

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

Facultad de ingeniería Química y Manufacturera



**DISEÑO Y SIMULACION DE COLUMNAS DE
DESTILACION MULTICOMPONENTES**

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN
INGENIERIA QUIMICA**

**PRESENTADOR POR:
ING. LUIS AMERICO CARRASCO VENEGAS**

**LIMA - PERU
2000**

INDICE

| | <i>PAG.</i> |
|---|-------------|
| RESUMEN | 1 |
| INTRODUCCION | 3 |
| OBJETIVOS | 5 |
| | |
| CAP. I: TERMODINAMICA DE LA FASE VAPOR | 6 |
| 1.1 INTRODUCCION | 6 |
| 1.2 TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR | 7 |
| 1.3 DEFINICION DE OTRAS MAGNITUDES TERMODINAMICAS | 9 |
| 1.4 RELACIONES DE EQUILIBRIO DE FASES | 11 |
| 1.5 LA FASE VAPOR Y LOS COEFICIENTES DE FUGACIDAD | 13 |
| 1.6 LAS ECUACIONES DE ESTADO | 14 |
| 1.6.1 Introducción | 16 |
| 1.6.2 La Ecuación de Estado de Soave - Redlich - Kwong | 18 |
| 1.6.3 La Ecuación de Estado de Peng - Robinson | 19 |
| 1.6.4 La Ecuación del Virial | 21 |
| 1.6.5 Nuevas Ecuaciones de Estado | 22 |
| 1.6.6 Coeficientes de Fugacidad | 26 |
| | |
| CAP. II: TERMODINAMICA DE LA FASE LIQUIDA | 27 |
| 2.1 INTRODUCCION | 27 |
| 2.2 SOLUCIONES REGULARES | 27 |
| 2.3 EL MODELO DE WILSON Y EL CONCEPTO DE COMPOSICION LOCAL | 29 |
| 2.4 EL MODELO DE TSUBOKA Y KATAYAMA | 30 |
| 2.5 EL MODELO NRTL | 32 |
| 2.6 EL MODELO UNIQUAC | 34 |
| 2.7 EL MODELO UNIFAC | 37 |
| 2.8 MODIFICACIONES DEL MODELO UNIFAC | 38 |

| | |
|--|-----------|
| CAP. III: TRATAMIENTO DE LOS DATOS DE EQUILIBRIO | |
| LIQUIDO - VAPOR MULTICOMPONENTE | 42 |
| 3.1 INTRODUCCION | 42 |
| 3.2 FORMULACION DE ECUACIONES | 42 |
| 3.3 DETERMINACION DE LOS PUNTOS DE BURBUJA Y ROCIO | 44 |
| 3.3.1 Diagrama de bloques para el cálculo de las presiones de burbuja | 46 |
| 3.3.2 Diagrama de bloques para el cálculo de las presiones de rocío | 47 |
| 3.3.3 Diagrama de bloques para el cálculo de la temperatura de burbuja | 48 |
| 3.3.4 Diagrama de bloques para el cálculo de la temperatura de rocío | 49 |
| 3.4 MÉTODO RIGUROSO PARA PREDECIR EL ELV | 50 |
| 3.5 FLASH ISOTÉRMICO | 52 |
| | |
| CAP. IV: PROPIEDADES FISICAS DEL SISTEMA | 54 |
| 4.1 DENSIDAD DEL LIQUIDO | 54 |
| 4.1.1 Método de Cavett | 54 |
| 4.1.2 Método de Costald | 55 |
| 4.1.3 Método de Peng - Robinson | 57 |
| 4.2 DENSIDAD DEL VAPOR | 57 |
| 4.2.1 Método de Henley y Seader | 57 |
| 4.2.2 Método de SRK Y PR | 58 |
| 4.3 VISCOSIDAD DEL LIQUIDO | 59 |
| 4.3.1 Método de Przewdziecki y Sridhar | 59 |
| 4.3.2 Método de Letsou y Stiel | 60 |
| 4.4 TENSION SUPERFICIAL DEL LIQUIDO | 61 |
| 4.5 COEFICIENTE DE DIFUSION DEL LIQUIDO | 61 |
| | |
| CAP. V: DISEÑO DE LA COLUMNA DE DESTILACION | 63 |
| 5.1 INTRODUCCION | 63 |
| 5.2 DEFINICION DE VARIABLES | 63 |

| | | |
|---------|--|----|
| 5.3 | MEZCLAS BINARIAS | 67 |
| 5.4 | MEZCLAS MULTICOMPONENTES | 68 |
| 5.4.1 | Métodos Rigurosos de Cálculo | 68 |
| 5.4.2 | Métodos Aproximados en la Destilación de Mezclas Multicomponentes | 72 |
| 5.4.2.1 | Introducción | 72 |
| 5.4.2.2 | Grado de separación | 73 |
| | a) Ecuación de Henstebeck - Geddes | 73 |
| | b) Ecuación de Smith - Brinkley | 75 |
| 5.4.2.3 | Etapas Teóricas | 79 |
| | a) Correlación de Gilliland | 79 |
| | b) Correlación de Erbar - Maddox | 82 |
| 5.4.2.4 | Eficiencia Global | 83 |
| | a) Correlación de Drickamer - Bradford | 83 |
| | b) Correlación de O'Connell | 84 |
| | c) Modelo de Mac Farland | 85 |
| 5.5 | ALTURA DE LA COLUMNA | 87 |
| 5.6 | LOCALIZACION OPTIMA DE LA ETAPA DE ALIMENTACION | 87 |
| 5.7 | DIAMETRO DE LA COLUMNA | 88 |
| | a) Tipo de plato | 90 |
| | b). Area de la Bajante (A_D) | 91 |
| | c). Area activa (AA) | 91 |
| | d). Area perforada (AH) | 91 |
| | e) Distancia centro - a - centro de los orificios (PITCH) | 91 |
| | f). Distancia máxima entre vertederos | 91 |
| | g). Longitud del vertedero de salida (W_L) | 92 |
| | h). Altura del liquido claro (C_H) | 92 |
| | i). Tipo de bajante | 92 |
| | j). Tipo de vertedero | 92 |
| | k). Tipo de mandil: vertical | 93 |
| | l). Tolerancia de nivel de plato | 93 |
| | m). Materiales de Construcción | 93 |
| 5.8 | HIDRAULICA DEL PLATO | 94 |
| | a). Caída de Presión de un plato seco (H_D) | 94 |
| | b). Caída de Presión debido a la Tensión Superficial (H_{TS}) | 95 |

| | | |
|-----------------|--|------------|
| c). | Altura de líquido sobre el vertedero de salida (H_{ow}) | 95 |
| d). | Altura del líquido claro en la zona activa | 96 |
| e). | Caída de presión total por plato (H_{PT}) | 97 |
| f). | Retención efectiva del líquido en el plato (U_L) | 97 |
| g). | Altura de espuma en la zona activa (H_F) | 98 |
| h). | Tiempo de residencia del vapor en la masa aereada (T_{RV}) | 99 |
| i). | Tiempo de resolución del líquido en la masa aereada (T_{RL}) | 99 |
| j). | Altura de espuma en la bajante (H_{FD}) | 100 |
| k). | Tiempo de Residencia del líquido en la bajante (TRLB) | 100 |
| l). | Gradiente Hidráulico (GH) | 100 |
| m). | Arrastre de líquido (A_L) | 102 |
| n). | Eficiencia de Murphee en al fase vapor (EMV) | 102 |
| 5.9 | CRITERIOS EMPLEADOS EN EL DIAGNOSTICO DE LA HIDRAULICA | 102 |
| 1). | Punto de Goteo | 102 |
| 2). | Arrastre de líquido | 103 |
| 3). | Tiempo de residencia del líquido en la Bajante | 103 |
| 4). | Gradiente Hidráulico | 104 |
| 5). | Altura de Espuma en la zona activa | 104 |
| 6). | Altura del líquido claro en la Bajante | 105 |
| 7). | Altura del líquido sobre el vertedero de salida | 105 |
| CAP. VI: | CARACTERISTICAS DEL PROGRAMA | 106 |
| 6.1 | MODELO DE EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR | 106 |
| 6.1.1 | Ecuación de Estado de Soave - Redlich – Kwong | 106 |
| 6.1.2 | Ecuación de Estado de Peng - Robinson | 106 |
| 6.1.3 | Modelo Termodinámico UNIFAC | 106 |
| 6.1.4 | Modelo Termodinámico UNIFAC - DORTMUND | 107 |
| 6.1.5 | Modelo de EDMISTER | 107 |
| 6.2 | ETAPAS TEORICAS | 107 |
| 6.2.1 | Correlación de Gilliland | 107 |
| 6.2.2 | Correlación de Erbar - Maddox | 108 |
| 6.3 | EFICIENCIA GLOBAL | 108 |
| 6.3.1 | Correlación de DRICKAMER - BRADFORD | 108 |

| | | |
|--|---|-----|
| 6.3.2 | Correlación de O'Connell | 108 |
| 6.3.3 | Correlación de MAC FARLAND | 108 |
| 6.4 | DEFINICION DE LAS VARIABLES DE ENTRADA | 108 |
| 6.4.1 | Presión de Operación | 109 |
| 6.4.2 | Relación de Reflujo | 109 |
| 6.4.3 | Relación: Area Perforada / Area Activa (AH/AA) | 109 |
| 6.4.4 | Diámetro del Orificio | 110 |
| 6.4.5 | Patrón de Arreglo de los Orificios | 110 |
| 6.4.6 | Espaciamiento entre platos | 110 |
| 6.4.7 | Espesor del plato | 111 |
| 6.4.8 | Altura del vertedero de salida | 111 |
| 6.4.9 | Por ciento de Inundación | 111 |
| 6.4.10 | Factor de Espumosidad (FOAM) | 112 |
| 6.5 | DIAGNOSTICO DE LA HIDRAULICA | 112 |
| A. | Goteo de líquido a través de las Perforaciones | 112 |
| B. | Altos niveles de arrastre de líquido | 112 |
| C. | Tiempo de residencia insuficiente del líquido en la Bajante | 113 |
| D. | Gradiente hidráulico excesivo | 113 |
| E. | Altura de espuma excesiva en el área activa | 113 |
| F. | Altura excesiva del líquido claro en la bajante | 113 |
| G. | Altura insuficiente del líquido sobre el vertedero de salida | 113 |
| 6.6 | DETERMINACIÓN DEL PERFIL DE LA COLUMNA, MEDIANTE LA TECNICA DE IRRADIACION DE RAYOS γ | 113 |
| CAP. VII: DISCUSION DE RESULTADOS | | 118 |
| 7.1 | COMPARACION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR OBTENIDO CON DATOS EXPERIMENTALES | 118 |
| 7.1.1 | Temperatura de Burbuja | 118 |
| 7.1.2 | Temperatura de Rocío | 120 |
| 7.1.3 | Presión de Burbuja | 121 |
| 7.1.4 | Presión de Rocío | 123 |
| 7.1.5 | Flasheo de Hidrocarburos | 126 |
| 7.1.6 | Comparación de los resultados experimentales y calculados para el equilibrio líquido - vapor | 127 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 7.2 | ANALISIS DE LA SIMULACION DE LA COLUMNA | 166 |
| 7.2.1 | Sistema: Metano - Agua | 166 |
| 7.2.2 | Sistema: Benceno - Tolueno | 168 |
| 7.2.3 | Sistema: Benceno - Tolueno - Xileno | 169 |
| 7.2.4 | Sistema: Hidrocarburos ligeros | 171 |
| 7.3 | ANALISIS DEL DISEÑO DE LA COLUMNA | 172 |
| 7.4 | BONDADES Y RESTRICCIONES DEL PROGRAMA | 188 |
| | | |
| | CAP. VIII: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 190 |
| 8.1 | CONCLUSIONES | 190 |
| 8.2 | RECOMENDACIONES | 191 |
| | | |
| | BIBLIOGRAFIA | 192 |

RESUMEN

Palabra clave: Diseño de Columnas de Destilación Continua (DCDC).

Se presenta el programa denominado DCDC (Diseño de Columnas de Destilación Continua), el cual nace con el propósito de crear un programa similar al "SHORT CUT DISTILLATION", "ASPEN - PLUS", "WHENDI", "MADSED" y otros, cuyos costos son generalmente elevados, motivo por el cual, su uso esta restringido.

DCDC es un programa práctico que predice el equilibrio líquido - vapor de mezclas además diseña y simula columnas de destilación; el programa incluye modelos termodinámicos nuevos, es de fácil uso y tiene la capacidad de realizar las siguientes funciones:

- a) Calculo de equilibrio líquido - vapor, incluyendo determinaciones de los puntos de burbuja y rocío, y el cálculo del flash isotérmico.

El cálculo de los coeficientes de fugacidad en la fase líquida y vapor se realiza mediante las Ecuaciones de Estado de Soave - Redlich - Kwong y Peng - Robinson, las cuales son ampliamente utilizadas.

Existe la opción, de obtener los coeficientes de actividad de la fase líquida mediante UNIFAC estándar y UNIFAC - DORTMUND; este último publicado con modificaciones en 1998 [2], [3], [4]. Los coeficientes de fugacidad del componente puro a la presión de vapor saturado, son obtenidos a partir de la Ecuación de Estado de Soave - Redlich - Kwong; los coeficientes de fugacidad en la fase vapor son calculados mediante esta misma ecuación; las presiones de vapor son calculadas mediante la ecuación de presión de vapor reducida de Riedel - Planck - Miller [5]. Los volúmenes molares del

componente puro en la mezcla, en la fase líquida, son obtenidos mediante la correlación de Cavett [6].

También se usa el Modelo de EDMISTER que consiste en una corrección de la constante de equilibrio basada en la Ley de Raoult. La forma funcional de este término es proporcionada por Rice [7]. En este modelo, las presiones de vapor son calculadas mediante la ecuación de presión de vapor reducido de Pitzer [7].

- b) Cálculos de diseño mecánico de la columna de destilación continua que permite obtener la capacidad y geometría de la columna, asimismo las condiciones de operación.
- c) Simulación de la operación de la columna de destilación mediante el método aproximado de Smith - Brinkley; la información de equilibrio líquido - vapor es proporcionada por el modelo ideal de EDMISTER.

Para la ejecución de las herramientas que contiene DCDC, se cuenta con una amplia base de datos, cuyos componentes contienen codificación numérica.

Finalmente, el programa realiza una serie de recomendaciones del uso de una u otra ecuación de estado o modelos termodinámicos para la fase líquida, permitiendo de forma sistematizada la utilización de dichas ecuaciones y modelos, considerando el tipo de mezcla analizada y las condiciones de operación impuestas al sistema.

INTRODUCCION

La separación de las componentes de una mezcla líquida en fracciones de elevada pureza constituye uno de los problemas más importantes de la Industria Química, considerando el gran esfuerzo que es preciso realizar, tanto desde el diseño, operación e inversión económica.

Haselden [1], en un análisis muy interesante, destaca que la principal ventaja de la destilación radica en su capacidad para generar las fases líquida y vapor con composiciones diferentes; al mismo tiempo, en el hecho de que las velocidades de evaporación y condensación son muy altas, lo que permite el empleo de elevados flujos másicos sin que la separación sea afectada apreciablemente.

El adecuado diseño de columnas de destilación, o la simulación dinámica de la operación de las mismas, requiere de la disponibilidad de datos experimentales confiables de equilibrio líquido – vapor (ELV), o de modelos de estimación de los mismos, cuyos parámetros sean confiables. Si se elige la segunda opción la determinación de los parámetros de estos modelos constituye un paso fundamental. La utilización de estos modelos proporciona una ventaja sobre los datos de equilibrio experimentales, y es el lecho de realizar procesos de simulación por computadora, a determinados intervalos de presión y temperatura.

Además, con algunos modelos de uso muy extendido se pueden realizar la estimación de los datos de equilibrio de una mezcla multicomponente a partir de los parámetros correspondientes de todos los sistemas binarios que constituye dicha mezcla.

Resuelto lo correspondiente a los modelos termodinámicos que permite el cálculo de los coeficientes de fugacidad y actividad, mediante modelos clásicos y modernos, la segunda etapa corresponde al diseño mecánico de la columna de destilación; la tercera etapa corresponde a la simulación de la operación de destilación que implica la manipulación de mezclas ideales y complejas.

El proceso de simulación se realiza mediante la utilización de los métodos cortos y rigurosos, que se fundamentan en la resolución de los balances de materia, energía y relaciones de equilibrio, considerando las restricciones del sistema.

En el presente trabajo se ha elegido el método corto de simulación debido a su fácil implementación que permite la obtención rápida de los parámetros de operación, mediante el uso de un lenguaje de programación de alto nivel.

Se justifica plenamente la realización de este trabajo ya que la destilación es la operación de separación más utilizada, que representa aproximadamente un 85% de los procesos de separación en el cual a nivel mundial se invierten billones de dólares.

OBJETIVOS

Los objetivos más importantes que se pretenden lograr con la realización del presente trabajo son:

1. Predecir datos de equilibrio de mezclas binarias y multicomponentes compuesta fundamentalmente por hidrocarburos, alcoholes, cetonas, compuestos aromáticos y agua.
2. Realizar el diseño mecánico de una columna de destilación continua, incluyendo la capacidad y especificando la hidrodinámica correspondiente
3. Simular la operación de destilación continua mediante métodos cortos.

I. TERMODINAMICA DE LA FASE VAPOR

1.1 INTRODUCCION.

Para el diseño de unidades de separación de los procesos químicos industriales es esencial el conocimiento de las composiciones de equilibrio de las fases entre las que se distribuye el componente a separar, ya que ello representa el límite de la separación que se va a alcanzar. Como caso particular, los procesos que en alguna de sus etapas requiere el conocimiento de las composiciones de equilibrio de las fases líquidas para diseñar las correspondientes unidades de extracción.

Si la literatura reportara datos de equilibrio confiables estos se pueden utilizar directamente. Frecuentemente no es así, ya sea debido al sistema particular objeto de estudio, o la diferencia entre las condiciones de operación experimentales y las que se pretenden que rijan el funcionamiento de la unidad. En tales circunstancias, cabe el recurso de la experimentación directa; por regla general, lenta y costosa, o la predicción de los datos necesarios mediante métodos que reúnan las características de generalidad, fiabilidad y sencillez.

En esta última se enmarca la predicción del ELV, necesario para el diseño y simulación de columnas de destilación.

Para el cálculo teórico de la columna de destilación, se requerirán datos de ELV, y de entalpías, para el cálculo de la eficiencia y el diseño hidráulico del plato se precisa conocer la densidad, viscosidad, difusividad de ambas fases, así como la tensión superficial de la fase líquida [8].

1.2 TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR.

Para un sistema multicomponente y multifase, la Energía Libre de Gibbs para cada fase viene dada por la función:

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_C) \dots (1.1)$$

Donde n es el número de moles, y el subíndice hace referencia a la especie.

Diferenciando:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} dn_i \dots (1.2)$$

Con $j \neq i$.

Y de acuerdo a la termodinámica clásica:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S \dots (1.3)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V \dots (1.4)$$

Definiendo el Potencial Químico μ , de la especie i como:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = \mu_i \dots (1.5)$$

Sustituyendo en la ecuación (1.2):

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad \dots \quad (1.6)$$

Quando se aplica (1.6) a un sistema cerrado, consiste en dos fases en equilibrio a presión y temperatura uniformes, donde cada fase es un sistema abierto capaz de transferir materia con la otra fase [9], [10], [11], [12].

$$dG_{\text{SISTEMA}} = \sum_{k=1}^p \left[\sum_{i=1}^c \mu_i^{(k)} dn_i^{(k)} \right] = 0 \quad \dots \quad (1.7)$$

Donde el índice (k), se refiere a cada una de las fases P. La ecuación de conservación de cada una de las especies, exige que.

$$dn_i^{(1)} = - \sum_{k=2}^p dn_i^{(k)} \quad \dots \quad (1.8)$$

Que al sustituirse en (1.7) conduce a:

$$\sum_{k=2}^p \left[\sum_{i=1}^c (\mu_i^{(k)} - \mu_i^{(1)}) dn_i^{(k)} \right] = 0 \quad \dots \quad (1.9)$$

Que permite obtener:

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \dots = \mu_i^{(p)} \quad \dots \quad (1.10)$$

Los valores numéricos del potencial químico, no se pueden expresar como una magnitud absoluta y, por otra parte, estos valores son difíciles de relacionar con otras magnitudes; además el potencial químico

tiende a un valor infinito negativo cuando la presión se aproxima a cero, por lo que dicho potencial químico no resulta ser útil de forma directa para los cálculos de equilibrio de fases, se emplea la fugacidad, una magnitud derivada que tiene mayor utilidad en los cálculos.

Prausnitz [13], demostró que para el equilibrio físico debe cumplirse las siguientes condiciones:

- Igual temperatura.
- Igual potencial químico, que puede expresarse en términos de la fugacidad, como:

$$f_i^{(1)} = f_i^{(2)} = \dots = f_i^{(p)} \quad \dots \quad (1.11)$$

Lo cual se deriva de la ecuación (1.10) y fue propuesto por G. N. Lewis.

1.3 DEFINICION DE OTRAS MAGNITUDES TERMODINAMICAS.

Debido a la estrecha relación entre fugacidad y presión, es conveniente definir su cociente para cada sustancia pura como:

$$v_i^0 = \frac{f_i^0}{p} \quad \dots \quad (1.12)$$

Donde v_i^0 es el coeficiente de fugacidad de la especie pura y f_i^0 es la fugacidad de la especie pura. El concepto de fugacidad fue ampliado para mezclas por Lewis y Randall, y utilizadas para formular la definición de solución ideal:

$$f_{iV} = y_i f_{iV}^0 \quad \dots \quad (1.13)$$

$$f_{iL} = x_i f_{iL}^0 \quad \dots \quad (1.14)$$

Las soluciones líquidas ideales se presentan cuando los diámetros moleculares son iguales, no existen interacciones químicas y las fuerzas intermoleculares entre moléculas semejantes y distintas son iguales. Estas mismas condiciones se aplica a la fase vapor donde a bajas presiones las moléculas no están próximas entre sí y el comportamiento es muy aproximado al de una solución gaseosa ideal.

Para representar la desviación de ambos tipos de idealidad es conveniente definir los coeficientes de fugacidad de una mezcla:

$$\phi_{iV} = \frac{f_{iV}}{y_i p} \quad \dots \quad (1.15)$$

$$\phi_{iL} = \frac{f_{iL}}{x_i p} \quad \dots \quad (1.16)$$

Para una determinada temperatura, la relación entre la fugacidad de un componente de una mezcla y la fugacidad en un estado de referencia se denomina actividad.

Si como estado de referencia se elige la especie pura a la misma presión y condición de fase que la mezcla, la actividad esta dada por:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad \dots \quad (1.17)$$

Para una solución ideal se tiene $a_{iV} = y_i$ y $a_{iL} = x_i$.

Para representar la desviación de la actividad con respecto a la fracción molar cuando las soluciones no son ideales generalmente se utilizan coeficientes de actividad basados en las concentraciones expresadas en fracciones molares:

$$\gamma_{iV} = \frac{a_{iV}}{y_i} \quad \dots \quad (1.18)$$

$$\gamma_{iL} = \frac{a_{iL}}{x_i} \quad \dots \quad (1.19)$$

En el límite, para una solución ideal, $\phi_{iV} \rightarrow 1$, $\phi_{iL} \rightarrow P_i^s/P$, $\gamma_{iV} \rightarrow 1$, $\gamma_{iL} \rightarrow 1$.

1.4 RELACIONES DE EQUILIBRIO DE FASES.

A partir de la ecuación (1.11), para el equilibrio líquido - vapor, se tiene:

$$f_{iV} = f_{iL} \quad \dots \quad (1.20)$$

En base a esta última ecuación se han encontrado dos formulaciones simétricas y otras dos no simétricas para el cálculo de la constante de equilibrio líquido - vapor.

Las formulaciones simétricas son:

$$K_i = \left(\frac{\gamma_{iL}}{\gamma_{iV}} \right) \left(\frac{f_{iL}^0}{f_{iV}^0} \right) \quad \dots \quad (1.21)$$

$$K_i = \left(\frac{\phi_{iL}}{\phi_{iV}} \right) \quad \dots \quad (1.22)$$

La ecuación (1.21) ha sido deducida por Hougen y Watson [14] y posteriormente Mehara, Brown y Thodos [15], utilizaron para determinar valores de K para sistemas binarios de hidrocarburos, comprendiendo las mezclas verdaderas hasta el punto crítico. La ecuación (1.22) ha recibido una atención considerable, importantes aplicaciones han sido obtenidas por Benedict, Webb y Rubin [16], Starling y Han [17], y Soave [18].

Las formulaciones no simétricas son:

$$K_i = \frac{\phi_{iL} P}{\gamma_{iV} f_{iV}^0} = \frac{\phi_{iL}}{\gamma_{iV} V_{iV}^0} \dots \quad (1.23)$$

$$K_i = \frac{\gamma_{iL} f_{iL}^0}{\phi_{iV} P} = \frac{\gamma_{iL} V_{iL}^0}{\phi_{iV}} \dots \quad (1.24)$$

La ecuación (1.23) no ha sido muy utilizada, pero la ecuación (1.24) ha recibido una considerable atención. Aplicaciones industriales de esta última han sido presentadas por Chao y Seader [19], Grayson y Streed [20], Lee, Erbar y Edmister [21], Prausnitz y Chueh [22], quienes desarrollaron una importante modificación de (1.16).

Ordenando adecuadamente las ecuaciones anteriores, se obtiene una de las relaciones más importantes de la termodinámica del equilibrio dado por:

$$\phi_i Y_i P = \gamma_i X_i f_i^{0L} \dots \quad (1.25)$$

Modificaciones importantes de esta ecuación han sido desarrolladas por Gmehling y otros [23]:

$$P_{\text{CALC}} = \frac{\sum X_i \gamma_i f_i^0}{\phi_i^V} \dots \quad (1.26)$$

$$K_{i,CALC} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i f_i^0}{\phi_i^V P_{CALC}} \quad \dots \quad (1.27)$$

El mismo autor [24], recientemente ha propuesto las siguientes relaciones de equilibrio:

$$P_{CALC} = \sum X_i \gamma_i \frac{\phi_i^S P_i^S}{\phi_i^V} \quad \dots \quad (1.28)$$

$$K_{i,CALC} = \frac{\gamma_i \phi_i^S P_i^S}{\phi_i^V P_{CALC}} \quad \dots \quad (1.29)$$

1.5 LA FASE VAPOR Y LOS COEFICIENTES DE FUGACIDAD.

En el tratamiento de la fase vapor, en algunos casos se supone que el coeficiente de fugacidad es igual a la unidad. Sin embargo, este parámetro que mide el grado de alejamiento de la idealidad del vapor en la mezcla, normalmente es diferente de la unidad.

Las ecuaciones de estado relacionan la fugacidad de un componente en la fase vapor y las propiedades volumétricas de dicha fase, mediante:

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad \dots \quad (1.30)$$

$$\ln \phi_i = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dp}{p} \quad \dots \quad (1.31)$$

1.6 LAS ECUACIONES DE ESTADO.

Las ecuaciones de estado más ampliamente utilizadas son las de dos constantes y derivan de la ecuación de Van der Waals. La presión del sistema se expresa como suma de un término de repulsión y otro de atracción, [25], [26].

$$P = P_R + P_A \quad \dots \quad (1.32)$$

Y el de atracción:

$$P_A = - \frac{a}{f(V)} \quad \dots \quad (1.33)$$

Dependiendo de la expresión de $f(V)$ se obtienen las ecuaciones de:

➤ Redlich - Kwong:

$$P_A = - \frac{a}{T^{0.5} V (V + b)} \quad \dots \quad (1.34)$$

➤ Soave - Redlich - Kwong:

$$P_A = - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad \dots \quad (1.35)$$

➤ Peng - Robinson:

$$P_A = - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad \dots \quad (1.36)$$

Se han propuesto muchas ecuaciones de estado tales como la de Dunlop [27], Chueh y Prausnitz [28]; pero las indicadas anteriormente son

las que han tenido más aceptación; la ecuación de estado de Redlich - Kwong en el tratamiento de la fase vapor y la de Soave - Redlich - Kwong y Peng - Robinson en el tratamiento de la fase líquida.

Las constantes a y b se expresan en el punto crítico como funciones de T_c y P_c . Para la ecuación Redlich - Kwong, dichas constantes se suponen independientes de la temperatura.

Para las ecuaciones SRK y PR se expresa la constante "a" como función de T_r y del factor acéntrico w , en la forma:

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, w) \quad \dots \quad (1.37)$$

$$b = b(T_c) \quad \dots \quad (1.38)$$

Para el caso de mezclas:

$$a = g(X_i, a_i) \quad \dots \quad (1.39)$$

$$b = \sum X_i b_i \quad (1.40)$$

La tendencia actual es expresar la función g a partir de parámetros binarios δ_{ij} tal como se hace en la expresión propuesta por Zudkavitch y Joffe [29].

$$a = \sum \sum x_i x_j (1 - \delta_{ij}) a_i^{1/2} a_j^{1/2} \quad \dots \quad (1.41)$$

Aunque la precisión aumenta de forma notable con la introducción de los parámetros δ_{ij} , es necesario determinarlos experimentalmente, lo que hace el método poco útil, excepto para casos concretos como por ejemplo, en aplicaciones criogénicas.

1.6.1 Introducción.

La ecuación de estado original dada por Redlich - Kwong como:

$$P = \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{T^{0.5} V(V+b)} \quad \dots \quad (1.42)$$

o su equivalente:

$$Z^3 - Z^2 + BP \left(\frac{A^2}{B} - BP - 1 \right) - \frac{A^2 B^2 P^2}{B} = 0 \quad \dots \quad (1.43)$$

Rara vez es satisfactoria para el completo establecimiento del ELV. Dos ecuaciones de estado cúbicas ampliamente utilizadas que se ha desarrollado para este propósito son las ecuaciones de Soave - Redlich - Kwong [30], [31] y la ecuación de Peng - Robinson [32]. Ambos son casos especiales de la expresión siguiente, escrita para la especie pura, i , [33]:

$$Z_i = \frac{P V_i}{RT} = \frac{V_i}{V_i - b_i} - \frac{a_i(T) \cdot V_i}{RT (V_i + \varepsilon b_i) (V_i + \sigma b_i)} \quad \dots \quad (1.44)$$

Donde:

$$a_i(T) = \frac{\pi_a \alpha (Tr_i, w_i) R^2 T_{c_i}}{P_{c_i}} \quad \dots \quad (1.45)$$

$$b_i = \frac{\pi_b R T_{c_i}}{P_{c_i}} \quad \dots \quad (1.46)$$

Donde ε , σ , π_a , π_b , son constantes específicas de la ecuación.

Para la ecuación de Soave - Redlich - Kwong:

$$\alpha (Tr_i, w_i) = \left[1 + (0,480 + 1,574 w_i - 0,176 w_i^2)(1 - Tr_i^{1/2}) \right]^2 \quad \dots (1.47)$$

Y para la ecuación de Peng - Robinson:

$$\alpha (Tr_i, w_i) = \left[1 + (0,37464 + 1,54226 w_i - 0,26992 w_i^2)(1 - Tr_i^{1/2}) \right]^2 \quad \dots (1.48)$$

La ecuación (1.44) escrita para una mezcla, se convierte en:

$$Z = \frac{V}{V - b} - \frac{\alpha(T) \cdot V}{RT(V + \epsilon b)(V + \sigma b)} \quad \dots (1.49)$$

Cuya integración permite obtener los coeficientes de fugacidad del componente "i" en la mezcla, con la ayuda de las reglas de Mezclado dada por Wong y Sandler [34], [35], [36], [37], [38], [39], [40], [41], [42] y [43].

Las ecuaciones (1.44) y (1.49) son cúbicas en Z o V. Según demostró Edmister [44]. Solamente se obtiene una raíz real positiva para temperaturas supercríticas, cuando solo existe una única fase; en caso contrario, se obtienen tres raíces reales, correspondiendo el mayor valor de z a la fase vapor, y el menor valor a la fase líquida [45]. [46].

Los parámetros correspondientes para la ecuación (1.44) son:

| | <i>Ecuación SRK</i> | <i>Ecuación PR</i> |
|------------|---------------------|--------------------|
| ϵ | 0 | -0,414214 |
| σ | 1 | 2,414214 |
| π_a | 0,42748 | 0,457235 |
| π_b | 0,08664 | 0,077796 |

1.6.2 La Ecuación de Estado de Soave - Redlich - Kwong (SRK).

Esta ecuación resulta de la modificación de la ecuación de Estado de Redlich - Kwong, en la que Soave adicionó un tercer parámetro, a la ecuación anterior, el factor acéntrico de Pitzer, con la que obtuvo una concordancia casi exacta con los datos de presión de vapor de hidrocarburos puros, dicha ecuación es:

$$P = \frac{R T}{V - b} - \frac{a}{V (V + b)} \quad \dots \quad (1.50)$$

$$a = \left[1 + m (1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad \dots \quad (1.51)$$

$$m = 0,480 + 1,574 w + 0,176 w^2 \quad \dots \quad (1.52)$$

A partir de las ecuaciones anteriores se obtienen las formas equivalentes:

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B + B^2) - AB = 0 \quad \dots \quad (1.53)$$

Con:

$$A_i = 0,42747 a_i \frac{P r_i}{T r_i^2} \quad \dots \quad (1.54)$$

$$B_i = 0.08664 \frac{Pr_i}{Tr_i} \dots (1.55)$$

$$A = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c Y_i Y_j A_{ij} \dots (1.56)$$

$$A_{ij} = (A_i A_j)^{0.5} \dots (1.57)$$

$$B = \sum_{i=1}^c Y_i B_i \dots (1.58)$$

$$A_{ij} = (1 - K_{ij}) (A_i A_j)^{0.5} \dots (1.59)$$

Aplicaciones importantes de este modelo se encuentran en [47], también puede ser utilizada para predecir el ELV [48].

1.6.3 La Ecuación de Estado de Peng - Robinson.

Esta ecuación es aplicable en los siguientes casos [46], [49]:

- Soluciones no ideales en ambas fase (especies no polares).
- Soluciones de hidrocarburos, parafinas, olefinas y aromáticos.
- Presiones menores a 250 atmósferas.

También esta ecuación de estado contiene parámetros similares a la ecuación de estado de SRK, descrita por las ecuaciones (1.32), (1.36), (1.44), (1.45), (1.46) y (1.49).

La EOS de Peng - Robinson [50], tiene la forma siguiente para sustancias puras:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha(w, T_r)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad \dots \quad (1.60)$$

$$a = \frac{0.45724 R^2 T_c^2}{P_c} \quad \dots \quad (1.61)$$

$$b = \frac{0.07780 R T_c}{P_c} \quad \dots \quad (1.62)$$

$$\alpha(w, T_r) = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad \dots \quad (1.63)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226 w + 0.26992 w^2 \quad \dots \quad (1.64)$$

Para mezclas:

$$P = \frac{RT}{V-B_m} - \frac{A_m}{V(V+B_m) + B_m(V-B_m)} \quad \dots \quad (1.65)$$

$$B_m = \sum_{i=1}^N X_i b_i \quad \dots \quad (1.66)$$

$$A_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N X_i X_j a_{ij}^0 (1 - K_{ij}) \quad \dots \quad (1.67)$$

$$a_{ij}^0 = \sqrt{\alpha_i \alpha_j a_i a_j} \quad \dots \quad (1.68)$$

Su forma cúbica equivalente:

$$Z^3 - (B-A)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z + (B^3 + B^2 - AB) = 0 \quad \dots \quad (1.69)$$

$$A = \frac{A_m P}{R^2 T^2} \quad \dots \quad (1.70)$$

$$B = \frac{B_m P}{R T} \quad \dots \quad (1.71)$$

$$Z = \frac{P V}{R T} \quad \dots \quad (1.72)$$

1.6.4 La Ecuación del Virial.

Son ecuaciones abiertas en forma de desarrollo en serie [51], [52], [53]:

$$\frac{P V}{R T} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad \dots \quad (1.73)$$

Donde el coeficiente de fugacidad se calcula mediante:

$$\ln \phi_i = \frac{P}{R T} \left(2 \sum_j Y_j B_{ij} - B \right) \quad \dots \quad (1.74)$$

$j = 1, 2, \dots, m$

Para una mezcla con "m" componentes, el segundo coeficiente del Virial viene dado por:

$$B = \sum_i \sum_j Y_i Y_j B_{ij} \quad \dots \quad (1.75)$$

$i, j = 1, 2, \dots, m$

Hayden y O'Connell desarrollaron un método de predicción del segundo coeficiente virial empleando parámetros que dependen únicamente de las sustancias que componen la mezcla.

