



**METODOLOGÍA PARA DISEÑO, ANÁLISIS Y OPTIMIZACIÓN TERMODINÁMICA DE COLUMNAS DE DESTILACIÓN CON INTERCAMBIADORES DE CALOR INTERNOS**

**METHODOLOGY FOR DESIGN, ANALYSIS AND THERMODYNAMIC OPTIMIZATION OF DISTILLATION COLUMNS WITH INTERNAL HEAT EXCHANGERS**

D.F. Mendoza<sup>1\*</sup> y C.A.M. Riascos<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma del Caribe, Departamento de Ingeniería Mecánica, Calle 90 No. 46-112, Barranquilla, Colombia.

<sup>2</sup>Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C., Código Postal 111321 - Colombia.

Recibido 11 de Febrero de 2014; Aceptado 17 de Abril de 2015

**Resumen**

Se presenta una metodología para el diseño, análisis y optimización termodinámica de columnas de destilación con intercambiadores de calor internos. El método emplea la termodinámica irreversible y trayectorias de destilación reversibles para mapear, clasificar y evaluar las irreversibilidades del proceso, y una estrategia de optimización restringida multinivel para determinar la distribución de la carga de calor que minimiza la producción de entropía en la columna. La metodología propuesta es una extensión de trabajos anteriores (Mendoza y Riascos, 2010 y 2011), incluye el cálculo de trayectorias de destilación reversible como estrategia para establecer límites para las variables de diseño que se deben estimar durante la optimización, y para la eficiencia termodinámica alcanzable. La metodología se aplica al proceso de deshidratación de etanol por destilación extractiva empleando etilenglicol como agente de extracción, este sistema por la gran diferencia entre los puntos de ebullición de los componentes y la alta no idealidad representa un desafío interesante para el desarrollo de estrategias de diseño y optimización. Los resultados muestran que en las columnas de destilación con intercambiadores de calor secuenciales, optimizadas, la generación de entropía se reduce 14% (columna de recuperación de solvente) y 16% (columna extractiva) en comparación con su contraparte adiabática, también optimizada. Además, para el estudio de caso considerado, la metodología propuesta ha mostrado ser robusta, sin problemas de convergencia durante la optimización, permitiendo generar una propuesta para el diseño y operación óptimos de las columnas. Los resultados presentan buena concordancia con los obtenidos con el simulador Aspen Plus<sup>TM</sup> empleando el modelo *radfrac*.

**Palabras clave:** optimización, destilación extractiva, columnas diabáticas, generación de entropía, destilación reversible, termodinámica irreversible.

**Abstract**

A methodology for design, analysis and thermodynamic optimization of distillation columns with internal heat exchangers is presented. The method employs irreversible thermodynamics and reversible distillation trajectories to map, classify and assess process irreversibilities, it employs a multilevel constrained optimization strategy to determine the heat load distribution that minimizes the entropy production in the column. The proposed methodology is an extension of previous works (Mendoza and Riascos, 2010 and 2011), it includes calculation of reversible distillation trajectories as strategy to define limits for design variables that must be estimated in the optimization, and for attainable thermodynamic efficiency. The ethanol dehydration process by extractive distillation using ethylene glycol as entrainer is used to illustrate the methodology, due to the difference between components boiling points and the high non-ideality, this system is an interesting challenge for developing of design and optimization strategies. The results show that optimized distillation columns with sequential heat exchangers reduce the entropy generation 14% (solvent recovering column) and 16% (extractive column) compared with its optimized adiabatic ones. Furthermore, the proposed methodology showed to be robust, without convergence problems during the optimization, in that way, it allows to generate a suggestion for the optimal design and operation of the columns. The results show good concordance with the ones obtained with Aspen Plus<sup>TM</sup> employing *radfrac* model.

**Keywords:** optimization, extractive distillation, diabatic columns, entropy production, reversible distillation, irreversible thermodynamics.

\* Autor para la correspondencia. E-mail: : diego.mendoza24@uac.edu.co  
Tel. (57) 5 357 59 44

## 1 Introducción

Tradicionalmente, las columnas de destilación operan adiabáticamente, es decir, el intercambio de calor con los alrededores, necesario para impulsar la separación, se realiza en unidades exógenas ubicadas en los extremos de la columna: condensador en la parte superior y rehervidor en la inferior. No obstante, cuando se permite intercambio de calor en las etapas internas de la columna (columna diabática) se puede obtener un mejor aprovechamiento energético, lo que contribuye a la reducción de los costos operacionales y de las emisiones de dióxido de carbono asociadas al proceso.

Una columna diabática ideal es aquella en la que la diferencia de temperatura entre el fluido de servicio y la mezcla líquido-vapor es infinitesimal. Esta condición es imposible de lograr en una planta real ya que requeriría diseñar equipos con áreas de transferencia de calor excesivas (tendientes a infinito) y disponer de un fluido (o fluidos) de servicio con temperatura similar a la de la etapa en la que lleva a cabo el intercambio térmico. Una forma práctica de aprovechar las características de la destilación diabática es mediante el uso de intercambiadores de calor secuenciales (SHE: *Sequential Heat Exchangers*) en las etapas internas (ver Fig. 1). En esta configuración el medio de transferencia de calor fluye de una etapa a la siguiente; por tanto, al igual que en la columna adiabática, sólo es necesario un fluido para realizar el calentamiento y otro para el enfriamiento. La evidencia experimental (de Koeijer y Rivero, 2003) muestra que las columnas de destilación con intercambiadores de calor secuenciales (SHE) logran mayor eficiencia de segunda ley que las columnas tradicionales (adiabáticas), siempre y cuando se encuentre un perfil de temperatura adecuado para el fluido de transferencia de calor (Jiménez y col., 2004).

El diseño óptimo de columnas con intercambiadores de calor secuenciales ha considerado, principalmente, sistemas binarios en columnas de destilación con una sola corriente de alimentación (Zemp y col., 1997; Jiménez y col., 2004; Tsirling y col., 2006; Bandyopadhyay, 2007; de Koeijer y Kjelstrup, 2000; Røsjorde y Kjelstrup, 2005). El propósito de este trabajo es proponer una estrategia matemática para el diseño, análisis y optimización de columnas de destilación con intercambiadores de calor secuenciales, con una y dos corrientes de alimentación para sistemas multicomponente con alta no idealidad y con puntos

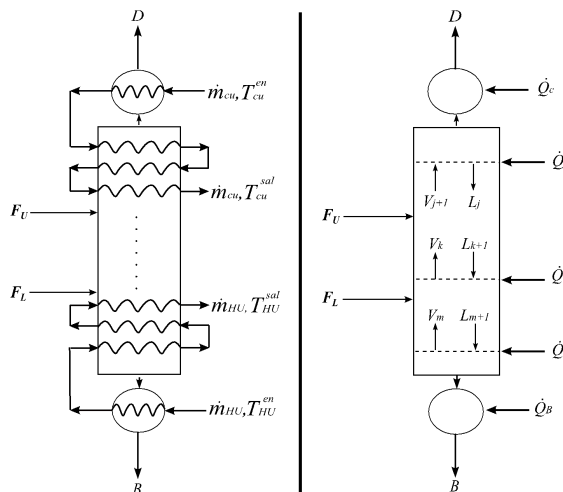


Fig. 1. Columna con intercambiadores de calor secuenciales. Trayectoria de los fluidos de servicio de transferencia de calor (izquierda). Flujos internos del líquido y el vapor en la columna (derecha).

de ebullición lejanos, específicamente para sistemas de destilación extractiva, los cuales presentan grandes diferencias topológicas con los sistemas de destilación convencionales. Este método puede usarse para evaluar, en una fase inicial del diseño, la conveniencia del uso de columnas SHE y generar la información para la simulación rigurosa de los sistemas de destilación.

## 2 Modelo matemático

El modelo matemático propuesto toma elementos del enfoque de etapa de equilibrio (Seader y Henley, 1998) y del método del valor de frontera (Doherty y Malone, 2001) para realizar el diseño conceptual de las columnas adiabáticas y SHE, lo que permite calcular el número de etapas de separación ideales, el consumo energético, la eficiencia termodinámica y el área de transferencia de calor del equipo con un mínimo de información. No obstante, la estructura propuesta puede modificarse para usar modelos de no equilibrio y realizar el diseño detallado de las columnas.

En el método del valor de frontera para columnas con una sola corriente de alimentación, los balances de las etapas pertenecientes a la zona de rectificación se realizan a partir de la corriente de destilado, y los balances de las etapas de la zona de agotamiento, a partir de la corriente de producto de fondo. En el caso de columnas con doble alimentación, los balances de las etapas entre las dos corrientes de

alimentación (zona extractiva) pueden plantearse, ya sea considerando la corriente de destilado o la de fondo (Fig. 1). Un diseño factible es aquel en el cual las líneas de operación de las diferentes zonas de la columna se intersecan (Doherty y Malone, 2001) y el balance de energía en cada una de las zonas se ajusta al balance global del equipo.

### 2.1 Columna con una alimentación

Una columna de destilación con una sola corriente de alimentación y dos productos puede dividirse en tres secciones o zonas principales, a saber: la etapa de alimentación, la sección de rectificación y la de agotamiento. A continuación se presenta el modelo para estas secciones.

#### 2.1.1. Zona de rectificación

Los balances de materia para la  $j$ -ésima etapa en una columna diabática (Fig. 1) son:

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

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 en la mezcla y  $r_j$  es la relación molar de reflujo en la etapa  $j$ , definida como la razón entre el flujo molar líquido que abandona la etapa,  $L_j$ , y el flujo molar del destilado,  $D$ .

$$r_j \equiv \frac{L_j}{D} \quad (2)$$

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

$$1 - \sum_{i=1}^{NC} y_{i,j+1} = 0 \quad (3)$$

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

$$\frac{h_{j+1}^V - h_D}{h_D} + r_j \left( \frac{h_{j+1}^V - h_j^L}{h_D} \right) + \frac{\dot{Q}_c}{Dh_D} \left( 1 + \sum_{l=1}^j q_l \right) = 0 \quad (4)$$

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  $\dot{Q}_c$ .

$$q_l \equiv \frac{\dot{Q}_l}{\dot{Q}_c} \quad (5)$$

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,

$$y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, NC) \quad (6)$$

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

$$K_{i,j} = \frac{\gamma_{i,j} P_{i,j}^{sat}}{\hat{\Phi}_{i,j} P_j} \quad (i = 1, 2, \dots, NC) \quad (7)$$

La presión en cada etapa podría calcularse a partir de una ecuación hidráulica (Locket, 1986), 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, para el caso de un condensador total se tiene:

$$\frac{\dot{Q}_c}{D} = (1 + r_0)(h_D - h_1^V) \quad (8)$$

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 Ec. (2).

