

COMPARACION DE SECUENCIAS DE DESHIDRATACION DE ETANOL POR DESTILACION EXTRACTIVA CON BENCENO

V. M. Beckley¹, C. A. Parodi¹ y E. A. Campanella^{2,*}

(1) Universidad Nacional del Litoral (UNL). Facultad de Ingeniería Química. Santiago de Estero 2850.
3000 - Santa Fe - Argentina (E-mails: vmbeckley@yahoo.com.ar, cparodi@fiquis.unl.edu.ar)

(2) INTEC (UNL-CONICET). Güemes 3450. S3000GLN - Santa Fe - Argentina (E-mail:
tquique@ceride.gov.ar)

(*) Autor a quien se debe dirigir la correspondencia.

Resumen

Este trabajo tiene el objetivo de comparar un conjunto de secuencias de separación para la deshidratación de una mezcla diluida de etanol en agua por destilación azeotrópica heterogénea usando benceno como solvente. Previo a la comparación, las secuencias se optimizan cambiando sus parámetros de diseño. Las tareas de optimización y comparación se llevaron a cabo con los programas HYSYS y DISTIL. Se compararon secuencias constituidas por dos y tres columnas. Algunas secuencias fueron extraídas de patentes y otras fueron generadas con un proceso de síntesis. Los resultados obtenidos para la comparación se resumen en un balance entre el número de platos y un factor que tiene en cuenta el caudal total de vapor de la secuencia.

Palabras claves: deshidratación etanol, destilación azeotrópica heterogénea, secuencia, columnas, optimización.

COMPARISON OF ETHANOL DEHYDRATION SEQUENCES BY EXTRACTIVE DISTILLATION WITH BENZENE

Abstract

This work has the objective of comparing separation sequence for the dehydration of a diluted mixture of ethanol in water by azeotropic heterogeneous extractive distillation using benzene as entrainer. Before doing, comparison sequences are optimised changing its design parameters. HYSYS and DISTIL were used in all calculations. Sequences involve two and three columns and they were obtained from patents and by synthesis. Results obtained for all sequences can be summarised as a balance between plate number and a factor that account for the total vapour flow of the sequence.

Keywords: ethanol dehydration, heterogeneous azeotropic distillation, sequence, columns, optimisation.

INTRODUCCION

En la industria se utiliza con gran frecuencia secuencias de columnas de destilación azeotrópica heterogénea para separar mezclas difíciles o con azeótropos. El tema de destilación azeotrópica ha sido discutido en extenso por Pham y Doherty (1990) y por Widagdo y Seider (1996). Recientemente, una característica muy particular de las columnas de destilación continua ha sido presentada en la literatura. Las columnas de destilación muestran estados estacionarios múltiples, es decir que, definidas las corrientes de ingreso a la columna y sus parámetros de operación, la columna muestra, en el estado estacionario, distintos perfiles. La existencia de estados estacionarios ha sido estudiada por Bekiaris et al. (2000) y más recientemente por Urdaneta et al. (2002). En la literatura existe un gran número de patentes para estos procesos de separación y varios procedimientos para su síntesis (Tao et al., 2003; Feng et al., 2000; Szanyi et al., 2004). De esta manera, para una separación dada, se puede generar un gran número de alternativas cuyos méritos deben ser comparados.

Este trabajo presenta la discusión de un procedimiento utilizado para comparar un conjunto de secuencias de separación para deshidratar una mezcla diluida de etanol-agua mediante destilación azeotrópica heterogénea extractiva continua usando benceno como solvente. Se debe aclarar que la elección de benceno como solvente se funda en la disponibilidad de información referente a la mezcla y referente a las secuencias de separación. Por ello agua-etanol-benceno es un sistema adecuado para discutir un procedimiento de comparación de secuencias. El procedimiento, por otra parte, es aplicable a sistemas similares. El benceno, como solvente, no es recomendable por sus características contaminantes, existiendo un esfuerzo por encontrar alternativas más benignas al medio ambiente.

