forma explícita, es así como las ecuaciones se pueden extender fácilmente para incluir fuerzas impulsoras tales como gradientes eléctricos y de presión [95], brindando una comprensión mucho más clara del efecto que tiene cada fenómeno sobre el comportamiento del sistema. Otra ventaja consiste en el uso de las relaciones de Onsager para simplificar el número de coeficientes fenomenológicos usados en la descripción de los fenómenos.

Simulaciones de dinámica molecular de no equilibrio han confirmado la validez de las ecuaciones de la termodinámica de procesos irreversibles para describir la transferencia de calor y masa líquido-vapor en operaciones de destilación [45].

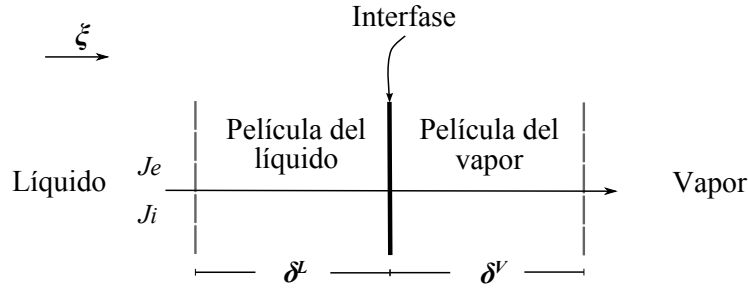


Figura A.1: Representación de la de transferencia de calor y masa entre las fases líquido y vapor de acuerdo con la teoría de la película. J_e flux de energía, J_i flux del componente i , δ^L espesor de la película del líquido, δ^V espesor de la película del vapor.

A.2. Modelo del transporte simultáneo de calor y masa

En la Figura A.1 se muestra un esquema simplificado del fenómeno de transferencia simultánea de calor y masa como lo plantea la teoría de la película [84]. De acuerdo con este modelo, las resistencias a la transferencia de calor y masa se encuentran ubicadas en una delgada región, o película, en las fases líquido y vapor; así como en la interfase.

La generación local de entropía en la película del líquido y el vapor es [42]:

$$\sigma = J_e \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{j=1}^{NC} J_j \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\mu_j}{T} \right) \quad (\text{A.1})$$

En donde J_j y J_e son los fluxes de componente y de energía respectivamente, estos fluxes se calculan tomando la interfase como marco de referencia. El flux de energía puede escribirse en términos del flux de transferencia de calor mensurable, J'_q , y de la energía asociada a la transferencia de masa de los componentes, que es el producto del flux de transferencia de masa, J_j , y la entalpía parcial molar del componente, \bar{h}_i ,

$$J_e = J'_q + \sum_{j=1}^{NC} J_j \bar{h}_i \quad (\text{A.2})$$

La generación de entropía en la película del vapor y del líquido, ds_{irr}/dt , se calcula como la integral de la velocidad local de producción de entropía, Ecuación (A.1), en el volumen de la película, que considerando una película plana se puede calcular como:

$$\frac{ds_{irr}^{\pi}}{dt} = \int_0^{\delta, \pi} \sigma A dr = J_e A \left(\frac{1}{T^{\delta, \pi}} - \frac{1}{T^{0, \pi}} \right) + \sum_{j=1}^{NC} J_j A \left[- \left(\frac{\mu_j^{\delta, \pi}}{T^{\delta, \pi}} - \frac{\mu_j^{0, \pi}}{T^{0, \pi}} \right) \right] \quad (\pi = L, V) \quad (\text{A.3})$$

donde A es el área interfacial, L es la fase líquida, V es la fase vapor y el superíndice o hace referencia a la coordenada de inicio de la película en la fase π . Los términos entre paréntesis

del lado derecho de la Ecuación (A.3) son las fuerzas termodinámicas de transferencia de calor, X_e^π , y masa, X_j^π , en la fase,

$$X_e^\pi = \frac{1}{T^{\delta,\pi}} - \frac{1}{T^{0,\pi}}; \quad X_j^\pi = - \left(\frac{\mu_i^{\delta,\pi}}{T^{\delta,\pi}} - \frac{\mu_i^{0,\pi}}{T^{0,\pi}} \right) \quad (\text{A.4})$$

