



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE DESHIDRATACIÓN DE BIO-BUTANOL CON HIDROCARBUROS

POR

Octavio Vicente Barría Trebilcock

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para
optar al título profesional de Ingeniero Civil Químico

Profesor Guía

Gerard Alonso Benito

Enero 2025

Concepción (Chile)

© 2025 Octavio Vicente Barría Trebilcock

Dedicatoria

Para mi abuela Eileen, quien me apoyó incondicionalmente durante el desarrollo de este trabajo y me motiva a dar lo mejor de mí.

Agradecimientos

Al concluir esta linda etapa universitaria quiero agradecer a las personas quienes forman parte importante de mi vida por el amor incondicional que me entregan diariamente. A mis padres, por guiarme hacia la persona que soy hoy, por ser mis ejemplos a seguir y enseñarme que nada es imposible en la vida si existe sacrificio, esfuerzo y dedicación. A mi hermano, por ser mi compañero desde que tengo memoria y apoyarme siempre. A mi abuela, por acompañarme fielmente durante el desarrollo de esta memoria y motivarme para dar lo mejor de mí.

A mi polola, Toly, por ser mi apoyo fundamental, por estar siempre ahí para mí e inspirarme a ser una mejor persona todos los días. A mis amigos, quienes me alegraron cada uno de los días de esta etapa: Pablo, Chachi, Tami, Jp, Nico, Max. No saben la felicidad que me genera haber vivido juntos este proceso y sin duda nos quedan muchas más etapas por vivir juntos. A mis amigos que me ha dado la vida, Mandiola, Sebita, Jorgito, Chef, Cami y Coni, pues a pesar de las distancias y el tiempo sin vernos siento que nuestra amistad sigue intacta y ese amor incondicional es algo que vale más que cualquier cosa en la vida.

Agradecer a cada uno de mis profes, desde mi etapa escolar hasta el final de mi etapa universitaria, me llevo aprendizajes de cada uno. A mi profe guía, Gerard, con quién aprendí muchísimo durante el desarrollo de esta memoria de título e hizo de ésta una experiencia muy grata, de muchísimo trabajo, pero siempre disfrutado, como lo merece una etapa de cierre.

Por último, agradecer a mi yo del pasado, por creer en sí mismo y convertirme en la persona que soy hoy. Es gracias a todas las personas mencionadas y a quienes quizás se me fue mencionar, que pude y sigo pudiendo creer y confiar en mí. La confianza y el amor que me transmiten todos los días es invaluable. Estoy muy feliz de terminar esta etapa y muy emocionado por la que se viene que sin duda estará llena de amor y aprendizajes.

Resumen

Actualmente, los biocombustibles se consideran una alternativa prometedora para reemplazar los combustibles fósiles y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. El biobutanol destaca entre otros biocombustibles por sus propiedades hidrofóbicas, su alto calor de combustión y su producción a partir de recursos renovables como residuos forestales o algas, lo que lo convierte en un combustible potencialmente carbono neutral. Aun así, la producción renovable del biobutanol genera un producto con alto contenido de agua, el cual se debe deshidratar. La destilación heteroazeotrópica es el proceso más común para purificar biobutanol, pero es costoso, para ello se propone añadir un tercer componente a la mezcla butanol-agua para formar un heteroazeótropo ternario que genere un escenario termodinámico más favorable para la separación. Los alcanos, debido a su compatibilidad con motores de combustión y su uso previo en otras mezclas, los convierten en candidatos prometedores.

En este trabajo se describe la termodinámica de equilibrio a presión atmosférica de las mezclas butanol-agua-alcano (hexano, heptano, octano, nonano) para evaluar su potencial en la optimización del proceso. Utilizando la ecuación de estado SAFT- γ -Mie, se generan diagramas ternarios y curvas x - x - T de ELLV, junto con mapas de curvas de residuo, para proponer un balance de materia y un esquema de separación. Los resultados indican que los cuatro alcanos forman heteroazeótropos ternarios de baja temperatura de ebullición y que algunos de esos se encuentran en una región de equilibrio ELLLV. Sin embargo, a pesar de la formación de heteroazeótropos a bajas temperaturas, sus propiedades termodinámicas no parecen hacerlos adecuados para optimizar el proceso de deshidratación de biobutanol.

Se concluye que la formación de un heteroazeótropo ternario no garantiza la viabilidad de un arrastrante para la deshidratación de biobutanol, y es esencial considerar las características termodinámicas para evaluar su efectividad en la optimización del proceso. Se observan tendencias que indican que alcanos de cadena más larga podrían presentar heteroazeótropos con características favorables para una optimización. Se recomienda continuar el estudio con alcanos de mayor tamaño, como el decano o el dodecano, para obtener conclusiones más definitivas.

Abstract

Currently, biofuels are considered a promising alternative to replace fossil fuels and reduce greenhouse gas emissions. Biobutanol stands out amongst other biofuels due to its hydrophobic properties, high heat of combustion, and production from renewable resources such as forest residues or algae, potentially making it carbon neutral. Nevertheless, the renewable production of biobutanol generates a product with high water content, which must be dehydrated. Heteroazeotropic distillation is the most common process to purify biobutanol, but it is expensive. To that end, it is proposed that a third component can be added to the butanol-water mixture to form a ternary heteroazeotrope to generate a more favorable thermodynamic scenario for the separation. Alkanes, due to their compatibility with combustion engines and their success in separating other mixtures, are considered promising candidates.

This study describes the equilibrium thermodynamics at atmospheric pressure of the butanol-water-alkane (hexane, heptane, octane, nonane) mixtures to evaluate their potential for process optimization. Using the SAFT- γ -Mie equation of state, ternary diagrams and x-x-T VLLE curves are generated, along with residue curve maps, to propose an initial material balance and a separation scheme. The results indicate that all four alkanes form ternary heteroazeotropes, some in tetraphasic VLLLE regions. However, despite the formation of low temperature heteroazeotropes, their thermodynamic properties seem to make them unsuitable for optimizing the biobutanol dehydration process.

It is concluded that the formation of a ternary heteroazeotrope does not guarantee the viability of an entrainer for biobutanol dehydration, and it is essential to consider thermodynamic characteristics to assess its effectiveness in process optimization. Trends indicate that longer-chain alkanes may present heteroazeotropes with favorable characteristics for optimization. It is recommended to continue the study with larger alkanes, such as decane or dodecane, to draw more definitive conclusions.

Tabla de contenido

1. Introducción.....	12
2. Objetivos	16
2.1. Objetivo General.....	16
2.2 Objetivos Específicos.....	16
3. Materiales y Métodos	16
3.1 Modelamiento Termodinámico de ELLV ternario.....	16
3.2 Heteroazeótropos	17
3.3. Ecuación de estado SAFT- γ -Mie	18
3.4. Cálculo de equilibrio de fases para ELLV con SGTpy	22
3.4. Análisis de estabilidad de fases	23
3.5. Mapa de curvas de residuo (MCR)	24
3.6 Balances de materia aproximados de Destilación Heteroazeotrópica sobre MCR	25
4. Resultados y Discusión	25
4.1. Caracterización de ELLV	25
4.2. Curvas de residuo y propuesta de balance de materia para destilación heteroazeotrópica	30
5. Conclusiones	36
6. Referencias.....	38

Lista de tablas

Tabla 3.1 Temperatura y composiciones molares de las fases en equilibrio de los azeótropos binarios involucrados en las mezclas n-butanol (1) – agua (2) – arrastrante (3) (hexano, heptano, octano y nonano) a 101,325 kPa obtenidos con SAFT- γ -Mie, junto con su desviación con respecto a datos experimentales.

Tabla 4.1 Temperatura y fracciones molares de los heteroazeótropos (hAz) y punto tetrafásico de la mezcla n-butanol (1) – agua (2) – hexano (3) a 101,325 kPa.

Tabla 4.2 Temperatura y fracciones molares de los heteroazeótropos (hAz) y punto tetrafásico de la mezcla n-butanol (1) – agua (2) – heptano (3) a 101,325 kPa.

Tabla 4.3 Temperatura y fracciones molares de los heteroazeótropos (hAz) de la mezcla n-butanol (1) – agua (2) – octano (3) a 101,325 kPa.

Tabla 4.4 Temperatura y fracciones molares de los heteroazeótropos (hAz) de la mezcla n-butanol (1) – agua (2) – nonano (3) a 101,325 kPa.

Lista de figuras

Figura 1.1 Diagrama de Flujo, Destilación Heteroazeotrópica Butanol-Agua

Figura 3.1: Diagrama de x - T de ELL y ELV de la mezcla Butanol-Agua

Figura 3.2: Disponibilidad de parámetros de interacciones de pares de segmentos Mie para el modelo SAFT- γ -Mie de grupos de interés del estudio.

Figura 3.3 Diagrama P-T y Envolvente de Temperatura-Densidad líquido-vapor para (a) agua (b) butanol

Figura 3.4 Diagrama P-T y Envolvente de Temperatura-Densidad líquido-vapor para (a) hexano (b) heptano

Figura 3.5 Diagrama P-T y Envolvente de Temperatura-Densidad líquido-vapor para (a) octano (b) nonano

Figura 4.1 Diagramas x - x - T de ELLV para el sistema n-butanol-agua con (a) hexano (b) heptano a 101,325 kPa.

Figura 4.2 Diagramas x - x - T de ELLV para el sistema n-butanol-agua con (a) octano (b) nonano a 101,325 kPa.

Figura 4.3 Mapa de curvas de residuo para el sistema n-butanol-agua con (a) hexano (b) heptano a 101,325 kPa.

Figura 4.4 Balance de materia hipotético para la deshidratación de biobutanol con (a) hexano (b) heptano como arrastrante a 101,325 kPa.

Figura 4.5 Mapa de curvas de residuo para el sistema n-butanol-agua con (a) octano (b) nonano a 101,325 kPa.

Figura 4.6 Balance de materia hipotético para la deshidratación de biobutanol con (a) octano (b) nonano como arrastrante a 101,325 kPa.

Nomenclatura

Abreviaturas

AD%	Desviación absoluta porcentual
AAD%	Desviación absoluta porcentual promedio
ELL	Equilibrio líquido-líquido.
ELLV	Equilibrio líquido-líquido-vapor.
ELLLV	Equilibrio líquido-líquido-líquido-vapor.
ELV	Equilibrio líquido-vapor.
LLV	Líquido-líquido-vapor
LLLV	Líquido-líquido-líquido-vapor
GC	Contribución de grupos (del inglés, group contribution).
GEI	Gases de efecto invernadero
NIST	Instituto Nacional de Estándares y Tecnología
SAFT	Modelo termodinámico: Statistical Associating Fluid Theory.

Símbolos

Parámetros Generales del sistema

C	Número/cantidad de componentes de la mezcla.
f	Grados de libertad.
π	Número/cantidad de fases.

Propiedades Extensivas

N	Número total de moléculas
n_i	Moles de componente i .
V	Volumen de la mezcla.

Propiedades Intensivas

P	Presión absoluta.
P^j	Presión absoluta de la fase j .
T	Temperatura absoluta.
T^j	Temperatura absoluta de la fase j .
μ_i^j	Potencial químico del componente i en la fase j .

Composición del sistema

\mathbf{w}	Vector de composición molar de la fase de prueba.
x_i^j	Fracción molar del componente i en la fase j .
y_i	Fracción molar de vapor del componente i .
\mathbf{z}	Vector de composición molar global del sistema.
z_i	Fracción molar global del sistema para el componente i .

Equilibrio de fases

K_i^j	Constante de equilibrio para el componente i en la fase j .
β_j	Fracción de la fase j .
θ_j	Variable de estabilidad para la fase j .
$\hat{\phi}_i^j$	Coefficiente de fugacidad efectivo del componente i en la fase j .

Energía Termodinámica

A	Energía libre de Helmholtz.
-----	-----------------------------

Modelo SAFT- γ -Mie

A^{asoc}	Contribución a la energía libre de Helmholtz por las interacciones asociativas.
A^{chain}	Contribución a la energía libre de Helmholtz por la formación de moléculas a partir de los segmentos Mie
A^{ideal}	Contribución a la energía libre de Helmholtz del gas ideal.
A^{mono}	Contribución a la energía libre de Helmholtz de las interacciones de segmentos Mie monoméricos.
k_B	Constante de Boltzmann.
$N_{ST,k}$	Número de sitios de asociación distintos para el segmento k .
$n_{a,k}$	Número de sitios de asociación de tipo a para el segmento k .
r_{kl}	Distancia entre pares de segmentos k y l .
$r_{c,kl}^{AB}$	Rango de asociación entre sitios A y B entre pares de segmentos k y l .
$r_{d,kl}^{AB}$	Distancia entre sitios de asociación A y B entre pares de segmentos k y l .
S_k	Factor de forma del segmento k .
v_k^*	Número de segmentos k .
ϵ_{kl}	Energía de interacción del potencial Mie entre pares de segmentos k y l .