Esta ecuación virial es aplicable a mezclas a presiones bajas y moderadas. B_{ij} , es una función de la temperatura y no de la presión, y dependen de parámetros tales como solvatación (interacción entre moléculas diferentes) y asociación (interacción entre moléculas iguales). Una aplicación importante del cálculo del segundo coeficiente virial para compuestos no polares, usando ecuaciones de estado cúbicas, se encuentra en [54].

1.6.5 Nuevas Ecuaciones de Estado.

Generalmente, estas ecuaciones de estado, son ecuaciones modificadas de las ecuaciones de estado anteriormente citadas [55], [56], [57], [58], [59], aplicables a un sistema en particular, y bajo ciertas condiciones que algunas veces solo permite calcular el coeficiente de actividad de la fase vapor, sino que también es utilizada para predecir el ELV

Zabaloy y otros [60], presentan una ecuación modificada de la ecuación de estado de Peng - Robinson, denominada ZVPR, que permite estimar la presión de vapor de compuestos puros, cercano a las condiciones críticas y próximas al punto triple.

Otras modificaciones importantes fueron propuestas por Mathias y Coperman [61], la ecuación PRSV propuesto por Stryjeik y Vera [62], y PRSV2 [63] desarrollada por los mismos autores.

Georgios M. Kontogeorgis y otros [64], [65], [66], [67], presentan una ecuación de estado para fluidos con asociación en la fase vapor, denominada "The Cubic Plus Associations" (CPA), que combina la simplicidad de las ecuaciones de estado de Soave - Redlich - Kwong para la parte física y la teoría de perturbación para la parte química, que describe la asociación.

El método de Huron Vidal propuesto en 1979, fue modificado por Michelsen [41] y se denominó el método de Huron - Vidal de segundo orden (MVH2). Este método fue revisado y extendido por Dahl y otros [68], para ser aplicado en condiciones supercríticas.

Estos modelos de Huron Vidal basados en la ecuación de estado de Soave - Redlich - Kwong fueron utilizadas por G. Soave y otros [69], para predecir el ELV a partir de datos de dilución infinita calculados mediante el modelo UNIFAC.

El MVH2, también fue utilizado por Soren, Fredenslund y Rasmausen [70], para producir la solubilidad de gases y el equilibrio líquido vapor a bajas y altas presiones.

Una ecuación de estado denominada "PSEUDOCUBIC PERTURBED HARD SPHERE", fue propuesta por Kato y otros [71], que resulta ser un modelo modificado de la ecuación original propuesta por Carnahan y Starling [72]. Con el trabajo propuesto por Kato se hace un estudio comparativo del modelo propuesto frente a EOS de Vander Walls (1873), Redlich - Kwong (1949), Peng - Robinson (1976), Schdmit y Wenzel (1980), Patel and Teja (1982), Cubic Chain of Rotators (Guo y otros 1985), Adachi y otros (1983), Original Pseudo Cubic (Kato y otros, 1986, 1988); para el cálculo de los factores de compresibilidad y el % de variación de presiones y volúmenes molares.

El estudio de los parámetros de las ecuaciones de estado, se presenta en [50].

➤ Redlich - Kwong (1949): $\alpha = \frac{1}{\sqrt{T}}$

➤ Soave (1972):

$$\alpha = \left[1 + m(1 - \sqrt{Tr}) \right]^2$$

$$m = 0.48508 + 1.55191w - 0.1561w^2$$

➤ Peng - Robinson (1976):

$$\alpha = \left[1 + m(1 - \sqrt{Tr}) \right]^2$$

$$m = 0.37464 + 1.5422w - 0.26992w^2$$

➤ Mathias - Coperman (1983):

$$\alpha = \left[1 + C_1(1 - \sqrt{Tr}) + C_2(1 - \sqrt{Tr})^2 + C_3(1 - \sqrt{Tr})^3 \right]^2$$

➤ Mathias (1983):

$$\alpha = \left[1 + m(1 - \sqrt{Tr}) - P(1 - Tr)(0.7 - Tr) \right]^2$$

$$m = 0.48508 + 1.5519w - 0.15613w^2$$

➤ Soave (1984): $\alpha = 1 + m(1 - Tr) + n \left(\frac{1}{Tr} - 1 \right)$

➤ Stryjek - Vera (1986):

$$\alpha = \left[1 + K(1 - \sqrt{Tr}) \right]^2$$

$$K = K_0 + K_1(1 - \sqrt{Tr})(0.7 - \sqrt{Tr})$$

$$K_0 = 0.378893 + 1.4897153w$$

$$- 0.1713184w^2 + 0.0196557w^3$$

La ecuación de estado de Peng - Robinson también fue modificada para calcular propiedades físicas de hidrocarburos de baja y alta presión de vapor [73].

Jin - Min Yu y otros [74], proponen una nueva ecuación de estado, para el cálculo de la densidad de mezclas asimétricas.

Otra ecuación de estado de mucha importancia es la EOS de Martín, la cual fue usada por Joffe [75], para predecir el ELV de sistemas a alta presión y con componentes polares.

Holderbaum y Gmehling [76] propusieron la ecuación PSKR, basada en la ecuación de estado de Soave - Redlich - Kwong, donde la constante a_i , es modificada en función de la temperatura reducida; adicionalmente utiliza el método de UNIFAC para el modelamiento del ELV.

Tochigi y otros [77], propusieron el método PRASOG, basada en la ecuación de estado de Peng - Robinson, para determinar el ELV y ESG a presiones elevadas, usando la regla de la mezcla a presión cero; el coeficiente de actividad de la fase líquida se establece mediante el modelo ASOG.

Tratados acerca de las ecuaciones de estado originales y modificadas se encuentran en [78], [79], [80], [81], [82], [83], [84], [85], [86], [87].

La ecuación de Soave tiene un gran inconveniente en el cálculo de la densidad del líquido saturado [85] ya que presenta errores desde 7% hasta 27% y la de Peng - Robinson, la mejora

1.6.6 Coeficientes de Fugacidad.

La integración de la ecuación (1.31), permite encontrar el Coeficiente de Fugacidad del componente i en una mezcla para las ecuaciones de Redlich - Kwong, Soave - Redlich - Kwong, y Peng - Robinson, dada en forma genérica por:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + u b V + w b^2}$$

El coeficiente de fugacidad esta dado por:

$$\begin{aligned} \ln \phi_i = & \frac{b_i}{b} (z-1) - \ln(z - B^*) + \frac{A^*}{B^* \sqrt{u^2 - 4w}} \left(\frac{b_i}{b} - \delta_i \right) - \\ & \ln \frac{2z + B^* (u + \sqrt{u^2 - 4w})}{2z + B^* (u - \sqrt{u^2 - 4w})} \end{aligned}$$

$$\frac{b_i}{b} = \frac{\frac{T_{c_i}}{P_{c_i}}}{\sum_j \frac{Y_j T_{c_j}}{P_{c_j}}} ; \quad \delta_i = \frac{2 a_j^{\frac{1}{2}}}{a} \sum_j a_j^{\frac{1}{2}} (1 - \bar{K}_{ij})$$

$$\text{Si todas las } \bar{K}_{ij} = 0, \text{ entonces } \delta_i = 2 \left(\frac{a_i}{a} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Para la ecuación de estado del virial:

$$z = 1 + \frac{BP}{RT}$$

$$\ln \phi_i = 2 \sum_j (Y_j B_{ij} - B) \frac{P}{RT}$$

II. TERMODINAMICA DE LA FASE LIQUIDA

2.1 INTRODUCCION.

En el modelamiento de columnas de destilación, es importante el conocimiento del valor numérico del coeficiente de actividad. Este coeficiente, en la mayoría de los casos, es diferente a la unidad, más aún cuando se encuentra diluida o cuando se presentan mezclas de naturaleza compleja.

En general, podemos clasificar los modelos termodinámicos para el cálculo de los coeficientes de actividad, como aquellos modelos propuestos antes del modelos de Wilson (Margules, Van Laar) y los modelos después de la ecuación de Wilson (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, UNIFACDO, etc.).

Dado el amplio número de posibles mezclas a tratar, se pretende sistematizar el cálculo de las variables (temperatura, composición, presión) de equilibrio para cualquier mezcla mediante técnicas con base termodinámica, en lugar de recurrir a los datos experimentales, los cuales no siempre se dispone. En este capítulo se presentará los modelos termodinámicos clásicos de mayor uso, y aquellos que recientemente se han propuesto.

2.2 SOLUCIONES REGULARES.

Las soluciones regulares tienen un calor de mezcla endotérmico y todos los coeficientes de actividad son superiores a la unidad, estas soluciones son regulares en el sentido de que las moléculas se dispersan al azar. Las desiguales fuerzas atractivas entre parejas de moléculas similares suponen que esta segregación tiende a ser contrarrestada por la energía térmica dando lugar a que las concentraciones moleculares locales, sean idénticas a las concentraciones globales de la solución. Por tanto, la

entropía en exceso es cero, de forma que la entropía en soluciones regulares, es igual al de las soluciones ideales en las que las moléculas están dispersas al azar. Por otra parte, una solución atérmica, es aquella cuya entalpía en exceso es cero.

Para una solución real la energía libre molar g es la suma de las energías libres molares de la solución ideal y la energía libre molar en exceso debido a los efectos de no idealidad. Para una solución líquida:

$$g = \sum_{i=1}^c X_i g_i + RT \sum_{i=1}^c X_i \ln X_i + g^E \quad \dots \quad (2.1)$$

$$= \sum_{i=1}^c X_i (g_i + RT \ln X_i + g_i^{-E}) \quad \dots \quad (2.2)$$

Donde la energía libre molar en exceso es la suma de las energías libres parciales molares en exceso. La energía libre parcial molar en exceso, esta relacionada según la termodinámica clásica, con el coeficiente de actividad de la fase líquida por:

$$\frac{g_i^{-E}}{RT} = \ln \gamma_i = \left[\frac{\partial \left(\frac{n_r g^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} = \frac{g^E}{RT} - \sum_k X_k \left[\frac{\partial \left(\frac{g^E}{RT} \right)}{\partial X_r} \right]_{T,P,X_r} \quad \dots \quad (2.3)$$

$j \neq i, \quad r \neq k, \quad r \neq i, \quad k \neq i$

El problema radica en encontrar cada uno de los términos de la ecuación (2.3), para el caso de soluciones reales, las ecuaciones más conocidas son: Margules de una constante, Margules de dos constantes, Van Laar de dos constantes, Scatchard - Hammer de dos constantes,

Wilson de dos constantes, NRTL de dos y tres constantes, UNIQUAC de dos y tres constantes, UNIFAC y sus modificaciones.

2.3 EL MODELO DE WILSON Y EL CONCEPTO DE COMPOSICION LOCAL.

Las mezclas de moléculas polares auto asociadas con moléculas no polares pueden presentar una fuerte no idealidad con desviaciones positivas [88]. Desde su introducción en 1964 la ecuación de Wilson [89], basado en la Teoría de Flory - Huggins ha recibido gran atención debido a su capacidad para ajustar sistemas fuertemente no ideales pero miscibles; también es muy eficaz para soluciones diluidas, donde los efectos de la entropía dominan sobre los efectos de entalpía.

Para una solución de composición global equimolar de dos componentes, el ordenamiento de las moléculas del tipo 1 y tipo 2, no es siguiendo alguna regla establecida, sino que las moléculas se agrupan en función a las interacciones existentes entre ellas, de tal forma que generalmente la composición local difiere de la composición global [90].

Este modelo depende de los parámetros λ_{ii} y λ_{ij} que se consideran independientes de la temperatura y son obtenidos por ajuste a partir de datos experimentales. Un tratamiento más adecuado de este modelo fue realizado por Larrinaga [91], donde se analiza una serie de casos. La ecuación de Wilson esta dada por:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^c (X_j \Lambda_{ij}) \right] - \sum_{j=1}^c \left[\frac{X_j \Lambda_{ji}}{\sum_{k=1}^c (X_k \Lambda_{jk})} \right] \dots \quad (2.4)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left[- \frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT} \right]$$

V_k^L volumen molar líquido del componente k , en fase líquida.

A dilución infinita:

$$\ln \gamma_1^\infty = 1 - \ln \Lambda_{12} - \ln \Lambda_{21}$$

$$\ln \gamma_2^\infty = 1 - \ln \Lambda_{21} - \ln \Lambda_{12}$$

VENTAJAS DEL MODELO DE WILSON.

- De entre todos los modelos de dos parámetros ajustables, es a partir de ella que se obtienen mejores resultados para una gran cantidad de sustancias no ideales.
- Los parámetros de interacción λ_{ii} y λ_{ij} se pueden considerar al menos en una primera aproximación, independientes de la temperatura.
- Se pueden predecir los coeficientes de actividad de mezclas multicomponentes basándose en los parámetros ajustados a partir de sistemas binarios.

LIMITACIONES DEL MODELO DE WILSON.

La principal limitación del modelo es su imposibilidad para predecir el equilibrio líquido - líquido; para eliminar esta limitación, Tsuboka y Katayama reformularon la ecuación de Wilson.

2.4 EL MODELO DE TSUBOKA Y KATAYAMA.

El modelo de Tsuboka y Katayama [92], está definido por:

- **Mezcla Binaria:** Está dada en el concepto de composición local dada por Wilson y la acumulación de energía de Gibbs - Helmholtz.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & -\ln(X_1 + X_2 \Lambda_{21}) + X_2 \left[\frac{\Lambda_{21}}{X_1 + X_2 \Lambda_{21}} - \frac{\Lambda_{12}}{X_2 + X_1 \Lambda_{12}} \right] \\ & + \ln(X_1 + X_2 \rho_{21}) + X_2 \left[\frac{\rho_{21}}{X_1 + X_2 \rho_{21}} - \frac{\rho_{12}}{X_2 + X_1 \rho_{12}} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 = & -\ln(X_2 + X_1 \Lambda_{12}) + X_1 \left[\frac{\Lambda_{21}}{X_1 + X_2 \Lambda_{21}} - \frac{\Lambda_{12}}{X_2 + X_1 \Lambda_{12}} \right] \\ & + \ln(X_2 + X_1 \rho_{12}) + X_1 \left[\frac{\rho_{21}}{X_1 + X_2 \rho_{21}} - \frac{\rho_{12}}{X_2 + X_1 \rho_{12}} \right] \end{aligned}$$

$$\Lambda_{21} = \rho_{21} \exp \left[-\frac{(\lambda_{21} - \lambda_{11})}{R T} \right]$$

$$\Lambda_{12} = \rho_{12} \exp \left[-\frac{(\lambda_{12} - \lambda_{22})}{R T} \right]$$

$$\rho_{21} = \frac{V_2}{V_1} \quad ; \quad \rho_{12} = \frac{V_1}{V_2}$$

- **Para sistemas multicomponentes:**

$$\begin{aligned} \ln \gamma_j = & -\ln \left[\sum_j^N X_j \Lambda_{ji} \right] - \sum_k^N \left[\frac{X_k \Lambda_{ik}}{\sum_j^N X_j \Lambda_{jk}} \right] \\ & + \ln \left[\sum_j^N X_j \rho_{ji} \right] + \sum_k^N \left[\frac{X_k \rho_{ik}}{\sum_j^N X_j \rho_{jk}} \right] \end{aligned}$$

$$\Lambda_{ij} = \rho_{ij} \text{Exp} \left[- \frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{jj})}{R T} \right]$$

$$\rho_{ij} = \frac{V_i}{V_j}$$

La ecuación de Tsuboka y Katayama es capaz de predecir el equilibrio líquido - vapor y el equilibrio líquido - líquido.

2.5 EL MODELO NRTL.

El éxito de la ecuación de Wilson para la predicción de coeficientes de actividad de sistemas líquidos miscibles ha estimulado grandemente el posterior desarrollo del concepto de composición local; en un esfuerzo para obtener expresiones más generales para los coeficientes de actividad en fase líquida.

La ecuación NRTL (Non Random Two Liquid) (1968) [93], [94], desarrollada por Renon y Prausnitz, representa una extensión aceptada del concepto de Wilson. El modelo NRTL es aplicable a sistemas multicomponentes líquido - vapor, líquido - líquido y líquido - líquido - vapor, cuyas ecuaciones son:

➤ Sistema Binario:

$$\ln \gamma_1 = X_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{X_1 + X_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(X_2 + X_1 G_{12})^2} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = X_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{X_2 + X_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(X_1 + X_2 G_{21})^2} \right]$$

➤ Dilución Infinita:

$$\ln \gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12} G_{12}$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \tau_{12} + \tau_{21} G_{21}$$

➤ Sistema multicomponente:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_j G_{ji} X_j} + \sum_j \left[\frac{G_{ij} X_j}{\sum_k G_{kj} X_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k \tau_{kj} G_{kj} X_k}{\sum_k G_{kj} X_k} \right) \right]$$

Con:

$$\ln G_{ij} = -\alpha_{ij} \tau_{ij}$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT}$$

Δg_{ij} : Parámetro binario NRTL

$-\alpha_{ij}$: Tercer parámetro NRTL

Marina y Tassios, modificaron la ecuación de NRTL, la cual se denomina LEMF (Local effective mole fractions), donde el parámetro α de la ecuación NRTL, es igual a -1. M. Gennaro y C. Chialvo [95], determinaron el dominio de la función $\mathbf{F}(\mathbf{H}^E, \mathbf{G}^E) = \mathbf{0}$ para las ecuaciones de Wilson, LEMF, y UNIQUAC.

A. Marcilla y J. Fernández [96], [97] realizaron la correlación y predicción del equilibrio entre fases, para lo cual modificaron la ecuación NRTL, e introdujeron un nuevo parámetro; el modelo contiene tres parámetros por par binario, lo cual permite, en principio, predecir el comportamiento de sistemas multicomponentes.

2.6 EL MODELO UNIQUAC.

El modelo UNIQUAC (Universal quasi - chemical) (1975), propuesto por Abrams y Prausnitz [98], [99], [100], utilizaron la Mecánica Estadística para deducir nuevas expresiones de la energía libre en exceso, este modelo es aplicable a moléculas que difieren apreciablemente tanto en la forma como en el tamaño. Se utiliza el concepto de concentraciones locales, en lugar de fracciones en volumen local y fracciones molares locales, UNIQUAC utiliza la fracción de área local θ_{ij} como variable primaria de concentración, que se determinan representando una molécula mediante un conjunto de segmentos unidos. Esta ecuación contiene dos parámetros más que puede obtenerse por ajuste a partir de datos experimentales. Se presenta a continuación, las expresiones correspondientes:

➤ Sistema Binario:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & \ln \left(\frac{\phi_1}{X_1} \right) + \frac{z}{2} q_1 \ln \left(\frac{\theta_1}{\phi_1} \right) + \phi_2 \left(L_1 - \frac{r_1}{r_2} L_2 \right) \\ & - q_1 \ln \left(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21} \right) + \theta_2 q_1 \left[\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 = & \ln \left(\frac{\phi_2}{X_2} \right) + \frac{z}{2} q_2 \ln \left(\frac{\theta_2}{\phi_2} \right) + \phi_1 \left(L_2 - \frac{r_2}{r_1} L_1 \right) \\ & - q_2 \ln \left(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12} \right) + \theta_1 q_2 \left[\frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right] \end{aligned}$$

Sistema a Dilución infinita:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1^\infty = & \ln \left(\frac{r_1}{r_2} \right) + \frac{z}{2} q_1 \ln \left(\frac{q_1 r_2}{q_2 r_1} \right) + \left(L_1 - \frac{r_1}{r_2} L_2 \right) \\ & + q_1 \left(1 - \ln \tau_{21} - \tau_{12} \right) \end{aligned}$$

$$\ln \gamma_2^{\infty} = \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) + \frac{z}{2} q_2 \ln \left(\frac{q_2 r_1}{q_1 r_2} \right) + \left(L_2 - \frac{r_2}{r_1} L_1 \right) + q_2 (1 - \ln \tau_{12} - \tau_{21})$$

➤ Sistema multicomponente:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i &= \ln \left(\frac{\phi_i}{X_i} \right) + \frac{z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + \rho_i - \frac{\phi_i}{X_i} \sum_j \rho_j X_j \\ &\quad - q_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \\ \rho_i &= \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \end{aligned}$$

q_i : Parámetro de área.

γ_i : parámetro de volumen.

$\Delta \mu_{ij}$: Parámetro de interacción binaria, funciones lineales de la temperatura.

X_i : Fracción molar de la fase líquida.

$$\theta_i = \frac{q_i X_i}{\sum_j q_j X_j}; \quad \phi_i = \frac{r_i X_i}{\sum_j r_j X_j}$$

$$\ln \tau_{ij} = \frac{\Delta \mu_{ij}}{RT}$$

Los parámetros r y q , son obtenidos a partir de la ecuación de Van der Waals, cuyo procedimiento fue propuesto por S.W. Brelvi [101].

La correlación de datos del equilibrio líquido - líquido, usando el modelo UNIQUAC y el UNIQUAC extendido fue realizado por Nagata y colaboradores [102].

Basado en la Teoría de Asociación de Wertheim, un modelo de Asociación UNIQUAC (UNIQUAC - A) [103], ha sido desarrollada, en el cual el enlace de hidrógeno es tratado como una fuerte interacción física más que como una reacción química.

Comparado con el modelo UNIQUAC original, el modelo UNIQUAC - A, da mejores resultados en la predicción del ELV, de mezclas que se autoasocian y que contienen alcoholes o ácidos. Sin embargo ambos modelos producen pequeños errores en presión y fracción molar de la fase vapor para mezclas de asociación cruzada. En este artículo reportaron los parámetros de interacción y asociación para el modelo UNIQUAC - A que puede ser usado para la predicción del ELV binario en mezclas asociadas.

Este modelo incorpora un tercer término en el cálculo de coeficientes de actividad, es decir:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{comb}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} + \ln \gamma_i^{\text{assoc}}$$

Los parámetros de asociación se calculan a partir de la Energía Libre de Helmholtz.

Mediante la Teoría del Orbital Molecular, Wolbach y Sandler [104], describen el equilibrio de fase de mezclas de asociación cruzada, cuyo modelo se denomina B3LYP. También realizan un estudio comparativo de los datos ELV obtenido por los modelos SAFT (Statistical Associating Fluid Theory), y HF (Hartree Fock) con el B3LYP; aplicada a las mezclas de asociación cruzada compuesta de alcoholes y ácidos carboxílicos.

2.7 EL MODELO UNIFAC.

Los coeficientes de actividad en fase líquida pueden predecirse para mezclas no ideales aún cuando no se disponga de datos experimentales del equilibrio entre fases ni sea válida la suposición de soluciones regulares debido a que están presentes compuestos polares. Para tales predicciones Wilson y Deal, después Derr y Deal, presentaron en los años 1960 métodos basados en el tratamiento de una solución como una mezcla de grupos funcionales en vez de moléculas. Cuanto mayores sean los grupos funcionales tomados, más aumenta la exactitud de la representación molecular, pero en cambio disminuye la ventaja del método de contribución de grupos debido a que se requiere un mayor número de grupos.

El modelo UNIFAC (UNIQUAC FUNCTIONAL - GROUP ACTIVITY COEFFICIENTS) de contribución de grupos, fue presentado por primera vez por Fredeslund, Jones y Prausnitz [105], su aplicación práctica fue desarrollada por Fredeslund, Gmehling y Rasmusen [106].

Existen varias formas de presentación del modelo UNIFAC; una de ellas está dada por:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i &= \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \\ \ln \gamma_i^C &= 1 - J_i + \ln J_i - 5 q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \\ \ln \gamma_i^R &= q_i \left[1 - \sum_K \left(\theta_K \frac{\beta_{iK}}{S_K} - \rho_{Ki} \ln \frac{\beta_{iK}}{S_K} \right) \right] \\ r_i &= \sum_K v_K^{(i)} R_K \quad ; \quad S_K = \sum_m \theta_m \tau_{mK} \\ q_i &= \sum_K v_K^{(i)} Q_K \quad ; \quad \tau_{mK} = \text{Exp} \left(-\frac{a_{mK}}{T} \right) \end{aligned}$$

$$\rho_{ki} = \frac{v_k^{(i)} Q_k}{q_i} ; \beta_{ik} = \sum_m \rho_{mi} \tau_{mk}$$

$$\theta_k = \frac{\sum_i x_i q_i \rho_{ki}}{\sum_j x_j q_j}$$

La parte combinatoria representa la contribución debido a diferencias de tamaño y forma de la molécula; y la parte residual representa la contribución debido a diferencias de fuerzas intermoleculares.

VENTAJAS DEL MODELO UNIFAC.

- Predice el ELV sin emplear datos experimentales.
- Los parámetros R y Q se encuentran con gran facilidad, y con estos se pueden predecir el ELV de sistema multicomponentes
- Predice azeotropía binaria.
- Modelos modificados permiten predecir el ELV, y ELS y ELL de sistemas multicomponentes.

DESVENTAJAS DEL MODELO.

- El modelo UNIFAC standard no predice en forma adecuada el equilibrio líquido - líquido

2.8 MODIFICACIONES DEL MODELO UNIFAC.

El modelo UNIFAC standard fue aplicado por primera vez por Fredeslund y otros [107], para diseño computarizado de columnas de destilación, para lo cual se uso los 16 grupos UNIFAC, existentes hasta la fecha.

Skjold y otros [108], hicieron una revisión del modelo UNIFAC, incrementando a 34 el mismo grupo UNIFAC.

Jensen y otros [109] utilizaron el modelo UNIFAC, para calcular la presión de vapor de sustancias puras; Magnusen y colaboradores [110], utilizaron el modelo UNIFAC para la determinación del ELL, usando 32 grupos UNIFAC, Ben y otros [111], realizaron una extensión del método de contribución de grupo para la predicción de la presión de vapor de sustancias puras.

El método UNIFAC, ha sido constantemente revisado, incrementando algunos grupos UNIFAC. Gmehling y otros [112], revisaron los parámetros y presentaron la revisión y extensión 2, donde se tiene alrededor de 40 grupos UNIFAC. Un año más tarde los mismos autores revisaron el trabajo anterior [113] y correspondiente a los grupos C=C y CCl₄ e incrementan a 41 el número de grupos UNIFAC.

Tiegs y otros [114], hicieron una revisión de los trabajos anteriores, especialmente de los grupos anilina, N - Metil pirrolidonas, fue introducido como nuevo grupo, además fueron modificados los parámetros de interacción de 5 grupos importantes.

Posteriormente, en 1991, Hansen y otros [115] realizaron una nueva revisión y extensión del modelo UNIFAC, en los cuales se presentan 74 parámetros de interacción binaria y fueron adicionados 6 nuevos grupos conteniendo clorofluorurohidrocarburos, amidas, glicol, éteres, sulfuros, morfollinas y tiofenos.

Numerosas aplicaciones del método UNIFAC, en la predicción del ELV [116] y ELL [117] han sido presentadas.

El modelo UNIFAC, también permite predecir la entalpía de mezclas. Dang y otros [118] realizaron la predicción de entalpías de mezclas de sistemas binarios y multicomponentes, con resultados excelentes.

Larson y otros [119], modificaron el modelo UNIFAC para la predicción del ELV y calores de mezcla, estos cambios corresponden a que los parámetros de interacción ya no son independientes de la temperatura, y la contribución del término combinatorial, fue modificada sustancialmente.

El modelo UNIFAC también es utilizado ventajosamente para la predicción de los coeficientes de actividad a dilución infinita [120], [121], [122], [123].

Una modificación importante del modelo UNIFAC, fue presentado por Weidlich y otros [124], donde el parámetro de interacción binaria está dada por.

$$\Psi_{mn} = \text{Exp} \left(- \frac{(a_{mn} + b_{nm} T + c_{nm} T^2)}{T} \right)$$

y en la parte combinatorial:

$$\phi_i = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j r_j^{3/4} x_j}$$

Este modelo fue utilizado para la predicción del ELV, la entalpía residual y el coeficiente de actividad a dilución infinita.

Una categoría especial de mezclas lo constituyen los ácidos carboxílicos y alcoholes; un estudio detallado de este tipo de mezclas, fue presentado por Yuan - Hao Fu y otros [125], donde el modelo UNIFAC fue modificado sustancialmente, dando como resultado el UNIFAC-AG y UNIFAC-AM, el primero considera que la interacción es entre grupos

funcionales y el segundo que la interacción es entre moléculas; ambos modelos permiten calcular el coeficiente de actividad mediante:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{comb}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} + \ln \gamma_i^{\text{assoc}}$$

El término asociativo es determinado mediante la energía molar residual de Helmholtz. Los resultados obtenidos son ostensiblemente mejores que los proporcionados por el UNIFAC standard.

Gmehling y otros [126], realizaron un estudio exhaustivo del modelo UNIFAC, y presentaron un nuevo modelo denominado UNIFAC Dortmund que permite predecir el ELV, h^E , γ^∞ , y ELL, presentan sus propios parámetros de interacción, con un total de 43 grupos UNIFAC; posteriormente en 1998, Gmehling y otros [127] presentan la revisión y extensión del trabajo anterior

III. TRATAMIENTO DE LOS DATOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR MULTICOMPONENTE

3.1 INTRODUCCION.

Lo visto anteriormente, nos permite el cálculo de parámetros de equilibrio líquido - vapor, tal como coeficientes de fugacidad y actividad. Una vez resuelto este problema, el siguiente paso consiste en determinar las condiciones de equilibrio que ocurre en cada etapa de la columna, averiguar los puntos de burbuja y rocío, las propiedades físicas de las fases. tales como la densidad. viscosidad y coeficientes de difusión en cada fase.

3.2 FORMULACION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR.

Para la especie i , en una mezcla de vapor, se cumple.

$$\hat{f}_i^v = Y_i \phi_i P \quad (3.1)$$

y para la especie i , en solución líquida, se tiene:

$$\hat{f}_i^L = X_i \gamma_i f_i^L \quad \dots \quad (3.2)$$

En condiciones de equilibrio, Prausnitz y otros [128] demostraron que:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^L \quad \dots \quad (3.3)$$

Luego:

$$Y_i \hat{\phi}_i P = X_i \gamma_i f_i \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad \dots \quad (3.4)$$

Aproximando f_i a P_i^S , se obtiene:

$$Y_i \phi_i P = X_i \gamma_i P_i^{SAT} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad \dots \quad (3.5)$$

En donde:

$$\phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^S} \text{Exp} \left[-\frac{V_i^L (P - P_i^{SAT})}{R T} \right] \quad \dots \quad (3.6)$$

Normalmente el Poyting es igual 1, cuando se trabaja a presiones, bajas y moderadas:

$$\phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{SAT}} \quad \dots \quad (3.7)$$

Las presiones de saturación se calculan mediante la ecuación generalizada [129]:

$$\text{Ln } P_i^S = C_1 + \frac{C_2}{T + C_6} + C_3 T + C_4 \text{Ln } T + C_5 T^2 \quad \dots \quad (3.8)$$

En el caso de que $C_3, C_4, C_5 = 0$, se convierte en la ecuación de Antoine:

$$\text{Ln } P_i^S = A + \frac{B}{C + T} \quad \dots \quad (3.9)$$

Los coeficientes de fugacidad y actividad de cada componente en la mezcla son funciones de los siguientes parámetros de operación:

$$\phi_i = \phi(T, P, Y_1, Y_2, \dots, Y_{N-1}) \quad \dots \quad (3.10)$$

$$\gamma_i = \gamma(T, X_1, X_2, \dots, X_{N-1}) \quad \dots \quad (3.11)$$

$$P_i^{\text{SAT}} = f(T)$$

La ecuación (3.5), proporciona la base de los cálculos de las temperaturas y presiones de rocío y burbuja.

3.3 DETERMINACION DE LOS PUNTOS DE BURBUJA Y ROCIO.

Para conocer si una mezcla multicomponente producirá o no una mezcla de dos fases en equilibrio cuando se somete a una operación de vaporización, a una temperatura y presión dadas, puede obtenerse por inspección de los valores de la constante de equilibrio K . Si todos los valores de K , son mayores que la unidad, la fase que sale es vapor sobrecalentado por encima del punto de rocío (la temperatura y presión a la que se forma la primera gota de condensado). Si todos los valores de K son menores que la unidad, la única fase que sale es un líquido sub enfriado por debajo del punto de burbuja (para la cual se forma la primera burbuja de vapor).