METODOLOGIA Y CALCULO

Se propone como primer paso optimizar cada secuencia por separado de manera de, en un segundo paso, compararlas en cuanto a sus capacidades de consumo energético y dimensión de equipos para producir el producto deseado. Para realizar la tarea recurrimos a las herramientas de simulación y diseño HYSYS y DISTIL utilizando el modelo predicción de propiedades de equilibrio UNIQUAC con comportamiento ideal de la fase gas. En

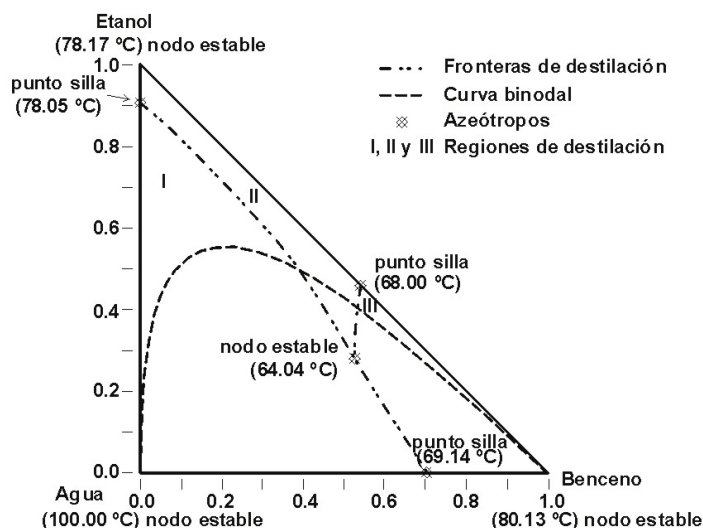


Fig.1: Diagrama de composiciones del sistema etanol-agua-benceno.

UNIQUAC se utilizaron los parámetros de la base de HYSYS/DISTIL porque ellos representan adecuadamente los equilibrios de fases y capturan los aspectos esenciales (azeótropos, frontera de destilación, curva binodal y regiones de destilación) para la simulación de columnas de destilación continua de tres fases (Mandagarán y Campanella, 2003; Mandagarán y Campanella, 2004). Las bondades de los parámetros fueron validadas usando, entre otros, los siguientes datos: azeótropos (Gmehling et al., 1994), equilibrio líquido-vapor (Gmehling y Onken, 1977; Gmehling et al., 2001), equilibrio líquido-líquido (Sorensen y Arlt, 1979).

Una característica particular del sistema etanol-agua-benceno (figura 1) es que forma un azeótropo ternario de mínimo punto de ebullición, razón por la cual es de esperar que los productos deseados en las destilaciones salgan por cola y no por cabeza, y además está localizado en una región de miscibilidad parcial, lo cual explica porqué existe en este tipo de separaciones una estructura típica formada por una columna azeotrópica vinculada a un decantador considerándose el corazón de todas las secuencias.

Las hipótesis comunes a todas las secuencias son: a) las torres siempre operan en fase homogénea mientras que la explotación de la propiedad de miscibilidad parcial se realiza externamente en un decantador a la temperatura de ebullición de la mezcla; b) todos los equipos operan como una etapa de separación simple, es decir, ingresan a ellos una o más corrientes pero salen sólo dos; c) se consi-

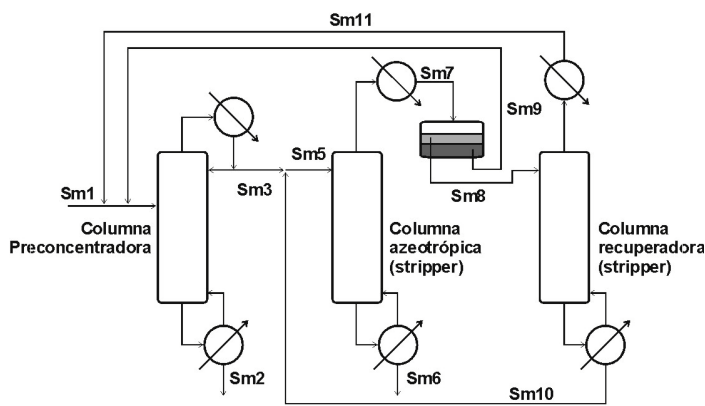


Fig.2: Secuencia de tres columnas obtenidas por síntesis (caso 1).

