

UNIVERSIDAD NACIONAL DE TRUJILLO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



SIMULACIÓN DE UNA DESTILACIÓN BINARIA BASADA EN EL MÉTODO

DE MCCABE –THIELE MEDIANTE EL USO DEL COMPUTADOR

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

AUTOR : Br. CORDOVA VILLANUEVA MARTÍN WENDELL

ASESOR : Dr. CESAR VILLARROEL AVALOS

TRUJILLO – PERÚ

2012

MIEMBROS DEL JURADO

PRESIDENTE

SECRETARIO

ASESOR

Dr. CESAR VILLARROEL AVALOS

DEDICATORIA

A mis Padres, que vieron siempre en mí a un Ingeniero Químico capaz de poder realizar todos sus sueños.

AGRADECIMIENTOS

A la facultad de Ingeniería Química de la UNT por el apoyo dado en la investigación y desarrollo de mi trabajo de tesis. Así mismo al Dr. José Omar Valderrama por guiarme en el mundo de la investigación.

INDICE

INDICE DE FIGURAS.....	i
INDICE DE TABLAS.....	ii
PRESENTACIÓN.....	iii
RESUMEN	iv
ABSTRACT.....	v
CAPITULO I	
INTRODUCCION	
1.1. Problemática.....	1
1.2. Trabajos referenciales sobre el método McCabe-Thiele.....	4
CAPITULO II	
FUNDAMENTO TEORICO	
2.1. Termodinámica.....	6
2.2. Destilación.....	15
2.3. Equilibrio Líquido-Vapor.....	23
CAPITULO III MATERIALES Y	
METODOS.....	
3.1. Algoritmo general.....	27
3.2. Cálculo de la desviación media promedio.....	29
3.3. Estadística.....	30
CAPITULO IV	
RESULTADOS.....	
CAPITULO V	
DISCUSION DE RESULTADOS.....	
CAPITULO VI	
CONCLUSIONES.....	
CAPITULO VII	
RECOMENDACIONES.....	
NOMENCLATURA.....	
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	
A N E X O S	

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama T-x-y a presión constante para un Sistema Binario.....	3
Figura 2. Proceso de Flujo continuo en estado estable.....	11
Figura 3. Flujos de Líquido y Vapor para el plato n.....	18
Figura 4. Balance de materia de la columna de destilación continua.....	20
Figura 5. Diagrama de flujo para calcular la temperatura y fracción molar en el vapor según los modelos de Wilson-NRTL y Ec. Antoine.....	29
Figura 6. Curva de equilibrio del modelo Wilson-Antoine para el equilibrio líquido-vapor Etanol-Agua.....	34
Figura 7. Curva de equilibrio del modelo NRTL-Antoine para el equilibrio líquido-vapor Etanol-Agua.....	34
Figura 8. Ingreso del Modelo Wilson-Antoine para el sistema Etanol-Agua en el simulador Chemsep.....	36
Figura 9. Condición de operación de la columna de destilación del sistema Etanol-Agua en el simulador ChemSep.....	36
Figura 10. Condiciones del flujo de alimentación que ingresa a la columna de destilación.....	37
Figura 11. Muestra las etapas teóricas para el Etanol-Agua para el Método MCTH.....	38
Figura 12. Flujos molares para la fase líquida (L) y vapor (V).....	39
Figura 13. Relación de Calores Latentes por Etapas (sección de enriquecimiento).....	41
Figura 14. Relación de Calores Latentes por Etapas (sección de agotamiento).....	42

INDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Frecuencias de los mejores ajustes de las correlaciones de los Coeficientes de Actividad.....	25
Tabla 2. Datos de la destilación binaria.....	32
Tabla 3. Modelos de Wilson y NRTL para Etanol-Agua.....	33
Tabla 4. Errores de los Modelos de Wilson y NRTL con los datos experimentales para el Etanol-Agua.....	35
Tabla 5. Resultados del ChemSep.....	38
Tabla 6. Calculo de $\}_{mezcla}$	40
Tabla 7. Calculo de $\}_{mezcla} \cdot n / \}_{mezcla} \cdot n+1$	40
Tabla 8. Valores de correlación.....	41
Tabla 9. Calculo de $\}_{mezcla} \cdot n / \}_{mezcla} \cdot n+1$	41
Tabla 10. Valores de correlación.....	42
Tabla 11. Perfiles de Temperatura y flujos molares para la fase líquida y fase vapor.....	43

PRESENTACION

Señores Miembros del Jurado:

En mérito a lo dispuesto por el Reglamento de Grados y Títulos, de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Trujillo, cumplimos con someter a vuestro criterio la Tesis de titulada: SIMULACIÓN DE DESTILACIÓN BINARIA BASADO EN EL MÉTODO DE MCCABE –THIELE MEDIANTE EL USO DEL COMPUTADOR para su evaluación y dictamen respectivo, a efecto de obtener el Título de Ingeniero Químico.

El presente trabajo, ha sido efectuado considerando las exigencias metodológicas de la Facultad de Ingeniería Química, y tiene como objetivo modelar y simular la operación unitaria de destilación binaria basada en el Método McCabe-Thiele.

Mi reconocimiento a Uds., y en su persona a todos los Profesores que han contribuido con sus conocimientos y experiencias durante esta etapa de mi formación profesional.

Trujillo, Agosto 2012.

Br.: Martín Wendell Córdova Villanueva

RESUMEN

En la presente tesis se analiza, modela y simula el método de McCabe-Thiele (MCTH), que es uno de los métodos más usados en la enseñanza de la Ingeniería Química, como una introducción para conocer los principios de la destilación. Su aplicación ha sido muy poco usada por las limitaciones que impone el método, que lo hace poco riguroso. Se estudia el sistema Etanol – Agua (a presión constante igual a 2.837 atm.) como un patrón para ser analizado, debido a que la aplicación de MCTH para este sistema binario se confronta bien con la realidad. Utilizando la estadística descriptiva como herramienta se obtendrá valores que estandarizaran la fiabilidad de MCTH. También se propone un método alternativo, a los ya existentes dentro de la literatura, para el uso eficiente de los modelos de Wilson y NRTL en la estimación de las condiciones del equilibrio Líquido-Vapor para sistemas de soluciones multicomponentes no ideales a bajas presiones ($P < 10$ atm.), que es un tema de especial interés para la destilación en Ingeniería Química. Para tal efecto; se Implementó un algoritmo computacional sencillo que utiliza los modelos Wilson-NRTL para la fase líquida y la ecuación de Antoine para la fase vapor.

PALABRAS CLAVES: Método McCabe Thiele, Modelo de Wilson, Modelo NRTL, Destilación Binaria, Ecuación Antoine, equilibrio Líquido –Vapor.