La termodinámica de procesos irreversibles muestra que las fuerzas de transferencia de calor y masa en las fase, X_e^π y X_j^π , son una combinación lineal de los *fluxes* de transferencia de calor y masa,

$$X_e^\pi = \bar{r}_{ee}^\pi J_e + \sum_{k=1}^{NC} \bar{r}_{ek}^\pi J_k \quad (\text{A.5})$$

$$X_j^\pi = \bar{r}_{je}^\pi J_e + \sum_{k=1}^{NC} \bar{r}_{jk}^\pi J_k \quad (\text{A.6})$$

donde \bar{r} es el producto de la resistividad local, r , y el espesor de la película en la fase, δ^π , i.e. $\bar{r}^\pi = r^\pi \delta^\pi$.

Adicionalmente, la generación de entropía en la interfase es [43]:

$$\frac{ds_{irr}^I}{dt} = J_e A \left(\frac{1}{T^{IV}} - \frac{1}{T^{IL}} \right) - \sum_{j=1}^{NC} J_j A \left(\frac{\mu_i^{IV}}{T^{IV}} - \frac{\mu_i^{IL}}{T^{IL}} \right) \quad (\text{A.7})$$

Al igual que en las películas de líquido y vapor, las fuerzas termodinámicas de transferencia de calor y masa en la interfase pueden expresarse en función de los *fluxes* y las resistividades en la interfase, r^I ,

$$X_e^I = r_{ee}^I J_e + \sum_{k=1}^{NC} r_{ek}^I J_k \quad (\text{A.8})$$

$$X_j^I = r_{je}^I J_e + \sum_{k=1}^{NC} r_{jk}^I J_k \quad (\text{A.9})$$

La generación de entropía debido a los procesos de transferencia de calor y masa es la suma de la entropía generada en las películas de líquido, de vapor y en la interfase,

$$\frac{ds_{irr}^{lv}}{dt} = \frac{ds_{irr}^L}{dt} + \frac{ds_{irr}^I}{dt} + \frac{ds_{irr}^V}{dt} \quad (\text{A.10})$$

Reemplazando las Ecuaciones (A.3) y (A.7) en (A.10),

$$\frac{ds_{irr}^{lv}}{dt} = J_e A \left(\frac{1}{T^{\delta,V}} - \frac{1}{T^{0,L}} \right) + \sum_{j=1}^{NC} J_j A \left[- \left(\frac{\mu_i^{\delta,V}}{T^{\delta,V}} - \frac{\mu_i^{0,L}}{T^{0,L}} \right) \right] \quad (\text{A.11})$$

La Ecuación (A.11) permite calcular la entropía generada conociendo únicamente las condiciones del seno del líquido y del vapor. Los términos entre paréntesis del lado derecho de la

Ecuación (A.11) representan las fuerzas termodinámicas globales de transferencia de energía, X_e^G , y de transferencia de masa, X_j^G , las cuales se escriben en términos de las resistividades globales,

$$X_e^G = r_{ee}^G J_e + \sum_{k=1}^{NC} r_{ek}^G J_k \quad (\text{A.12})$$

$$X_j^G = r_{je}^G J_e + \sum_{k=1}^{NC} r_{jk}^G J_k \quad (\text{A.13})$$

Las resistividades globales se calculan a partir de las resistividades de las películas del líquido, del vapor y de la interfase,

$$r_{ee}^G = \bar{r}_{ee}^L + r_{ee}^I + \bar{r}_{ee}^V \quad (\text{A.14})$$

$$r_{ek}^G = r_{ke}^G = \bar{r}_{ek}^L + r_{ek}^I + \bar{r}_{ek}^V \quad (\text{A.15})$$

$$r_{jk}^G = r_{kj}^G = \bar{r}_{jk}^L + r_{jk}^I + \bar{r}_{jk}^V \quad (\text{A.16})$$