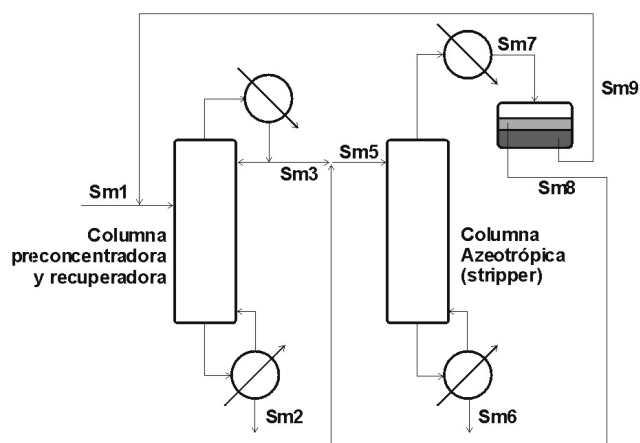


Fig.3: Secuencia de tres columnas obtenidas por síntesis (caso 2).

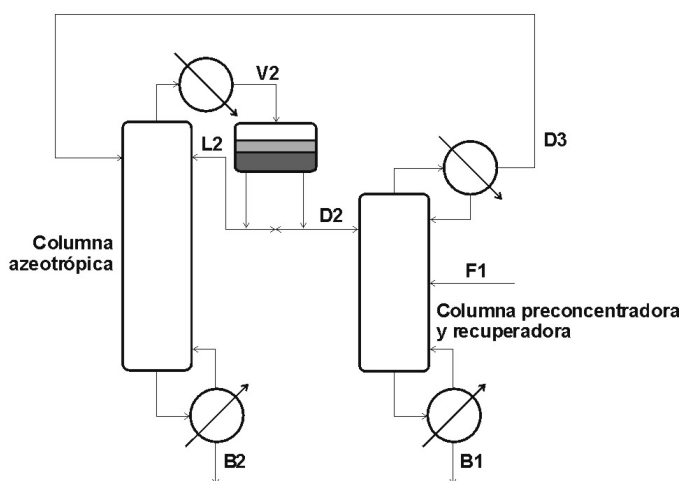


Fig.4: Secuencia de dos columnas (caso 3).

dera que todas las secuencias son capaces de producir un producto deseado tanto en calidad (composición) como en cantidad (producción), o sea, que las especificaciones siempre son las mismas.

La optimización de secuencias persigue el objetivo de encontrar un diseño que se corresponda con la mejor combinación costo de equipos-consumo y, evidentemente, el estimador más apropiado para medir esta relación es el TAC (Douglas, 1988). Sin embargo, este estimador requiere, además de datos actualizados, un diseño detallado de la secuencia.

Nuestro propósito en este trabajo es tomar una decisión de excluir alternativas en el momento en el que sólo se disponen de datos técnicos procedentes de un diseño conceptual, explorando un gran número de posibilidades.

La metodología de la optimización seguida consta de tres etapas: 1) realizar balances de materia; 2) proponer alternativas de diseño modificando concentraciones de corrientes intermedias y 3) estudiar las tendencias de los parámetros V/F (caudal molar del vapor total producido por los hervidores/caudal molar de la alimentación diluida) y número total de etapas de separación requeridas por la secuencia, parámetros obtenidos de un diseño conceptual de las columnas.

RESULTADOS Y DISCUSION

Se optimizan 5 casos que se presentan en las figuras 2 a 6. Los casos 1 (figura 2) y 2 (figura 3) se obtuvieron por síntesis con un procedimiento similar al de Tao et al., 2003. Los casos 3 (figura 4), 4 (figura 5) y 5 (figura 6) se obtuvieron de patentes. La corriente de alimentación en todas las secuencias es una corriente binaria etanol-agua de fracción molar $x_{\text{ETOH}}=0.04$ y caudal 46000 kg/h, teniendo por consigna obtener un producto de fracción molar $x_{\text{ETOH}}=0.999$, y para los subproductos $x_{\text{ETOH}}=0.002$.

Para la primera etapa de optimización, los balances de materia pueden computarse a través de una simulación en el programa HYSYS mediante el empleo de operadores lógicos de balance como lo indica la figura 7, que es el caso más simple presentado y corresponde a la secuencia de la figura 4 (caso 3). Estas simulaciones también son útiles para realizar la segunda etapa, donde, con la

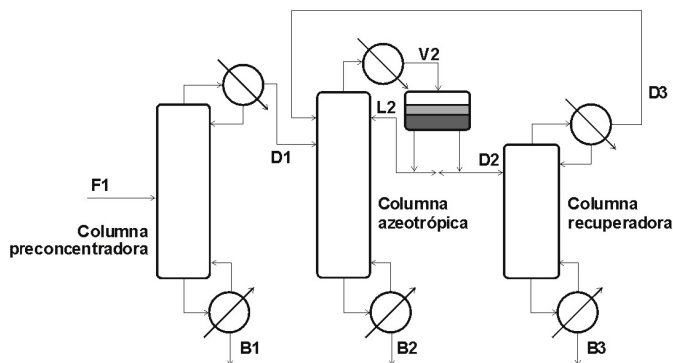


Fig.5: Secuencia de tres columnas de Kubierschky (caso 4).