A partir de la ecuación (3.5), se tiene:

$$Y_i = \frac{X_i \gamma_i P_i^{\text{SAT}}}{\phi_i P} \quad \dots \quad (3.12)$$

$$\text{ó} \quad X_i = \frac{Y_i \phi_i P}{\gamma_i P_i^{\text{SAT}}} \quad \dots \quad (3.13)$$

Por otro lado:

$$\sum Y_i = 1; \quad \sum X_i = 1 \quad \dots \quad (3.14)$$

Por lo tanto:

$$1 = \sum \frac{X_i \gamma_i P_i^{\text{SAT}}}{\phi_i P} \quad \dots \quad (3.15)$$

$$P_{\text{BURBUJA}} = \sum \frac{X_i \gamma_i P_i^{\text{SAT}}}{\phi_i} \quad \dots \quad (3.16)$$

Y :

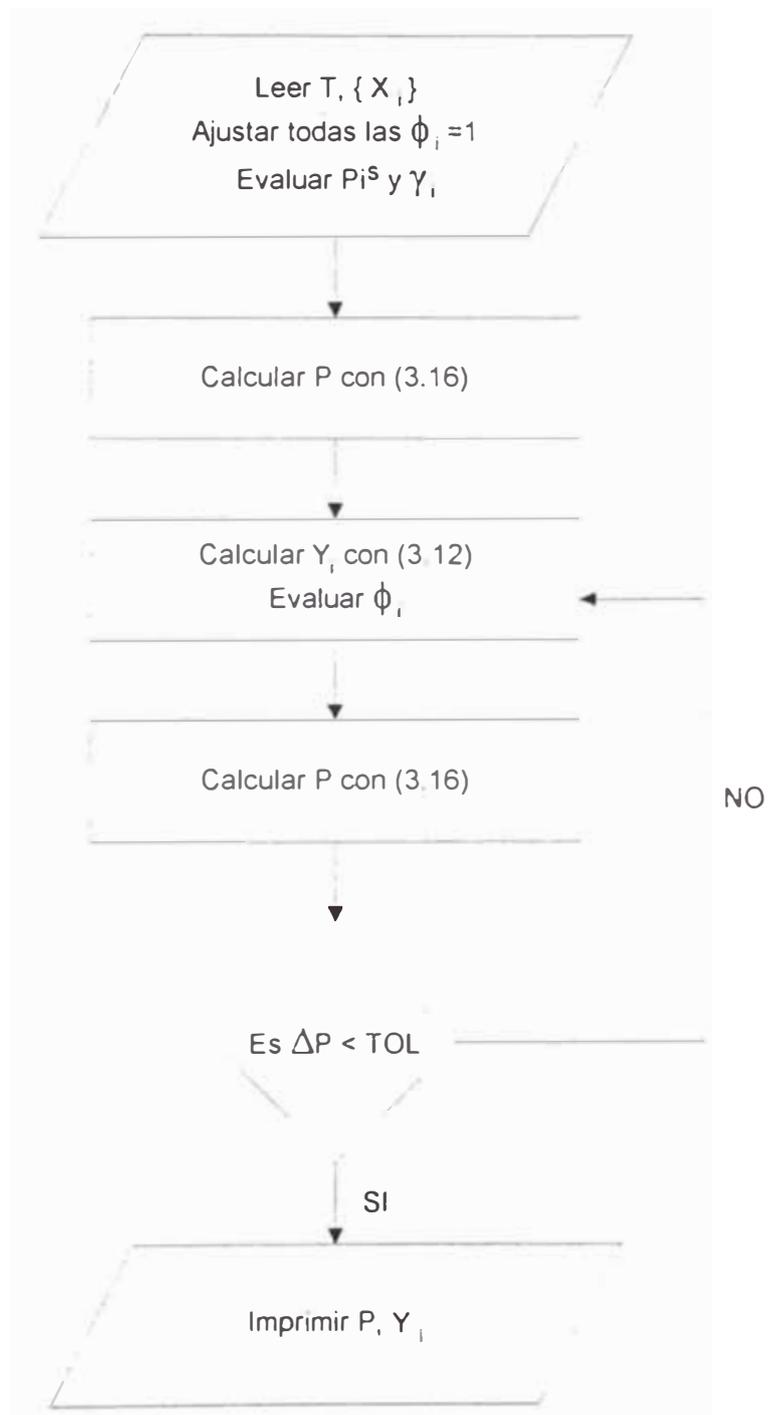
$$1 = \sum \frac{Y_i \phi_i P}{\gamma_i P_i^{\text{SAT}}} \quad \dots \quad (3.17)$$

$$P_{\text{ROCIO}} = \frac{1}{\sum \frac{Y_i \phi_i}{\gamma_i P_i^{\text{SAT}}}} \quad \dots \quad (3.18)$$

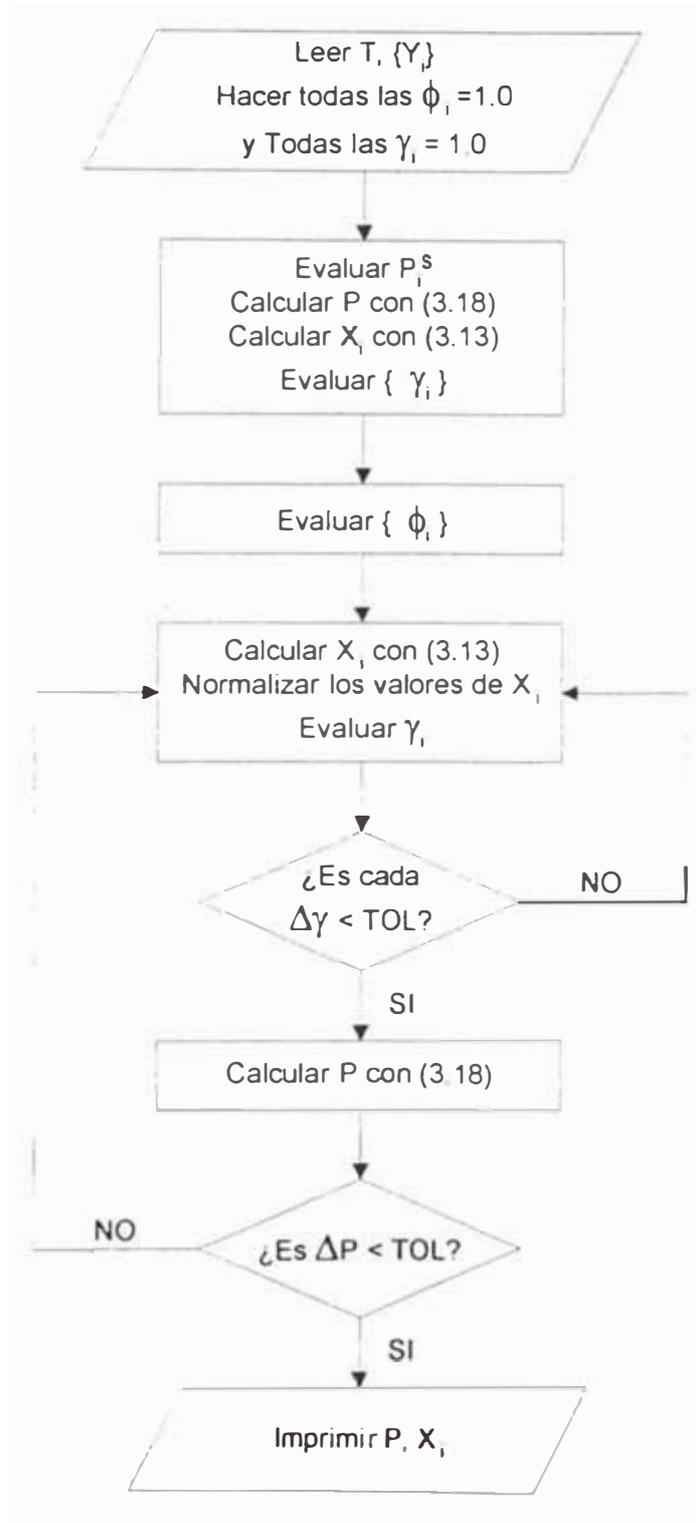
$$P_j^S = \frac{P}{\sum \left(\frac{X_i \gamma_i}{\phi_i} \right) \left(\frac{P_i^S}{P_j^S} \right)} \quad \dots \quad (3.19)$$

$$P_j^S = P \sum \frac{Y_i \phi_i}{\gamma_i} \left(\frac{P_j^S}{P_i^S} \right) \quad \dots \quad (3.20)$$

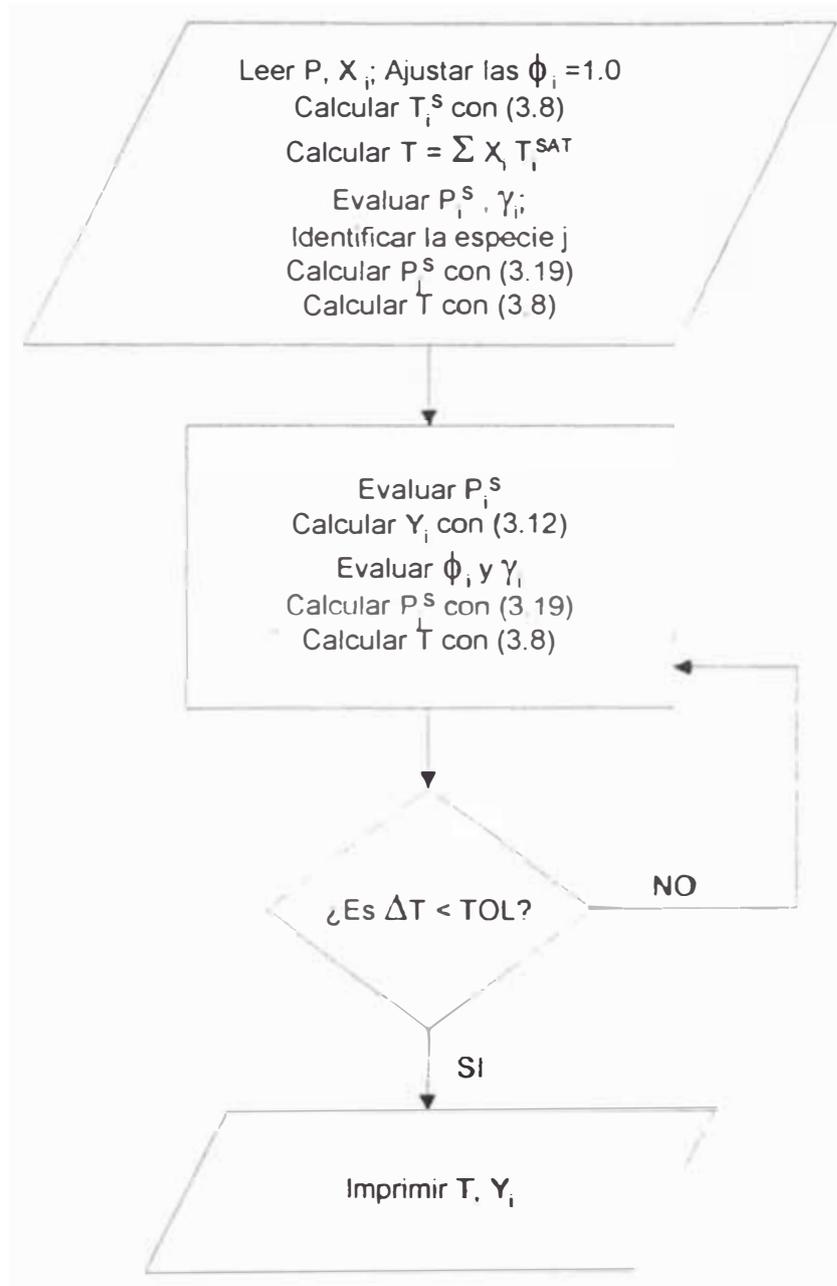
3.3.1 Diagrama de bloques para el cálculo de las presiones de burbuja.



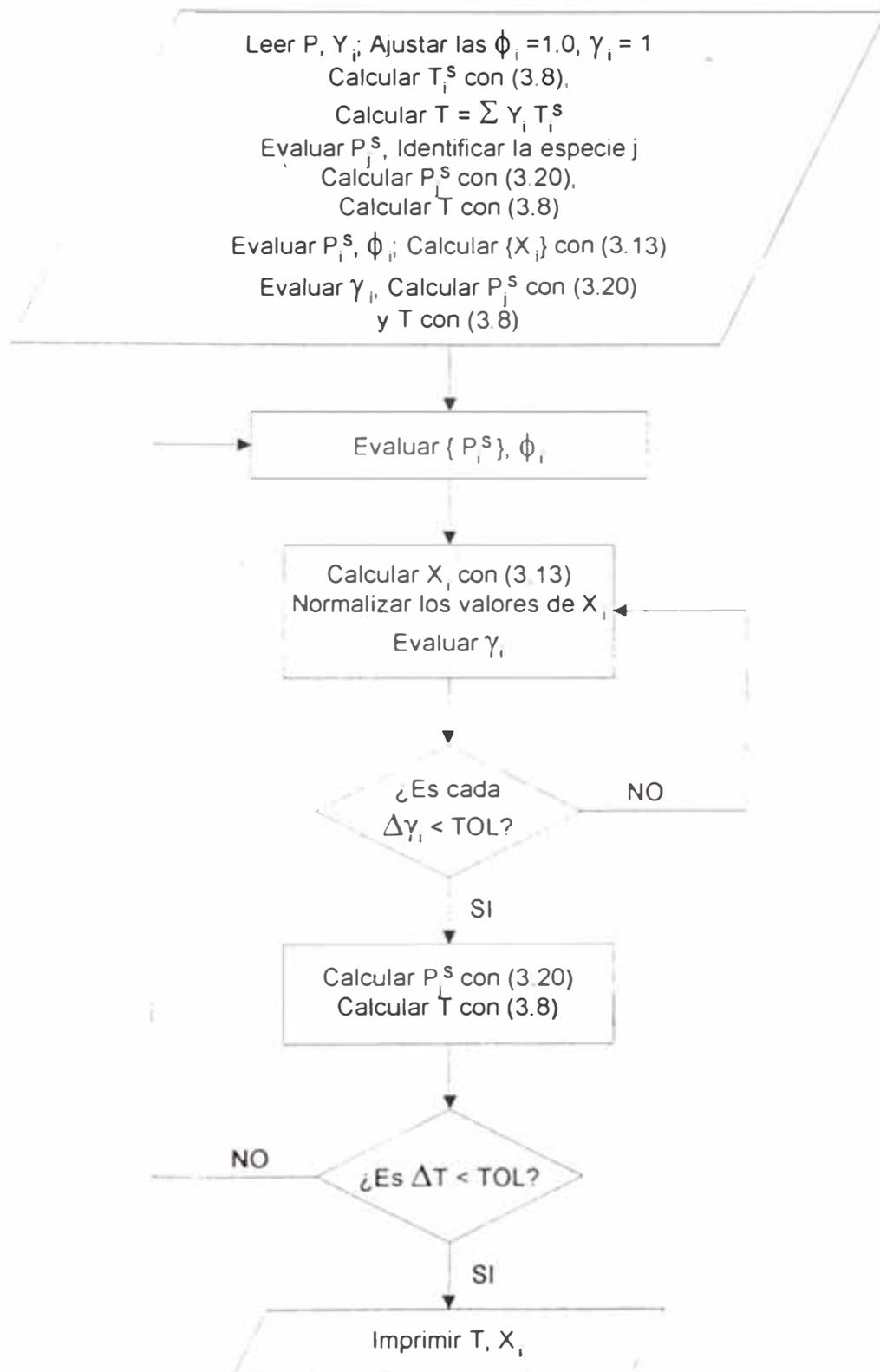
3.3.2 Diagrama de bloques para el cálculo de las presiones de rocío.



3.3.3 Diagrama de bloques para el cálculo de la temperatura de burbuja.



3.3.4 Diagrama de bloques para el cálculo de la temperatura de rocío.



3.4 METODO RIGUROSO PARA PREDECIR EL ELV.

De acuerdo al equilibrio de fase del ELV, se requieren dos parámetros, tales como T y X_i , T y Y_i , P y X_i ó P y Y_i ; los datos reportados experimentalmente, pueden ser tratados adecuadamente para encontrar los parámetros de los coeficientes de actividad; Van Ness y otros [130], [131], [132], [133], [134], [135], [136], [137], [138], [139], realizaron el tratamiento de los datos de ELV, que permite discriminar algunos datos reportados con ciertas desviaciones debido a errores propios de una experimentación.

El método, consiste en encontrar las condiciones de equilibrio en cada plato, mediante el método de Newton Raphson, cuyo procedimiento es el siguiente:

$$Y_i \phi_i P = \gamma_i X_i P_i^S \quad \dots \quad (3.21)$$

$$Y_i = \frac{\gamma_i X_i P_i^S}{\phi_i P} \quad (3.22)$$

$$\sum Y_i = 1 \quad \dots \quad (3.23)$$

$$\sum Y_i - 1 = 0 \quad \dots \quad (3.24)$$

$$\gamma_i = f(T, X_i) \quad \dots \quad (3.25)$$

$$\phi_i = f(P, Y_i) \quad \dots \quad (3.26)$$

$$P_i^{SAT} = f(T) \quad \dots \quad (3.27)$$

Normalmente, se conoce X_i y P y se calcula T y Y_i del siguiente modo:

$$F(T) = \sum \frac{\gamma_i X_i P_i^S}{\phi_i P} - 1 = 0 \quad \dots \quad (3.28)$$

La derivada de esta ecuación conduce a:

$$F'(T) = \sum \frac{X_i \phi_i P \left(P_i^S \frac{d\gamma_i}{dT} + \gamma_i \frac{dP_i^S}{dT} \right) - P \gamma_i X_i P_i^S \frac{d\phi_i}{dT}}{(\phi_i P)^2} \dots (3.29)$$

Luego:

$$T^{(K+1)} = T^{(K)} - \frac{F(T^{(K)})}{F'(T^{(K)})} \dots (3.30)$$

Se asume un valor inicial de $T^{(K)}$, luego se calcula:

$$\begin{aligned} \gamma_i &= f(T^K, X_i), & P_i^S &= f(T^K), \\ \frac{d\gamma_i(T^K, X_i)}{dT}, & & \frac{dP_i^S(T^K)}{dT} & \end{aligned}$$

Con:

$$\phi_i = 1 \Rightarrow \frac{d\phi_i}{dT} = 0$$

Esto permite el cálculo de T^{K+1} .

Luego

$$K_i = \frac{Y_i}{X_i} = \frac{\gamma_i P_i^S}{\phi_i P} \dots (3.31)$$

$$Y_i = \frac{X_i P_i^s \gamma_i}{\phi_i P} \dots \quad (3.32)$$

Esto permite encontrar $\phi_i = f(T^{K+1}, Y_i)$ y realizar el recalcu de T^{K+1} , hasta encontrar una tolerancia adecuada.

3.5 FLASH ISOTÉRMICO.

La aplicación de un balance de materia a un sistema de evaporación instantánea, permite encontrar la ecuación:

$$F(\psi) = \sum_{i=1}^C \frac{Z_i (1 - K_i)}{1 + \psi (K_i - 1)} = 0 \quad \dots \quad (3.33)$$

$$\psi = \frac{V}{F}$$

El parámetro ψ permite encontrar las condiciones de la mezcla:

Si $f(\psi) > 0 \Rightarrow$ La mezcla está por debajo de su punto de burbuja (líquido sobre sub-enfriado).

Si $f(\psi) = 0 \Rightarrow$ La mezcla está en su punto de burbuja.

Si $f(\psi) < 0 \Rightarrow$ La mezcla está por encima de su punto de rocío (vapor sobre calentado).

Si $f(\psi) = 1 \Rightarrow$ La mezcla está en su punto de rocío.

Este sistema también se resuelve de una manera apropiada mediante el método de Newton Raphson que permite encontrar la relación de líquido a vapor (ψ); para lo cual, la derivada de la función se expresa como:

$$F'(\psi) = \sum_{i=1}^c \frac{Z_i (1 - K_i)^2}{[1 + \psi (K_i - 1)]^2} \quad \dots \quad (3.34)$$

IV. PROPIEDADES FISICAS DEL SISTEMA

4.1 DENSIDAD DEL LIQUIDO.

4.1.1 Método de Cavett.

Asumiendo que los volúmenes molares de las especies en la fase líquida, son aditivos, la densidad de la mezcla líquida se calcula mediante:

$$\rho_L = \frac{M_L}{\sum X_i V_{Li}} \quad \dots \quad (4.1)$$

- ρ_L : Densidad del líquido.
- X_i : Fracción molar del líquido i.
- M_L : Peso molecular promedio de la mezcla.
- V_{Li} : Volumen molar del líquido i

El volumen molar del líquido (V_{Li}) es determinado mediante la ecuación empírica de Cavett [140].

$$V_{Li} = E_i \left(5,7 + \frac{3T}{T_{c_i}} \right) \quad \dots \quad (4.2)$$

- E_i : Constante de Cavett.
- T : Temperatura absoluta del sistema.
- T_{c_i} : Temperatura crítica de i.

Donde la constante E_i del volumen del líquido se calcula a partir del volumen molar del líquido medido a una temperatura conocida.

4.1.2 Método de COSTALD.

Hankinson y Thomson [141] proponen el método de COSTALD (Corresponding States Liquid Density), para el cálculo de las densidades de líquidos saturados. Fueron predecidos 4500 casos, obteniéndose una desviación media de 0,37%, que supera ampliamente al método SDR y al método desarrollado por Yen - Woods.

$$\rho_L = \frac{M_L}{V_L} \quad \dots \quad (4.3)$$

ρ_L : Densidad de la mezcla.

M_L : Masa molecular promedio de la mezcla.

V_L : Volumen molar promedio de la mezcla.

El volumen molar promedio de la mezcla, se determina mediante la siguiente correlación:

$$\frac{V_L}{V_{C_M}} = V_R^{(0)} \left(1 - W_{msrk} V_R^{(1)} \right) \quad \dots \quad (4.4)$$

Donde:

$$V_R^{(0)} = 1 + a(1 - T_{r,m})^{1/3} + b(1 - T_r)^{2/3} + c(1 - T_{r,m}) + d(1 - T_{r,m})^{4/3} \quad \dots \quad (4.5)$$

Para:

$$0,25 < T_{r,m} < 0,95$$

$$V_R^{(1)} = \frac{(e + f \times T_{rm} + g \times T_{rm}^2 + h \times T_{rm}^3)}{(T_{rm} - 1,00001)} \dots (4.6)$$

$$0,25 < T_{rm} < 1,0$$

$$T_{rm} = \frac{T}{Tc_m}$$

El cálculo de T_{c_m} , requiere el empleo de la siguiente regla de mezclado:

$$Tc_m = \frac{\sum_i \sum_j X_i X_j Vc_{ij} Tc_{ij}}{Vc_m} \dots (4.7)$$

$$Vc_{ij} \times Tc_{ij} = (Vc_i \times Tc_i \times Vc_j \times Tc_j)^{0,5} \dots (4.8)$$

Los valores de coeficientes a, b, c, d, e, f, g, y h, son constantes para cualquier compuesto y son iguales a:

| | |
|--------------|----------------|
| a = -1,52816 | e = -0,296123 |
| b = 1,43907 | f = 0,386914 |
| c = -0,81446 | g = -0,0427258 |
| d = 0,190454 | h = -0,0480645 |

$$Wmsrk = \sum X_i Wsrk_i \dots (4.9)$$

$$Vc_m = \frac{1}{4} \left\{ \sum_i X_i Vc_i + 3 \left(\sum_i X_i Vc_i^{2/3} \right) \left(\sum_i X_i Vc_i^{1/3} \right) \right\} \dots (4.10)$$

- X_i : Fracción molar del líquido i
- T_{c_i} : Temperatura crítica de i
- V_{c_i} : Volumen característico de i
- W_{srki} : Factor acéntrico de Soave - Redlich - Kwong

4.1.3 Método de Peng - Robinson.

En este método, la densidad del líquido, se calcula mediante la ecuación de estado generalizada. El factor de compresibilidad correspondiente a la fase líquida, (Z_L), es obtenido a partir de la ecuación de estado de Peng Robinson [142].

$$\rho_L = \frac{P \times M_L}{Z_L \times R \times T} \quad \dots \quad (4.11)$$

- ρ_L : Densidad del líquido
- P : Presión absoluta del sistema.
- M_L : Peso molecular promedio de la mezcla
- T : Temperatura absoluta
- Z_L : Factor de compresibilidad de la fase líquida

4.2 DENSIDAD DEL VAPOR.

4.2.1 Método de Henley y Seader.

A presiones bajas y medianas, Henley y Seader [140], sugieren el siguiente método, para el cálculo:

$$\rho_v = \frac{M_v}{\sum Y_i V_{vi}} \quad \dots \quad (4.12)$$

Donde:

Donde:

$$V_{v_i} = \frac{R T}{P} - \frac{0,4278 R T c_i}{P c_i T_{r_i}^{1.5}} \quad \dots \quad (4.13)$$

ρ_v : Densidad del vapor.

Y_i : Fracción molar del componente i en el vapor.

V_{v_i} : Fracción molar de i en el vapor.

T : Temperatura absoluta del sistema.

P : Presión absoluta del sistema.

T_{c_i} : Temperatura crítica de i .

P_{c_i} : Presión crítica de i .

T_{r_i} : Temperatura reducida de i . (T/T_{c_i}).

4.2.2 Método de Soave- Redlich - Kwong y Peng Robinson.

A presiones elevadas, la densidad del vapor se calcula mediante la ecuación de estado generalizada; el factor de compresibilidad Z_v , es obtenido a partir de la ecuación de estado de Soave - Redlich - Kwong y Peng - Robinson.

$$\rho_v = \frac{P M_v}{Z_v R T} \quad \dots \quad (4.14)$$

El método de predicción de las densidades en ambas fases depende del modelo de equilibrio líquido - vapor elegido.

| MODELO DE EQUILIBRIO DE FASES | METODO | PREDICCIÓN EMPLEADA |
|-------------------------------|---------|---------------------|
| SRK | COSTALD | SRK - PR |
| PR | PR | SRK - PR |
| UNIFAC | COSTALD | SRK - PR |
| EDMISTER | CAVETT | HENLEY - SEADER |

4.3 VISCOSIDAD DEL LIQUIDO.

Existen diversos modelos para la determinación de la viscosidad de líquidos en su punto de saturación (condición en la cual, el líquido se encuentra en equilibrio con su vapor).

Una ecuación muy utilizada, es la siguiente:

$$\ln \mu_L = \sum X_i \ln \mu_i \quad \dots \quad (4.15)$$

El cálculo de la viscosidad de los componentes puros se calcula mediante los siguientes métodos:

4.3.1 Método de Przedziecki y Sridhar.

La correlación de la viscosidad de sustancia puras, a bajas temperaturas, fue desarrollada por Przedziecki y Sridhar [143].

$$\mu_i = \frac{V_0}{B(V_{Li} - V_0)} \quad \dots \quad (4.16)$$

Donde:

$$V_0 = 0,0085 \times T_{c_i} \times W_i - 2,02 + \frac{V_{M_i}}{(0,342 \times \frac{T_{f_i}}{T_{c_i}} + 0,894)}$$

$$B = \left(0,33 \times \frac{V_{c_i}}{F} \right) - 1,12$$

$$F = 4,27 + 0,032 \times M_i - 0,077 \times P_{c_i} + 0,014 \times T_{f_i} - 3,82 \times \frac{T_{f_i}}{V_{c_i}}$$

V_{Li} : Volumen molar del componente puro del líquido a la temperatura T del sistema.

W_i : Factor acéntrico de Pitzer.

V_{Mi} : Volumen molar del componente puro en el líquido a su temperatura de fusión (Tf).

V_{ci} : Volumen crítico del componente i.

Los volúmenes molares V_{Li} y V_{Mi} son obtenidos a partir del método de Cavett.

4.3.2 Método de Letsou y Stiel.

A temperaturas elevadas ($Tr > 0.76$), Letsou y Stiel [144] propusieron el siguiente método basado en el Principio de los Estados Correspondientes, para la obtención de la viscosidad de líquidos puros.

$$\mu_{Li} \times E_i = \mu_{oi} + W_i \mu_{ii}$$

$$E_i = \frac{T_{ci}^{1/6} M_i^{1/2}}{P_{ci}^{2/3}}$$

$$\mu_{oi} = 0,015174 - 0,02135 \times Tr_i - 0,0075 \times Tr_i^2$$

$$\mu_{ii} = 0,042552 - 0,07674 \times Tr_i + 0,0340 \times Tr_i^2$$

$$0,76 \leq Tr_i \leq 0,98$$

W_i : Factor acéntrico de Pitzer

4.4 TENSION SUPERFICIAL DEL LIQUIDO.

Basado en el Principio de los Estados Correspondientes, la tensión superficial de una mezcla multicomponente en la fase líquida se calcula mediante [144]:

$$\sigma = P_{c_m}^{2/3} \times T_{c_m}^{1/3} \times Q_m \times \left(1 - \frac{T}{T_{c_m}} \right)^{11/9}$$

Los parámetros P_{c_m} , T_{c_m} y Q_m son definidos mediante las reglas de mezclado lineales.

$$P_{c_m} = \sum X_i P_{c_i}$$

$$T_{c_m} = \sum X_i T_{c_i}$$

$$Q_m = \sum X_i Q_i$$

Con:

$$Q_i = 0,1207 \times \left(1 + T_{b_{r,i}} \times \ln \frac{P_{c_i}}{1 - T_{b_{r,i}}} \right) - 0,281$$

$T_{b_{r,i}}$: Temperatura de ebullición reducida de i (T_{b_i}/T_{c_i}).

4.5 COEFICIENTE DE DIFUSION DEL LIQUIDO.

La determinación del coeficiente de difusión del componente i , en una mezcla multicomponente, se determina mediante la ecuación de Wilke - Chang [144].

$$D_i = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\phi \times M_L)^{0.5} T}{\mu_L V_{Li}^{0.6}}$$

$$\phi M_L = \sum X_j \phi_j M_j \quad ; \quad i \neq j$$

ϕ_j : Factor asociativo del solvente j

| Solvente | ϕ |
|---------------|--------|
| Agua | 2.6 |
| Metanol | 1.9 |
| Etanol | 1.5 |
| No asociativo | 1.0 |

X_j : Fracción molar del líquido j

T : Temperatura absoluta

μ_L : Viscosidad del líquido

V_{Li} : Volumen molar de i a su temperatura normal de ebullición

V. DISEÑO DE LA COLUMNA DE DESTILACION

5.1 INTRODUCCION.

Existen una serie de métodos de cálculos para proceder a la resolución de los balances de materia, energía y relaciones de equilibrio. Estos métodos de cálculo existentes pueden dividirse en tres grandes grupos: gráficos, simplificados y detallados o plato a plato. Por la forma de realizar el cálculo, también pueden dividirse en métodos de cálculo manuales y métodos de resolución por computadora.

El método de cálculo a emplear depende del rigor requerido y de los elementos de cálculo disponibles: computadora, paquetes, etc. Por ejemplo, resulta absurdo utilizar un programa costoso de resolución riguroso, por computadora, cuando lo que se pretende obtener es un valor aproximado de las dimensiones de la columna, es decir un estudio preliminar de factibilidad. También se deberá tener en cuenta que la mayor incertidumbre radica en los datos de equilibrio líquido - vapor y la eficiencia del plato, que en el propio cálculo de separación

5.2 DEFINICION DE VARIABLES.

La solución matemática de un proceso de destilación, será posible siempre y cuando el número de variables sea igual al número de ecuaciones independientes, es decir:

$$N_D = N_V - N_E$$

Donde:

- N_V Es número total de incógnitas
- N_E Es número de relaciones restrictivas entre las incógnitas (ecuaciones independientes)

N_D Es el número de variables de diseño, que indica los grados de libertad

Las variables de diseño más importantes, en destilación continua son:

- 1.- Concentraciones de los flujos.
- 2.- Temperaturas.
- 3.- Presiones.
- 4.- Gastos (o caudales).
- 5.- Variables de repetición, Nr.

Las diversas relaciones restrictivas pueden dividirse en los tipos siguientes:

- 1.- Inherentes.
- 2.- De balance de masa.
- 3.- De balance de energía.
- 4.- De distribución de fases.
- 5.- De equilibrio químico.

Las relaciones inherentes son, por lo común el resultado de definiciones, por ejemplo en el equilibrio líquido - vapor se tiene:

$$T^V = T^L ; P^V = P^L$$

Las restricciones del balance de masa son los "c" balances de masa que se escriben para cada componente.

Las restricciones de distribución de fases, se refieren a las condiciones del equilibrio de fases, es decir $f_i^V = f_i^L$.

En sistemas vapor - líquido - líquido, cada componente tendrá restricciones, pero solo dos independientes.

El elemento más simple de estudiar es una corriente homogénea única. Las variables necesarias para definir una corriente homogénea en un punto dado son las siguientes:

| | N_D |
|-----------------|---------|
| Concentraciones | $C - 1$ |
| Temperatura | 1 |
| Presión | 1 |
| Intensidad | 1 |
| | $C + 2$ |

Estos conceptos pueden ser aplicados a unidades más complejas, como es el caso de la destilación continua, cuando se estudia el sistema por métodos cortos.

Un posible conjunto de especificaciones de variables de diseño es:

| Especificaciones de variables | Número de variables |
|---|----------------------------|
| 1.- Presión en cada etapa (incluido el ebullición parcial). | N |
| 2.- Presión a la salida del divisor de flujo | 1 |
| 3.- Presión a la salida del condensador total | 1 |
| 4.- Velocidad de transmisión de calor en cada etapa (excluyendo el ebullición parcial). | (N - 1) |
| 5.- Velocidad de transmisión de calor en el divisor. | 1 |
| 6.- Fracciones molares de la alimentación y flujo total | C |
| 7.- Temperatura de la alimentación | 1 |
| 8.- Presión de la alimentación. | 1 |
| 9.- Temperatura del condensado. | 1 |
| 10.- Número total de etapas. | 1 |
| 11.- Localización de la etapa de alimentación. | 1 |
| 12.- Localización de la etapa de corriente lateral. | 1 |
| 13.- Velocidad de flujo total de la corriente lateral. | 1 |
| 14.- Velocidad de flujo total de destilado. | 1 |
| 15.- Relación de reflujo. | 1 |

$$N_D = (2N + C + 11)$$

En la mayor parte de las operaciones de separación, se conocen o ya están fijadas las variables relacionadas con las condiciones de alimentación, las velocidades de transmisión de calor en las etapas, así como las presiones de las etapas. Las demás especificaciones pueden ser sustituidas por otras, siempre que las variables sean matemáticamente independientes entre sí y de otras variables ya conocidas.

En la lista anterior las 9 primeras entradas casi siempre son conocidas o están especificadas. Sin embargo las variables 10 a 15 pueden ser sustituidas por otras, como por ejemplo:

16.- Flujo de calor en el condensador.

- 17.- Flujo de calor en el ebullidor.
- 18.- Recuperación o fracción molar de un componente en las colas.
- 19.- Recuperación o fracción molar de un componente en el destilado.
- 20.- Flujo máximo de vapor en la columna.

La combinación 1 a 9, 10, 11, 12, 14, 16 y 20 es muy conveniente cuando se trata de estudiar el funcionamiento de una columna existente con una nueva alimentación.

Una selección no adecuada de las variables de diseño concluirá generalmente a la imposibilidad de resolución de las ecuaciones.

5.3 MEZCLAS BINARIAS.

El método gráfico más común es el de Mc Cabe - Thiele cuyo procedimiento fue programado por Carrasco F. y Costa J. [145]; la ventaja principal del método es su representación intuitiva que facilita el análisis y la optimización. El inconveniente principal es que, para separaciones en la que se requieren muchos platos, da errores apreciables, excepto que se recurra a ampliaciones de escala en las partes correspondientes a los extremos de la columna, esto último es engorroso y consume demasiado tiempo.

El método de Ponchon y Savarit, cuyo programa de cálculo también implementado por Carrasco F. y Acosta J. [146], es utilizado con mucha frecuencia en las universidades, pero que en la industria es muy poco utilizado, debido a que difícilmente se consigue los datos de entalpía. Los casos en los que suele emplearse este método son aquellos en los que existen fuertes efectos térmicos y además se dispone de datos de calores de solución.

5.4 MEZCLAS MULTICOMPONENTES.

Los procedimientos de cálculo para el diseño de columnas de destilación de mezclas multicomponentes pueden dividirse en dos grandes grupos: métodos simplificados y métodos rigurosos plato a plato.

Los procedimientos gráficos tienen poca importancia en el estudio de las mezclas multicomponentes, ya que su campo se reduce al estudio de las mezclas ternarias, y, además, su precisión suele ser pequeña, sin que ello implique un ahorro importante en el tiempo de cálculo. La aplicación más frecuente de los métodos gráficos suelen ser la destilación azeotrópica y extractiva, cuando se dispone de los diagramas ternarios necesarios.

5.4.1 Métodos Rigurosos de Cálculo.

La disponibilidad de computadoras rápidas y potentes han favorecido el desarrollo de métodos rigurosos de cálculo para mezclas multicomponentes, pues su utilización permite la resolución de los métodos de cálculo plato a plato en tiempos muy cortos. Los métodos modernos de cálculo plato a plato son de gran precisión y el error de los resultados provienen de los datos de equilibrio y entalpía.

El cálculo de la destilación multicomponente supone la resolución de cuatro tipos de ecuaciones que condicionan el proceso:

- a. Relaciones de equilibrio.
- b. Balances de materia alrededor de cada plato.
- c. Balances de energía alrededor de cada plato.
- d. Ecuaciones restrictivas de la suma de fracciones molares.

Las relaciones de equilibrio:

$$Y_{i,n} - K_{i,n} X_{i,n} = 0$$

Pueden sustituirse en las demás ecuaciones, eliminando las composiciones en la fase, $Y_{i,n}$, con lo que el conjunto de ecuaciones se reduce a:

$$\begin{aligned} C_{i,n} (X_{i,n}, V_n, T_n) &= 0 \\ E_n (X_{i,n}, V_n, T_n) &= 0 \\ M_n (X_{i,n}, V_n, T_n) &= 0 \end{aligned}$$

Donde las funciones $C_{i,n}$ representa los balances de materia, las E_n los balances de energía y las M_n representan la suma de las fracciones molares. $X_{i,n}$, V_n y T_n simbolizan, las fracciones molares del componente i , el caudal molar de vapor y la temperatura en el plato n , respectivamente

Las $C_{i,n}$ ecuaciones no son en general, lineales en $X_{i,n}$ pero la linealidad se supone para la resolución iterativa. La matriz de coeficientes C_i es tridiagonal de tamaño $N \times N$. Por otra parte, es preciso especificar un cierto número de variables de diseño que, unidas a las ecuaciones antes citadas, nos dan el número total de variables en la columna.