Los *fluxes* de transferencia de energía y de masa se calculan a partir de las Ecuaciones (A.12) y (A.13) usando las fuerzas termodinámicas y las resistividades globales. Uno de los inconvenientes de las ecuaciones anteriormente derivadas radica en que para calcular el *flux* de energía, J_e , se requiere conocer el valor absoluto de la entalpía, el cual no puede calcularse, por lo que se hace necesario expresar la generación de entropía en términos del *flux* de transferencia de calor mensurable, J'_q , en vez del flujo de energía; para ello es conveniente expresar las fuerzas termodinámicas en términos de la temperatura $T^{0,\pi}$,

$$X_j^\pi = - \left(\frac{\mu_j^{\delta,\pi}(T^{0,\pi}) - \mu_j^{0,\pi}}{T^{0,\pi}} \right) + \int_{T^{0,L}}^{T^{\delta,\pi}} \frac{\bar{h}_j^{\delta,\pi}(T)}{T^2} dT \quad (\pi = L, I, V) \quad (\text{A.17})$$

En donde $\mu_j^{\delta,\pi}(T^{0,\pi})$ indica que el potencial químico se evalúa a la presión y composición en δ , y a la temperatura T^0 . La integral del lado derecho de la Ecuación (A.17) es,

$$\int_{T^{0,\pi}}^{T^{\delta,\pi}} \frac{\bar{h}_j^{\delta,\pi}(T)}{T^2} dT = -\bar{h}_j^{\delta,\pi} \left(\frac{1}{T^{\delta,\pi}} - \frac{1}{T^{0,\pi}} \right) + \int_{T^{0,\pi}}^{T^{\delta,\pi}} \left(\frac{\int_{T^{0,L}}^T C p_j^{\delta,\pi} dT}{T^2} \right) dT \quad (\text{A.18})$$

donde $C p_j^\delta$ es la capacidad calorífica parcial molar de j a la temperatura y composición en δ . El balance de energía en la región líquido-vapor permite escribir el *flux* de energía como:

$$J_e = J'_q{}^{\delta,\pi} + \sum_{j=1}^{NC} J_j \bar{h}_j^{\delta,\pi} \quad (\text{A.19})$$

Reemplazando las Ecuaciones (A.17) a (A.19) en las expresiones de producción de entropía, Ecuaciones (A.3) y (A.7), se tiene:

$$\frac{ds_{irr}^{\pi}}{dt} = J_q^{\delta,\pi} \left(\frac{1}{T^{\delta,\pi}} - \frac{1}{T^{0,\pi}} \right) + \sum_{j=1}^{NC} J_j \left[- \left(\frac{\mu_j^{\delta,\pi}(T^{0,\pi}) - \mu_j^{0,\pi}}{T^{0,\pi}} \right) \right] \quad (\pi = L, I, V) \quad (A.20)$$

En la anterior ecuación no se tiene en cuenta el segundo término de la Ecuación (A.18) debido a que la fuerza impulsora de transferencia de calor generada es una contribución de segundo orden que no se tiene en cuenta en la teoría lineal de la termodinámica de procesos irreversibles¹. Las fuerzas impulsoras de transferencia de calor y de masa en la Ecuación (A.20) pueden escribirse en términos de resistividades y de los *fluxes* de transferencia de calor y masa,

$$X_q^{\pi} = \bar{r}_{qq}^{\pi} J_q^{\delta,\pi} + \sum_{k=1}^{NC} \bar{r}_{qk}^{\pi} J_k \quad (A.21)$$

$$X_j^{\pi} = \bar{r}_{jq}^{\pi} J_q^{\delta,\pi} + \sum_{k=1}^{NC} \bar{r}_{jk}^{\pi} J_k \quad (A.22)$$

Mediante un razonamiento análogo se escribe la Ecuación (A.11) en términos de $T^{0,L}$ y $J_q^{\delta,V}$,

$$\frac{ds_{irr}^{\pi}}{dt} = J_q^{\delta,V} \left(\frac{1}{T^{\delta,V}} - \frac{1}{T^{0,L}} \right) + \sum_{j=1}^{NC} J_j \left[- \left(\frac{\mu_i^{\delta,V}(T^{0,L}) - \mu_i^{0,L}}{T^{0,L}} \right) \right] \quad (A.23)$$