La carga 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,  $cu$ ,

$$\dot{Q}_j = \dot{m}_{cu} C_{Pcu,j} (T_{cu,j}^{sal} - T_{cu,j}^{en}) \quad (9)$$

donde  $\dot{m}_{cu}$  y  $C_{Pcu}$  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. La temperatura de salida del fluido enfriamiento en la etapa  $j$ ,  $T_{cu,j}^{en}$ , se calcula usando el coeficiente global de transferencia de calor ( $U_j$ ), el área de transferencia ( $A_j$ ), y la temperatura de la etapa ( $T_j$ ).

$$T_{cu,j}^{sal} = T_j + (T_{cu,j}^{en} - T_j) \exp\left(\frac{-U_j A_j}{\dot{m}_{cu} C_{Pcu}}\right) \quad (10)$$

Cabe recordar que la temperatura de entrada del fluido de transferencia de calor a la etapa  $j + 1$  es la temperatura de salida de la etapa anterior,  $j$ ; es decir,

$$T_{cu,j+1}^{en} = T_{cu,j}^{sal} \quad (11)$$

### 2.1.2. Zona de agotamiento

Los balances por componente en la  $m$ -ésima etapa de la zona de agotamiento (Fig. 1) son:

$$x_{i,m+1} - \frac{s_m}{1 + s_m} y_{i,m} - \frac{x_{i,B}}{1 + s_m} = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, NC) \quad (12)$$

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,  $B$ ,

$$s_m \equiv \frac{V_m}{B} \quad (13)$$

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

$$1 - \sum_{i=1}^{NC} x_{i,m+1} = 0 \quad (14)$$

Las composiciones de las corrientes que abandonan la etapa se calculan usando la restricción de equilibrio de fases, Ec. (6). El balance de energía en la etapa  $m$  es:

$$\frac{h_{m+1}^L - h_B}{h_B} + s_m \frac{h_{m+1}^L - h_m^V}{h_B} + \frac{\dot{Q}_B}{Bh_B} \left( 1 + \sum_{l=1}^m q_l \right) = 0 \quad (15)$$

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

$$q_l \equiv \frac{\dot{Q}_l}{\dot{Q}_B} \quad (16)$$

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

$$\frac{\dot{Q}_B}{B} = s_0(h_0^V - h_1^L) + (h_B - h_1^L) \quad (17)$$

donde  $h_1^L$  y  $h_0^V$  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, Ec. (13). En el modelo se considera que el vapor generado en el rehervidor está en equilibrio con el líquido de fondo, Ec. (6).

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

$$\dot{Q}_m = -\dot{m}_{HU} C_{PHU,m} (T_{HU,m}^{sal} - T_{HU,m}^{en}) \quad (18)$$

Cada uno de los términos de la Ec. (18) tiene el mismo significado que los de la Ec. (9), y la temperatura de salida del medio de calentamiento en cada etapa se calcula de forma análoga a la Ec. (10), y es igual a la de entrada de la siguiente etapa.

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

$$\frac{D}{B} - \frac{x_{i,B} - z_{i,F}}{z_{i,F} - z_{i,D}} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, NC) \quad (19)$$

$$F - D - B = 0 \quad (20)$$

$$1 - \sum_{i=1}^{NC} z_{i,D} = 0 \quad (21)$$

$$\frac{Dh_D}{Bh_B} \left[ \frac{h_F - h_D}{h_D} + \frac{\dot{Q}_c}{Dh_D} \left( 1 + \sum_{j=1}^J q_j \right) \right] + \frac{h_F - h_B}{h_B} + \frac{\dot{Q}_B}{Bh_B} \left( 1 + \sum_{m=1}^M q_m \right) = 0 \quad (22)$$

## 2.2 Columna con dos corrientes de alimentación

En una columna con dos alimentaciones los balances por componente y de energía para las zonas de rectificación y agotamiento son iguales a los de la columna con una alimentación (Sección 2.1). Los balances por componente y de energía para la  $k$ -ésima etapa de la zona extractiva (Fig. 1) son:

$$x_{i,k+1} - \frac{s_k}{1 + s_k - \frac{F_L}{B}} y_{i,k} - \frac{x_{i,B} - \frac{z_{i,FL} F_L}{B}}{1 + s_k - \frac{F_L}{B}} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, NC) \quad (23)$$

$$\frac{F_L}{B} \left( \frac{h_{FL} - h_{k+1}^L}{h_B} \right) + \frac{h_{k+1}^L - h_B}{h_B} + s_k \left( \frac{h_{k+1}^L - h_k^V}{h_B} \right) + \frac{\dot{Q}_B}{Bh_B} \left( 1 + \sum_{l=1}^k q_l \right) = 0 \quad (24)$$

Las Ecs. (23) y (24) son similares a las Ecs. (12) y (15), las diferencias consisten en la inclusión del flujo,  $F_L$ , la composición,  $z_{i,FL}$ , y la entalpía,  $h_{FL}$ , de la corriente de alimentación inferior. El último término en la Ec. (24) representa la transferencia de calor acumulada en las zonas de agotamiento y extractiva de la columna hasta la etapa  $k$ .

Los balances globales de materia y energía en una columna con dos corrientes de alimentación se pueden formular de forma análoga a los de la columna con una alimentación, Ecs. (19) a (22), reemplazando  $z_{i,F}$ ,  $F$  y  $h_F$  por:

$$z_{i,F} = \frac{F_r z_{i,FU} + z_{i,FL}}{1 + F_r} \quad (25)$$

$$F = F_L(1 + F_r) \quad (26)$$

$$h_F = \frac{F_r h_{FU} + h_{FL}}{1 + F_r} \quad (27)$$

donde  $F_r$  es la relación entre los flujos de las corrientes de alimentación superior e inferior,  $F_r = F_U/F_L$ .

### 2.3 Entropía generada en las columnas

La entropía generada en las columnas de destilación,  $ds_{irr}/dt$ , se calcula mediante el balance de entropía alrededor de la columna.

$$\frac{ds_{irr}}{dt} = D \left[ s_D - s_F - \frac{\dot{Q}_c}{DT_c} \left( 1 + \sum_{j=1}^J \frac{q_j}{\tau_j} \right) \right] + B \left[ s_B - s_F - \frac{\dot{Q}_B}{BT_B} \left( 1 + \sum_{m=1}^M \frac{q_m}{\tau_m} \right) \right] + \left( \frac{ds_{irr}}{dt} \right)_{HX} \quad (28)$$

donde  $s_D$ ,  $s_B$  son las entropías molares de las corrientes de destilado y fondo;  $\tau_j$  y  $\tau_m$  son temperaturas adimensionales para las etapas de rectificación y agotamiento,  $\tau_j = T_j/T_C$  y  $\tau_m = T_m/T_B$ , y  $s_F$  es la entropía de las corrientes de alimentación,

$$s_F = \frac{F_r s_{FU} + s_{FL}}{1 + F_r} \quad (29)$$

El último término del lado derecho en la Ec. (28) es la entropía generada por la transferencia de calor entre los intercambiadores de calor internos de las columnas

SHE y la dispersión líquido-vapor en las etapas de rectificación y agotamiento,

$$\left( \frac{ds_{irr}}{dt} \right)_{HX} = \sum_{j=1}^J \left( \frac{ds_{irr}}{dt} \right)_{HX,j} + \sum_{m=1}^M \left( \frac{ds_{irr}}{dt} \right)_{HX,m} \quad (30)$$

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

$$\left( \frac{ds_{irr}}{dt} \right)_{HX,m} = \dot{Q}_m X_{q,m} \quad (31)$$

La fuerza impulsora se calcula como:

$$X_{q,m} = \frac{1}{T_m} - \frac{1}{\bar{T}_{f,m}} \quad (32)$$

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.

#### 2.3.1. Mínima producción de entropía y eficiencia termodinámica de la separación

Dadas las condiciones de las corrientes de alimentación, la presión de la columna y la tarea de separación, la mínima generación de entropía, corresponde a una columna con un número infinito de etapas y con transferencia de calor reversible en cada una de ellas, es decir:

$$\left( \frac{ds_{irr}}{dt} \right)_{min} = D \left[ s_D - s_F - \frac{\dot{Q}_c}{DT_c} \left( 1 + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{q_l}{\tau_l} \right) \right] + B \left[ s_B - s_F - \frac{\dot{Q}_B}{BT_B} \left( 1 + \sum_{b=1}^{\infty} \frac{q_b}{\tau_b} \right) \right] \quad (33)$$

La transferencia de calor reversible requiere una diferencia infinitesimal entre las temperaturas de la etapa y del fluido de servicio, condición imposible de alcanzar en la práctica, pero útil como referencia en el análisis de eficiencia termodinámica de segunda ley.

La determinación de la trayectoria de operación con mínima producción de entropía implica calcular la distribución de la carga de calor, o de temperatura, que minimiza la entropía producida en el equipo. Se sabe que una sección requiere un número infinito de etapas cuando la línea de operación toca la de equilibrio, lo que se conoce como el *pinch* de transferencia de masa.

En la condición de *pinch* se cumple que no hay cambio de composición a pesar del incremento en el número de etapas (Levy y Doherty, 1986). 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 (Koehler y col., 1995).

Las ecuaciones para calcular la composición de *pinch* en la zona de rectificación, desarrolladas a partir de las Ecs. (1) y (4) son:

$$y_{i,p} - \frac{r_p}{1+r_p} x_{i,p} - \frac{z_{i,D}}{1+r_p} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, NC) \quad (34)$$

$$\frac{h_p^V - h_D}{h_D} + r_p \left( \frac{h_p^V - h_p^L}{h_D} \right) + \frac{\dot{Q}_c}{Dh_D} \left( 1 + \sum_{l=1}^p q_l \right) = 0 \quad (35)$$

El conjunto de ecuaciones que permiten calcular la composición de *pinch* en las zonas de agotamiento y extractiva se obtienen de forma análoga, a partir de las Ecs. (12), (15), (23) y (24), respectivamente. Adicionalmente, el equilibrio líquido-vapor en el *pinch* es:

$$y_{i,p} - K_{i,p} x_{i,p} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, NC) \quad (36)$$

La trayectoria de destilación reversible se obtiene cuando se calculan los puntos *pinch* de transferencia de masa (Ecs. 34 a 36) para varias relaciones de reflujo o de evaporación, según corresponda (Ayotte-Sauve y Sorin, 2010).

