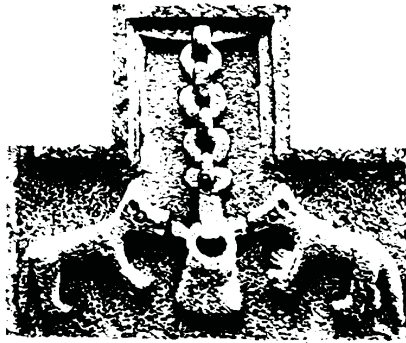


UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

Estudios con Reconocimiento de Validez Oficial por Decreto Presidencial

del 3 de Abril de 1981



LA VERDAD NOS HARÁ LIBRES

”Diseño simultáneo de una columna de extracción y líquido iónico para la separación de mezclas bio-etanol/agua”

TESIS

Que para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Darinel Valencia Márquez

Director de Tesis: Dr. Antonio Flores Tlacuahuac

Lector 1: Dr. Martín Rivera Toledo

Lector 2: Dr. Mauricio Sales Cruz

México, D.F.

2011

RESUMEN

En este trabajo se propone aprovechar las interacciones naturales que existen entre el diseño de un solvente y el diseño del proceso dónde se usará. De manera, que al aprovechar estas interacciones para el diseño simultáneo del solvente y del proceso se obtenga un mejor resultado que en un diseño secuencial.

El problema se formuló como un problema de programación mixta entera no lineal (MINLP por sus siglas en ingles) en estado estacionario, con el objetivo de obtener un diseño óptimo de una columna de destilación extractiva y el diseño óptimo de un líquido iónico para la separación de alta pureza de la mezcla azeotrópica etanol/agua para la implementación de etanol como biocombustible.

Los resultados muestran que el diseño simultáneo es más económico que el diseño secuencial [?] en un 2.4 %. Debido al alto costo de los líquidos iónicos se busco un flujo de líquido iónico que ofreciera un mejor diseño, mostrando un ahorro del 21.6 %. Con el fin de justificar la separación del etanol a partir de mezclas azeotrópicas se vario la fracción mol de etanol alimentado de 85 % a 25 %, dónde los costos disminuyen con la fracción mol de etanol y el líquido iónico necesario para la separación aumento.

ÍNDICE GENERAL

Resumen	I
1. Introducción	1
2. Metodología	4
2.1. Selección de líquido iónico	4
2.1.1. Criterio de selección de Cationes/Aniones	5
2.2. Superestructura de la columna de destilación extractiva	8
2.3. Formulación del problema	11
2.4. Formulación MINLP	13
2.4.1. Función objetivo	13
2.4.2. Restricciones continuas	14
2.4.3. Restricciones discretas	23
2.4.3.1. Restricciones de selección de líquido iónico	23
2.4.3.2. Restricciones de diseño de columna	26
2.4.4. Estrategia de solución	27
3. Análisis y discusión de Resultados	29
3.1. Resultados MINLP	29
3.2. Sensibilidad del diseño MINLP a los cambios en el flujo de alimentación de líquido iónico	33
3.3. Sensibilidad del diseño MINLP a los cambios en la composición de alimentación .	35
4. Conclusiones	45

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1. Familia de cationes y aniones utilizados para el diseño óptimo molecular del LI y la representación de las posibles combinaciones catión-anión.	6
2.2. Esquema de la superestructura de la columna de destilación extractiva.	9
2.3. Descripción esquemática de los balances de materia total en la zonas de agotamiento y rectificación.	12
3.1. Perfiles óptimos de composición en fase vapor (y) y líquido (x) a lo largo de la columna de destilación extractiva. Componentes: 1=etanol, 2=agua, 3=LI.	31
3.2. Perfil óptimo de temperatura en la columna de destilación extractiva.	32
3.3. Perfiles de flujo molar de fase líquida y vapor a lo largo de la columna de destilación extractiva óptima.	33
3.4. Perfil óptimo de composiciones de etanol en fase líquida para diferentes valores de flujo de líquido iónico alimentado.	36
3.5. Perfil óptimo de composiciones de agua en fase líquida para diferentes valores de flujo de líquido iónico alimentado.	36
3.6. Perfil de composición de etanol en fase vapor en función del flujo de líquido iónico alimentado.	37
3.7. Perfil de composición de agua en fase vapor en función del flujo de líquido iónico alimentado.	37
3.8. Perfil de composición de líquido iónico en función del flujo de líquido iónico alimentado.	38
3.9. Perfiles de temperatura para diferentes valores de flujo de líquido iónico alimentado.	38
3.10. Flujos molares de la fase líquida para diferentes valores de flujo de líquido iónico alimentado.	39
3.11. Flujos molares de la fase vapor para diferentes valores de flujo de líquido iónico alimentado.	39
3.12. Perfiles de composición de etanol en la fase líquida como función de la composición de etanol alimentado.	41
3.13. Perfiles de composición de agua en la fase líquida como función de la composición de etanol alimentado.	41

3.14. Perfiles de comoposición de líquido iónico como función de la composición de etanol alimentado.	42
3.15. Perfiles de comoposición de etanol en la fase vapor como función de la composición de etanol alimentado.	42
3.16. Perfiles de comoposición de agua en la fase vapor como función de la composición de etanol alimentado.	43
3.17. Perfiles de flujo de la fase líquida como función de la composición de etanol alimentado.	43
3.18. Perfiles de flujo de la fase vapor como función de la composición de etanol alimentado.	44
3.19. Perfiles de teperaturas como función de la composición de etanol alimentado. . .	44

ÍNDICE DE TABLAS

2.1. Grupos considerados para el método UNIFAC.	25
3.1. Perfiles de flujo y composición del diseño optimo de la columna. Componentes: 1=etanol, 2=agua, 3=LI. Todos los flujos estan en kmol/h	30
3.2. Valores de M para las restricciones disyuntivas.	30
3.3. Sensibilidad de la solución MINLP a los cambios en la velocidad de alimentación de flujo de líquido iónico (*valor óptimo de la velocidad de flujo de alimentación de LI).	34
3.4. Perfiles de flujo y composición del diseño optimo de la columna. Componentes: 1=etanol, 2=agua, 3=LI. Todos los flujos estan en kmol/h	34
3.5. Sensibilidad de la solución MINLP a los cambios en la fracción mol de etanol en el flujo de alimentación.	35

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La obtención de energía para operaciones como, el transporte y la calefacción es de suma importancia en el mundo actual. La creciente dificultad en la obtención de combustibles fósiles y el aumento de sus costos, así como la preocupación por el calentamiento global causado por los gases de efecto invernadero como el CO_2 , SO_2 , NO_x , etc. Se ha reflejado en un creciente interés en la búsqueda de fuentes de energía alternativas (como los biocombustibles, energía solar, eólica, geotérmica). En la actualidad, parece quedar claro que ninguna de las fuentes alternativas de energía es una solución plena y definitiva a las demandas energéticas futuras, y que una cartera de fuentes de energía renovables puede contribuir en cierta medida a satisfacer las necesidades energéticas que demanda la sociedad [?]. Antes de poder encontrar una solución energética completa, la demanda de energía probablemente será satisfecha mediante una sabia combinación de combustibles fósiles, energía nuclear y fuentes alternativas de energía locales, las decisiones políticas y las limitaciones del mercado, entre otros factores. La transición de una economía totalmente basada en el consumo de combustibles fósiles a una economía basada en una variedad de fuentes de energía es un tema difícil que cada sociedad debe manejar de la mejor manera posible, de tal manera que el acceso a fuentes de energía limpia, sostenible y relativamente baratas este garantizado.

El etanol se ha propuesto como una de las fuentes de energía alternativas que pueden contribuir a satisfacer parcialmente la demanda de energía [?, ?, ?, ?, ?]. De hecho, el etanol fue uno de los primeros combustibles usados para impulsar automóviles [?]. Sin embargo, el etanol se abandonó en favor de las gasolinas provenientes de combustibles fósiles, debido a consideraciones económicas. Sin embargo, en países con escasa oferta de combustibles fósiles, tales como Brasil, por años el etanol se ha desplegado como una forma efectiva y conveniente para satisfacer la demanda de energía, principalmente en el sector de transporte.

Hay que destacar que la producción industrial de etanol no está libre de preocupaciones

ambientales y sustentables. Tradicionalmente, el etanol ha sido comúnmente obtenido a partir de maíz o caña de azúcar y debido a que estas dos materias primas se utilizan para el consumo de la población humana recientemente existe la percepción de que el etanol es una de las razones para aumentar el costo de estas materias primas [?]. Una forma de producir etanol de manera más sustentable exige el uso de los residuos celulosicos en lugar de maíz y el azúcar como materia prima. Sin embargo, antes de que el etanol celulosico pueda ser ampliamente utilizado como combustible alternativo algunas cuestiones técnicas deben ser resueltas, como la extracción eficiente de celulosa, la fermentación y la separación. En este trabajo nos referiremos a uno de los problemas más difíciles relacionados con la producción de etanol para el sector del transporte. Debido a las limitaciones del motor, el etanol debe ser entregado con alta pureza más allá del punto azeotrópico que presenta la mezcla etanol/agua. Dentro de las diferentes formas de realizar la separación de mezclas etanol/agua algunas requieren de solventes nocivos para la salud humana, cambios de presión, o el uso de membranas, con lo cual aumenta el consumo de energía para realizar la separación teniendo un impacto no deseado en el medio ambiente [?] y en el costo del etanol como combustible, tanto que el diseño y operación de sistemas con características de sustentabilidad se está convirtiendo en un objetivo de diseño tan importante como las consideraciones económicas [?].

Como una alternativa sustentable para hacer frente a la separación de alta pureza de la mezcla etanol/agua, en este trabajo se propone el empleo de los líquidos iónicos para este proceso de separación. Una discusión más profunda sobre el uso de líquidos iónicos para la separación azeotrópica se puede encontrar en otros trabajos [?, ?]. Para el objetivo de este trabajo es suficiente afirmar que los líquidos iónicos pueden constituir una opción para un nuevo tipo de sistema de separación sustentable, ya que pueden ser considerados como solventes verdes [?, ?, ?, ?, ?, ?]. Sin embargo, en la actualidad su principal desventaja parece ser su alto costo de producción. Chávez-Islas et al. discutieron el diseño óptimo molecular de los líquidos iónicos para una separación de alta pureza de etanol/agua [?]. Por otra parte, el diseño óptimo del sistema de procesamiento para llevar a cabo la tarea de separación también fue discutido [?]. Debemos destacar que en ambos trabajos, el diseño de líquido iónico y el diseño del proceso, se llevaron a cabo de manera secuencial. El líquido iónico se ha diseñado sin tomar en cuenta el equipo en que eventualmente se llevaría a cabo la tarea de separación; del mismo modo, para el diseño del sistema de separación, la estructura del solvente fue fijada con un líquido iónico previamente diseñado. Sin embargo, hay interacciones entre los dos problemas que podrían llevar a obtener mejores soluciones óptimas en comparación con la solución de ambos problemas de forma secuencial. De hecho, la interacción entre el diseño del proceso y el diseño del solvente ha sido explotado por algunos autores [?].

En resumen, este trabajo se centra en la idea de utilizar el etanol como una fuente de energía alternativa y sustentable. Mediante la explotación de las interacciones naturales entre la estructura química de los líquidos iónicos y el diseño del sistema de separación, esperamos encontrar nuevas formas, sustentables y económicamente factibles de llevar a cabo la tarea de separación más allá de la composición azeotrópica. Para aprovechar las ventajas de la presencia natural de las interacciones entre el diseño de los líquidos iónicos y el diseño del sistema de procesamiento, se plantea un problema de optimización que explota estas interacciones, ofreciendo simultáneamente el diseño del solvente y el diseño del proceso. Dado que las variables de decisión involucradas son continuas y binarias el diseño óptimo simultáneo del líquido iónico y diseño del sistema de separación, se plantea la formulación como un problema de programación mixta-entera no lineal (MINLP por sus siglas en inglés) cuya solución será buscada mediante técnicas convencionales [?, ?]. Para el diseño óptimo del líquido iónico se implementó la metodología propuesta por [?], la cual es descrita en el capítulo 2, que consistió en una prometedora selección a priori de los cationes y aniones. Además, el diseño óptimo de la columna se basa en la metodología descrita por Yeomans y Grossmann [?].

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

En esta sección se discutirá la metodología para el diseño óptimo del líquido iónico destinado a separar la mezcla azeotrópica etanol/agua, así como los criterios para la selección de la familia de cationes y aniones que estarán disponibles para la formación de la estructura molecular del líquido iónico. Los detalles para la formulación matemática de la optimización se darán en la sección 2.4.

2.1. Selección de líquido iónico

En el diseño de nuevos productos, las propiedades físicas y termodinámicas de estos compuestos pueden ser ajustadas a un valor deseado. Entre estas propiedades, el diseñador puede estar interesado en valores específicos para cada propiedad, tales como: presión de vapor, densidad, viscosidad, conductividad térmica, etc. Por lo general, el diseñador selecciona una aproximación experimental, cercana a los datos que condujeron al descubrimiento del producto deseado o uno con propiedades similares. En este caso, el diseñador normalmente comienza con una selección de un conjunto de sustancias que serán la materia prima y condiciones experimentales que se espera den lugar a un compuesto con las propiedades deseadas tanto como sea posible, de acuerdo a las limitaciones que existen en datos experimentales y predicción de propiedades. Sin embargo, el número de combinaciones de sustancias de las materias primas junto con las condiciones experimentales pueden exigir mucho tiempo y mucho esfuerzo para obtener el compuesto deseado.

Un enfoque alternativo para la obtención de un producto con propiedades específicas (p. ej. densidad, viscosidad, peso molecular), consiste en la formulación del problema de diseño de producto como un problema de optimización. Aquí la idea es seleccionar un conjunto de sustancias como materias primas (p. ej. elementos químicos, grupos funcionales, moléculas), para que el optimizador ensamble un producto que cuente con las propiedades especificadas en la mejor manera posible. Por supuesto, este enfoque no es nuevo, y ha sido utilizado con éxito para el diseño óptimo de compuestos de polímeros[?], solventes [?], y agroquímicos [?], entre

otros. Sin embargo, el enfoque de optimización para el diseño molecular de nuevos productos no debe ser visto como una herramienta que puede resolver todos los problemas, ya que se basa en algunos supuestos que no siempre se pueden cumplir, los cuales deben ser tomados en cuenta como restricciones al momento de hacer el modelo de optimización. Una desventaja de este enfoque radica en el hecho de que, debido a que el producto a diseñar en realidad no existe, las propiedades físicas y termodinámicas necesarias para simular el comportamiento del producto no estarán disponibles. La manera de superar esta dificultad ha sido a través de la estimación de las propiedades deseadas por métodos de contribución de grupo [?, ?]. Estos métodos de estimación deben tomarse sólo como una forma práctica para obtener el valor de las propiedades físicas y termodinámicas, cuando otros métodos de estimación no están disponibles (parámetros de ecuaciones de estado, correlación con datos experimentales).

Por otra parte, la estimación de las propiedades físicas por el método de contribución de grupos supone que los valores de los grupos funcionales para el cálculo de una determinada propiedad de los nuevos productos; se encuentran disponibles. Este hecho limita claramente el número de productos que se pueden diseñar. Una forma rigurosa para calcular las propiedades de los nuevos compuestos es utilizar aproximaciones *ab initio* [?] dónde se realiza la determinación de las propiedades mediante la realización de los cálculos de mecánica cuántica. Sin embargo, actualmente la carga computacional para llevar a cabo una determinación *ab initio* de las propiedades físicas en un marco de optimización parece estar mucho más allá de las actuales herramientas computacionales que ofrecen los ordenadores en serie.

2.1.1. Criterio de selección de Cationes/Aniones

Debido a que los LIs están formados por un conjunto de cationes y aniones, y el número de posibles candidatos para la formación del LI deseado es grande (se ha estimado que al menos un millón de LIs binarios y 10^{18} LIs ternarios, son potencialmente posibles [?]), se hizo un evaluación inicial de los cationes y aniones más prometedores. Hay que destacar que, en aras de la simplicidad se decidió comenzar con un conjunto de cationes y aniones en lugar de una familia de grupos funcionales de la que los cationes y aniones pueden ser ensamblados. Esto se hizo para lograr que el problema de optimización sea lo más simple posible, con pocas variables binarias de decisión. En consecuencia, la figura 2.1 muestra la familia de cationes y aniones que se utilizaron para el diseño óptimo molecular del LI. En esta figura también, se muestra una representación de todas las posibles combinaciones de cationes y aniones. Para elegir el anión y el catión del LI, el uso de variables binarias, tiene dos funciones: (1) la selección del anión y catión, que forman el LI, y (2) la definición de los grupos funcionales y de parámetros de interacción de grupo, que se utilizan en el método de contribución de grupos (UNIFAC). El método UNIFAC

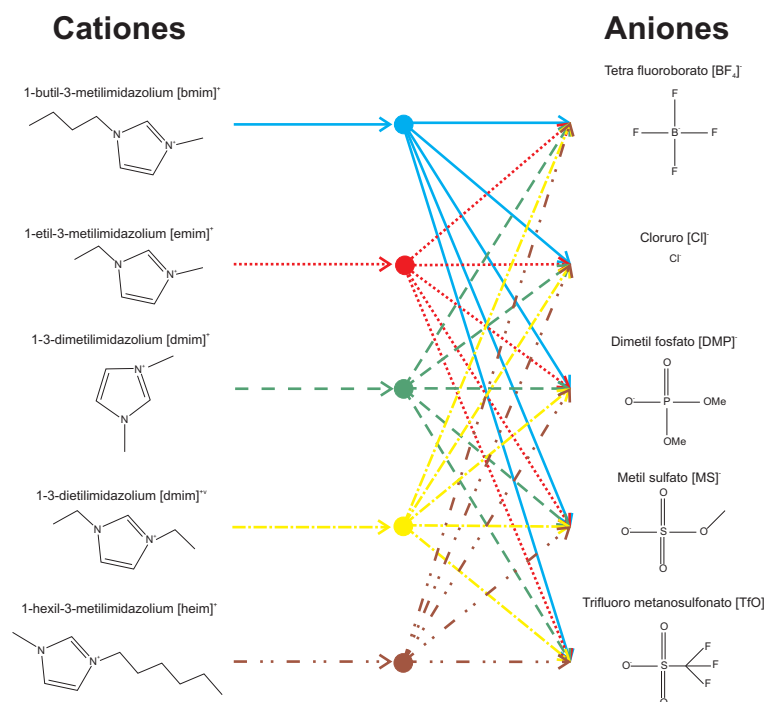


Figura 2.1: Familia de cationes y aniones utilizados para el diseño óptimo molecular del LI y la representación de las posibles combinaciones catión-anión.

se utilizó para determinar los coeficientes de actividad debido a que existen los parámetros de interacción, de volumen y área superficial[?] para los cationes y aniones seleccionados. Una vez seleccionado la familia de cationes y aniones que puedan formar un LI, el siguiente paso consiste en la formulación de un problema de optimización cuya solución proporcione el LI óptimo para el proceso, el cual sera discutido en la sección 2.3. A continuación, se discuten las propiedades que los cationes y aniones deben ofrecer para hacer frente a la separación de la mezcla azeotrópica etanol/agua.