ϵ_{kl}^{AB}	Energía de asociación entre sitios A y B entre pares de segmentos k y l .
λ_{kl}^a	Exponente Mie de atracción entre pares de segmentos k y l .
λ_{kl}^r	Exponente Mie de repulsión entre pares de segmentos k y l .
σ_{kl}	Diámetro del par de segmentos k y l .
Φ_{kl}^{Mie}	Potencial Mie entre pares de segmentos k y l .

Variables Adicionales

ξ	Tiempo adimensional.
-------	----------------------

1. Introducción

El calentamiento global es un problema de gran relevancia para la industria a nivel mundial. La principal causa de esta crisis climática es el uso masivo de combustibles fósiles como fuente primaria de energía, ya que estos emiten gases de efecto invernadero (GEI) a la atmósfera. Los GEI reciben este nombre porque hacen que la atmósfera retenga la radiación solar, comportándose como un invernadero. Actualmente, las necesidades energéticas mundiales se satisfacen en un 81% con combustibles fósiles, un 4% con energía nuclear y un 15% con energías renovables (Ritchie & Rosado, 2020).

Para prevenir daños irreversibles en el medioambiente, varios países han implementado políticas destinadas a reducir las emisiones de GEI, en especial las de dióxido de carbono (CO₂). Estas políticas buscan descarbonizar la red eléctrica y promover el uso de energías más sostenibles y limpias para satisfacer las necesidades energéticas de la población (Schenuit et al., 2021). Entre las energías renovables, las que han incrementado más significativamente su participación son la solar y la eólica (Olabi & Abdelkareem, 2022). Sin embargo, tienen la desventaja de depender de factores climáticos, requieren de terrenos grandes para su producción e ineficiencia para el transporte eléctrico (Rantaniemi et al., 2022).

Una alternativa muy estudiada actualmente es la producción de hidrógeno a partir de estas energías renovables, siendo la solar y la eólica las principales fuentes. Este tipo de hidrógeno, generado a partir de recursos energéticos sostenibles, se denomina hidrógeno verde. Su combustión no libera GEI; por el contrario, produce únicamente agua, lo que lo convierte en una opción prometedora (Singla et al., 2021). No obstante, existen importantes desafíos asociados con su almacenamiento y transporte. Debido a su baja densidad, el hidrógeno requiere condiciones de baja temperatura y alta presión, lo que lo convierte en un combustible caro y potencialmente peligroso de manejar (Moradi & Groth, 2019).

Por estas razones, la humanidad no ha podido transicionar rápidamente hacia una red eléctrica 100% descarbonizada. La búsqueda de alternativas energéticas para eliminar la dependencia de los combustibles fósiles continúa siendo un desafío prioritario.

Una alternativa viable al problema es el reemplazo de los combustibles fósiles por biocombustibles (Schipfer et al., 2022), que en su mayoría son bioalcoholes y bioésteres. Estas sustancias, al tener oxígeno en su estructura, permiten una combustión más completa y emiten menos sustancias

contaminantes (Alizadeh et al., 2020). Una ventaja adicional de los bioalcoholes es que se obtienen mediante la fermentación de recursos vegetales naturales, como residuos forestales y vegetales, celulosa y alimentos cultivados, entre otros, o del metabolismo de algas y microalgas, que produce alcoholes de cadena corta. Este recurso es renovable porque el dióxido de carbono emitido durante su combustión es nuevamente fijado por las mismas fuentes vegetales o algas, lo que lo hace carbono neutral (Moioli & Schildhauer, 2022). En consecuencia, los biocombustibles pueden contribuir a disminuir la dependencia de los combustibles fósiles y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). Además, pueden complementar la producción eléctrica de otras fuentes renovables de energía. También pueden ser utilizados en motores de combustión para reemplazar los combustibles fósiles sin las limitaciones inherentes al uso del hidrógeno (Puricelli et al., 2021).

La producción de biocombustibles añade un valor agregado a la materia prima de la industria forestal, ya que permite transformar residuos en productos de alto valor sin necesidad de tratamientos complejos. Chile, con su extensa industria forestal en la zona centro-sur y sus 6.435 km de costa marina, tiene un gran potencial para liderar el desarrollo y la producción de biocombustibles a partir de residuos forestales y algas.

Sin embargo, la producción de bioalcoholes mediante fermentación genera una mezcla de alcoholes con altas cantidades de agua que deben ser eliminadas para que puedan ser utilizados como combustibles. Estas mezclas suelen tener una concentración molar de aproximadamente el 3 % (Rafieyan et al., 2024) y pueden ser separadas mediante destilación. No obstante, varios de los alcoholes forman azeótropos con el agua, lo que dificulta alcanzar una concentración de alcohol del 99 % v/v, el mínimo requerido para su uso como biocombustible. Para alcanzar estas concentraciones, es necesario recurrir a diferentes alternativas de separación, siendo la más apropiada y efectiva la destilación heteroazeotrópica, un tipo de destilación avanzada (Vane, 2008). Este proceso consiste en agregar un tercer componente a la mezcla, denominado agente de arrastre, que modifica las afinidades y volatilidades de la mezcla alcohol/agua, permitiendo superar el azeótropo y obtener las concentraciones deseadas (Luyben & I-Lung Chien, 2010).

El éxito de la destilación heteroazeotrópica depende de la formación de un heteroazeótropo ternario, cuya física está regida por la termodinámica de los equilibrios ternarios líquido-líquido-vapor (ELLV), líquido-líquido (ELL) y líquido-vapor (ELV). Este proceso es energéticamente costoso, por lo que la búsqueda de nuevos agentes de arrastre y el estudio de la termodinámica de las mezclas de alcohol y

agua con distintos agentes de arrastre son fundamentales para optimizarlo (Kiss & Smith, 2020). Lamentablemente, la información experimental sobre ELLV es escasa debido a varias razones: los equipos necesarios son costosos y complejos de operar; el estudio de un solo sistema trifásico puede tomar meses; y la mayoría de los equipos experimentales operan únicamente a presión atmosférica, siendo muy pocos los que permiten obtener datos a diferentes presiones.

Dadas estas limitaciones, el modelamiento termodinámico y simulación molecular son herramientas necesarias para ayudar a caracterizar los equilibrios tanto bifásicos como trifásicos de las mezclas ternarias alcohol/agua/arrastrante para poder desarrollar nuevos agentes de arrastre para la deshidratación de bioalcoholes. Estas herramientas permiten obtener una predicción del equilibrio a diferentes presiones y temperaturas para poder optimizar los procesos y dar un punto de partida para experimentos. Sin embargo, los modelos termodinámicos tienen sus obstáculos. Muchos de ellos necesitan de datos experimentales para ajustarse y dado la falta de información experimental trifásica obliga a usarlos de forma predictiva, ajustando sus parámetros a componentes puros y mezclas binarias sin certeza de su precisión. Por último, la convergencia del cálculo de los ELLV tiene dificultades numéricas que requieren algoritmos confiables y muy buenas estimaciones iniciales. (Bell et al., 2022).

El alcohol más utilizado como combustible es el etanol debido a su compatibilidad en motores modernos, su bajo precio y disponibilidad (Galloni et al., 2019). No obstante, es hidrofílico, altamente volátil y su calor de combustión es bajo (21 MJ/L) en comparación con la gasolina (32 MJ/L) (Lan & Liao, 2011). Los alcoholes de cadena más larga evitan estos inconvenientes, como, por ejemplo, el 1-butanol. Este es hidrofóbico, menos volátil que el etanol y su calor de combustión es 27 MJ/L. Por esto, este tipo de alcoholes puede potencialmente sustituir al etanol como biocombustible (da Silva Trindade & Gonçalves dos Santos, 2017). Además, se propone que se pueden utilizar directamente como combustible, sin modificaciones, en un motor de combustión actual (Vinod Babu et al., 2017). Interesantemente, la característica hidrofóbica de estos alcoholes genera que la región ELL se mezcle con la región azeotrópica ELV formando un heteroazeótropo ternario (ELLV), lo que permite separar la mezcla con destilación heteroazeotrópica sin necesidad de un agente de arrastre, como pasa con la mezcla 1-butanol/agua (Oudshoorn et al., 2009).

El proceso esquematizado de la destilación heteroazeotrópica se muestra en la Figura 1.1, donde se comienza separando la mezcla butanol/agua (3% butanol) en la primera columna, donde por el tope

2. Objetivos

Dado el potencial de los hidrocarburos en el proceso de destilación heteroazeotrópica, este estudio se enfoca en evaluar el hexano, heptano, octano y nonano como arrastrantes. En consecuencia, los objetivos de este trabajo son los siguientes:

2.1. Objetivo General

Describir la termodinámica de equilibrio de mezclas agua + butanol + alcano (hexano, heptano, octano, nonano) para la potencial optimización del proceso de deshidratación de biobutanol mediante destilación heteroazeotrópica.

2.2 Objetivos Específicos

- (1) Describir la termodinámica de equilibrio de mezclas agua + butanol + alcano y caracterizar los puntos estacionarios en temperatura en función de la longitud de la cadena del alcano.
- (2) Construir las curvas de residuo para cada sistema y diseñar un balance de materia aproximado para una configuración conceptual de separación.
- (3) Proponer el mejor alcano como aditivo para la deshidratación de biobutanol.

3. Materiales y Métodos

3.1 Modelamiento Termodinámico de ELLV ternario

Las condiciones necesarias para el equilibrio termodinámico de dos líquidos con un vapor en un sistema ternario, es decir, de tres componentes están dadas por las siguientes ecuaciones (Segura, 2019).

$$P^\alpha = P^\beta = P^V \quad (3.1)$$

$$T^\alpha = T^\beta = T^V \quad (3.2)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^V, i = 1, 2, 3 \quad (3.3)$$

Donde P es la presión absoluta, T es la temperatura absoluta y μ_i representa el potencial químico del componente i de la mezcla. Los superíndices α, β y V representan las diferentes fases, líquido 1, líquido 2 y vapor. La presión y el potencial químico están relacionadas a la energía libre de Helmholtz, A (Segura, 2019):

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad (3.4)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \quad (3.5)$$

Donde V es al volumen de la mezcla que se relaciona a partir de la densidad de la mezcla, n_i son los moles de componente i y T es la temperatura absoluta. La energía libre de Helmholtz, A , en este trabajo es descrita por la ecuación de estado SAFT- γ -Mie, además se trabaja con densidad y composición molares como equivalente al volumen y los moles de componente. Es importante destacar que el principal obstáculo del cálculo de ELLV es identificar fases estables a ciertas condiciones, es por esto por lo que los cálculos de las condiciones de equilibrio se complementan con análisis de estabilidad de fases, como lo hace la ecuación de Gupta et al. (1991), que es descrita en la sección 3.4.

3.2 Heteroazeótropos

Un azeótropo es una mezcla en la que, al ser destilada, la composición del vapor es igual a la del líquido, lo que impide su separación mediante destilación simple (Segura, 2019). Este fenómeno representa un límite para la destilación simple isobárica. Cuando el equilibrio involucra líquidos inmiscibles, se denomina heteroazeótropo. En la Figura 3.1, a modo de ejemplo, se ilustra el de la mezcla Butanol-Agua modelado por la ecuación de estado SAFT- γ -Mie. Los heteroazeótropos permiten eludir el límite de destilación a través de la zona de equilibrio líquido-líquido cuando la mezcla se encuentra en su estado azeotrópico. Esto permite separar dos líquidos de diferentes composiciones, y destilar aquel que sea rico en el componente que se desea purificar.