Las fuerzas globales de transferencia de calor y masa escritas en términos de los *fluxes* y de las resistividades son:

$$X_q^G = \frac{1}{T^{\delta,V}} - \frac{1}{T^{0,L}} = r_{qq}^G J_q^{\delta,V} + \sum_{k=1}^{NC} r_{qk}^G J_k \quad (A.24)$$

$$X_i^G = - \left(\frac{\mu_i^{\delta,V}(T^{0,L}) - \mu_i^{0,L}}{T^{0,L}} \right) = r_{iq}^G J_q^{\delta,V} + \sum_{k=1}^{NC} r_{ik}^G J_k \quad (A.25)$$

Para calcular las resistividades globales, r^G s, en términos de las resistividades de cada una de las fases se debe expresar la fuerza impulsora global de transferencia de masa como la suma de las fuerzas de transferencia de masa de las películas de líquido y vapor, y de la interfase,

$$- \left(\frac{\mu_i^{\delta,V}(T^{0,L}) - \mu_i^{0,L}}{T^{0,L}} \right) = - \sum_{\pi} \left(\frac{\mu_i^{\delta,\pi}(T^{0,L}) - \mu_i^{0,\pi}(T^{0,L})}{T^{0,L}} \right) \quad (\pi = L, I, V) \quad (A.26)$$

El término entre paréntesis del lado derecho de la Ecuación (A.26) se escribe como:

¹Esta aproximación hace que sólo se puedan modelar procesos de transferencia de calor y masa en donde la diferencia de temperatura entre las fases no sea grande, de lo contrario, es más conveniente usar las fuerzas termodinámicas en cada una de las fases, en vez de emplear el enfoque de las fuerzas globales que aquí se plantea.

$$-\left(\frac{\mu_i^{\delta,\pi}(T^{0,L}) - \mu_i^{0,\pi}(T^{0,L})}{T^{0,L}}\right) = -\left(\frac{\mu_i^{\delta,\pi}(T^{0,\pi}) - \mu_i^{0,\pi}}{T^{0,\pi}}\right) + \left(\bar{h}_i^{\delta,\pi} - \bar{h}_i^{0,\pi}\right) \left(\frac{1}{T^{0,\pi}} - \frac{1}{T^{0,L}}\right) \quad (\pi = L, I, V) \quad (\text{A.27})$$

La diferencia de temperaturas del lado derecho de la Ecuación (A.27) se expresa en términos de la diferencia de temperaturas en la película de líquido y de la interfase,

$$\frac{1}{T^{0,I}} - \frac{1}{T^{0,L}} = \frac{1}{T^{\delta,L}} - \frac{1}{T^{0,L}} \quad (\text{A.28})$$

$$\frac{1}{T^{0,V}} - \frac{1}{T^{0,L}} = \frac{1}{T^{\delta,I}} - \frac{1}{T^{0,I}} + \frac{1}{T^{\delta,L}} - \frac{1}{T^{0,L}} \quad (\text{A.29})$$

El primer término del lado derecho de la Ecuación (A.27) y las diferencias de temperatura del lado derecho de las Ecuaciones (A.28) y (A.29) son las fuerzas termodinámicas de transporte de calor y masa las cuales se expresan en términos de los *fluxes* y resistividades dadas en las Ecuaciones (A.21) y (A.22), lo que permite determinar que las resistencias globales son:

$$r_{qq}^G = \sum_{\pi} r_{qq}^{\pi} \quad (\text{A.30})$$

$$r_{iq}^G = r_{qi}^G = \sum_{\pi} \left(r_{iq}^{\pi} + (\bar{h}_i^{\delta,V} - \bar{h}_i^{\delta,\pi}) r_{qq}^{\pi} \right) \quad (\text{A.31})$$

$$r_{ik}^G = r_{ki}^G = \sum_{\pi} \left(r_{ik}^{\pi} + (\bar{h}_k^{\delta,V} - \bar{h}_k^{\delta,\pi}) r_{iq}^{\pi} + (\bar{h}_i^{\delta,V} - \bar{h}_i^{\delta,\pi}) r_{qk}^{\pi} + (\bar{h}_k^{\delta,V} - \bar{h}_k^{\delta,\pi}) (\bar{h}_i^{\delta,V} - \bar{h}_i^{\delta,\pi}) r_{qq}^{\pi} \right) \quad (\text{A.32})$$

donde $\pi : L, I, V$. Las resistividades locales son función de propiedades intensivas tales como temperatura, presión y composición, y pueden relacionarse, para las fases homogéneas, con los acostumbrados coeficientes de transporte, i.e. coeficiente de difusión de Fick o de Maxwell-Stefan, conductividad térmica, difusión térmica, etc.