Estabilidad química

Un LI se considera químicamente estable cuando no reacciona o se descompone bajo condiciones de reacción. Hasta ahora, los LIs a base de imidazolio han sido los más estudiados y utilizados. La investigación ha demostrado que la mayoría de LIs basados en imidazolio pueden soportar condiciones ácidas, pero no básica [?]. Esto se debe al protón ácido en el átomo de carbono entre los átomos de nitrógeno y el anillo de imidazolio. Incluso una base suave puede eliminar y descomponer el LI. La estabilidad química hacia las bases aumenta ligeramente cuando el carbono es alquilado. Cuando se necesita mayor estabilidad, los LIs basados en fosfonio son una buena opción porque son compatibles incluso con bases fuertes [?].

Solubilidad en agua

El aumento de la longitud de cadena sustituyente tiende a disminuir la solubilidad en agua mediante el aumento de la hidrofobicidad del catión [?]. Si el LI tiene una estabilidad hidrofílica, que evita la descomposición en condiciones de operación. Los LIs de base imidazolio con anillos de benceno son difíciles de disolver en el agua. En cuanto a la solubilidad de los aniones, la elección del anión es uno de los factores que determinan la solubilidad del LI con agua. A temperatura ambiente, todos los LIs $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ y $[C_n\text{mim}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ son insolubles en agua, y todos los LI que contienen los aniones (Br^- , Cl^- , I^-), el acetato ($[\text{CH}_3\text{CO}_2]^- = \text{OAc}^-$), nitrato ($[\text{NO}_3]^-$) y trifluoroacetato ($[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$) son totalmente solubles en agua. Sin embargo, los LIs con $[\text{BF}_4]^-$ y $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ se encuentran en un punto intermedio, dependiendo de la longitud de la cadena alquilo en el catión, o bien son totalmente miscibles con agua (por ejemplo, $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ y $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$) o bien forman sistemas bifásicos ($[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$, $n > 4$). Así, el anión tiene un efecto más relevante sobre la miscibilidad del agua que el catión [?]. Por otra parte, el dimetilfosfato (DMP) fue elegido debido a que forma LIs con cationes imidazolio, el LI resultante es hidrofílico, estos se pueden utilizar en las columnas de destilación a baja presión [?]. Además, como se mencionó anteriormente, los LIs con DMP e imidazolio son buenos disolventes para la separación azeotrópica de etanol/agua.

Viscosidad

La viscosidad del LI es el principal criterio para la selección de cationes y aniones, ya que determina la velocidad de los procesos de transferencia de calor y masa. Afecta fuertemente el bombeo, el mezclado y las operaciones de agitación [?]. El alargamiento de la cadena alquilo o fluoración de la sal los hace más viscoso debido a un aumento en las interacciones de van der Waals y los puentes de hidrógeno [?]. La ramificación de la cadena alquilo aumenta la viscosidad, porque reduce la libre rotación [?].

Temperatura de fusión

La temperatura de fusión generalmente disminuye con un aumento en el radio de los aniones, a excepción de $[\text{PF}_6]^-$. Esto se debe a que un radio mayor en el anión induce una débil interacción electrostática con el cation imidazolio [?]. La temperatura de fusión del LI tiene que estar por debajo de la temperatura de operación del sistema para garantizar el estado líquido durante la separación. La metilación en C_2 aumenta el punto de fusión, por ejemplo, el punto de fusión del cloruro de 1-etil-2-metilimidazolio es 454,15 K, que es mucho más alto que el del cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio (360,15 K), lo que implica que el efecto de las interacciones de van der Waals a través de un grupo metilo domina sobre las interacciones electrostáticas a

través de un protón en el C₂ [?]. El punto de fusión disminuye a medida que la longitud de cadena alquilo aumenta en el catión [?]. Los LIs con cationes simétricos presentan los puntos de fusión más alto, los puntos de fusión parecen caer de manera constante con un aumento en la longitud de la cadena alquilo. Los LIs de imidazolio que contienen cationes simétricos, como el 1,3-dimetilimidazolio, 1,3 dietilimidazolio, 1,2,3 trimetilimidazolio y 1,2-dimetil-3-etilimidazolio, muestran mayores puntos de fusión que aquellos que contienen cationes asimétricos [?].

Cationes a base de Imidazolio

Es favorable investigar los LIs a base de metilimidazolio, debido a que: (a) son estables en agua y aire, (b) permanecen en fase líquida en un amplio rango de temperaturas, (c) permanecen líquidos a temperatura ambiente, (d) tienen una viscosidad y densidad con características relativamente favorables [?, ?].

2.2. Superestructura de la columna de destilación extractiva

La metodología utilizada para el diseño óptimo del proceso consiste en el desarrollo de las superestructuras alternativas para el diseño óptimo económico de la columna de destilación extractiva, de tal manera que garantice que los productos cumplan con las especificaciones (pureza deseada en los productos, porcentaje de recuperación). El segundo paso tiene que ver con la formulación de la función objetivo y el conjunto de restricciones que deben cumplirse.

Los dos pasos de la mencionada metodología del diseño de proceso se detallan a continuación. El elemento básico para el modelado de una columna de destilación es el estado de equilibrio, que está representado por una etapa de separación en la columna. En el presente trabajo, el número mínimo de etapas para la columna de destilación extractiva es cuatro: (1) etapa de alimentación de la mezcla azeotrópica etanol/agua, (2) etapa de alimentación de LI, (3) condensador, y (4) rehervidor. Estas etapas estarán siempre presentes en la columna; por lo tanto, se consideran elementos permanentes del modelo de optimización. Por otro lado, hay algunas etapas, ubicados en las secciones de agotamiento y rectificación, cuya presencia depende de factores tales como la pureza deseada, costo de la separación, y condiciones de operación del proceso. Estas etapas se les llamara etapas condicionales, y también serán tratados como variables de decisión.

La superestructura propuesta en este trabajo identifica explícitamente las tareas que tienen lugar en las etapas permanentes y condicionales. La figura 2.2 muestra la superestructura de la columna de destilación extractiva, estableciendo la diferencia entre las etapas permanentes y condicionales. La etapa (permanente) de alimentación de LI esta situada inmediatamente debajo de la etapa del condensador con el proposito de incrementar el contacto entre el LI que desciende y el vapor que asciende. Para cada etapa permanente en la columna, la transferencia de masa se tomó en cuenta y se modeló usando las ecuaciones MESH (balance masa, balance de energia,

relaciones de equilibrio termodinámico, la suma de las fracciones molares de líquido y vapor). Como se ha mencionado, las etapas condicionales pueden ser o no parte de la síntesis de la columna óptima.

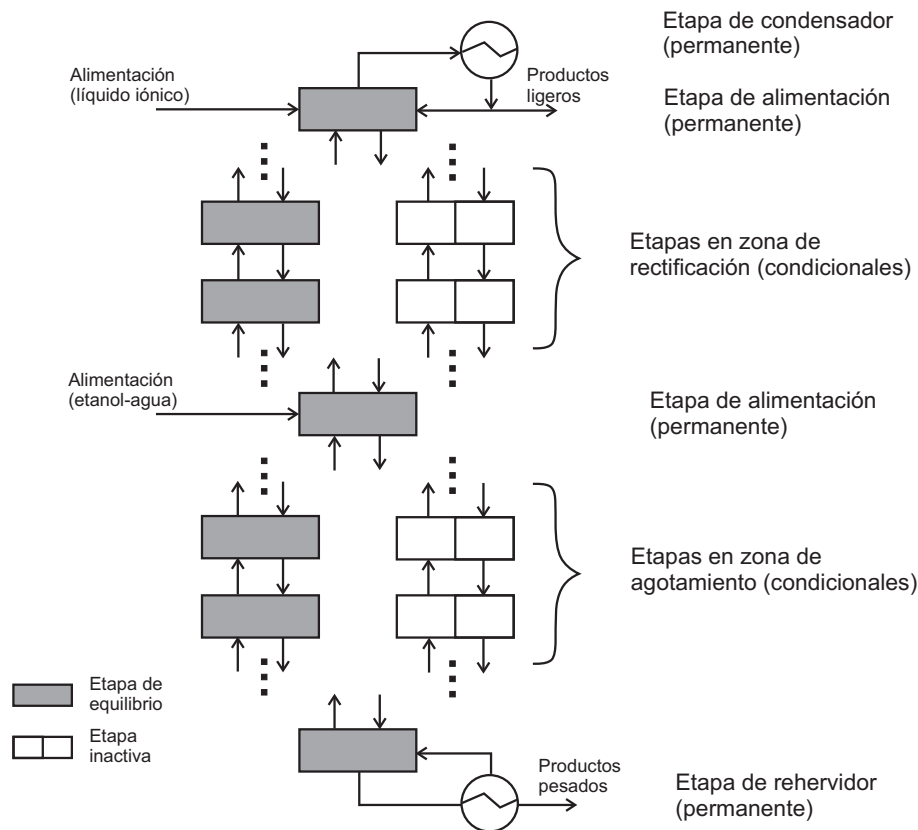


Figura 2.2: Esquema de la superestructura de la columna de destilación extractiva.

Normalmente, los límites superior para el número de etapas condicionales en las zonas de agotamiento y rectificación de la columna se especifica y parte del problema de optimización consiste en determinar el número óptimo de etapas en cada sección de separación. Como resultado de esta decisión también se obtiene la localización óptima de la etapa de alimentación. En resumen, para el modelado de una etapa condicional, las ecuaciones MESH son directamente aplicadas. Sin embargo, para una etapa inexistente o inactiva, las ecuaciones MESH son simplemente reemplazados por una operación de entrada-salida sin transferencia de masa, lo que da lugar a ecuaciones triviales de balance de masa y energía, es decir, los valores de la fase líquida y vapor, así como para las entalpías tienen los mismos valores tanto a la entrada de la etapa como a la salida.

Tenga en cuenta que en trabajos previos de optimización de separaciones por destilación [?] se requiere incluir las ecuaciones MESH, incluso para las etapas no existentes. El resultado fue que tales MINLP son problemas bastante difíciles de resolver. El uso de la programación de lógica matemática [?, ?], permite modelar sólo aquellos elementos que son realmente parte de la

formulación final de la optimización, aumentando la robustez numérica de problemas de optimización en general y de los problemas MINLP en particular. Programación disyuntiva generalizada (GDP) [?, ?, ?, ?], ha sido ampliamente utilizada para modelar decisiones lógicas en programación matemática. Hay algunos otros enfoques, tales como las restricciones complementarias [?, ?, ?], que podrían ser utilizados para el mismo propósito. Una diferencia importante entre el enfoque GDP y restricciones complementarias para el manejo de problemas de optimización lógico es que GDP requiere la introducción de variables binarias, mientras que restricciones complementarias, no necesitan la introducción de dichas variables. Sin embargo, debido a que en el diseño del LI están involucradas variables binarias, la formulación de un problema de optimización basado en GDP parece ser más fácil de manejar. Por otra parte, son pocos los algoritmos disponibles para la solución eficiente de las restricciones de equilibrio [?]. Para optimizar el diseño de una columna de destilación en estado estacionario, Yeomans y Grossmann[?] propusieron un modelo GDP, que se resuelve con una modificación del algoritmo de aproximación externa de bases lógicas de Turkay y Grossmann [?]. Este algoritmo de descomposición resuelve el problema mediante la iteración entre la reducción de subproblemas NLP y un problema principal MILP. El subproblema NLP contiene sólo las ecuaciones para los términos en las disyunciones que son verdaderas y proporciona una cota superior al valor de la función objetivo. El problema principal predice una combinación de variables discretas, lo cual es óptimo para una aproximación lineal global del problema.

En este trabajo, se abordara los modelos de optimización de decisiones lógicas utilizando el enfoque GDP y la estructura de la gran-M para la reformulación MINLP. Por otra parte, se amplía la formulación propuestas de los MINLP en [?, ?] para el manejo de las separaciones que usan LIs para lograr una alta pureza y recuperación de etanol a partir de mezclas azeotrópicas de etanol/agua.

Debido a que el LI se diseña para ofrecer una presión de vapor despreciable, se supondrá que sólo está presente en la fase líquida. Se debe tener en cuenta que, debido a que el LI no está presente en la fase vapor, son necesarias algunas modificaciones en las ecuaciones MESH para manejar este hecho. Las ecuaciones MESH en nuestro sistema no incluyan a la ecuación de equilibrio de fases del LI, porque este componente no está presente en la fase de vapor. En lugar de esta ecuación, se realizó un balance de masa total que envuelve a la zonas de agotamiento y rectificación, como se muestra en la figura 2.3, se puede observar que no se considera la etapa de alimentación de etanol/agua, pero si se incluye el condensador, la etapa de alimentación de LI, así como las etapas activas en la zona de rectificación. De manera similar, la sección de agotamiento envuelve al rehervidor y las etapas que se consideran activas. Con esta modificación, los balances de materia de LI se cumplen en cada etapa de la columna de destilación. Esta ecuación se aplica para cada etapa activa definida en la configuración óptima de la columna, excepto para el condensador, rehervidor, y la etapa de alimentación de la mezcla

etanol/agua

2.3. Formulación del problema

El problema a resolver puede ser formulado de la siguiente manera. Dado: (1) un conjunto inicial de cationes y aniones que cumplan con las características mencionadas en la sección 2.1.1, (2) un conjunto de dos corrientes de alimentación (una contiene la mezcla de etanol/agua y la otra el LI), (3) especificaciones de productos en el destilado y fondos, así como el porcentaje de recuperación deseado, (4) un número máximo de etapas de separación (22 etapas para rectificación, 22 etapas para agotamiento, 2 etapas de alimentación, 1 para rehedidor y 1 para condensador). *El objetivo consiste en obtener la estructura química del líquido iónico y la configuración de la columna de destilación extractiva* (número de etapas, ubicación de la etapa de alimentación de etanol/agua, así como los parámetros de diseño y de operación, tales como la relación de reflujo, diámetro de la columna, flujos internos de vapor y líquido, temperaturas de cada etapa, composición interna de las corrientes, las áreas de condensador y rehedidor, y sus cargas térmicas) de tal manera que el costo total anual (CTA) se reduzca al mínimo.

Para hacer frente a la solución de este problema, se tienen las siguientes suposiciones:

- (a) En base a nuestra experiencia y la literatura sobre el desempeño de LIs, [?, ?, ?, ?] se realizó una selección inicial de los cationes y aniones que son adecuados para la separación de etanol de alta pureza a partir de mezclas con 85 % etanol (E85) .
- (b) Un requisito importante para la selección de una familia de cationes y aniones se relaciona con el hecho de que deben exhibir afinidad por el agua y estabilidad térmica. La afinidad por el agua garantiza que el LI puede formar una fase homogénea con agua y etanol. Por otro lado, la restricción de estabilidad térmica garantiza que el LI no se descompone en un intervalo de temperatura dado. Por otra parte, el LI debe ofrecer una baja presión de vapor, y como consecuencia, tal LI no se evapora en forma apreciable.
- (c) Una de las ventajas de utilizar LIs para llevar a cabo la separación de mezclas de etanol/agua es que la separación se basa en la preferencia del LI por capturar las moléculas de agua. Por lo tanto, la presencia de la LI modifica el comportamiento termodinámico de la mezclas etanol y agua, eliminando el azeótropo que en circunstancias normales se forma y evita la recuperación de alta pureza de etanol. Sumado a esto, el uso de LIs puede reducir la energía necesaria para llevar a cabo esta separación.
- (d) Debido a que durante la síntesis óptima del LI varias combinaciones de cationes y aniones tienen el riesgo de dar lugar a LIs que aun no existen, las propiedades físicas y termodinámicas de los LIs se calcularon utilizando un método de contribución de grupos [?, ?]. En particular, el comportamiento no ideal de la fase líquida será representado por el modelo

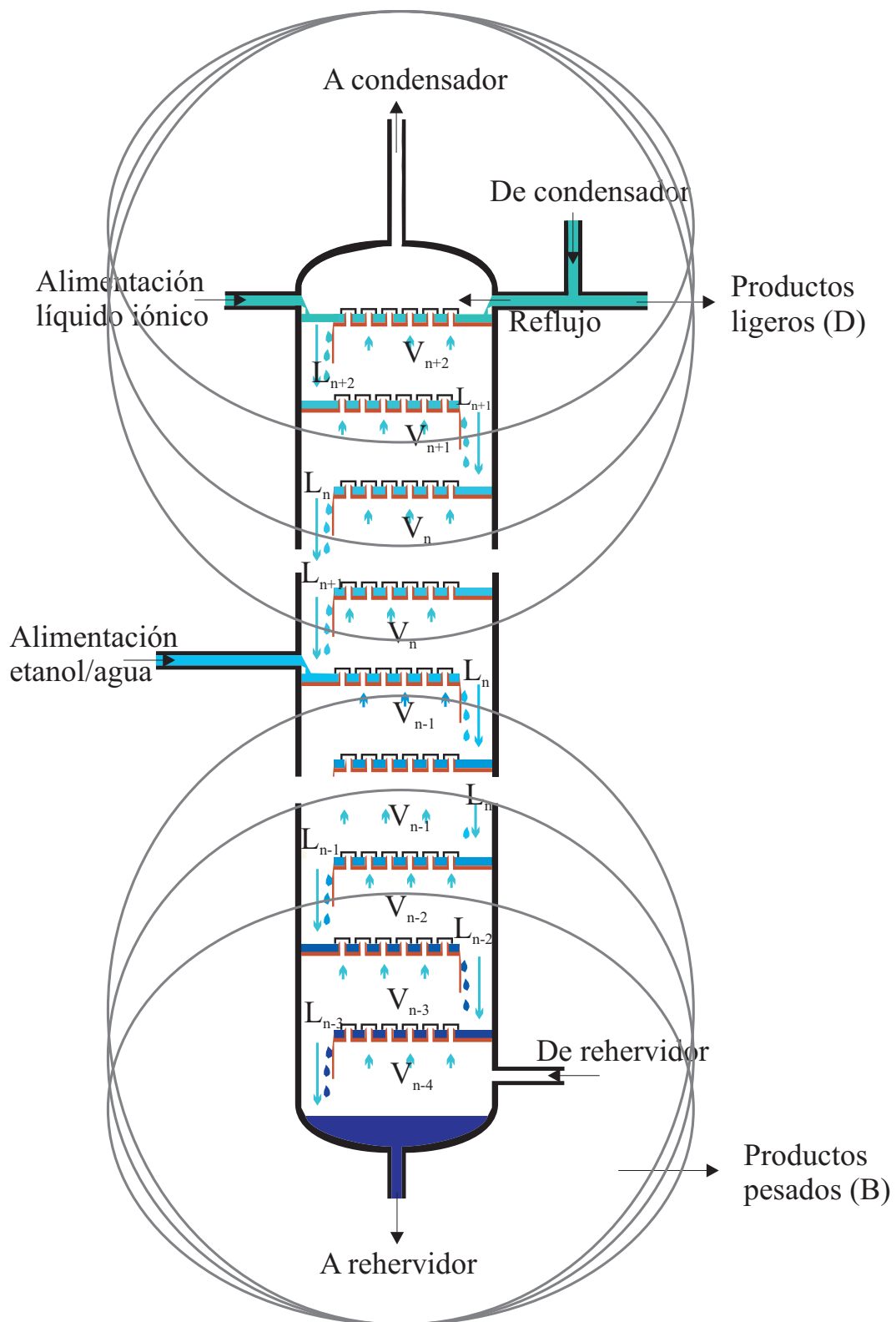


Figura 2.3: Descripción esquemática de los balances de materia total en la zonas de agotamiento y rectificación.