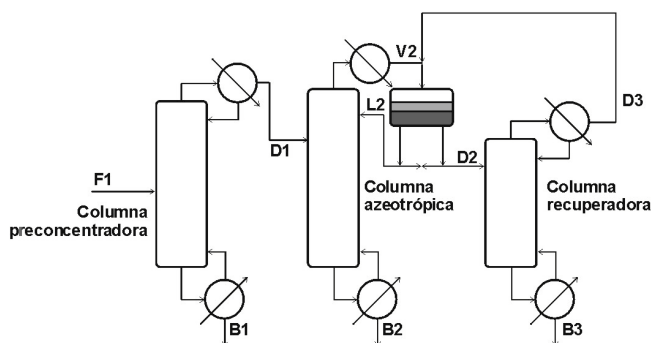


Fig.6: Secuencia de tres columnas (caso 5).

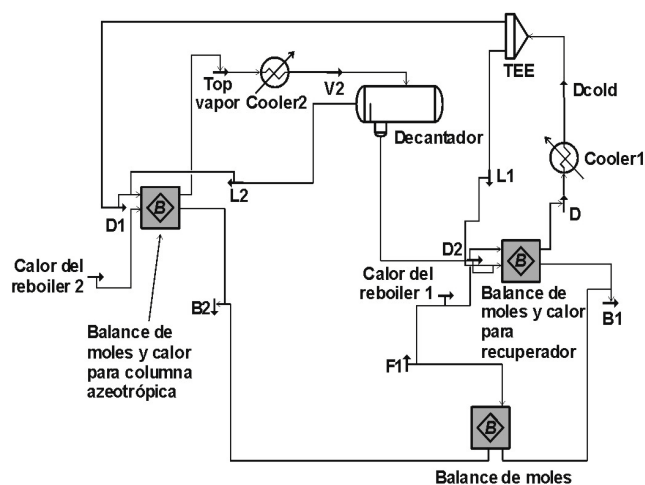


Fig.7: Simulación de balances de materia para la secuencia del caso 3.

aplicación de un caso de estudio (también en HYSYS) se obtienen las alternativas de diseño modificando en todos los casos la composición de vapor de tope de la columna azeotrópica y la composición de la alimentación de la misma, con excepción de la secuencia de la figura 6 (caso 5), donde además se tiene en consideración la posibilidad de variación de la composición de la corriente resultante de la mezcla de V2 y D3.

El desarrollo de la segunda etapa de optimización para los casos 1 y 2 sigue una particular metodología, pues en estos casos no disponemos de alguna orientación en cuanto a cuales deben ser los puntos de partida y finales de los perfiles de composición de cada equipo. Es por ello que, además de solicitarles a estas secuencias que cumplan con un balance de masa, se les exige rigurosamente que estos principios y finales estén dentro de las regiones correspondientes para las que fueron diseñadas. En la figura 8 se ilustra esquemáticamente cómo se realiza una pre-selección de alternativas de diseños para la secuencia de la figura proponiendo diversas composiciones de la corriente Sm7 y una variación combinada de los caudales de Sm3 y Sm5. Los valores de composición de Sm7 aceptados como alternativas son aquellos que dan como resultado una composición de Sm3 en la zona I y a la vez una composición de Sm5 en la sección homogénea de la zona II. Queda de esta manera un pequeño conjunto de tres valores de composición de Sm7 como aceptables para la próxima etapa. Ahora los valores de composición de Sm7 aceptables son los que arrojen composiciones de Sm3 dentro de la zona I y además composiciones de Sm11 dentro de la sección homogénea de la zona III. Resultan de esta manera aceptables sólo dos valores en cuanto a Sm7, pero las combinaciones probables incrementan el número de alternativas a cinco.