### 2.3.2. Eficiencia termodinámica de la separación

La eficiencia dada por la segunda ley de la termodinámica,  $\eta^II$ , relaciona el trabajo mínimo para la separación,  $W_{min}^{sep}$ , con el trabajo real requerido,  $W_{real}^{sep}$  (Kjelstrup y Bedeaux, 2006),

$$\eta^II = \frac{W_{min}^{sep}}{W_{real}^{sep}} \quad (37)$$

donde el trabajo de separación mínimo se calcula como la diferencia de la disponibilidad energética de las corrientes de materia que ingresan y salen del sistema (Seader y Henley, 1998), que en el caso de una columna con dos alimentaciones es,

$$W_{min}^{sep} = F_U b_{FU} + F_L b_{FL} - B b_B - D b_D \quad (38)$$

La función de disponibilidad energética de una corriente, por ejemplo del destilado,  $b_D$ , se calcula como (Tester y Modell, 1997):

$$b_D = h_D - T_0 s_D \quad (39)$$

donde  $h_D$ ,  $s_D$  denotan la entalpía y entropía de la corriente, y  $T_0$  la temperatura del ambiente ( $T_0 = 298.15K$ ).

El trabajo de separación real considera el trabajo de separación ideal,  $W_{min}^{sep}$ , y el trabajo disipado (perdido) debido a las irreversibilidades inherentes al proceso  $W^{dis}$ ,

$$W_{real}^{sep} = W_{min}^{sep} + W^{dis} \quad (40)$$

El teorema de Gouy-Stodola (Kjelstrup y Bedeaux, 2006) permite calcular el trabajo perdido como el producto de la temperatura ambiente y la entropía generada en el proceso,

$$W^{dis} = T_0 \left( \frac{ds_{irr}}{dt} \right) \quad (41)$$

De esta forma, la eficiencia termodinámica de una columna de destilación reversible (diabática) 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.

## 3 Solución del modelo y optimización

### 3.1 Especificación de variables

El análisis de grados de libertad presentado en la Tabla 1 muestra las variables que pueden calcularse con 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 alimentaciones son:

1. La corriente de alimentación inferior:  $F_L, T_{FL}, P_{FL}, z_{FL}$ .
2. La corriente de alimentación superior:  $F_r, T_{FU}, P_{FU}, z_{FU}$ .
3. La corriente de destilado:  $D, T_D, z_D$ .
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 condiciones de transferencia de calor en los intercambiadores externos:  $r_0, s_0, U_0, A_0$ .

Tabla 1. Análisis de grados de libertad en las columnas de destilación.

| Zona          | Ecuaciones.            | Variables desconocidas                                  | Variables conocidas   |
|---------------|------------------------|---|---|
| Condensador   | 1, 3, 6, 8, 9, 10      | $\dot{Q}_c, y_1, T_1, x_0, T_{cu,0}^{sal}, A_c$         | $r_0, D, T_D, z_D, P_D, \dot{m}_c, T_c$   |
| Rectificación | 1, 3, 4, 6, 9, 10      | $T_{j+1}, y_{j+1}, x_j, r_j, T_{cu,j}^{sal}, \dot{Q}_j$ | $T_j, y_j, A_j, U_j, T_{cu,j}^{en}, \dot{m}_{cu}, P_j$  |
| Calderín      | 6, 10', 11, 13, 16, 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 | 6, 10', 11, 13, 14, 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    | 6, 10', 13, 17, 22, 23 | $T_{k+1}, x_{k+1}, y_k, T_{HU,k}^{sal}, \dot{Q}_k, s_k$ | $T_k, y_k, A_k, U_k, T_{HU,k}^{en}, \dot{m}_{HU,k}, F_L, T_{FL}, P_{FL}, z_{FL}, F_r, T_{FU}, P_{FU}, z_{FU}, n_{FL}, P_k, B$ |

Las Ecs. 10' son análogas a la 10.

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,  $n_{Rec}^{max}$ .
10. El número máximo de etapas en la zona extractiva,  $n_{Ext}^{max}$ .

Para la columna de destilación con una sola corriente de alimentación se omiten las especificaciones concernientes a la alimentación superior, a la etapa de alimentación de la corriente inferior y al 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, Ecs. (19) a (22), proveyendo  $NC + 2$  relaciones adicionales lo que implica que solamente es necesario especificar  $NC + 1$  variables entre  $B, D, z_D, x_B$ , y el balance de energía global permite calcular una variable, ya sea  $r_0$  o  $s_0$ .

### 3.2 Algoritmo de 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 una alimentación, omitiendo los pasos correspondientes a la sección extractiva.

1. Definir las especificaciones de diseño (ver Sección 3.1).

2. Calcular los flujos y composiciones de los productos, Ecs. (19) a (21).
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 1).
5. Resolver las etapas correspondientes a la zona de rectificación, etapas  $j = 1$  hasta  $n_{Rec}^{max}$  (ver Tabla 1).
6. Calcular la energía disponible para las zonas de agotamiento y extractiva usando el balance de energía global, Ec. (22), término  $\dot{Q}_B(1 + \sum_{m=1}^M q_m)$ .
7. Proponer  $s_0$  y resolver las ecuaciones pertenecientes al rehervidor (ver Tabla 1). El valor de  $s_0$  debe ser tal que la carga de calor calculada para el rehervidor,  $\dot{Q}_B$ , no supere la carga de calor disponible para las zonas de agotamiento y extractiva, calculada en el paso 6.
8. Solucionar las etapas de la zona de agotamiento, etapas  $m = 1$  hasta  $n_{FL} - 1$ , verificando que la carga de calor acumulada no supere la calculada en el paso 6.
9. Dado  $s_0$ , solucionar las ecuaciones pertenecientes al rehervidor (ver Tabla 1).
10. Solucionar la zona de agotamiento, etapas  $m = 1$  hasta  $n_{FL} - 1$ .
11. Solucionar la zona extractiva, etapas  $m = 1$  hasta  $n_{Ext}^{max}$ .

12. Usar el balance de energía global, Ec. (22), para calcular la carga de calor disponible para la zona de rectificación, término  $\dot{Q}_C(1 + \sum_{j=1}^J q_j)$  en la Ec. (22).
13. Proponer  $r_0$  y calcular el condensador. El valor de  $r_0$  debe ser tal que  $\dot{Q}_C$  no supere la carga de calor disponible para la zona de rectificación.
14. Solucionar las etapas de la zona de rectificación, etapas  $j = 1$  hasta  $n_{Rec}^{max}$ , verificando que la carga de calor acumulada no supere la disponible.

Un diseño factible se logra cuando las líneas de operación se intersecan y cuando se cumple el balance global de energía. De esta forma, debido a que la estrategia de solución, basada en el método del valor de frontera, resuelve la columna etapa por etapa iniciando en los extremos, en lugar de intentar la solución simultánea de todas las etapas, hay mayor posibilidad de obtener una solución factible. El algoritmo de solución en forma de diagrama de flujo se muestra en la Fig. 2.

### 3.3 Optimización

#### 3.3.1 Función objetivo

La función objetivo,  $OF$ , está formada por dos términos. El primero es la entropía generada en la columna, Ec. (28). El segundo es un factor de penalización que considera el cumplimiento de las restricciones impuestas sobre el diseño de la columna de destilación.

$$OF = \left( \frac{ds_{irr}}{dt} \right) + \alpha \sum_{rd=1}^4 \beta_{rd} \quad (42)$$

donde  $\alpha$  es un factor de ponderación, definido con orden de magnitud mayor al valor de la entropía generada en la columna extractiva ( $\alpha = 100$ ), y  $\beta_{rd}$  son variables binarias que toman valor de cero cuando se cumple la restricción y de uno cuando no se cumple. La variable  $\beta_1$  considera la intersección de las líneas de operación (es decir, cumplimiento del balance de masa),  $\beta_2$  el cumplimiento del balance de energía,  $\beta_3$  y  $\beta_4$  se asocian al cumplimiento de la mínima diferencia de temperatura en el condensador y en el rehedidor, respectivamente.

#### 3.3.2 Estrategia de optimización

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 se optimiza la distribución de la carga de calor. Esta estrategia facilita la optimización de las columnas con intercambiadores internos, las cuales presentan más grados de libertad, por consiguiente requieren mayor esfuerzo computacional y, de no emplearse la información obtenida en el primer nivel, su cálculo tendrá menor posibilidad de suceso. Adicionalmente, la solución óptima de los dos tipos de columna (diabática y adiabática) permite comparar el desempeño termo-económico de las columnas con el mismo número de etapas teóricas.

## 4 Estudios de caso

Como estudios de caso se consideran la columna extractiva (con dos corrientes de alimentación) y de recuperación de solvente (una corriente de alimentación) del proceso de deshidratación de etanol con etilenglicol (Fig. 2). Se comparan las columnas optimizadas, con intercambiadores de calor secuenciales y adiabáticas. Este sistema, además de su relevancia práctica, presenta un comportamiento que difiere ampliamente del de los considerados en estudios previos, pues sus componentes tienen puntos de ebullición lejanos y la fase líquida es altamente no ideal, por lo que se torna un desafío interesante para la desarrollo de estrategias de optimización energética.

A la columna extractiva ingresa, por la corriente de alimentación inferior,  $0.278 \text{ mol s}^{-1}$  de una mezcla etanol/agua (E/W) en condición de líquido saturado, con una composición molar de etanol de 85% y presión de 1 atm. Como alimento superior,  $0.139 \text{ mol s}^{-1}$  de una mezcla agua/etilenglicol (W/EG) con una composición molar de EG de 99.9% a una temperatura de 351 K y 1 atm de presión, obteniéndose etanol de alta pureza (99.8% molar) en el destilado. El etanol recuperado en la corriente de destilado es el 99.8 % (molar) del que ingresa al equipo.