UNIFAC [?]. Además, como se ha supuesto que la separación se llevará a cabo a condiciones atmosféricas y que el LI es considerado como un componente que no se disocia, la fase vapor será tratada como gas ideal.

- (e) Dado que el objetivo de utilizar de LIs es romper el azeótropo formado por la mezcla etanol/agua, se supone que se ha utilizado una columna de destilación previamente para llegar a la composición azeotrópica (E85) a presión atmosférica. Normalmente, en un proceso de fermentación, se obtienen mezclas muy diluidas de etanol/agua (3-7% fracción mol de etanol). Por lo tanto, es una práctica común eliminar el agua mediante el uso de una columna de destilación ordinaria hasta obtener una mezcla E85. En este trabajo, se supone que la separación se iniciará a partir de una mezcla E85.
- (f) La columna de destilación extractiva opera a presión atmosférica constante. Por lo tanto, los coeficientes de fugacidad de la fase vapor son la unidad.
- (g) Un condensador total.

2.4. Formulación MINLP

En esta sección se presentan los detalles de la formulación para el problema mixto entero no lineal (MINLP). El significado de las variables se encuentra en la sección de nomenclatura.

2.4.1. Función objetivo

La optimización de la columna de destilación se lleva a cabo mediante la minimización de una combinación de inversión y los costos de operación. La función objetivo es la siguiente:

$$\begin{aligned} \min_{\mathbf{u}} CTA = & f(NT, CD) + f(RA) + f(CA) \\ & + f(QR) + f(QC) - f(D_{etOH}) \end{aligned} \quad (2.1)$$

dónde \mathbf{u} es el conjunto de variables de decisión. Las funciones de costos son:

$$f(NT, CD) = ICC \cdot NT \cdot CD^{1,245} \quad (2.2)$$

$$f(RA) = IACRA \cdot RA^{0,8} \quad (2.3)$$

$$f(CA) = IACCA \cdot CA^{0,8} \quad (2.4)$$

$$f(QR) = SUC \cdot 8000 \cdot QR \quad (2.5)$$

$$f(QC) = CUC \cdot 8000 \cdot QC \quad (2.6)$$

$$f(D_{etOH}) = CP_{etOH} \cdot 8000 \cdot D_{etOH} \quad (2.7)$$

dónde la ecuación 2.2 representa el costo de inversión de la columna en función del número de etapas y diámetro, las ecuaciones 2.3 y 2.4 son los costos de la columna en función de las áreas de intercambio de calor del rehervidor y el condensador respectivamente, las ecuaciones 2.5 y 2.6 indican los costos de servicios por calentamiento y enfriamiento respectivamente y la ecuación 2.7 es el costo de etanol producido.

2.4.2. Restricciones continuas

Las restricciones continuas incluyen el balance de masa para la columna, requerimientos de pureza y recuperación, número de etapas, localización de la etapa de alimentación, diámetro de columna, areas de rehervidor y condensador. Estas restricciones estan dadas por:

★ Balance de masa por componente en la columna

$$\sum_n F_n^i = D^i - B^i \quad i \in C, n \in NFT \quad (2.8)$$

Esta restricción toma en cuenta todas las corrientes que entran y salen de la columna (C conjunto de componentes presentes en la alimentación, NFT conjunto de etapas de alimentación).

★ Ecuaciones de balance de masa, energía, equilibrio termodinámico, sumatoria de las fracciones mol (MESH) para la etapas de alimentación (platos fijos)

$$F_n^i + L_{n+1}^i + V_{n-1}^i - L_n^i - V_n^i = 0 \quad i = \{etOH, H_2O\}, n \in NFT \quad (2.9)$$

$$F_n^i + L_{n+1}^i - L_n^i = 0 \quad i = \{LI\}, n \in NFT \quad (2.10)$$

$$F_n^i = FT x_f^i \quad f = \{ILF, AMF\}, n \in NFT \quad (2.11)$$

$$L_n^i = LIQ_n x_n^i \quad n \in NFT \quad (2.12)$$

$$V_n^i = VAP_n y_n^i \quad i = \{etOH, H_2O\}, n \in NFT \quad (2.13)$$

$$\sum_i (F_n^i h F_n^i + L_{n+1}^i h L_{n+1}^i + V_{n-1}^i h V_{n-1}^i - L_n^i h L_n^i - V_n^i h V_n^i) = 0 \quad n \in NFT \quad (2.14)$$

$$h L_n^i = f(T_n^L) \quad n \in NFT \quad (2.15)$$

$$h V_n^i = f(T_n^V) \quad i = \{etOH, H_2O\}, n \in NFT \quad (2.16)$$

$$h F_n^i = f(T_n^F) \quad n \in NFT \quad (2.17)$$

$$\sum_i x_n^i = 1 \quad n \in NFT \quad (2.18)$$

$$\sum_i y_n^i = 1 \quad i = \{etOH, H_2O\}, n \in NFT \quad (2.19)$$

$$f_{i,n}^L = f_{i,n}^V \quad i = \{etOH, H_2O\}, n \in NFT \quad (2.20)$$

$$f_{i,n}^L = x_n^i P_n^{0,i} \gamma_n^i \quad i = \{etOH, H_2O\}, n \in NFT \quad (2.21)$$

$$f_{i,n}^V = y_n^i P \quad i = \{etOH, H_2O\}, n \in NFT \quad (2.22)$$

$$T_n^L = T_n^V \quad n \in NFT \quad (2.23)$$

★ Ecuaciones MESH para el condensador (plato fijo)

$$V_{n-1}^i - L_n^i - D^i = 0 \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in NCT \quad (2.24)$$

$$D^i = DIS y_n^i \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in NCT \quad (2.25)$$

$$R_{flux} D^i = L_n^i \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in NCT \quad (2.26)$$

$$L_n^i = LIQ_n x_n^i \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in NCT \quad (2.27)$$

$$V_n^i = VAP_n x_n^i \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in NCT \quad (2.28)$$

$$\sum_i (V_{n-1}^i hV_{n-1}^i - L_n^i hL_n^i + D^i hD^i) = QC \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in NCT \quad (2.29)$$

$$hL_n^i = f(T_n^L) \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in NCT \quad (2.30)$$

$$hV_n^i = f(T_n^V) \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in NCT \quad (2.31)$$

$$hD^i = f(T_n^L) \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in NCT \quad (2.32)$$

$$\sum_i x_n^i = 1 \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in NCT \quad (2.33)$$

$$\sum_i y_n^i = 1 \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in NCT \quad (2.34)$$

$$f_{i,n}^L = f_{i,n}^V \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in NCT \quad (2.35)$$

$$f_{i,n}^L = x_n^i P_n^{0,i} \gamma_n^i \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in NCT \quad (2.36)$$

$$f_{i,n}^V = y_n^i P \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in NCT \quad (2.37)$$

$$T_n^L = T_n^V \quad n \in NCT \quad (2.38)$$

★ Ecuaciones MESH para el rehervidor (platos fijos)

$$L_{n+1}^i - V_n^i - B^i = 0 \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in NRT \quad (2.39)$$

$$L_{n+1}^i - B^i = 0 \quad i = \{LI\}, \quad n \in NRT \quad (2.40)$$

$$B^i = BOT x_n^i \quad n \in NRT \quad (2.41)$$

$$L_n^i = LIQ_n x_n^i \quad n \in NRT \quad (2.42)$$

$$V_n^i = VAP_n y_n^i \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in NRT \quad (2.43)$$

$$\sum_i (L_{n+1}^i hL_{n+1}^i - V_n^i hV_n^i - B^i hB^i) = QR \quad n \in NRT \quad (2.44)$$

$$hL_n^i = f(T_n^L) \quad n \in NRT \quad (2.45)$$

$$hV_n^i = f(T_n^V) \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in NRT \quad (2.46)$$

$$hB^i = f(T_n^L) \quad n \in NRT \quad (2.47)$$

$$\sum_i x_n^i = 1 \quad n \in NRT \quad (2.48)$$

$$\sum_i y_n^i = 1 \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in NRT \quad (2.49)$$

$$f_{i,n}^L = f_{i,n}^V \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in NRT \quad (2.50)$$

$$f_{i,n}^L = x_n^i P_n^{0,i} \gamma_n^i \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in NRT \quad (2.51)$$

$$f_{i,n}^V = y_n^i P \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in NRT \quad (2.52)$$

$$T_n^L = T_n^V \quad n \in NRT \quad (2.53)$$

★ Ecuaciones MESH para las etapas intermedias en la zona de rectificación y agotamiento.

$$L_{n+1}^i + V_{n-1}^i - L_n^i - V_n^i = 0 \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in TM \quad (2.54)$$

$$L_{n+1}^i - L_n^i = 0 \quad i = \{LI\}, \quad n \in TM \quad (2.55)$$

$$L_n^i = LIQ_n x_n^i \quad n \in TM \quad (2.56)$$

$$V_n^i = VAP_n y_n^i \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in TM \quad (2.57)$$

$$\sum_i (L_{n+1}^i hL_{n+1}^i + V_{n-1}^i hV_{n-1}^i - L_n^i hL_n^i - V_n^i hV_n^i) = 0 \quad n \in TM \quad (2.58)$$

$$hL_n^i = f(T_n^L) \quad n \in TM \quad (2.59)$$

$$hV_n^i = f(T_n^V) \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in TM \quad (2.60)$$

$$\sum_i x_n^i = 1 \quad n \in TM \quad (2.61)$$

$$\sum_i y_n^i = 1 \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in TM \quad (2.62)$$

$$f_{i,n}^L = f_{i,n}^V \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in TM \quad (2.63)$$

$$f_{i,n}^L = x_n^i P_n^{0,i} \gamma_n^i \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in TM \quad (2.64)$$

$$f_{i,n}^V = y_n^i P \quad i = \{etOH, H_2O\}, \quad n \in TM \quad (2.65)$$

$$T_n^L = T_n^V \quad n \in TM \quad (2.66)$$

- ★ Balances de materia envolventes entre el condensador y la etapa n arriba de la etapa de alimentación de etanol/agua incluye la etapa dónde se alimenta el LI, y entre el rehervidor y la etapa n antes de la etapa de alimentación de etanol/agua

$$\sum_i \{F_n^i + V_{n-1}^i - L_n^i - D^i\} = 0 \text{ dónde } V_{n-1}^3 = 0 \left. \vphantom{\sum_i} \right\} \quad n > NTF \text{ and } n \in TM \quad (2.67)$$

$$\sum_i \{L_{n+1}^i - V_n^i - B^i\} = 0 \text{ dónde } V_n^3 = 0 \left. \vphantom{\sum_i} \right\} \quad n < NTF \text{ and } n \in TM \quad (2.68)$$

- ★ Temperatura de ebullición del líquido iónico

$$T_{bp}^{IL} = 198,2 + \sum_k (n_k \Delta T_{bp,k}) \quad (2.69)$$

Debido al alto costo de los LIs [?] es necesario recuperar la mayor cantidad posible del mismo. Para asegurar una facil separación se formuló una restricción en dónde se establese que los puntos de ebullición entre el agua y el LI esten lo más separados posible[?]. Una forma sencilla de hacer esto es que el punto de ebullición del LI sea mayor que el del agua más un aproximación minima entre los dos puntos de ebullición. La restricción es:

$$T_{bp}^{IL} > T_{bp}^w + \Delta T_{bp} \quad (2.70)$$

- ★ Temperatura de fusión del líquido iónico

$$T_{mp}^{IL} = \frac{\sum_k (N_k \Delta T_{mp,k}) + z_H \sum_j \Delta T_{mp,j}}{A_H + B_H \sigma + C_H \tau + D_H \delta} \quad (2.71)$$

Para asegurar que el LI permanece en fase líquida la temperatura de fusión debe ser menor que la temperatura del sistema. Puesto que el LI es alimentado en la parte superior, además de ser tambien la zona con menor temperatura en la columna se establece que el punto de fusión del LI debe ser menor a la temperatura de la ultima etapa menos una aproximación minima entre estas dos. [?]

$$T_{mp}^{IL} < T_{NT}^L - \Delta T_{mp} \quad (2.72)$$

- ★ Comportamiento termodinámico del sistema

– Presión de vapor

Presión de vapor para los componentes etOH and H₂O [?] en cada etapa permanente y activa ($n \in NT, NFT, NCT, NRT$):

$$\ln \left(\frac{P_n^{0,i}}{P_c^i} \right) = (1 - X_n^i)^{(VP_A^i \cdot X_n^i + VP_B^i \cdot (X_n^i)^{1,5} + VP_C^i \cdot (X_n^i)^3 + VP_D^i \cdot (X_n^i)^6)} \quad (2.73)$$

dónde

$$X_n^i = 1 - \frac{T_n^L}{T_c^i} \quad (2.74)$$

La presión de vapor del LI es cero ya que se considera que estos tienen una volatilidad nula. Al ser una de las cualidades deseadas en los LI la escasa volatilidad se considera que su presión de vapor es cero durante todas las etapas de la columna.

$$P_n^{0,IL} = 0$$

– Coeficientes de actividad (UNIFAC)[?]

Se supone que los LIs son compuestos nuevos, por lo que no hay información experimental disponible de sus propiedades físicas, se utiliza un método de contribución de grupos para estimar los valores de los coeficientes de actividad. Los métodos de contribución de grupos están dirigidos a calcular algunas propiedades a partir de simples grupos funcionales. En este sentido, el modelo UNIFAC es una técnica fiable para la estimación de los coeficientes de actividad [?] y se da de la siguiente manera para cada etapa permanente y activa ($n \in NT, NFT, NCT, NRT$):

$$\ln \gamma_n^i = \ln \gamma_n^{C,i} + \ln \gamma_n^{R,i} \quad (2.75)$$

$$\ln \gamma_n^{C,i} = 1 - V_n^{C,i} + \ln V_n^{C,i} - 5q_i \left(1 - \frac{V_n^{C,i}}{F_n^{C,i}} + \ln \left(\frac{V_n^{C,i}}{F_n^{C,i}} \right) \right) \quad (2.76)$$

$$F_n^{C,i} = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_n^j}; \quad V_n^{C,i} = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_n^j} \quad (2.77)$$

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k; \quad q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (2.78)$$

$$\ln \gamma_n^{R,i} = \sum_k \nu_k^{(i)} \left[\ln \Gamma_{kn} - \ln \Gamma_{kn}^{(i)} \right] \quad (2.79)$$

$$\ln \Gamma_{kn} = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_{mn} \psi_{mkn} \right) - \sum_m \left(\frac{\theta_{mn} \psi_{kmn}}{\sum_s \theta_{sn} \psi_{snm}} \right) \right] \quad (2.80)$$

$$\theta_{mn} = \frac{Q_m X_{mn}}{\sum_s Q_s X_{sn}}; \quad X_{mn} = \frac{\sum_i \nu_m^{(i)} x_n^i}{\sum_i \sum_k \nu_k^{(i)} x_n^i} \quad (2.81)$$

$$\psi_{snm} = \exp \left[- \left(\frac{a_{sm}}{T_n} \right) \right] \quad (2.82)$$

– Entalpía de la fase vapor y líquida para los componentes etOH and H₂O [?]

$$\begin{aligned} hV_n^i = & CP_A^i \cdot (T_n^V - T_{ref}) + CP_B^i \cdot \frac{(T_n^V)^2 - T_{ref}^2}{2} \\ & + CP_C^i \cdot \frac{(T_n^V)^3 - T_{ref}^3}{3} + CP_D^i \cdot \frac{(T_n^V)^4 - T_{ref}^4}{4} \end{aligned} \quad (2.83)$$

$$\begin{aligned}
hL_n^i = & CP_A^i \cdot (T_n^L - T_{ref}) + CP_B^i \cdot \frac{(T_n^L)^2 - T_{ref}^2}{2} \\
& + CP_C^i \cdot \frac{(T_n^L)^3 - T_{ref}^3}{3} + CP_D^i \cdot \frac{(T_n^L)^4 - T_{ref}^4}{4} - \lambda_i \left(\frac{1 - \frac{T_n^L}{T_c^L}}{1 - \frac{T_{bp}^i}{T_c^i}} \right)^{0,38}
\end{aligned} \quad (2.84)$$

– Entalpía de la fase líquida para el líquido iónico

Para desarrollar el balance de energía es necesario calcular la entalpía del líquido iónico. Esta propiedad puede ser estimada usando la capacidad calorífica. Ge et al. [?] predijeron la capacidad calorífica de LI usando el principio de los estados correspondientes, la capacidad calorífica de gas ideal se determina mediante el método modificado de contribución de grupos de Lydersen-Jobak-Reid. Las propiedades críticas que se utilizan en el principio de estados correspondientes se predicen mediante el método de contribución de grupos desarrollado por Valderrama et al. [?]