La secuencia del caso 3 resulta de mayor simpleza, en cuanto al desarrollo de la presente etapa, que las anteriores y como se puede ver en la bibliografía (Ryan y Doherty, 1989) existen algunas recomendaciones para situar valores de composiciones de destilados específicamente en este tipo de secuencias, con lo cual podemos encuadrar el estudio a áreas reducidas. En la figura 9 se ilustra el procedimiento adoptado para obtener un gran número de alternativas de diseño variando la composición de la corriente V2 y sólo el contenido de agua de la corriente D3. Todas estas opciones son válidas para pasar a la

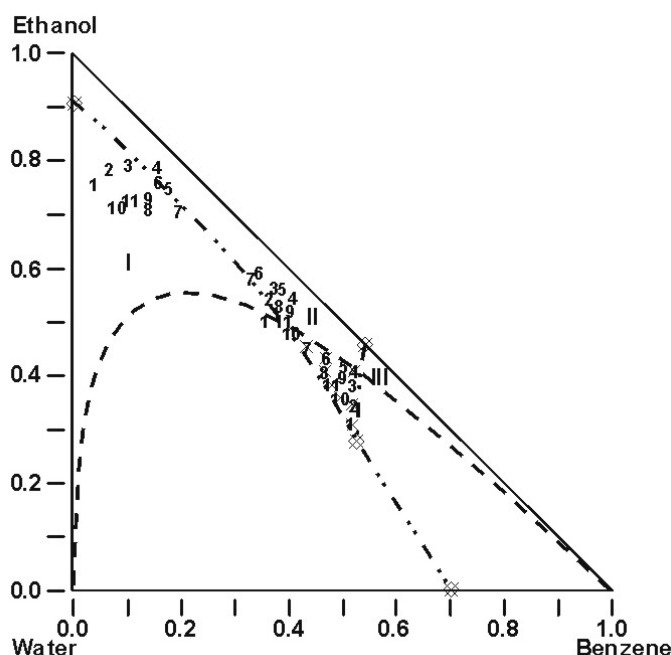


Fig.8: Posibles alternativas de diseño para la secuencia del caso 2.

siguiente etapa. Procediendo de igual manera que en el caso 3, con la restricción que $x_{\text{agua}}=0.12$, se puede obtener según lo indica la figura 10, un reducido número de alternativas correspondientes al caso 4. En el caso 5, utilizando la misma hipótesis usada en el caso 4, fijamos el contenido de agua de la corriente D3 ($x_{\text{agua}}=0.12$) y además fijamos solamente el contenido de benceno en la corriente V2 ($x_{\text{benceno}}=0.517$). Con estas restricciones disminuyen los grados de libertad del sistema y definiendo siete composiciones de la corriente mezcla que ingresa al decantador, convergen los balances de materia y se determinan así las alternativas de diseño.

La etapa siguiente es de diseño conceptual de las columnas. Esto quiere decir que, además de la necesidad de cumplir con los balances de materia y de que razonablemente tratemos de orientar los perfiles de composición, debe existir para el perfil de la columna azeotrópica una ruta adecuada tal que permita la convergencia hacia el valor de composición deseado para el producto (requiriendo un número razonable de etapas de separación). Además, cuando sean aceptables una o más alternativas de diseño, obtendremos a través de esta etapa los parámetros necesarios para comparar secuencias: el número total de platos y el factor V/F (caudal total de la secuencia dividido por el caudal de alimentación).

Para llegar al diseño de la secuencia completa utilizamos los datos de corrientes interme-

dias obtenidos para cada alternativa y se procede a diseñar cada columna en forma separada. Esta metodología también fue adoptada en la bibliografía (Ryan y Doherty, 1989) y, como se verá más adelante, solamente será reformada para el caso 5, pues el equilibrio de las fases en el decantador no es función exclusivamente del diseño de la columna azeotrópica.

Retomando el caso 2, utilizamos para el diseño de la columna preconcentradora el programa comercial DISTIL haciéndola operar al 25% del reflujo mínimo, mientras que para el stripper las simulaciones en HYSYS son el único recurso para llegar al diseño, buscando manualmente la cantidad de etapas de separación requeridas. Operando de esta forma y observando los perfiles de composición resultantes se ha excluido al punto inferior 3 perteneciente a la corriente Sm7 por presentar un perfil muy aplanado en la columna azeotrópica (figura 8). Resumiendo, los valores finales que arrojan las dos alternativas restantes son: 1) 100 etapas teóricas totales y $V/F=0.4513$, y 2) 161 etapas teóricas totales y $V/F=0.8805$. Sin embargo, en el proceso de síntesis de esta secuencia, con una composición de Sm7 levemente superior al punto 3, se ha encontrado un diseño de 91 etapas teóricas totales y $V/F=0.4731$.