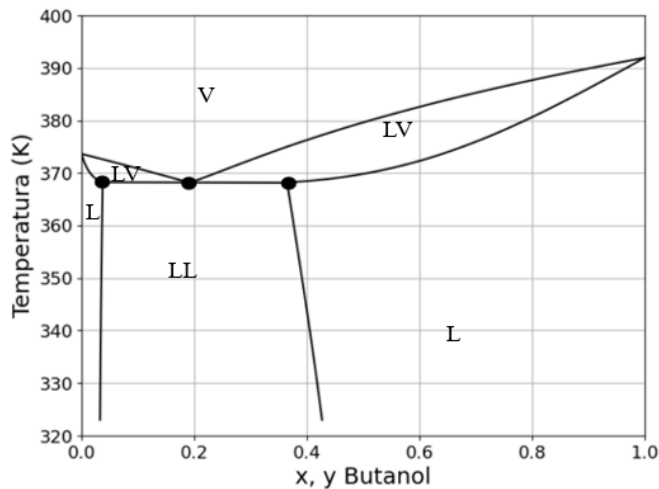


Figura 3.1: Diagrama de x-T de ELL y ELV de la mezcla Butanol-Agua (– Modelo SAFT- γ -Mie)

3.3. Ecuación de estado SAFT- γ -Mie

Para las características de las moléculas de las mezclas que se estudian, el modelo termodinámico que se utiliza para la predicción de los sistemas ternarios es el modelo SAFT- γ -Mie, que utiliza un enfoque de contribución de grupos (GC) en el modelo Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) (Papaioannou et al., 2014). El modelo subdivide las moléculas de la mezcla en grupos funcionales representados como monómeros tangentes en base a un modelo molecular heteronuclear, se asume que la contribución de cada grupo a las propiedades moleculares no depende de la estructura molecular a la que pertenece. Las interacciones entre segmentos son descritas por el potencial de Mie de atracción y repulsión (Potencial de Lennard-Jones generalizado)(Fischer & Wendland, 2023). El potencial Mie de pares de segmentos k y l en función de la distancia r_{kl} es dada por:

$$\Phi_{kl}^{Mie}(r_{kl}) = \frac{\lambda_{kl}^r}{\lambda_{kl}^r - \lambda_{kl}^a} \left(\frac{\lambda_{kl}^r}{\lambda_{kl}^a} \right)^{\frac{\lambda_{kl}^a}{\lambda_{kl}^r - \lambda_{kl}^a}} \epsilon_{kl} \left[\left(\frac{\sigma_{kl}}{r_{kl}} \right)^{\lambda_{kl}^r} - \left(\frac{\sigma_{kl}}{r_{kl}} \right)^{\lambda_{kl}^a} \right] \quad (3.6)$$

Donde σ_{kl} es el diámetro del segmento, ϵ_{kl} es la energía de interacción del potencial, y λ_{kl}^a y λ_{kl}^r son los exponentes de atracción y repulsión de la interacción, respectivamente. Al igual que en otros enfoques SAFT, se consideran sitios de asociación adicionales que se pueden colocar en los segmentos para imitar las interacciones de asociación, como los puentes de hidrógeno y otras de corto alcance que están presentes en compuestos polares. La energía libre de Helmholtz A de la mezcla de moléculas heteronucleares asociativas formadas por segmentos Mie es escrita de forma adimensional como la suma de cuatro contribuciones separadas:

$$\frac{A}{Nk_B T} = \frac{A^{ideal}}{Nk_B T} + \frac{A^{mono}}{Nk_B T} + \frac{A^{cadena}}{Nk_B T} + \frac{A^{asoc}}{Nk_B T} \quad (3.7)$$

Donde A^{ideal} es la energía libre del gas ideal, A^{mono} es el término que toma en cuenta las interacciones entre segmentos Mie monoméricos, A^{chain} es la contribución energética por la formación de moléculas (cadenas) a partir de los segmentos Mie, A^{asoc} es el término que toma en cuenta las interacciones asociativas. N es el número total de moléculas, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. Detalles de la obtención de cada contribución están disponibles en el artículo de Papaioannou et al. (2014).

En SAFT- γ -Mie cada grupo k no asociativo es caracterizado por el número de segmentos ν_k^* , el factor de forma S_k , el diámetro de segmento σ_{kk} , la energía de interacción del potencial ϵ_{kk} y los exponentes

de repulsión λ_{kk}^r y atracción λ_{kk}^a del potencial Mie. Si es asociativo se le suman: la energía de asociación ϵ_{kk}^{AB} , el rango de asociación $r_{c,kk}^{AB}$, la distancia entre sitios de asociación $r_{d,kk}^{AB}$, el número de sitios de asociación distintos $N_{ST,k}$ y el número de sitios de un cierto tipo $n_{a,k}, n_{b,k}, \dots, n_{N_{ST,k},k}$. Los diferentes componentes en estudio se modelan con los siguientes grupos:

Agua:	$[H_2O]$
1-Butanol:	$[CH_3] + [CH_2 \times 2] + [CH_2OH]$
n-Hexano:	$[CH_3 \times 2] + [CH_2 \times 4]$
n-Heptano:	$[CH_3 \times 2] + [CH_2 \times 5]$
n-Octano:	$[CH_3 \times 2] + [CH_2 \times 6]$
n-Nonano:	$[CH_3 \times 2] + [CH_2 \times 7]$

Los parámetros de cada grupo puro y los cruzados, para mezclas, se ajustan a partir de datos experimentales, los cuales se han ido actualizando en la base de datos de SAFT- γ -Mie durante los últimos años. Los parámetros de las interacciones de pares de segmentos que no han sido optimizados experimentalmente se estiman con reglas de mezclado. Bernet et al. (2024) entrega información sobre la disponibilidad de parámetros de algunas interacciones de pares relevantes para este estudio, éstos se presentan en la Figura 3.2 donde se muestra que todos los posibles pares de interacciones de las mezclas en estudio tienen sus parámetros optimizados, por lo que no existe necesidad de utilizar reglas de mezclado.

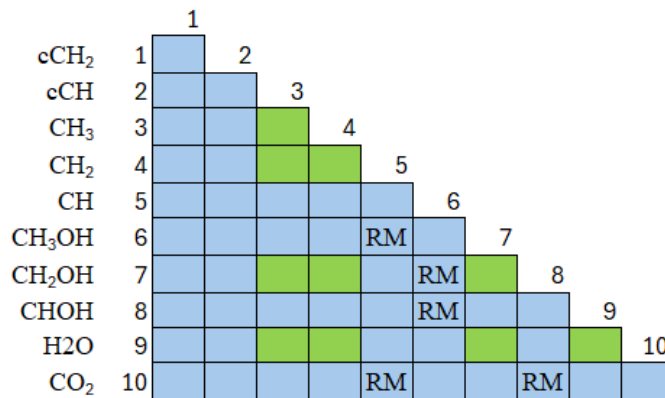


Figura 3.2: Disponibilidad de parámetros de interacciones de pares de segmentos Mie para el modelo SAFT- γ -Mie de grupos de interés del estudio. Verde: Utilizados en este estudio. Azul: No utilizados. RM: Requieren de reglas de mezclado, no tienen sus parámetros optimizados.

Para validar el uso del modelo, se compara información de saturación de los componentes puros involucrados en este estudio. Los datos de equilibrio líquido-vapor del agua y los hidrocarburos son obtenidos del *NIST Chemistry WebBook* (Lemmon et al., 2024). Los datos del butanol puro son obtenidos de los parámetros de la ecuación de Antoine publicados por Patience (2018), sus datos de densidad son reportados por Kay & Donham (1955). En las Figuras 3.3-3.5 se compara la predicción del modelo con los datos de equilibrio de los componentes puros, con sus respectivos AAD%.

Todos los componentes presentan desviaciones (AAD%) menores que un 5%. En general, el modelo predice con precisión la presión de saturación, mientras que sobreestima ligeramente la densidad de saturación cercana al punto crítico. En el rango de temperaturas de interés del estudio, entre 300 y 450 K, el modelo predice correctamente el comportamiento de los puros en general. Esto es consistente con lo reportado por Bernet et al. (2024), que indica que los parámetros de las interacciones de los segmentos involucrados en este estudio han sido optimizados.

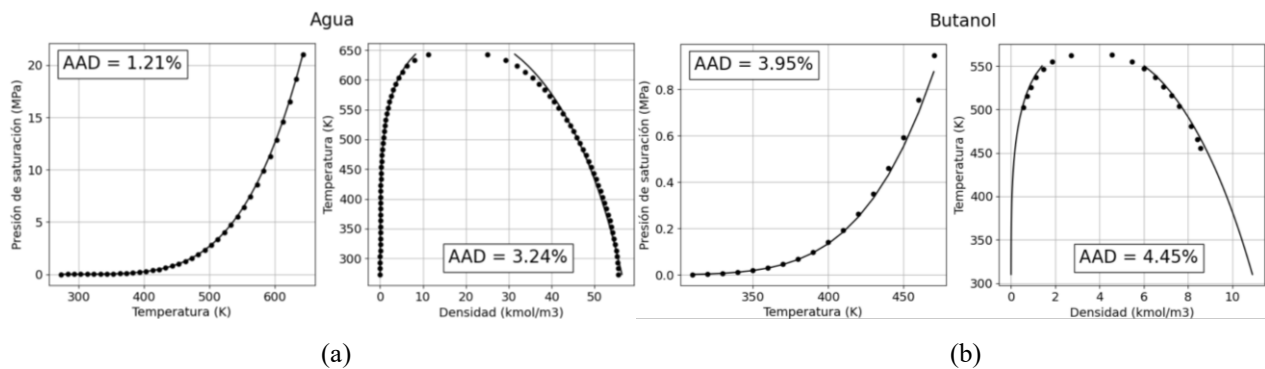


Figura 3.3 Diagrama P-T y Envolvente de Temperatura-Densidad líquido-vapor para (a) agua (● Datos de NIST; – Modelo SAFT- γ -Mie) (b) butanol (● Datos de Patience (2018) y Kay & Donham (1955); – Modelo SAFT- γ -Mie)

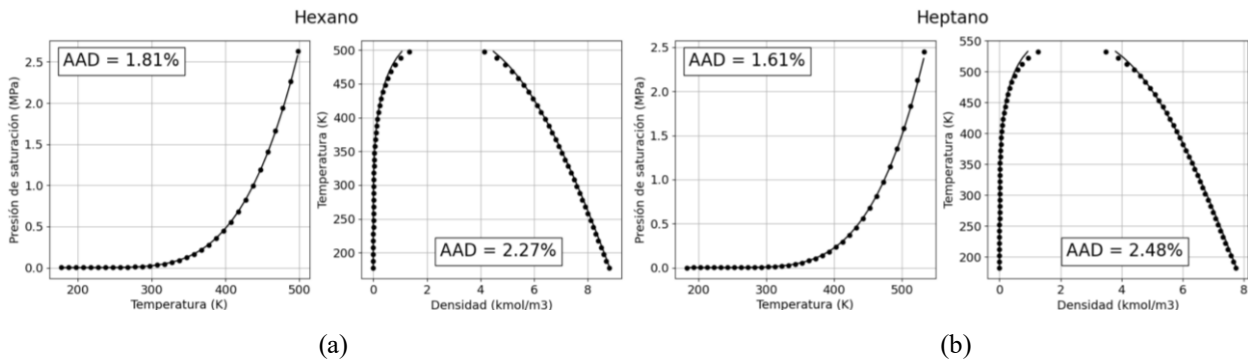


Figura 3.4 Diagrama P-T y Envolvente de Temperatura-Densidad líquido-vapor para (a) hexano (b) heptano ● Datos de NIST; – Modelo SAFT- γ -Mie

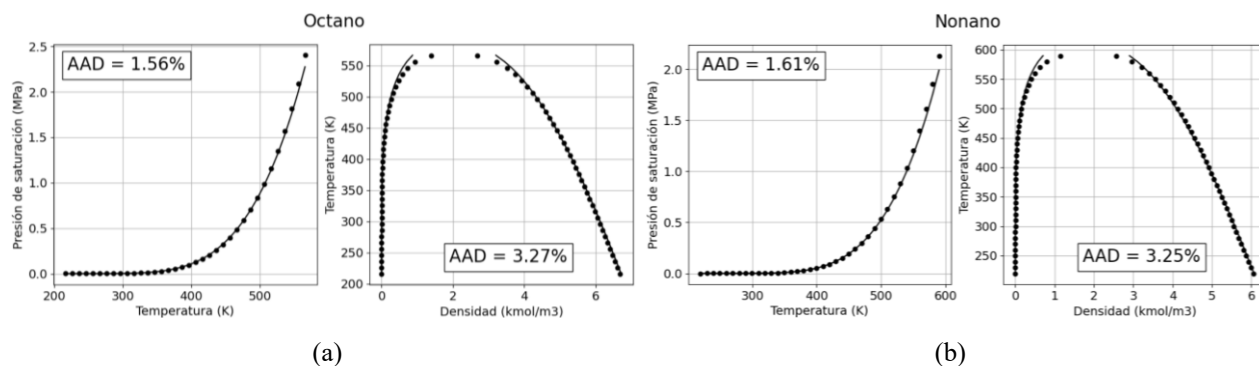


Figura 3.5 Diagrama P-T y Envolverte de Temperatura-Densidad líquido-vapor para (a) octano (b) nonano • Datos de NIST; – Modelo SAFT- γ -Mie

Para validar el modelo respecto a los sistemas binarios se comparan los puntos azeotrópicos con datos experimentales reportados por Lide (2005), que corresponden a datos de composición de vapor y temperatura a presión atmosférica. Los datos azeotrópicos binarios del modelo junto con sus desviaciones son expuestos en la Tabla 3.1. Se comparan únicamente la temperatura y la composición de vapor por tres motivos: (1) Los binarios butanol-alcano presentan azeótropos homogéneos, es decir, no tienen equilibrio LLV. (2) Los binarios agua-alcano son extremadamente inmiscibles entre sí

Tabla 3.1 Temperatura y composiciones molares de las fases en equilibrio de los azeótropos binarios involucrados en las mezclas n-butanol (1) – agua (2) – arrastrante (3) (hexano, heptano, octano y nonano) a 101,325 kPa obtenidos con SAFT- γ -Mie, junto con su desviación con respecto a datos experimentales (Lide, 2005).