A la columna de recuperación de etilenglicol ingresan  $0.18 \text{ mol s}^{-1}$  de una mezcla binaria W/EG (23% molar de agua) a 1 atm de presión y temperatura de burbuja. Esta mezcla se deshidrata hasta obtener un producto de fondo de 99.9% molar de EG. El EG recuperado por la corriente de fondo es el 99.999% (molar) del que ingresa a la columna. La operación de ambas columnas se considera isobárica a 1 atm, y la diferencia mínima de temperatura para la transferencia de calor externa en el condensador y en el rehedidor es 8 K en todos los casos (Demirel, 2007; Fisher y



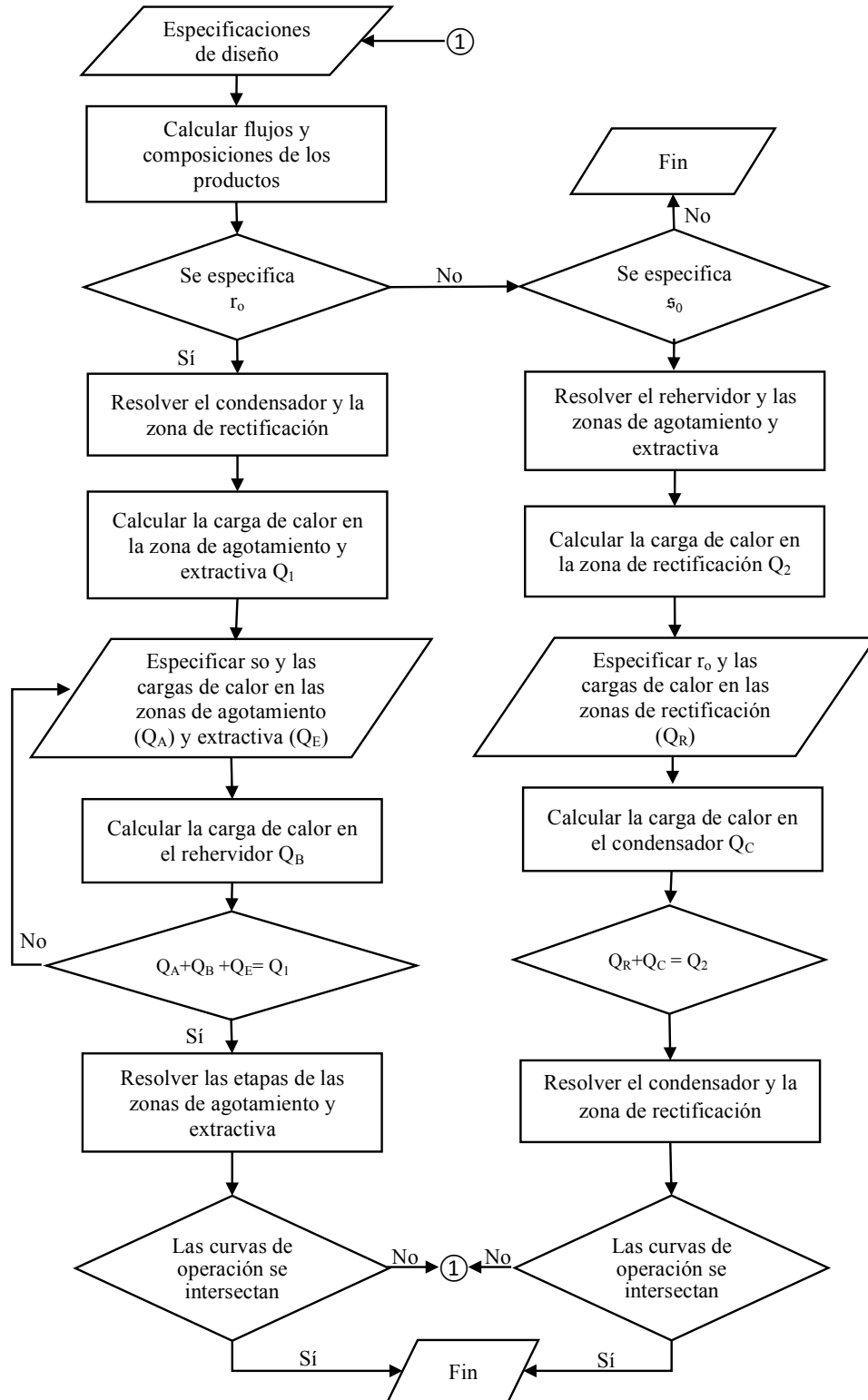


Fig. 2. Flujoograma de la metodología de solución de las columnas.

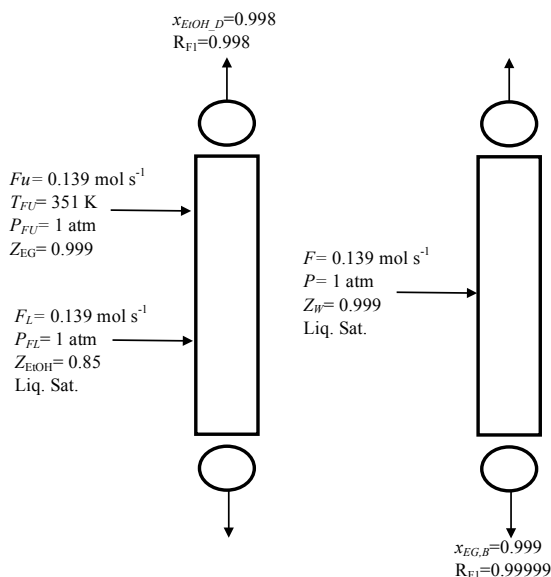


Fig. 3. Especificaciones de la columna extractiva (izquierda) y de recuperación de solvente (derecha).

*col.*, 1985). El número máximo de etapas de equilibrio permitido para la columna extractiva es 42 y 17 para la columna de recuperación de solvente. Estos valores se fijaron teniendo en cuenta las condiciones del óptimo económico encontradas por Knight y Doherty (1989).

#### 4.1 Variables de optimización

Las variables de decisión 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 la relación de reflujo en el condensador,  $r_0$ . En el caso de las columnas SHE, se usan, además de las variables anteriores, la relación de evaporación en el rehervidor,  $s_0$ , y la conductividad total en cada etapa ( $0 \leq UA \leq 250 \text{ WK}^{-1}$ ). El valor máximo de la conductividad en cada etapa,  $UA$ , se estimó con base en los trabajos reportados en la literatura (Jiménez y *col.*, 2004; Kaeser y Pritchard, 2005), esto, debido a la falta de información detallada sobre las características de transferencia de calor y del diseño del plato, para columnas con intercambiadores internos.

#### 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 (Renon y Prausnitz, 1969). La fase vapor se consideró como una mezcla gaseosa ideal.

Las capacidades caloríficas de los componentes en fase líquida y vapor se tomaron de (Reid y *col.*, 1987). Como fluido de calentamiento se seleccionó el Dowtherm T<sup>TM</sup>, debido al intervalo de temperatura de uso (263.15 - 588 K), su estabilidad térmica, baja toxicidad y a la disponibilidad de la información (Dow, 2004).

El modelo se programó en Matlab<sup>TM</sup>, 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 binarias. Para una descripción detallada de las funciones *fsolve* y *patternsearch* se remite al lector al manual de usuario de Matlab (Mathworks, 2013).

## 5 Resultados y discusión

A continuación se presenta el efecto de la distribución de la transferencia de calor sobre la eficiencia de segunda ley y sobre las condiciones de operación de las columnas.

### 5.1 Análisis de la eficiencia termodinámica de las columnas de destilación

De acuerdo con lo señalado en la Sección 2.3.2, la eficiencia termodinámica de segunda ley depende del grado de irreversibilidad del proceso, cuantificado a partir de la entropía generada en el mismo. Debido a que las irreversibilidades dependen de las condiciones de operación y del diseño del equipo, existe una eficiencia máxima alcanzable dependiendo de si la columna es adiabática o diabática, esta eficiencia máxima permite analizar el desempeño termodinámico de una columna real.

#### 5.1.1. Eficiencia máxima de las columnas de destilación

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

##### Columnas con una alimentación

La trayectoria de la columna de destilación adiabática corresponde a las condiciones mostradas en la Tabla 2. La máxima eficiencia de segunda ley de la columna es 0.44, lo que significa que cerca del 56% de

Tabla 2. Condiciones de mínima generación de entropía en las columnas adiabáticas.

|                       | Tipo de columna  |                    | Unidades          |
|-----------------------|------------------|--------------------|-------------------|
|                       | Una alimentación | Dos alimentaciones |                   |
| $r_{min}$             | 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                |
| $(ds_{irr}/dt)_{min}$ | 0.54             | 6.53               | W K <sup>-1</sup> |
| $\eta^{II}$           | 0.44             | 0.21               | -                 |

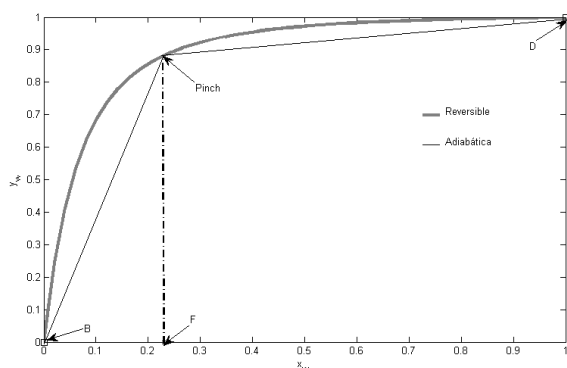


Fig. 4. Comparación de las trayectorias de composición de las columnas con una alimentación, adiabática a reflujo mínimo y reversible.

la energía que ingresa a la columna se degrada como consecuencia de usar una columna adiabática para llevar a cabo la separación. El punto de intersección de las trayectorias, mostrado en la Fig. 4, corresponde al punto de *pinch* y confirma la condición de reflujo mínimo de la columna adiabática.