En el caso 1 se procede de igual forma que el anterior, diseñando la columna preconcentradora con DISTIL y los strippers con HYSYS. Se resuelve en esta instancia prescindir de las

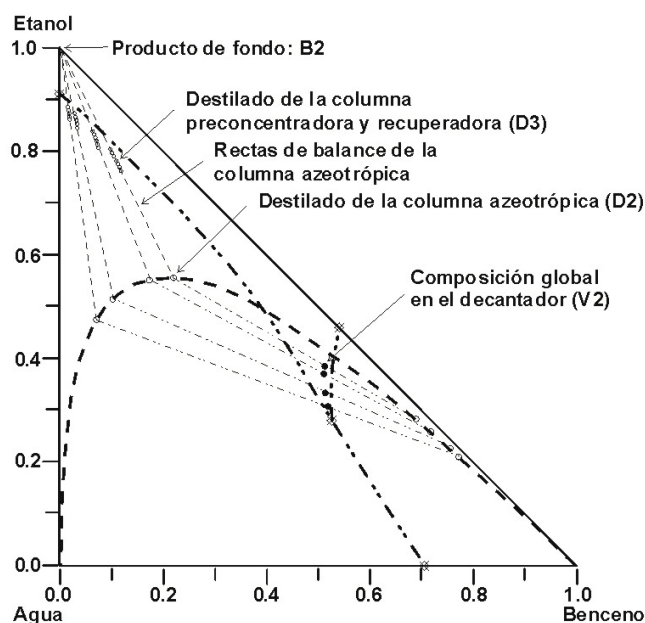


Fig.9: Posibles alternativas de diseño para la secuencia del caso 3.

alternativas derivadas del punto de composición 9 correspondientes a Sm7, porque poseen el mismo inconveniente que aquél descartado en el caso 2. Queda entonces como única alternativa la del punto 3, y esto da idea de cuan sensible puede resultar esta secuencia. El resultado es entonces una secuencia de 131 etapas totales de separación con $V/F=0.7923$.

El caso 3, contrariamente a los casos 1 y 2, permite el desarrollo de la etapa de diseño íntegramente con DISTIL; el resultado fue que todas las alternativas correspondientes a la composición de la corriente V2 más elevada que se indica en la figura 9 no son separaciones factibles, mientras que en el resto, escogiendo un conjunto de diez posibles composiciones de D3, se obtuvieron los diseños que se resumen en la Tabla 1. En ella se observa que, con excepción de muy pocos valores, hay una tendencia a incrementar tanto el número de etapas de separación como los valores de V/F . Esta observación nos llevó a formular la hipótesis antes mencionada y dice que este fenómeno observado es causado únicamente por la deficiencia de agua en la alimentación de la columna azeotrópica, independientemente de la composición del vapor de tope de la misma, por lo tanto podremos simplificar el proceso de optimización si dejamos que la alimentación, única o global, no se ubique tan cerca de la curva de frontera. La decisión tomada en adelante es que todos los diseños de columnas azeotrópicas tomen como especificación

que la composición de la alimentación global tenga una fracción molar $x_{\text{agua}}=0.12$. Esta hipótesis y la decisión tomada disminuye un grado de libertad de la secuencia y hace posible la concreción de los balances de materia en los casos restantes.

Continuando con el caso 3, hecha la observación sobre la Tabla 1, concluimos en que el diseño de 66 etapas totales de separación y $V/F=0.3937$ resulta ser el óptimo de esta secuencia.

Para el caso 4, si bien las alternativas iniciales son cuatro según lo indica la figura 10, las separaciones factibles son aquellas que pertenecen a las dos composiciones de D3 superiores. El desarrollo de la metodología es el mismo que el empleado para el caso 3, a excepción de que el diseño de la columna preconcentradora es único debido a que, por adopción de la hipótesis antedicha, sus especificaciones son constantes. Los resultados fueron: 1) 129 etapas totales de separación y $V/F=0.3476$ para el punto superior y 2) 137 etapas totales de separación y $V/F=0.3546$ el restante. Evidentemente el diseño óptimo pertenece al de 129 etapas.