A.3. Resistividades en términos de coeficientes de transporte

A continuación se muestra la relación entre las resistividades usadas en las expresiones derivadas de la termodinámica de procesos irreversibles y los coeficientes de transporte usados normalmente en ingeniería química.

Se inicia con la expresión de la velocidad local de producción de entropía,

$$\sigma = J'_q \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_{j=1}^{NC} -J_j \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\mu_j}{T} \right)_{T,P} \quad (\text{A.33})$$

A.3. RESISTIVIDADES EN TÉRMINOS DE COEFICIENTES DE TRANSPORTE 113

en donde J'_q , J_j son los *fluxes* de calor mensurable y de componente, por lo que las fuerzas termodinámicas de transferencia de calor y masa, X_q y X_j , son:

$$X_q = \frac{\partial}{\partial \bar{\xi}} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{\xi}} \right) \quad (\text{A.34})$$

$$X_j = -\frac{\partial}{\partial \bar{\xi}} \left(\frac{\mu_j}{T} \right)_{T,P} \quad (\text{A.35})$$

Las fuerzas termodinámicas se expresan como una combinación de las resistividades y de los *fluxes*,

$$X_q = r_{qq}J'_q + \sum_{k=1}^{NC} r_{qk}J_k \quad (\text{A.36})$$

y

$$X_j = r_{jq}J'_q + \sum_{k=1}^{NC} r_{jk}J_k \quad (\text{A.37})$$

Despejando J'_q de la Ecuación (A.36) y multiplicando la Ecuación (A.37) por la fracción molar del componente j ,

$$J'_q = -\frac{1}{r_{qq}T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{\xi}} \right) - \sum_{k=1}^{NC} \frac{r_{qk}}{r_{qq}} J_k \quad (\text{A.38})$$

$$x_j X_j = x_j r_{jq} J'_q + \sum_{k=1}^{NC} x_j r_{jk} J_k \quad (\text{A.39})$$

A continuación se reemplaza el *flux* de transferencia de calor, J'_q , en la Ecuación (A.39)

$$x_j X_j = -\frac{x_j r_{jq}}{r_{qq}T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{\xi}} \right) + \sum_{k=1}^{NC} \left(x_j r_{jk} - \frac{x_j r_{qk}}{r_{qq}} \right) J_k \quad (\text{A.40})$$

Los términos del lado izquierdo de la Ecuación (A.40) no son independientes, ya que están relacionados por el teorema de Gibbs-Duhem,

$$\sum_{j=1}^{NC} x_j X_j = 0 \quad (\text{A.41})$$

Esta relación permite escribir la Ecuación (A.40) de la siguiente manera:

$$x_j X_j = -\frac{x_j r_{jq}}{r_{qq}T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{\xi}} \right) + \sum_{k=1}^{NC} \left(r_{jk} - \frac{r_{jq}r_{qk}}{r_{qq}} \right) (x_j J_k - x_k J_j) \quad (\text{A.42})$$

Por lo que el sistema de ecuaciones que describe la transferencia simultanea de calor y masa es:

$$J'_q = -\frac{1}{r_{qq}T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right) - \sum_{k=1}^{NC} q_k^* J_k \quad (\text{A.43})$$

$$-\frac{x_j}{T} \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \xi} \right)_{T,P} = -\frac{x_j q_j^*}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right) + \sum_{k=1}^{NC} (r_{jk} - r_{jq} q_k^*) (x_j J_k - x_k J_j) \quad (\text{A.44})$$

La forma de estas ecuaciones permite relacionar las resistividades con los coeficientes de transporte normalmente empleados en ingeniería química, tales como la conductividad térmica, los coeficientes de difusión de Maxwell-Stefan y de difusión térmica.