Para la resolución de estos sistemas de ecuaciones, se presentan una serie de opciones que configuran los distintos métodos de cálculo. Perry [147], [148] muestra una excelente revisión de estas decisiones. He aquí un resumen de la misma.

En primer lugar, para resolver un problema de destilación multicomponente, es preciso, decidir la forma de agrupar las ecuaciones, existen dos alternativas principales:

1. Agrupar por plato, obligando a satisfacer los cuatro tipos de ecuaciones para cada plato. Este es el tipo de agrupación más usual en los métodos de resolución manual, pero tienen el inconveniente, de que se requiere suponer las composiciones en los extremos de la columna. Esto puede generar acumulación de errores de truncamiento.
2. Agrupar por tipo de ecuación para todos los platos al mismo tiempo; está es la agrupación preferida para el cálculo con ordenador.

En segundo lugar, hay que determinar el orden en que deben resolverse los distintos tipos de ecuaciones, el orden usual es 1, 2, 3, 4. En efecto, las ecuaciones de Balance de materia deben resolverse conjuntamente, con las relaciones de equilibrio.

En tercer lugar hay que decidir la forma de resolver las ecuaciones y el orden de determinación de las distintas variables. Las ecuaciones de la matriz C pueden utilizarse para generar $X_{i,n}$. A partir de aquí, quedan dos alternativas para la solución de las ecuaciones anteriores. La primera alternativa consiste en utilizar los balances de energía para generar V_n y emplear las ecuaciones restrictivas de suma de fracciones molares para calcular la nueva T_n . Esta nueva forma de resolución se conoce con el nombre del método BP o del punto de burbuja (Bubble Point Method). La segunda alternativa consiste en obtener un nuevo T_n de los balances de energía y en generar los nuevos V_n a partir de sumas de caudal de vapor de cada componente que automáticamente satisface las

ecuaciones restrictivas. A esta alternativa se la conoce con el nombre de método SR (Sum - Rates - Method).

El método BP trabaja muy bien para alimentaciones con intervalo de destilación relativamente estrecho (alimentaciones típicas de destilación), mientras que el método SR solo funciona adecuadamente para alimentaciones con intervalo de destilación amplia (alimentaciones típicas de absorción). Friday y Smith [149] estudiaron los campos de convergencia de cada método y los criterios para determinarlos. Se han propuesto algoritmos de tipo mucho más general, que resuelven conjuntamente las ecuaciones del balance de materia y energía, y son aplicables a tipos muy diferentes de alimentación.

Para resolver la matriz C y obtener el nuevo perfil de concentraciones existen diversos métodos. Distintos autores, entre ellos Grabbe, Rano y Wooldrige [150], Lapidus [151] y Friday Smith [149], describen algoritmos para la resolución de este problema.

El cálculo del nuevo perfil de temperatura está condicionado naturalmente por el método elegido para la resolución de las ecuaciones. Si se eligió el método BP, el nuevo perfil de temperatura se obtiene mediante un algoritmo eficiente de punto de burbuja. Si se eligió el método SR, las nuevas temperaturas pueden obtenerse mediante formulas de recurrencia basadas en la aproximación de Newton, tales como los descritos por Naphtali y Sandholm [152], Friday y Smith [149].

Entre los algoritmos publicados basados en el cálculo plato a plato, los modelos más conocidos son los de Lewis - Matheson [153] y Thiele - Geddes [130]. El método de Lewis - Matheson fue pionero en la aplicación de los cálculos plato a plato, en mezcla

multicomponentes y es una ampliación del método de Sorel para sistemas binarios.

Se trata de un método de diseño que utiliza como datos de partida las composiciones del fondo y del destilado, el caudal, la composición y entalpía de la alimentación y el valor del reflujo mínimo. A partir de estos datos, el modelo calcula el número de platos necesarios, la relación de reflujo, el caudal de destilado y el plato óptimo de alimentación.

El método de Thiele - Geddes [154] no es realmente de diseño sino de simulación, sin embargo, se usa ampliamente para diseño, porque un especialista con experiencia puede llegar con este método a la solución deseada con un número pequeño de corridas por computadora. Este método ha sido descrito con detalle por Lyster [155] y Holland [156].

5.4.2 Métodos Aproximados en la Destilación de Mezclas Multicomponentes.

5.4.2.1 Generalidades.

Los métodos abreviados de cálculo para la resolución aproximada de problemas de operaciones de varias etapas y multicomponentes siguen teniendo usos prácticos, aún cuando se dispone de computadoras que permiten obtener soluciones más rigurosas. Con frecuencia, los datos disponibles de equilibrio de fases y entalpía no son suficientemente precisos para justificar los prolongados métodos rigurosos. O bien, en estudios más profundos de diseño y optimización, se pueden desarrollar con rapidez y a bajo costo en muchos casos, mediante un método abreviado para definir aproximadamente las

especificaciones óptimas que se puedan investigar a continuación, en forma más exacta, mediante un método riguroso.

Según Perry [157], el procedimiento de cálculo, vía métodos cortos, permite ahorrar un tiempo costoso de computadora, por que el tiempo que se requiere para un método riguroso suele sobrepasar al necesario para un método abreviado en un factor de 10 o más.

5.4.2.2 Grado de separación.

a) Ecuación de Hengstebeck - Geddes.

La mayoría de los métodos simplificados están basados en el siguiente esquema: En primer lugar, se determina el mínimo número de platos a reflujo total y el reflujo mínimo. A partir de estos datos, se calcula el número de platos teóricos para un reflujo dado.

La ecuación de Hengstebeck - Geddes [158] proporciona la distribución de un sistema multicomponente en el destilado y el residuo.

$$\text{Log} \frac{D_i}{B_i} = A + B \times \text{Log} \alpha_i \quad \dots \quad (5.1)$$

D_i Moles de i en el destilado.

B_i Moles de i en el residuo.

α_i Volatilidad relativa de i en la alimentación.

$$\alpha_i = \frac{K_i}{K_{hK}} \dots \quad (5.2)$$

Las constantes de régimen A y B son obtenidas a partir de las recuperaciones del componente ligero clave en el destilado (R_{cLK}) y del componente pesado clave en el residuo (R_{chK}), así como de la volatilidad de componente ligero clave α_{LK}

$$A = -\text{Log} \frac{R_{chK}}{(1 - R_{chK})} \dots \quad (5.3)$$

$$B = \frac{\text{Log} \left[\frac{R_{cLK} \times R_{chK}}{(1 - R_{cLK})(1 - R_{chK})} \right]}{\text{Log} \alpha_{LK}} \dots \quad (5.4)$$

Donde:

$$R_{cLK} = \frac{D_{LK}}{F_{LK}}; \quad R_{chK} = \frac{B_{hK}}{F_{hK}}$$

D_{LK} : Moles de ligero clave en el destilado.

F_{LK} : Moles del componente ligero clave en la alimentación.

B_{hK} : Moles del componente pesado clave en el residuo.

F_{hK} : Moles del componente pesado - clave en la alimentación.

Las recuperaciones de los componentes no claves, son calculados mediante la ecuación (5.1) y un balance de materia individual.

$$\frac{D_i}{F_i} = \frac{(10^A \alpha_i^B)}{(1 + 10^A \alpha_i^B)} \quad \dots \quad (5.5)$$

$$\frac{B_i}{F_i} = \frac{1}{(1 + 10^A \alpha_i^B)} \quad \dots \quad (5.6)$$

b) **Ecuación de Smith - Brinkley.**

Ampliando el desarrollo de Kremser, Smith y Brinkley [159], presentan una ecuación general para la predicción del grado de separación de un sistema multicomponente, aplicable a procesos de absorción, extracción y destilación; la forma que se aplica a un proceso de destilación, es la siguiente:

$$R_{Bi} = \frac{(1 - S_{Ni}^{N-M}) + R(1 - S_{Ni})}{(1 - S_{Ni}^{N-M}) + R(1 - S_{Ni}) + H_i S_{Ni}^{N-M} (1 - S_{Mi}^{M+1})} \quad \dots \quad (5.7)$$

$$R_{Bi} = \frac{B_i}{F_i} \quad \dots \quad (5.8)$$

$$S_{Ni} = \frac{K_{Ni} \times V_N}{L_N} \quad \dots \quad (5.9)$$

$$S_{Mi} = \frac{K_{Mi} \times V_M}{L_M} \quad \dots \quad (5.10)$$

$$H_i = \frac{K_{Fi} \times L_N \times (1 - S_{Ni})}{K_{Ni} \times L_M \times (1 - S_{Mi})} \quad \dots \quad (5.11)$$

Para condensador total:

$$R_i = R \quad \dots \quad (5.12)$$

Condensador parcial:

$$R_i = \frac{R}{K_{TOP i}} \quad \dots \quad (5.13)$$

- R_{Bi} : Recuperación del componente i en el residuo
- S_{Ni}, S_{Mi} : Factores de absorción en las secciones de rectificación y agotamiento respectivo
- N : Número total de etapas de equilibrio
- M : Número de etapas teóricas abajo de la alimentación
- R : Relación de reflujo externo (L/D)
- K_{Ni}, K_{Mi} : Constantes de equilibrio en las secciones de rectificación y agotamiento respectivo
- V_N, V_M : Flujos de vapor en las secciones de rectificación y agotamiento respectivamente
- L_N, L_M : Flujos de líquido en las secciones de rectificación y agotamiento respectivamente

K_{Fi} : Constante de equilibrio de i en la alimentación

K_{TOPi} : Constante de equilibrio de i en el domo

K_{Ni} y K_{Mi} , son valores constantes y fundamentalmente dependientes de la temperatura y presión de la sección respectiva:

$$K_{Ni} = f(T_N, P_N) \quad \dots \quad (5.14)$$

$$K_{Mi} = f(T_M, P_M) \quad \dots \quad (5.15)$$

Donde:

$$T_N = \frac{(T_{TOP} + T_F)}{2} \quad \dots \quad (5.16)$$

$$T_M = \frac{(T_F + T_{BOT})}{2} \quad \dots \quad (5.17)$$

$$P_N = \frac{(P_{TOP} + P_F)}{2} \quad \dots \quad (5.18)$$

$$P_M = \frac{(P_F + P_{BOT})}{2} \quad \dots \quad (5.19)$$

T_N, T_M : Temperaturas efectivas en ambas secciones

P_N, P_M : Presiones efectivas en ambas secciones

T_{TOP} : Temperatura del vapor saturado en el domo

T_{BOT} : Temperatura del líquido saturado en el fondo

T_F : Temperatura en la zona de alimentación

| | | |
|-----------|---|-----------------------------|
| P_{TOP} | : | Presión en el domo. |
| P_{BOT} | : | Presión en el fondo. |
| P_F | : | Presión en la alimentación. |

El método de Hengstebeck - Geddes es utilizado en el cálculo de la distribución de los componentes no - clave en las corrientes de salida. La ecuación de Smith - Brinkley constituye el método empleado por el programa DCDC de simulación. El método involucra un proceso iterativo a fin de satisfacer las condiciones operacionales impuestas (flujo de destilado, relación de reflujo, presión). El método de convergencia requiere inicialmente una suposición de la temperatura en la zona de alimentación (T_F) a fin de obtener los factores de absorción en cada sección (S_{Ni} , S_{Mi}). El programa emplea la media aritmética de las temperaturas terminales de la columna como estimado inicial de T_F :

$$T_F = \frac{(T_{TOP} + T_{BOT})}{2} \quad \dots \quad (5.20)$$

Una vez estimada la temperatura en la zona de alimentación, el programa emplea la ecuación (5.7) para calcular la distribución de cada componente en los productos de destilado y residuo. El destilado total resultante es comparado con el valor del destilado especificado. Se llevan a cabo iteraciones subsecuentes (variando la temperatura en la zona de alimentación) hasta que el destilado total resultante sea aproximadamente igual al valor especificado. Una vez que el procedimiento anterior converge

adecuadamente, el programa lleva a cabo un ajuste de los flujos individuales resultantes en las corrientes de salida (D_i , B_i) a fin de que el destilado total resultante sea exactamente igual al destilado total especificado (D). Para tal efecto el programa emplea el método de ajuste de Lyster [160].

(I) Obtener ϕ a partir de la siguiente relación:

$$D = \sum F_i \left(1 + \phi \times \frac{B_i}{D_i} \right) \quad \dots \quad (5.21)$$

(II) Los flujos ajustados son:

$$D_i = \frac{F_i}{\left(1 + \phi \times \frac{B_i}{D_i} \right)} \quad \dots \quad (5.22)$$

$$B_i = F_i - D_i \quad \dots \quad (5.23)$$

5.4.2.3 Etapas Teóricas.

a) Correlación de Gilliland.

Guilliland [161] presentó una correlación empírica para el cálculo aproximado del número de etapas en equilibrio. La correlación gráfica relaciona el reflujo mínimo (R_{min}), el número de etapas mínimas (N_{min}) y el reflujo real (R).

La ecuación de Eduljee [162], representa en forma matemática la correlación de Gilliland, y es empleada por el programa:

$$Y = 0.75 - 0.75 \times X^{0.5668} \quad \dots \quad (5.24)$$

$$Y = \frac{(N - N_{\min})}{(N + 1)} \quad \dots \quad (5.25)$$

$$X = \frac{(R - R_{\min})}{(R + 1)} \quad \dots \quad (5.26)$$

Van Winkle y Tood [163], presentaron la siguiente correlación:

Para: $X < 0.125$

$$Y = 0.5039 - 0.5968X - 0.0908 \text{Log} X \quad \dots \quad (5.27)$$

Para: $X > 0.125$

$$Y = 0.6257 - 0.9868X + 0.516X^2 - 0.1738X^3 \quad \dots \quad (5.28)$$

Hohmann and Lockhart [164], sugieren la siguiente correlación:

$$Y = \frac{0.65 - 0.50 X}{1.0 - 1.25 X} \quad \dots \quad (5.29)$$

Y Molokanov y otros [165], presentan la siguiente correlación:

$$Y = 1 - \text{Exp} \left(\frac{1 + 54.4 X}{11 + 117.2 X} \times \frac{X - 1}{\sqrt{X}} \right) \quad \dots \quad (5.30)$$

La relación de reflujo mínimo (R_{\min}) es determinada mediante el método de Underwood, cuyo procedimiento de cálculo es el siguiente:

(I) Obtener θ a partir de siguiente ecuación:

$$\frac{\sum \alpha_i Z_i}{(\alpha_i - \theta)} = 1 - q \quad \dots \quad (5.31)$$

α_i : Volatilidad relativa de i en la alimentación.

Z_i : Fracción molar de i en la alimentación.

θ : Parámetro de Underwood.

q : Fracción de líquido alimentado.

$$\alpha_{LK} < \theta < 1$$

(II) Calcular R_{\min} :

$$R_{\min} = \frac{\sum \alpha_i X_{Di}}{(\alpha_i - \theta) - 1} \quad \dots \quad (5.32)$$

El número de etapas mínimas es calculado mediante la ecuación de Fenske:

$$N_{\min} = \frac{\text{Ln} \left(\frac{Y_{IK} X_{hK}}{X_{IK} Y_{hK}} \right)}{\text{Ln} \alpha_M} \quad \dots \quad (5.33)$$

Y_{IK} : Fracción molar del componente ligero - clave en el domo.

Y_{hK} : Fracción molar del componente pesado - clave en el domo

X_{hK} : Fracción molar del componente pesado - clave en el fondo

α_m : Volatilidad relativa promedio del componente ligero - clave definida como media geométrica de las volatilidades relativas en el domo (α_{TK}), en la alimentación (α_{FK}), y en el fondo (α_{BK}):

$$\alpha_m = (\alpha_{TK} \times \alpha_{FK} \times \alpha_{BK})^{1/3} \quad \dots \quad (5.34)$$

b) Correlación de Erbar - Maddox.

A bajos valores de R/R_{min} , Erbar y Maddox [166], desarrollaron una correlación superior a la presentada por Gilliland, Borna y Ginn [167], representaron matemáticamente la correlación de Erbar - Maddox mediante dos grupos de ecuaciones aplicadas a casos de diseño y simulación. Las ecuaciones de Borna y Ginn aplicados al caso de diseño son:

$$X = \theta + A \theta^{(-B)} \text{Sen}(\pi \theta) \quad \dots \quad (5.35)$$

$$\theta = \frac{Y - Z}{1 - Z} \quad \dots \quad (5.36)$$

$$A = 0.16 + 0.3(1-Z)^2 - 0.3(1-Z)^3 \dots \quad (5.37)$$

$$B = 0.56 + Z - 0.5Z^2 - 0.6Z^3 \dots \quad (5.38)$$

$$X = \frac{N_{\min}}{N} \dots \quad (5.39)$$

$$Y = \frac{R}{R+1} \dots \quad (5.40)$$

$$Z = \frac{R_{\min}}{(R_{\min} + 1)} \dots \quad (5.41)$$

La relación de reflujo mínimo (R_{\min}) es obtenida a partir del método de Underwood (ecuaciones 5.31 y 5.32). El número de etapas mínimas (N_{\min}) es determinada mediante la ecuación de Fenske (5.33 y 5.34)

5.4.2.4 Eficiencia Global.

a) Correlación de Drickamer - Bradford.

Drickamer y Bradford [168] desarrollaron una correlación empírica la cual incorpora la viscosidad del líquido como función de la eficiencia global. La correlación resultante es representada por la ecuación:

$$E_g = 0.17 - 0.265 \ln \mu_m \dots \quad (5.42)$$

μ_m : Viscosidad de la alimentación (gas) evaluada a la temperatura promedio de la columna

$$T = \frac{(T_{TOP} + T_{BOT})}{2} \quad \dots \quad (5.43)$$

b) Correlación de O'Connell.

O'Connell [169], reconsideró la correlación de Drickamer - Bradford y desarrolló una correlación superior al introducir la volatilidad relativa de los componentes clave como parámetro funcional de la eficiencia global. Su representación matemática es proporcionada mediante la siguiente ecuación:

$$E_g = 0.485 - 0.129B - 0.018B^2 + 0.001B^3 \quad \dots \quad (5.44)$$

$$B = \text{Ln} (\alpha_m \times \mu_m) \quad \dots \quad (5.45)$$

α_m : Volatilidad relativa promedio de los componentes clave definida como la media aritmética de las volatilidades relativas de domo y fondo:

$$\alpha_m = \frac{(\alpha_{TOP} + \alpha_{BOT})}{2} \quad \dots \quad (5.46)$$

μ_m : Viscosidad promedio del líquido, definida como la media aritmética de las viscosidades del líquido en el domo y en fondo:

$$\mu_m = \frac{(\mu_{TOP} + \mu_{BOT})}{2} \quad \dots \quad (5.47)$$

c) **Correlación de Mac Farland.**

Mac Farland, Sigmund y Van Winkle [170] llevaron a cabo estudios de sistemas binarios empleando platos perforados. Estos estudios permitieron generar 42 modelos estadísticos basados en grupos adimensionales para la predicción de eficiencia de Murphree en la fase vapor (E_V). El modelo que proporcionó los mejores coeficientes de correlación múltiple y aceptables desviaciones:

$$E_V = 6.8 (Re \times S_C)^{0.1} \times (DG \times S_C)^{0.115} \quad \dots \quad (5.48)$$

Re : Número de Reynolds modificado:

$$Re = \frac{H_w \times G}{\mu_L \times F_A} \quad \dots \quad (5.49)$$

H_w : Altura del vertedero, pies

G : Velocidad superficial del vapor basada en el área transversal de la columna (Lb/pie²xhr)

μ_L : Viscosidad del líquido (Lb /piexhr)

F_A : Fracción de área libre

S_C : Número de Schmidt del líquido

$$S_C = \frac{\mu_L}{\rho_L \times D_{LK}} \quad \dots \quad (5.50)$$

ρ_L : Densidad del líquido

μ_L : Viscosidad del líquido

D_{LK} : Coeficiente de difusión del ligero - clave en el líquido (pie²/sg)

D_G : Número de tensión superficial

$$D_G = \frac{\sigma_L}{\mu_L \times U_{VS}} \quad \dots \quad (5.51)$$

σ : Tensión superficial del líquido (Lb /hr²)

U_{VS} : Velocidad superficial del vapor (pie/hr)

Es factible el cálculo de la eficiencia global (E_g) a partir de la eficiencia de Murphree (E_v), obtenida a partir de la ecuación (5.48); la equivalencia es realizada mediante la relación de Lewis:

$$E_g = \frac{\text{Ln}(1 + E_v \times (\lambda - 1))}{\text{Ln } \lambda} \quad \dots \quad (5.52)$$

Donde:

$$\lambda = \frac{M \times V}{L} \quad \dots \quad (5.53)$$

$$M = \frac{\alpha_n}{(1 + X_n (\alpha_n - 1))^2} \quad \dots \quad (5.54)$$

- V : Flujo de vapor.
 L : Flujo de líquido.
 α_n : Velocidad relativa del componente ligero
 - clave en el plato n .
 X_n : Fracción molar del líquido que abandona
 la etapa n .

5.5 ALTURA DE LA COLUMNA.

Henley y Seader [136] proporciona un estimado aceptable de la altura de la columna, H_C :

$$H_C = H_{TOP} + S_{TP} \times N_{REAL} + H_{BOT} \quad \dots \quad (5.55)$$

- H_{TOP} : 4 pies arriba del plato superior de la columna para
 remover posibles arrastres de líquido.
 S_{TP} : Espaciamiento entre platos (pies).
 N_{REAL} : Número de platos reales (N/E_g).
 H_{BOT} : 10 pies abajo del plato inferior para un nivel adecuado de
 líquido en el fondo.

5.6 LOCALIZACION OPTIMA DE LA ETAPA DE ALIMENTACION.

Kirkbride [171] propone una ecuación empírica para el cálculo de la localización óptima de la etapa de alimentación.

$$\frac{N_R}{N_S} = \left(\frac{Z_{hK}}{Z_{IK}} \times \left(\frac{X_{IK}}{Y_{hK}} \right)^2 \times \frac{B}{D} \right)^{0.206} \quad \dots \quad (5.56)$$

- N_R : Número de etapas arriba de la alimentación.
 N_S : Número de etapas abajo de la alimentación.

- Z_{LK}, Z_{hK} : Fracciones molares del componente ligero - clave y pesado - clave en la alimentación
 X_{LK} : Fracción molar del componente ligero - clave en el fondo
 Y_{hK} : Fracción molar del componente pesado - clave en el domo
 B : Flujo residual
 D : Flujo de destilado

5.7 DIAMETRO DE LA COLUMNA.

El diámetro de una columna de platos es calculado mediante las siguientes ecuaciones:

$$D_C = \left[\frac{1.27324 \times A_N}{1 - \left(\frac{A_D}{A_T} \right)^{0.5}} \right]$$

$$A_N = \frac{V}{F_f \times V_f \times \rho_V \times 3600}$$

- D_C : Diámetro de la columna (pies)
 A_N : Area neta (pies²)
 A_D : Area de la bajante (pies²)
 A_T : Area transversal de la columna (pies²)

$$A_T = 0.7854 D_C^2 \quad \dots \quad (5.59)$$

- V : Flujo de vapor (Lb/hr)
 F_f : Factor de inundación ($0.5 < F_f < 0.9$)
 V_f : Velocidad de inundación (pie/sg)

ρ_v : Densidad del vapor (lb/pie³)

Oliver [172] sugiere los siguientes valores de A_D/A_T con respecto al parámetro de flujo de Sherwood (**FLV**)

| Parámetro de flujo | A_D/A_T |
|----------------------|-----------------------|
| $FLV \leq 0,1$ | 0,1 |
| $0,1 < FLV \leq 1,0$ | $0,1 + (FLV - 0,1)/9$ |
| $1,0 < FLV$ | 0,2 |

donde:

$$FLV = \left(\frac{L}{V} \right) \times \left(\frac{\rho_v}{\rho_L} \right)^{0.5} \quad \dots \quad (5.60)$$

L : Flujo de líquido (Lb/hr).

ρ_v : Densidad del líquido (lb/ pie³).

La velocidad de inundación (basada en el área neta del plato) es calculada mediante la ecuación de Souders - Brown modificado:

$$V_f = Fe \times F_{AH} \times \left(\frac{\sigma}{20} \right)^{0.2} C_{SB} \times \left(\frac{\rho_L - \rho_v}{\rho_v} \right)^{0.5} \quad \dots \quad (5.61)$$

Donde:

Fe : Factor de espuma ($0,3 \leq Fe < 1$)

F_{AH} : Factor de área perforada; su valor depende de la relación existente entre el área perforada y el área activa (**AH/AA**)

| AH/AA | F _{AH} |
|--------------------|------------------|
| AH/AA < 0,06 | 10 (AH/AA) + 0,1 |
| 0,06 ≤ AH/AA ≤ 0,1 | 5 (AH/AA) + 0,5 |
| 0,10 < AH/AA | 1,0 |

Fair, desarrolló una correlación empírica generalizada para el cálculo del parámetro de capacidad de Souders - Brown (C_{SB}) con respecto al parámetro de flujo (FLV) y al espaciamiento entre platos (S_{TP}). La ecuación de Lygers y Magoules [173] empleada por el programa representa un nuevo ajuste de la correlación de Fair:

$$C_{SB} = 0,0105 + 0,1496 S_{TP}^{0,755} \times \text{Exp} \left(-1,463 \times \text{FLV}^{0,842} \right) \dots (5.62)$$

El factor de inundación (F_f) define la relación existente entre la velocidad de diseño deseada (U) y la velocidad de inundación calculada V_f :

$$F_f = \frac{U}{V_f} \dots (5.63)$$

El diámetro y el área neta resultantes (ecuaciones 5.57 y 5.58) son empleados para el diseño detallado del plato perforado:

a). Tipo de plato:

a.1 De un paso ($D_c < 8$ pies).

a.2 De dos pasos ($D_c > 8$ pies)

b). Area de la Bajante (A_D)

$$\text{b.1 } A_D = \left(\frac{A_D}{A_T} \right) \times A_T \text{ Lateral (*)} \quad (5.64)$$

$$\text{b.2 } A_D = \left(\frac{A_D}{A_T} \right) \times \frac{A_C}{2} \text{ Lateral (**)} \quad (5.65)$$

$$A_D = \left(\frac{A_D}{A_T} \right) \times A_C \text{ Central (**)} \quad (5.66)$$

c). Area activa (AA).

$$AA = A_T - 2 \times A_D \quad \dots (5.67)$$

d). Area perforada (AH).

$$AH = \left(\frac{AH}{AA} \right) \times A_D \quad \dots (5.68)$$

e). Distancia centro - a - centro de los orificios (PITCH).

$$\text{e.1 } \text{PITCH} = D_H \times \left(\frac{0,965}{AH \times AA} \right)^{0.5} \text{ (Cuadrado) } \dots (5.69)$$

$$\text{e.2 } \text{PITCH} = D_H \times \left(\frac{0,785}{AH \times AA} \right)^{0.5} \text{ (Triangular) } \dots (5.70)$$

Donde D_H : diámetro del orificio en pulgadas.

f). Distancia máxima entre vertederos.

$$f.1 \quad DMV = D_c \times \left(0,9672 - 1,6434 \left(\frac{A_D}{A_T} \right)^{0,772} \right) (*) \quad (5.71)$$

$$f.2 \quad DMV = \frac{D_c \left(0,9672 - 1,6434 \left(\frac{A_D}{\frac{A_T}{2}} \right)^{0,772} - \frac{A_D}{D_c} \right)}{2} (**)$$

g). Longitud del vertedero de salida (W_L)

$$g.1 \quad W_L = D_c \times \left(3,7736 \left(\frac{A_D}{A_T} \right)^{0,061} - 2,5515 \right) \text{lateral} (*) \quad \dots (5.73)$$

$$g.2 \quad W_L = D_c \times \left(3,7736 \left(\frac{A_D}{\frac{A_T}{2}} \right)^{0,061} - 2,5515 \right) \text{lateral} (**)$$

$$W_L = 0,97 \times D_c \quad \text{Central I} (**)$$

h). Altura del líquido claro (C_H).

$$C_H = 0,75 \times W_H \quad \dots (5.76)$$

W_H : Altura del vertedero de salida (pulg)

i). Tipo de bajante: segmentada.

j). Tipo de vertedero: segmentado.

k). Tipo de mandil: vertical.

l). Tolerancia de nivel de plato.

Ludwing [173] recomienda las siguientes tolerancias a nivel del plato respecto a su horizontal.

| Diámetro de la columna (pies) | Tolerancia (pulg) |
|----------------------------------|----------------------|
| $D_c < 3$ | $\pm 1/8$ |
| $3 \leq D_c \leq 5$ | $\pm 3/16$ |
| $5 < D_c \leq 10$ | $\pm 1/4$ |
| $10 < D_c$ | $\pm 3/8$ |

Para presiones de operación menores que la atmosférica, el programa recomienda una tolerancia de nivel, de $\pm 1/6$ pulgada.

m). Materiales de Construcción.

En base, al espesor del plato deseado, el programa recomienda lo siguiente:

| Espesor del plato (pulgada) | Material de construcción |
|--------------------------------|-----------------------------|
| mayor o igual que 0,1345 | Acero al carbón |
| Menor que 0,1345 | Acero inoxidable |

Nota: (*) un paso;
(**) dos pasos.

5.8 HIDRAULICA DEL PLATO.

a). Caída de Presión de un plato seco (H_D).

Esta caída de presión representa la pérdida de energía a través de los orificios (considerando el plato libre del líquido). Hungmark y O'Connell, emplearon la ecuación del orificio para el cálculo de H_D .

$$H_D = \frac{0,186}{C_0^2} \left(\frac{F_V}{AH} \right)^2 \times \frac{\rho_V}{\rho_L} \left(1 - \frac{AH}{AA} \right)^2 \quad \dots \quad (5.77)$$

H_D : En pulgadas.

El coeficiente de orificio o de descarga C_0 fue correlacionado gráficamente por Hungmark y O'Connell; su representación matemática es proporcionada por Economoplus [174] mediante la siguiente ecuación:

$$C_0 = \frac{880,6 - 67,7 \times A + 7,32 A^2 - 0,338 A^3}{1000} \quad \dots \quad (5.78)$$

$$A = \frac{D_H}{T_D} \quad \dots \quad (5.79)$$

F_V : Flujo de vapor (pies³/sg).

ρ_V : Densidad del vapor (lb/pie³).

ρ_L : Densidad del líquido (lb/pie³).

AH : Area perforada (pies²).

AA : Area activa (pies²).

D_H : Diámetro del orificio (pulgada).

T_D : Espesor del plato (pulgada).

b). Caída de presión debido a la Tensión Superficial H_{TS} .

El término H_{TS} , representa la presión necesaria para formar una burbuja de vapor a través de los orificios

$$H_{TS} = \frac{0,04 \times \sigma}{(\rho_L \times D_H)} \quad \dots \quad (5.80)$$

$$H_{TS} = (\text{pulg. de líquido})$$

σ : Tensión superficial del líquido (dinas/cm).

ρ_L : Densidad del líquido (lb/pie³).

D_H : Diámetro del orificio (pulg).

c). Altura de líquido sobre el vertedero de salida (H_{OW}).

Se emplea la ecuación de Francis para el cálculo de la altura del líquido sobre el vertedero recto:

$$H_{OW} = 0,092 F_w \left(\frac{F_{vL}}{W_L} \right)^{2/3} \quad \dots \quad (5.81)$$

H_{OW} : Pulgada de líquido.

El factor de corrección F_w es determinado mediante la relación de Bolles, la cual requiere de una solución numérica en F_w :

$$\frac{F_{vL}^{2/3}}{W_L^{5/3}} = 61,73 \left(\frac{\left(1 - \frac{W_L}{D_c} \right)^2}{F_w^3} \right)^{0,5} - \left(1 - \left(\frac{W_L}{D_c} \right)^2 \right)^{0,5} \times \frac{D_c}{W_L F_w} \quad \dots \quad (5.82)$$

- F_w : Adimensional.
- F_{vL} : Flujo volumétrico de líquido (galones/min).
- W_L : Longitud del vertedero de salida (pies).
- D_c : Diámetro de la columna (pies).

d). Altura del líquido claro en la zona activa.

Fair [175] correlacionó la altura del líquido claro en el nivel de líquido en el vertedero de salida ($H_w + H_{ow}$) por medio de un factor de aereación (β):

$$H_L = \beta \times (H_w + H_{ow}) \quad \dots \quad (5.83)$$

H_L : Pulg. de líquido.

β es función del parámetro de energía cinética del vapor (E_{cv}). Economplus proporcionó esta relación a partir de la correlación gráfica presentada por Fair:

$$\beta = 0,977 - 0,619 E_{cv} + 0,1341 \times E_{cv}^2 - 0,0636 \times E_{cv}^3 \quad \dots \quad (5.84)$$

β : Adimensional.

$$E_{cv} = \frac{F_v}{AA} \rho_v^{0,5} \quad \dots \quad (5.85)$$

- H_w : Altura del vertedero (pulg).
- F_v : Flujo de vapor (pies³/seg).
- AA : Area activa (pies²).
- ρ_v : Densidad del vapor (lb/pie³).

e). Caída de presión total por plato H_{PT} :

$$H_{PT} = H_T \left(\frac{\rho_L}{1728} \right) \dots (5.86)$$

$$H_{PT} = \frac{Lbf}{pu \text{ } l g^2}$$

$$H_T = H_D + H_{TS} + H_L \dots (5.87)$$

H_T : Pérdida de energía total del vapor a través del plato
(en pulg. de líquido).

ρ_L : Densidad del líquido (lb/pie³).

H_L : Altura del líquido claro en la zona activa.

H_{TS} : Pérdida de presión debido a la tensión superficial.

f). Retención efectiva del líquido en el plato (U_L).

El término U_L representa el peso efectivo del líquido que soporta el plato y esta relacionado con la altura del líquido claro en la zona activa (H_L) y el nivel del líquido claro retenido en la bajante (H_{LD}).

$$U_L = \frac{(H_L \times AA + H_{LD} \times A_D) \times \rho_L}{2} \dots (5.88)$$

U_L : Masa del líquido (Lb).

AA : Area activa (pies²).

A_D : Area de la bajante (pies²).

ρ_L : Densidad del líquido (lb/pie³).

La altura del líquido claro en la bajante (H_{LD}) es equivalente a la altura del líquido fuera de la bajante ($H_w + H_{ow}$) más el incremento de altura debido a la caída de presión del líquido a través de la zona de

escape (H_{UD}) y la pérdida de energía total del vapor a través del plato (H_T).

$$H_{LD} = H_w + H_{ow} + (H_T + H_{UD}) \times \frac{\rho_L}{(\rho_L - \rho_v)} \quad \dots \quad (5.89)$$

H_{LD} : Pulg. del líquido claro.

La pérdida de energía del líquido a través de la zona de escape H_{UD} es calculada mediante la siguiente correlación:

$$H_{UD} = 0,558 \times \left(\frac{F_{vL}}{(448,8 \times A_{UD})} \right)^2 \quad \dots \quad (5.90)$$

H_{UD} : Pulg. de líquido

$$A_{UD} = \frac{C_H \times W_L}{12} \quad \dots \quad (5.91)$$

A_{UD} : Area de escape de la bajante (pies²).

F_{vL} : Flujo volumétrico de líquido (Gal/min).

C_H : Altura del líquido claro (pulg).

W_L : Longitud del vertedero de salida (pies).

Para el cálculo de H_{UD} , se asume mandil vertical.

g). Altura de espuma en la zona activa (H_F).