Como se anticipó en líneas anteriores, para el caso 5 ya no es posible el diseño en forma independiente de cada columna hasta totalizar la secuencia, sin embargo, se tiene un diseño de la columna preconcentradora que también será fijo y la columna recuperadora puede ser diseñada en DISTIL con los

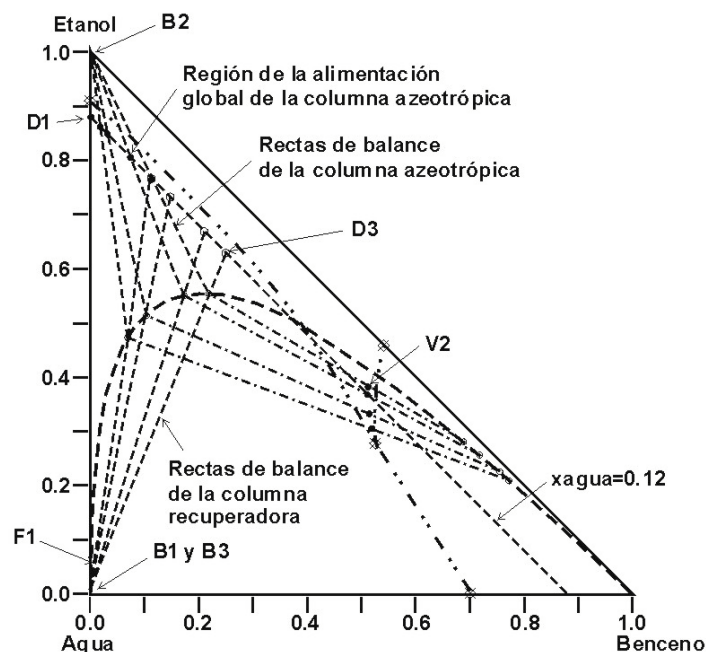


Fig.10: Posibles alternativas de diseño para la secuencia del caso 4.

datos de la etapa anterior. Para concluir con los diseños simulamos estas dos columnas a los extremos de la secuencia en HYSYS y proponemos un diseño fijo para la columna azeotrópica (de 40 platos). Con esta simulación estudiamos las siete alternativas generadas en la etapa anterior modificando el caudal de reflujo a la columna azeotrópica (L2) y el plato de alimentación. Con los perfiles obtenidos y la variación del calor total de hervidores reorientamos el valor de reflujo, luego modificamos el número de platos y el plato de alimentación de la columna azeotrópica para finalizar el diseño con la secuencia ya optimizada a la cual le corresponde una cantidad de 141 etapas totales de separación y $V/F=0.3462$.

Tabla 1: Resultados de los diseños de la secuencia del caso 3.

Composición D3			
x_{etanol}	x_{agua}	N	V/F
0.8844	0.100	90	0.5405
0.8768	0.107	77	0.4817
0.8730	0.110	66	0.5875
0.8617	0.120	59	0.4691
0.8731	0.100	75	0.6298
0.8599	0.110	77	0.4330
0.8477	0.120	66	0.3937
0.8377	0.100	92	0.5111
0.8204	0.110	77	0.4388
0.8051	0.120	67	0.4380

La Tabla 2 presenta los mejores resultados de las optimizaciones realizadas a los cinco casos donde puede apreciarse la gran diferencia de etapas totales de separación en secuencias de tres columnas con respecto a las secuencias de dos columnas. A partir del caso 3 se observa que el incremento de etapas trae consigo una disminución del consumo de vapor. El comportamiento resulta muy útil como patrón para señalar cuan inconvenientes resultan las secuencias de los casos 1 y 2. Si bien el caso 2 resulta una propuesta mejorada del caso 1, en contraste con el caso 3 resulta muy inconveniente. En lo que respecta a la optimización de las secuencias de los casos 3 y 4 la tendencia vista en los resultados coincide con la que se puede ver en la bibliografía (Ryan y Doherty, 1989). Es importante destacar que el control de la columna azeotrópica es crítico en todas las secuencias analizadas dada la gran sensibilidad y poca flexibilidad operativa que ofrecen las secuencias. La razón que lo justifica es que

Tabla 2: Resumen de resultados de las optimizaciones.