De otro lado, la trayectoria seguida por la columna SHE con máxima eficiencia termodinámica corresponde a la de una columna reversible, en la que la línea de operación se sobrepone a la curva de equilibrio del sistema en todo el proceso de separación (ver Fig. 4), esto permite asegurar que la máxima eficiencia alcanzable por la columna SHE es 1.0, debido a que, en teoría, la operación puede llevarse a cabo sin perder la calidad de la energía que ingresa a la columna. Se debe recordar que esta eficiencia no es alcanzable en la práctica, pues requeriría áreas de transferencia de calor infinitas para lograr que la transferencia se realice con diferencia infinitesimal de temperatura.

#### Columnas con dos alimentaciones

Las trayectorias seguidas por la columna adiabática con doble alimentación a reflujo mínimo y la de destilación reversible se presentan en la Fig. 5, y las condiciones de reflujo mínimo para la operación adiabática en la Tabla 2.

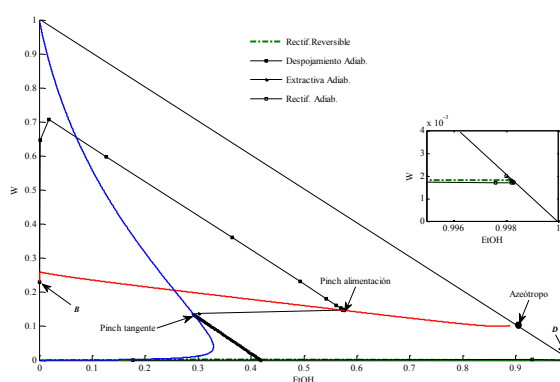


Fig. 5. Comparación de las trayectorias de composición de las columnas extractivas, adiabática a reflujo mínimo y reversible.

Se aprecia que la trayectoria seguida por la operación adiabática se interseca con la trayectoria reversible en dos puntos pertenecientes a las zonas de agotamiento y de rectificación, estos son los puntos de *pinch* y, de forma análoga a lo que sucede en las columnas con una alimentación, confirman que la condición de reflujo mínimo se ha alcanzado.

La condición de reflujo mínimo de la columna adiabática con dos alimentaciones permite establecer que la máxima eficiencia alcanzable en este tipo de columna es 0.21 (ver Tabla 2), indicando que en una columna adiabática real, como mínimo el 79% de la energía útil que ingresa se degrada en la operación, esta eficiencia es casi la mitad del valor obtenido para la columna de recuperación (una sola corriente de alimentación) por lo que esta columna debe ser el foco principal de la optimización termodinámica del sistema, 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.

Es importante resaltar que las irreversibilidades de las columnas extractivas se deben principalmente al mezclado en las etapas de alimentación, y a la transferencia de calor y masa al interior de la columna.

En la Fig. 5 se puede observar que, de las trayectorias de la columna adiabática a reflujo mínimo, la que más se aleja de la trayectoria reversible es la de la zona de agotamiento, lo que permite anticipar que gran parte de la ineficiencia energética del proceso se encuentra en esta sección de la columna.

En el caso de la columna extractiva SHE, la trayectoria seguida en cada una de las secciones coincide con la de la columna reversible, excepto en los puntos de alimentación, ya que no es posible que las composiciones de las corrientes de alimentación (mezclas binarias), coincidan con las de los flujos internos de la columna (sistema ternario); lo que hace que las irreversibilidades por el mezclado en las etapas de alimentación 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 en el estudio de caso considerado) por lo que la distribución de la transferencia de calor no sería suficiente para hacer la destilación completamente reversible; sin embargo, se espera que esta distribución mejore la eficiencia termodinámica.

#### 5.1.2. Eficiencia termodinámica de los diseños óptimos

La eficiencia termodinámica de las columnas SHE es, en todos los casos estudiados, superior a la de su contraparte adiabática. La eficiencia de la columna de recuperación pasa de 0.21 (adiabática) a 0.23 (SHE) que corresponden al 47% y 52% de la eficiencia máxima alcanzable en la columna adiabática (0.44). La eficiencia de segunda ley de la columna extractiva adiabática optimizada es 0.12, mientras que la obtenida para la columna SHE es 0.14, esto representa un aumento de 10% en la eficiencia de la columna SHE (de 57% a 67%) cuando se toma como referencia la eficiencia máxima alcanzable por la columna adiabática extractiva (0.21).

Vale la pena resaltar que las eficiencias alcanzadas en los diseños finales, termodinámicamente optimizados, son considerablemente menores a las máximas determinadas para las columnas adiabáticas a reflujo mínimo (Tabla 2), entre el 50% y 60% de estas. La baja eficiencia de los diseños finales se deben principalmente a las irreversibilidades asociadas a la transferencia de calor externa, que no se puede eliminar por la restricciones que limitan el área de transferencia de calor, y al número total de etapas

(tamaño finito del equipo). Cabe recordar que para cada diseño final, la columna SHE y adiabática tiene el mismo número de etapas de equilibrio.

#### 5.2 Efectos del intercambio de calor interno en el diseño y operación

Los perfiles de los flujos de líquido y vapor en las columnas SHE (Figs. 6 y 8), 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 en el condensador únicamente, mientras que existe mayor libertad en la distribución de la carga de calor en las columnas SHE, lo que permite transferir una parte del calor necesario para la generación del vapor en las etapas de la zona de agotamiento, a una temperatura menor que la que se requiere en el rehervidor; de igual modo, parte de la condensación en las columnas SHE se realiza a temperaturas mayores que las requeridas en las columnas adiabáticas, lo que permite encontrar trayectorias de operación termodinámicamente más eficientes que en las columnas adiabáticas.

Los flujos internos estimados para las columnas con intercambiadores de calor secuenciales (Figs. 6 y 8) se relacionan con menores cambios de temperatura entre las etapas donde la entropía generada se redujo, principalmente en las zonas de agotamiento, esto implica una capacidad de separación (cambio de composición) menor en esas etapas cuando se compara con la de la columna adiabática (es decir, la tarea de separación se reparte de forma más uniforme en la columna SHE que en la adiabática), por lo que en el diseño final se requieren más etapas en la zona de agotamiento en las columnas SHE que en las adiabáticas; no obstante, el número total de etapas de equilibrio en ambos equipos es el mismo y las cargas de calor son aproximadamente iguales, con una diferencia máxima de 2.6% para la columna SHE con una alimentación. Aunque la magnitud de la carga de calor sea prácticamente igual en los dos tipos de columnas (SHE y adiabáticas) las primeras presentan menor degradación de la energía, lo que en la práctica se refleja en la disminución drástica en el flujo de servicio de calentamiento,  $\dot{m}_{HU}$ , que es la fuente de energía de alta calidad para el sistema (disminución de 87.5% para la columna extractiva y de 62.1% para la columna con una alimentación, ver Tabla 3).

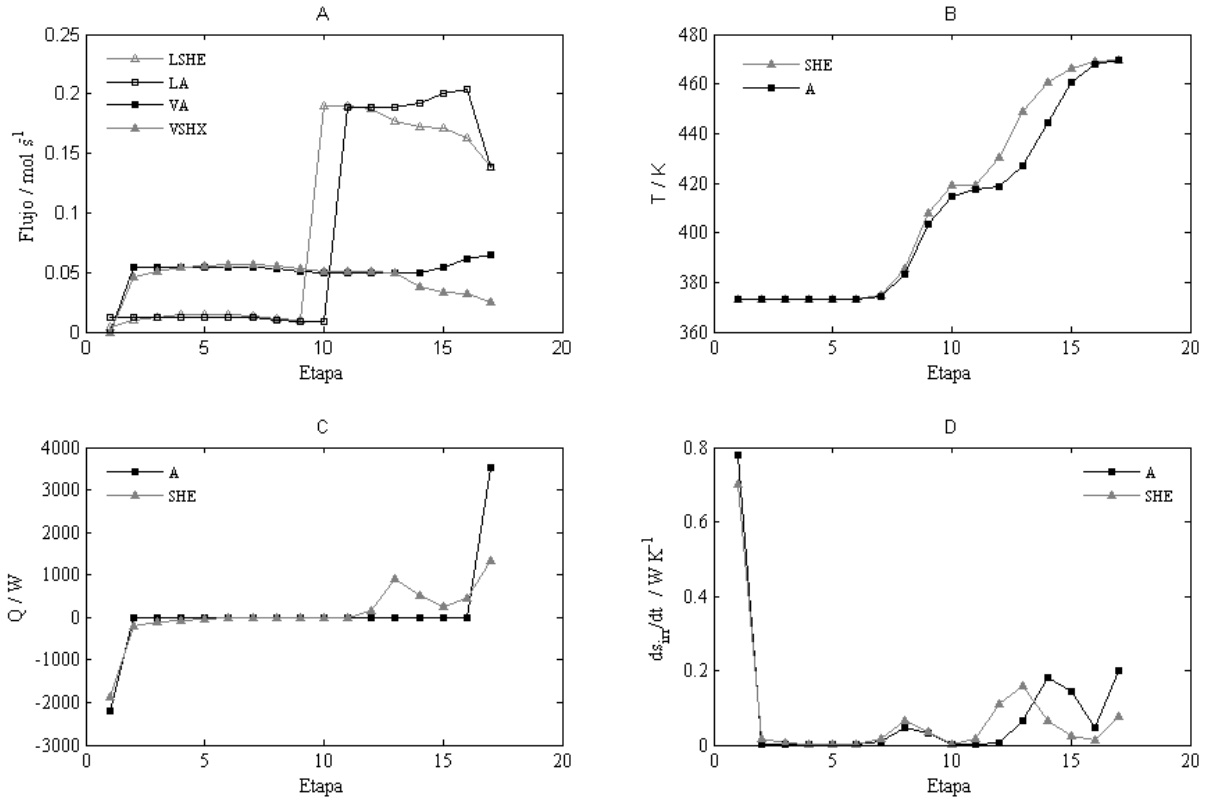


Fig. 6. Perfiles en las columnas con una alimentación. A. Flujos. B. Temperaturas. C. Perfiles de transferencia de calor. D. Entropía generada. LSHE y VSHE son los flujos de líquido y vapor en la columna SHE; LA y VA son los flujos de líquido y vapor en las columna adiabática (A).