Hunghmark, correlacionó la altura de la espuma en la zona activa con la velocidad superficial de vapor U_{sv} , la altura del vertedero (H_w), la altura del líquido sobre el vertedero (H_{ow}) y las densidades de líquido y vapor, mediante la siguiente ecuación:

$$H_F = -0,61 + 115 U_{SV} + \left(\frac{\rho_V}{(\rho_L - \rho_V)} \right) + 1,64 H_w + 1,49 H_{ow} \dots \quad (5.92)$$

H_F : pulgadas.

$$U_{SV} = \frac{F_{vV}}{AA} \dots \quad (5.93)$$

F_{vV} : Flujo volumétrico de vapor (pies³/sg).

AA : Area activa (pies²).

h). Tiempo de residencia del vapor en la masa aereada (T_{RV}).

$$T_{RV} = \frac{(H_F - H_L)}{12 \times U_{SV}} \dots \quad (5.94)$$

T_{RV} : Segundos.

$(H_F - H_L)$: Representa la altura efectiva de la capa de espuma, y

U_{SV} : La velocidad superficial del vapor basada en área activa.

i). Tiempo de residencia del líquido en la masa aereada (T_{RL}).

$$T_{RL} = \frac{H_L}{12 \times U_{SL}} \dots \quad (5.95)$$

T_{RL} : segundos.

$$U_{SL} = \frac{F_{vL}}{AA} \dots \quad (5.96)$$

F_{vL} : Flujo volumétrico de líquido (pies³/sg).

AA : Area activa (pies²).

j). **Altura de espuma en la bajante (H_{FD}).**

$$H_{FD} = \frac{H_{LD}}{PHID} \quad \dots \quad (5.97)$$

H_{FD} : Pulgadas.

H_{LD} : Altura de líquido claro en la bajante (pulgada).

PHID : Densidad relativa de la espuma en la bajante.

No existe un medio confiable para la determinación de **PHID**. Sin embargo, un valor promedio de ese parámetro es lo suficientemente conservador y ampliamente empleado en el diseño y análisis de sistemas espumosos y no espumosos. es **PHID** = 1/2.

k). **Tiempo de residencia del líquido en la bajante (TRLB).**

$$TRLB = \frac{A_D \times H_{LD}}{12 \times F_L} \quad \dots \quad (5.98)$$

A_D : Area de la bajante (pies²).

H_{LD} : Altura de líquido claro en la bajante (pulg).

F_L : Flujo del líquido (pies³/sg).

l). **Gradiente Hidráulico (GH).**

El gradiente hidráulico de un plato perforado se calcula mediante el método de Hungmark y O'Connell:

$$GH = \frac{EFE \times V_E^2 \times FLP}{12 \times G_C \times RH} \quad \dots \quad (5.99)$$

- GH : Adimensional
 FFE : Factor de fricción de espuma, adimensional
 V_E : Velocidad de la espuma (pies/s)
 F_{LP} : Distancia máxima entre vertederos (pies)
 G_C : Factor de corrección de la gravitación universal
 RH : Radio hidráulico, adimensional

Fair [175], presentó una correlación gráfica modificada del factor de fricción de espuma (FFE), el número de Reynolds de espuma (REE) y la altura del vertedero de salida (W_H); la siguiente ecuación representa dicha correlación:

$$FFE = EXP \left(5.2042 + 2.2954 \times W_H^{0.5} - 1.075 \ln REE \right) \dots (5.100)$$

$$REE = \frac{RH \times V_E \times \rho_L}{\mu_L} \dots (5.101)$$

$$W_A = \frac{(D_C + W_L)}{2} \dots (5.102)$$

El radio hidráulico del líquido aireado es definido por:

$$R_H = \frac{W_A \times H_E}{(W_A + 2 H_E)} \dots (5.103)$$

- H_E : Altura de la espuma en la zona activa (pies)
 D_C : Diámetro de la columna (pies)
 W_L : Longitud del vertedero (pies)

La velocidad de la espuma (V_E) es determinada mediante:

$$V_E = \frac{G_{PM}}{60 + 7.48 \times W_A \times H_L} \dots (5.104)$$

Donde:

- G_{PM} Flujo volumétrico (galones/minuto).
 H_L Altura del líquido claro en la zona activa (pies).

m). Arrastre de líquido (A_L).

Fair [175], desarrollo una correlación gráfica la cual relaciona la fracción de arrastre del líquido, el factor de inundación (**FI**) y el parámetro de flujo de Sherwood (**FLV**).

Una aproximación apropiada de la correlación de Fair, fue dada por Economoplus [174].

$$A_L = \text{EXP} \left(- (6.692 + 1.9561 \text{ FI}) \times \text{FLV}^{(0.654 \times \text{FI} - 0.132)} \right) \dots (5.105)$$

Moles del líquido en el vapor / moles del líquido efectivo.

n). Eficiencia de Murphee en al fase vapor (EMV).

La eficiencia de Murphee puede calcularse mediante los métodos de Mac Farland, O'Connell y Drickamer - Bradford. Los dos últimos métodos requieren el uso de la relación de Lewis para la obtención de **EMV**, a partir de la eficiencia global de la columna **Eg**:

$$EMV = (\lambda^{Eg} - 1) (\lambda - 1) \dots (5.106)$$

5.9 CRITERIOS EMPLEADOS EN EL DIAGNOSTICO DE LA HIDRAULICA.

1). Punto de Goteo.

El programa emplea la correlación de Eduljee para el cálculo de la velocidad del vapor en el punto de goteo.

La velocidad mínima de vapor es calculada mediante la siguiente ecuación:

$$UH_{\min} = \frac{(K_2 - 0,9 \times (25,4 - D_H))}{\rho_v^{0,5}} \quad \dots \quad (5.107)$$

UH_{\min} Velocidad mínima del vapor a través de los orificios (basada en el área perforada, m/s).

D_H Diámetro del orificio (mm).

ρ_v Densidad del vapor (Kg/m^3).

K_2 Es una constante que depende de la altura del líquido en el vertedero de salida ($H_w + H_{ow}$), la fuerza impulsora de goteo. El programa emplea la siguiente correlación para el cálculo de K_2 .

$$K_2 = 27,1648 + 1,714 \times \ln(H_w + H_{ow}) \quad \dots \quad (5.108)$$

CRITERIO: Si la velocidad mínima del vapor (UH_{\min}) es menor que la velocidad de diseño (U/Ah), el plato operará arriba del punto de goteo.

2). Arrastre de líquido.

Si el arrastre de líquido calculado, ecuación (5.105) es mayor que 0,1, la columna experimentaría un arrastre de líquido indeseable [176].

3). Tiempo de residencia del líquido en la bajante.

Kister [177], recomienda tiempos de residencia mínimos permisibles del líquido en la bajante con respecto al grado de espumosis del sistema.

| Espumosis | Tiempo de residencia (s) |
|------------------|---------------------------------|
| Baja | 3.00 |
| Media | 4.00 |
| Alta | 5.00 |
| Muy alta | 7.00 |

Si el tiempo de residencia calculado ecuación (5.98) es mayor que el mínimo recomendado, los niveles de espuma a la bajante serán adecuados.

4). Gradiente Hidráulico.

La siguiente condición establece una aceptable estabilidad del plato [178]

$$\Delta < 0,5 \times H_D \quad (5.109)$$

Δ Gradiente hidráulico (pulg).

H_D Caída de presión de un plato seco (pulg).

5). Altura de Espuma en la zona activa.

Hunt y otros [179] proporciona la siguiente condición a fin de establecer las condiciones inoperables de un plato debido a excesivas alturas de espuma en la zona activa.

$$0,7 \times (STP - H_F) \leq H_T \quad \dots \quad (5.110)$$

STP Espaciamiento entre platos (pulg)

H_F Altura de espuma en la zona activa (pulg)

H_T Caída de presión total por plato (pulg)

6). Altura del líquido claro en la Bajante.

La siguiente condición establece cuantitativamente la inundación de un plato debido a excesivas alturas de líquido claro en la Bajante [180].

$$2 \times \text{HLD} > \text{STP} + H_w \quad \dots \quad (5.111)$$

HLD : Altura del líquido claro en la bajante (pulg)

STP Espaciamiento entre platos (pulg)

H_w Altura del vertedero de salida (pulg)

7). Altura del líquido sobre el vertedero de salida.

Si la altura del líquido sobre el vertedero es mayor que 0.25 pulgadas, la distribución del líquido sobre el plato será aceptable.

VI. CARACTERÍSTICAS DEL PROGRAMA

Dependiendo de la naturaleza del sistema y del grado de exactitud requerido, el usuario podrá elegir la opción de cálculo que mejor represente el comportamiento del sistema de estudio, para tal efecto, se enumera las características más importantes.

6.1 MODELO DE EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR.

6.1.1 Ecuación de Estado de Soave - Redlich – Kwong.

Esta ecuación de estado, se utiliza generalmente en los siguientes casos:

- Solución no ideal en ambas fases (especies no polares).
- Sistemas de hidrocarburos: parafinas, olefinas y aromáticos.
- Sistemas que contengan nitrógeno, monóxido de carbono y sulfuro de hidrógeno.
- Presión < 252 atm.

6.1.2 Ecuación de Estado de Peng - Robinson.

- Solución no ideal en ambas fases (componentes no polares).
- Sistemas que contienen hidrocarburos: parafinas, olefinas y aromáticos.
- Presión < 204 atm.

6.1.3 Modelo Termodinámico UNIFAC.

- Solución no ideal en la fase líquida (especies polares).
- Solución no ideal en la fase vapor (Ecuación de Estado de Soave – Redlich - Kwong).
- Rango de temperatura 275 a 425 K.

6.1.4 Modelo Termodinámico UNIFAC - DORTMUND.

- Predice adecuadamente el equilibrio líquido - líquido, líquido - vapor, líquido - sólido, mezclas compuestas por ácidos, alcoholes y electrolitos disueltos.

6.1.5 Modelo de EDMISTER.

- Solución ideal en ambas fases (componentes no polares).
- Sistemas de hidrocarburos: parafinas, olefinas y aromáticos.
- Sistemas homólogos de puntos de ebullición cercanos.
- Presión < 10 atm.

Si se dispone de parámetros de interacción binarias adecuados los modelos de Soave - Redlich - Kwong y Peng - Robinson podrán ser aplicados a especies polares.

Los modelos UNIFAC STANDAR y UNIFAC DORTMUND, son las más recomendadas, produciendo ciclos de convergencia relativamente lentos.

6.2 ETAPAS TEORICAS.

6.2.1 Correlación de Gilliland.

Es aplicable bajo las siguientes restricciones:

- Número de componentes: 2 hasta 11.
- Fracción de líquido alimentado: 0.28 a 1
- Volatilidad relativa promedio: 1.11 a 4.05
- Relación de reflujo mínimo: 0.53 a 9.09
- Número de etapas mínimas: 3.4 a 60.3
- Relación $R/R_{\min} > 1.2$

6.2.2 Correlación de Erbar - Maddox.

Esta correlación se aplica a:

- Sistemas multicomponentes.
- $1 < R/R_{\min} < 2$
- Volatilidad relativa promedio: 1.11 a 4.05

6.3 EFICIENCIA GLOBAL.

6.3.1 Correlación de Drickamer - Bradford.

Esta correlación es aplicable bajo las siguientes restricciones:

- Sistemas de hidrocarburos de puntos ebullición cercanos.
- Viscosidades promedios de 0.07 a 0.14 cp.
- Temperatura promedio de 60 a 507 °F.
- Presiones promedio de 14.7 a 485 Psia.

6.3.2 Correlación de O'Connell.

- Rango de volatilidad relativa promedio de 1.16 a 2.05.
- Distancia máxima entre vertederos > 3 pies.

6.3.3 Correlación de Mac Farland.

- Altura del vertedero de salida: 0.5 a 3 pulgadas.
- Fracción de área libre: 0.027 a 0.125.

La correlación de Mac Farland, proporciona el mejor estimado de la eficiencia de Murphee en la fase vapor

6.4 DEFINICION DE LAS VARIABLES DE ENTRADA.

Un diseño preliminar aceptable depende de la adecuada selección de las variables de entrada disponibles (de operación y diseño). Para tal

efecto, se proporciona los valores límites recomendados de las siguientes variables de entrada.

6.4.1 Presión de Operación.

La presión de operación depende de varios factores [160], [180]. Una baja presión de operación produce mayores diámetros de la columna, pero facilita la separación. Por otro lado, una alta presión de operación produce un incremento en el número total de platos. Henley y Seader [160], recomendaron el siguiente criterio para seleccionar la presión de operación en el domo con respecto al tipo de condensador empleado:

| Condensador | Presión en el domo (Psia) |
|-------------|---------------------------|
| TOTAL | $PD < 220$ |
| PARCIAL | $220 < PD < 370$ |

Las presiones de operación restantes se establecen considerando una caída de presión total de la columna, equivalente a 5 Psia; asimismo se podrá desprejar la caída de presión total de la columna y considerar la presión de operación constante.

6.4.2 Relación de Reflujo.

Fair y Bolles [181], sugieren un valor óptimo de 1.05; sin embargo, según Henley y Seader [160], sugieren valores razonables de R/R_{\min} que fluctúan entre 1.1 y 1.5, correspondientes a un alto y bajo número de etapas. Un valor adecuado para un diseño preliminar es 1.3.

6.4.3 Relación: Area Perforada / Area Activa (AH/AA).

Según Frank [182], esta relación generalmente fluctúa entre 0.04 y 0.16, siendo 0.1 el valor recomendado.

Un valor bajo de AH/AA, produce altas caídas de presión, mientras que un alto valor de AH/AA favorece el goteo de líquido a través de las perforaciones.

6.4.4 Diámetro del Orificio.

Según Kister [177], el diámetro del orificio fluctúa entre 1/8 y 1 pulgada. Un valor recomendado y ampliamente usado es 3/16 pulgada.

Para sistemas corrosivos y de un alto contenido contaminante, es recomendable emplear diámetros de orificios no mayores de 1/2 pulgada.

El uso de orificios pequeños reduce el goteo del líquido a través del plato, particularmente si la tensión superficial del líquido es alta

6.4.5 Patrón de Arreglo de los Orificios.

Para niveles óptimos de eficiencia, el patrón de arreglo de los orificios deberá garantizar una relación $PITCH/D_H$ entre 2 y 5, siendo 3.8 un valor óptimo [177], [182]. Es recomendable el uso de un triángulo equilátero como patrón de arreglo, pues permite una mejor distribución de orificios.

6.4.6 Espaciamiento entre platos.

Van Winkle, recomienda el siguiente criterio:

| Diámetro de la columna | Espaciamiento entre platos |
|------------------------|----------------------------|
| 2 - 4 pies | 12 - 18 pulgadas |
| 5 - 24 pies | 24 - 36 pulgadas |

6.4.7 Espesor del plato.

Según Van Winkle, los límites recomendables son 1/16 pulgadas a 1/4 pulgada, generalmente el espesor del plato depende del diámetro del orificio empleado (D_H) y del material de construcción [177].

| Material de construcción | Espesor de plato (T_D) |
|---|-------------------------------|
| Acero al carbón o cualquier aleación de cobre | $T_D = D_H$ o $T_D < D_H$ |
| Acero inoxidable | $T_D = D_H K$; $1,5 < K < 2$ |

6.4.8 Altura del vertedero de salida.

Los límites recomendados son de 0.5 a 3 pulgadas. Si la presión de operación de la columna es menor que la atmosférica se recomienda una altura máxima de 1 pulgada. Para otros sistemas, el valor recomendado es de 2 pulgadas.

La altura del vertedero de salida no deberá exceder el 15% del espaciamiento entre platos a fin de evitar niveles indeseables de arrastre de líquido.

6.4.9 Por ciento de Inundación.

Para platos perforados, Van Winkle, recomienda el siguiente criterio:

| Sistemas | Por ciento de Inundaciones |
|-------------|----------------------------|
| No espumoso | 80 - 85 |
| Espumoso | 70 - 55 |

6.4.10 Factor de Espumosis (FOAM).

Van Winkle y Seader recomiendan los siguientes valores:

| Grado de Espumosis | Ejemplo | FOAM |
|--------------------|---|-----------|
| Bajo | Hidrocarburos ligeros, alcoholes. | 1,00 |
| Medio | Hidrocarburos de peso molecular medio. | 0,95 |
| Alto | Hidrocarburos pesados, columnas al vacío, regeneradores de aminas y glicoles. | 0,85 |
| Muy Alto | Absorbedores de aminas y alcoholes. | 0,73 |
| Severo | Unidades de metil - etil cetona, regeneradores cáusticos. | 0,6 - 0,5 |

6.5 DIAGNOSTICO DE LA HIDRAULICA.

El usuario podrá aplicar el siguiente conjunto de recomendaciones, en caso de que algún parámetro hidráulico, proporcionado por el programa, no opere adecuadamente.

A. Goteo de líquido a través de las Perforaciones.

- Aumentar : ➤ Por ciento de inundación.
- Disminuir : ➤ Area perforada / Area activa
 ➤ Diámetro del orificio.
 ➤ Altura del vertedero.
 ➤ Reflujo de líquido.

B. Altos niveles de arrastre de líquido.

- Aumentar : ➤ Espaciamiento entre platos.
- Disminuir : ➤ Por ciento de inundación.
 ➤ Reflujo de líquido.

C. Tiempo de residencia insuficiente del líquido en la Bajante.

- Disminuir : ➤ Altura del claro.
 ➤ Area de la bajante.

D. Gradiente hidráulico excesivo.

- Aumentar : ➤ Area de la bajante.
 Disminuir : ➤ Reflujo de líquido.

E. Altura de espuma excesiva en el área activa.

- Aumentar : ➤ Espaciamiento entre platos.
 Disminuir : ➤ Altura del vertedero.
 Reflujo de líquido.
 Por ciento de inundación.

F. Altura excesiva del líquido claro en la bajante.

- Aumentar : ➤ Espaciamiento entre platos.
 ➤ Altura del claro.
 ➤ Area de la bajante.
 Disminuir : Reflujo de líquido.

G. Altura insuficiente del líquido sobre el vertedero de salida.

- Aumentar : ➤ Reflujo de líquido.
 Disminuir : ➤ Altura del vertedero.
 Usar un vertedero dentado.

6.6 DETERMINACIÓN DEL PERFIL DE LA COLUMNA, MEDIANTE LA TÉCNICA DE IRRADIACIÓN CON RAYOS γ .

Esta técnica se fundamenta en el hecho de que cuando un haz radioactivo interactúa con un medio determinado, se producen cambios en la intensidad del haz, el cual puede ser analizado brindando amplia información sobre las propiedades del medio objeto de estudio.

El fundamento de esta técnica se basa en la interacción de un haz radiactivo con un medio físico determinado, cuando ello ocurre se producen cambios en la intensidad del haz, lo cual se analiza.

El haz de rayos γ proveniente de una fuente sellada debidamente blindada y colimada, es dirigida hacia el sistema de estudio. Las variaciones en la intensidad transmitida, son registradas por medio de un detector ubicado en el lado opuesto del sistema de estudio; tal como se muestra en la Figura N° 6.1.

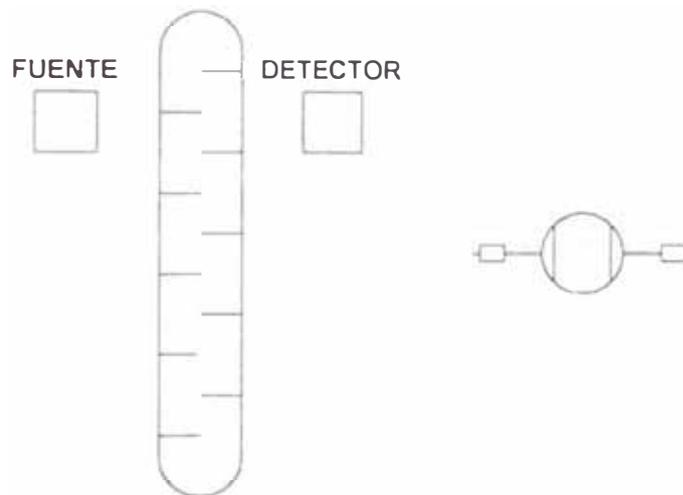


FIG. 6.1 ESQUEMA EXPERIMENTAL DEL METODO DE IRRADIACION

Las variaciones de la intensidad de la radiación transmitida, son consecuencia de las variaciones de la cantidad de masa, por unidad de área de material interpuesto.

Ya que la columna de destilación es un sistema cuyo diámetro y espesor de pared, son constantes; la densidad variable del medio interior, expresada en unidades de masa por unidad de área interpuesta entre la

fuente y el detector; puede ser cuantificada mediante la obtención de un perfil de densidades. A mayor densidad del medio interior, menor es la intensidad de radiación transmitida a través del medio.

El perfil de densidades de la Figura N° 6.2, que muestra la altura de la columna vs radiación transmitida, que se obtiene mediante un barrido vertical colocando la fuente frente al detector e interponiendo la columna, presenta fundamentalmente máximos y mínimos o picos y valles respectivamente.

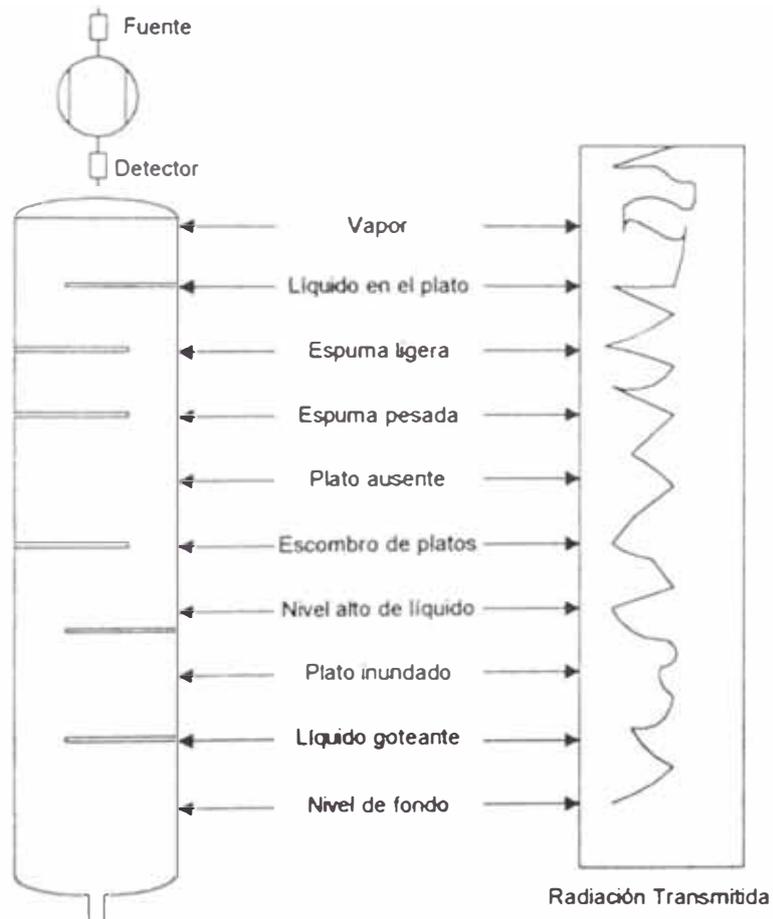


FIG. 6.2 PERFIL DE DENSIDAD DE LA COLUMNA DE DESTILACION

Los picos indican zonas de vapor, cuya densidad en la columna genera una alta transmisión del haz radioactivo. Es factible determinar daños o colapsamiento de platos, ya que los valles y picos en el gráfico sufren drásticas variaciones en su conformación. Es posible determinar también platos inundados.

Después de cada período de mantenimiento, se pueden obtener perfiles estándar de densidades, para que con estos patrones, se realicen inspecciones periódicas y así diagnosticar anomalías durante la operación de la columna, tales como espuma liviana, espuma pesada, goteo, etc.

El ensuciamiento o taponamiento de las campanas de burbujeo de un plato, genera una disminución del área de contacto líquido - vapor, disminuyendo la eficiencia de dicho plato; este inconveniente puede ser superado mediante el diagnóstico adecuado haciendo uso de la técnica de irradiación.

La parte experimental se llevo a cabo en las Refinerías de Conchan (01-07-1986) y La Pampilla (19-01-1998), por los Ing. Juan Arellano y Carlos Sebastián [183].

La primera prueba realizada, fue en la unidad de Destilación Primaria de la Refinería de Conchan, cuyas características de la columna son las siguientes:

| | |
|---------------------------------|-------------------|
| Capacidad | 7000 Barriles/día |
| Altura de la columna | 89 pies |
| Diámetro Interno | 60 pulg |
| Número de Platos | 32 |
| Altura de líquido en cada plato | ≈ 2 pulg |

El equipo experimental usado fue:

Fuente C_s - 137

| | |
|-------------------------------------|----------------|
| Actividad | 70 mci |
| Detector | Nal (TI) 2"x2" |
| Distancia entre fuente y detector | 3.1 m |
| Velocidad de bajada fuente detector | ≈ 0.25 cm/s |

La segunda prueba se realizó en la columna 13-C9, fraccionadora del Cracking catalítico de la Refinería de La Pampilla; cuyas características son:

| | |
|----------------------|----------------------------------|
| Altura de la columna | 30 m |
| Diámetro Interno | 2.745 m |
| Número de Platos | 29, incluido un plato acumulador |

El equipo experimental utilizado fue el siguiente:

| | |
|-----------|----------|
| Fuente | Ra - 226 |
| Actividad | 47 mci |
| Detector | Nal (TI) |

En ambos casos el procedimiento experimental consiste en desplazar en forma vertical de arriba hacia abajo, en forma paralela detector y fuente a través de poleas, a una determinada velocidad, interponiendo entre ambos la columna de destilación, en pleno proceso de operación, que finalmente permite obtener el perfil de la estructura física de la columna y la distribución de líquidos, vapor y espumas dentro de la columna, así como posibles inundaciones, taponamientos en los platos, así como la existencia eventual de platos secos.

VII. DISCUSION DE RESULTADOS

7.1 COMPARACION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR OBTENIDO CON DATOS EXPERIMENTALES.

7.1.1 Temperatura de Burbuja.

1. Sistema: Acetona - Metanol - Agua.

P = 3.715 atm.; Fracción de vapor = 0.0000

TABLA A-1

| | X (dado) | Y _{SRK} | Y _{PR} | Y _{EDMS} | Y _{UNIFAC} | Y _{EXP} |
|--------------|----------|------------------|-----------------|-------------------|---------------------|------------------|
| ACETONA | 0,9160 | 0,8887 | 0,8852 | 0,9418 | 0,8512 | 0,901 |
| METANOL | 0,0500 | 0,0586 | 0,0594 | 0,0502 | 0,1286 | 0,068 |
| AGUA | 0,0340 | 0,0527 | 0,0554 | 0,0080 | 0,0202 | 0,031 |
| TEMPER. (°K) | | 372,6 | 372,75 | 374,96 | 370,07 | 373,20 |

2. Sistema: Hexano - Etanol - Metil Ciclo Pentano - Benceno.

P = 1 atm.; Fracción de vapor = 0.0000

TABLA A-2

| | X (dado) | Y _{SRK} | Y _{PR} | Y _{EDMS} | Y _{UNIFAC} | Y _{EXP} |
|----------------------|----------|------------------|-----------------|-------------------|---------------------|------------------|
| HEXANO | 0,371 | 0,4015 | 0,3994 | 0,4054 | 0,3356 | 0,317 |
| ETANOL | 0,034 | 0,0406 | 0,0417 | 0,0259 | 0,1555 | 0,217 |
| METIL CICLO PENTANO. | 0,502 | 0,4798 | 0,4800 | 0,4969 | 0,4137 | 0,395 |
| BENCENO | 0,094 | 0,0782 | 0,0788 | 0,0718 | 0,0952 | 0,071 |
| TEMPER. (°K) | | 343,57 | 343,29 | 344,90 | 338,11 | 335,8 |

3. Sistema: Hexano - Etanol - Metil Ciclo Pentano - Benceno.

$P = 1 \text{ atm.}; \text{Fracción de vapor} = 0.0000$

TABLA A-3

| | X (dado) | Y_{SRK} | Y_{PR} | Y_{EDMIS} | Y_{UNIFAC} | Y_{EXP} |
|--------------|----------|-----------|----------|-------------|--------------|-----------|
| HEXANO | 0,348 | 0,4223 | 0,4175 | 0,4203 | 0,3353 | 0,358 |
| ETANOL | 0,185 | 0,1937 | 0,1948 | 0,1608 | 0,3104 | 0,304 |
| MCP | 0,100 | 0,0980 | 0,0974 | 0,1094 | 0,0877 | 0,090 |
| BENCENO | 0,367 | 0,2859 | 0,2867 | 0,3086 | 0,2666 | 0,248 |
| TEMPER. (°K) | | 344,11 | 343,61 | 348,111 | 333,14 | 334,5 |

En los tres sistemas analizados para la determinación de la temperatura de burbuja, se utilizaron los modelos termodinámicos de Soave - Redlich - Kwong, Peng - Robinson, Edmister y UNIFAC.

En la Tabla A-1 se presenta el sistema: Acetona - Metanol - Agua, y se observa una desviación media de °K, respecto al experimental.

El modelo de Edmister relaciona mejor los datos de composición en la fase vapor y el UNIFAC presenta la mayor desviación de la composición en la fase vapor. Los modelos de SRK y PR, presentan desviaciones similares tanto en la composición de la fase vapor como en la temperatura.

En las Tablas A-2 y A-3, se presenta el sistema Hexano - Etanol - Metil ciclo Pentano - Benceno. En ambos casos el modelo UNIFAC, presenta la mayor desviación de la composición en la fase vapor, así como la temperatura. Nuevamente los modelos SRK y PR reproducen valores similares de T y Y, sin embargo están bastante lejos de los valores experimentales.

7.1.2 Temperatura de Rocío.

1. Sistema: Nitrógeno - Argón - Oxígeno.

$P = 1.316 \text{ atm.};$ Fracción de vapor = 1.0000

TABLA B-1

| | X (dado) | Y_{SRK} | Y_{PR} | Y_{EDMIS} | Y_{UNIFAC} | Y_{EXP} |
|----------------|----------|-----------|----------|-------------|--------------|-----------|
| N ₂ | 0,3036 | 0,0970 | 0,1003 | 0,1201 | - | 0,1192 |
| Ar | 0,2948 | 0,3124 | 0,3114 | 0,2948 | - | 0,2992 |
| O ₂ | 0,4016 | 0,5906 | 0,5883 | 0,5742 | - | 0,5816 |
| TEMPER. (°K) | | 89,33 | 89,01 | 89,5 | | 89,08 |

2. Sistema: Acetona - Metanol - Cloroformo.

$P = 0.6921 \text{ atm.};$ Fracción de vapor = 1.0000

TABLA B-2

| | X (dado) | Y_{SRK} | Y_{PR} | Y_{EDMIS} | Y_{UNIFAC} | Y_{EXP} |
|--------------|----------|-----------|----------|-------------|--------------|-----------|
| ACETONA | 0,410 | 0,3707 | 0,3750 | 0,3511 | 0,4435 | 0,428 |
| METANOL | 0,243 | 0,2639 | 0,2588 | 0,3131 | 0,1018 | 0,146 |
| CLOROFORMO | 0,347 | 0,3654 | 0,3663 | 0,3358 | 0,4546 | 0,426 |
| TEMPER. (°K) | | 322,00 | 321,31 | 324,52 | 314,62 | 323,2 |

3. Sistema: Acetona - Metanol - Agua.

$P = 0.6355 \text{ atm.};$ Fracción de vapor = 1.0000

TABLA B-3

| | X (dado) | Y_{SRK} | Y_{PR} | Y_{EDMIS} | Y_{UNIFAC} | Y_{EXP} |
|--------------|----------|-----------|----------|-------------|--------------|-----------|
| ACETONA | 0,528 | 0,5003 | 0,5030 | 0,4841 | 0,4864 | 0,497 |
| METANOL | 0,066 | 0,0672 | 0,0653 | 0,0963 | 0,0188 | 0,029 |
| CLOROFORMO | 0,406 | 0,4325 | 0,4316 | 0,4196 | 0,4948 | 0,474 |
| TEMPER. (°K) | | 319,4 | 318,81 | 320,4 | 316,00 | 323,2 |

También para el cálculo de la temperatura de Rocío se utilizaron los cuatro modelos antes mencionados con la finalidad de compararlos con los valores experimentales.

En la Tabla B-1 se estudia el sistema: Nitrógeno - Argón - Oxígeno, los modelos SRK, PR y Edmister reproducen en forma adecuada los datos experimentales, tanto de la composición en la fase líquida como en la temperatura.

En este caso, no es posible utilizar el Modelo UNIFAC, puesto que ninguno de estos tres sistemas (N, Ar y O) corresponden a grupos UNIFAC.

En las Tablas B-2 y B-3 se presentan los sistemas Acetona - Metanol - Cloroformo a 0,6921 y 0,6355 atm respectivamente.

En B-2, se observa que los mejores resultados de X se obtiene con el UNIFAC, mientras que en T, los resultados más próximos al real se obtiene con las EOS.

En B-3, los datos de X que se correlacionan son obtenidos con el UNIFAC, mientras que los de temperatura se obtienen buena reproducibilidad utilizando Edmister y SRK.

7.1.3 Presión de Burbuja.

1. Sistema: Hexano - Etanol - Metil Ciclo Pentano - Benceno.

T = 337,7 K; Fracción de vapor = 0,0000

TABLA C-1

| | X (dado) | Y_{SRK} | Y_{PR} | Y_{EDMIS} | Y_{UNIFAC} | Y_{EXP} |
|---------|----------|-----------|----------|-------------|--------------|-----------|
| HEXANO | 0,348 | 0,4287 | 0,4230 | 0,4327 | 0,3301 | 0,358 |
| ETANOL | 0,185 | 0,1868 | 0,1923 | 0,1451 | 0,3191 | 0,304 |
| MCP | 0,100 | 0,0990 | 0,0983 | 0,1127 | 0,0863 | 0,090 |
| BENCENO | 0,367 | 0,2855 | 0,2864 | 0,3095 | 0,2644 | 0,2480 |
| P (atm) | | 0,8074 | 0,8322 | 0,7 | 1,17 | 1 |

2. Sistema: Hexano - Etanol - Metil Ciclo Pentano - Benceno.

$T = 334,4 \text{ K}$; Fracción de vapor = 0,0000

TABLA C-2

| | X (dado) | Y_{SRK} | Y_{PR} | Y_{EDMIS} | Y_{UNIFAC} | Y_{EXP} |
|---------|----------|-----------|----------|-------------|--------------|-----------|
| HEXANO | 0,126 | 0,2708 | 0,2632 | 0,1825 | 0,2966 | 0,294 |
| ETANOL | 0,677 | 0,5295 | 0,5403 | 0,5961 | 0,3891 | 0,402 |
| MCP | 0,085 | 0,1120 | 0,1095 | 0,1118 | 0,1824 | 0,172 |
| BENCENO | 0,112 | 0,0878 | 0,0870 | 0,1047 | 0,1319 | 0,132 |
| P (atm) | | 0,70 | 0,72 | 0,54 | 1,079 | 1 |

3. Sistema: Acetona - Metanol - Agua.

$T = 373,2 \text{ K}$; Fracción de vapor = 0,0000

TABLA C-3

| | X (dado) | Y_{SRK} | Y_{PR} | Y_{EDMIS} | Y_{UNIFAC} | Y_{EXP} |
|---------|----------|-----------|----------|-------------|--------------|-----------|
| ACETONA | 0,2507 | 0,3085 | 0,3053 | 0,2856 | 0,4261 | 0,324 |
| METANOL | 0,640 | 0,6000 | 0,6002 | 0,6893 | 0,5459 | 0,621 |
| AGUA | 0,103 | 0,0913 | 0,0946 | 0,0251 | 0,0280 | 0,055 |
| P (atm) | | 3,86 | 3,89 | 3,27 | 4,64 | 3,70 |

4. Sistema: Acetona – Acetato de Metilo - Metanol.

$T = 373,2 \text{ K}$; Fracción de vapor = 0,0000

TABLA C-4

| | X (dado) | Y_{SRK} | Y_{PR} | Y_{EDMIS} | Y_{UNIFAC} | Y_{EXP} |
|--------------|----------|-----------|----------|-------------|--------------|-----------|
| ACETONA | 0,185 | 0,2315 | 0,2279 | 0,2325 | 0,2466 | 0,224 |
| ACET. METILO | 0,210 | 0,2709 | 0,2665 | 0,2670 | 0,3245 | 0,306 |
| METANOL | 0,605 | 0,4976 | 0,5056 | 0,5005 | 0,4288 | 0,460 |
| P (atm) | | 0,72 | 0,74 | 0,61 | 1,02 | 0,813 |

En la Tabla C-1, se estudia el sistema Hexano - Etanol - Metil ciclo Pentano - Benceno a 337,7 °K, nuevamente el modelo UNIFAC reporta los datos más cercanos a los experimentales. En la Tabla C-2, se estudia el mismo sistema a 334,4 °K, con composiciones iniciales de la fase vapor, diferentes al anterior. También en este caso el modelo UNIFAC reporta los mejores datos tanto en composición como en presión.