La ecuación del principio estados correspondiente es [?]:

$$\frac{C_{p,n}^L - C_{p,n}^0}{R} = 1,586 + \frac{0,49}{1 - T_{r,n}} + \omega^{IL} \left[4,2775 + \frac{6,3(1 - T_{r,n})^{1/3}}{T_{r,n}} + \frac{0,4355}{1 - T_{r,n}} \right] \quad (2.85)$$

Ecuación de la capacidad calorífica de gas ideal [?]:

$$\begin{aligned}
C_{p,n}^0 = & \left[\sum_k (n_k A_{Cpk} - 37,93) \right] + \left[\sum_k (n_k B_{Cpk} - 0,210) \right] T_n^L + \\
& \left[\sum_k (n_k C_{Cpk} - 3,91 \times 10^{-4}) \right] (T_n^L)^2 + \left[\sum_k (n_k D_{Cpk} - 2,06 \times 10^{-7}) \right] (T_n^L)^3
\end{aligned} \quad (2.86)$$

El método modificado de Lydersen-Jobak-Reid está resumido en las siguientes ecuaciones [?]:

$$T_c^{IL} = \frac{T_b^{IL}}{A_M + B_M \sum_k (n_k \Delta T_{ck}) - [\sum_k (n_k \Delta T_{ck})]^2} \quad (2.87)$$

$$P_c^{IL} = \frac{MW^{IL}}{[C_M + \sum_k (n_k \Delta P_{ck})]^2} \quad (2.88)$$

$$\begin{aligned}
\omega^{IL} = & \left[\frac{(T_{bp}^{IL} - 43)(T_c^{IL} - 43)}{(T_c^{IL} - T_{bp}^{IL})(0,7 T_c^{IL} - 43)} \right] \log \left(\frac{P_c^{IL}}{P_{ref}} \right) \\
& - \left[\frac{T_c^{IL} - 43}{T_c^{IL} - T_{bp}^{IL}} \right] \log \left(\frac{P_c^{IL}}{P_{ref}} \right) + \log \left(\frac{P_c^{IL}}{P_{ref}} \right) - 1
\end{aligned} \quad (2.89)$$

La entalpía del líquido iónico es [?]:

$$\Delta H_n^{IL} = \int_{T_{ref}}^{T_n^L} C_{p,n}^L dT \quad (2.90)$$

Sustituyendo 2.85,2.86,2.69,2.87,2.88,2.89 en 2.90 e integrando las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$\begin{aligned} hL_n^{IL} = R \left\{ \left\{ 3,15 T_c^{IL} \ln \left[\frac{(T_c^{IL} (T_c^{IL} - T_{ref}))^{1/3} + (T_c^{IL} - T_{ref})^{2/3} + (T_c^{IL})^{2/3}}{(T_c^{IL} (T_c^{IL} - T_n))^{1/3} + (T_c^{IL} - T_n)^{2/3} + (T_c^{IL})^{2/3}} \right] \right. \right. \\ - 6,3 T_c^{IL} \ln \left[\frac{(T_c^{IL} - T_{ref})^{1/3} - (T_c^{IL})^{1/3}}{(T_c^{IL} - T_n)^{1/3} - (T_c^{IL})^{1/3}} \right] + 0,4355 T_c^{IL} \ln \left[\frac{T_c^{IL} - T_{ref}}{T_c^{IL} - T_n} \right] \\ + 10,9119 T_c^{IL} \arctan \left(\frac{(2(T_c^{IL} - T_{ref})^{1/3} + (T_c^{IL})^{1/3}) 3^{1/3}}{3(T_c^{IL})^{1/3}} \right) \\ - 10,9119 T_c^{IL} \arctan \left(\frac{(2(T_c^{IL} - T_n)^{1/3} + (T_c^{IL})^{1/3}) 3^{1/3}}{3(T_c^{IL})^{1/3}} \right) \\ - 18,9 (T_c^{IL})^{2/3} \left[(T_c^{IL} - T_{ref})^{1/3} - (T_c^{IL} - T_n)^{1/3} \right] - 4,2775 (T_{ref} - T_n) \left. \right\} w_{IL} \\ + 0,49 T_c^{IL} \ln \left[\frac{(T_c^{IL} - T_{ref})}{(T_c^{IL} - T_n)} \right] - 1,586 (T_{ref} - T_n) \left. \right\} \\ - a(T_{ref} - T_n) - b \left(\frac{T_{ref}^2 - T_n^2}{2} \right) - c \left(\frac{T_{ref}^3 - T_n^3}{3} \right) - d \left(\frac{T_{ref}^4 - T_n^4}{4} \right) \\ - 5,15 \cdot 10^{-8} (T_{ref}^4 - T_n^4) + 0,00013 (T_{ref}^3 - T_n^3) - 0,105 (T_{ref}^2 - T_n^2) + 37,93 (T_{ref} - T_n) \end{aligned} \quad (2.91)$$

dónde

$$a = \sum_k (n_k \Delta A_{Cpk}); \quad b = \sum_k (n_k \Delta B_{Cpk}); \quad c = \sum_k (n_k \Delta C_{Cpk}); \quad d = \sum_k (n_k \Delta D_{Cpk}) \quad (2.92)$$

★ Recuperación del componente i en los productos del domo y fondo

$$D^i \geq \xi_D^i \cdot F^i \quad i = \{etOH\} \quad (2.93)$$

$$B^i \geq \xi_B^i \cdot F^i \quad i = \{H_2O\} \quad (2.94)$$

★ Pureza del componente i en los productos del domo y fondo

$$x_{NT}^i \geq \tau_D^i \quad i = \{etOH\} \quad (2.95)$$

$$x_1^i \geq \tau_B^i \quad i = \{H_2O\} \quad (2.96)$$

★ Número total de etapas activas en la configuración final de la columna.

$$NT = \sum_n STG_n \quad n \in NTC \quad (2.97)$$

★ Diametro de la columna, areas de rehervidor y condensador

$$CD \geq g(T_n^V, P_n, VAP_n) \quad n \in NTC \quad (2.98)$$

$$RA \geq \frac{QR}{UR} \cdot (T^S - T_1^L) \quad (2.99)$$

$$CA \geq \frac{QC}{UC} \cdot (T_{NT}^V - T^{CW}) \quad (2.100)$$

2.4.3. Restricciones discretas

En la propuesta de formulación las variables enteras se dividen en dos tipos: (1) binarias para la selección de líquido iónico y (2) booleanas para el diseño de la columna.

2.4.3.1. Restricciones de selección de líquido iónico

A su vez las variables binarias dan paso a dos tipos de restricciones binarias: (1) seleccion de aniones y cationes para el líquido iónico y (2) define el tipo y número de grupos funcionales en el líquido iónico, así como determina los parámetros del modelo UNIFAC.

- Número de grupos -CH₃ presentes en el cation seleccionado

$$n_1^s = \sum_{m=1}^{N_c} G_{m,1} \sigma_m \quad (2.101)$$

- Número de grupos -CH₂ presentes en el cation seleccionado

$$n_2^s = \sum_{m=1}^{N_c} G_{m,2} \sigma_m \quad (2.102)$$

Estas ecuaciones cuantifican el número de grupos -CH₃ y -CH₂ presentes en el cation seleccionado

- Solo un catión debe ser seleccionado

$$\sum_{m=1}^{N_c} \sigma_m = 1 \quad (2.103)$$

- Solo un anión debe ser seleccionado

$$\sum_{m=1}^{N_a} \alpha_m = 1 \quad (2.104)$$

Estas ecuaciones garantizan que solo un catión y un anión de la superestructura sea seleccionado para formar la estructura molecular del líquido iónico

- Para determinar si el cation seleccionado contiene el grupo funcional metil-imidazolio (*mim*) en su estructura:

$$\begin{aligned} m &= 1, 2, 3, 5 \\ \sigma_m + \alpha_j - \lambda_k &\leq 1 \quad \forall \quad j = 1, 2, 3, 4, 5 \\ k &= 5, 7, 9, 11, 13 \end{aligned} \quad (2.105)$$

- Para determinar si el cation seleccionado contiene el grupo funcional imidazolio (*im*) en su estructura:

$$\begin{aligned} m &= 4 \\ \sigma_m + \alpha_j - \lambda_k &\leq 1 \quad \forall \quad j = 1, 2, 3, 4, 5 \\ k &= 6, 8, 10, 12, 14 \end{aligned} \quad (2.106)$$

Los parametros de área superficial y volumen de los líquidos iónicos para el modelo UNIFAC estan reportados por Lei et al [?], estos son representados por un grupo principal y dos subgrupos. La diferencia entre los subgrupos se encuentra en la estructura del catión. El primero es el metilimidazolio (*mim*), y el segundo sólo imidazolio (*im*), mientras que el anión es el mismo para ambos subgrupos. Cada subgrupo presenta diferentes valores de volumen (R_k) y área superficial (Q_k). Por esta razón es importante identificar el tipo de subgrupo que esta presente en el líquido iónico. La ecuación 2.105 establece que el catión seleccionado para la estructura del LI contiene el subgrupo (*mim*). La ecuación 2.106 permite identificar si el catión seleccionado tiene la estructura de subgrupos (*im*). Los diferentes cationes en la superestructura sólo tienen uno de estos subgrupos. Los tipos de pares iónicos considerados en este trabajo se muestran en la tabla 2.1.

- Sólo un par iónico debe ser seleccionado

$$\sum_{k=5}^{14} \lambda_k = 1 \quad (2.107)$$

- Número y tipo de grupos ionicos en el líquido iónico final

$$\lambda_k - n_k^s = 0 \quad \forall \quad k = 5, 6, \dots, 14 \quad (2.108)$$

$$\sum_{k=5}^{14} n_k^s = 1 \quad (2.109)$$

Tabla 2.1: Grupos considerados para el método UNIFAC.

Número	Grupo principal	Sub-grupo
1	CH ₂	CH ₃
2	CH ₂	CH ₂
3	OH	OH
4	H ₂ O	H ₂ O
5	[<i>mim</i>][DMP]	[<i>mim</i>][DMP]
6	[<i>MIM</i>][DMP]	[<i>im</i>][DMP]
7	[<i>mim</i>][CH ₃ SO ₄]	[<i>mim</i>][CH ₃ SO ₄]
8	[<i>mim</i>][CH ₃ SO ₄]	[<i>im</i>][CH ₃ SO ₄]
9	[<i>mim</i>][BF ₄]	[<i>mim</i>][BF ₄]
10	[<i>mim</i>][BF ₄]	[<i>im</i>][BF ₄]
11	[<i>mim</i>][Cl]	[<i>mim</i>][Cl]
12	[<i>mim</i>][Cl]	[<i>im</i>][Cl]
13	[<i>mim</i>][CF ₃ SO ₃]	[<i>mim</i>][CF ₃ SO ₃]
14	[<i>mim</i>][CF ₃ SO ₃]	[<i>im</i>][CF ₃ SO ₃]

- Área superficial del líquido iónico

$$Q_k^s - Q_k \lambda_k \leq 0 \quad (2.110)$$

- Determinación del parámetro de interacción entre la parte iónica y el grupo CH₃

$$\Omega_k^{ILCH_3} - \Omega_{k,1} \lambda_k = 0 \quad , \quad \forall \quad k = 5, \dots, 14 \quad (2.111)$$

- Determinación del parámetro de interacción entre la parte iónica y el grupo CH₂

$$\Omega_k^{ILCH_2} - \Omega_{k,2} \lambda_k = 0 \quad , \quad \forall \quad k = 5, \dots, 14 \quad (2.112)$$

- Determinación del parámetro de interacción entre la parte iónica y el grupo OH

$$\Omega_k^{ILOH} - \Omega_{k,3} \lambda_k = 0 \quad , \quad \forall \quad k = 5, \dots, 14 \quad (2.113)$$

- Determinación del parámetro de interacción entre la parte iónica y el grupo H₂O

$$\Omega_k^{ILH_2O} - \Omega_{k,4} \lambda_k = 0 \quad , \quad \forall \quad k = 5, \dots, 14 \quad (2.114)$$

- Determinación del parámetro de interacción entre el grupo CH₃ y la parte iónica

$$\Omega_k^{CH_3IL} - \Omega_{1,k}\lambda_k = 0 \quad , \quad \forall \quad k = 5, \dots, 14 \quad (2.115)$$

$$\sum_{k=5}^{14} \Omega_k^{CH_3IL} = \Omega_1^{OIL} \quad (2.116)$$

- Determinación del parámetro de interacción entre el grupo CH₂ y la parte iónica

$$\Omega_k^{CH_2IL} - \Omega_{2,k}\lambda_k = 0 \quad , \quad \forall \quad k = 5, \dots, 14 \quad (2.117)$$

$$\sum_{k=5}^{14} \Omega_k^{CH_2IL} = \Omega_2^{OIL} \quad (2.118)$$

- Determinación del parámetro de interacción entre el grupo OH y la parte iónica

$$\Omega_k^{OHIL} - \Omega_{3,k}\lambda_k = 0 \quad , \quad \forall \quad k = 5, \dots, 14 \quad (2.119)$$

$$\sum_{k=5}^{14} \Omega_k^{OHIL} = \Omega_3^{OIL} \quad (2.120)$$

- Determinación del parámetro de interacción entre el grupo H₂O y la parte iónica

$$\Omega_k^{H_2OIL} - \Omega_{4,k}\lambda_k = 0 \quad , \quad \forall \quad k = 5, \dots, 14 \quad (2.121)$$

$$\sum_{k=5}^{14} \Omega_k^{H_2OIL} = \Omega_4^{OIL} \quad (2.122)$$

- Determinación del peso molecular del líquido iónico (MW_{IL})

$$\sum_{m=1}^5 (MW_m^a \alpha_m + MW_m^c \sigma_m) = MW_{IL} \quad (2.123)$$

2.4.3.2. Restricciones de diseño de columna

Estas restricciones están relacionados con la elección discreta de activar o no una etapa determinada, es decir, si el equilibrio líquido-vapor se cumple o no. Las variables booleanas Z_n toman el valor *verdadero* cuando la etapa está seleccionada y, por lo tanto, las ecuaciones MESH (ecuaciones 2.54-2.66) se aplican en la etapa. Si Z_n toma el valor de *falso*, las ecuaciones MESH no se aplican, tomando los valores de la etapa superior para la corriente líquida, y los valores de la etapa inferior para la corriente de vapor. Debido a que las ecuaciones de equilibrio son omitidas, los valores de la fugacidad de las fases líquida y vapor se ponen en cero. La disyunción

es la siguiente:

$$\left[\begin{array}{l}
 Z_n \\
 f_{i,n}^L = f(T_n^L, P_n, x_n^i) \quad i = \{etOH, H_2O\} \\
 f_{i,n}^V = f(T_n^V, P_n, y_n^i) \quad i = \{etOH, H_2O\} \\
 f_{i,n}^L = f_{i,n}^V \quad i = \{etOH, H_2O\} \\
 T_n^L = T_n^V \\
 L_n^i = LIQ_n x_n^i \\
 V_n^i = VAP_n y_n^i \quad i = \{etOH, H_2O\} \\
 STG_N = 1
 \end{array} \right] \vee \left[\begin{array}{l}
 \neg Z_n \\
 x_n^i = x_{n+1}^i \\
 y_n^i = y_{n-1}^i \\
 L_n^i = L_{n+1}^i \\
 V_n^i = V_{n-1}^i \\
 T_n^L = T_{n+1}^L \\
 T_n^V = T_{n-1}^V \\
 STG_n = 0 \\
 f_{i,n}^L, f_{i,n}^V = 0
 \end{array} \right] \quad n \in TM \quad (2.124)$$

La formulación "big-M" se aplica para el manejo del problema de programación no lineal disyuntiva, porque produce una estrecha union y porque no requieren un desglose de las variables [?].

Debido a que existe la posibilidad de activar diferentes etapas intermedias para el mismo número total de etapas, es posible obtener soluciones múltiples con el valor objetivo de la misma función. Para evitar esta situación, se aplica el siguiente conjunto de restricciones lógicas que aseguran que las etapas sean activadas en forma consecutiva a partir de la etapa de alimentación hacia arriba y hacia abajo

$$Z_n \implies Z_{n-1}, n > NFT \quad (2.125)$$

$$Z_{n-1} \implies Z_n, n < NFT \quad (2.126)$$

2.4.4. Estrategia de solución

1. Para resolver el problema MINLP para el diseño de líquido iónico y la columna de destilación al mismo tiempo, las cotas se establecieron de acuerdo a las limitaciones físicas propias del sistema. Se utilizaron como valores iniciales los resultados de trabajos anteriores [?, ?],

para asegurar un punto inicial factible, además se estableció la pureza de etanol inferior al valor deseado (90 %).

2. Los resultados obtenidos anteriormente se utilizaron como valores iniciales para resolver el problema con la pureza deseada ($> 99,95\%$).
3. Posteriormente, para determinar las dimensiones de la columna con diferentes flujos de alimentación de LI, este se varió de forma manual(vease 3.3).
4. Para la optimización con el flujo de alimentaci3n de LI como variable de decisi3n se utilizaron como valores iniciales los resultados obtenidos con el flujo de alimentaci3n LI que presento un menor costo, ya que este resultado es el m3s cercano al punto 3ptimo buscado.
5. Las optimizaciones con diferentes valores de alimentaci3n de etanol fueron de mayor a menor ($85\% \rightarrow 25\%$), como valores iniciales se tomaron los resultados de la soluci3n anterior.