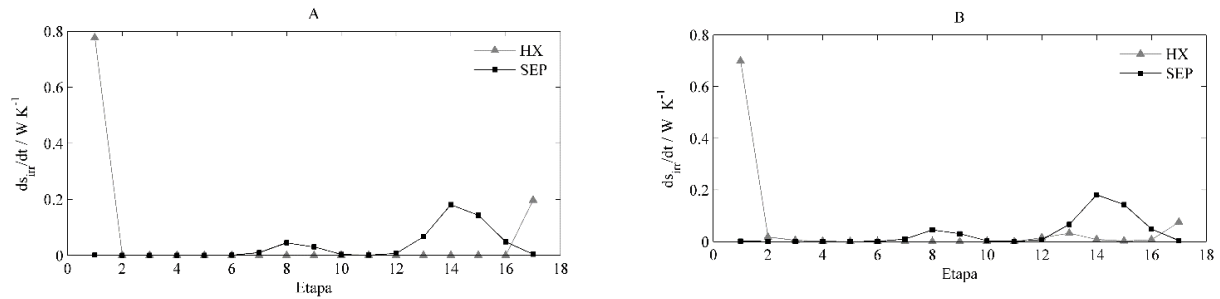


Fig. 7. Discriminación de la entropía generada en las columnas con un alimento. Izquierda, columna adiabática. Derecha, columna diabática. SEP entropía generada por la separación, HX entropía generada por la transferencia de calor externa.

Otro aspecto interesante relacionado con la reducción de las irreversibilidades tiene que ver con la temperatura de los fluidos de servicio de transferencia de calor al salir de los intercambiadores en las columnas SHE: la mayor temperatura del fluido de servicio de enfriamiento (ver Tabla 3) es relevante cuando su energía puede ser usada en otra operación

de la planta; a su vez, la menor temperatura de salida del fluido de calentamiento puede ser ventajosa, si parte de su regeneración se puede realizar usando una fuente con energía de menor calidad (es decir, de menor temperatura). Estas ventajas se hacen evidentes con los resultados de la integración energética del sistema (Mendoza y Riascos, 2011).

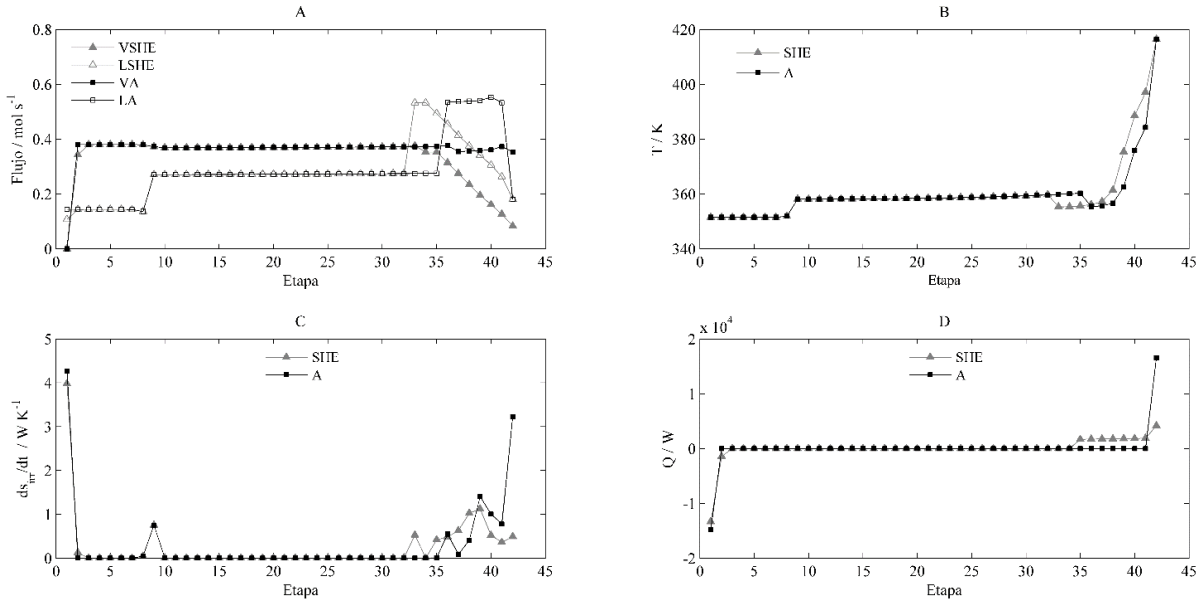


Fig. 8. Perfiles en las columnas extractivas. A. Flujos. B. Temperaturas. C. Entropía generada. D. Perfiles de transferencia de calor. LSHE y VSHE son los flujos de líquido y vapor en la columna diabática (SHE); LA y VA son los flujos de líquido y vapor en la columna adiabática.

Tabla 3. Flujos y temperaturas de los fluidos de servicio, cargas de calor y distribución de la entropía generada en las columnas de destilación optimizadas.

|                        | Dos alimentaciones |           | Una alimentación |           | Unidades            |
|------------------------|--------------------|-----------|------------------|-----------|---------------------|
|                        | Adiabática         | Diabática | Adiabática       | Diabática |                     |
| $\dot{m}_{cu}$         | 4.59               | 4.34      | 0.45             | 0.41      | $\text{mol s}^{-1}$ |
| $T_{cu}^{en}$          | 298.1              | 298.1     | 298.1            | 298.1     | K                   |
| $T_{cu}^{sal}$         | 341.0              | 343.4     | 363.4            | 372.1     | K                   |
| $\dot{m}_{HU}$         | 4.00               | 0.50      | 0.29             | 0.11      | $\text{mol s}^{-1}$ |
| $T_{HU}^{en}$          | 432.0              | 432.0     | 490.0            | 490.0     | K                   |
| $T_{HU}^{sal}$         | 426.5              | 387.0     | 475.0            | 475.0     | 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                  |
| $r_0^*$                | 0.607              | 0.549     | 0.301            | 0.258     | --                  |
| $(ds_{irr}/dt)_c$      | 4.269              | 3.979     | 0.778            | 0.700     | $\text{W K}^{-1}$   |
| $(ds_{irr}/dt)_{rec}$  | 0.0462             | 0.170     | 0.0956           | 0.142     | $\text{W K}^{-1}$   |
| $(ds_{irr}/dt)_{FU}$   | 0.750              | 0.750     | --               | --        | $\text{W K}^{-1}$   |
| $(ds_{irr}/dt)_{ext}$  | 0.0455             | 0.983     | --               | --        | $\text{W K}^{-1}$   |
| $(ds_{irr}/dt)_{FL}$   | 0.544              | 0.487     | 0.0012           | 0.0160    | $\text{W K}^{-1}$   |
| $(ds_{irr}/dt)_{desp}$ | 3.673              | 3.650     | 0.447            | 0.377     | $\text{W K}^{-1}$   |
| $(ds_{irr}/dt)_B$      | 3.224              | 0.491     | 0.201            | 0.753     | $\text{W K}^{-1}$   |

\*  $r_0$ : Relación de reflujo molar en el condensador.

### 5.3 Efectos del intercambio de calor interno en las irreversibilidades

Las irreversibilidades de las columnas de destilación se cuantifican en términos de la entropía generada. El modelo planteado permite clasificar y cuantificar de forma independiente la irreversibilidad en dos grandes categorías: la primera, asociada a la transferencia externa de calor por la interacción entre el fluido de transferencia de calor y la mezcla líquido-vapor que fluye en cada etapa, HX; la segunda, agrupa los fenómenos de mezclado y de transferencia de calor y masa entre las fases líquido y vapor en las etapas, SEP.

De acuerdo con el Teorema de Gouy-Stodola la destrucción exergética (trabajo perdido) es proporcional a la entropía generada en el sistema. Luego, minimizar la entropía generada en un proceso, equivale a minimizar su destrucción exergética. Un proceso con mínima generación de entropía es el que tiene la mayor eficiencia de segunda ley al considerar que el trabajo perdido durante el proceso es mínimo, cumpliendo las restricciones del sistema. La ventaja termodinámica de una columna diabática respecto a su contraparte adiabática radica en que la primera permite: (i) mayor control sobre las velocidades de transferencia de calor y masa en la mezcla a separar, (ii) transferencia de calor usando fluidos de servicio con menor calidad exergética, y (iii) mayor control sobre la diferencia de temperatura entre el fluido de servicio y la mezcla a separar. Aspectos directamente asociados con las irreversibilidades en procesos de destilación. De forma general, las columnas con intercambiadores internos reducen la generación de entropía y la pérdida de exergía, pues aunque la cantidad de energía transferida, hacia la columna, en el rehervidor y la zona de agotamiento, y desde la columna, en el condensador y la zona de rectificación, no se reduce, la energía se transfiere con mejor diferencia de temperatura por lo que se reducen las irreversibilidades y se aumenta la eficiencia termodinámica del sistema.

#### 5.3.1. Columnas con una alimentación

Los perfiles de los flujos, de temperatura, calor transferido y generación de entropía en las columnas adiabática y SHE se muestran en la Fig. 6. En ambas columnas la mayor generación de entropía se ubica en el condensador y en la zona de agotamiento. También se observa que la distribución de la carga de calor en la columna SHE permite disminuir la entropía generada tanto en el condensador como en la zona

inferior de la columna. No obstante, existen etapas en la zona inferior con mayor generación de entropía en la columna SHE que en su contraparte adiabática (etapas 12 y 13), esto se debe a la irreversibilidad asociada a la transferencia externa de calor, ya sea por la diferencia de temperatura a la cual se realiza la transferencia o por la cantidad de calor transferido. 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, el flujo de calor (918 W), comparable al del rehervidor (1337 W), es un factor de peso en la generación de entropía en esta etapa.

La discriminación de la entropía generada en la columna SHE (Fig. 7) muestra que las irreversibilidades generadas por la transferencia externa de calor, y los fenómenos de mezcla y de transferencia de calor y masa corresponden al 66% ( $0.86 \text{ W K}^{-1}$ ) y 34% ( $0.45 \text{ W K}^{-1}$ ) de la entropía total, respectivamente. En el caso de la columna adiabática se tiene que la irreversibilidad asociada a la transferencia externa de calor es el 65% ( $0.97 \text{ W K}^{-1}$ ), mientras que los fenómenos de mezcla y transferencia de calor y masa son responsables del 35% ( $0.53 \text{ W K}^{-1}$ ) del total generado en la columna. Aunque la distribución global de las irreversibilidades tiende a ser similar entre los dos tipos de columna, con los intercambiadores de calor secuenciales se logra una reducción en todas las irreversibilidades.