En la Tabla C-3, se estudia el sistema Acetona- Metanol - Agua, a 373,2 °K; para este sistema, los modelos más adecuados son los de SRK y PR, puesto que presentan la mayor desviación tanto en la composición de la fase vapor, así como en la temperatura.

El sistema Acetona - Acetato de Metilo - Metanol, se adecua mejor al modelo UNIFAC.

7.1.4 Presión de Rocío.

1. Sistema: Hexano - Etanol - Metil Ciclo Pentano - Benceno.

$T = 334.2 \text{ K}$; Fracción de vapor = 1.0000

TABLA D-1

| | X (dado) | Y_{SRK} | Y_{PR} | Y_{EDMIS} | Y_{UNIFAC} | Y_{EXP} |
|---------|----------|-----------|----------|-------------|--------------|-----------|
| HEXANO | 0,169 | 0,1049 | 0,1090 | 0,1247 | 0,1834 | 0,150 |
| ETANOL | 0,329 | 0,3671 | 0,3556 | 0,4035 | 0,1916 | 0,276 |
| MCP | 0,279 | 0,2444 | 0,2504 | 0,2269 | 0,3324 | 0,285 |
| BENCENO | 0,223 | 0,2837 | 0,2849 | 0,2448 | 0,2926 | 0,299 |
| P (atm) | | 0,675 | 0,70 | 0,65 | 1,04 | 1,00 |

2. Sistema: Hexano - Etanol - Metil Ciclo Pentano - Benceno.

$$T = 334.0 \text{ K}$$

TABLA D-2

| | X (dado) | Y_{SRK} | Y_{PR} | Y_{EDMIS} | Y_{UNIFAC} | Y_{EXP} |
|---------|----------|-----------|----------|-------------|--------------|-----------|
| HEXANO | 0,145 | 0,1012 | 0,1042 | 0,1104 | 0,1745 | 0,156 |
| ETANOL | 0,310 | 0,3398 | 0,3298 | 0,3943 | 0,1218 | 0,154 |
| MCP | 0,417 | 0,3922 | 0,3991 | 0,3500 | 0,5512 | 0,510 |
| BENCENO | 0,128 | 0,1668 | 0,1670 | 0,1452 | 0,1525 | 0,180 |
| P (atm) | | 0,70 | 0,71 | 0,55 | 1,01 | 1,00 |

3. Sistema: Hexano - Etanol - Metil Ciclo Pentano - Benceno.

$$T = 338.5 \text{ K}$$

TABLA D-3

| | X (dado) | Y_{SRK} | Y_{PR} | Y_{EDMS} | Y_{UNIFAC} | Y_{EXP} |
|---------|----------|-----------|----------|------------|--------------|-----------|
| HEXANO | 0,655 | 0,6224 | 0,6293 | 0,5605 | 0,7350 | 0,717 |
| ETANOL | 0,126 | 0,1121 | 0,1077 | 0,0150 | 0,0252 | 0,015 |
| MCP | 0,047 | 0,0507 | 0,0508 | 0,0449 | 0,0579 | 0,058 |
| BENCENO | 0,172 | 0,2148 | 0,2122 | 0,2180 | 0,1819 | 0,210 |
| P (atm) | | 0,88 | 0,89 | 0,77 | 1,03 | 1,00 |

4. Sistema: Acetona - Metanol - Cloroformo.

$$T = 323.2 \text{ K}$$

TABLA D-4

| | X (dado) | Y_{SRK} | Y_{PR} | Y_{EDMS} | Y_{UNIFAC} | Y_{EXP} |
|------------|----------|-----------|----------|------------|--------------|-----------|
| ACETONA | 0,528 | | 0,5032 | 0,4852 | 0,4874 | 0,497 |
| METANOL | 0,066 | | 0,0635 | 0,0930 | 0,0178 | 0,029 |
| COLORFORMO | 0,406 | | 0,4333 | 0,4218 | 0,4948 | 0,474 |
| P (atm) | | 0,73 | 0,74 | 0,706 | 0,82 | 0,634 |

En la Tabla D-1 se presenta el sistema: Hexano - Etanol - Metil Ciclo Pentano - Benceno a 334,2 K. Todos los modelos presentan desviaciones altas en el cálculo de la composición en la fase líquida, sin embargo el UNIFAC, reproduce adecuadamente la presión P.

En la Tabla D-2, se presenta el mismo sistema a 334 K. Con composiciones iniciales diferentes al anterior. En este caso, la composición en la fase líquida y la presión, serán determinadas con muy buena aproximación por el UNIFAC.

La Tabla D-3 para el mismo sistema a 338,5 K, presenta el mismo comportamiento anterior, es decir que el modelo UNIFAC es el más adecuado.

Finalmente en la Tabla D-4 se estudia el sistema Acetona - Metanol - Cloroformo a 323,2 K. Todos los modelos estudiados presentan desviaciones altas. Esto se debe a que esta es una mezcla altamente no ideal por la polaridad que presenta las tres moléculas (Acetona - Metanol - Cloroformo) que en fase líquida producen fenómenos de autoasociación y asociación cruzada (solvatación).

7.1.5 Flasheo de Hidrocarburos.

Destilación en equilibrio de una gasolina, gas natural a 3,5 Kgf/cm² y 43,5 °C.

Presión (psia) 53,15

Temperatura (°F) 110,30

Fracción de vapor - 0.0626

Modelo de equilibrio V-L: Soave - Redlich - Kwong

TABLA E-1

| COMPUESTO | X | Kcalc | Kexp* | COMPOSIC. EN EQUILIBRIO | |
|------------|--------|---------|-------|-------------------------|--------|
| | | | | LIQUIDO | VAPOR |
| ETANO | 0,0079 | 10,3422 | 12,3 | 0,0050 | 0,0515 |
| PROPANO | 0,1320 | 3,4172 | 3,5 | 0,1146 | 0,3917 |
| ISOBUTANO | 0,0848 | 1,5421 | 1,65 | 0,0820 | 0,1265 |
| N-BUTANO | 0,2688 | 1,1313 | 1,20 | 0,2666 | 0,3016 |
| ISOPENTANO | 0,0588 | 1,4746 | 0,50 | 0,0608 | 0,0289 |
| N-PENTANO | 0,1320 | 0,3909 | 0,39 | 0,1372 | 0,0536 |
| N-HEXANO | 0,3157 | 0,1384 | 0,049 | 0,337 | 0,0462 |

*FUENTE: R. Brown, Ingeniería Química

$$V/F = 0.0626, V/F \text{ calc} = 0,07$$

En la Tabla E-1, se analiza un sistema de evaporación instantánea de hidrocarburos, una gasolina natural.

El valor de V/F reportados en la bibliografía es de 0.0626 a 53.15 PSIA y 110,3 °F. A las mismas condiciones de presión y temperatura se obtuvo el valor de V/F = 0.07. Los valores de la

constante de equilibrio, usando el modelo de Soave - Redlich - Kwong, es muy similar al reportado por la Bibliografía.

Con este programa, además se puede obtener la composición de la fase líquida y vapor y además, es posible utilizar los modelos de Peng - Robinson y Edmister.

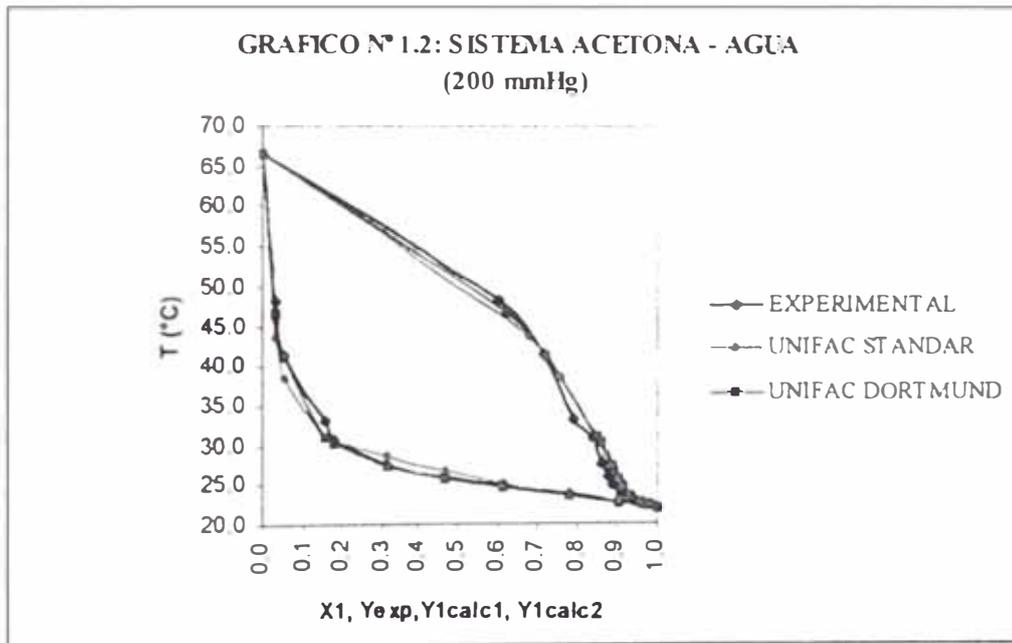
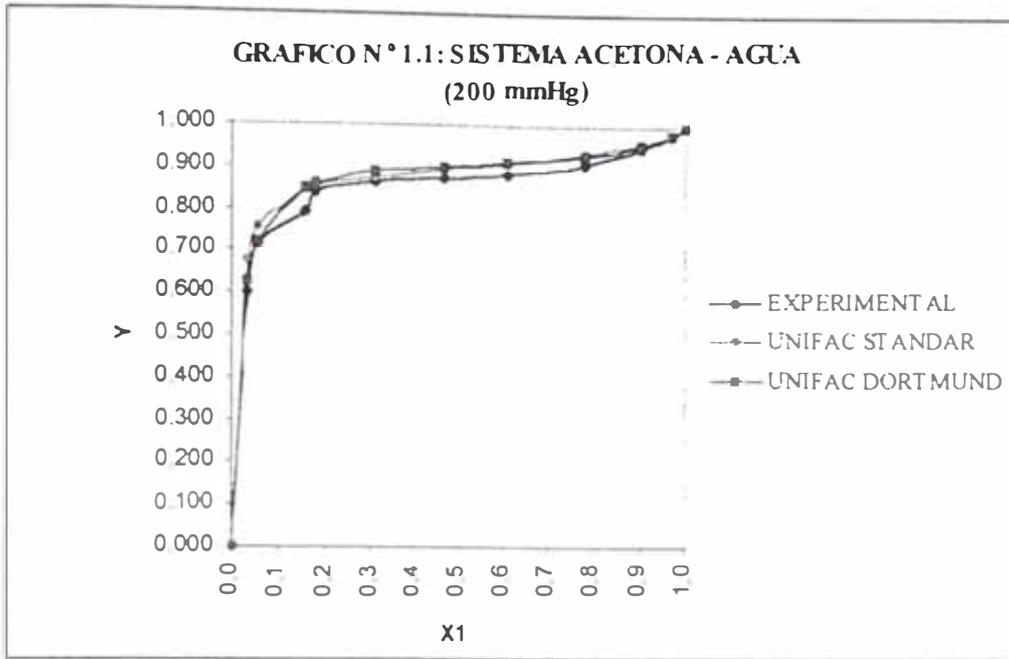
7.1.6 Comparación de los resultados experimentales y calculados para el equilibrio líquido - vapor.

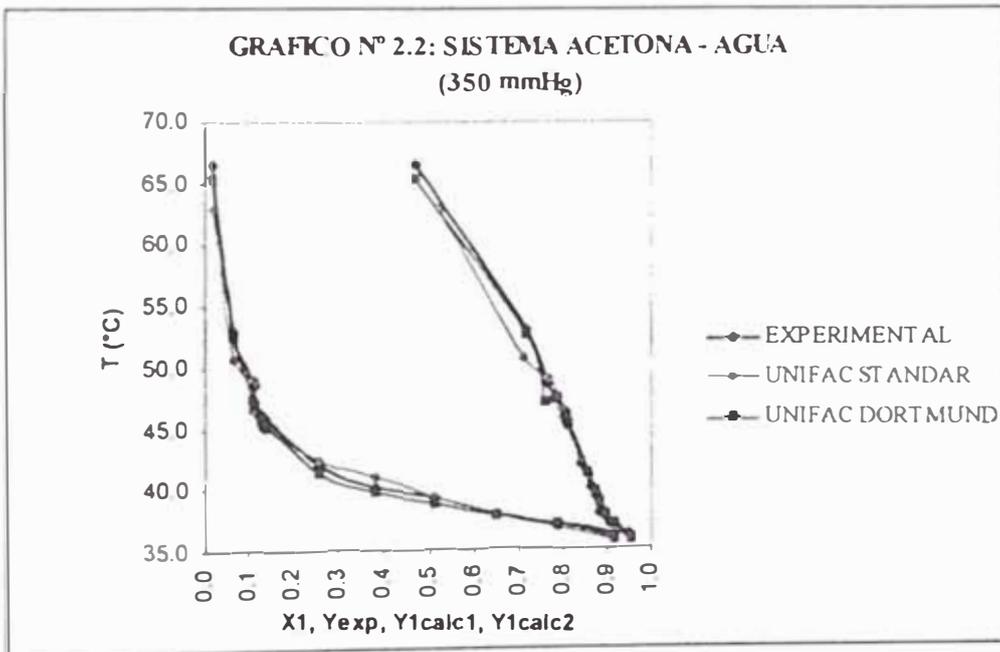
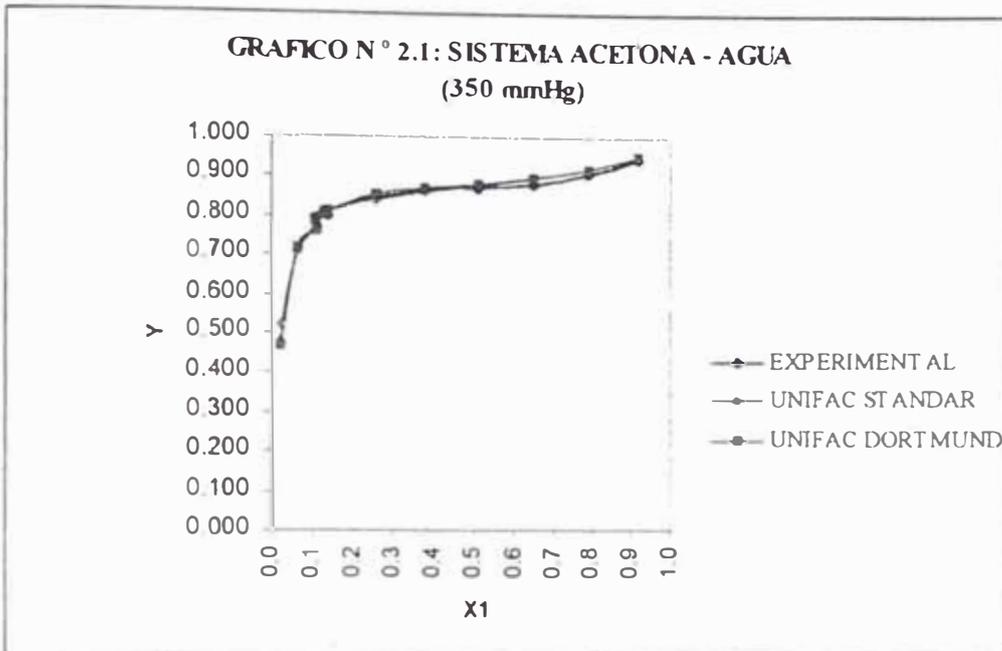
1. Sistema: Acetona - Agua. P = 200 mmHg

| Texp (°C) | X1 | Tcalc1 (°C) | Tcalc2 (°C) | Y1exp | Y1calc1 | Y1calc2 |
|-----------|-------|-------------|-------------|-------|---------|---------|
| 66.4 | 0.000 | 66.43 | 66.43 | 0.000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 48.1 | 0.034 | 43.63 | 46.44 | 0.601 | 0.6753 | 0.6253 |
| 41.5 | 0.055 | 38.53 | 41.00 | 0.715 | 0.7557 | 0.7223 |
| 33.2 | 0.154 | 31.07 | 31.09 | 0.792 | 0.8452 | 0.8484 |
| 30.7 | 0.177 | 30.47 | 30.11 | 0.839 | 0.8514 | 0.8582 |
| 27.6 | 0.311 | 28.43 | 27.14 | 0.862 | 0.8724 | 0.8865 |
| 25.9 | 0.468 | 26.67 | 25.65 | 0.876 | 0.8920 | 0.9013 |
| 24.8 | 0.612 | 25.14 | 24.67 | 0.885 | 0.9111 | 0.9128 |
| 23.8 | 0.780 | 23.57 | 23.51 | 0.909 | 0.9353 | 0.9312 |
| 22.8 | 0.903 | 22.35 | 22.56 | 0.947 | 0.9593 | 0.9563 |
| 22.3 | 0.968 | 22.02 | 22.30 | 0.982 | 0.9815 | 0.9810 |
| 21.8 | 1.000 | 21.78 | 21.78 | 1.000 | 1.0000 | 1.0000 |

2. Sistema: Acetona - Agua. P = 350 mmHg

| Texp (°C) | X1 | Tcalc1 (°C) | Tcalc2 (°C) | Y1exp | Y1calc1 | Y1calc2 |
|-----------|-------|-------------|-------------|-------|---------|---------|
| 66.6 | 0.021 | 62.87 | 65.25 | 0.471 | 0.5223 | 0.4685 |
| 53.0 | 0.065 | 50.59 | 52.61 | 0.716 | 0.7090 | 0.7152 |
| 48.5 | 0.112 | 48.91 | 47.02 | 0.765 | 0.7697 | 0.7606 |
| 47.4 | 0.108 | 46.42 | 47.35 | 0.784 | 0.7941 | 0.7866 |
| 45.8 | 0.136 | 45.01 | 45.34 | 0.801 | 0.8103 | 0.8102 |
| 46.2 | 0.130 | 45.27 | 45.71 | 0.808 | 0.8075 | 0.8060 |
| 41.9 | 0.254 | 42.35 | 41.34 | 0.841 | 0.8393 | 0.8530 |
| 40.1 | 0.379 | 40.84 | 39.75 | 0.863 | 0.8575 | 0.8698 |
| 39.4 | 0.512 | 39.39 | 38.75 | 0.870 | 0.8762 | 0.8817 |
| 37.9 | 0.651 | 37.98 | 37.82 | 0.880 | 0.8974 | 0.8954 |
| 37.1 | 0.788 | 36.74 | 37.10 | 0.906 | 0.9211 | 0.9159 |
| 36.2 | 0.915 | 35.73 | 35.80 | 0.947 | 0.9533 | 0.9516 |



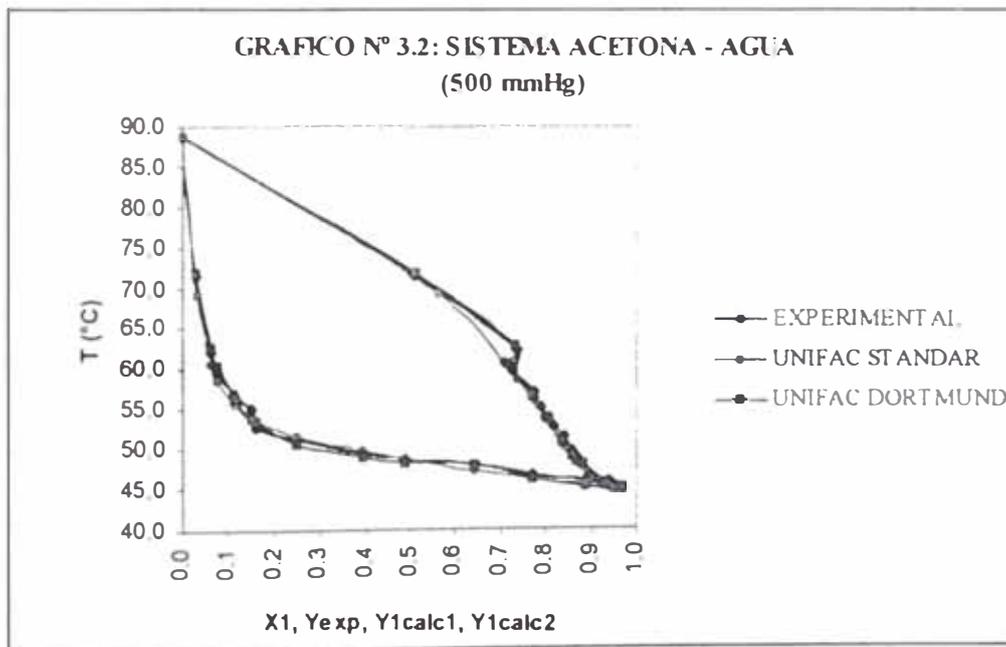
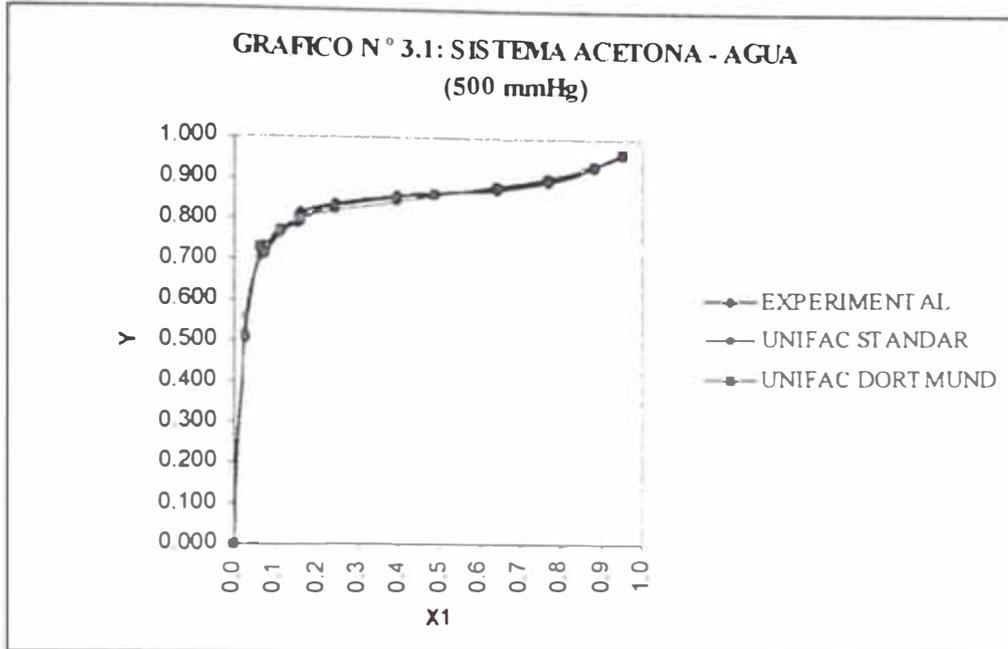


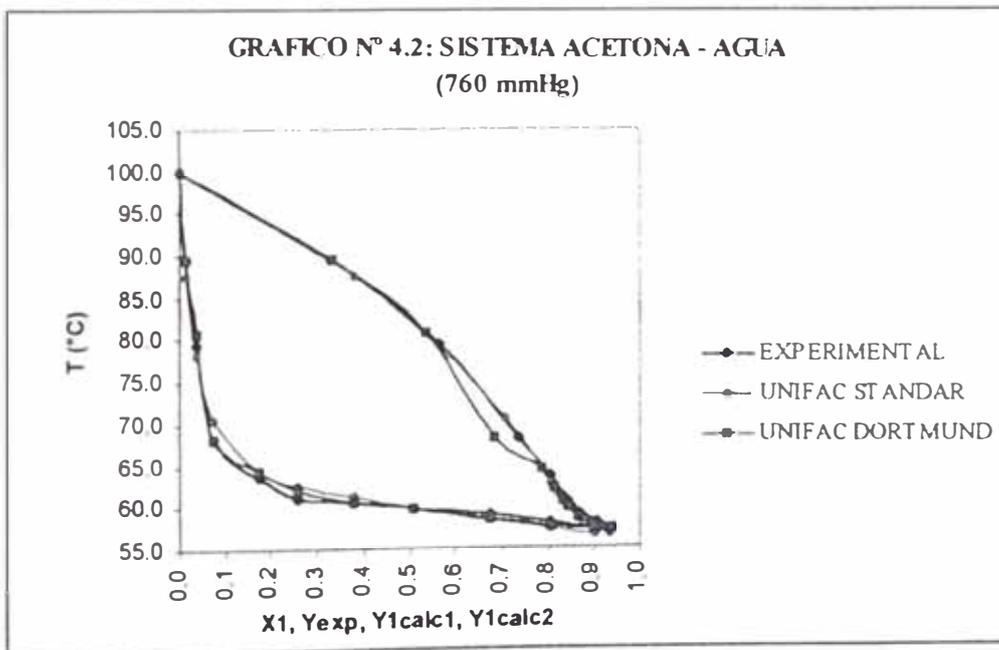
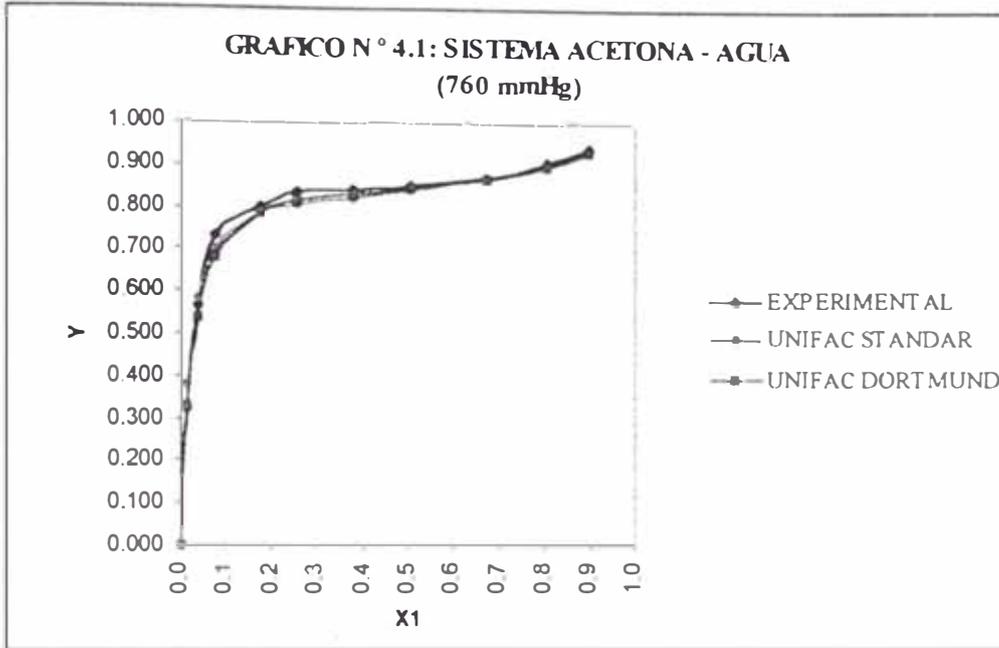
3. Sistema: Acetona - Agua. P = 500 mmHg

| Texp (°C) | X1 | Tcalc1 (°C) | Tcalc2 (°C) | Y1exp | Y1calc1 | Y1calc2 |
|-----------|-------|-------------|-------------|-------|---------|---------|
| 88,7 | 0,000 | 88,67 | 88,67 | 0,000 | 0,0000 | 0,0000 |
| 71,4 | 0,028 | 69,19 | 71,63 | 0,507 | 0,5595 | 0,5110 |
| 62,3 | 0,061 | 60,58 | 62,66 | 0,733 | 0,7071 | 0,7291 |
| 59,6 | 0,075 | 58,59 | 60,33 | 0,726 | 0,7350 | 0,7142 |
| 56,8 | 0,110 | 55,51 | 56,42 | 0,771 | 0,7744 | 0,7669 |
| 55,0 | 0,149 | 53,68 | 53,83 | 0,787 | 0,7962 | 0,7981 |
| 52,7 | 0,157 | 53,41 | 53,43 | 0,814 | 0,7993 | 0,8026 |
| 51,3 | 0,246 | 51,54 | 50,71 | 0,835 | 0,8209 | 0,8328 |
| 49,4 | 0,392 | 49,76 | 48,89 | 0,857 | 0,8428 | 0,8534 |
| 48,6 | 0,486 | 48,74 | 48,19 | 0,865 | 0,8568 | 0,8623 |
| 47,9 | 0,640 | 47,18 | 47,90 | 0,874 | 0,8816 | 0,8788 |
| 46,5 | 0,765 | 46,06 | 46,21 | 0,893 | 0,9049 | 0,8992 |
| 45,7 | 0,882 | 45,13 | 45,28 | 0,933 | 0,9346 | 0,9321 |
| 45,1 | 0,948 | 44,70 | 44,80 | 0,965 | 0,9620 | 0,9630 |

4. Sistema: Acetona - Agua. P = 760 mmHg

| Texp (°C) | X1 | Tcalc1 (°C) | Tcalc2 (°C) | Y1exp | Y1calc1 | Y1calc2 |
|-----------|-------|-------------|-------------|-------|---------|---------|
| 100,0 | 0,000 | 100,00 | 100,00 | 0,000 | 0,0000 | 0,0000 |
| 89,6 | 0,015 | 87,54 | 89,50 | 0,325 | 0,3789 | 0,3306 |
| 79,4 | 0,036 | 78,16 | 80,64 | 0,564 | 0,5794 | 0,5354 |
| 68,3 | 0,074 | 70,37 | 68,23 | 0,734 | 0,7039 | 0,6808 |
| 6,7 | 0,175 | 64,32 | 64,32 | 0,800 | 0,7814 | 0,7853 |
| 61,1 | 0,259 | 62,73 | 62,13 | 0,831 | 0,8008 | 0,8109 |
| 60,5 | 0,377 | 61,30 | 60,71 | 0,840 | 0,8194 | 0,8282 |
| 59,9 | 0,505 | 59,93 | 59,74 | 0,849 | 0,8397 | 0,8417 |
| 59,0 | 0,671 | 58,31 | 58,55 | 0,868 | 0,9694 | 0,8640 |
| 58,1 | 0,804 | 57,20 | 57,51 | 0,902 | 0,8992 | 0,8922 |
| 57,4 | 0,899 | 56,55 | 57,40 | 0,938 | 0,9306 | 0,9308 |





5. Sistema: Benceno - Ciclohexano. P = 759 mmHg

| Texp (°C) | X1 | Tcalc1 (°C) | Tcalc2 (°C) | Y1exp | Y1calc1 | Y1calc2 |
|-----------|-------|-------------|-------------|-------|---------|---------|
| 80,2 | 0,045 | 80,24 | 80,37 | 0,059 | 0,0615 | 0,0578 |
| 80,0 | 0,066 | 79,99 | 80,17 | 0,084 | 0,0880 | 0,0834 |
| 79,5 | 0,105 | 79,56 | 79,84 | 0,129 | 0,1362 | 0,1291 |
| 79,3 | 0,118 | 79,43 | 79,73 | 0,145 | 0,1514 | 0,1438 |
| 78,2 | 0,254 | 78,34 | 78,87 | 0,290 | 0,2947 | 0,2851 |
| 77,5 | 0,383 | 77,73 | 78,39 | 0,407 | 0,4116 | 0,4042 |
| 77,4 | 0,449 | 77,56 | 78,26 | 0,461 | 0,4672 | 0,4619 |
| 77,4 | 0,502 | 77,48 | 78,20 | 0,502 | 0,5107 | 0,5075 |
| 77,4 | 0,554 | 77,46 | 78,19 | 0,545 | 0,5529 | 0,5521 |
| 77,5 | 0,597 | 77,49 | 78,22 | 0,580 | 0,5879 | 0,5891 |
| 77,6 | 0,628 | 77,53 | 78,29 | 0,605 | 0,6134 | 0,6161 |
| 77,6 | 0,645 | 77,56 | 78,28 | 0,621 | 0,6275 | 0,6310 |
| 77,7 | 0,720 | 77,77 | 78,46 | 0,682 | 0,6915 | 0,6984 |
| 77,8 | 0,738 | 77,85 | 78,52 | 0,698 | 0,7075 | 0,7151 |
| 78,0 | 0,753 | 77,91 | 78,58 | 0,717 | 0,7210 | 0,7292 |
| 78,2 | 0,798 | 78,15 | 78,76 | 0,758 | 0,7630 | 0,7726 |
| 78,3 | 0,835 | 78,40 | 78,95 | 0,798 | 0,7996 | 0,8098 |
| 78,7 | 0,879 | 78,75 | 79,22 | 0,847 | 0,8462 | 0,8563 |
| 78,9 | 0,893 | 78,88 | 79,31 | 0,865 | 0,8619 | 0,8716 |
| 79,0 | 0,914 | 79,10 | 79,46 | 0,889 | 0,8863 | 0,8952 |
| 79,2 | 0,928 | 79,25 | 79,57 | 0,907 | 0,9032 | 0,9113 |
| 79,3 | 0,937 | 79,35 | 79,64 | 0,918 | 0,9143 | 0,9218 |
| 79,5 | 0,960 | 79,64 | 79,83 | 0,948 | 0,9440 | 0,9294 |

6. Sistema: Benceno - Ciclohexano. P = 740 mmHg

| Texp (°C) | X1 | Tcalc1 (°C) | Tcalc2 (°C) | Y1exp | Y1calc1 | Y1calc2 |
|-----------|-------|-------------|-------------|-------|---------|---------|
| 82,1 | 0,000 | 79,99 | 79,99 | 0,000 | 0,0000 | 0,0000 |
| 81,5 | 0,068 | 79,13 | 79,31 | 0,085 | 0,0910 | 0,0859 |
| 79,8 | 0,330 | 77,11 | 77,71 | 0,363 | 0,3652 | 0,3566 |
| 79,4 | 0,466 | 76,71 | 77,40 | 0,489 | 0,4811 | 0,4765 |
| 79,2 | 0,496 | 76,67 | 77,37 | 0,518 | 0,5057 | 0,5022 |
| 79,1 | 0,553 | 76,64 | 77,35 | 0,569 | 0,5520 | 0,5510 |
| 79,1 | 0,583 | 76,65 | 77,37 | 0,595 | 0,5764 | 0,5768 |
| 79,1 | 0,597 | 76,67 | 77,38 | 0,611 | 0,5878 | 0,5889 |
| 78,9 | 0,657 | 76,76 | 77,47 | 0,657 | 0,6374 | 0,6413 |
| 78,9 | 0,683 | 76,83 | 77,53 | 0,680 | 0,6593 | 0,6695 |
| 78,9 | 0,730 | 76,99 | 77,90 | 0,727 | 0,7001 | 0,7073 |
| 78,95 | 0,842 | 77,63 | 78,16 | 0,830 | 0,8066 | 0,8167 |
| 78,95 | 0,851 | 77,70 | 78,21 | 0,841 | 0,8160 | 0,8261 |
| 78,95 | 0,885 | 77,90 | 78,43 | 0,875 | 0,8527 | 0,8625 |
| 78,2 | 1,000 | 79,32 | 79,39 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |

En general ambos modelos UNIFAC Standard y UNIFAC DORTMUND, predicen adecuadamente el ELV, incluyendo la azeotropía. De los diversos sistemas estudiados se puede deducir que el UNIFAC DORTMUND muestra la menor desviación media respecto a los datos experimentales.