ABSTRACT

In this thesis we analyze, model and simulate the method of McCabe-Thiele (MCTH), which is one of the most used methods in the teaching of chemical engineering, as an introduction to learn the principles of distillation. Its implementation has been very little used by the limitations imposed by the method, making it sloppy. The system being studied ethanol - water (at constant pressure equal to 2.837 atm.) As a pattern to be analyzed, because the application of MCTH for this binary system is confronted with reality. Using descriptive statistics as tool will standardize the reliability values of MCTH. It is also proposed an alternative method to existing ones in literature, for the efficient use of the Wilson and NRTL models in estimating the conditions of vapor-liquid equilibrium for multicomponent systems are not ideal solutions at low pressures ($P < 10$ atm.), which is a topic of special interest to the distillation in Chemical Engineering. To this end, it implemented a simple computer algorithm that uses the Wilson-NRTL models for the liquid phase and the Antoine equation for the vapor phase.

KEYWORDS: McCabe Thiele Method, Model of Wilson, NRTL Model, Binary Distillation, Antoine equation, vapor-liquid equilibrium.

CAPITULO 1

INTRODUCCION

1.1 Problemática

En la práctica, la destilación puede llevarse a cabo según dos métodos principales. El primer método se basa en la producción de vapor mediante la ebullición de la mezcla líquida que se desea separar y condensación de los vapores sin permitir que el líquido retorne al calderín. Es decir, no hay reflujo. El segundo método se basa en el retorno de una parte del condensado a la columna, en unas condiciones tales que el líquido que retorna se pone en íntimo contacto con los vapores que ascienden hacia el condensador. Cualquiera de los dos métodos puede realizarse de forma continua o por cargas. Aquí se tratará los procesos de destilación continua en estado estacionario con reflujo (rectificación). La destilación por cargas es un proceso de destilación en estado no estacionario, que en la práctica se lleva brevemente, debido a que no se utiliza tan ampliamente como la destilación continua y a que los cálculos son más complicados.

En los años 20, McCabe y Thiele (1925) desarrollaron un método gráfico para diseñar una columna de destilación binaria basada en el método de Lewis (Lewis 1922). Al carecer de computadoras, este enfoque permitió que los ingenieros determinaran el número de las etapas para una columna, dadas los datos de equilibrio líquido - vapor, las purezas del producto, la calidad térmica de la alimentación y la relación de reflujo para una columna.

El diagrama de MCTH para solucionar los problemas de la destilación binaria representa una piedra angular en la ingeniería química. La razón de esto no es su importancia práctica cuál en la era de la informática moderna se ha convertido en algo muy modesto - sino su valor educativo basado en un gráfico muy ilustrativo de un proceso físico complicado como es la destilación.

Mientras que es útil como herramienta de diseño, el verdadero beneficio del diagrama de MCTH que da a los ingenieros, es la facilidad de su uso y su aspecto puramente visual. Estos lo utilizan con frecuencia para determinar el impacto cualitativo al realizar un cambio en una decisión del diseño [9][10].

Debemos entender cómo y porqué un vapor se convierte en un líquido y cuando un líquido se convierte en un vapor. Las Cuatro definiciones dominantes que implican este proceso son:

1. La temperatura del punto de burbuja es la temperatura en la cual la primera burbuja del vapor se forma cuando el líquido se calienta lentamente a una presión constante.
2. La presión del punto de burbuja es la presión en la cual la primera burbuja del vapor se forma cuando la presión sobre un líquido se reduce a una temperatura constante.
3. La temperatura del punto de rocío es la temperatura en la cual la primera gota líquida se forma cuando el vapor se enfría a una presión constante.

4. La presión del punto de rocío es la presión en la cual la primera gota de líquido aparece cuando la presión del vapor aumenta a una temperatura constante.

Si el sistema es ideal, la ley Raoult se puede utilizar para realizar estos cálculos. Si el sistema no es ideal, otras ecuaciones [4] están disponibles para explicar la desviación de la idealidad.

Esta información puede ser entendida mejor proporcionando un diagrama P-x-y (presión – fracción molar del líquido, fracción molar del vapor) o un diagrama T-x-y de un sistema binario bajo estudio. Un diagrama T-x-y es un gráfico de las temperaturas del equilibrio contra la fracción molar del líquido y del vapor de una de las especies del sistema binario. Este diagrama se compone de dos curvas, una " curva líquida " y una " curva de vapor " con una región bifásica existiendo entre estas dos curvas (Ver Fig. 1).



Figura 1. Diagrama T-x-y a presión constante para un Sistema Binario.
(Fuente: Coulson and Richardson's chemical engineering, Vol. 2)

1.2 Trabajos referenciales sobre el método de McCabe-Thiele

Separación de Aromaticos

En el libro Random Packings and Packed Towers, Design and Applications - R. Strigle (Gulf, 1987) describe una columna de separación de aromáticos separando el Tolueno y los más ligeros componentes del Xileno y de los más pesados aromáticos. La columna es de 6 pies con 6 pulgadas de diámetro y contiene 60 platos (de un tipo no especificado) que están a 20 pulgadas de distancia. La alimentación se compone de benceno a través de C-10 de aromáticos y la columna opera a una presión superior de 21,4 psia.

La alimentación es sobrecalentada y 12% en peso en la entrada a la columna. Strigle establece que el flujo del destilado es 18.580 libras / hr. que contiene 0,40% en peso xilenos, el flujo de fondos es 43.170 libras / hr con 0,25% en peso de tolueno, y el flujo de reflujo es 70.600 libras / hr. Informa Strigle que la columna es equivalente a 42 etapas teóricas. La ubicación de la fuente no se especifica. Las propiedades termodinámicas se calcularon a partir de la ecuación de Estado de Peng-Robinson. Para simplificar la presión de alimentación consideró que es la misma que la presión en la columna según el autor Strigle.

Un fraccionador i-Butane/n-Butane a escala industrial

Klemola y ilme Ind. [Ing.. Chem., 35, 4579 (1996)] y ilme Ph.D. [Tesis de la Universidad de Lapeenranta, Finlandia (1997)] reportaron datos del de un fraccionador i-butane/n-butane industrial que se utiliza aquí como la base para

este estudio de caso. La columna tiene 74 platos de válvula, la alimentación se introdujo en la cubeta 37.

Para continuar con la construcción de un modelo de esta columna se especifica el número de etapas igual al número de bandejas más de condensador y re hervidor ($N = 76$). La disposición común de la localización de la alimentación real entre etapas puede necesitar modelado como dos alimentaciones separadas; la porción líquida de la fase inferior y la porción de vapor a la fase anterior. En este ejemplo particular es el alimento (que se supone) de líquido saturado y nos dan solo una sola alimentación a la etapa 38. Suponemos un re hervidor parcial.