CAPÍTULO 3

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este trabajo hemos asumido que se ha utilizado una columna de destilación previamente, de tal manera que el principal producto tiene una composición ligeramente más pequeña que la composición azeotrópica en condiciones atmosféricas. Las especificaciones de diseño de la columna de destilación extractiva son las siguientes:

- Fracción mol de etanol en el destilado ≥ 0.9995
- Fracción mol de agua en el fondo > 0.6
- Recuperación de etanol en el destilado > 0.9
- Recuperación de agua en el fondo > 0.9

3.1. Resultados MINLP

La formulación de optimización MINLP se aplica para la determinación simultánea del diseño óptimo de la columna de destilación extractiva y de la estructura química de los líquidos iónicos como solvente que permita la recuperación de etanol más allá de la composición azeotrópica. Debido a que el MINLP resultante tiene características de no convexidad y no linealidad, su solución eficiente resulta ser un problema si no se utilizan las técnicas apropiadas para la inicialización y solución del problema de optimización. En cuanto al algoritmo de solución en este trabajo se utiliza el algoritmo SBB MINLP disponible en el entorno GAMS [?]. Por supuesto, también se puede utilizar otro software disponible [?]. Los resultados de la optimización MINLP indican que se debe usar una columna de destilación extractiva con 9 etapas de separación. En esta columna, la alimentación etanol/agua se encuentra en la etapa 3, mientras que la alimentación de líquido iónico se encuentra en la etapa 8, relación de reflujo de 0.54. La configuración de la separación tiene un costo anual total de 851 440.6 DLLS/año. Usando [emim][DMP] (1-etil-3-metilimidazolio dimetilfosfato) como estimación inicial de líquido iónico, la mejor solución

Tabla 3.1: Perfiles de flujo y composición del diseño óptimo de la columna. Componentes: 1=etanol, 2=agua, 3=LI. Todos los flujos estan en kmol/h

Alimentación	Productos	Etapas	Liq	Vap	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2
	238.3	1		1167.5	0.2141	0.6	0.1859	0.5085	0.4915
		2	1405.8	1240.8	0.4586	0.5099	0.0315	0.7726	0.2274
955.7		3	1479.1	1266.5	0.6826	0.2874	0.03	0.9216	0.0784
		4	549.1	1241.2	0.7391	0.1802	0.0807	0.941	0.059
		5	523.8	1241.1	0.7764	0.139	0.0846	0.9561	0.0439
		6	523.7	1242.7	0.8121	0.1033	0.0846	0.9685	0.0315
		7	525.3	1244.9	0.8419	0.0737	0.0843	0.9782	0.0218
44.3		8	527.5	1174.5	0.8653	0.0507	0.084	0.9995	0.0005
	761.7	9	412.8		0.9995	0.0005			

para líquido iónico que cumple con todos los requisitos de diseño resultó ser [dmim][DMP] (1,3-dimetilimidazolio dimetilfosfato). Los resultados detallados del sistema de separación óptimo sintetizado se muestran en la tabla 3.1. Las estadísticas del problema son las siguiente: 64 variables enteras, 4502 variables continuas, 4471 restricciones y 178 segundos de tiempo de CPU usando un equipo Intel Core i7 a 2,67 Ghz, con 4 GB de RAM. Aunque SBB no puede garantizar un óptimo global la solución óptima que se alcanzo tiene un beneficio económico mayor (2.4%) a la solución anterior dónde el líquido iónico y la columna de extracción se diseñaron en forma secuencial [?, ?]. El conjunto de valores de los parámetros M utilizados para las restricciones disyuntivas se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Valores de M para las restricciones disyuntivas.

Descripción	Unidades	Valor de M
Flujo del componente i en fase líquida	kmol/h	3000
Flujo del componente i en fase vapor	kmol/h	3000
Relaciones de equilibrio	bar	5
Presión de vapor	bar	10
Diferencia de composiciones entre etapas adyacente en flujos de líquido	fracción mol	0.3
Diferencia de composiciones entre etapas adyacente en flujos de vapor	fracción mol	0.3
Diferencia de flujos entre etapas adyacentes en corrientes de líquidos	kmol/h	600
Diferencia de flujos entre etapas adyacentes en corrientes de vapor	kmol/h	600

La figura 3.1 muestra los perfiles de composición a lo largo de la columna extractiva óptima. En todos los casos el rehervidor es la primera etapa de la columna, mientras que el condensador se ubica en la etapa 9. El perfil de composición de etanol en la fase líquida, muestra una pronunciada pendiente en la zona de agotamiento y es más suave en la zona de rectificación. Entre las etapas 3 y 4 hay un cambio de pendiente, debido a la alimentación de la mezcla azeotrópica. El perfil de composición del agua en fase líquida disminuye rápidamente a lo largo de la columna de extracción en la zona de agotamiento y resulta ser más suave en la zona de rectificación. El perfil

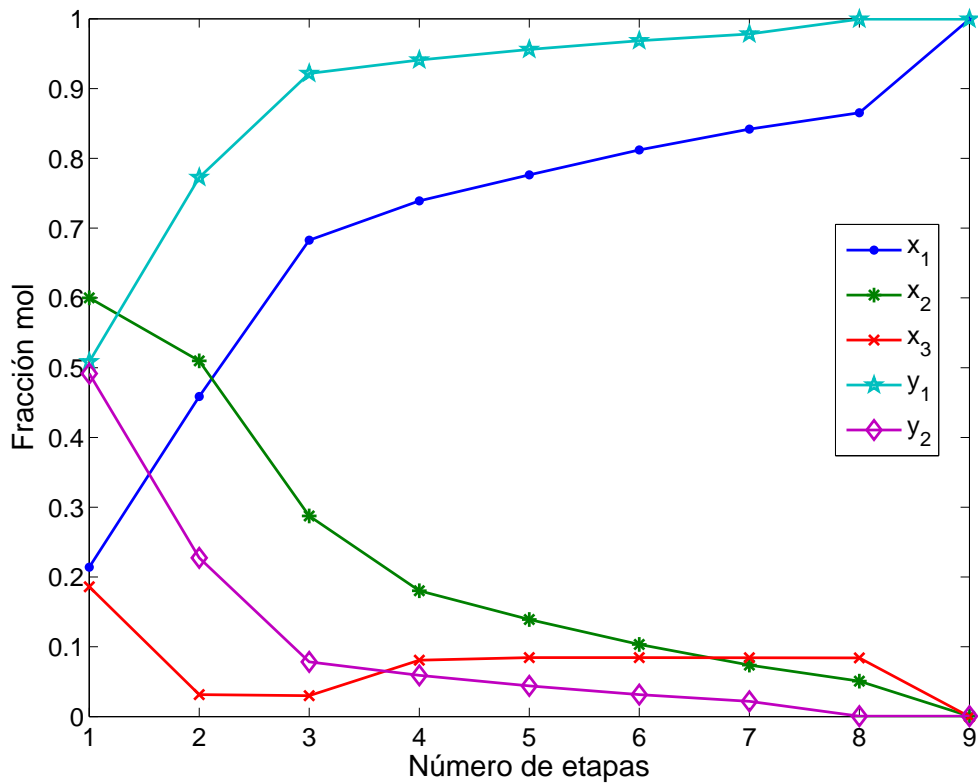


Figura 3.1: Perfiles óptimos de composición en fase vapor (y) y líquido (x) a lo largo de la columna de destilación extractiva. Componentes: 1=etanol, 2=agua, 3=LI.

de composición de LI disminuye entre las etapas 3 y 4 debido a la alimentación de la mezcla azeotrópica, en la mayoría de las etapas restantes se mantiene aproximadamente constante, excepto en la etapa 9, como consecuencia de la ausencia de LI en la fase vapor y esto se debe a que la presión de vapor de los LIs se considera cero. Por otro lado, la composición de etanol y agua en fase vapor muestra un comportamiento monótono creciente y decreciente, respectivamente.

El perfil de temperatura (véase Figura 3.2) a lo largo de la columna de extracción muestra un aumento entre las etapas 3 y 4 debido al calor de mezclado, originado por el contacto entre la alimentación de la mezcla azeotrópica en la etapa 3 y el LI proveniente de la etapa anterior. Está claro que la presencia del LI en el rehervidor aumenta la temperatura de ebullición de la mezcla de agua/LI. Por otro lado, debido a que el LI no está presente en el condensador, ya que su presión de vapor es insignificante, la temperatura en esta parte es la temperatura normal de ebullición del etanol.

Los perfiles de los flujos molares de fase líquida y vapor se muestran en la Figura 3.3. Como se observa, la velocidad de flujo molar de la fase vapor muestra un comportamiento constante con una ligera disminución entre las etapas 8 y 9, debido a que la corriente de alimentación de LI aumenta la velocidad de flujo de la fase líquida y favorece la condensación de la fase vapor. La

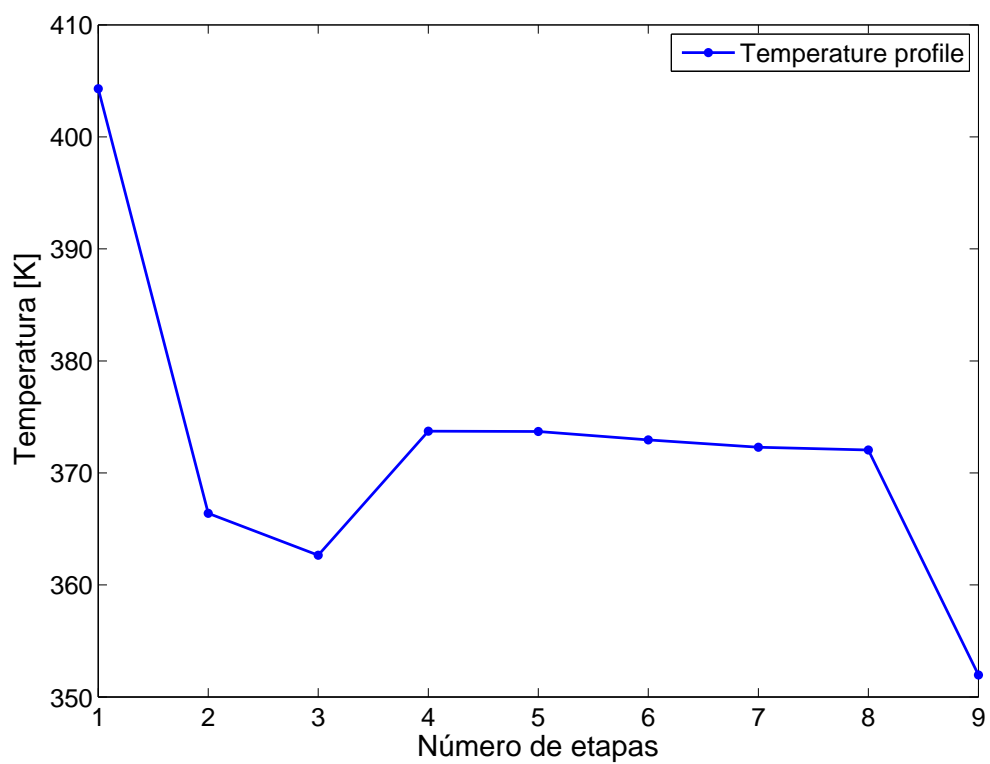


Figura 3.2: Perfil óptimo de temperatura en la columna de destilación extractiva.

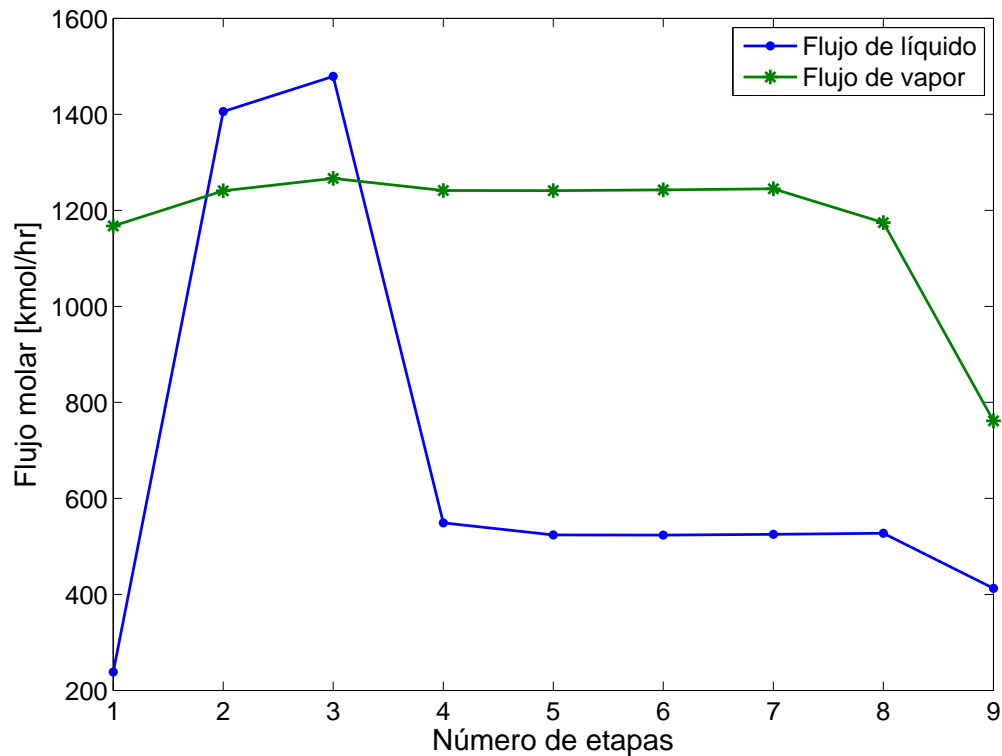


Figura 3.3: Perfiles de flujo molar de fase líquida y vapor a lo largo de la columna de destilación extractiva óptima.

velocidad de flujo molar de la fase líquida muestra un cambio significativo entre las etapas 3 y 4, debido a la alimentación de la mezcla azeotrópica que aumenta el flujo molar en fase líquida. Los resultados indican que las velocidades de flujo molar son aproximadamente constante en cada sección de la columna.

3.2. Sensibilidad del diseño MINLP a los cambios en el flujo de alimentación de líquido iónico

Debido a que los líquidos iónicos, hasta el momento tienen una producción muy baja, limitada prácticamente a nivel laboratorio tienden a ser compuestos costosos. Por lo tanto, estamos interesados en analizar el comportamiento óptimo del sistema cuando el caudal del líquido iónico cambia. Para ello, el flujo de alimentación de LI se varió desde 50 hasta 11 kmol/h, y el problema de síntesis óptima de la columna extractiva se resolvió nuevamente. En este caso hemos encontrado una solución MINLP mejor con un menor costo debido a que la columna requiere una menor carga térmica, la relación de reflujo y la cantidad de LI también son menores (ver tabla 3.3). En los primeros cuatro casos, el número total de etapas es de 9, en los siguientes tres casos

Tabla 3.3: Sensibilidad de la solución MINLP a los cambios en la velocidad de alimentación de flujo de líquido iónico (*valor óptimo de la velocidad de flujo de alimentación de LI).

Flujo de LI kmol/h	CTA miles \$/año	Número Total de Etapas	$Q_{rehervidor}$ [millones kJ/h]	$Q_{Condensador}$ [millones kJ/h]	Relación de reflujo
50	877.71	9	51.43	47.37	0.544
44.3	849.49	9	50.41	47.06	0.542
40	828.31	9	49.65	46.78	0.539
35	803.16	9	48.75	46.41	0.533
30	776.24	8	47.83	45.97	0.526
25	747.76	8	46.83	45.42	0.516
20	717.29	8	45.77	44.80	0.504
15	687.01	11	44.64	44.07	0.491
14.4*	665.92	11	43.27	42.72	0.491
11	954.70	12	52.98	52.56	0.789

Tabla 3.4: Perfiles de flujo y composición del diseño óptimo de la columna. Componentes: 1=etanol, 2=agua, 3=LI. Todos los flujos estan en kmol/h

Alimentación	Productos	Etapas	Liq	Vap	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2
	238.7	1		1057.2	0.3404	0.5991	0.0605	0.4572	0.5428
		2	1295.8	1096.4	0.4357	0.5531	0.0111	0.7081	0.2919
955.7		3	1335.1	1115.6	0.6424	0.3468	0.0108	0.9708	0.0292
		4	398.6	1109.0	0.8830	0.0808	0.0362	0.9759	0.0241
		5	392.0	1109.2	0.8960	0.0672	0.0368	0.9803	0.0197
		6	392.2	1109.7	0.9085	0.0547	0.0368	0.9842	0.0158
		7	392.6	1110.1	0.9196	0.0437	0.0368	0.9876	0.0124
		8	393.1	1110.5	0.9291	0.0342	0.0367	0.9904	0.0096
		9	393.5	1111.0	0.9370	0.0263	0.0367	0.9927	0.0073
14.4		10	393.9	1090.8	0.9436	0.0198	0.0366	0.9995	0.0005
	731.5	11	359.3		0.9995	0.0005			

el número total de etapas descendió a 8, para el último caso se evó a 12. La menor carga térmica y relación de reflujo se debe a la alta solubilidad del solvente. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Carsten [?] y confirman la selectividad del LI diseñado por el agua. Por otro lado, los resultados muestran un ahorro de 21,6% respecto al CTA y de 67,5% del LI como agente extractor. En todos los casos, la estructura química de los líquidos iónicos resultó ser la misma: [dmim][DMP] (1,3 dimethylphosphate dimetilimidazolio). Las estadísticas de problema son las siguiente: 64 variables enteras, 4503 variables continuas, 4472 restricciones y 514 segundos de tiempo de CPU. Los perfiles detallados de flujos de líquido y vapor así como los perfiles de composición para el caso con el flujo de alimentación de LI óptimo, se muestran en la tabla 3.4, mientras que las resultados gráficos para cada uno de los puntos de operación definidos en la tabla 3.3 se muestran en las figuras 3.4, 3.5, 3.8, 3.6, 3.7, 3.10, 3.11 y 3.9. De ellas se puede observar que los perfiles de composición de etanol y agua tienen el mismo comportamiento tanto

para la fase líquida como para la fase vapor. El efecto del cambio en el flujo de LI alimentado se puede apreciar con más claridad en los perfiles de la composición del LI y la temperatura dónde se puede ver que el flujo de LI tiene un gran efecto en la temperatura puesto que al disminuir la cantidad de LI la temperatura también disminuye y con ella el gasto energético. Respecto a los perfiles de flujo molar de la fase líquida y vapor se observa que los perfiles de flujo de cada caso de ambas fases disminuyen al disminuir el flujo de alimentación del LI con excepción del último caso (11 kmol/h de LI alimentado) esto se debe a que la cantidad de solvente necesario para la extracción es poco y por lo tanto se requiere de un mayor número de etapas y de incrementar la relación de reflujo. En todos los casos analizados el rehervidor es la primera etapa, mientras que el condensador es la última etapa y la etapa de alimentación se localiza en la etapa 3.