Binario	Fase acuosa	Fase orgánica	Fase vapor	y_1 (exp.)	T (K)	T (K) (exp.)
	x_1^α	x_1^β	y_1			
Butanol (1) – Agua (2)	0,0376	0,365	0,192	0,246	368,19	365,45
Butanol (1) – Hexano (2)	-	0,0121	0,0121	0,0370	341,13	341,35
Butanol (1) – Heptano (2)	-	0,201	0,201	0,227	368,05	366,55
Butanol (1) – Octano (2)	-	0,545	0,545	0,550	384,48	383,15
Butanol (1) – Nonano (2)	-	0,859	0,859	0,813	391,05	389,05
Agua (1) – Hexano (2)	0,999	1,42e-3	0,202	0,211	334,07	334,75
Agua (1) – Heptano (2)	0,999	2,85e-3	0,444	0,451	352,19	352,35
Agua (1) – Octano (2)	0,999	4,22e-3	0,673	0,685	362,71	362,75
Agua (1) – Nonano (2)	0,999	5,25e-3	0,828	0,828	368,29	367,95
			AAD%	2,66%	AAD%	0,270%

por lo que sus fracciones molares de líquido son prácticamente 0 y 1 (Ouellette & Rawn, 2018). (3) En cuanto al heteroazeótropo binario butanol-agua, sus composiciones de líquidos se desvían en un 1,80% de los datos experimentales de VLE y LLE (Ellis & Garbett, 1960; Góral et al., 2006).

Como se detalla en la tabla, las temperaturas azeotrópicas que predice el modelo presentan, en promedio, desviaciones inferiores al 1% con respecto a la información experimental, lo que sugiere que el modelo es confiable para la predicción de las temperaturas azeotrópicas ternarias. En cuanto a las composiciones de vapor, que corresponden a las fronteras de destilación, las desviaciones están, en promedio, por debajo del 3%, lo que respalda la confiabilidad del modelo para predecir la ubicación de los azeótropos.

3.4. Cálculo de equilibrio de fases para ELLV con SGTpy

El número de grados de libertad en variables intensivas de un sistema de C componentes y π fases coexistiendo está dado por la regla de fases (Segura, 2019):

$$f = 2 - \pi + C \quad (3.8)$$

Lo que implica que el equilibrio trifásico ternario tiene 2 grados de libertad, que en este trabajo corresponden a la presión y temperatura del sistema. Para el cómputo ELLV, la presión se fija en la atmosférica y la temperatura se varía para encontrar los puntos de equilibrio trifásico de la mezcla resolviendo la ecuación multiflash propuesta por Gupta et al. (1991), que ingresando presión, temperatura y composición global del sistema retorna las composiciones de las tres fases en equilibrio. La ecuación, que considera tanto el cómputo de equilibrio de fases y prueba la estabilidad de fases en simultáneo, se resuelve mediante la función objetivo de Rachford-Rice modificada:

$$\sum_{i=1}^C \frac{z_i (K_i^k \exp(\theta_i) - 1)}{1 + \sum_{j=1, j \neq r}^{\pi} \beta_j (K_i^j \exp(\theta_j) - 1)} = 0; \quad k = 1, \dots, \pi, \quad k \neq r; \quad s. a: \beta_k \theta_k = 0 \quad (3.9)$$

Donde z_i es la fracción molar global del sistema para el componente i , $K_i^j = \frac{x_i^j}{x_i^r} = \hat{\phi}_i^r / \hat{\phi}_i^j$ es la constante de equilibrio para el componente i en la fase j con respecto a la fase de referencia r . β_j es la fracción de la fase j . θ_j es la variable de estabilidad, para la cual un valor de 0 indica que la fase es estable y un valor positivo indica que es inestable. Específicamente, es la derivada parcial de la energía libre de Gibbs reducida con respecto a β_j . Por último, π es el número de fases en estudio y C el número de componentes en una mezcla.

La ecuación 3.9 se resuelve numéricamente a través del uso de un algoritmo que utiliza herramienta de la biblioteca de Python SGTpy (Mejía et al., 2021). Esta biblioteca es equivalente a Phasepy (Chaparro G. et al., 2020), pero con las ecuaciones de estado SAFT-VR-Mie y SAFT- γ -Mie. El cálculo ELLV en SGTpy resuelve la ecuación 3.9 para sistemas trifásicos, utilizando como entrada la temperatura, presión, composición molar global de la mezcla y estimaciones iniciales para las tres fases potenciales. La convergencia de puntos de equilibrio trifásico en sistemas ternarios representa un desafío considerable. Mejía et al. (2024) señala que, para lograr una buena convergencia, la composición global debe estar contenida en el triángulo formado por las composiciones de equilibrio trifásico.

Por esta razón, se emplea como estrategia iniciar la construcción de los diagramas trifásicos desde los equilibrios trifásicos binarios. Los binarios tienen 1 grado de libertad según lo que plantea la ecuación 3.8, por lo que, en vez de resolver numéricamente la ecuación 3.9 se calculan resolviendo directamente las ecuaciones 3.1-3.3. Desde los binarios se calcula iterativamente el equilibrio trifásico, disminuyendo la temperatura en pequeños pasos. Las composiciones de las fases de equilibrio del punto anterior se utilizan como estimación inicial para el siguiente cálculo, y la composición global se actualiza como el promedio de las tres fases. Si no se logra convergencia o los errores son elevados, se reduce incrementalmente el paso de temperatura hasta alcanzar convergencia.

Los resultados se visualizan mediante un diagrama tridimensional de composición-temperatura, utilizando la biblioteca gráfica Matplotlib.

3.4. Análisis de estabilidad de fases

Aunque la ecuación 3.9 resuelve tanto el equilibrio como la estabilidad, una alternativa para evaluar estabilidad es el criterio del plano tangente de Gibbs. Este se aplica a un sistema de composición global \mathbf{z} a temperatura T y presión P , y se evalúa minimizando la siguiente expresión (Michelsen M., 1982):

$$tpd(\mathbf{w}) = \sum_{i=0}^C w_i [\ln(w_i) + \ln(\hat{\phi}_i(\mathbf{w})) - \ln(z_i) - \ln(\hat{\phi}_i(\mathbf{z}))] \quad (3.10)$$

Donde \mathbf{w} y \mathbf{z} son los vectores de composiciones de la fase de prueba y global, respectivamente. C es el número de componentes. $\hat{\phi}_i$ corresponde al coeficiente de fugacidad efectiva del componente i en la mezcla, obtenido a partir de la ecuación de estado SAFT- γ -Mie.

Al minimizar esta expresión, se presentan tres posibles resultados: (1) un valor positivo de tpd indica que la fase de composición z es más estable que la de prueba; (2) un valor de tpd igual a cero sugiere que la fase de prueba está en equilibrio con la fase de composición z ; (3) un valor negativo indica que la fase de prueba es más estable que la fase de composición z . Este método es comúnmente utilizado para obtener estimaciones iniciales en la resolución de la ecuación 3.9.

En este trabajo, cuando no se ocupa la ecuación 3.9 se evalúa la estabilidad utilizando la herramienta tpd_min de la librería SGTpy mediante el siguiente procedimiento. Primero, se resuelve el equilibrio resolviendo directamente las ecuaciones 3.1-3.3. Luego, se toma la fase acuosa como fase global. Finalmente, minimiza la ecuación 3.10 tomando como fase de prueba a cada una de las fases restantes del equilibrio. Si se obtiene exactamente cero en todas las minimizaciones se concluye que el equilibrio es estable.

3.5. Mapa de curvas de residuo (MCR)

Para un sistema ternario, las curvas de residuo representan el cambio de composición de líquido en una destilación batch simple, sin etapas ni reflujo (Seader J. et al., 2010). Al conjunto de curvas de residuo se le llama Mapa de Curvas de Residuo (MCR) y son útiles para examinar la viabilidad de procesos de destilación en mezclas complejas que presentan azeótropos o tienen baja volatilidad relativa. Las curvas de residuo se obtienen resolviendo las ecuaciones diferenciales del balance de materia de destilación batch planteadas por la ecuación de Rayleigh modificada (Doherty M. et al., 1978):

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i(\xi) - y_i(\xi) \quad (3.11)$$

Donde x_i es la composición molar global del líquido en punto de burbuja, y_i la composición molar del vapor en equilibrio y ξ es el tiempo adimensional.

En un MCR todos los vértices de componentes puros y puntos azeotrópicos ya sean binarios en las aristas del diagrama triangular o ternarios contenidos en el triángulo son puntos fijos de las curvas de residuo, $dx/d\xi = 0$ (Seader et al., 2010). A estos se le llaman nodos y hay tres tipos: Estables, son los puntos en los que terminan todas las curvas de residuo de una región dada, tienen el mayor punto de ebullición de ésta. Inestables, son los puntos en los que se originan todas las curvas de residuo de una región dada, tienen el menor punto de ebullición de ésta. Puntos de silla, son los puntos en los

cuales llegan y salen curvas de residuo. En una región dada, todos los nodos que tienen punto de ebullición entre el del estable y el inestable son puntos de silla.

Para la obtención de los mapas de curvas de residuo de las mezclas en estudio, debido a la complejidad del cómputo del punto de burbuja para un sistema que presenta distintos tipos de equilibrio (bifásico, trifásico y tetrafásico), se utiliza la herramienta de punto de burbuja del software gPROMS (General Process Modeling System) que incluye SAFT- γ -Mie dentro de su biblioteca de ecuaciones de estado (Siemens Process Systems Engineering Limited, 2024). La ecuación 3.11 se resuelve numéricamente con incrementos y decrementos pequeños de ξ haciendo el cálculo de punto de burbuja correspondiente. Se priorizan los cómputos de las curvas de residuo que comiencen desde los azeótropos presentes en el sistema, debido a que son las barreras que forman las regiones de destilación. Las curvas de residuo son graficadas en diagramas ternarios junto con la información de ELLV para formar los mapas mediante la biblioteca gráfica Python Ternary.

3.6 Balances de materia aproximados de Destilación Heteroazeotrópica sobre MCR

Para la construcción de un balance de materia aproximado de una destilación heteroazeotrópica se deben tomar en cuenta ciertas reglas. El principio de conservación de materia, que implica que todo proceso de destilación y mezclado deben formar líneas rectas entre sus composiciones involucradas, esto es consecuencia directa de la regla de la palanca (Luyben W. et al., 2010). Las operaciones de destilación no pueden cruzar los límites de separación impuestos por las curvas de residuo. Las orientaciones de las destilaciones deben estar orientadas hacia los nodos estables e inestables (puntos de baja y alta volatilidad, respectivamente). Por último, como es un balance de materia aproximado, se requiere que los segmentos de línea tengan proporciones coherentes, al menos de manera cualitativa, cumpliendo con la regla de la palanca.

Se exploran las configuraciones de destilación heteroazeotrópica propuestas por Luyben W. et al. (2010) para ajustar un arreglo razonable para la mezcla en estudio respectiva.