La separación de cloruros de silicio

En su libro *Conceptual Design of Distillation Systems* MF Doherty y M.F. Malone (McGraw-Hill, 2001) describen un proceso para la fabricación de polysilicon (utilizado en procesos para la fabricación de dispositivos de estado sólido electrónicos y fibras ópticas). En su ilustración muestran un diagrama de flujo para una planta que tiene una secuencia con la siguiente composición: SiH_2Cl_2 2% en moles, SiHCl_3 en moles y SiCl_4 7% en moles.

Esta mezcla se puede separar por destilación. Estas separaciones deben llevarse a cabo a purezas muy altas (por lo menos 99,9% en moles). El diagrama de McCabe-Thiele muestra una posible columna que produce tetracloruro de silicio como producto de cola.

CAPITULO II

FUNDAMENTO TEORICO

2.1. TERMODINÁMICA

DEFINICIÓN.

La ciencia de la termodinámica nació en el siglo diecinueve como una necesidad de describir el funcionamiento de las máquinas de vapor y de establecer límites a lo que éstas podían hacer. Es así como el nombre mismo significa potencia generada por el calor, y sus aplicaciones iniciales fueron las máquinas térmicas, de las cuales la máquina de vapor es un ejemplo. Sin embargo, los principios observados como válidos para las máquinas pronto se generalizaron en postulados, los cuales se conocen ahora como la primera y segunda leyes de la termodinámica. Estas leyes no tienen demostración en el sentido matemático; su validez se sustenta en la ausencia de experiencia contraria a lo establecido por ellas. Así, la termodinámica forma parte, junto con la mecánica y el electromagnetismo, del conjunto de leyes básicas de la física.

A través de un proceso de deducción matemática, estas leyes conducen a un conjunto de ecuaciones que encuentran aplicación en todas las ramas de la ciencia y la ingeniería. El ingeniero químico debe enfrentar una gama muy amplia de problemas. Entre ellos se encuentra el cálculo de los requerimientos de calor y trabajo para procesos físicos y químicos, así como la determinación de las condiciones de equilibrio para reacciones químicas y para la transferencia de especies químicas entre fases [12].

Las consideraciones termodinámicas no establecen la rapidez con la que se llevan a cabo los procesos químicos o físicos. Esta rapidez depende tanto de las fuerzas impulsoras como de la resistencia. Aunque las fuerzas impulsoras son variables termodinámicas, las resistencias no lo son. Ningún planteamiento termodinámico, que es una formulación de una propiedad macroscópica, puede revelar los mecanismos microscópicos (moleculares) de los procesos físicos o químicos. Por otra parte, el conocimiento del comportamiento microscópico de la materia puede ser útil en el cálculo de propiedades termodinámicas. Los valores de las propiedades son esenciales para la aplicación práctica de la termodinámica.

PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA

Durante los años 1840 a 1878, J. P. Joule llevó a cabo una serie de experimentos cuidadosos sobre la naturaleza del trabajo y el calor. Estos experimentos son fundamentales para comprender la primera ley de la termodinámica y el concepto moderno de energía.

En esencia, los experimentos de Joule eran bastante sencillos, pero él tomó muchas precauciones para asegurar la exactitud. En su famosa serie de mediciones, Joule colocó cantidades conocidas de agua en un contenedor aislado y agitó el agua con un agitador giratorio. La cantidad de trabajo hecha sobre el agua por el agitador fue medida con exactitud, anotándose con cuidado los cambios de temperatura del agua. Joule encontró que se necesitaba una cantidad fija de trabajo por unidad de masa de agua por cada grado de aumento en la temperatura provocado por el agitador, y que la temperatura

original del agua podía restablecerse por la transferencia de calor a través del simple contacto con un objeto más frío. Así fue como Joule mostró de manera concluyente la existencia de una relación cuantitativa entre el trabajo y el calor y que, en consecuencia, el calor es una forma de energía.

ENERGIA INTERNA

En experimentos tales como los efectuados por Joule, se añade energía al agua como trabajo, pero se extrae de ésta como calor. Con esto surge la pregunta de qué es lo que le sucede a la energía entre el momento en que se añade al agua como trabajo y el momento en que se extrae como calor. La lógica sugiere que esta energía se encuentra contenida en el agua, en otra forma, la cual se define como energía interna.

La energía interna de una sustancia no incluye la energía que ésta tal vez ya tenga como resultado de su posición macroscópica o de su movimiento: En lugar de ello, el término se refiere a la energía de las moléculas que forman la sustancia, las cuáles se encuentran en un movimiento continuo y tienen energía cinética de traslación, con excepción de las moléculas monoatómicas que también poseen energía cinética de rotación y de vibración interna. La adición de calor a la sustancia aumenta esta actividad molecular, provocando un aumento en la energía interna. El trabajo hecho sobre la sustancia puede tener el mismo efecto, tal como lo demostró Joule [11].

La energía interna de una sustancia también incluye la energía potencial resultante de las fuerzas intermoleculares. A escala submolecular, existe una energía asociada con los electrones y los núcleos de los átomos, así como una

energía de enlace resultante de las fuerzas que mantienen a los átomos unidos como moléculas. Aunque se desconocen los valores absolutos de la energía interna, este hecho no representa ninguna desventaja en el análisis termodinámico, ya que sólo se necesitan los cambios en la energía interna. La designación de esta forma de energía como interna la distingue de la energía cinética y potencial que tal vez tenga una sustancia como resultado de su posición o movimiento macroscópicos, y que pueden considerarse como formas externas de energía.

El reconocimiento del calor y la energía interna como formas de energía sugiere una generalización de la ley de la conservación de la energía mecánica para aplicarla al calor y a la energía interna, así como al trabajo y a la energía cinética y potencial externas. Por otro lado, la generalización puede extenderse a otras formas de energía, tales como la energía superficial, la energía eléctrica y la energía magnética. Al principio esta generalización no fue más que un postulado, pero sin excepción alguna todas las observaciones hechas en procesos ordinarios la apoyan [10]. De aquí que el postulado haya alcanzado el estado de ley de la naturaleza y se conozca como primera ley de la termodinámica. Un planteamiento formal de ésta es:

Aunque la energía tome muchas formas, la cantidad total de energía es constante, y cuando la energía desaparece en una forma, aparece simultáneamente en otras formas.

PROCESOS DE FLUJO CONTINUO EN ESTADO ESTABLE

Mucho más importantes, desde un punto de vista industrial, son los procesos en los que fluye fluido a una rapidez constante a través de un equipo. Se considerará sólo el caso especial de un proceso de flujo continuo en estado estable, para el que las condiciones y rapidez de flujo en todos los puntos a lo largo de la trayectoria de flujo son constantes con respecto al tiempo. Lo anterior significa que no puede haber acumulación de material o energía en cualquier punto. Estos procesos requieren la aplicación de la expresión general de la primera ley, pero primero es necesario escribir ésta de una forma más conveniente. La figura 2 representa un proceso de flujo continuo en estado estable en el que un fluido, ya sea líquido o gas, fluye por un equipo, desde una entrada hacia una salida. Por tanto, la rapidez de flujo de masa es constante a lo largo de toda la trayectoria de flujo [12].