#### 5.3.2. Columnas extractivas

Los perfiles de generación de entropía en las columnas con doble alimentación (Fig. 8) muestran que las irreversibilidades se encuentran ubicadas principalmente en el condensador, en las etapas de alimentación y en la zona inferior de la columna; también se observa que la mayor reducción conseguida en la columna SHE ocurre en el rehervidor, debido a la distribución de la transferencia de calor en la zona de agotamiento.

La contribución de los fenómenos generadores de entropía muestra que la irreversibilidad dominante en los condensadores de ambas columnas extractivas es la generada por la transferencia externa de calor (Fig. 9) y que la magnitud de las irreversibilidades en las etapas de alimentación es similar para ambos tipos de columna, adiabática y SHE. En la zona de agotamiento de la columna adiabática la irreversibilidad asociada a la transferencia de calor y masa entre las fases líquido y vapor (SEP) es la más importante, mientras que en la columna SHE la transferencia externa de

calor (HX) es el mayor generador de entropía en esta zona, estos cambios en la generación confirman que la transferencia interna de calor reduce la irreversibilidad en la separación, lo que coincide con cambio de composición y temperatura menos abruptos a lo largo de la columna (ver Fig. 8).

La distribución de la generación de entropía (Fig. 9) muestra que la irreversibilidad asociada a la transferencia de calor externa es 43% del total de la entropía generada en la columna adiabática que es  $12.55 \text{ W K}^{-1}$ , mientras que en el caso de la columna SHE este fenómeno representa el 68% de la entropía generada,  $10.51 \text{ W K}^{-1}$ . El aumento en la eficiencia termodinámica se debe a que las irreversibilidades asociadas al mezclado, y a la transferencia de calor y masa líquido-vapor disminuyeron un 57% comparado con la columna adiabática (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 expensas del aumento en la irreversibilidad por la transferencia externa de calor (de  $5.4 \text{ W K}^{-1}$  en la columna adiabática a  $7.15 \text{ W K}^{-1}$  en la SHE), la irreversibilidad por transferencia externa de calor aumenta debido a la diferencia de temperatura con que se realiza en las etapas de la columna, hasta de  $28 \text{ K}$ , 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 las restricciones de diseño de la columna, que fija el número máximo de etapas en la zona de agotamiento y el área máxima de transferencia de calor externa en cada etapa.

En el presente trabajo se calcularon reducciones en la entropía generada de 14% y 16% al implementar los intercambiadores internos secuenciales en las columnas con una y dos alimentaciones. Estas reducciones son menores al 39% reportado por de

Koeijer y Rivero (2003) quienes compararon columnas con configuración adiabática y SHE para separar la mezcla etanol/agua. La diferencia entre estos resultados puede explicarse por el comportamiento termodinámico de la mezcla que se estudia y por las restricciones impuestas en el diseño. De Koeijer y Rivero consideraron columnas con el mismo número de etapas pero el grado de separación alcanzado por la columna adiabática y SHE fue diferente, mientras que en el presente trabajo tanto el número de etapas como la tarea de separación fueron iguales, lo que aumenta las restricciones en el diseño y por consiguiente limita la disminución en la entropía generada. Cabe destacar la importancia que tiene la reducción de la entropía generada en la columna extractiva, ya que esta consume entre el 50 y 80% de la energía requerida en el proceso de producción de etanol por vía fermentativa (Pinto y *col.*, 2000).

A pesar de las ventajas asociadas al aumento de la eficiencia de segunda ley mediante el uso de columnas SHE, existen efectos de la incorporación de los intercambiadores de calor secuenciales que no han sido suficientemente estudiados o documentados en la literatura científica y deben ser analizados en el momento del diseño, entre ellos: el efecto de la variación de los flujos internos en la columna SHE sobre la eficiencia (transferencia de masa en las etapas) y la caída de presión en la columna, así como el desempeño térmico de los intercambiadores de calor secuenciales. Ya que como se observa en las Figs. 6 y 8, los flujos internos de las columnas SHE son considerablemente diferentes a los de las columnas adiabáticas.

#### 5.4 Desempeño y capacidades de la metodología propuesta

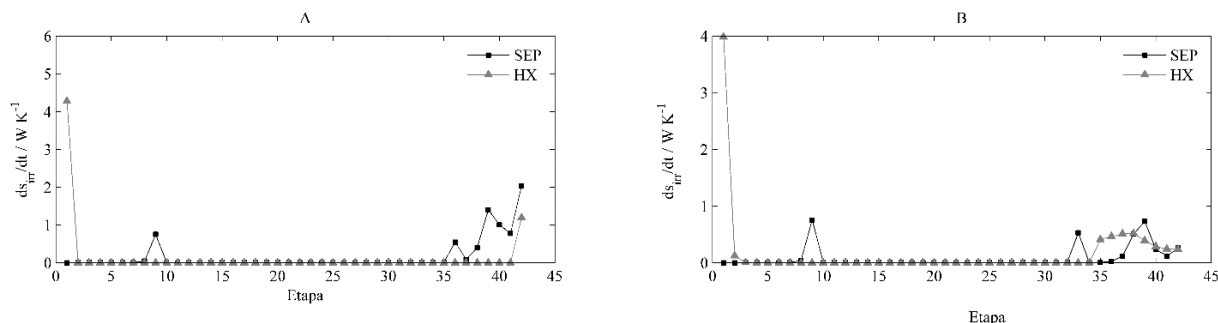


Fig. 9. Discriminación de la entropía generada en las columnas extractivas. Izquierda, columna adiabática. Derecha, columna diabática. SEP entropía generada por la separación, HX entropía generada por la transferencia de calor externa.



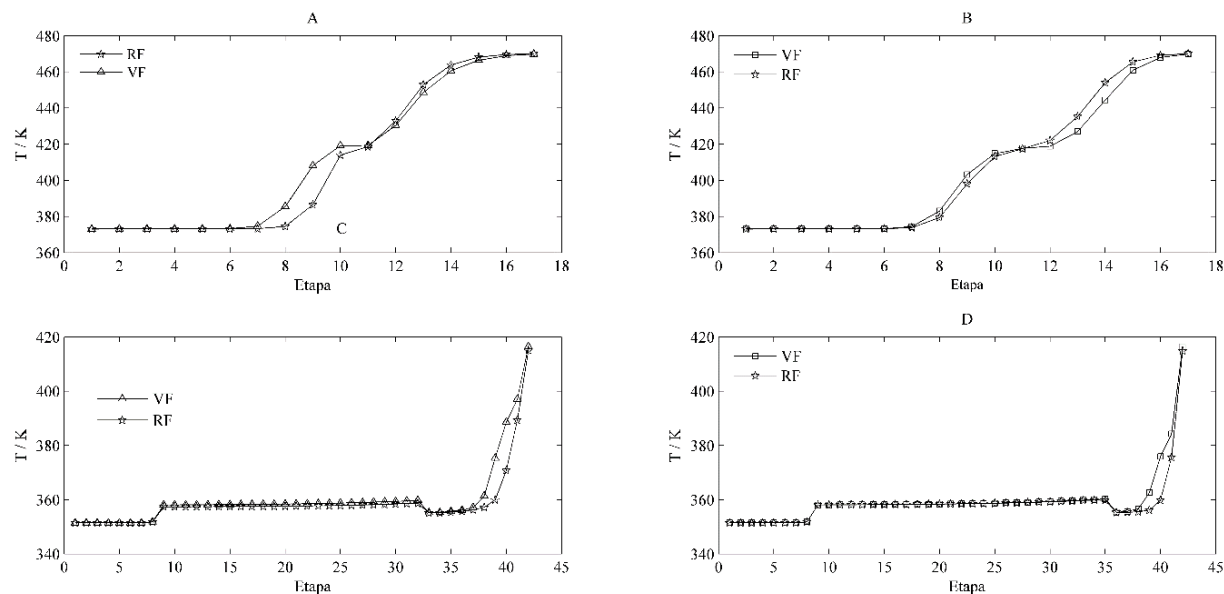


Fig. 10. Comparación de los perfiles de temperatura obtenidos con el modelo Radfrac (RF) y el modelo del valor de frontera. A. Columna de recuperación de solvente diabática (SHE). B. Columna de recuperación de solvente adiabática. C. Columna extractiva diabática (SHE). D. Columna extractiva adiabática.

La principal diferencia del modelo matemático planteado, respecto al de trabajos anteriores centrados en la optimización de columnas diabáticas, 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.

En cuanto a la eficiencia del cálculo, la solución del modelo fue rápida (menor a 5 segundos en un PC con procesador Intel<sup>TM</sup> Core<sup>TM</sup> i3 y 4 GB de RAM). Para el modelo en cuestión, no se presentaron problemas de convergencia que se han reportado para cálculos de este tipo (Jiménez y col., 2004): durante las optimizaciones no hubo casos en que las variables tomaran valores sin sentido físico que hicieran abortar la ejecución del programa. Este comportamiento merece mayor destaque por obtenerse con un sistema ternario altamente no ideal en la fase líquida, como es la mezcla etanol/agua/etilenglicol, en una columna extractiva. El buen desempeño en los cálculos se atribuye a la combinación de la forma en que se presentan las ecuaciones, lo que permite un escalado numérico adecuado, y el uso de las trayectorias reversibles que permite encontrar regiones factibles y valores iniciales razonables para resolver las ecuaciones del modelo, reduciendo el riesgo de no convergencia en el sistema.

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 entrada de los fluidos de servicio de transferencia de calor (Jiménez y col., 2004), sino también la distribución de las áreas de transferencia de calor en las etapas (Røsjorde y Kjelstrup, 2005), generando información para el análisis de costos de las columnas (Knight y Doherty, 1989). Considerando la suposición de etapa de equilibrio (ecuaciones MESH) y la ausencia de información sobre el desempeño hidráulico de la columna, el modelo, en su estado actual, puede ser usado para sistemas ideales y no ideales multicomponente, y se hace especialmente interesante para la fase de diseño conceptual.

El modelo también permite modificaciones para convertirse en un modelo de no equilibrio (Agarwal y Taylor, 1994), 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 de plato o empaque usado y de su hidráulica.