4. Resultados y Discusión

4.1. Caracterización de ELLV

Para los cuatro sistemas en estudio se utiliza el mismo procedimiento para la construcción de los diagramas de equilibrio líquido-líquido-vapor (ELLV). Primero, se calcula el equilibrio trifásico utilizando la ecuación multiflash de Gupta et al. (1991) (Ecuación 3.9) disminuyendo la temperatura

en pequeños pasos desde el binario butanol-agua. En un cierto punto de la curva trifásica, el ELLV deja de converger, por lo que se reinicia el cálculo de forma similar en el binario agua-alcano. En caso de encontrarse en una región cercana a un punto estacionario de temperatura, se extrapola la curva trifásica para saltarse este punto debido a las dificultades de convergencia descritas por Mejía et al. (2024), y se continúa la convergencia subiendo la temperatura. Posteriormente, se realiza un ajuste polinómico alrededor de los puntos convergidos en la región estacionaria, estimando el punto mínimo de temperatura, correspondiente al heteroazeótropo.

Esta segunda curva VLLE converge (pasado el heteroazeótropo) hasta una temperatura similar a la que llega la primera curva, por lo que se ejecuta un cálculo de equilibrio de cuatro fases, que posee un solo grado de libertad, lo cual impide el uso de la Ecuación 3.9. Para ello, se extiende la función v_{lleb} de SGTpy, que resuelve directamente las ecuaciones 3.1-3.3, para resolver un equilibrio de cuatro fases y tres componentes. Sorprendentemente, se localizan puntos de cuatro fases (LLL_V) en todos los sistemas ternarios estudiados, comportamiento que no ha sido reportado para estos sistemas y que puede tener un impacto en la termodinámica de la separación. De hecho, la información experimental sobre sistemas que presenten equilibrio tetrafásico es extremadamente limitada. Mejía et al. (2005) menciona que con ecuaciones de estado se logra predecir puntos tetrafásicos de tres líquidos inmiscibles y un vapor, hasta para mezclas binarias, por lo que es posible encontrarlas en mezclas tricomponentes con mayor facilidad, como predice el modelo.

La estabilidad de los puntos ELLL_V encontrados se valida mediante el método de minimización del plano tangente (Sección 3.4). Los resultados muestran valores numéricamente indistinguibles de cero para cada par de fases, confirmando que las cuatro fases se encuentran en equilibrio. Adicionalmente, al disminuir la temperatura en 0,01 K respecto al punto tetrafásico, un cálculo multiflash con la Ecuación 3.9 predice un equilibrio LLL, respaldando la posible existencia del punto tetrafásico.

Por otro lado, la herramienta de cálculo de punto de burbuja de gPROMS (Siemens Process Systems Engineering Limited, 2024) también identifica equilibrio tetrafásico en los mismos puntos. Aunque se desconoce la metodología exacta empleada por el software debido a la confidencialidad del código, su prestigio y validación en aplicaciones industriales y científicas confieren confianza a sus cálculos.

Los resultados para los alcanos ligeros (hexano y heptano) dan heteroazeótropos y puntos de vapor en ELLL_V fuera de la región LLL como se ve en la Figura 4.1. Sus puntos de ELLL_V son semejantes morfológicamente a los equilibrios trifásicos binarios de segunda especie descritos por Segura (2019)

y, en consecuencia, no tienen un impacto significativo en el proceso de destilación. Específicamente para el hexano, el heteroazeótropo se forma muy cerca del binario agua-hexano similar al encontrado por Gomis et al. (2012) mientras que para el heptano se forma a mayor concentración de butanol con un punto de vapor con mayor concentración de agua. En ambos casos, el punto de vapor del ELLLV aparece entre el heteroazeótropo y la región LLL. Esta región se genera a una temperatura mayor y con composiciones en la fase acuosa y la fase orgánica rica en alcohol desplazadas hacia el binario butanol-agua al alargar la cadena. Por otro lado, la fase rica en alcano presenta una composición inferior de hidrocarburo a medida que se alarga la cadena. El punto de vapor, por su parte, se forma a una mayor concentración de agua, desplazándose hacia el binario butanol-agua y acercándose a la región LLL.

Los heteroazeótropos presentan mucho alcano y poco butanol en sus fases orgánicas por lo que se sospecha que podrían ser ineficientes para la deshidratación efectiva de biobutanol, incluso correspondiendo a mínimos de temperatura. Información específica sobre los puntos importantes del diagrama se muestran en la Tabla 4.1 y Tabla 4.2 para el hexano y heptano, respectivamente. En cuanto a la información expuesta en la primera tabla, el heteroazeótropo encontrado para el hexano subestima ligeramente la temperatura ($AD = 0,1\%$) y el contenido de butanol en sus fases ($AAD = 6,76\%$) con respecto a lo reportado por Gomis et al. (2012).

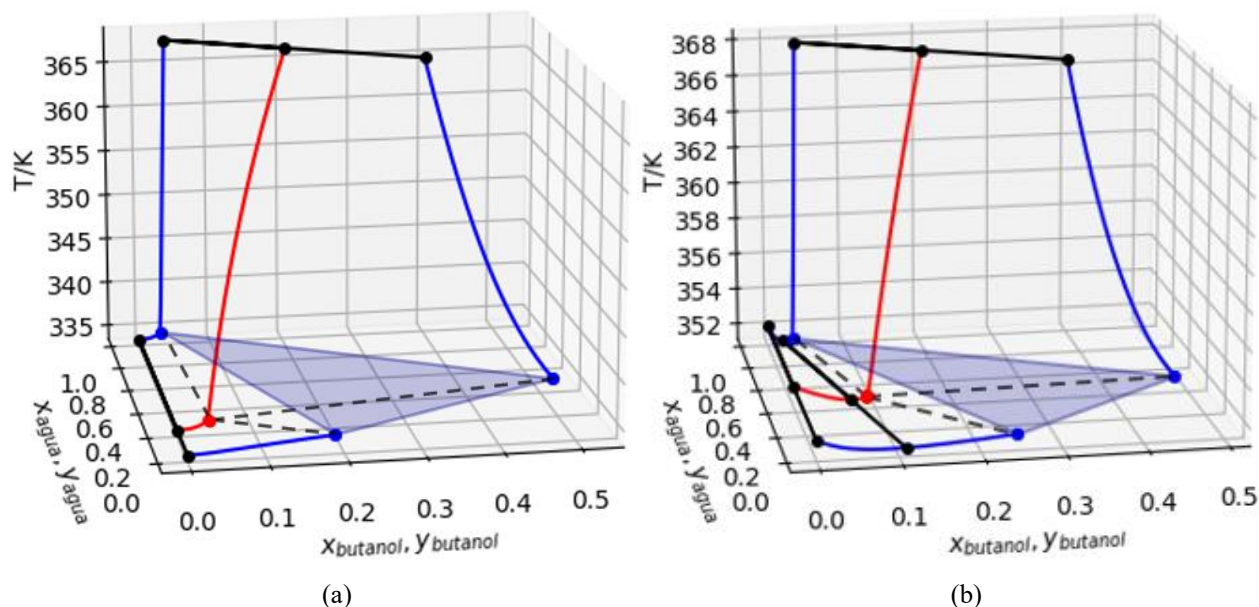


Figura 4.1 Diagramas x-x-T de ELLV para el sistema n-butanol-agua con (a) hexano (b) heptano a 101,325 kPa. Curvas azules: fases líquidas Curva roja: fase vapor. Líneas negras continuas: líneas de unión de heteroazeótropos. Triángulo azul: plano horizontal que forman los líquidos del equilibrio tetrafásico (ELLLV).

Tabla 4.1 Temperatura y fracciones molares de los heteroazeótropos (hAz) y punto tetrafásico de la mezcla n-butanol (1) – agua (2) – hexano (3) a 101,325 kPa.

Punto	Fase acuosa		Fase orgánica 1		Fase orgánica 2		Fase vapor		T (K)
	x_1^α	x_2^α	x_1^β	x_2^β	x_1^δ	x_2^δ	y_1	y_2	
hAz Binario agua-hexano	-	0,9999	-	1,418e-3	-	-	-	0,2022	334,067
hAz Ternario	6,431e-4	0,9993	1,394e-3	1,472e-4	-	-	1,852e-3	0,2020	334,066
Tetrafásico	0,02821	0,9717	0,5162	0,3965	0,1901	0,03071	0,04056	0,2078	334,975
hAz Binario butanol-agua	0,03763	0,9624	0,3648	0,6352	-	-	0,1915	0,8085	368,194

Información experimental del heteroazeótropo ternario: $x_1^\alpha = 0,010$; $x_2^\alpha = 0,990$; $x_1^\beta = 0,131$; $x_2^\beta = 0,012$; $y_1 = 0,030$; $y_2 = 0,196$; $T = 334,40 K$ (Gomis et al., 2012)

Tabla 4.2 Temperatura y fracciones molares de los heteroazeótropos (hAz) y punto tetrafásico de la mezcla n-butanol (1) – agua (2) – heptano (3) a 101,325 kPa.

Punto	Fase acuosa		Fase orgánica 1		Fase orgánica 2		Fase vapor		T (K)
	x_1^α	x_2^α	x_1^β	x_2^β	x_1^δ	x_2^δ	y_1	y_2	
hAz Binario agua-heptano	-	0,9999	-	2,850e-3	-	-	-	0,4442	352,19
hAz Ternario	0,01958	0,9804	0,1135	0,01801	-	-	0,07239	0,4265	351,44
Tetrafásico	0,03109	0,9689	0,4890	0,4619	0,2475	0,05012	0,09267	0,4275	351,62
hAz Binario butanol-agua	0,03763	0,9624	0,3648	0,6352	-	-	0,1915	0,8085	368,19

Respecto a los resultados en los alcanos pesados (octano y nonano) se observa en la Figura 4.2 que el heteroazeótropo ternario se sigue desplazando a regiones de mayor cantidad de butanol, y en estos casos, aparecen dentro de la región LLL coincidiendo con un punto de ELLLV mínimo en temperatura.

La región LLL se comporta de manera similar a la observada en los alcanos ligeros, formándose a temperaturas más altas y con composiciones desplazadas hacia el binario butanol-agua al incrementarse la longitud de la cadena del alcano. Sin embargo, a diferencia de los alcanos ligeros, el líquido orgánico rico en alcano presenta un ligero aumento en su contenido de hidrocarburo al alargar la cadena.

En contraste con los ligeros, los heteroazeótropos con alcanos pesados tienen una fase líquida rica en butanol por lo que se sospecha que podrían ser eficientes para la deshidratación efectiva de biobutanol. Sin embargo, debido a la naturaleza tetrafásica de estos heteroazeótropos, es necesario considerar la gestión de las tres fases líquidas en el diseño del proceso en cuestión. En la sección 4.2 se analizan las curvas de residuo y posibles balances de materia de destilación para obtener conclusiones más detalladas sobre la idoneidad de los arrastrantes estudiados. Información específica sobre los puntos importantes del diagrama se muestran en la Tabla 4.3 y Tabla 4.4 para el octano y nonano, respectivamente.