En la sección 1, que es la entrada al aparato, las condiciones del fluido se indican con el subíndice 1. En este punto el fluido tiene una altura Z_1 , medida con respecto a un nivel de referencia arbitrario, una velocidad promedio u_1 , un volumen específico V_1 , una presión P_1 , una energía interna U_1 , etc. De manera similar, las condiciones del fluido en la sección 2, que es la salida del aparato, están indicadas por el subíndice 2.

El sistema se toma como una masa unitaria de fluido, y se considerarán todos los cambios que ocurren en la masa unitaria de fluido a medida que ésta fluye por el aparato, desde la sección 1 hasta la 2. La energía de la masa

unitaria puede cambiar entre todas las tres formas de energía tomadas en cuenta, esto es, potenciales, cinéticas e internas.

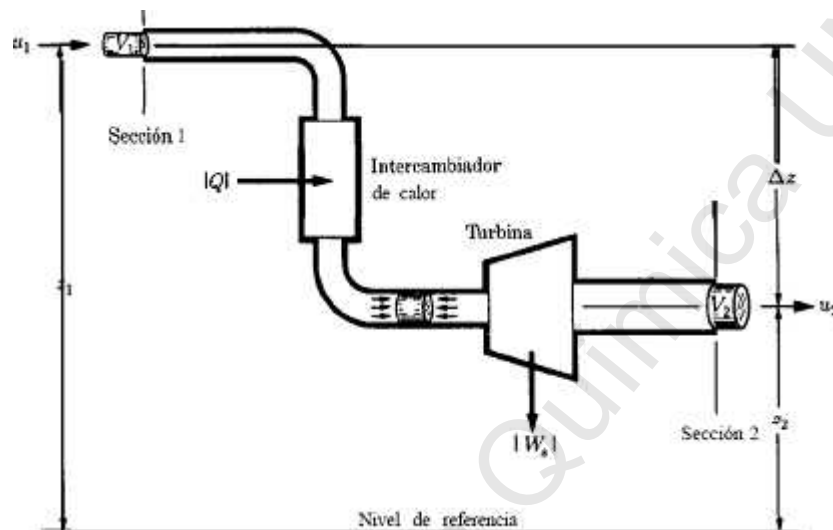


Figura 2. Proceso de flujo continuo en estado estable

(Fuente: Introducción a la Termodinámica en la Ingeniería Química J. Smith, Van Ness)

$$\Delta H + \frac{\Delta u^2}{2} + \Delta Z = Q - W_s \quad (1)$$

Para muchas de las aplicaciones consideradas en la termodinámica, los términos de energía cinética y potencial son muy pequeños comparados con los demás y, por tanto, pueden despreciarse. En tales casos, la ecuación (1) se reducen a:

$$\Delta H = Q - W_s \quad \dots\dots\dots (2)$$

Dónde:

ΔH : Diferencia de entalpía

Q : Calor añadido al Sistema

W_s : Trabajo de eje Realizado al Sistema

Esta expresión de la primera ley para un proceso de flujo continuo en estado estable. La entalpía es la propiedad termodinámica de importancia. Las ecuaciones (1) y (2) son útiles para la solución de muchos problemas de flujo continuo en estado estable. Para la mayor parte de las aplicaciones, es necesario tener a la mano el valor numérico de la entalpía. Puesto que H es una función de estado y una propiedad de la materia, sus valores dependen sólo de las condiciones en un punto; una vez determinados, éstos pueden tabularse para su uso subsecuente cada vez que se encuentren las mismas condiciones. Por tanto, la ecuación (1) puede aplicarse a procesos de laboratorio diseñados específicamente para la medición de datos de entalpía.

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA

La termodinámica trata las transformaciones de la energía y sus leyes describen los límites dentro de los cuales se observa que ocurren dichas transformaciones. La primera ley establece que la energía se conserva en cualquier proceso y no impone ninguna restricción con respecto a la dirección en la que ocurre éste. Sin embargo, la experiencia indica la existencia de esta restricción, cuya formulación completa los fundamentos de la termodinámica y cuya expresión concisa constituye la segunda ley [12].

Las diferencias entre las dos formas de energía, calor y trabajo, proporcionan cierta luz sobre la segunda ley. En un balance de energía, el calor y el trabajo se incluyen como términos aditivos simples, lo que implica que una unidad de calor, es decir, un joule, equivale a la misma unidad de trabajo.

Aunque lo anterior es válido para el balance de energía, la experiencia muestra

que hay diferencias entre el calor y el trabajo en lo que respecta a la calidad. Esta experiencia se resume en los siguientes hechos.

El trabajo se transforma rápidamente en otras formas de energía; por ejemplo, en energía potencial al elevar un peso, en energía cinética mediante la aceleración de una masa o en energía eléctrica por el funcionamiento de un generador. Estos procesos pueden realizarse con una eficiencia en la conversión próxima al 100 por ciento cuando se elimina la fricción, la cual es un proceso disipativo que transforma el trabajo en calor. De hecho, el trabajo se transforma completamente en calor, tal y como lo demostraron los experimentos de Joule.

Por otro lado, todos los esfuerzos para diseñar un proceso de conversión continua y completa del calor en trabajo, o energía mecánica o eléctrica, han fallado. Pese a las mejoras hechas a los aparatos utilizados, la eficiencia en la conversión no excede del 40 por ciento. Estos valores tan bajos llevan a la conclusión de que el calor es una forma de energía intrínsecamente menos útil y, por tanto, menos valiosa que una cantidad igual de trabajo o de energía mecánica o eléctrica [12].

Si se profundiza todavía más en la experiencia, se sabe que el flujo de calor entre dos cuerpos siempre se da del cuerpo más caliente al más frío y nunca en la dirección opuesta. Este hecho tiene tal importancia que su replanteamiento sirve como una expresión aceptable de la segunda ley.

Las observaciones descritas anteriormente son resultado de la restricción impuesta por la segunda ley a las direcciones en las que ocurren los procesos

reales. Es posible formular muchos enunciados que describan esta restricción y que, por tanto, sirvan como enunciados de la segunda ley. Dos de los más comunes son los siguientes:

1. Ningún equipo puede funcionar de modo tal que su único efecto (en el sistema y sus alrededores) sea convertir completamente todo el calor absorbido por el sistema en trabajo hecho por el sistema.
2. No existe ningún proceso que consista exclusivamente en la transferencia de calor de un nivel de temperatura a otro mayor.

TERCERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Las mediciones de capacidades caloríficas a temperaturas muy bajas proporcionan datos para los cálculos de los cambios de entropía hasta temperaturas de 0 K. Cuando estos cálculos se efectúan para diferentes formas cristalinas de la misma especie química, parece ser que la entropía a 0 K es la misma para todas las formas. Cuando la forma es no cristalina, por ejemplo, amorfa o vítrea, los cálculos indican que la entropía de la forma más aleatoria es mayor que la de la forma cristalina. Tales cálculos, que se encuentran resumidos en varios trabajos, conducen al postulado de que la entropía absoluta es cero para todas las sustancias cristalinas perfectas a la temperatura del cero absoluto. Si bien las ideas esenciales fueron planteadas por Nernst y Planck al inicio del siglo XX, estudios más recientes a muy bajas temperaturas han aumentado la confianza en la veracidad de este postulado, que ahora se acepta como la tercera ley [10].

2.2 DESTILACION

INTRODUCCION

Es una operación unitaria que permite la separación de componentes de una mezcla cuando hay una diferencia de volatilidades entre ellos, se basa en el equilibrio de fases líquido y vapor. Es el método de separación más común en la industria de procesos químicos (90-95% de las separaciones en industrias). El componente más volátil tiende a concentrarse en el vapor. El componente menos volátil se concentra en el líquido.

La destilación es la separación de una mezcla líquida por vaporización parcial de la misma; la fracción vaporizada se condensa y se recupera como líquido. La forma de destilación más antigua es la que se realiza para obtener bebidas alcohólicas. Así, al calentar una mezcla que contiene agua y alcohol, los componentes más livianos, en este caso el alcohol, se concentran en el destilado. Las columnas de destilación, elementos utilizados para llevar a cabo este proceso, son el resultado de la evolución tecnológica en la que se hace exactamente lo mismo sólo que de una manera más eficaz: a través de una serie de etapas hay evaporaciones y condensaciones escalonadas, acopladas entre sí [4].

Formas para operar la destilación

Fundamentalmente, dos: la denominada "destilación continua", en que sin interrupciones introducimos un caudal de alimentación por el centro de la columna, retirando por la parte superior una corriente con los componentes

más livianos. Y un método "batch", en el que se procede de la siguiente manera: tomamos una carga y la procesamos, cuando hemos terminado con esa carga introducimos otra (carga), y proseguimos así. La elección de uno u otro tipo de destilación depende a menudo de la clase de industria y de la cantidad a procesar. Cuando se trata de destilar grandes volúmenes, las operaciones continuas son las más convenientes. En cambio, cuando las cantidades son más pequeñas, como es el caso en la industria alimenticia, alcoholera, farmacéutica, de química fina (aditiva, aromatizante), o de las muy especializadas, se prefiere la destilación "batch" [1][6].

Importancia del control de estas operaciones

Porque debemos asegurarnos la obtención de aquello que habíamos previsto; puede haber problemas con la alimentación, o nuestra mezcla puede no ser siempre igual, o situaciones por el estilo. Por ejemplo, al observar la temperatura que indica el aparato, apreciamos si la operación se va produciendo como la habíamos estimado; si hay alguna diferencia, modificamos, por caso, la cantidad de calor que introducimos en la columna. La otra razón fundamental se relaciona con la seguridad: un aparato en el que producimos vapor, si no fuese controlado, podría acumular presión al límite de que explotara. La destilación "batch" presenta problemas de control particularmente interesantes porque tiene una operación que cambia siempre en el tiempo: cuando introduzco una carga y hago la separación de la mezcla

de principio a fin, atravieso toda una serie de estados diferentes, es una operación dinámica [1][6].

Actividades industriales donde se aplica la destilación

En casi toda la industria química. Históricamente, el gran interés en la destilación proviene de la industria del petróleo para obtener el combustible que usamos habitualmente, o tantos otros derivados como los plásticos. Gran parte de la investigación en destilación se ha realizado en este sector, que utiliza siempre la modalidad "continua" porque las cantidades en juego son muy grandes.

En tanto, la del método "batch" se utiliza en la industria pequeña y mediana - farmacéutica, alimenticia; de transistores, por citar unos pocos ejemplos-. Como puede apreciarse, el campo de uso de ambos tipos de destilación es muy vasto, y se la estudia porque sirve [3].

Destilación continua con reflujo

Los métodos modernos, tanto en el laboratorio como en la industria utilizan el fundamento de la rectificación.

Rectificación en un plato ideal

Considérese un solo plato de una columna o cascada de platos ideales. Supóngase que los platos están numerados de cabeza a cola y que el plato que se considera es el número n desde la cabeza. Se representa esquemáticamente en la Figura 3. Por tanto, el plato inmediatamente superior a este plato es el

plato $n - 1$ y el inmediatamente inferior es el plato $n + 1$. Los subíndices representan en todos los casos el punto de origen de la magnitud correspondiente.

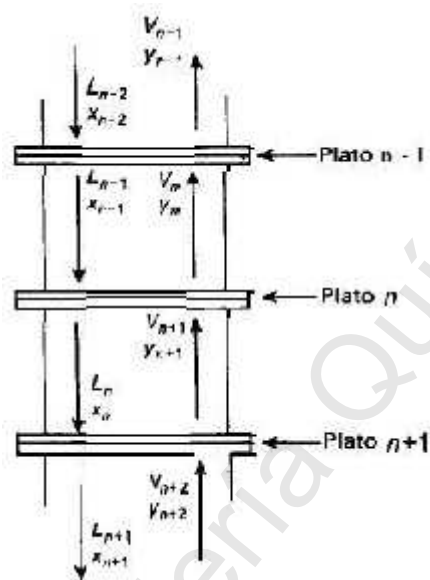


Figura 3. Flujos de líquido y vapor para el plato n

(Fuente: Operaciones Unitarias en Ingeniería Química, McCabe Warren L., Julian C. Smith, 1991)

En el plato n entran dos corrientes y salen otras dos. Una corriente de líquido, L_{n-1} mol/h, procedente del plato $n - 1$ y una corriente de vapor V_{n+1} (mol/h) procedente del plato $n + 1$, se ponen en íntimo contacto. Una corriente de vapor, V_n (mol/h) asciende hacia el plato $n - 1$, y una corriente de líquido, L_n (mol/h) desciende hacia el plato $n + 1$. Puesto que las corrientes de vapor son la fase V , sus concentraciones se representan por "y", y como las corrientes de líquido son la fase L , sus concentraciones se representan por "x".

Por tanto, las corrientes que entran y salen del plato n son:

- Vapor que sale del plato, y_n
- Líquido que sale del plato, x_n
- Vapor que entra en el plato, y_{n+1}

- Líquido que sale del plato, x_{n-1}

Análisis de columnas de Destilación por el método de McCabe-Thiele

El método MCTH asume las siguientes condiciones:

- a) La columna debe operar a presión constante
- b) No debe haber pérdida de calor en la columna
- c) El calor latente de vaporización de la mezcla debe ser constante

La parte a) y b) son manejables por las condiciones de diseño y operación de la columna, pero la parte c) queda al criterio de cada ingeniero químico si el calor latente de vaporización de la mezcla se puede aproximar como un valor constante, lo que conlleva a una ambigüedad que ocasiona poca confiabilidad en los cálculos.