3.3. Sensibilidad del diseño MINLP a los cambios en la composición de alimentación

Hemos declarado anteriormente el hecho de que, antes de usar LI para romper el azeótropo, se ha implementado una purificación previa de tal manera que la mezcla resultante de etanol/agua tenga una composición cercana al punto azeotrópico. Se hizo así porque se sospecha que la cantidad de LI esta en función de la composición de la mezcla de etanol/agua. Esto significa que a medida que la fracción mol de etanol disminuya la cantidad de LI necesario para llevar a cabo la separación aumentará. Por lo tanto, este hecho podría justificar la implementación de LI para separaciones azeotrópicas, sobre todo para las corrientes de alimentación con composición cercana a la azeotrópica.

Tabla 3.5: Sensibilidad de la solución MINLP a los cambios en la fracción mol de etanol en el flujo de alimentación.

Flujo de Etanol [% fracción mol]	Flujo de LI [kmol/h]	CTA [\$/año]	Número de etapas totales	$Q_{rehervidor}$ [millones kJ/h]	$Q_{Condenser}$ [millones kJ/h]	Relación de reflujo
85	14.43	665.93	11	43.2701	42.7263	0.4913
80	14.93	603.09	11	39.9535	39.5776	0.4640
75	15.70	567.03	11	37.5015	37.0952	0.4593
70	20.91	471.99	15	34.4691	33.9152	0.3167
65	24.76	453.57	14	32.4336	31.6575	0.3230
60	26.28	454.76	10	30.6539	29.8734	0.3919
55	28.79	439.84	11	28.4360	27.5280	0.4290
50	33.18	429.72	13	26.6750	25.4499	0.4595
45	38.41	430.96	14	25.4401	23.7882	0.5098
40	43.64	434.64	14	24.3126	22.1967	0.5801
35	48.87	418.34	15	22.5577	19.9196	0.6136
30	54.10	409.96	15	21.0741	17.8853	0.6840
25	59.32	392.05	16	19.2902	15.5042	0.7443

Por lo tanto, en la Tabla 3.5 se muestra la cantidad de LI en función de la composición de etanol en la corriente de alimentación. En todos los casos el LI óptimo diseñado fue siempre

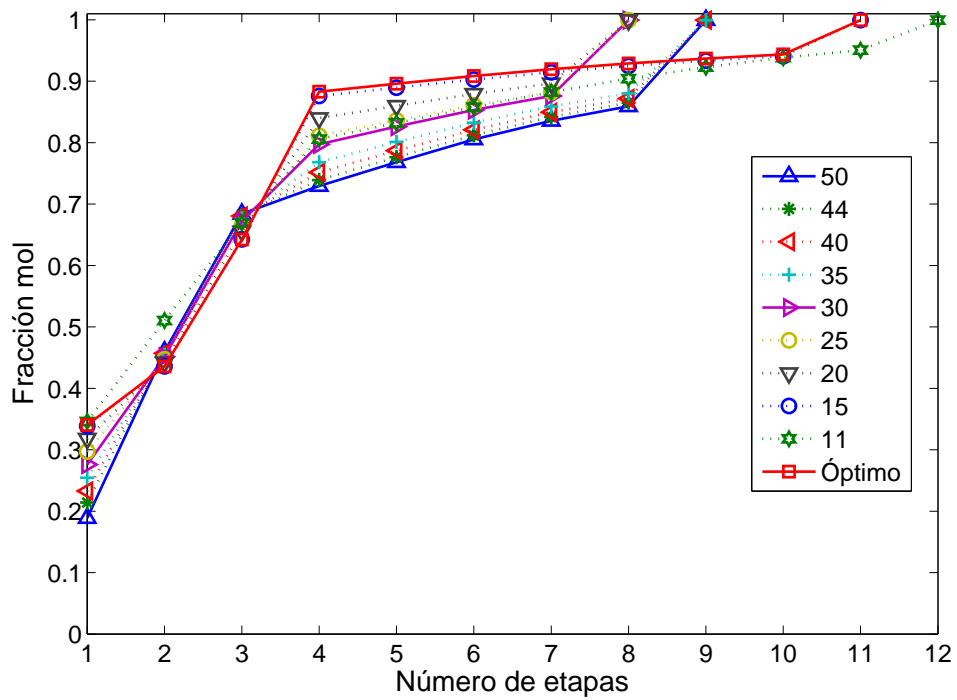


Figura 3.4: Perfil óptimo de comoposiciones de etanol en fase líquida para diferentes valores de flujo de líquido iónico alimentado.

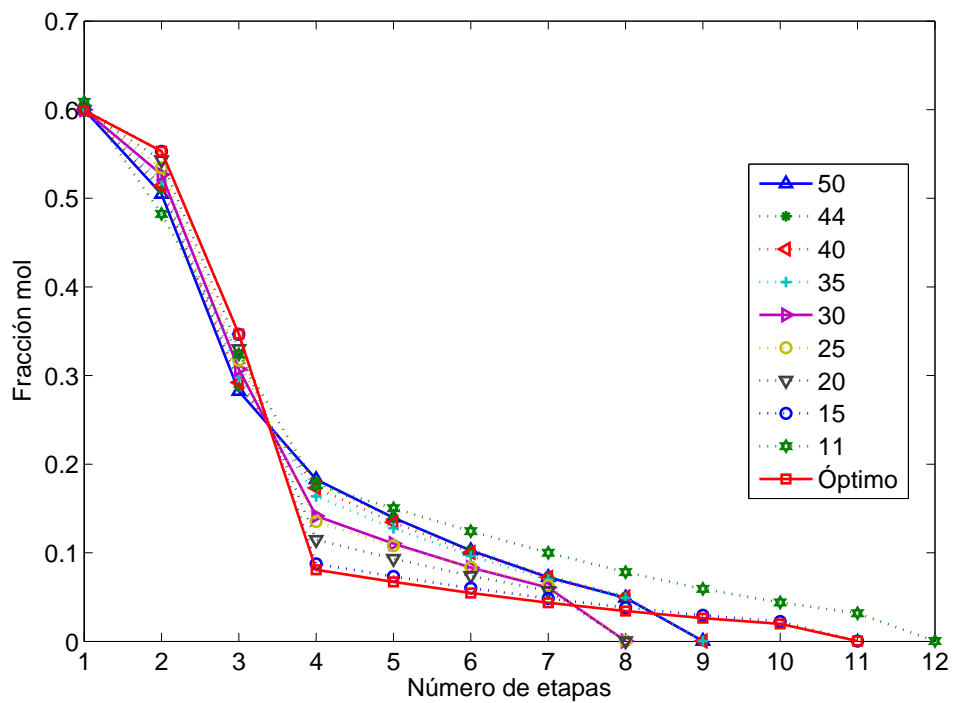


Figura 3.5: Perfil óptimo de comoposiciones de agua en fase líquida para diferentes valores de flujo de líquido iónico alimentado.

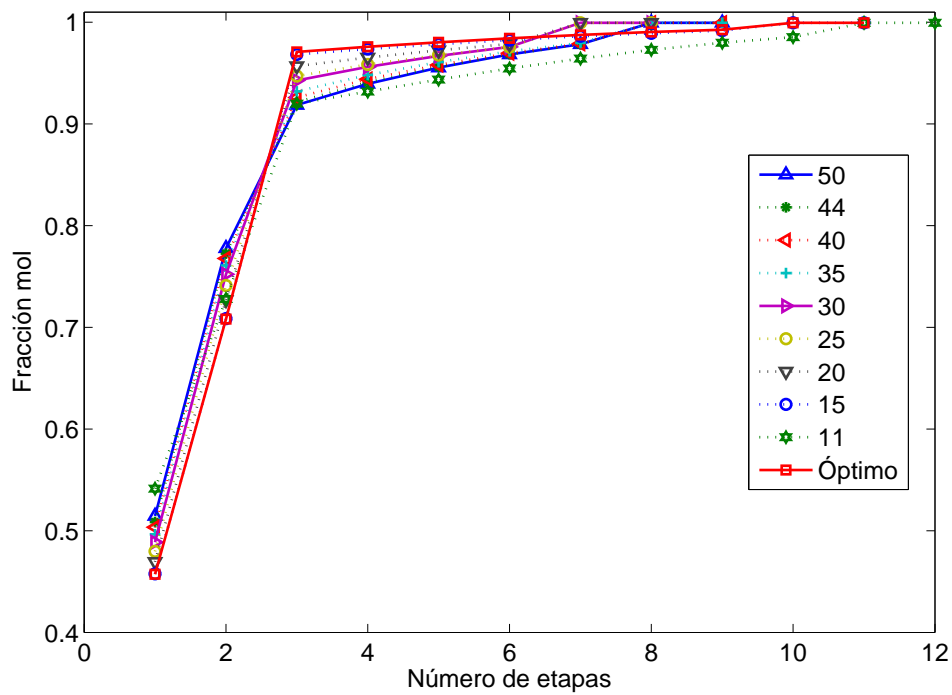


Figura 3.6: Perfil de composición de etanol en fase vapor en función del flujo de líquido iónico alimentado.

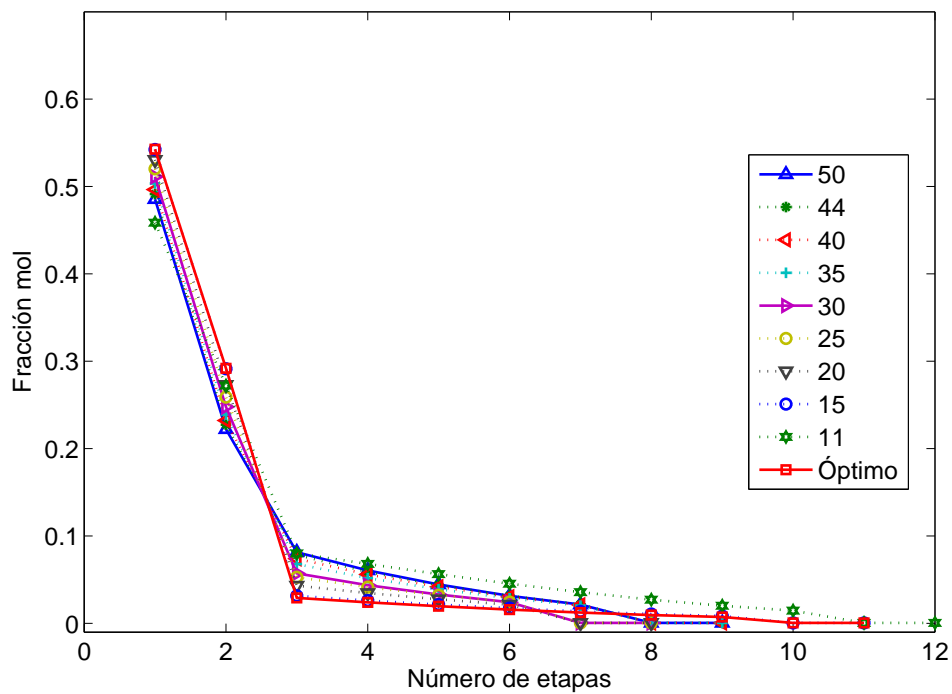


Figura 3.7: Perfil de composición de agua en fase vapor en función del flujo de líquido iónico alimentado.

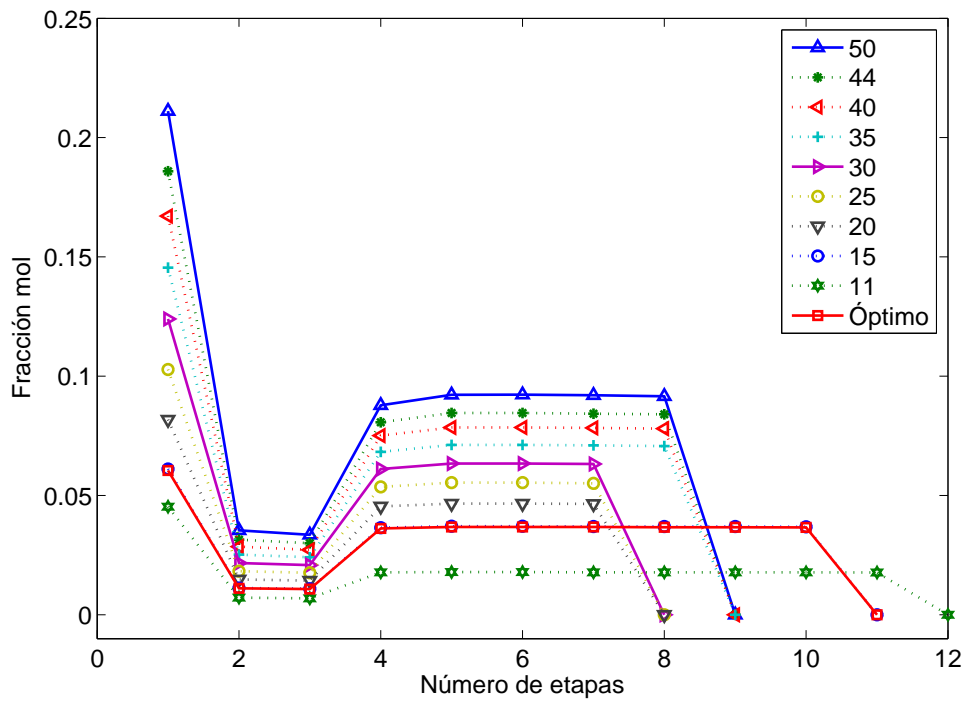


Figura 3.8: Perfil de composición de líquido iónico en función del flujo de líquido iónico alimentado.

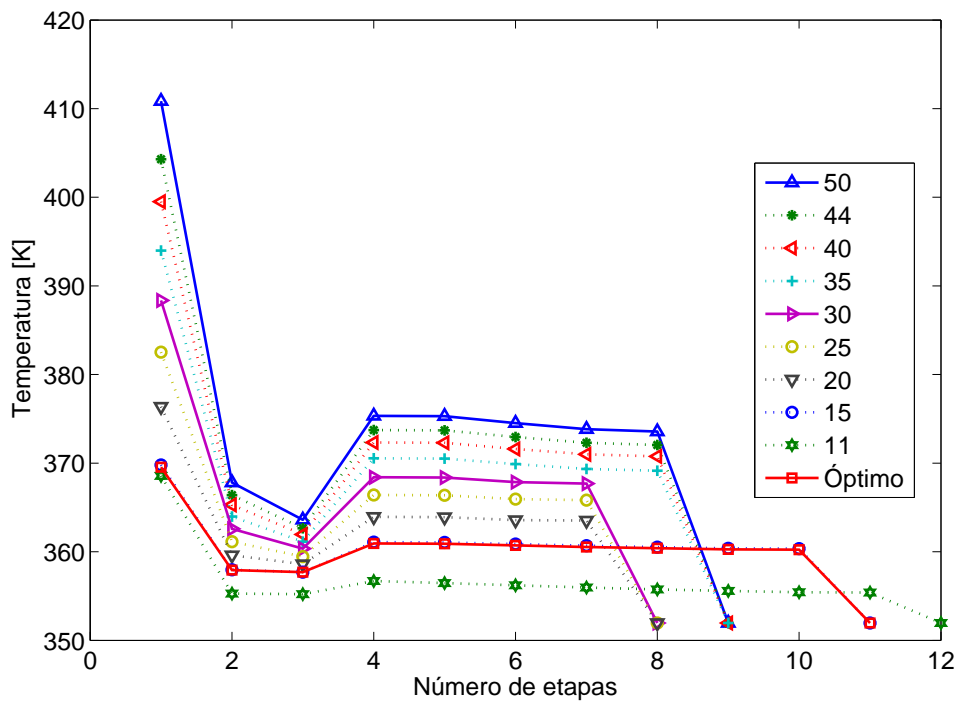


Figura 3.9: Perfiles de temperatura para diferentes valores de flujo de líquido iónico alimentado.

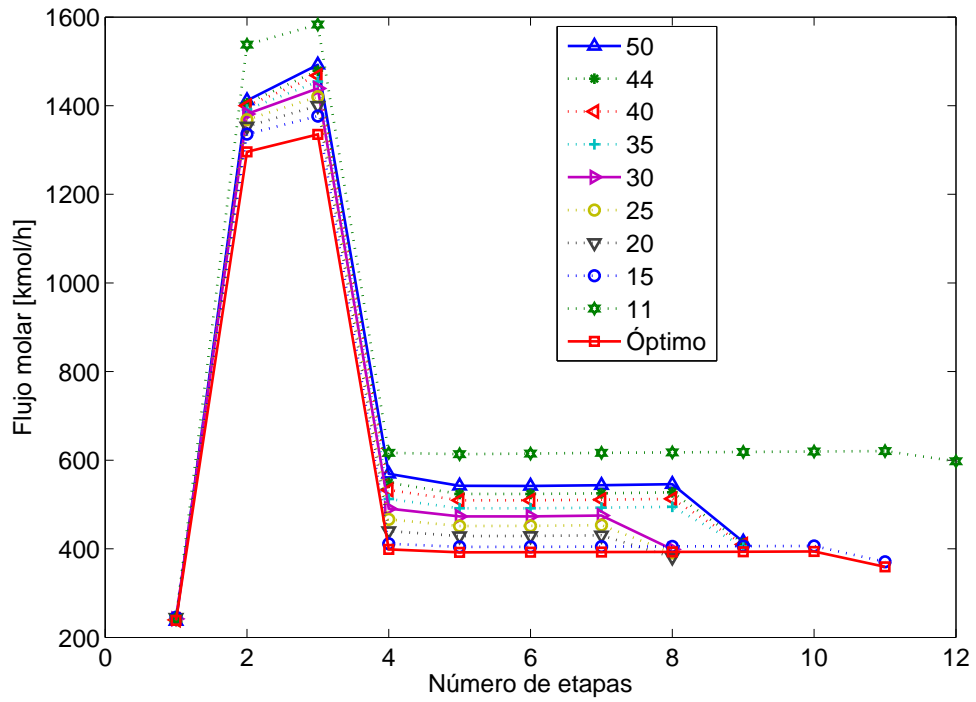


Figura 3.10: Flujos molares de la fase líquida para diferentes valores de flujo de líquido iónico alimentado.