En base a las tendencias observadas se espera que, para sistemas con alcanos de mayor cadena, como el decano o el dodecano, la temperatura del heteroazeótropo ternario sea aún más elevada. No obstante, esta debe mantenerse por debajo de la temperatura del binario butanol-agua, ya que, de lo

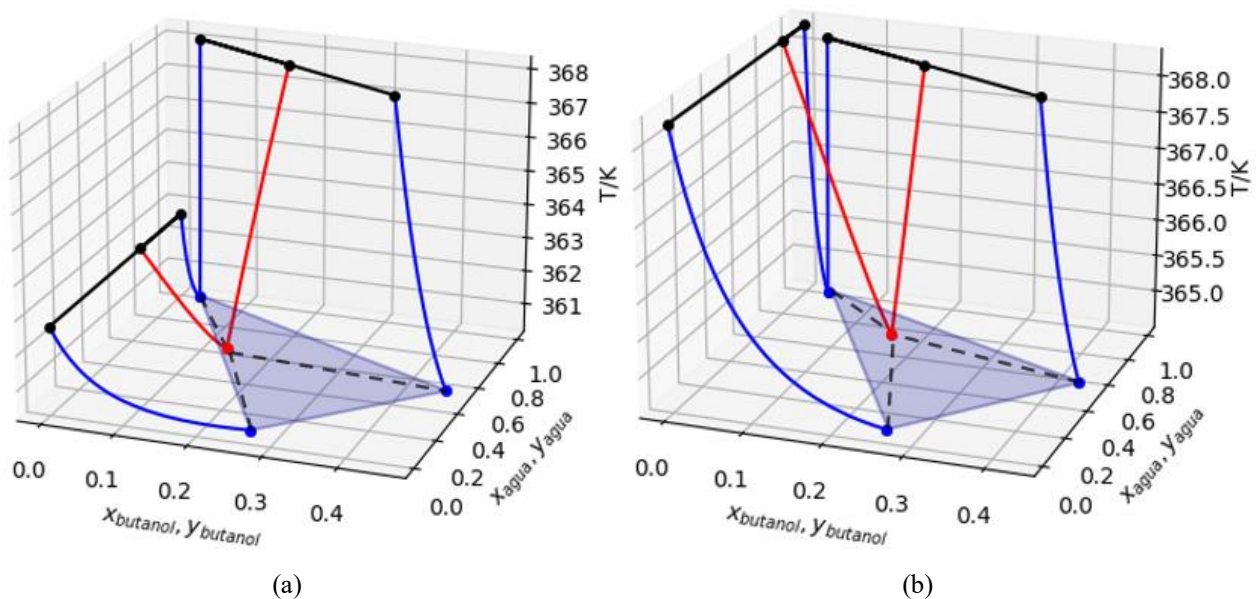


Figura 4.2 Diagramas x-x-T de ELLV para el sistema n-butanol-agua con (a) octano (b) nonano a 101,325 kPa. Curvas azules: fases líquidas Curva roja: fase vapor. Líneas negras continuas: líneas de unión de heteroazeótropos. Triángulo azul: plano horizontal que forman los líquidos del equilibrio tetrafásico (ELLLV).

contrario, no constituiría un mínimo en el sistema. Además, se anticipa que el heteroazeótropo sea de naturaleza tetrafásica y que las composiciones de sus fases estén aún más próximas al binario butanol-agua, con la excepción de la fase orgánica rica en hidrocarburo, que se espera presente una mayor concentración de alcano.

Tabla 4.3 Temperatura y fracciones molares de los heteroazeótropos (hAz) de la mezcla n-butanol (1) – agua (2) – octano (3) a 101,325 kPa.

Punto	Fase acuosa		Fase orgánica 1		Fase orgánica 2		Fase vapor		T (K)
	x_1^α	x_2^α	x_1^β	x_2^β	x_1^δ	x_2^δ	y_1	y_2	
hAz Binario agua-octano	-	0,9999	-	4,217e-3	-	-	-	0,6729	362,71
hAz Ternario	0,03337	0,9666	0,4562	0,5187	0,2625	0,05621	0,1368	0,6039	360,32
hAz Binario butanol-agua	0,03763	0,9624	0,3648	0,6352	-	-	0,1915	0,8085	368,19

Tabla 4.4 Temperatura y fracciones molares de los heteroazeótropos (hAz) de la mezcla n-butanol (1) – agua (2) – nonano (3) a 101,325 kPa.

Punto	Fase acuosa		Fase orgánica 1		Fase orgánica 2		Fase vapor		T (K)
	x_1^α	x_2^α	x_1^β	x_2^β	x_1^δ	x_2^δ	y_1	y_2	
hAz Binario agua-nonano	-	0,9999	-	5,250e-3	-	-	-	0,8279	368,29
hAz Ternario	0,03492	0,9651	0,4291	0,5576	0,2601	0,05518	0,1637	0,7084	364,55
hAz Binario butanol-agua	0,03763	0,9624	0,3648	0,6352	-	-	0,1915	0,8085	368,19

4.2. Curvas de residuo y propuesta de balance de materia para destilación heteroazeotrópica

Para los cuatro sistemas en estudio se utiliza el mismo procedimiento para la construcción de los mapas de curvas de residuo (MCR) y su propuesta de balance de materia conceptual. Primero, se obtienen las tres barreras de destilación resolviendo la ecuación 3.11 tomando como punto inicial un

punto ternario extremadamente cercano a cada azeótropo binario. Se calculan puntos de burbuja con gPROMS (Siemens Process Systems Engineering Limited, 2024) para pequeños decrementos de tiempo adimensional hasta converger al heteroazeótropo ternario y luego se repite con incrementos de tiempo hasta converger al binario respectivo si es necesario. Curvas de residuo adicionales se obtienen de forma similar, pero comenzando desde un punto arbitrario y convergiendo hasta el componente puro respectivo con los incrementos de tiempo. Como base de los mapas se utilizan los datos ELLV (sección 4.1) en la forma de diagrama ternario para complementar a las curvas de residuo.

Los resultados obtenidos para los alcanos ligeros (hexano y heptano) indican la presencia de tres regiones de destilación delimitadas por las combinaciones de los tres binarios del sistema: dos heterogéneos, butanol-agua y agua-alcano, y uno homogéneo, butanol-alcano, junto con el heteroazeótropo ternario. Los MCR de estos sistemas se presentan en la Figura 4.3. En todas las regiones, el heteroazeótropo ternario actúa como nodo inestable, mientras que el componente puro correspondiente es el nodo estable, al representar el mínimo y el máximo en temperatura, respectivamente. Por su parte, cada azeótropo binario se comporta como un nodo tipo punto de silla. En ambos sistemas, los heteroazeótropos ternarios presentan fases líquidas localizadas en la región del agua pura y en la del alcano puro. Por consiguiente, la separación de líquidos en ese punto se limita únicamente a transiciones entre estas dos regiones.

Se analiza que la región correspondiente al arrastrante aumenta su tamaño al alargar la cadena de alcano, reduciendo el tamaño de las regiones correspondientes al agua y butanol. Este comportamiento se atribuye a que las fronteras de destilación en los binarios agua-alcano y butanol-alcano se alejan del vértice del alcano puro a medida que aumenta el largo de cadena.

Por otro lado, para la propuesta de balance de materia sobre los MCR se supone una mezcla butanol-agua con 3% de concentración de alcohol como alimentación del proceso. Ésta se mezcla con un make-up de alcano que permita obtener agua por el fondo y mezcla azeotrópica por el tope en la primera columna. Desde el azeótropo se separan dos fases, una acuosa y otra orgánica, y se evalúa la posibilidad de obtener butanol por el fondo y una mezcla cercana a la azeotrópica por el tope en una segunda columna de destilación. Sin embargo, se analiza únicamente el balance de materia de la primera columna. Los balances de materia gráficos se presentan en la Figura 4.4, la cual muestra que, en ambos sistemas, es evidente desde el inicio del proceso que los heteroazeótropos formados no son

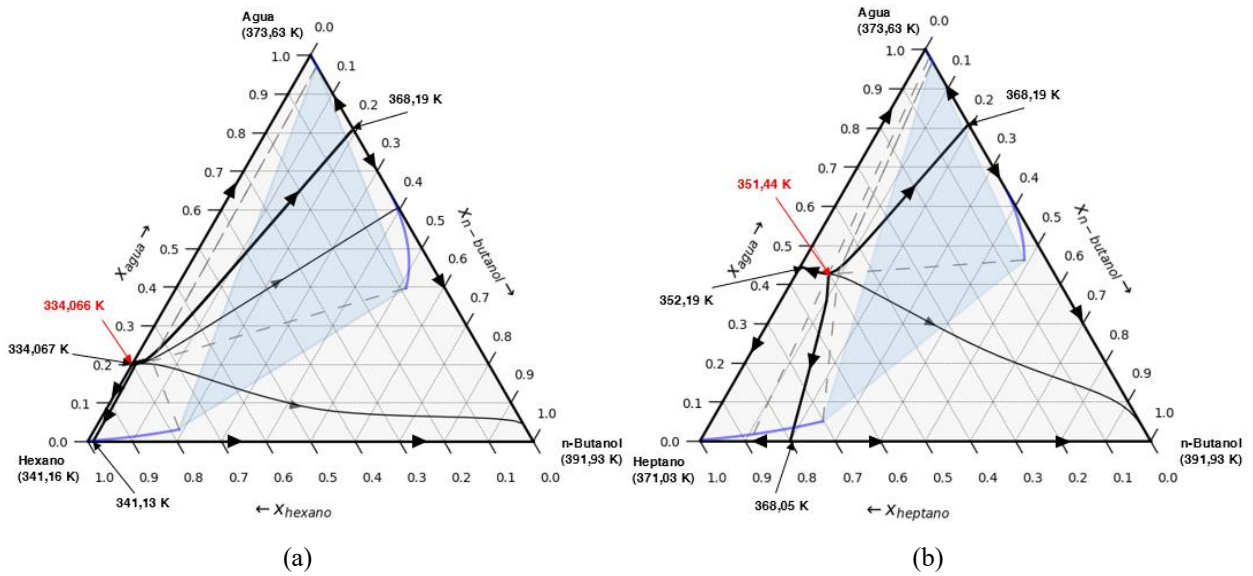


Figura 4.3 Mapa de curvas de residuo para el sistema n-butanol-agua con (a) hexano (b) heptano a 101,325 kPa. Líneas negras: curvas de residuo, gruesas: barreras de destilación. Curvas azules: fases líquidas en ELLV. Triángulo: región tetrafásica. Líneas grises discontinuas: líneas de conexión de composiciones en ELLV y ELLLV. Nodo indicado en rojo: heteroazeótropo ternario.

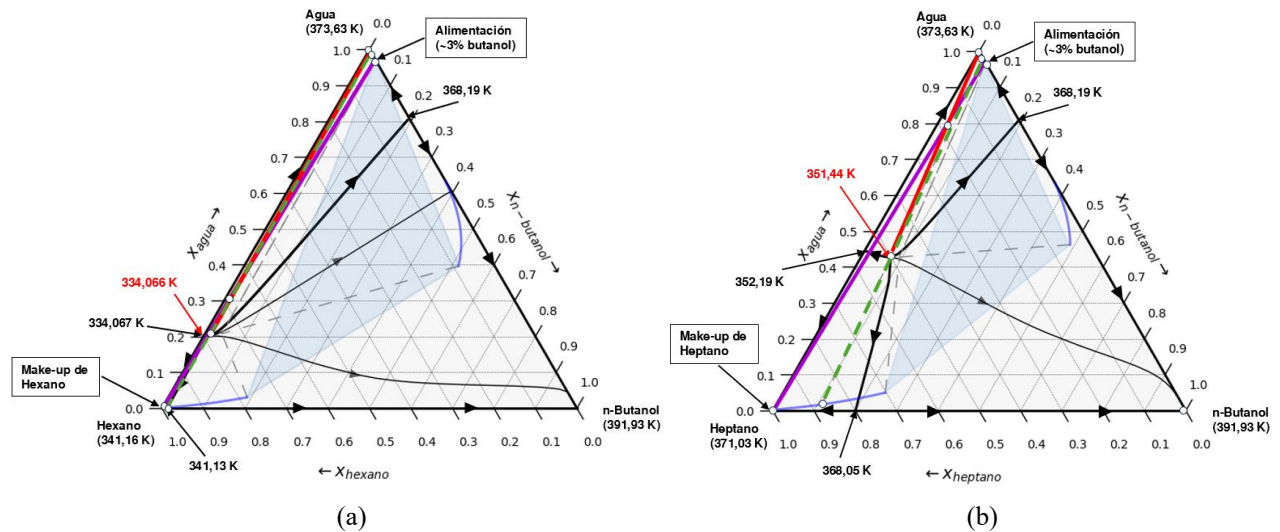


Figura 4.4 Balance de materia hipotético para la deshidratación de biobutanol con (a) hexano (b) heptano como arrastrante a 101,325 kPa. Líneas rojas: balances de materia de columnas de destilación. Moradas: balances de materia por mezclado de corrientes. Discontinuas verdes: separación de líquidos.

adecuados para la optimización del proceso de deshidratación en cuestión. Esto se debe a que la alimentación del sistema se encuentra en la región del agua pura, y la destilación apunta a eliminar agua por el fondo de la columna y a evaporar los tres componentes en estado azeotrópico por el tope,

pero este punto queda encerrado por fronteras que impiden llegar al butanol. Por este motivo, el balance de materia hipotético se limita a únicamente la primera columna.

Además, las cantidades de alcano requeridas para lograr la separación deseada en la primera columna son significativas debido a que los heteroazeótropos se forman cercanos al binario agua-alcano, lo que exige añadir grandes cantidades de arrastrante para reducir la concentración de butanol antes de iniciar el proceso de destilación. El requerimiento de arrastrante es menor al alargar la cadena de hidrocarburo porque el heteroazeótropo se ubica más hacia el centro del diagrama, pero sigue encerrado por fronteras indeseadas.