Demostraremos mediante la aplicación de la estadística y los balances de masa y energía, como puede ser aplicado sin ambigüedades la parte c), teniendo como soporte software de simulación como chemsep v6.82

Entonces se define:

$$y_{mezcla} = y_{C_1} y_{C_1} + y_{C_2} y_{C_2} \quad (3)$$

Balances de Materia para destilación binaria

Sea los 2 componentes a separar:

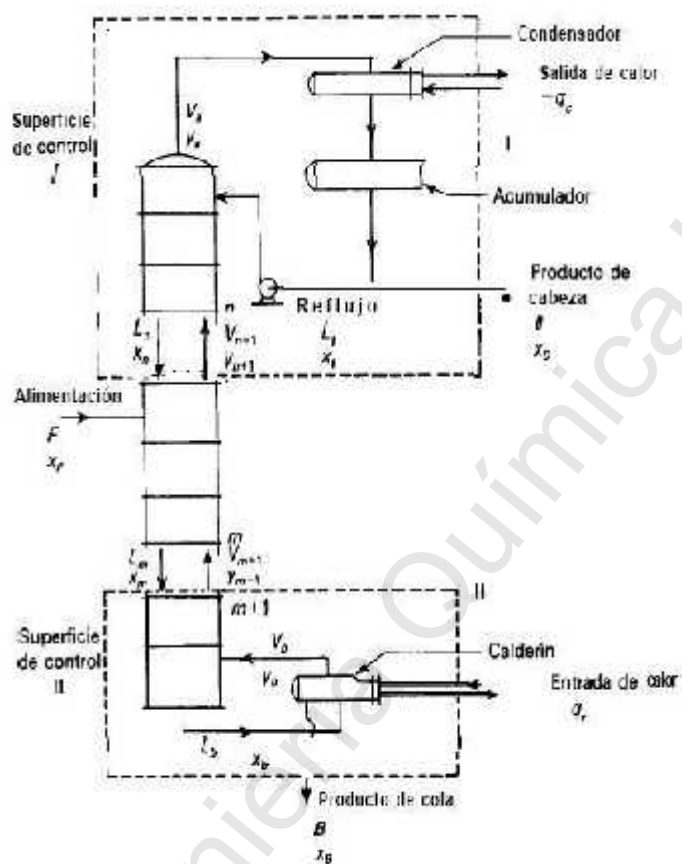


Figura 4. Balance de materia de la columna de destilación continua. (Fuente: Operaciones Unitarias en Ingeniería Química, McCabe Warren L., Julian C. Smith, 1991)

Balance de materia total

De la fig. 4 se tiene:

$$F = D + B \quad (4)$$

Balance del C_1:

$$Fx_F = Dx_D + Bx_B \quad (5)$$

en la superficie de control I

$$D = V_{n+1} - L_n \quad (6)$$

para C_1:

$$Dx_D = V_{n+1}y_{n+1} - L_nx_n \quad (7)$$

en la superficie de control II tenemos:

$$B = L_m - V_{m+1} \quad (8)$$

para el C_1:

$$Bx_B = L_mx_m - V_{m+1}y_{m+1} \quad (9)$$

Líneas de operación

Puesto que hay dos secciones en la columna, hay también dos líneas de operación, una para la sección de enriquecimiento y otra para la sección de agotamiento.

Para la sección de rectificación:

$$y_{n+1} = \frac{L_n}{L_n + D} x_n + \frac{D}{L_n + D} x_D \quad (10)$$

Para la sección de agotamiento:

$$y_{m+1} = \frac{L_m}{L_m - B} x_m - \frac{B}{L_m - B} x_B \quad (11)$$

Balances de Energía

Aplicando la primera ley de la termodinámica para flujo continuo en estado estacionario:

$$\Delta H = Q - W \quad (12)$$

Como no hay trabajo de eje $W=0$ y según la condición b) $Q=0$ entonces

$$\Delta H = 0 \quad (13)$$

lo que se convierte en un proceso adiabático con entalpía constante. También

hay que notar que el balance de energía se convierte en un balance de calor.

De la fig. 4 se puede establecer este balance de calor para todos los platos de la columna siempre que no sea el plato de alimentación [2].

Tomando como positivos todos los términos de entrada y como negativos todos los de salida. El balance de calor es:

$$a + b - c - d + e - f = 0 \quad (14)$$

Ver sección de nomenclatura para significado de a, b, c, d, e, f.

Los términos b y e generalmente se equilibran con los otros dos c y f, es decir, $b + e - c - f \approx 0$. Por lo tanto queda:

$$a = d \quad (15)$$

Reemplazando:

$$V_n \}_{mezcla,n} = V_{n+1} \}_{mezcla,n+1} \quad (16)$$

de la condición de MCTH parte c) $\}_{mezcla,n} = \}_{mezcla,n+1}$. Tenemos:

$$V_n = V_{n+1} \quad (17)$$

Puesto que n es cualquier plato de la columna distinto de la alimentación, este resultado es completamente general y los moles de vapor que ascienden a un plato cualquiera de la sección de rectificación o de agotamiento.

Hay que observar que la relación:

$$\frac{\}_{mezcla,n}}{\}_{mezcla,n+1}} = 1 \quad (18)$$

Debemos entonces comprobar plato por plato -sin incluir al plato de alimentación- cuan próximo al valor 1 está la relación.

2.3 Equilibrio Líquido-Vapor

En el caso donde las soluciones líquidas no pueden ser consideradas ideales, la ley de Raoult dará resultados altamente inexactos. Para estas soluciones líquidas no ideales, varias alternativas están disponibles. Estas se consideran en la mayoría de los textos estándares sobre termodinámica.

Es importante mencionar las desviaciones de la idealidad en la fase líquida, porque estas se encuentran con frecuencia en la destilación, a saber, donde la fase líquida no es una solución ideal y la presión es bastante baja, de modo que la fase del vapor se comporta como gas ideal. En este caso, las desviaciones de la idealidad se localizan en el líquido y el tratamiento es posible considerando: Desviaciones cuantitativas de la ley Raoult [9].

Estas desviaciones son tomadas en cuenta incorporando un factor de corrección γ_i en la ley de Raoult. El propósito de γ_i , definido como coeficiente de actividad, explicar el cambio del comportamiento de una fase líquida de la solución ideal. Para un componente i :

$$y_i P = \gamma_i x_i p_i^o \quad (19)$$

y_i : fracción molar del componente "i" en la fase vapor

P : Presión total del sistema

γ_i : Coeficiente de actividad del componente "i" en la fase líquida

x_i : fracción molar del componente "i" en la fase líquida

p_i^o : Presión de Vapor del componente puro "i"

El coeficiente de la actividad es una función de la composición de la fase líquida y de la temperatura. A menudo la ecuación 19 se reduce a la efectiva evaluación de x .