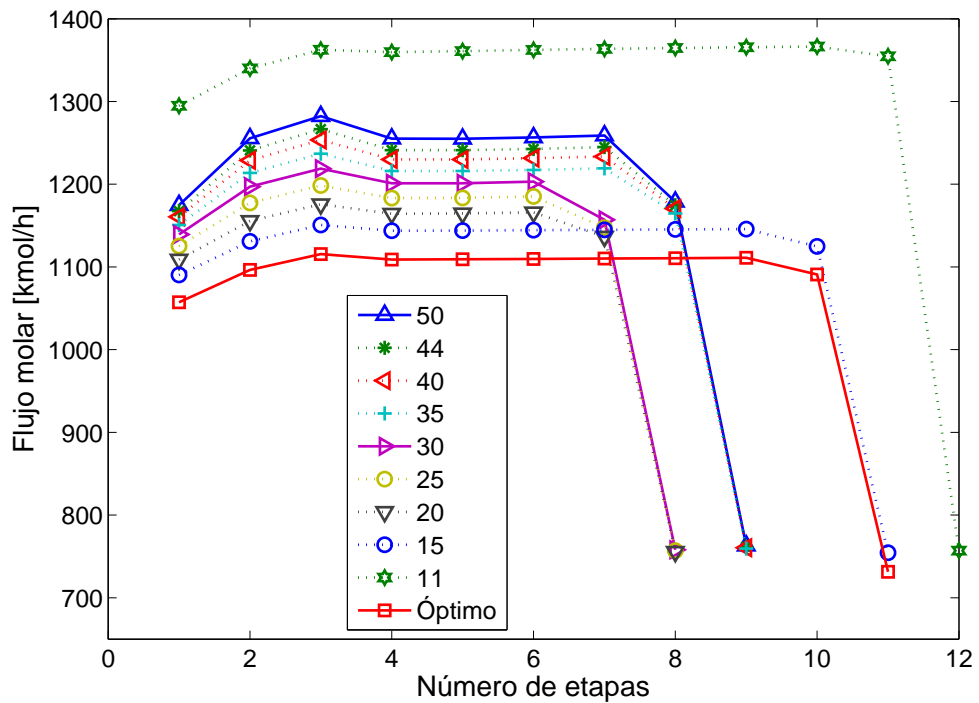


Figura 3.11: Flujos molares de la fase vapor para diferentes valores de flujo de líquido iónico alimentado.

el mismo ([dmim] [DMP] dónde [dmin] es el grupo de 1,3-dimetilimidazolio). Como se nota, al disminuir la cantidad de etanol en la corriente de alimentación el CTA también disminuye, pero el flujo de LI necesarios para la separación aumentó. En las figuras 3.12, 3.13, 3.15, 3.16 se observan los perfiles de composición de etanol y agua en las fases líquida y vapor, en dónde se observa que con una menor fracción mol de etanol alimentado los cambios en la pendiente de los perfiles son más suaves, a diferencia del perfil de composición de LI (figura 3.14) en dónde la composición de LI disminuye bruscamente en la etapa de alimentación. Respecto a los flujos molares de las fases líquida y vapor (figuras 3.17, 3.18) muestran el mismo comportamiento que los casos anteriores, en dónde el efecto del cambio en la composición de la mezcla alimentada se observa en el flujo molar de la fase vapor que disminuye al disminuir la fracción mol de etanol alimentado. Por otra parte los perfiles de temperatura (figura 3.19) muestran que al disminuir la fracción mol de etanol alimentado la temperatura aumenta.

Para los casos de 85 % - 45 % fracción mol de etanol alimentado la alimentación se ubica en la etapa 3, para fracciones mol entre 40 % y 30 % se localiza en la etapa 4 y para el ultimo caso (25 % fracción mol) la alimentación se introduce en la etapa 5. En términos generales, se observa que las amplias variaciones en los perfiles abordados están de acuerdo con las grandes variaciones de la fracción mol de etanol, y a medida que la fracción mol del flujo de alimentación disminuye, la carga térmica también disminuye conduciendo así a un proceso de separación más barato. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la cantidad de etanol purificado vuelve a estas separaciones óptimas diseños no tan atractivos desde el punto de vista de la productividad.

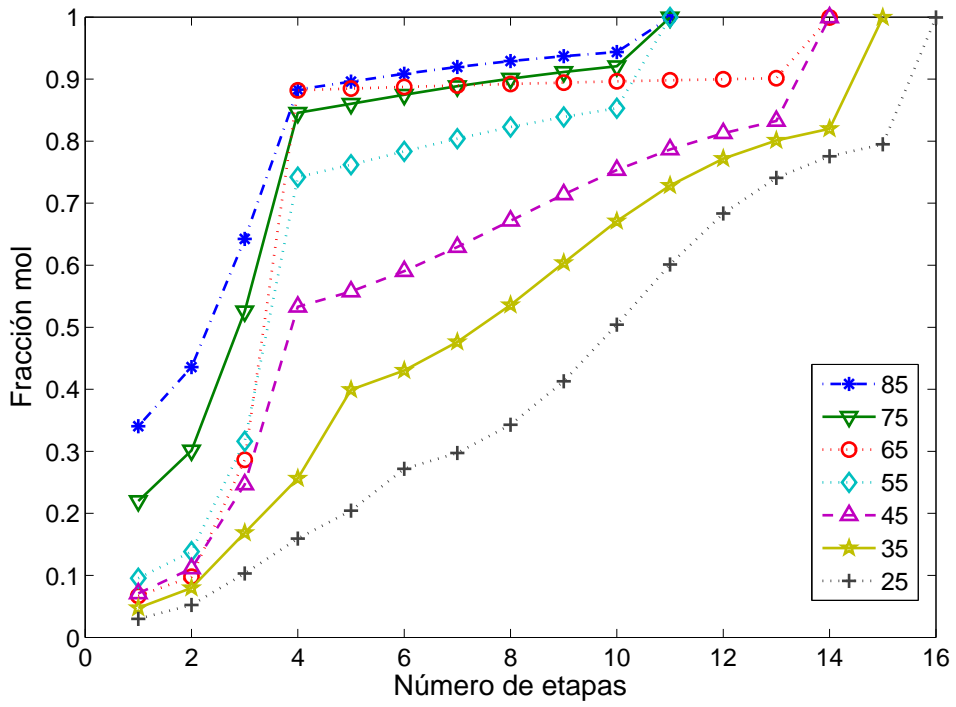


Figura 3.12: Perfiles de composición de etanol en la fase líquida como función de la composición de etanol alimentado.

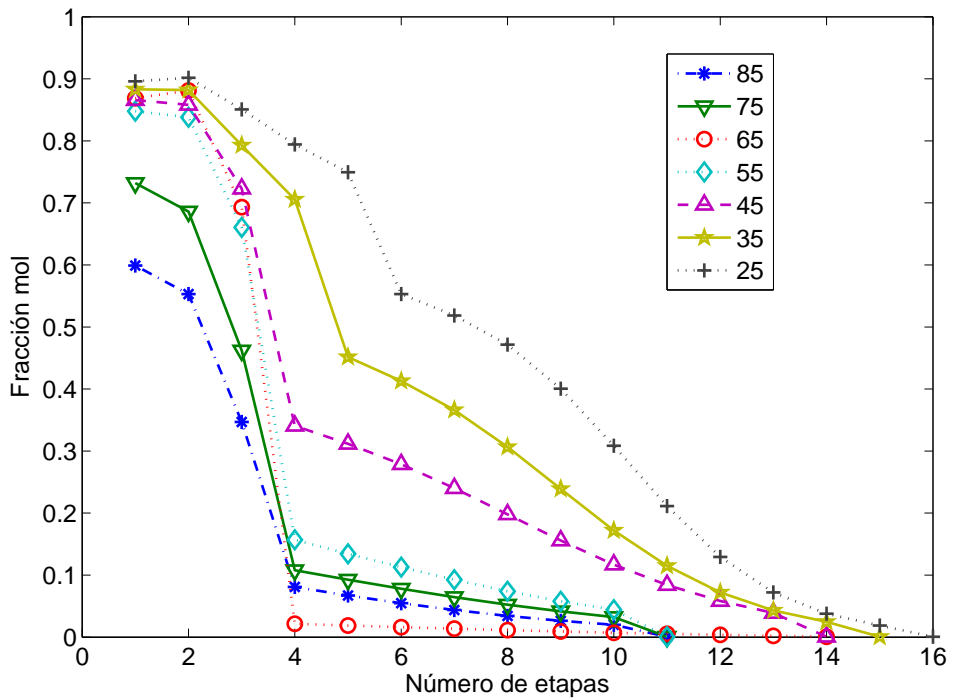


Figura 3.13: Perfiles de composición de agua en la fase líquida como función de la composición de etanol alimentado.

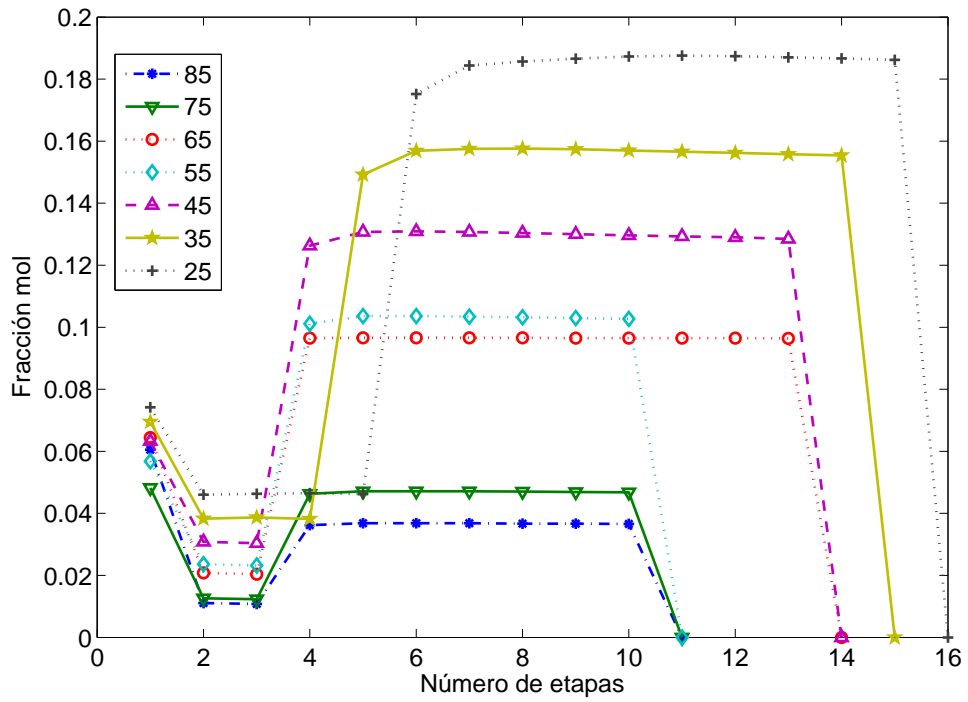


Figura 3.14: Perfiles de composición de líquido iónico como función de la composición de etanol alimentado.

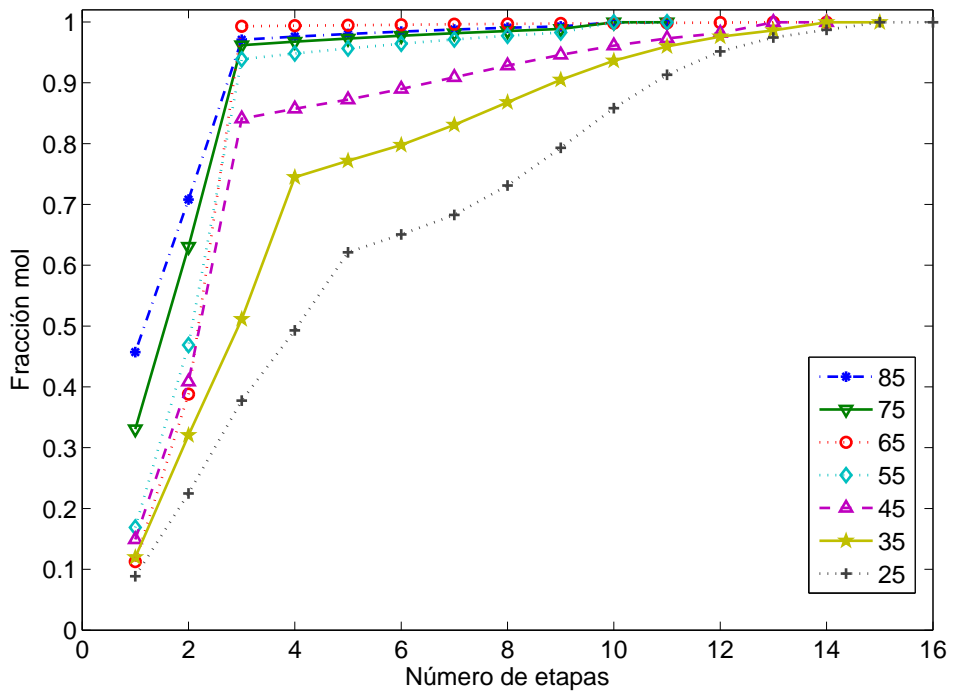


Figura 3.15: Perfiles de composición de etanol en la fase vapor como función de la composición de etanol alimentado.

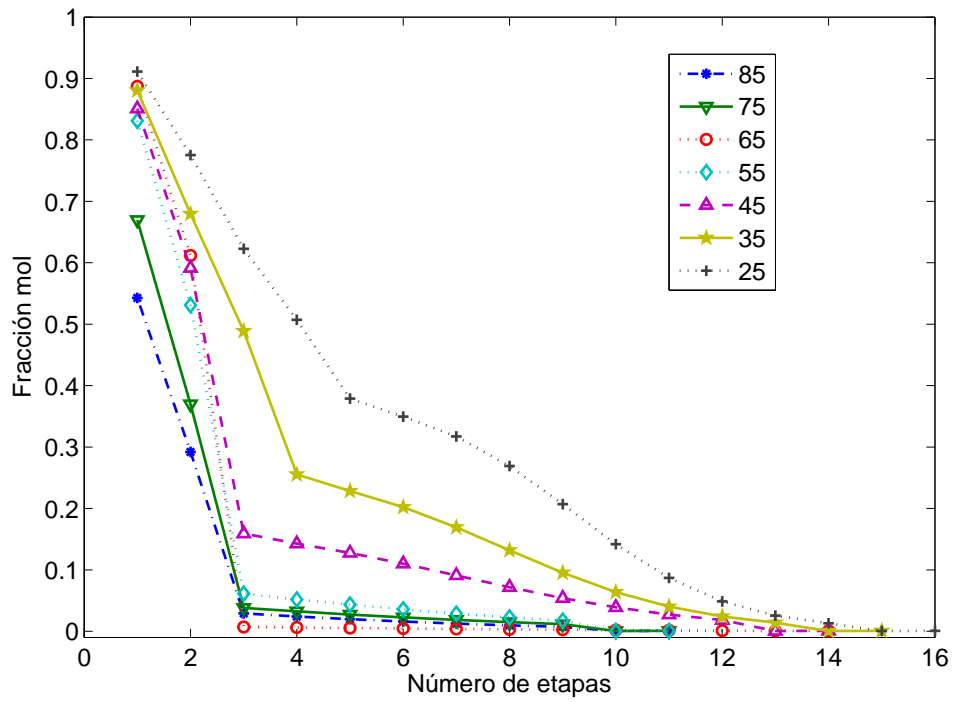


Figura 3.16: Perfiles de composición de agua en la fase vapor como función de la composición de etanol alimentado.

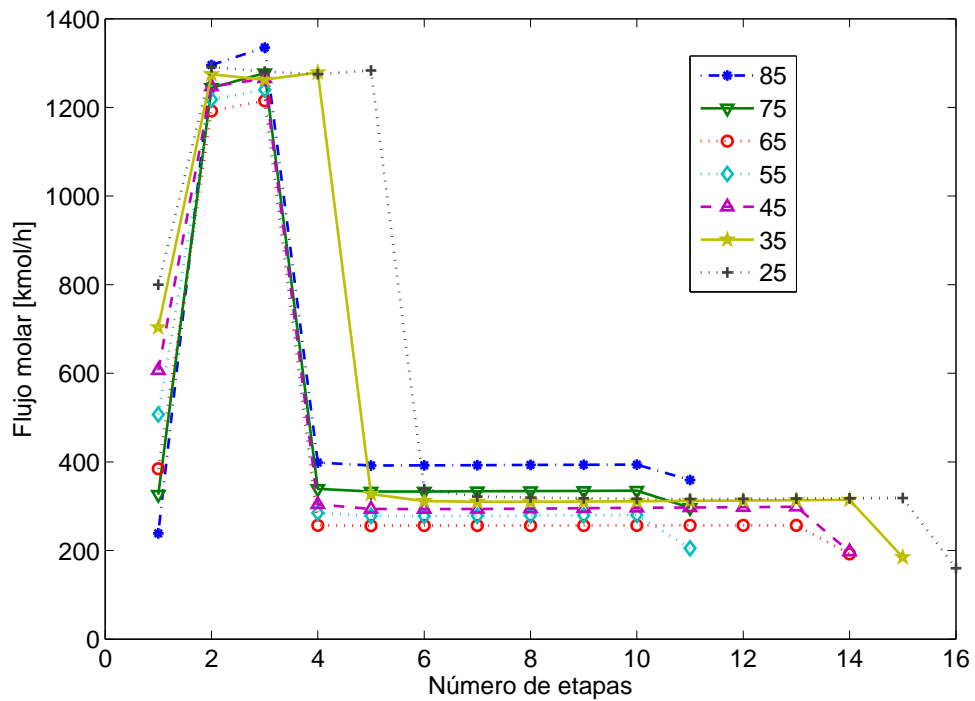


Figura 3.17: Perfiles de flujo de la fase líquida como función de la composición de etanol alimentado.