En conclusión, tanto el hexano como el heptano resultan ser opciones poco adecuadas como arrastrantes para optimizar la deshidratación de biobutanol. A pesar de que los heteroazeótropos se forman a temperaturas significativamente más bajas que las del binario butanol-agua, su ubicación desfavorable limita la viabilidad del proceso.

Los resultados para los alcanos pesados (octano y nonano) son similares a los de los livianos, con la excepción de la ubicación de su heteroazeótropo ternario. Los MCR de estos sistemas se presentan en la Figura 4.5. Estos presentan tres regiones de destilación delimitadas por las combinaciones de los tres binarios del sistema: dos heterogéneos, butanol-agua y agua-alcano, y uno homogéneo, butanol-

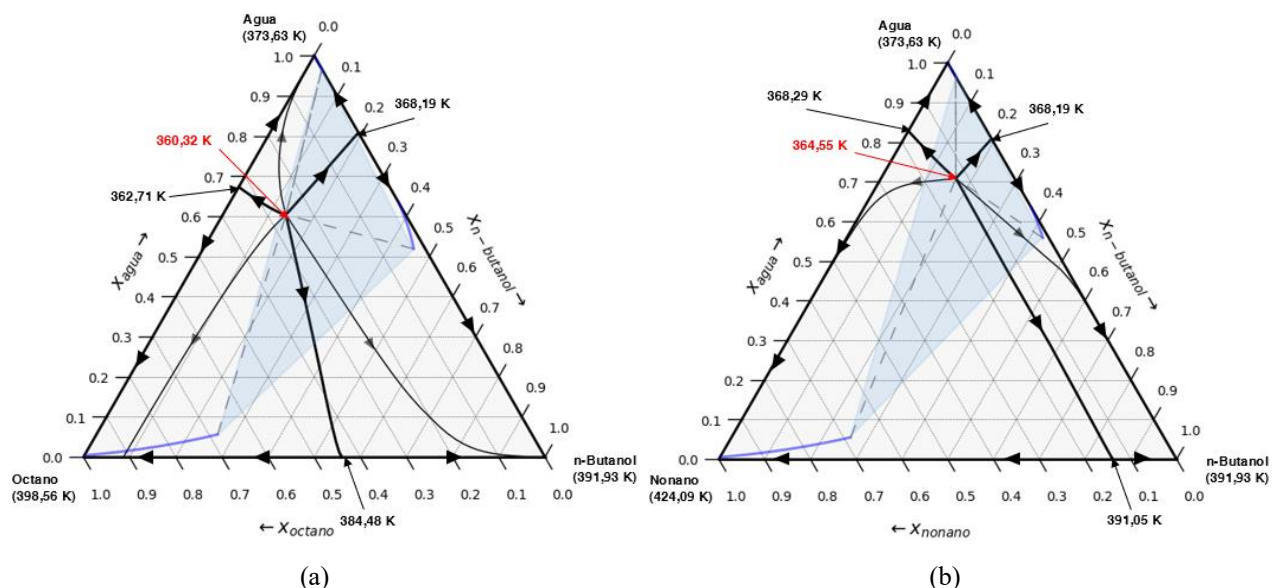


Figura 4.5 Mapa de curvas de residuo para el sistema n-butanol-agua con (a) octano (b) nonano a 101,325 kPa. Líneas negras: curvas de residuo, gruesas: barreras de destilación. Curvas azules: fases líquidas en ELLV. Triángulo: región tetrafásica. Líneas grises discontinuas: líneas de conexión de composiciones en ELLV y ELLLV. Nodo indicado en rojo: heteroazeótropo ternario.

alcano, junto con el heteroazeótropo ternario. Se mantiene la tendencia de las fronteras a alejarse del vértice del alcano puro al alargar su cadena. Por lo tanto, el tamaño de la región correspondiente al alcano es mayor para los pesados en comparación al de los ligeros, luego, las otras dos regiones son de menor tamaño. A diferencia de los sistemas con arrastrantes livianos, en ambos casos el heteroazeótropo ternario se ubica en la región tetrafásica, lo que implica la coexistencia de tres líquidos en equilibrio, cada uno ubicado en una región diferente del diagrama. Esta característica permite que la separación de líquidos en el punto heteroazeotrópico facilite la transición entre las tres regiones del mapa de curvas de residuo.

Sin embargo, separar una fase orgánica rica en arrastrante y acceder a la región del arrastrante puro no es un objetivo relevante para el proceso, salvo en casos donde se pretenda recuperar el arrastrante mediante una destilación adicional. No obstante, una de las ventajas de los arrastrantes considerados en este estudio es que su recuperación no es necesaria, ya que son componentes comunes en los motores de combustión actuales (Kiss & Smith, 2020).

En consecuencia, en la Figura 4.6 se propone un proceso donde las dos fases orgánicas se mezclan para formar una sola. Al trazar el balance de materia de la primera columna de destilación, se observa que los dos heteroazeótropos formados en los sistemas con octano y nonano no son adecuados para optimizar el proceso en cuestión. Pues en ambos casos, por la naturaleza de las curvas de residuo, al separar las fases acuosa y orgánica con reglas de mezclado (curva verde discontinua) después de una

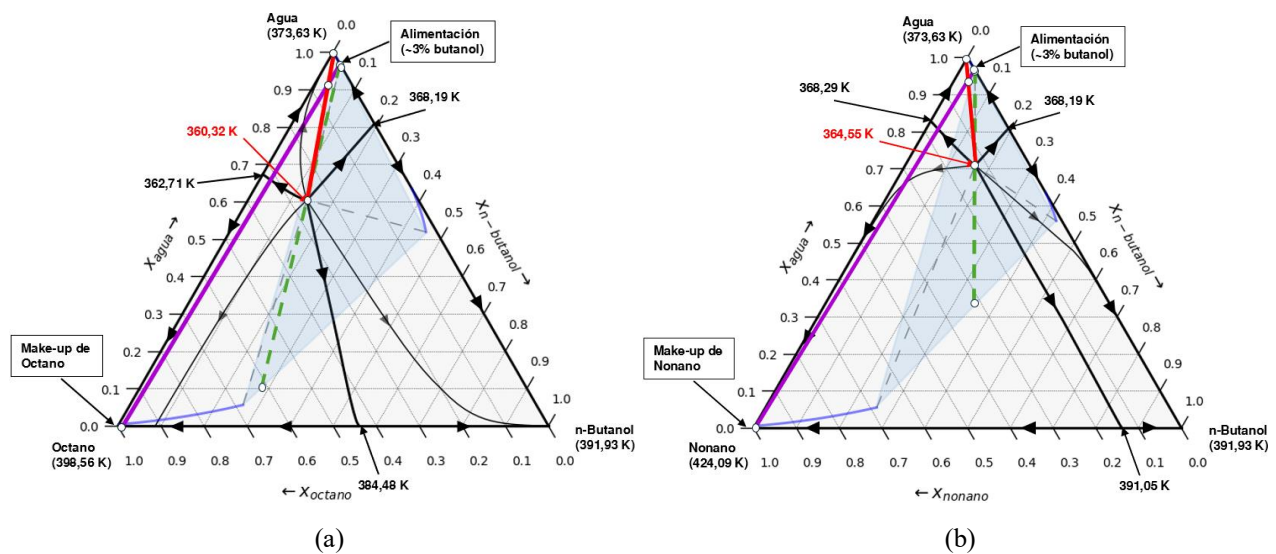


Figura 4.6 Balance de materia hipotético para la deshidratación de biobutanol con (a) octano (b) nonano como arrastrante a 101,325 kPa. Líneas rojas: balances de materia de columnas de destilación. Moradas: balances de materia por mezclado de corrientes. Discontinuas verdes: separación de líquidos.

primera destilación, la composición de la fase orgánica cae dentro de la región del arrastrante puro, impidiendo la purificación de butanol. Por este motivo, el balance de materia hipotético se limita a únicamente la primera columna y se concluye que tanto el octano como el nonano se descartan como candidatos efectivos para optimizar la deshidratación de biobutanol. La única forma de aprovechar los heteroazeótropos ternarios es separar los tres líquidos y recircular la fase orgánica rica en alcano. Sin embargo, esta alternativa se presume poco viable debido al bajo beneficio que aporta a la separación y a la complejidad añadida al proceso.

Se analiza que, para un sistema similar con un heteroazeótropo ternario tetrafásico, el escenario ideal sería que las composiciones de la fase acuosa, la fase vapor del heteroazeótropo y el punto azeotrópico binario homogéneo formen, geométricamente, un vértice orientado hacia el butanol en el diagrama ternario. Esto garantizaría que, tras la separación de líquidos, la fase orgánica se ubique dentro de la región del butanol puro, facilitando su purificación.

Considerando que, al alargar la cadena de alcano, el binario homogéneo butanol-arrastrante se desplaza hacia el butanol puro y que la composición de vapor del heteroazeótropo tetrafásico (sección 4.1) tiende a aproximarse al binario butanol-agua, se sugiere que arrastrantes con cadenas más largas, como el decano o el dodecano, podrían inducir una naturaleza más favorable para el proceso.

Por otro lado, las Figuras 4.4 y 4.6 indican, de acuerdo con la regla de la palanca, que la cantidad de arrastrante necesaria para la primera destilación disminuye con el aumento de la longitud de la cadena del alcano. Reducir la cantidad de arrastrante es beneficioso para el proceso, ya que minimiza los flujos y, por ende, los costos operativos. Esto refuerza la hipótesis de que alcanos de cadena más larga podrían ser mejores candidatos como arrastrantes para el proceso.

Finalmente, aunque Gomis et al. (2012) plantean que el hexano es un arrastrante viable para la destilación heteroazeotrópica de biobutanol debido a la formación de un heteroazeótropo ternario, los resultados de este estudio indican que la simple presencia de un heteroazeótropo ternario no garantiza su viabilidad. La ubicación de este punto en el diagrama ternario, junto con sus características termodinámicas, debe ser considerada de manera detallada para evaluar el potencial de un aditivo en la optimización de la deshidratación de biobutanol.

5. Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede afirmar que el modelo termodinámico predice que los alcanos: hexano, heptano, octano y nonano no son adecuados para optimizar el proceso de deshidratación de biobutanol mediante destilación heteroazeotrópica. Esto no se debe a la ausencia de heteroazeótropos ternarios en los sistemas, sino a la ubicación y características de los que se forman. En los sistemas estudiados, los resultados predicen la coexistencia de tres fases líquidas (dos orgánicas, una rica en butanol y la otra en alcano, y una acuosa), así como una fase vapor. Además, se identifican dos equilibrios trifásicos (ELLV) distintos, los cuales finalmente convergen en una región de equilibrio tetrafásico (ELLLV). En términos de curvas de residuo, los cuatro sistemas en estudio presentan un azeótropo binario homogéneo que, junto con los dos binarios heterogéneos y el ternario, forman tres regiones de destilación. Las predicciones del modelo termodinámico presentan ligeras discrepancias con los datos experimentales de azeótropos binarios y ternarios, pero se consideran confiables dentro del alcance del estudio.

Los sistemas con arrastrantes ligeros (hexano y heptano) presentan heteroazeótropos ternarios trifásicos a temperaturas bajas en comparación con el binario butanol-agua. Sin embargo, la ubicación de estos heteroazeótropos, cercanos a la del binario agua-arrastrante, otorga características desfavorables. En primer lugar, están en el equilibrio con la fase líquida orgánica rica en alcano, que no es deseable debido a su baja concentración de butanol. Además, la separación líquido-líquido en el proceso de destilación no permite el desplazamiento deseado entre regiones de destilación. Finalmente, se requiere una gran cantidad de alcano para alcanzar una composición que permita la separación del agua y el azeótropo.

Por otro lado, los sistemas con arrastrantes más pesados (octano y nonano) forman heteroazeótropos tetrafásicos a temperaturas más altas. Estos sistemas permiten un desplazamiento más favorable en términos de curvas de residuo, permitiendo el traslado hacia las tres regiones de destilación. Sin embargo, el balance de materia impide que el sistema se desplace desde la región del agua pura hacia la del butanol puro sin entrar en la región del alcano. La separación solo sería posible si las fases acuosa y vapor del heteroazeótropo tetrafásico junto con el azeótropo binario butanol-alcano forman, geométricamente, un vértice orientado hacia la región de butanol puro, lo cual no se cumple en los sistemas con octano ni con nonano.

Por la ubicación y las propiedades de sus heteroazeótropos ternarios, ninguno de los cuatro aditivos estudiados permite la purificación del butanol, debido a la imposibilidad de alcanzar la región deseada según las curvas de residuo.