Ecuación de Wilson

Elaborado por G. M. Wilson (1964) con la publicación de un modelo del comportamiento de la solución, conocido como ecuación de Wilson. El éxito de esta ecuación en las correlaciones de los datos de equilibrio líquido-vapor es muy buena para una serie de categorías de compuestos (ver tabla 1) Para sistemas binarios la ecuación de Wilson solo tiene dos parámetros:

$$\ln x_A = -\ln(x_A + x_B E_{AB}) + x_B \left(\frac{E_{AB}}{x_A + x_B E_{AB}} - \frac{E_{BA}}{x_B + x_A E_{BA}} \right) \quad (20)$$

$$\ln x_B = -\ln(x_B + x_A E_{BA}) - x_A \left(\frac{E_{AB}}{x_A + x_B E_{AB}} - \frac{E_{BA}}{x_B + x_A E_{BA}} \right) \quad (21)$$

Notar que los parámetros de Wilson E_{AB} y E_{BA} deben ser siempre números positivos.

$$E_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp\left(\frac{-a_{ij}}{RT}\right) \quad i \neq j \quad (22)$$

Donde V_j y V_i son volúmenes molares a temperatura T de líquidos puros j e i respectivamente. a_{ij} es una constante independiente de la composición y la temperatura.

Ecuación NRTL

$$\ln x_A = x_B^2 \left[\tau_{BA} \left(\frac{G_{BA}}{x_A + x_B G_{BA}} \right)^3 + \frac{G_{AB} \tau_{AB}}{(x_B + x_A G_{AB})^2} \right] \quad (23)$$

$$\ln x_B = x_A^2 \left[\tau_{AB} \left(\frac{G_{AB}}{x_B + x_A G_{AB}} \right)^3 + \frac{G_{BA} \tau_{BA}}{(x_A + x_B G_{BA})^2} \right] \quad (24)$$

$$G_{AB} = \exp(-r \tau_{AB}) \quad (25)$$

$$G_{BA} = \exp(-r \tau_{BA}) \quad (26)$$

$$\tau_{AB} = \frac{b_{AB}}{RT} \quad (27)$$

$$\tau_{BA} = \frac{b_{BA}}{RT} \quad (28)$$

Tabla 1 Frecuencias de los mejores ajustes de las correlaciones de los Coeficientes de Actividad (**Fuente:** DECHEMA Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection)

Parte de la Colección	Nro. de Datos	Margules	Van Laar	Wilson	NRTL	UNIQUAC
Orgánicos acuosos	504	0.143	0.071	0.240	0.403*	0.143
Alcoholes	574	0.166	0.085	0.395*	0.223	0.131
Alcoholes y Fenoles	480	0.213	0.119	0.342*	0.225	0.102
Alcoholes Cetonas y Éteres	490	0.280*	0.167	0.243	0.155	0.155
C₄-C₆ Hidrocarburos	587	0.172	0.133	0.365*	0.232	0.099
C₇-C₁₈ Hidrocarburos	435	0.225	0.170	0.260*	0.209	0.136
Aromáticos	497	0.260*	0.187	0.225	0.160	0.172
TOTAL	3563	0.206	0.131	0.300*	0.230	0.133

(*) Las mejores frecuencias de ajustes en cada categoría

Ecuaciones de Presión de Vapor

Los datos experimentales para las presiones de vapor de un componente puro están disponibles en una amplia literatura [5], sin embargo hay dos ecuaciones que pueden ser usadas para calcular la presión de vapor:

- Ecuación de Clapeyron

$$\ln (p ^ \circ) = A - \frac{B}{T} \quad (29)$$

- Ecuación de Antoine

$$\ln (p ^ \circ) = A - \frac{B}{T + C} \quad (30)$$

De las dos la mejor es la ecuación de Antoine por dos motivos 1) es la ecuación más ampliamente usada en la industria 2) Antoine da mejor predicción que la de Clapeyron en un amplio intervalo de Temperaturas cerca del punto triple de la sustancia pura [3]

Se verá como el sistema Etanol - Agua se puede predecir su comportamiento con bastante exactitud por medio del modelo de Wilson con sus respectivos datos experimentales a presión constante.

CAPITULO III

MATERIALES Y METODOS

El objeto de estudio del presente trabajo es el análisis del método McCabe Thiele para sistemas de destilación binaria líquido-vapor a presiones menores de 10 atmosferas, típica de la industria química. Este método se aplicó al sistema etanol-agua por ser el que mejor describe el comportamiento de esta destilación binaria hasta la actualidad.

La fuente de los datos experimentales del sistema binario etanol-agua a presión de **2.837** atmosferas fueron tomados del autor Stanley M. Walas **[13]**.

Se creó una base de datos para los parámetros de la ecuación de Antoine y para los modelos: Wilson y NRTL en una hoja de cálculo.

Se elaboró un algoritmo para resolver la ecuación de equilibrio líquido-vapor para sistemas binarios no ideales.

Se empleó el software Chemsep que es el más utilizado en procesos de separación.

3.1 Algoritmo General.

1. Se calculó las temperaturas de los componentes 1 y 2 empleando la ecuación de Antoine con sus respectivos parámetros A y B.
2. Se determinó la temperatura de la mezcla binaria aproximándola a una temperatura promedio.
3. Se determinó la presión de vapor de cada componente con la temperatura promedio empleando la ecuación de Antoine.

4. Se calculó los coeficientes de actividad de cada componente con los modelos de Wilson o NRTL teniendo en cuenta sus parámetros de interacción binaria.
5. Calculo de la nueva Presión de Vapor de uno de los componentes que se desarrolla a partir de la condición suficiente que la suma de las fracciones molares en la fase de vapor debe ser igual a uno. Con la nueva presión de vapor hallada calculamos una nueva temperatura de ebullición.
6. La nueva temperatura hallada es sometida a un criterio de convergencia con error de 10^{-6} . Si no converge repetir los pasos 3, 4 y 5. Si la nueva temperatura cumple con el criterio de convergencia, es la temperatura buscada que termodinámicamente es la temperatura de equilibrio.
7. A partir de la ecuación de equilibrio liquido-vapor para soluciones no ideales y con la temperatura de equilibrio hallada se calcula la fracción molar de cada componente en la fase de vapor.