### 5.5 Validación de los resultados obtenidos

Para evaluar la validez del modelo y de los resultados obtenidos se realizó la simulación de los diseños óptimos, empleando un modelo riguroso (*radfrac*) en

el simulador Aspen Plus v7.3. La comparación de los resultados se presenta, de forma resumida, en la Fig. 10. Los perfiles de temperatura, que son indicadores de la composición en cada etapa de la columna son bastante cercanos para las cuatro configuraciones, mostrando que los resultados obtenidos con el modelo del valor de frontera son confiables. Adicionalmente, los perfiles de los flujos de líquido y vapor (resultados no presentados) mostraron semejanza aún mayor.

## Conclusiones

La metodología propuesta permite el diseño y la optimización de columnas de destilación adiabáticas y diabáticas con intercambiadores de calor secuenciales de forma rápida y flexible. La combinación del método de cálculo riguroso para columnas de destilación con el método del valor de frontera permite resolver el problema de diseño: definición de las características de la columna para una tarea de separación definida, el cual no se resuelve de forma directa en los simuladores comerciales.

Los resultados obtenidos para los estudios de caso presentados 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, ya que la mayor eficiencia energética de las columnas SHE se traduce en una reducción de los flujos de medio de calentamiento requeridos para la operación de las columnas, 62% en la columna con una alimentación y 87.5% en la columna extractiva. De esa forma, las columnas diabáticas estudiadas logran mayor eficiencia energética porque los intercambiadores internos permiten que las transferencias de calor se realicen con menor diferencia de temperatura, lo que disminuye la generación de entropía aunque la energía total transferida prácticamente no cambia.

Considerando que las columnas de destilación con intercambiadores internos secuenciales, así como otras configuraciones diabáticas, no son modelos disponibles dentro de los simuladores comerciales y que la inicialización del cálculo de columnas de este tipo es un problema aún más complejo que el de columnas adiabáticas, el método presentado puede usarse para evaluar, en una fase inicial del diseño, la conveniencia del uso de columnas SHE y generar la información para la simulación rigurosa de los sistemas de destilación.

Es importante resaltar que existe la necesidad

de generar información experimental más detallada acerca de la influencia que tiene la transferencia externa de calor sobre la eficiencia de la separación, a fin de viabilizar el uso de modelos más refinados, como los de no equilibrio, que permitan un análisis más profundo acerca de la conveniencia de diseñar e implementar columnas diabáticas en sistemas con y sin reacción química.

## Nomenclatura

|                |   |
|----------------|---|
| $A$            | área de transferencia de calor, $m^2$   |
| $B$            | flujo molar de la corriente de fondo, $mol\ s^{-1}$                                       |
| $b$            | disponibilidad energética, $J\ mol^{-1}$  |
| $C_P$          | capacidad calorífica de los medios de calentamiento y enfriamiento, $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ |
| $D$            | flujo molar de destilado, $mol\ s^{-1}$   |
| $F$            | flujo molar de la corriente de alimento, $mol\ s^{-1}$                                    |
| $h$            | entalpía molar, $J\ mol^{-1}$   |
| $K$            | relación de equilibrio  |
| $L$            | flujo molar de líquido, $mol\ s^{-1}$   |
| $m$            | flujo molar de los fluidos de calentamiento y enfriamiento, $mol\ s^{-1}$                 |
| $NC$           | número de componentes de la mezcla  |
| $P$            | presión, atm  |
| $\dot{Q}$      | carga de calor, W   |
| $q$            | carga de calor relativa   |
| $r$            | relación de reflujo molar   |
| $r_0$          | relación de reflujo molar en el condensador   |
| $RF1$          | recuperación fraccional columna extractiva  |
| $RF2$          | recuperación fraccional columna de recuperación de solvente                               |
| $s$            | relación de vaporización  |
| $s_0$          | relación de vaporización en el calderín   |
| $s$            | entropía molar, $J\ mol^{-1}$   |
| $T$            | temperatura, K  |
| $T_0$          | temperatura ambiente, K   |
| $t$            | tiempo, s   |
| $U$            | coeficiente global de transferencia de calor, $W\ m^{-2}\ K^{-1}$                         |
| $V$            | flujo molar de vapor, $mol\ s^{-1}$   |
| $W$            | trabajo, W  |
| $X$            | fuerza termodinámica de transferencia de calor, $K^{-1}$                                  |
| $x, y, z$      | fracción molar  |
| $x, z$         | composición molar: vector de fracciones molares   |
| Letras griegas |   |
| $\alpha$       | factor de ponderación de la penalización en la función objetivo                           |
| $\beta$        | variable binaria para penalización  |

|              |                                     |
|--------------|-------------------------------------|
| $\gamma$     | coeficiente de actividad            |
| $\Phi$       | coeficiente de fugacidad            |
| $\eta^{II}$  | eficiencia de segunda ley           |
| $\tau$       | temperatura adimensional            |
| $\infty$     | infinito                            |
| Subíndices   |                                     |
| $B$          | corriente de fondo                  |
| $c$          | condensador                         |
| $cu$         | fluido de enfriamiento              |
| $D$          | destilado                           |
| Ext          | zona extractiva                     |
| $F$          | corriente de alimento               |
| $FL$         | corriente de alimento inferior      |
| $FU$         | corriente de alimento superior      |
| $HU$         | fluido de calentamiento             |
| $HX$         | transferencia de calor              |
| $i$          | componente                          |
| irr          | irreversible                        |
| $j, k, l, m$ | etapa                               |
| $L$          | corriente de alimento inferior      |
| min          | mínimo                              |
| $p$          | Pinch                               |
| $r$          | relación de alimentación            |
| $rd$         | restricción de diseño               |
| real         | real                                |
| $Rec$        | zona de rectificación               |
| Superíndices |                                     |
| en           | entrada                             |
| J,M          | número total de etapas en cada zona |
| L            | líquido                             |
| dis          | disipado                            |
| max          | máximo                              |
| sal          | salida                              |
| sat          | saturación                          |
| sep          | separación                          |
| V            | vapor                               |

## Referencias

- Agarwal, S. y Taylor, R. (1994). Distillation column desing calculations using a nonequilibrium model. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 33, 2631-2636.
- Ayotte-Sauve, E. y Sorin, M. (2010). Energy requeriments of distillation: exergy, pinch points and the reversible column. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49, 5439-5449.
- Bandyopadhyay, S. (2007). Thermal integration of a distillation column through side-exchangers . *Chemical Engineering Research and Desing* 85(A1), 155-166.
- de Koeijer, G. y Kjelstrup, S. (2000). Minimising entropy production rate in binary tray distillation. *International Journal of Applied Thermodynamics* 3(3), 105-110.
- de Koeijer, G., y Rivero, R. (2003). Entropy production and exergy loss in experimental distillation columns. *Chemical Engineering Science* 58, 1587-1597.
- Demirel, Y. (2007). *Nonequilibrium Thermodynamics*. The Netherlands: Elsevier, 2 edn. edition.
- Doherty, M. y Malone, M. (2001). *Conceptual Desing of Distillation Systems*. New York: McGraw-Hill.
- Dow. (2004). *DOWTHERM T*. Obtenido de <http://www.dow.com>. Accesado: 20 enero 2014.
- Fisher, W., Doherty, M. y Douglas, J. (1985). Evaluating significant economic trade-offs for process desing and steady-state control optimization problems. *AIChE Journal* 31, 1538-1547.
- Jiménez, E., Salomon, P., Rivero, R., Rendon, C., Hoffman, K., Schaller, M. y Andresen, B. (2004). Optimization of a diabatic distillation column with sequencial heat exchangers. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43, 7566-7571.
- Kaeser, M. y Pritchard, C. (2005). Heat transfer at the surface of sieve tray. *Chemical Engineering Research and Desing* 83, 1038-1040.
- Kaeser, M. y Pritchard, C. (2006). The impact of heat transfer on murphree tray efficiency. *Energy* 31, 3108-3116.
- Kjelstrup, S. y Bedeaux, D. (2006). *Elements of Irreversible Thermodynamics for Engineers*. Istanbul: International Center of Applied Thermodynamics, 2nd. edition.
- Knight, J. y Doherty, M. (1989). Optimal desing and synthesis of homogeneous azeotropic distillation sequences. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 28, 564-572.

- Koehler, J., Poellman, P. y Eckhart, B. (1995). A review on minimum energy calculations for ideal and nonideal distillations. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 34, 1003-1020.
- Levy, S. G. y Doherty, M. (1986). Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations. 4. minimum reflux calculations for multiple-feed columns. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 25, 269-279.
- Lockett, M. (1986). *Distillation Tray Fundamentals*. Cambridge: Cambridge university press.
- Mathworks (2013). *Optimization Toolbox User's guide*. USA: Mathworks.
- Mendoza, D. F. y Riascos, C. A. (2011). Optimal heat integration and transfer distribution in an extractive distillation system using columns with internal heat exchangers. *Chemical Engineering Transaction* 24, 439-444.
- Mendoza, D. F. y Riascos, C. A. (2010) Design and optimization of single and double feed diabatic distillation columns with sequential heat exchangers. *Proceedings of 2nd International Conference on Engineering Optimization*, Portugal.
- Pinto, R., Wolf-Maciel, M. y Lintomen, L. (2000). Saline extractive distillation processes for ethanol purification. *Computers and Chemical Engineering* 24, 1689-1694.
- Reid, R., Praustnitz, J. y Poling, B. (1987). *The Properties of Gases & Liquids*. Mc Graw Hill.
- Renon, H. y Praustnitz, J. (1969). Estimation of parameters for the nrtl equation for excess gibbs energies of strongly nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal* 8, 413-419.
- Røsjorde, A. y Kjelstrup, S. (2005). The second law optimal state of a diabatic tray distillation column. *Chemical Engineering Science* 60, 1199-1210.
- Seader, J. y Henley, E. (1998). *Separation Process Principles*. New York: John Wiley & Sons.
- Tester, J. y Modell, M. (1997). *Thermodynamics and its Applications*. Upper Saddle River: Prentice Hall.
- Tsirling, M., Zubov, D. y Barbot, A. (2006). Consideration of irreversibility factors for binary distillation. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 40(3), 245-252.
- Zemp, R., Faria, S. y Oliveira, M. (1997). Driving force distribution and exergy loss in the thermodynamic analysis of distillation columns. *Computers and Chemical Engineering* 21 supp, S523-S528.