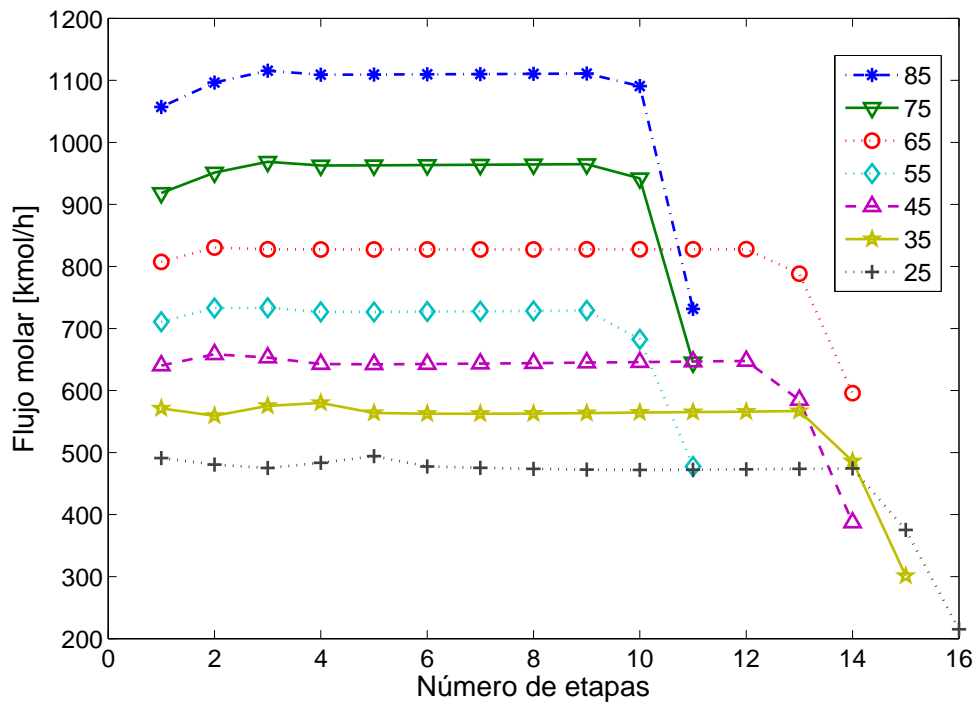


Figura 3.18: Perfiles de flujo de la fase vapor como función de la composición de etanol alimentado.

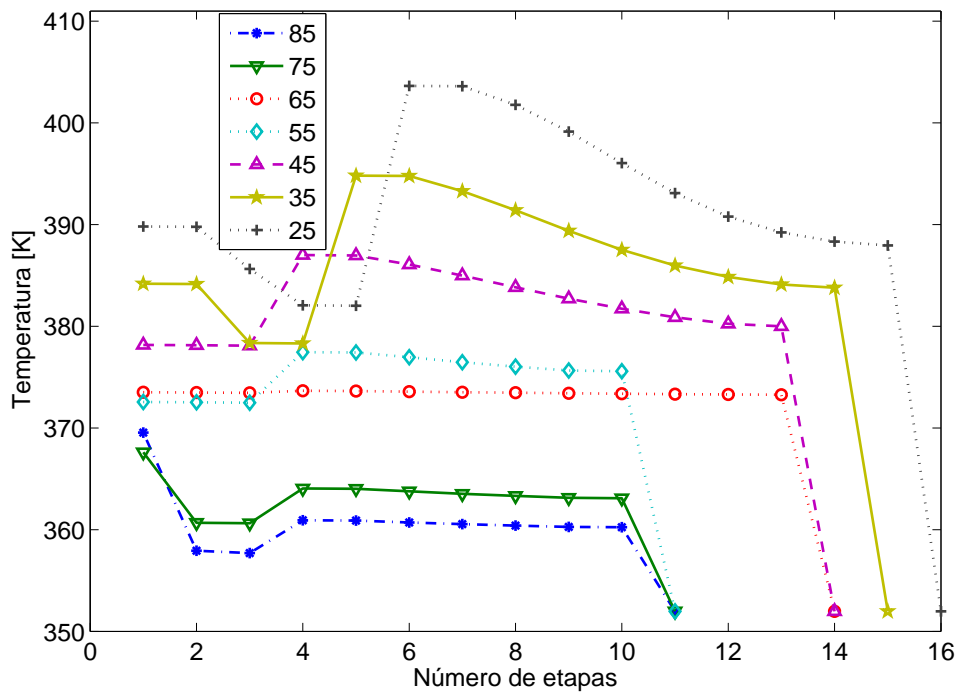


Figura 3.19: Perfiles de temperaturas como función de la composición de etanol alimentado.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó un diseño simultáneo óptimo de una columna de destilación extractiva y un líquido iónico que muestra que se pueden aprovechar las interacciones entre ambos diseños para obtener mejores resultados, las conclusiones de este trabajo son las siguientes:

- El diseño simultáneo ofrece un resultado ligeramente mejor que el diseño secuencial siendo 2.4% menor, sin embargo al optimizar el flujo de líquido iónico alimentado se obtiene un ahorro de 21.6% respecto al costo anual total y del 67.5% de líquido iónico necesario para la separación, si se considera que los líquidos iónicos tienen un alto costo esto se puede traducir en un ahorro económico mayor.
- Al disminuir el flujo de líquido iónico alimentado también disminuye el costo anual total de la separación, aún cuando las dimensiones de la columna aumentan, esto debido a que el consumo de energía es menor.
- El flujo de líquido iónico necesario para la separación está en función de la fracción mol de etanol en la alimentación, así al disminuir la fracción mol de etanol aumenta la demanda de líquido iónico, siendo un proceso con menor gasto energético. Sin embargo al considerar el costo de líquido iónico y una menor productividad de etanol, la configuración con una alimentación de mezclas de etanol/agua lejanas a la composición azeotrópica resulta ser poco atractiva.
- El líquido iónico diseñado tiene una fuerte afinidad por el agua, ya que al alimentar una mayor cantidad de agua se requiere de una mayor cantidad de líquido iónico, así también al aumentar el flujo de líquido iónico se requiere de menos etapas, sin embargo al seguir aumentando este también interacciona con el etanol requiriendo más etapas para la separación.

NOMENCLATURA

- Indices

i	Componentes $\{etOH, H_2O, IL(\text{Líquido Iónico})\}$
j, k, m, s	Grupos funcionales para UNIFAC $\{CH_3, CH_2, OH, H_2O, [mim][DMP], [im][DMP], [mim][CH_3SO_4], [im][CH_3SO_4], [mim][BF_4], [im][BF_4], [mim][Cl], [im][Cl], [mim][CF_3SO_3], [im][CF_3SO_3]\}$
n	Etapas de la columna, numeradas de abajo hacia arriba, el rehervidor es la etapa 1 y el condensador es la etapa NT , $n = 1, 2, \dots, NT$
f	tipo de alimentación, $f =$ líquido iónico (ILF), mezcla azeotrópica (AMF)

- Conjuntos

C	Conjunto de componentes presentes en la alimentación, $C = \{i \mid i = etOH, H_2O, IL\}$
NTC	Conjunto de número de etapas en la columna, $NTC = \{n \mid n = NFT, NCT, NRT, TM\}$
NFT	Etapas de alimentación (2), una es la alimentación de líquido iónico y la segunda es la alimentación de la mezcla azeotrópica etanol/agua, $NFT, n \in NTC$
NCT	Etapas del condensador en la columna, $NCT, n \in NT$
NRT	Etapas del rehervidor en la columna, $NRT, n \in NTC$
TM	Subconjunto de etapas, condicionadas a las zonas de rectificación y agotamiento
u	Conjunto de las variables de decisión

- Variables

a_{sm}	(UNIFAC) parámetros de interacción entre los grupos s y m
A_{Cpk}, B_{Cpk}	
C_{Cpk}, D_{Cpk}	Parámetros de contribución de grupos para capacidad calorífica de gas ideal de IL
A_H, B_H, C_H, D_H	Coeficientes en la ecuación del modelo para temperatura de fusión
A_M, B_M	Coeficientes en la ecuación del modelo para temperatura crítica
B^i	Flujo molar del componente i en los productos del fondo, kmol/h
BOT	Flujo molar total de fondos, kmol/h
CA	Área del condensador, m^2
CD	Diametro de la columna, m
C_M	Coeficiente en la ecuación del modelo para la presión crítica
CP_{etOH}	Costo de etanol producido, 1.25E-4 thousands DLLS/kmol
CP_A^i, CP_B^i	
CP_C^i, CP_D^i	Constantes para capacidad calorífica de gas ideal del componente i kJ/kmol-K
$C_{p,n}^0$	Capacidad calorífica de gas ideal en la etapa n , kJ/kmol-K
$C_{p,n}^L$	Capacidad calorífica de líquido en la etapa n , kJ/kmol-K
CUC	Costo de servicio de enfriamiento, 7.48E-4 miles DLLS/Millones kJ
D_{etOH}	Etanol destilado, Kmol/h
D^i	Flujo molar del componente i en el destilado, kmol/h
DIS	Flujo molar total de destilado, kmol/h
$f(D_{etOH})$	$= CP_{etOH} \cdot 8000 \cdot D_{etOH}$, DLLS/año
$F_n^{C,i}$	Propiedad auxiliar del componente i (fracción superficial/fracción mole) en la etapa n , adimensional
$f(CA)$	$= IACCA \cdot CA^{0,8}$, Proporciona costo de inversión anual en miles DLLS/año

$f_{i,n}^L$	Fugacidad de componente i en la fase líquida en la etapa n
$f_{i,n}^V$	Fugacidad de componente i en la fase vapor en la etapa n
F_n^i	Flujo molar alimentado de componente i en la etapa n , kmol/h
$f(NT, CD)$	$= ICC \cdot NT \cdot CD^{1,245}$, Proporciona costo de inversión anual en miles DLLS/año
$f(QC)$	$= CUC \cdot 8000 \cdot QC$, DLLS/año
$f(QR)$	$= SUC \cdot 8000 \cdot QR$, DLLS/año
$f(RA)$	$= IACRA \cdot RA^{0,8}$, Proporciona costo de inversión anual en miles DLLS/año
FT	Flujo molar total alimentado, kmol/h
$G_{m,s}$	Variable que considera el número de grupos CH_3 y CH_2 ($n = 1, 2$) en la estructura del cation ($m = 1, 2, \dots, 5$)
hB^i	Entalpía molar de líquido del component i en fondos, Millones kJ/h
hD^i	Entalpía molar de líquido del component i en el destilado, Millones kJ/h
hF_n^i	Entalpía molar de líquido del component i en la etapa de alimentación n , Millones kJ/h
hL_n^i	Entalpía molar de líquido del component i a la salida de la etapa n , Millones kJ/h
hV_n^i	Entalpía molar de vapor del component i a la salida de la etapa n , Millones kJ/h
$IACCA$	Coefficiente de costo del condensador, 0.1782
$IACRA$	Coefficiente de costo del rehervidor, 0.1782
ICC	Coefficiente de costo de la columna, 0.162844
LIQ_n	Flujo molar total de líquido saliente de la etapa n , kmol/h
L_n^i	Flujo molar de líquido del componente i saliente de la etapa n , kmol/h

MW_i	Peso molecular del componente i
MW_m^a	Peso molecular del anion m
MW_m^c	Peso molecular del cation m
n_m^{IL}	Vector que contiene el tipo y número de grupos m del IL seleccionado
NT	Número real de etapas
P_c^i	Presión critica del componente i , bar
$P_n^{0,i}$	Presión de vapor del componente i en la etapa n , bar
P_n	Presión en la etapa n , bar
P_{ref}	Presión de referencia 1.01325 bar
QC	Carga térmica del condensador, Millones kJ/h
q_i	Parámetro relativo a área superficial molecular de Van der Waals de componente puro i (UNIFAC)
Q_k, Q_m, Q_s	Parámetros de grupos de área superficial en el modelo UNIFAC
QR	Carga térmica del rehedidor, Millones kJ/h
R	Constante universal de los gases(8.314), kJ/kmol-K
RA	Área de rehedidor, m ²
R_{flux}	Relación de reflujo, adimensional
r_i	Parámetro relativo a volumen molecular de Van der Waals de componente puro i (UNIFAC)
R_k	Parámetro de grupos de volumen molecular en el modelo UNIFAC
STG_n	Contabiliza las etapas existentes
SUC	Costo de servicio de vapor, 4.17E-3 miles DLLS/Millones kJ
TAC	Función económica, miles DLLS/año
T_{bp}^i	Temperatura normal de ebullición del componente i , K
T_c^i	Temperature critical del componente i , K
T^{CW}	Temperatura de servicio de calentamiento (450), K

$T_{r,n}$	Temperatura reducida en la etapa n , T_n^L/T_c
T_{ref}	Temperatura de referencia (298), K
T_{mp}^{IL}	Temperature de fusión del IL seleccionado, K
T_n^f	Temperatura de la corriente de alimentación en la etapa n , K
T_n^L	Temperatura de líquido proveniente de la etapa n , K
T_n^V	Temperatura de vapor proveniente de la etapa n , K
T^S	Temperatura de servicio de enfriamiento (298), K
UC, UR	Coefficiente global de transferencia de calor para condensador (C) y rehedvidor (R), (3000,7000)
VAP_n	Flujo molar total de vapor que sale de la etapa n , kmol/h
$V_n^{C,i}$	Propiedad auxiliar del componente i (fracción volumen/fracción mol) en la etapa n , adimensional
V_n^i	Flujo molar de vapor del componente i saliente de la etapa n , kmol/h
VP_A^i, VP_B^i	
VP_C^i, VP_D^i	Constantes para presión de vapor del componente i
x_f^i	Fracción mol de fase líquida del componente i en la alimentación f
X_{mn}, X_{sn}	Fracción del grupo m o s en la mezcla de la fase líquida en la etapa n , adimensional
x_n^i, x_n^j	Fracción mol de fase líquida del component i en la etapa n
y_n^i	Fracción mol de fase vapor del componente i en la etapa n
Z_n	Variable lógica, cuyo valor puede ser verdadero o falso
ZH	Coefficiente en la ecuación para la temperatura de fusión

- Variables Griegas

α_m	Variable binaria que representa cada anion m considerado en la superestructura ($m = 1, 2, \dots, 5$)
γ_n^i	Coefficiente de actividad del componente i en la etapa n , adimensional
$\gamma_n^{C,i}$	Contribución combinatoria para el coeficiente de actividad del componente i en la etapa n , adimensional
$\gamma_n^{R,i}$	Contribución residual para el coeficiente de actividad del componente i en la etapa n , adimensional
ξ_d^i	Recuperación del componente i , representa la mínima fracción de recuperación del componente i en el destilado, mol
ξ_b^i	Recuperación del componente i , representa la mínima fracción de recuperación del componente i en los fondos, mol
$\Gamma_{k,n}$	Coefficiente de actividad residual del grupo k en la etapa n , adimensional
$\Gamma_{k,n}^{(i)}$	Coefficiente de actividad residual del grupo k en una solución de referencia que contiene sólo las moléculas de tipo i en la etapa n , adimensional
δ	Número de grupos C sustitucionales en la molécula
ΔH_n^{IL}	Cambio de entalpía de IL con respecto a la temperatura de referencia
$\Delta P_{c,k}$	Parametro de contribución de grupos tipo k para presión critica
$\Delta T_{b,k}$	Parametro de contribución de grupos tipo k para temperatura normal de ebullición
$\Delta T_{c,k}$	Parametro de contribución de grupos tipo k para temperatura critica
ΔT_{bp}	Aproximación mínima entre la temperatura normal de ebullición de agua y la temperatura normal de ebullición del IL seleccionado, 15°C
$\Delta T_{mp,k}, \Delta T_{mp,k}$	Parámetro de contribución para el grupo tipo k , relativo a la temperatura de fusión
n_k	Número de veces que el grupo de tipo k aparece en la molécula de IL, 10°C

ΔT_{mp}	Aproximación mínima entre la temperatura de la etapa de equilibrio y la temperatura de fusión del IL seleccionado
θ_{mn}, θ_{sn}	fracción del grupo m o s en la mezcla de la fase líquida en la etapa n , adimensional
λ_i	Calor de vaporización del componente i , kJ/kmol
λ_k	Variable binaria que representa la combinación k entre cationes y aniones en la superestructura ($k = 5, 6, \dots, 14$)
$\nu_k^{(i)}, \nu_m^{(i)}$	Número de grupos del tipo k o m en la molécula i
σ	Número de grupos repetidos que se conectan a $>NH$ y $=N-$ (anillo de imidazolio)
σ_m	Variable binaria que representa cada anión m considerado en la superestructura ($m = 1, 2, \dots, 5$)
τ	Número de anillos en la molécula
τ_d^i	Pureza del componente i , representa la pureza mínima del componente i en el destilado, fracción mol
τ_b^i	Pureza del componente i , representa la pureza mínima del componente i en los fondos, fracción mol
$\psi_{smn}, \psi_{mkn},$	
ψ_{kmn}	Parámetro de interacción de grupos en la etapa n , adimensional
ω^{IL}	Factor acéntrico de IL , adimensional
$\Omega_{k,n}$	Parámetros de interacción de grupos
Ω_m^{OIL}	Parámetros de interacción entre los grupos ($m = 1, 2, 3, 4$) y la molécula diseñada de IL
$\Omega_j^{ILCH_3}$	Parámetros de interacción entre la parte iónica de IL ($j = 5, 6, \dots, 14$) y el grupo CH_3
$\Omega_j^{ILCH_2}$	Parámetros de interacción entre la parte iónica de IL ($j = 5, 6, \dots, 14$) y el grupo CH_2
Ω_j^{ILOH}	Parámetros de interacción entre la parte iónica de IL ($j = 5, 6, \dots, 14$) y el grupo OH
$\Omega_j^{ILH_2O}$	Parámetros de interacción entre la parte iónica de IL ($j = 5, 6, \dots, 14$) y el grupo H_2O

- $\Omega_j^{CH_3IL}$ Parámetros de interacción entre el grupo CH₃ y la parte ionica del IL (j = 5, 6, . . . , 14)
- $\Omega_j^{CH_2IL}$ Parámetros de interacción entre el grupo CH₂ y la parte ionica del IL (j = 5, 6, . . . , 14)
- Ω_j^{OHIL} Parámetros de interacción entre el grupo OH y la parte ionica del IL (j = 5, 6, . . . , 14)
- $\Omega_j^{H_2OIL}$ Parámetros de interacción entre el grupo H₂O y la parte ionica del IL (j = 5, 6, . . . , 14)