También se puede deducir que algunos datos experimentales, no han sido tomados adecuadamente. En el caso de los sistemas de hidrocarburos a alta presión, por ejemplo n-pentano y n-heptano, ambos modelos, se comportan exactamente igual, sin embargo difieren a los datos experimentales en la fase vapor, este hecho se debe a la influencia del coeficiente de fugacidad, el cual ha sido tomado igual a 1.

7.2 ANALISIS DE LA SIMULACION DE LA COLUMNA.

7.2.1 SISTEMA: METANOL - AGUA.

Se trata de realizar el balance de materia y las condiciones de operación de una columna de destilación, cuyo objetivo es separar metanol - agua; se hace un estudio comparativo entre el paquete MULTICOL [185], desarrollada por PEMEX y el propuesto, denominado DCDC.

| PROPIEDAD | ALIMENTACION | | TOPE | | FONDO | |
|-------------------------------------|--------------|------------------------|----------|--------------------|----------|---------------------|
| | MULTICOL | DCDC | MULTICOL | DCDC | MULTICOL | DCDC |
| Flujo (Kg/hr) | 6940 | 4339,5139 2600,4870 | 4339,1 | 4334,980 0,0033 | 2600,3 | 4,5164 2600,4840 |
| Flujo molar | | 6940,00 | | 4335,0010 | | |
| Metanol | 0,6253 | | 0,0100 | 1,000 | 0,98331 | 0,001 |
| Agua | 0,63747 | | 0,999 | 0,000 | 0,16687 | 0,999 |
| Presión de operac. (atm) | 1,97 | 1,97 | 1,97 | 1,97 | 1,97 | 1,97 |
| Temperatura (°C) | 32,299 | 93,38 | 77,675 | 83,07 | 77,686 | 126,30 |
| | MULTICOL | | | DCDC | | |
| Relación de reflujo mínimo | 3,8141 | | | 1,10 | | |
| Número mínimo de platos teóricos | 25,83 | | | 26 | | |
| Etapas de alimentación | No reportado | | | 15 | | |
| Número real de platos | 48,96 | | | No reportado | | |

FUENTE: Descripción de un método riguroso para la simulación de operaciones unitarias de destilación en platos de proceso.

F. E. Rodríguez Miaja

Petróleo Internacional / Mayo - Junio 1986.

El paquete DCDC, no reporta el número de etapas reales, durante la simulación, sin embargo en el diseño de la columna, si es posible esta determinación. Para este sistema, la bibliografía reporta que el número de etapas necesarias es aproximadamente 60, se observa que los cálculos de balance de materia son bastantes cercanos, sin embargo la descripción más importante se observa en la temperatura. MULTICOL reporta valores bastante pequeños;

siendo la presión de 0,2 atmósferas estas temperaturas deberían ser más elevadas, tal como sucede en la simulación con el DCDC.

7.2.2 SISTEMA: BENCENO - TOLUENO.

R Lucho y A. Jiménez [184], muestran dos ejemplos de simulación de columnas de destilación utilizando la técnica de colocación ortogonal.

| Especificación | Colocación Ortogonal | | | DCDC | | |
|---------------------------------------|------------------------|-----------------|--------------|------------------|--------------------|-----------------|
| | Número de componentes | 2 | | | 2 | |
| Componentes | Benceno | | Tolueno | Benceno | | Tolueno |
| Flujo (Kmol/hr) | 0,050 | | 0,045 | 0,050 | | 0,045 |
| Presión de Operación (atm) | Domo 6,8 | Aliment. 6,8 | Fondo 6,8 | Domo 6,8 | Aliment. 6,8 | Fondo 7,0 |
| Condición de alimentación | Vapor saturado: 149 °C | | | Vapor saturado | | |
| Número de etapas | 33 | | | 33 | | |
| Número de etapas bajo la alimentación | No especificada | | | 16 | | |
| Relación de reflujo | 2,0 | | | 1,2 | | |
| Temperatura calculada (°C) | Domo - | Aliment. 149 | Fondo - | Domo 178,73 | Aliment. 171,46 | Fondo 198,20 |
| Flujo de destilado (Kmol/hr) | 0,045 | | | Benceno 0,055 | Tolueno 0,017 | |
| Flujo de residuo (Kmol/hr) | 0,055 | | | Benceno 0,000 | Tolueno 0,028 | |
| Tipo de condensador | Parcial | | | Parcial | | |

7.2.3 SISTEMA: BENCENO - TOLUENO - XILENO.

| Especificación | Colocación Ortogonal | DCDC | | |
|---------------------------------|--|---|--------------------|-----------------|
| Número de componentes | 3 | 3 | | |
| Componentes | Benceno Tolueno Xileno | Benceno Tolueno Xileno | | |
| Flujo (Kmol/hr) | Benceno: 0,1088 Tolueno: 0,1088 Xileno: 0,0544 | 0,1088 0,1088 0,0544 | | |
| | Total 0,272 | 0,272 | | |
| Presión de Operación (atm) | 2,00 | Domo 1,95 | Aliment. 2,00 | Fondo 2,05 |
| Condición de alimentación | Vapor saturado: 132 °C | Vapor saturado | | |
| Número de etapas | 19 | 19 | | |
| Etapas de alimentación | No especificada | 9 | | |
| Relación de reflujo externo | 1,63 | 1,63 | | |
| Temperatura (°C) | - | Domo 119,37 | Aliment. 137,66 | Fondo 153,04 |
| Flujo de destilado (Kmol/hr) | 0,165 | Benceno : 0,1088 Tolueno : 0,0562 Xileno : 0,0000 | | |
| | | Total : 0,165 | | |
| Flujo de residuo (Kmol/hr) | 0,1070 | Benceno : 0,0000 Tolueno : 0,0526 Xileno : 0,0544 | | |
| | | Total : 0,1070 | | |
| Tipo de condensador | Parcial | Parcial | | |

En este caso se trata de la separación de una mezcla de benceno tolueno, correspondiente a 95 molg/hr. Se puede observar la gran concordancia de ambos reportes. El número de etapas calculadas coincide con las recomendaciones de la bibliografía que señala que deben estar entre 34 y 53.

El método de la colocación ortogonal, no reporta la temperatura del tope y del fondo; asimismo la relación de reflujo utilizada es mejor que la propuesta de 1,2.

Las condiciones de alimentación en lo posible han sido condicionadas para que ambos modelos trabajen con datos iniciales similares.

El segundo caso se trata de una mezcla ternaria compuesta de benceno, tolueno y p-xileno operada.

Los cálculos de balance de materia y condiciones de operación son bastantes cercanos.

Una ventaja del DCDC, respecto al método de colocación ortogonal, es que nos proporciona el perfil de temperatura.

Simulación en la Unidad Depropanizadora GV-14 de la Unidad de Concentración de Gases RETAL, diseño VOP. Pre-separadora D-101 Diseño LURGI.

Programa usado MICROCHESS VERSION de DOADE - STREAM PROPERTIES PROGRAM - 1985.

7.2.4 SISTEMA: HIDROCARBUROS LIGEROS.

| Especificación | MICROCHESS | | | DCDC | | |
|--|-----------------|--------|--------|----------------|----------|----------|
| Número de platos | 44 | | | 44 | | |
| Localización del plato de alimentación | 14 | | | 14 | | |
| Condensador | TOTAL | | | TOTAL | | |
| Relación de reflujo | 2,98 | | | 2,98 | | |
| | Aliment. | Dest.* | Res.* | Aliment. | Dest.* | Res.* |
| | (mol lb/hr) | | | | | |
| Etileno | 0,01 | 0,01 | - | - | - | - |
| Etano | 1,07 | 1,07 | - | - | - | - |
| Propileno (LC) | 234,05 | 234,05 | 0,05 | 234,05 | 234,0491 | 0,0009 |
| Propano | 140,72 | 140,54 | 0,18 | 140,72 | 140,7168 | 0,0032 |
| 1-buteno | 243,81 | 5,91 | 237,90 | 243,81 | 0,9171 | 242,8929 |
| Isobutano (LC) | 193,93 | 13,54 | 126,39 | 193,93 | 19,7140 | 120,2160 |
| N-butano | 78,03 | 0,32 | 77,71 | 78,03 | 0,0029 | 78,0271 |
| 1-penteno | 4,46 | - | 4,46 | - | - | - |
| Isopentano | 3,72 | - | 3,72 | - | - | - |
| N-pentano | 0,28 | - | 0,28 | - | - | - |
| Total | 846,08 | 395,39 | 450,69 | 836,54 | 345,4 | 441,14 |
| Presión (psia) | Aliment. | Domo | Fondo | Aliment. | Domo | Fondo |
| | 284,7 | 254,7 | 264,7 | 284,7 | 254,7 | 264,7 |
| Temperatura (°C) | 168 | 100 | 213 | 184,76 | 119,79 | 211,16 |
| Condición de alimentación | No especificada | | | Vapor saturado | | |

*: Valor calculado.

Esta información fue obtenida en la biblioteca de Petro - Perú. Una desventaja de DCDC radica en que cuando algunos componentes de la mezcla se encuentran en proporciones muy pequeñas, es difícil encontrar la convergencia, por lo cual, el diseño de la VOP trabaja aproximadamente con los componentes, y para nuestro caso se han elegido 5 componentes que representan aproximadamente el 98% de la mezcla total.

Con esta consideración, se ha logrado la convergencia y el estudio comparativo, que hay una buena concordancia entre ambos métodos.

7.3 ANALISIS DEL DISEÑO DE LA COLUMNA.

Para las mismas condiciones de alimentación de una mezcla de hidrocarburos, y los mismos parámetros de operación, se han realizado el diseño de la columna de destilación utilizando diversos modelos

En el primer caso se utiliza el modelo de Soave - Redlich - Kwong para el cálculo del ELV y para el cálculo de las etapas teóricas, la correlación de Gilliland y la eficiencia global mediante la correlación de Drickamer - Bradford. En el segundo caso se utiliza el modelo de Peng - Robinson y las correlaciones de Erbar - Maddox para las etapas teóricas y O'Connell para la eficiencia global.

Finalmente se uso el modelo de Edmister para el cálculo del ELV y las correlaciones de Gilliland y Mac Farland para el cálculo de las etapas teóricas y eficiencia global respectivamente.

MODELO 1

| | |
|-------------------|----------------------|
| Equilibrio V - L | Soave |
| Eficiencia Global | Drickamer - Bradford |
| Etapas teóricas | Gilliland |

PARTE A: Diseño de la columna

| | | | | | |
|--------------------|-----------|------------------------|---------|--------------------------------|--------|
| Ligero Clave; | Propileno | Recuperación LC (%) | 98,0000 | | |
| Pesado Clave. | Isobutano | Recuperación PC (%) | 97,0000 | | |
| Condensador: | Parcial | Reflujo Mínimo: | 3,4113 | | |
| Relacion (V/F) | 1,0000 | Reflujo Real: | 3,5819 | | |
| | | Etapas Mínimas: | 11,48 | | |
| | | Etapas Teóricas: | 33,08 | | |
| | | Eficiencia Global (%): | 85,87 | | |
| | | Platos Reales: | 36,00 | | |
| Datos de Operación | | Plato de Alimentación: | 20,00 | | |
| Variable | Alim | Domo | Fondo | Diámetro de columna (pies): | 5,44 |
| Presión (psia) | 284.70 | 254.70 | 264.70 | Espaciamiento / Platos (pulg): | 32,00 |
| Temperatura (F) | 184.42 | 116.80 | 208.54 | Altura de la Columna (pies): | 110,00 |

Distribución del Producto:

| Compuesto | Alimentación | | Destilado | | Residuo | |
|-----------|--------------|--------|------------|--------|------------|--------|
| | lbmol / hr | fr mol | lbmol / hr | fr mol | lbmol / hr | fr mol |
| PROPILENO | 234,0500 | 0,2798 | 229,3690 | 0,6212 | 4,6810 | 0,0100 |
| PROPANO | 140,7200 | 0,1682 | 132,4975 | 0,3588 | 8,2225 | 0,0176 |
| 1-BUTENO | 243,8100 | 0,2915 | 2,9130 | 0,0079 | 240,8970 | 0,5155 |
| ISOBUTANO | 139,9300 | 0,1673 | 4,1979 | 0,0114 | 135,7321 | 0,2905 |
| N-BUTANO | 78,0300 | 0,0933 | 0,2585 | 0,0007 | 77,7715 | 0,1664 |

PARTE B: Datos Adicionales de Operación y Variables del sistema.

| Variable | Domo | Fondo |
|--|--------------|---------------|
| Volatilidad Relativa del Ligero Clave | 2,154030E+00 | 1,762992E+00 |
| Flujo del líquido (lb/hr) | 5,750852E+04 | 7,495855E+04 |
| Flujo del vapor (lb/hr) | 7,293078E+04 | 4,823586E+04 |
| Densidad del líquido (lb/pie ³) | 2,906569E+01 | 2,870037E+01 |
| Densidad del vapor (lb/pie ³) | 2,405447E+00 | 2,961598E+00 |
| Viscosidad del líquido (lb/pie hr) | 1,862470E-01 | 1,903293E-01 |
| Tensión Superficial del líquido (lb/pie ²) | 1,258280E+05 | 9,713206E+04 |
| Difusividad del líquido (pie ³ /sg) | 3,978253E-04 | 7,754758E--04 |

PARTE C: Cálculos de Capacidad.

| Variable | Cálculos iniciales | | Cálculos Finales | |
|-----------------------------------|---------------------------|--------------|-------------------------|--------------|
| | Domo | Fondo | Domo | Fondo |
| Factor de Espumabilidad | 0,9500 | 0,9500 | 0,9500 | 0,9500 |
| Velocidad de Inundación (pies/sg) | 0,6810 | 0,4140 | 0,6810 | 0,4140 |
| Porcentaje de Inundación | 60,0000 | 60,0000 | 60,0000 | 53,0187 |
| Diámetro (pies) | 5,4430 | 5,2062 | 5,4430 | 5,4430 |
| Area de la Bajante / Area Total | 0,1141 | 0,1444 | 0,1141 | 0,1141 |

PARTE D: Geometría del plato.

| | | | |
|-------------------------------------|----------------------|---------------------------|------------|
| Plato: | | Orificios: | |
| Tipo: | UN PASO | Diámetro (pulg): | 0,1250 |
| Area Total (pie ²): | 23,2683 | Pitch (pulg): | 0,4341 |
| Area Activa (pie ²): | 17,9588 | Patrón: | TRIANGULAR |
| Area Neta (pie ²): | 20,6135 | | |
| Area Perforada (pie ²): | 1,4367 | Bajante: | |
| Distancia Vertederos: | 3,5303 | Tipo: | SEGMENTADA |
| Tolerancia (+ pulg): | 0,2500 | Area (pie ²): | 2,6547 |
| Espesor (pulg) | 0,1100 | Mandil: | VERTICAL |
| Material: | ACERO INOXIDABLE 410 | Claro (pulg): | 1,8750 |

Vertedero

| | |
|-----------------|------------|
| Tipo: | SEGMENTADA |
| Altura (pulg) | 2,5000 |
| Longitud (pies) | 4,1045 |

PARTE E: Hidráulica del Plato Perforada:

| Parámetro | Domo | Fondo |
|---|-------------|--------------|
| Caída de Presión de un Plato Seco (pulg) | 0.7959E+00 | 0.2864E+00 |
| Caída de Presión debido a la Tensión Superficial (pulg) | 0.4849E-01 | 0.3791E-01 |
| Altura del líquido sobre el Vertedero (pulg) | 0.1474E+01 | 0.1791E+01 |
| Altura del líquido Claro en la Zona Activa (pulg) | 0.2713E+01 | 0.3294E+01 |
| Altura de Espuma en el Area Activa (pulg) | 0.1055E+02 | 0.9492E+01 |
| Tiempo de Residencia del Líquido, Area Activa (seg) | 0.7387E+01 | 0.6794E+01 |
| Tiempo de Residencia del Vapor, Area Activa (seg) | 0.1393E+01 | 0.2050E+01 |
| Altura del Líquido Claro en la Bajante (pulg) | 0.8303E+01 | 0.9128E+01 |
| Altura de Espuma en la Bajante (pulg) | 0.1661E+02 | 0.1826E+02 |
| Caída de Presión a través del Claro (pulg) | 0.4133E+00 | 0.7202E+00 |
| Tiempo de Residencia del Líquido en la Bajante (seg) | 0.3342E+01 | 0.2784E+01 |
| Retención Efectiva del Líquido en el Plato (lb) | 0.1714E+03 | 0.1994E+03 |
| Fracción de Arrastre Líquido | 0.4771E-02 | 0.1284E-02 |
| Gradiente Hidráulico (pulg) | 0.5660E-04 | 0.7467E-04 |
| Caída de Presión Total por Plato (psi) | 0.5984E-01 | 0.6019E-01 |
| Eficiencia de Murphree en la Fase Vapor (%) | 0.8595+02 | 0.8516E+02 |

PARTE F: Diagnostico de la Hidráulica:

Plato de Domo:

- (a) El plato opera 0,30% abajo del punto de goteo incrementar el porciento de inundación o disminuir el área perforada.
- (b) La fracción de arrastre es adecuada (menor que 0.1)

El tiempo de residencia del líquido en la bajante se encuentra abajo del mínimo recomendado de 3 50 segundos.
- (c) Reducir el área de la bajante o el claro del mandil. Mediante el uso de un mandil inclinado es posible aumentar el tiempo de residencia del líquido.
- (d) El gradiente hidráulico resultante permite una buena estabilidad del plato.
- (e) La altura de espuma en la zona activa es menor que la máxima recomendada.
- (f) La altura del líquido claro en la bajante es menor que la máxima recomendada de 17,25 pulg.
- (g) La altura del líquido sobre el vertedero de salida provee una buena distribución del líquido.

Plato de Fondo:

- (a) El plato opera 70,27% abajo del punto de goteo.
Incrementar el porciento de inundación o disminuir el área perforada.
- (b) La fracción de arrastre es adecuada (menor que 0.1)

El tiempo de residencia del líquido en la bajante se encuentra abajo del mínimo recomendado de 3,50 segundos.
- (c) Reducir el área de la bajante o el claro del mandil. Mediante el uso del mandil inclinado es posible aumentar el tiempo de residencia del líquido.
- (d) El gradiente hidráulico resultante permite una buena estabilidad del plato.
- (e) La altura de espuma en la zona activa es menor que la máxima recomendada.
- (f) La altura del líquido claro en la bajante es menor que la máxima recomendada de 17,25 pulg.
- (g) La altura del líquido sobre el vertedero de salida provee una buena distribución del líquido.

MODELO 2

Equilibrio V - L Peng - Robinson
 Eficiencia Global Erbar - Maddox
 Etapas teóricas O'Connell

PARTE A: Diseño de la columna

| | | | |
|-----------------|-----------|------------------------|---------|
| Ligero Clave: | Propileno | Recuperación LC (%): | 98,0000 |
| Pesado Clave: | Isobutano | Recuperación PC (%): | 97,0000 |
| Condensador: | Parcial | Reflujo Mínimo: | 3,4278 |
| Relacion (V/F): | 1,0000 | Reflujo Real: | 3,5992 |
| | | Etapas Mínimas: | 11,56 |
| | | Etapas Teóricas: | 46,78 |
| | | Eficiencia Global (%): | 84,47 |
| | | Platos Reales: | 53,00 |
| | | Plato de Alimentación: | 29,00 |

Datos de Operación:

| Variable | Alim | Domo | Fondo |
|-----------------|--------|--------|--------|
| Presión (psia) | 284.70 | 254.70 | 264.70 |
| Temperatura (F) | 184.42 | 116.80 | 208.54 |

| | |
|--------------------------------|--------|
| Diámetro de columna (pies): | 5,43 |
| Espaciamiento / Platos (pulg): | 32,00 |
| Altura de la Columna (pies): | 155,33 |

Distribución del Producto:

| Compuesto | Alimentación | | Destilado | | Residuo | |
|-----------|--------------|--------|------------|--------|------------|--------|
| | lbmol / hr | fr mol | lbmol / hr | fr mol | lbmol / hr | fr mol |
| PROPILENO | 234,0500 | 0,2798 | 229,3690 | 0,6214 | 4,6810 | 0,0100 |
| PROPANO | 140,7200 | 0,1682 | 132,4276 | 0,3587 | 8,2924 | 0,0177 |
| 1-BUTENO | 243,8100 | 0,2915 | 2,8856 | 0,0078 | 240,9244 | 0,5155 |
| ISOBUTANO | 139,9300 | 0,1673 | 4,1979 | 0,0114 | 135,7321 | 0,2904 |
| N-BUTANO | 78,0300 | 0,0933 | 0,2579 | 0,0007 | 77,7721 | 0,1664 |

PARTE B: Datos Adicionales de Operación y Variables del sistema.

| Variable | Domo | Fondo |
|--|--------------|--------------|
| Volatilidad Relativa del Ligerero Clave | 2,134050E+00 | 1,760156E+00 |
| Flujo del líquido (lb/hr) | 5,776156E+04 | 7,529905E+04 |
| Flujo del vapor (lb/hr) | 7,318548E+04 | 4,857026E+04 |
| Densidad del líquido (lb/pie ³) | 2,932627E+01 | 2,826772E+01 |
| Densidad del vapor (lb/pie ³) | 2,450798E+00 | 3,030125E+00 |
| Viscosidad del líquido (lb/pie hr) | 1,852473E-01 | 1,893419E-01 |
| Tensión Superficial del líquido (lb/pie ²) | 1,243902E+05 | 9,577665E+04 |
| Difusividad del líquido (pie ³ /sg) | 4,001562E-04 | 7,805647E-04 |

PARTE C: Cálculos de Capacidad.

| Variable | Cálculos iniciales | | Cálculos Finales | |
|-----------------------------------|--------------------|---------|------------------|---------|
| | Domo | Fondo | Domo | Fondo |
| Factor de Espumabilidad | 0,9500 | 0,9500 | 0,9500 | 0,9500 |
| Velocidad de Inundación (pies/sg) | 0,6746 | 0,4005 | 0,6746 | 0,4005 |
| Porcentaje de Inundación | 60,0000 | 60,0000 | 60,0000 | 54,2554 |
| Diámetro (pies) | 5,4275 | 5,2540 | 5,4275 | 5,4275 |
| Area de la Bajante / Area Total | 0,1142 | 0,1453 | 0,1142 | 0,1142 |

PARTE D: Geometría del plato.

Plato:

| | |
|-------------------------------------|----------------------|
| Tipo: | UN PASO |
| Area Total (pie ²): | 23,1361 |
| Area Activa (pie ²): | 17,8500 |
| Area Neta (pie ²): | 20,4930 |
| Area Perforada (pie ²): | 1,4280 |
| Distancia Vertederos: | 3,5785 |
| Tolerancia (+ pulg). | 0,2500 |
| Espesor (pulg). | 0,1100 |
| Material | ACERO INOXIDABLE 410 |

Orificios:

| | |
|------------------|------------|
| Diámetro (pulg): | 0,1250 |
| Pitch (pulg): | 0,4341 |
| Patrón: | TRIANGULAR |

Bajante:

| | |
|---------------------------|------------|
| Tipo: | SEGMENTADA |
| Area (pie ²): | 2,6431 |
| Mandil: | VERTICAL |
| Claro (pulg): | 1,8750 |

Vertedero.

| | |
|------------------|------------|
| Tipo: | SEGMENTADA |
| Altura (pulg). | 2,5000 |
| Longitud (pies). | 4,0942 |

PARTE E: Hidráulica del Plato Perforada:

| Parámetro | Domo | Fondo |
|---|-------------|--------------|
| Caída de Presión de un Plato Seco (pulg) | 0.7892E+00 | 0.2917E+00 |
| Caída de Presión debido a la Tensión Superficial (pulg) | 0.4751E-01 | 0.3795E-01 |
| Altura del líquido sobre el Vertedero (pulg) | 0.1472E+01 | 0.1820E+01 |
| Altura del líquido Claro en la Zona Activa (pulg) | 0.2711E+01 | 0.3314E+01 |
| Altura de Espuma en el Area Activa (pulg) | 0.1056E+02 | 0.9645E+01 |
| Tiempo de Residencia del Líquido, Area Activa (seg) | 0.7372E+01 | 0.6663E+01 |
| Tiempo de Residencia del Vapor, Area Activa (seg) | 0.1407E+01 | 0.2115E+01 |
| Altura del Líquido Claro en la Bajante (pulg) | 0.8293E+01 | 0.9244E+01 |
| Altura de Espuma en la Bajante (pulg) | 0.1659E+02 | 0.1849E+02 |
| Caída de Presión a través del Claro (pulg) | 0.4116E+00 | 0.7529E+00 |
| Tiempo de Residencia del Líquido en la Bajante (seg) | 0.3338E+01 | 0.2752E+01 |
| Retención Efectiva del Líquido en el Plato (lb) | 0.1718E+03 | 0.1969E+03 |
| Fracción de Arrastre Líquido | 0.4733E-02 | 0.1274E-02 |
| Gradiente Hidráulico (pulg) | 0.5553E-04 | 0.7458E-04 |
| Caída de Presión Total por Plato (psi) | 0.6022E-01 | 0.5961E-01 |
| Eficiencia de Murphree en la Fase Vapor (%) | 0.8453E+02 | 0.8369E+02 |

PARTE F: Diagnostico de la Hidráulica:

Plato de Domo:

- (a) El plato opera 0,28% abajo del punto de goteo incrementar el porcentaje de inundación o disminuir el área perforada.
- (b) La fracción de arrastre es adecuada (menor que 0.1)

El tiempo de residencia del líquido en la bajante se encuentra abajo del mínimo recomendado de 3.50 segundos.
- (c) Reducir el área de la bajante o el claro del mandil. Mediante el uso de un mandil inclinado es posible aumentar el tiempo de residencia del líquido.
- (d) El gradiente hidráulico resultante permite una buena estabilidad del plato
- (e) La altura de espuma en la zona activa es menor que la máxima recomendada
- (f) La altura del líquido claro en la bajante es menor que la máxima recomendada de 17,25 pulg.
- (g) La altura del líquido sobre el vertedero de salida provee una buena distribución del líquido.

Plato de Fondo:

- (a) El plato opera 70,18% abajo del punto de goteo
Incrementar el porcentaje de inundación o disminuir el área perforada.
- (b) La fracción de arrastre es adecuada (menor que 0.1)

El tiempo de residencia del líquido en la bajante se encuentra abajo del mínimo recomendado de 3,50 segundos.
- (c) Reducir el área de la bajante o el claro del mandil. Mediante el uso del mandil inclinado es posible aumentar el tiempo de residencia del líquido.
- (d) El gradiente hidráulico resultante permite una buena estabilidad del plato.
- (e) La altura de espuma en la zona activa es menor que la máxima recomendada.
- (f) La altura del líquido claro en la bajante es menor que la máxima recomendada de 17,25 pulg.
- (g) La altura del líquido sobre el vertedero de salida provee una buena distribución del líquido.

MODELO 3

| | |
|-------------------|-------------|
| Equilibrio V - L | Edmister |
| Eficiencia Global | Mac Farland |
| Etapas teóricas | Gilliland |

PARTE A: Diseño de la columna

| | | | |
|-----------------|-----------|------------------------|---------|
| Ligero Clave: | Propileno | Recuperación LC (%): | 98,0000 |
| Pesado Clave: | Isobutano | Recuperación PC (%): | 97,0000 |
| Condensador: | Parcial | Reflujo Mínimo: | 2,8900 |
| Relacion (V/F): | 1,0000 | Reflujo Real: | 3,0345 |
| | | Etapas Mínimas: | 9,96 |
| | | Etapas Teóricas: | 29,13 |
| | | Eficiencia Global (%): | 69,20 |
| | | Platos Reales: | 39,00 |
| | | Plato de Alimentación: | 22,00 |

Datos de Operación:

| Variable | Alim | Domo | Fondo |
|-----------------|--------|--------|--------|
| Presión (psia) | 284.70 | 254.70 | 264.70 |
| Temperatura (F) | 184.76 | 115.92 | 207.20 |

| | |
|--------------------------------|--------|
| Diámetro de columna (pies): | 4,89 |
| Espaciamiento / Platos (pulg): | 32,00 |
| Altura de la Columna (pies): | 118,00 |

Distribución del Producto:

| Compuesto | Alimentación | | Destilado | | Residuo | |
|-----------|--------------|--------|------------|--------|------------|--------|
| | lbmol / hr | fr mol | lbmol / hr | fr mol | lbmol / hr | fr mol |
| PROPILENO | 234,0500 | 0,2798 | 229,3690 | 0,6230 | 4,6810 | 0,0100 |
| PROPANO | 140,7200 | 0,1682 | 131,4410 | 0,3570 | 9,2790 | 0,0198 |
| 1-BUTENO | 243,8100 | 0,2915 | 2,9167 | 0,0079 | 240,8934 | 0,5144 |
| ISOBUTANO | 139,9300 | 0,1673 | 4,1979 | 0,0114 | 135,7321 | 0,2998 |
| N-BUTANO | 78,0300 | 0,0933 | 0,2735 | 0,0007 | 77,7565 | 0,1660 |

PARTE B: Datos Adicionales de Operación y Variables del sistema.

| Variable | Domo | Fondo |
|--|--------------|--------------|
| Volatilidad Relativa del Ligero Clave | 2,316463E+00 | 1,972473E+00 |
| Flujo del líquido (lb/hr) | 4,864695E+04 | 6,329365E+04 |
| Flujo del vapor (lb/hr) | 6,403475E+04 | 3,652488E+04 |
| Densidad del líquido (lb/pie ³) | 3,248991E+01 | 3,348785E+01 |
| Densidad del vapor (lb/pie ³) | 2,338887E+00 | 2,836028E+00 |
| Viscosidad del líquido (lb/pie hr) | 1,876921E-01 | 1,930005E-01 |
| Tensión Superficial del líquido (lb/pie ²) | 1,278891E+05 | 9,886809E+04 |
| Difusividad del líquido (pie ³ /sg) | 3,964480E-04 | 7,630237E-04 |

PARTE C: Cálculos de Capacidad.

| Variable | Cálculos iniciales | | Cálculos Finales | |
|-----------------------------------|--------------------|---------|------------------|---------|
| | Domo | Fondo | Domo | Fondo |
| Factor de Espumabilidad | 0,9500 | 0,9500 | 0,9500 | 0,9500 |
| Velocidad de Inundación (pies/sg) | 0,7598 | 0,4607 | 0,7598 | 0,4607 |
| Porcentaje de Inundación | 60,0000 | 60,0000 | 60,0000 | 46,5448 |
| Diámetro (pies) | 4,8895 | 4,3898 | 4,8895 | 4,8895 |
| Area de la Bajante / Area Total | 0,1115 | 0,1449 | 0,1115 | 0,1115 |

PARTE D: Geometría del plato.

Plato:

| | |
|-------------------------------------|----------------------|
| Tipo: | UN PASO |
| Area Total (pie ²): | 18,7770 |
| Area Activa (pie ²): | 14,5883 |
| Area Neta (pie ²): | 16,6826 |
| Area Perforada (pie ²): | 1,1671 |
| Distancia Vertederos: | 3,2514 |
| Tolerancia (+ pulg): | 0,2500 |
| Espesor (pulg): | 0,1100 |
| Material: | ACERO INOXIDABLE 410 |

Orificios:

| | |
|---------------------------|------------|
| Diámetro (pulg): | 0,1250 |
| Pitch (pulg): | 0,4341 |
| Patrón: | TRIANGULAR |
| Bajante: | |
| Tipo: | SEGMENTADA |
| Area (pie ²): | 2,0943 |
| Mandil: | VERTICAL |
| Claro (pulg): | 1,8750 |

Vertedero:

| | |
|------------------|------------|
| Tipo: | SEGMENTADA |
| Altura (pulg): | 2,5000 |
| Longitud (pies): | 3,6348 |

PARTE E: Hidráulica del Plato Perforada:

| Parámetro | Domo | Fondo |
|---|------------|------------|
| Caída de Presión de un Plato Seco (pulg) | 0.8555E+00 | 0.2227E+00 |
| Caída de Presión debido a la Tensión Superficial (pulg) | 0.4409E-01 | 0.3707E-01 |
| Altura del líquido sobre el Vertedero (pulg) | 0.1321E+01 | 0.1556E+01 |
| Altura del líquido Claro en la Zona Activa (pulg) | 0.2552E+01 | 0.3143E+01 |
| Altura de Espuma en el Area Activa (pulg) | 0.1011E+02 | 0.8417E+01 |
| Tiempo de Residencia del Líquido, Area Activa (seg) | 0.7461E+01 | 0.7278E+01 |
| Tiempo de Residencia del Vapor, Area Activa (seg) | 0.1208E+01 | 0.1792E+01 |
| Altura del Líquido Claro en la Bajante (pulg) | 0.7861E+01 | 0.8286E+01 |
| Altura de Espuma en la Bajante (pulg) | 0.1572E+02 | 0.1657E+02 |
| Caída de Presión a través del Claro (pulg) | 0.2969E+00 | 0.4731E+00 |
| Tiempo de Residencia del Líquido en la Bajante (seg) | 0.3299E+01 | 0.2754E+01 |
| Retención Efectiva del Líquido en el Plato (lb) | 0.1454E+03 | 0.1764E+03 |
| Fracción de Arrastre Líquido | 0.5526E-02 | 0.1164E-02 |
| Gradiente Hidráulico (pulg) | 0.4713E-04 | 0.6361E-04 |
| Caída de Presión Total por Plato (psi) | 0.6491E-01 | 0.6587E-01 |
| Eficiencia de Murphree en la Fase Vapor (%) | 0.7381E+02 | 0.6377E+02 |

PARTE F: Diagnostico de la Hidráulica:

Plato de Domo:

- (a) El plato opera 9.95% arriba del punto de goteo.
- (b) La fracción de arrastre es adecuada (menor que 0.1)
El tiempo de residencia del líquido en la bajante se encuentra abajo del mínimo recomendado de 3.50 segundos.
- (c) Reducir el área de la bajante o el claro del mandil. Mediante el uso de un mandil inclinado es posible aumentar el tiempo de residencia del líquido.
- (d) El gradiente hidráulico resultante permite una buena estabilidad del plato.
- (e) La altura de espuma en la zona activa es menor que la máxima recomendada.
- (f) La altura del líquido claro en la bajante es menor que la máxima recomendada de 17,25 pulg
- (g) La altura del líquido sobre el vertedero de salida provee una buena distribución del líquido.

Plato de Fondo:

- (a) El plato opera 77,21% abajo del punto de goteo
Incrementar el porcentaje de inundación o disminuir el área perforada.
- (b) La fracción de arrastre es adecuada (menor que 0 1)
El tiempo de residencia del líquido en la bajante se encuentra abajo del mínimo recomendado de 3,50 segundos.
- (c) Reducir el área de la bajante o el claro del mandil. Mediante el uso del mandil inclinado es posible aumentar el tiempo de residencia del líquido.
- (d) El gradiente hidráulico resultante permite una buena estabilidad del plato.
- (e) La altura de espuma en la zona activa es menor que la máxima recomendada.
- (f) La altura del líquido claro en la bajante es menor que la máxima recomendada de 17,25 pulg.
- (g) La altura del líquido sobre el vertedero de salida provee una buena distribución del líquido.

7.4 BONDADES Y RESTRICCIONES DEL PROGRAMA.

El programa DCDC realiza los siguientes cálculos:

- a. Determinación de las temperaturas de burbuja y rocío, y presiones de burbuja y rocío, mediante los modelos termodinámicos simétricos que se seleccionan de acuerdo a criterios adecuados que están en función de las características de las mezclas multicomponentes y la disponibilidad de los parámetros termodinámicos.