Caso	Número de columnas	Número de etapas	V/F
1	3	131	0.7923
2	2	91	0.4731
3	2	66	0.3937
4	3	129	0.3476
5	3	141	0.3462

en cada secuencia le corresponde al vapor de tope de la columna azeotrópica una única y estrecha zona de operación.

CONCLUSIONES

Se compararon cinco secuencias para deshidratar etanol con la ayuda de un solvente (benceno). Previo a la comparación, las secuencias fueron optimizadas. La comparación de las secuencias se resume en un balance entre el número de platos y el factor V/F. Los resultados obtenidos indican que el procedimiento propuesto es útil para comparaciones preliminares de secuencias de separación.

NOMENCLATURA

F1=Sm1= Alimentación
D1=Sm3= Destilado de la preconcentración
D2=Sm9= Destilado de la columna azeotrópica
D3=Sm10= Recuperación del entrainer
V2=Sm7= Condensado del vapor de tope de la columna azeotrópica
L2=Sm8= Reflujo de la columna azeotrópica
B2=Sm6= Producto de fondo de la columna azeotrópica
B1=B3=Sm2= Subproductos acuosos
Sm11= Corriente orgánica rica en etanol
TAC= Costo anual total

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido apoyado económicamente por la Universidad Nacional del Litoral y el CONICET.

REFERENCIAS

- Bekiaris, N., T.E. Gütinger y M. Morari, "Multiple Steady States in Distillation: Effect of VL(L)E Inaccuracies", *AIChE J.*: 46 (5), 955-979 (2000).
- Douglas, J.M., "The Conceptual Design of Chemical Processes", Mc Graw-Hill, New York (1988).
- Gmehling, J. y U. Onken, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", 1st. Edition, DECHEMA, Vol. I, Part 1, 185 (1977).
- Gmehling, J., U. Onken, W. Arlt, P. Grenzhauser, U. Weidlich, B. Kolbe y J. Rarey, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", 1st. Edition, DECHEMA, Vol. I, Part 2c, 383 (2001).
- Feng, G., L.T. Fan, F. Friedler y P.A. Seib, "Identifying Operating Units for the Design and

Synthesis of Azeotropic-Distillation Systems", *Ind. Eng. Chem. Res.* : 39 (1) , 175-184 (2000).

Gmehling, J., J. Menke, J. Krafczyk y K. Fischer, "Azeotropic Data", 1st. Edition, Part I y II, VCH Publishers, Inc., New York (1994).

Mandagaran, B.A. y E.A. Campanella, "Correlación del Equilibrio Líquido-Líquido-Vapor en Sistemas Azeotrópicos", Libro de Resúmenes del XIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Tomo II, 264, Bahía Blanca-Argentina, 7-10 Abr. (2003).

Mandagaran, B.A. y E.A. Campanella, "Equilibrio Líquido-Líquido en Sistemas Azeotrópicos Heterogéneos", (CD), XXV Congreso Argentino de Química, Olavarría-Buenos Aires, 22-24 Set. (2004).

Pham, H.N. y M.F. Doherty, "Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillation. III. Column Sequences", *Chem. Eng. Science* : 45 (7), 1845-1854 (1990).

Ryan, P.J. y M.F. Doherty, "Design/Optimization of Ternary Heterogeneous Azeotropic Distillation Sequences", *AIChE J.* : 35 (10), 1592-1601 (1989).

Sorensen, J.M. y W. Arlt, "Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection", 1st. Edition, DECHEMA, Vol. V, Part 1, 341 (1979).

Szanyi, A., P. Mizsey y Z. Fonyo, "Novel Hybrid Separation Processes for Solvent Recovery Based on Positioning the Extractive Heterogeneous-Azeotropic Distillation", *Chem. Eng. and Processing* : 43, 327-338 (2004).

Tao, L., M.F. Malone y M.F. Doherty, "Synthesis of Azeotropic Distillation Systems with Recycles", *Ind. Eng. Chem. Res.* : 42 (8), 1783-1794 (2003).

Urdaneta, R.Y., J. Bausa, S. Brüggemann y W. Marquardt, "Analysis and Conceptual Design of Ternary Heterogeneous Azeotropic Distillation Processes", *Ind. Eng. Chem. Res.*: 41 (16), 3849-3866 (2002).

Widagdo, S. y W.D. Seider, "Azeotropic Distillation", *AIChE J.* : 42 (1), 96-130 (1996).