Se identifica, sin embargo, una tendencia favorable para alcanos de cadenas más largas, como decano y dodecano. Estos podrían ser mejores candidatos, ya que el heteroazeótropo tetrafásico se desplaza hacia el binario butanol-agua a medida que aumenta la longitud de la cadena del alcano. Esto sugiere que el uso de estos arrastrantes podría reducir la cantidad de alcano necesario para la separación, además de mejorar la geometría de las curvas de residuo. Sin embargo, también se observa que el desplazamiento del azeótropo binario hacia el butanol puede contrarrestar este efecto. Por lo tanto, se recomienda continuar con el estudio de sistemas con alcanos de mayor longitud para obtener conclusiones más definitivas.

En conclusión, la mera presencia de un heteroazeótropo en sistemas butanol-agua-aditivo no garantiza la viabilidad del arrastrante para optimizar para la deshidratación de biobutanol. Es fundamental considerar tanto su ubicación en el diagrama ternario como sus propiedades termodinámicas para evaluar la efectividad del aditivo en la optimización del proceso.

Finalmente, es importante destacar que, aunque los resultados obtenidos no favorecieron la optimización del proceso estudiado, la caracterización termodinámica del equilibrio ELLV en estos sistemas ternarios representa una contribución valiosa debido a la limitada disponibilidad de datos experimentales de ELLV trifásicos. Estos resultados podrían ser útiles en el análisis de otros procesos.

6. Referencias

- Alizadeh, R., Lund, P., & Soltanisehat, L. (2020). Outlook on biofuels in future studies: A systematic literature review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *134*, 110326. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110326>
- Bell, I. H., Deiters, U. K., & Jäger, A. (2022). Algorithm to Identify Vapor–Liquid–Liquid Equilibria of Binary Mixtures from Vapor–Liquid Equilibria. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *61*(6), 2592–2599. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04703>
- Bernet, T., Wehbe, M., Febra, S. A., Haslam, A. J., Adjiman, C. S., Jackson, G., & Galindo, A. (2024). Modeling the Thermodynamic Properties of Saturated Lactones in Nonideal Mixtures with the SAFT- γ Mie Approach. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *69*(2), 650–678. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.3c00358>
- Chaparro, G., & Mejía, A. (2020). Phasepy: A Python based framework for fluid phase equilibria and interfacial properties computation. *Journal of Computational Chemistry*, *41*(29), 2504–2526. <https://doi.org/10.1002/jcc.26405>
- da Silva Trindade, W. R., & Gonçalves dos Santos, R. (2017). Review on the characteristics of butanol, its production and use as fuel in internal combustion engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *69*, 642–651. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.213>
- Doherty, M. F., & Perkins, J. D. (1978). On the dynamics of distillation processes—I: The simple distillation of multicomponent non-reacting, homogeneous liquid mixtures. *Chemical Engineering Science*, *33*(3), 281–301. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(78\)80086-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(78)80086-4)
- Ellis, S. R. M., & Garbett, R. D. (1960). A New Equilibrium Still for the Study of Partially Miscible Systems. *Industrial & Engineering Chemistry*, *52*(5), 385–388. <https://doi.org/10.1021/ie50605a023>
- Fischer, J., & Wendland, M. (2023). On the history of key empirical intermolecular potentials. *Fluid Phase Equilibria*, *573*, 113876. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2023.113876>
- Galloni, E., Scala, F., & Fontana, G. (2019). Influence of fuel bio-alcohol content on the performance of a turbo-charged, PFI, spark-ignition engine. *Energy*, *170*, 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.12.129>
- Gomis, V., Font, A., Saquete, M. D., & García-Cano, J. (2012). LLE, VLE and VLLE data for the water-n-butanol-n-hexane system at atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilibria*, *316*, 135–140. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.11.025>
- Góral, M., Wiśniewska-Gocłowska, B., & Mączyński, A. (2006). Recommended Liquid–Liquid Equilibrium Data. Part 4. 1-Alkanol–Water Systems. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, *35*(3), 1391–1414. <https://doi.org/10.1063/1.2203354>

- Gupta, A. K., Bishnoi, P. R., & Kalogerakis, N. (1991). A method for the simultaneous phase equilibria and stability calculations for multiphase reacting and non-reacting systems. *Fluid Phase Equilibria*, 63(1), 65–89. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(91\)80021-M](https://doi.org/10.1016/0378-3812(91)80021-M)
- Kay, W. B., & Donham, W. E. (1955). Liquid-vapour equilibria in the iso-butanol—n-butanol, methanol—n-butanol and diethyl ether—n-butanol systems. *Chemical Engineering Science*, 4(1), 1–16. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(55\)85001-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(55)85001-4)
- Kiss, A. A., & Smith, R. (2020). Rethinking energy use in distillation processes for a more sustainable chemical industry. *Energy*, 203, 117788. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117788>
- Lan, E. I., & Liao, J. C. (2011). Metabolic engineering of cyanobacteria for 1-butanol production from carbon dioxide. *Metabolic Engineering*, 13(4), 353–363. <https://doi.org/10.1016/j.ymben.2011.04.004>
- Lemmon, E., Bell, I., Huber, M., & McLinden, M. (2024). Thermophysical Properties of Fluid Systems. En P. J. Linstrom & W. G. Mallard (Eds.), *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology. <https://doi.org/10.18434/T4D303>
- Lide, D. R. (Ed.). (2005). Azeotropic Data for Binary Mixtures. En *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press.
- Luyben, W., & I-Lung Chien. (2010). *Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes*. John Wiley & Sons, Inc.
- Mejía, A., Cartes, M., Chaparro, G., & Müller, E. A. (2024). Assessment and modeling of the isobaric vapor-liquid-liquid equilibrium for water + cyclopentyl methyl ether + alcohol (ethanol or propan-1-ol) ternary mixtures. *Journal of Molecular Liquids*, 397, 124087. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124087>
- Mejía, A., Müller, E. A., & Chaparro Maldonado, G. (2021). SGTPy: A Python Code for Calculating the Interfacial Properties of Fluids Based on the Square Gradient Theory Using the SAFT-VR Mie Equation of State. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 61(3), 1244–1250. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.0c01324>
- Mejía, A., & Segura, H. (2005). On the interfacial behavior about the shield region. *International Journal of Thermophysics*, 26(1), 13–29. <https://doi.org/10.1007/s10765-005-2350-6>
- Michelsen, M. L. (1982). The isothermal flash problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilibria*, 9(1), 1–19. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)85001-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(82)85001-2)
- Moioli, E., & Schildhauer, T. (2022). Negative CO₂ emissions from flexible biofuel synthesis: Concepts, potentials, technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 158, 112120. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112120>

- Moradi, R., & Groth, K. M. (2019). Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, *44*(23), 12254–12269. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.041>
- Olabi, A. G., & Abdelkareem, M. A. (2022). Renewable energy and climate change. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *158*, 112111. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112111>
- Oudshoorn, A., van der Wielen, L. A. M., & Straathof, A. J. J. (2009). Assessment of Options for Selective 1-Butanol Recovery from Aqueous Solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *48*(15), 7325–7336. <https://doi.org/10.1021/ie900537w>
- Ouellette, R. J., & Rawn, J. D. (2018). 4 - Alkanes and Cycloalkanes: Structures and Reactions. En R. J. Ouellette & J. D. Rawn (Eds.), *Organic Chemistry* (Second Edition). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812838-1.50004-9>
- Papaioannou, V., Lafitte, T., Avendaño, C., Adjiman, C. S., Jackson, G., Müller, E. A., & Galindo, A. (2014). Group contribution methodology based on the statistical associating fluid theory for heteronuclear molecules formed from Mie segments. *Journal of Chemical Physics*, *140*(5), 054107. <https://doi.org/10.1063/1.4851455>
- Patience, G. S. (2018). Chapter 5 - Pressure. En G. S. Patience (Ed.), *Experimental Methods and Instrumentation for Chemical Engineers* (Second Edition) (2^a ed.). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-44-463782-6.00005-7>
- Puricelli, S., Cardellini, G., Casadei, S., Faedo, D., van den Oever, A. E. M., & Grosso, M. (2021). A review on biofuels for light-duty vehicles in Europe. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *137*, 110398. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110398>
- Rafieyan, S., Boojari, M. A., Setayeshnia, A., Fakhroleslam, M., Sánchez-Ramírez, E., Bay, M. S., & Segovia-Hernández, J. G. (2024). Acetone-butanol-ethanol fermentation products recovery: Challenges and opportunities. *Chemical Engineering Research and Design*, *205*, 640–664. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2024.04.021>
- Rantaniemi, J., Jääskeläinen, J., Lassila, J., & Honkapuro, S. (2022). A Study on the Impact of Distance-Based Value Loss on Transmission Network Power Flow Using Synthetic Networks. *Energies*, *15*(2), 423. <https://doi.org/10.3390/en15020423>
- Ritchie, H., & Rosado, P. (2020, julio). *Energy Mix*. OurWorldinData.org. <https://ourworldindata.org/energy-mix>
- Schenuit, F., Colvin, R., Fridahl, M., McMullin, B., Reisinger, A., Sanchez, D. L., Smith, S. M., Torvanger, A., Wreford, A., & Geden, O. (2021). Carbon Dioxide Removal Policy in the Making: Assessing Developments in 9 OECD Cases. *Frontiers in Climate*, *3*, 1–22. <https://doi.org/10.3389/fclim.2021.638805>

- Schipfer, F., Mäki, E., Schmieder, U., Lange, N., Schildhauer, T., Hennig, C., & Thrän, D. (2022). Status of and expectations for flexible bioenergy to support resource efficiency and to accelerate the energy transition. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 158, 112094. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112094>
- Seader, J. D., Henley, E., & Roper, D. K. (2010). *Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations* (John Wiley Incorporated, Ed.; 3rd edition).
- Segura, H. (2019). *Termodinámica de procesos químicos* (J. M. Garrido, Ed.; 3^a ed.). Editorial Universidad de Concepción.
- Siemens Process Systems Engineering Limited. (2024). *gPROMS Process* (2023.2.1).
- Singla, M. K., Nijhawan, P., & Oberoi, A. S. (2021). Hydrogen fuel and fuel cell technology for cleaner future: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(13), 15607–15626. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12231-8>
- Vane, L. (2008). Separation technologies for the recovery and dehydration of alcohols from fermentation broths. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2, 553–588. <https://doi.org/10.1002/bbb.108>
- Vinod Babu, V. B. M., Madhu Murthy, M. M. K., & Amba Prasad Rao, G. (2017). Butanol and pentanol: The promising biofuels for CI engines – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78, 1068–1088. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.038>

UNIVERSIDAD DE CONCEPCION – FACULTAD DE INGENIERIA
RESUMEN DE MEMORIA DE TITULO

Departamento: Departamento de Ingeniería Química

Carrera: Ingeniería Civil Química

Nombre del memorista: Octavio Vicente Barría Trebilcock

Título de la memoria: Optimización del proceso de deshidratación de bio-butanol con hidrocarburos

Fecha de la presentación oral:

Profesor(es) Guía: Gerard Alonso Benito

Profesor(es) Revisor(es): Andrés Mejía

Concepto:

Calificación:

Resumen (máximo 200 palabras)

Los biocombustibles son una alternativa prometedora para sustituir los combustibles fósiles y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. El biobutanol destaca por sus propiedades hidrofóbicas, su alto calor de combustión y su producción a partir de recursos renovables como residuos forestales y algas, lo que lo convierte en carbono neutral. La destilación heteroazeotrópica, el proceso más común para purificar biobutanol, es costosa. Para optimizar este proceso, se puede añadir un tercer componente a la mezcla butanol-agua para formar un heteroazeótropo ternario. Los alcanos, debido a su compatibilidad con motores de combustión, son candidatos prometedores.

Este trabajo describe la termodinámica de equilibrio a presión atmosférica de las mezclas butanol-agua-alcano (hexano, heptano, octano, nonano), utilizando la ecuación de estado SAFT- γ -Mie para generar diagramas ternarios, curvas x-x-T de ELLV y mapas de curvas de residuo. Los resultados indican que los cuatro alcanos forman heteroazeótropos ternarios y presentan regiones tetrafásicas ELLLTV en sus sistemas. Sin embargo, las propiedades termodinámicas de los azeótropos no los hacen adecuados para optimizar la deshidratación de biobutanol. Se observa que alcanos de cadena más larga, como el decano o el dodecano, podrían presentar heteroazeótropos con características favorables, luego se recomienda continuar el estudio con estos compuestos.