Los modelos termodinámicos propuestos para las relaciones simétricas son las de Soave - Redlich - Kwong, Peng - Robinson y Edmister y para las no simétricas corresponde al modelo UNIFAC estándar.

El programa tiene la capacidad de cuando se selecciona las EOS de SRK y PR se pueden ingresar los parámetros de interacción binaria y sino lo hubiera el programa automáticamente asume el valor del parámetro igual a cero.

En el caso del modelo UNIFAC al programa deberá suministrarse como datos de ingreso la matriz de número de grupo UNIFAC en cada componente i .

- b. El programa también permite el cálculo del flash isotérmico de sistemas multicomponentes, que reporta la relación del líquido y vapor en la mezcla, y la composición molar de ambas fases para lo cual se seleccionan los modelos mencionados anteriormente.
- c. Predicción de los datos de ELV mediante los modelos UNIFAC estándar y UNIFAC DORTMUND; se realiza un estudio comparativo entre los dos modelos, básicamente para sistemas binarios en condiciones isobáricas. En este caso los parámetros de interacción

binaria y la matriz de coeficientes de grupos UNIFAC, se ingresan por teclado; para este caso se requiere también el conocimiento de las presiones de vapor o las constantes de Antoine. La composición en la fase líquida y la presión también son ingresados por teclado.

- d. Diseñar la columna de destilación continua y simular el funcionamiento de la misma. Los modelos termodinámicos son los de SRK, PR, Edmister y UNIFAC. El cálculo de las etapas teóricas se realiza con las correlaciones de Erbar - Maddox y Gilliland, y la eficiencia global mediante las correlaciones de Drickamer - Bradford, O'Connell y Mac Farland.
- e. La principal restricción del programa radica en que no se tiene los datos de parámetros de interacción binaria K_{ij} , por lo que en algunos casos los valores calculados difieren sustancialmente con los experimentales.

Otra restricción importante del método de cálculo es la que no es posible la determinación de los perfiles de temperatura, presión y composición de la columna.

VIII. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

8.1 CONCLUSIONES.

Las principales conclusiones derivadas del desarrollo del trabajo son:

1. El cálculo del equilibrio líquido vapor depende del modelo termodinámico seleccionado, habiéndose observado que no existe un modelo único que reproduzca adecuadamente los datos de equilibrio experimental. Teniendo en consideración de que también cuando se obtienen datos experimentales, se cometen errores, generalmente habrá diferencias entre dichos datos experimentales y aquellos reportados por los modelos
2. Las relaciones no simétricas son las que reportan en general, los mejores valores de equilibrio comparado con las relaciones simétricas.
3. En la determinación de las curvas de ELV se ha observado que el modelo UNIFAC DORTMUND reporta la menor desviación media de temperatura y composición comparado con el UNIFAC estándar.
4. El diseño y simulación de columnas de destilación industriales, dependen en primer lugar de los modelos ELV seleccionados, en segundo lugar de los modelos para el cálculo de las propiedades físicas: densidad del vapor, densidad, viscosidad, tensión superficial, y coeficiente de difusión del líquido; en tercer lugar de la correlación empleada para el cálculo del grado de separación: ecuaciones Hengstebeck - Geddes y Smith - Brinkley; en cuarto lugar del número de etapas teóricas: correlaciones de Gilliland y Erbar - Maddox, y en quinto lugar de la eficiencia global: correlaciones de Drickamer -

Bradford, O'Connell utilizadas, siendo las correlaciones de Gilliland y Mac Farland las recomendadas.

5. El numero de etapas de destilación para sistemas gaseosos fluctúa entre 20 y 140 platos mientras que para sistemas orgánicos el número de platos esta comprendido entre 15 y 90 platos y para sistemas acuosos entre 10 y 60 platos.
6. En forma experimental se puede "observar" el funcionamiento de la columna de destilación mediante métodos de irradiación con rayos gamma, lo cual permite ajustar los parámetros de operación para llevarlo a un punto optimo además de permitir el mantenimiento oportuno que evite el colapsamiento de la columna.

8.2 RECOMENDACIONES.

Las principales recomendaciones al trabajo realizado son:

1. Utilizar el modelo UNIFAC DORTMUND en el diseño y simulación de columnas de destilación cuyo trabajo se viene implementando.
2. En lo posible utilizar los modelos no simétricos para el cálculo de los datos de equilibrio líquido - vapor y tercero al no existir correlaciones adecuadas para el diseño de columnas experimentales, es conveniente realizar el dimensionamiento aproximado y luego hacer los ajustes necesarios con las técnicas de irradiación expuestas para obtener el diseño detallado de la columna de destilación experimental.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Haselden, G. G., *The Chemical Engineer*, July - August (1975).
- [2] Ulrich Weidlich and Jürgen Gmehling, *A modified UNIFAC model, 1, prediction of v_l , h^o , and χ^F* , Ind. Eng. Chem. Res, 1987, 26, 1372 - 1381.
- [3] Gmehling J., Li, J., and Schiller M., *A modified UNIFAC model, 2, Present parameter matrix and Results for different thermodynamic proprieties*. Ind. Eng. Chem. Res. 1993. 32, 178 - 193.
- [4] Gmehling J., Lohmann, J., Jakob, A., Li, J., and John, R., *A modified UNIFAC (DORTMUND) Model. 3, revision and extension*, Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37. 4876 - 4882
- [5] Reid, R., Prausnitz, J. M., Sherwood, T. K., *The properties of gases and liquids*, Mc Graw Hill. Inc., New York (1979). Tercera edición.
- [6] Henley, E. J., Seader, J. D., *Equilibrium - stage separation operations in Chemical engineering*, John Wiley & Sons. Inc, New York, (1976).
- [7] Rice V L , *Program performs vapor - liquid equilibrium calculation*, Chem Eng , Junio 77, (1982).
- [8] Rivera R P. y Azpirate R. J., "*Diseño de columnas de destilacion*". Parte I, Ingeniería Química. marzo 1977 (pp 81).
- [9] Perry, R. H., and C. H., Chilton. Eds, *Chemical Eengineers Handbook*, 5th. Ed., Mc Graw Hill Co , Inc , New York 1973, 4-43 to 4-65.
- [10] Smith, J. M., Van Ness, H. C.; Abott, M. M., *Introducción a la Termodinámica en Ingeniera Química*, Edith Mc Graw Hill - Quinta edición Mexico 1997.
- [11] Henley, J. E., Seader, J. D., *Operaciones de separacion por etapas de equilibrio en ingeniera química*. Edit. Reverte S.A. España 1998.
- [12] Reid, R., Prausnitz M., Poling B., *The properties of gases and liquids*, Edit. Mc Graw Hill book company, fourth edition 1987
- [13] Prausnitz J. M., *Molecular thermodynamics of fluid - phase equilibria*, prentice - hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. 1969, 19 - 22.
- [14] Hougen, O. A. and Watson K. M., *Chemical process principles, part ii, thermodynamics*, John Wiley & Sons. Inc., New York 1947. 663 - 665.
- [15] Mehara V. S., Brown G. M., and Thodos G., *Chem Eng. Prog.*, 47, 449 - 454 (1951).
- [16] Benedict M., Webb G. B. and Rubin L. C., *Chem, Eng. Prog.*, 47, 449 - 454 (1951).
- [17] Straling K. E. and Han M. S., *Hydrocarbon processing*, 51 (6), 107-115 (1972).
- [18] Soave, G., *Chem. Eng. sci.* 27, 1197-1203 (1972).
- [19] Chao, K. C., and Seader J. D., *AIChE J.*, 7, 598 - 605 (1961)
- [20] Grayson, H. G. and Streed C. W., Paper 20 - po7, Sixth world petroleum conference, Frankfort, june, 1963.

- [21] Lee, B , Erbar J. H. and Edmister W. C., *AIChE J.* 19, 349-356 (1973).
- [22] Prausnitz, J. M., Eckert C. A., Orye R. V., and O'Connell J. P., *Computer calculationd for multicomponent vapor - liquid equilibria*, Prentice - Hall, Inc., Englewood, Cliffs, N. J. (1967)
- [23] Gmehling J , Li, J., Schiller M , *A modified UNIFAC model, 2, Present parameter matrix and Results for different thermodynamic properties*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, 178 - 193
- [24] Gmehling J., Lohmann, J., Jakob, A., Li, J., John R., *Modified UNIFAC (DORTMUND) model, 3, revision and extension*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, 37, 4876 - 4882.
- [25] Rivera P., Azpirate, J , *Diseño de columnas de destilación". Parte I.* *Ingeniería Química*, marzo **1977**, pp 81 - 88
- [26] Randzio, S , *From calorimetry to equations of state rolish academy of sciences, institute of physical Chemistry*, Ul. Kasprzaja 44/52, 01 - 224 Waszawa, Poland.
- [27] Redlich O y Dunlop P , *Chem. Eng Prog Symp. Ser* , 59, N° 44, 95 (1963)
- [28] Chueh, P. K , Prausnitz, J. M., *AIChE, J.* 13, 896, 1099, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 6, 492 (1967)
- [29] Zudkavitch, D , Joffe, J , *AIChE J.*, 16, 11 (1970).
- [30] G Soave, *Chem Eng Sci*, Vol 27, pp 1197 - 1203, 1972
- [31] Soave Giorgio, *Equilibrium constants from a modified Redlich - Kwong equation of state*, *Chemical Engineering Science*, 1972, Vol 27 pp, 1197-1203.
- [32] Ding - Yu Peng and Robinson Donald B , *A new two - constant equation of state*, *Ind. Eng Chem Fundam.* Vol. 15, N° 1, 1976
- [33] Smith J M , Van Ness H. C. y Abott M M., *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*, Edit Mc Graw Hill - Quinta edición México 1996
- [34] Hentley E , Seader J D., *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química*, Edit Reverte S.A. Barcelona 1988.
- [35] Wong D S H y Sandler S. I., *AIChE J.*, Vol. 38, pp 671 - 680, 1992, *Ind Eng. Chem Res* , Vol. 31, pp 2033 - 2039, 1992.
- [36] Novenario, C , Caruthers, J , Chu Chao, K., *Mixing rule to Incorporate solution model into equation of state*, *Ind Eng Chem. Res.* **1990**, 29, 2142 - 2149.
- [37] Shibata, S , Sandler, S., *Critical evaluation of equation of state mixing rules for the prediction of high - pressures phase equilibria*, *Ind. Eng Chem. Res.* **1989**, 28, 1893-1898
- [38] Eubank, P., Shiju, G , Hanif., N., *New procedures of application of the wong - sandler mixing rules to the prediction of vapor - liquid equilibria*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 314-323.
- [39] Knapp, H., Reichl, A., Stanley, S., *Analysis of the thermodynamic model equations: mixing rules in cubic equations of state*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 37 , 2908 - 2916.

- [40] Mathias, P. M., Coperman, T. W., *Extension of the Peng - Robinson equations of state to complex mixtures: evaluation of the various forms of the local composition concept. fluid phase equilibria*, **1983**, 13, 91.
- [41] Michelsen, M. L., Kistenmacher, H., *On composition dependent interaction coefficients fluid phase equilibria*, **1990**, 58, 229.
- [42] Wong, D. S., Sandler, S. I., *A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state*, *AIChE J.* **1992**, 38, 671.
- [43] Knapp, H., Reich, A., Stanley, S., *Analysis of thermodynamic model equations: mixing rules in cubic equations of state*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 37, 2908 - 2916
- [44] Edmister, W. C., *Hydrocarbon processing*, 47 (9), 239 - 244 (**1968**)
- [45] Lee B., Edmister, W., *New three - parameter equation of state*, *Ind. Eng. Chem Fundam* Vol 10, N° 1, **1971**.
- [46] Carrier, B., Rogalski, M. and A. Peneloux A., *Correlation and prediction of physical properties of hydrocarbons. with the modified Peng - Robinson equation of state. 1 low and medium vapor pressures*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27, 1714 - 1721.
- [47] Schwartzenruber, J., Renon, H., *Extension of UNIFAC to high pressures and temperatures by the use of cubic equation of state*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, 28, 1049 - 1055.
- [48] Tochigi, K., Kurihara, K., Kojima, K., *Prediction of the high pressure vapor - liquid equilibria using the Soave - Redlich - Kwong group contribution method*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 2142 - 2149
- [49] Zhong Xu, Sandler I., *Temperature - dependent parameters and the Peng - Robinson equation of state*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 601 - 606.
- [50] Melhen, G., Saini, R., Grodwing, B., *A modified Peng - Robinson equation of state fluid phase equilibria*, 47 (**1989**), 189 - 237
- [51] Hayden, J. G. y O'Connell J. P., *Ind. Eng. Chem. Proc. des. develop.*, 12 (2), 25 (**1973**)
- [52] Arce A., Blanco A. y Tojo J., *Predicción de equilibrio líquido - vapor en sistemas binarios utilizando el método UNIFAC*, *Ingeniería Química - febrero*, 127 - 134 (**1983**).
- [53] Mc Laughlin, Wisniac J., *Fugacity and fugacity coefficient (multicomponent) modular instruction series*, Department of Chemical Engineering, Louisiana State University
- [54] Mak, P., Lielmezs, J., *Correlation for the second virial coefficient for non polar compounds using cubic equation of state.*
- [55] Chrong H., Coon, J., Bluck D., *Compansion of Peng - Robinson and Soave - Redlich - Kwong equations of state using a new zero - pressure - based mixing rules for the predictions of high - pressure and high - temperature phase equilibria*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 1580 - 1585.
- [56] Coustosikos, P., Kalospiros, N. S., Tassios, D. P., *Capabilities and limitations of the wong - sandler mixing rules phase equilibria*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 1580 - 1585.

- [57] Huron, M., Vidal, J., *New mixing rules in simple equations of state for representing vapor - liquid equilibria*, **1979**, 3, 255 - 271.
- [58] Michelsen, M. L., *A modified Huron - Vidal mixing rules of cubic equations of state fluid phase equilibria*, **1990a**, 60, 213- 219.
- [59] Twu, C H, Coon, J E, *Ceos mixing rule and the second virial coefficient*, *AIChE J.* **1996**, 42, 3212 - 3222.
- [60] Zabaloy, M., Vera, H, *Cubic equation of state for pure compound vapor. pressures from the triple point to the critical point*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 829-836.
- [61] Mathias, P M, Coperman, T. W., *Extension of the Peng - Robinson equations of state to complex mixtures: evaluation of the various forms of the local composition concept fluid phase equilibria*, **1983**, 13, 91 - 108
- [62] Stryjek R, Vera, J. H, *PRSV an improveed Peng - Robinson equation of state for pure compound and mixtures*, *Can. J Chem. Eng* **1986a**, 64, 323 - 333.
- [63] Stryjek R Vera, J. H., *PRSV2 a cubic equation of state for accurate vapor - liquid equilibria calculations*, *Can. J. Chem. Eng.* **1986b**, 64, 820 - 821.
- [64] Konto Georgios, G, Voustas, E., Yakoumis, I, Tassios D., *An equation of state for associating fluids*, *Ind. Eng Chem Res*, **1996**, 35, 4310 - 4318.
- [65] Champman, W. G., Gubbins K. E., Jackson, G., Radosz, M., *New reference equation of state for associating fluids*, *Ind. Eng. Chem Res*, **1990**, 29, 1709
- [66] Panayiotou C Sanchez, J C, *Phys J, Chem* **1991**, 95, 1090
- [67] Economu, I G, Donohue, M D, *Chemical, quasi Chemical and perturbation theories for associating fluids*, *AIChE J* **1991**, 37 (12), 1875.
- [68] Dahl S Michelsen, M L, *High - pressure vapor - liquid equilibrium with UNIFAC - based equation of state*, *AIChE J.* **1990**, 36 (12), 1829 - 1836.
- [69] Soave G Bertucco, A., Vecciato, L., *Equation of state contributions from infinite - dilution activity coefficients*, *Ind. Eng Chem. Res.* **1994**, 33, 975 - 980.
- [70] Dahl, S Fredeslund, A, Rasmausen P, *The MHV2 model. a UNIFAC - based equation of state model for prediction of gas solubility and vapor - liquid equilibria at low and high pressures*
- [71] Kato, M Yamaguchi, M, Kiachi, T., *A new pseudo cubic perturbed hard - sphere equation of state. Fluid phase equilibria.* **47 (1989)**, 171 - 187.
- [72] Carnahan, N. F. and Starling, K. E., **1969**. *J. Chem. Phys.*, 51, 635 - 636.
- [73] Carrier, B., Rogalski, M., *Correlation and prediction of physical properties of hydrocarbons. with the modified Peng - Robinson equation of state. 1. Low and medium vapor pressures.*
- [74] Yu, J, Lu B, *A three - parameter cubic equation of state for asymmetric mixture density calculations*, *Fluid phase equilibria*, **34(1987)** 1-19.
- [75] Joffe, J, *The Martin Equation applied to high - pressure systems with polar components*, *Ind. Eng Chem Res.* **1987**, 26, 759 - 762.

- [76] Holderbaum T., Gmehling J., *PSRK: a group contribution equation of state based on UNIFAC*, Fluid phase equilibria, 70 (1991), 251 - 265.
- [77] Tochigi K., Lizumi, Y., Sekikawa, H., Kurihara, K., Kojima, K., *High - pressure vapor - liquid and solid - gas equilibria using a Peng - Robinson group contribution method*.
- [78] Elliot, R., Daubert, T., *Evaluation of an equation of state method for calculating the critical properties of mixtures*, Ind. Eng. Chem. Res. **1987**, 26, 1686 - 1691
- [79] Xu, Z., Sandler, S., *Application to mixture of the Peng - Robinson equation of state with fluid - specific parameters*, Ind. Eng. Chem. Res. **1987**, 26, 1234 - 1238.
- [80] Xu, Z., Sandler, S., *Temperature - dependent parameters and the Peng - Robinson equation of state*, Ind. Eng. Chem. Res. **1987**, 26, 601 - 606
- [81] *Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. an expert tuning system*, Ind. Eng. Chem. Res. **1987**, 26, 1304 - 1312
- [82] Toghiani, L., Viswanath D., *A cubic equation of state for polar and apolar fluids*, Ind. Eng. Chem. process des. dev. **1986**, 25, 531 - 536.
- [83] Schwartzentruber, J., Ponce, L., Renon, H., *Prediction of the binary parameters of a cubic equation of state from a group - contribution method*, Ind. Eng. Chem. process. des. dev. **1986**, 25, 804 - 809.
- [84] Jovanovic, S., Paunovic R., *Generating appropriate density values from a cubic state equation to avoid false unit K values application to distillation problems*, Ind. Eng. Chem. process des. dev. **1984**, 23, 801 - 806
- [85] Valdivieso M., Ponce Luis, Viscanio R., *Análisis numérico de la ecuación de estado de Peng - Robinson*, Instituto Politécnico Nacional, Vol. XVI, Nº 1 Enero **1984**
- [86] Martín J., *Cubic equations of state - wich*, Ind. Eng. Chem. Fundam. Vol. 18, Nº 2, **1979**, 81.
- [87] Lin Chu, Daubert T., *Estimation of partial molar Volumen and fugacity coefficient of components in mixtures from the Soave and Peng - Robinson equation of state*, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. **1980**, 19, 51 - 59.
- [88] Henley, J., Seader, D., *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química* Edit. Reverte S. A. **1988**, España. pp 221
- [89] Wilson, G. M., Amer J., Chem. Soc., 86, 127 - 130 (**1964**).
- [90] Renon H., Prausnitz, J., *Local composition and thermodynamic excess functions for liquid mixtures*, AIChE Journal Vol. 14, Nº 1, **1968**.
- [91] Lamnaga, L., *Fitting activity coefficients to curves via the Wilson model* Chemical engineering, April 16, **1984**.
- [92] Tsuboka, T., Katayama T., *Modified Wilson equation for vapor - liquid and liquid - liquid equilibria*, Journal of Chemical engineering of Japan, Vol. 18, Nº 3, **1975**.
- [93] Renon, H., and Prausnitz J. M., AIChE J., 14, 135 - 144, **1968**.
- [94] Renon, H., and Prausnitz J. M., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop. 8, 413 - 419 (**1969**).

- [95] Maria R. Gennero de Chialvo and Abel C. Chialvo, *Determination of the domain of the function $F(H^E, G^E) = 0$, for wilson, NRTL, lemf, and UNIQUAC equations.*
- [96] Marcilla, A., Fernández J., *Correlación y predicción del equilibrio entre fases. Modificación de la ecuación de NRTL. Parte I*, Ingeniería Química, Diciembre **1986**.
- [97] Marcilla, A., Fernández J., *Correlación y predicción del equilibrio entre fases. Modificación de la ecuación de NRTL. Parte II*, Ingeniería Química, Enero **1987**.
- [98] Abrams, D. S., and Prausnitz J. M., *Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems*, AIChE J., 21, 116 - 128 (**1975**).
- [99] Prausnitz, J. M., et al., *Computer calculation for multicomponent vapor - liquid and liquid - liquid equilibria*, Prentice - Hall, Inc. Englewood cliffs, N. J. **1980**.
- [100] Fredeslund, A., Gmehling J., Michelson M. L., Rasmusen P., and Prausnitz J. M., *Ind. Eng Chem Process Des. Develop.*, 16, 450 - 462 (**1977**).
- [101] Brelvi, S. W., *Simple correlations for UNIQUAC structure parameters*, *Ind. Chem. process des Dev* **1982** 21, 367 - 370.
- [102] Nagata, I., Gmehling J., *Correlation of binary liquid - liquid equilibrium data over a wide temperature range using UNIQUAC and extended UNIQUAC models*, *Fluid phase equilibria* 65 (**1991**) 19 - 39.
- [103] Hao Fu, Y., Sandler S., Orbey H., *A modified UNIQUAC model that Includes hydrogen bonding*, *Ind Eng Chem Res*, **1995**, Vol 34, 4351 - 4363
- [104] Wolbach, J., Sandler, S., *Using molecular orbital calculations to describe the phase behavior of cross - associating mixtures*, *Ind Eng. Chem. Res* **1998**, 2917 - 2928.
- [105] Fredeslund A., Jones, R., Prausnitz, J., *Group - contribution estimation of activity coefficients in non ideal liquid mixtures*, *AIChE Journal* (vol 21, N° 6) **1975**
- [106] Fredeslund A., Gmehling J., Michelson, M., Rasmusen, P., Prausnitz, J., *Computarized design of multicomponent destilation columns using the UNIFAC contribution method for of activity coefficients*, *Ind Eng Chem Process Des Dev.*, Vol. 18, N° 4 (**1979**).
- [107] Fredeslund, A., Gmehling, J., Michelson, M., Rasmusen, P., Prausnitz, J., *Computarized design of multicomponent destilation columns using the UNIFAC group contribution method for calculation of activity coefficient*, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, Vol. 16, N° 4 (**1979**)
- [108] Skjold, S., Kolbe, B., Gmehling, J., Rasmusen, P., *Vapor - liquid equilibria by UNIFAC group contribution revision y extension*, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, Vol. 18, N° 4 (**1979**).
- [109] Jensen, T., Fredeslund, A., Rasmusen P., *Pure - component vapor pressures using UNIFAC group contribution*, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1981**, 20, 239 - 246.
- [110] Magnusen, T., Rasmusen, P., Fredeslund, A., *UNIFAC parameter table for prediction of liquid - liquid equilibria*, *Ind. Eng. Chem Process. Des. Dev.*, **1981**, 20, 331 - 339.

- [111] Yair, B., Fredeslund, A., *Extension of the UNIFAC group - contribution method for the prediction of pure - component vapor pressures*, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., **1983**, 22, 433 - 436
- [112] Gmehling, J., Rasmusen, P., Fredeslund, A., *Vapor - liquid equilibria by UNIFAC group contribution revision y extension 2*, Ind Eng. Chem. Process. Des. Dev., **1982**, 24, 118 - 127
- [113] Gmehling, J., Rasmusen, P., Fredeslund, A., *Vapor - liquid equilibria by UNIFAC group contribution revision y extension 3*.
- [114] Tiegs, D., Gmehling J., Rasmusen P., Fredeslund A., *Vapor - liquid equilibria by UNIFAC group contribution revision y extension 4*, Ind Eng. Chem Res., **1987**, 26, 159 - 161.
- [115] Hansen, H., Rasmusen P., Fredeslund A., Schiller M., Gmehling J., *Vapor - liquid equilibria by UNIFAC group contribution revision y extension*, Ind. Eng. Chem. Res., **1991**, 30, 2352 - 2355.
- [116] Arce A., Blanco, A. y Tojo, J., *Predicción de equilibrio líquido - vapor en sistemas binarios utilizando el método UNIFAC*, Ingeniería Química - Febrero **1983**.
- [117] Arce, A., Blanco, A., Correa, J. M., Méndez, R., Tojo, J., *Predicción de equilibrio líquido - líquido utilizando el método UNIFAC*, Ingeniería Química - Febrero **1985**.
- [118] Dinh Dang and Dimitrios, P. Tassios, *Prediction of enthalpies of mixing with a UNIFAC model*, Ind Eng. Chem. Process. Des. Dev., **1986**, 25, 22 - 31.
- [119] Bent, L. Larsen, Peter Rasmusen and Aage Fredeslund, *A modified UNIFAC group - contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing*, Ind Eng. Chem. Res. **1987**, 26, 2274 - 2286
- [120] Bastos, J. C., Soares, M. E. and Medina, A. G., *Infinite dilution activity coefficients predicted by UNIFAC group contribution*, Ind Eng. Chem. Res., **1998**, 27, 1269 - 1277.
- [121] Epaminondas, C. Vouostas, and Dimitrios, P. Tassios, *Prediction of infinite - dilution activity coefficients in binary mixtures with UNIFAC a critical evaluation*, Ind Eng. Chem. Res. **1996**, 35, 1438 - 1445
- [122] Epaminondas, C. Vouostas and Dimitrios P. Tassios, *Analysis of the UNIFAC - type group - contribution models at the highly dilute region. 1. Limitations of the combinatorial and Residual expressions*, Ind Eng. Chem. Res. **1997**, 36, 4965 - 4972
- [123] Dan Geaño and Viorel Feroiu, *Prediction of vapor - liquid equilibria at low and high pressures from UNIFAC activity coefficients at infinite dilution*.
- [124] Ulrich Weidlich and Jürgen Gmehling, *A modified UNIFAC model, 1, prediction of v_l , h^g , and χ^f* . Ind. Eng. Chem. Res., **1987**, 26, 1372 - 1381.
- [125] Yuan Hao Fu, Hasan Orbey, and Stanley Sandler, *Prediction of vapor - liquid equilibria of associating mixtures with UNIFAC models that include association*, Ind. Eng. Chem. Res. **1996**, 35, 4656 - 4666.

- [126] Jürgen Gmehling, Jiding Li, Martin Schiller, *A modified UNIFAC model 2, present parameter matrix and Results for different thermodynamic properties*, Ind. Eng. Chem. Res, **1993**, 32, 178 - 193.
- [127] Gmehling, J., Lohmann, J., Jakob, A., Li, J., John R., *A modified UNIFAC (DORTMUND) model 3, revision and extension*, Ind. Eng. Chem. Res, **1998**, 37, 4876 - 4882.
- [128] Prausnitz, J., *Computer calculations for multicomponent vapor - liquid equilibria*, Edit Prentice - Hill Inc. **1967** USA.
- [129] Prausnitz, J., Anderson, T. F., Grens, E. A., *Computer calculations for multicomponent vapor - liquid and liquid - liquid equilibria*, Edit. Prentice-Hall. Inc. Englewood Cliffs N. J. **1980**
- [130] Van Ness, H., Byer, S., Gibbs, R., *Vapor - liquid equilibrium*, Part I: An appraisal of data reduction methods, AIChE Journal Vol. 19, Nº 2, March, **1973**.
- [131] Byer, S., Gibbs, R., Van Ness, H., *Vapor - liquid equilibrium*, Part II: Correlation from p - x data for 15 systems, AIChE Journal Vol. 19, Nº 2, March, **1973**
- [132] Abbott M., Van Ness, H., *Vapor - liquid equilibrium*, Part IV: Data reduction with precise expressions for g^b , AIChE Journal Vol. 21, Nº 1, **1975**.
- [133] Abbott, M., Floess, K., Walsh, G., Van Ness, H., *Vapor - liquid equilibrium*, Part IV: Data reduction of p - x data for ternary systems, AIChE Journal Vol. 21, Nº 1.
- [134] Fabries, J., Renon, H., *Method of evaluation and reduction of vapor - liquid equilibrium data of binary mixtures*, AIChE Journal Vol. 21, Nº 4, July **1975**
- [135] Abrams, D., Prausnitz, J., *Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems*, AIChE Journal, Vol. 21, Nº 1, January **1975**
- [136] Anderson, T., Abrams, D., Grens, E. I., *Evaluation of parameters for non linear thermodynamic models*, AIChE Journal Vol. 24, Nº 1, January **1978**
- [137] Van Ness, H., *On integration of the coexistence equation for binary vapor - liquid equilibrium*, AIChE Journal, January **1978**
- [138] Zudkevitch, D., J. Joffe, *Correlation and prediction of vapor - liquid equilibria with the Redlich - Kwong equation of state*, AIChE Journal, January **1970**
- [139] Patiño, H., Rely, P., *Statistical estimation of parameters in vapor - liquid equilibrium*, AIChE Journal Vol. 28, Nº 4, July **1982**
- [140] Henley, E., Seader, J., *Equilibrium - Stage Separation Operations in Chemical Engineering*, John Wiley & Sons, Inc, New York, (**1976**).
- [141] Hankinson, R., G. Thomson, *Calculate liquid densities accurately hydrocarbon processing*, September **1979**.
- [142] Peng, D., Robinson, D. B., *A new two - constant equation of state*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59 (**1976**).
- [143] Przedziecki, J. W., Shridhar, T., *Predicción of liquid viscosities*, AIChE J., 31 (2): 333, **1985**.

- [144] Reid, R., Prausnitz, J. Sherwood. T., *The properties of gases and liquids*, Mc Graw Hill, Inc., New York **1979**. Tercera Edicion.
- [145] Carrasco, F., Costa, J , *Diseño multifuncional de una columna de rectificacion mediante el metodo de Mc Cabe - Thiele*, Ingenieria Quimica - Diciembre **1989**.
- [146] Carrasco, F., Costa, J , *Diseño de una columna de rectificacion, con vapor vivo mediante el metodo de Ponchon - Savarit*, Ingenieria Quimica - Noviembre **1989**.
- [147] Perry, R H , *Chemical engineers handbook*, fifth edition, Mc Graw Hill, **1973**.
- [148] Schweitzer, P. A , *Handbook of separation techniqios for Chemical engineering*, Mc Graw Hill Book Company **1979**.
- [149] Friday, J , Smith B , *An analysis of the equilibrium stage separation problem - formulation and convergence*, AIChE J , 698 (**1964**)
- [150] Grabbe, Ramo and Wooldridge, *Handbook of automation, computation and control*, John Wiley New York **1958**
- [151] Lapidus L , *Digital computaton for Chemical engineenng*, Mc Graw Hill New York (**1962**).
- [152] Naphtali, L , Sandholm D , *Multicomponent separation calculation by linearization*, AIChE J , 17, 148 - 153, **1971**
- [153] Lewis W , Matheson L , *Studies in destillation*, Ind. Eng Chem. 24, 494 (**1932**).
- [154] Thiele E W , Geddes, R. L., Ind Eng. Chem. 25, 289 (**1933**)
- [155] Lyster W N , *Chem Eng Prog.* 55: 99 (July **1959**).
- [156] Holland C D , *Multicomponent destillation*, Edit Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J. (**1963**)
- [157] Perry R (Tomo IV)
- [158] Yaws C L , Patel, P M., Pits, F H., Fang, C. S. *Estimate Multicomponent Recovery, Hydrocarbon Processing*, Febrero, **1979**
- [159] Smith B D Brinkley, W. K , *General short cut equation for equilibrium stage process*, AIChE J , 6 445 (**1960**)
- [160] Henley, E J , Seader, J D , *Equilibrium - stage separation operations in Chemical Engineenng*, John Wiley & Sons Inc, New York, (**1976**).
- [161] Gilliland, E R , *Multicomponent rectification* , Ind. Eng Chem., 32 (9): 1220 (**1940**).
- [162] Eduljee H E., *Equation replace gilliland plot hydrocarbon processing*, September (136), **1975**
- [163] Van Winkle, M. and Tood, W G., *Chen., Chem. Eng.*, Vol. 78, N° 21, sept. 20, **1971**, P. 136
- [164] Hohmann, E C. and Lockhart, F. J., *Chem. Tech.*, Vol. 2, **1972**, P. 614.
- [165] Molokanov, Yu K., et al *Inter., Chem. Eng.*, Vol. 12, **1972**, P. 209.
- [166] Erbar, J H., Maddox, R N , *Latest score: reflux vs trays*, *Pet. Ref.*, 40 (5), 183 (**1961**).
- [167] Borna, B A., Ginn, R F., *Tray stimates for low reflux hydrocarbon processing*, Mayo: 115 (**1985**).

- [168] Drickamer, H. G., Bradford, J. R., *Overall plate efficiency of commercial hydrocarbon fractionating columns a function viscosity trams*, AIChE J., 39: 319, (1943).
- [169] O'connell, H E , *Plate efficiency of fractionating columns and absorbers trams*, AIChE J., 39: 319, (1943)
- [170] Mac Farland, S A , Sigmund, P. M., Van Winkley, M., *Predict destillation efficiency hydrocarbon processing*, Julio: 111 (1972)
- [171] Kirkbride, C E , *Process design procedure of multicomponent fractionatons*, Pet. Ref., 23 (9). 87 (1994)
- [172] Oliver, E. D *Diffusional separation processes: theory, design and evaluation*, John Wiley & Sons. Inc , New York, (1966).
- [173] Ludwing. C E , *Apphied process design for Chemical and petrochemical plants*, Galf Publishing Co , Houston, Texas, 1964.
- [174] Economoplus. A P , *Computer design of stieve tray and tray columns*, Chem. Eng. Diciembre, 1978
- [175] Fair, J R *Capitulo 15 in design of equilibrium stage processes for Smith, B. D.*, Mac Graw Hill New York, 1963
- [176] Lygeros, A I , Magoulas, K. G , *Column flooding and entrainment hydrocarbon processing*. Diciembre 43, (1986)
- [177] Kyster, H Z , Chem Eng , Septiembre: 119, Diciembre: 283 (1980).
- [178] Fair, J. R., *Capitulo 15 in design of equilibrium stage processes forfor smith, B. D.*, Mac Graw Hill New York 1963
- [179] Hunt, C Hanson. S. N., Winkle, C. R , AIChE J , 1 441, (1955).
- [180] Van Winkley. M , *Distillation* Mac Graw Hill, Inc, New York, 1967.
- [181] Fair J R Bolles, W L., *Modern design of destillation columns*, Chem. Eng., Abril: 156 (1968)
- [182] Frank O *Shortcuts for destillation design*, Chem Eng., Marzo. 1977.
- [183] Arellano, J Sebastián, C , Dirección general de promoción y desarrollo tecnológico. Dirección de aplicaciones. Instituto peruano de energia nuclear - IPEN. Reporte Científico, 1990 - 1997.
- [184] Lucho, R , Jiménez, A., *Simulación de columnas de destilación, Aplicación de la técnica de colocación ortogonal en su forma adaptativa*. Ingeniería Química - octubre 1994. P. 179.
- [185] Rodriguez - Miaja F. E , *Descripción de un método riguroso para la simulación de operaciones unitarias de destilación en plantas de proceso*, Pétroleo Internacional Mayo - Junio 1986
- [186] Ju Chin Chu, *Distillation equilibrium data*, Edit. Reinhold Publishing Corporation USA, 1950