Transporte de calor debido a una diferencia de temperatura El *flux* de transferencia de calor en un sistema multicomponente sin transferencia de masa se describe por medio de la Ecuación (A.43),

$$J'_q = -\frac{1}{r_{qq}T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right) \quad (\text{A.45})$$

La forma común de describir este fenómeno es por medio de la ley de Fourier

$$J'_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial \xi} \quad (\text{A.46})$$

Los valores de los *fluxes* obtenidos por los dos enfoques deben ser iguales, lo que permite calcular la resistividad r_{qq} en términos de la conductividad térmica,

$$r_{qq} = \frac{1}{\lambda T^2} \quad (\text{A.47})$$

Transporte de calor en un medio isotérmico Este fenómeno se conoce como el efecto Dufour, en el cual se genera un *flux* de calor en un sistema isotérmico debido a la transferencia de masa, el valor de J'_q es:

$$J'_q = -\sum_{k=1}^{NC} q_k^* J_k \quad (\text{A.48})$$

En donde q_k^* es el calor de transferencia² el cual se define como:

$$q_k^* = - \left(\frac{J'_q}{J_k} \right)_{T, J_{j \neq k}} \quad (\text{A.49})$$

El calor de transferencia se calcula a partir de los coeficientes de difusión térmica, Ecuación (A.58).

²Traducción del término heat of transfer

Transporte de componente en un medio isotérmico El transporte de masa en un sistema multicomponente isotérmico se describe por la Ecuación (A.50)

$$-\frac{x_j}{T} \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_{k=1}^{NC} (r_{jk} - r_{jq} q_k^*) (x_j J_k - x_k J_j) \quad (\text{A.50})$$

Para describir la transferencia de masa en sistemas multicomponente generalmente se usa el enfoque de Maxwell-Stefan [84],

$$\frac{x_j}{RT} \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_{k=1}^{NC} \frac{x_j J_k - x_k J_j}{C \mathcal{D}_{jk}} \quad (\text{A.51})$$

En donde C es la densidad molar y \mathcal{D}_{jk} es la difusividad de Maxwell-Stefan del componente j en k . La descripción del fenómeno dada por la termodinámica de procesos irreversibles y por la ecuación de Maxwell-Stefan debe ser la misma, por lo que la resistividad se relaciona con la difusividad de la siguiente forma:

$$r_{jk} = -\frac{R}{C \mathcal{D}_{jk}} + r_{qk} q_j^* \quad (\text{A.52})$$

Transporte de masa debido a un gradiente de temperatura El fenómeno de difusión térmica ocurre cuando existe transferencia de masa debido a un gradiente de temperatura sin que exista una diferencia de potencial químico del componente. De otro lado este mismo fenómeno se puede manifestar cuando se genera un gradiente de potencial químico debido a un gradiente de temperatura sin que exista un transporte neto de componente, este último caso corresponde a:

$$-\frac{x_j}{T} \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \xi} \right)_{T,P} = -\frac{x_j q_j^*}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right) \quad (\text{A.53})$$

Lo que permite definir el calor de transferencia en términos de las fuerzas impulsoras de transferencia de calor y masa,

$$q_j^* = T \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_{T,P} \quad (\text{A.54})$$

La expresión de Maxwell-Stefan para el fenómeno anteriormente descrito corresponde a [84]:

$$\frac{x_j}{RT} \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \xi} \right)_{T,P} = -\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{NC} \frac{x_j x_k \alpha_{jk}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right) \quad (\text{A.55})$$

Donde α_{ij} es el factor de difusión térmica en mezclas multicomponente [84],

$$\alpha_{jk} = \frac{1}{\mathcal{D}_{jk}} \left(\frac{D_j^T}{\rho_j} - \frac{D_k^T}{\rho_k} \right) \quad (\text{A.56})$$

donde D_j^T , ρ_j son el coeficiente de difusión térmica y la densidad del componente j . El factor, α_{jk} , es antisimétrico,

$$\alpha_{jk} = -\alpha_{kj} \quad (\text{A.57})$$

Por lo que la equivalencia entre el calor de transferencia y el coeficiente de difusión térmica es:

$$q_j^* = RT \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{NC} x_k \alpha_{kj} \quad (\text{A.58})$$