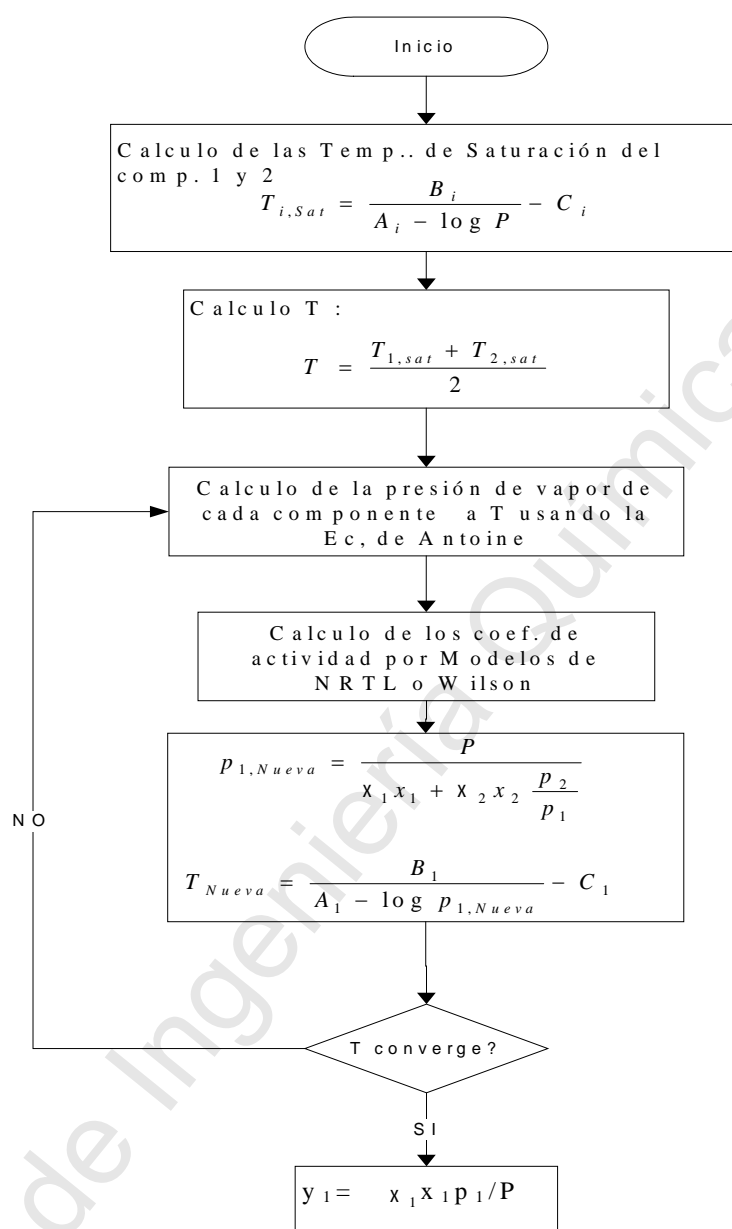


Figura 5. Diagrama de flujo para calcular la temperatura y fracción molar en el vapor según los modelos de Wilson-NRTL y Ecuación de Antoine (Fuente: Elaborada por el Autor)

3.2 Calculo de la desviación media Promedio

Temperatura Se define [13]:

$$\Delta T_{promedio} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |T_{i,cal} - T_{i,exp.}| \quad (31)$$

Dónde:

N: numero de datos

$T_{i,cal}$: temperatura "i" calculada de la mezcla binaria

$T_{i,exp.}$: temperatura "i" experimental de la mezcla binaria.

Fracción molar en el vapor

$$\Delta y_{promedio} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_{i,cal} - y_{i,exp.}| \quad (32)$$

Dónde:

N: numero de datos

$y_{i,cal}$: fracción molar "i" calculada en el vapor de la mezcla binaria

$y_{i,exp.}$: fracción molar "i" experimental en el vapor de la mezcla binaria

3.3 Estadística

La estadística es muy aplicada en toda rama de la ingeniería principalmente cuando se trata de datos discretos cuyas fuentes pueden ser de nivel experimental. Unas de estas aplicaciones es el ajuste de curvas en especial la regresión basada en los mínimos cuadrados.

La más sencilla de las regresiones es la regresión lineal que se aplicara en el presente trabajo. Se define:

Suma de los cuadrados de los residuos S_r

$$S_r = \sum_{i=1}^n E_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - y_{pred})^2 \quad (33)$$

Dónde:

y_i : **Valor observado**

y_{pred} : **Valor pronosticado**

n: **Numero de datos**

La media \bar{y}

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad (34)$$

Desviación estándar s_y

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2}{n-1}} \quad (35)$$

Coefficiente de Determinación lineal

$$r^2 = \frac{s_y - S_r}{s_y} \quad (36)$$

A r se le llama coeficiente de correlación si $r=1$ o cercano a 1 se dice que el ajuste es bueno. Pero para garantizar eso debe uno graficar el modelo de regresión junto con los datos con el fin de garantizar el ajuste de regresión [5].

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

Según varios autores [2][4] uno de los sistemas que más se ajusta a MCTH de mezclas binarias no ideales es el sistema Etanol – Agua.

La siguiente descripción se refiere a un proceso continuo real de la industria química que consiste en una columna de destilación con un condensador total y un vaporizador parcial que separa una mezcla de Etanol-Agua. La alimentación es de 1000 kg-mol/h a 80 °F que contiene 20% de etanol. Se desea que el destilado contenga 80% mol de etanol y los fondos 2% mol de etanol. La relación de reflujo es de 5/3 y a la presión constante de $P=2.837$ atm.

Tabla 2. Datos de la destilación binaria

descripción	valor
Modelo termodinámico	WILSON
Presión	2.837atm
Alimentación	1000 kg-mol/h
x_F	0.2
x_D	0.8
x_B	0.02
$T_{Alimento}$	80 °F
Relación de reflujo	5/3
Calor latente del etanol*	9260 cal/mol
Calor latente del agua*	9717.1 cal/mol

(*)Fuente: Perry's Chemical Engineers' Handbook, Mc Graw Hill, (1999)

Se utilizó el simulador Chemsep v6.82 [8] para resolver el sistema anteriormente mencionado. Se demostró que en este sistema Etanol – Agua se puede utilizar el método MCTH con toda exactitud.

El modelo termodinámico que es más exacto en la predicción del comportamiento de los datos de equilibrio Líquido-Vapor para el sistema Etanol-Agua fue el modelo de Wilson & Antoine.

Como se muestra en la tabla 3, los resultados que arrojan los modelos de Wilson y NRTL para los datos experimentales del Etanol-Agua son bastantes cercanos para la temperatura de burbuja y composición molar y en la fase vapor. Estos errores se cuantifican en la Tabla 4 donde nos muestra que el modelo de Wilson & Antoine predice mejor el comportamiento L-V del Etanol-Agua.

Tabla 3. Modelos de Wilson y NRTL para Etanol-Agua (Fuente: Elaborada por el Autor)

A	ETANOL(A)	Presión	2.837	atm.
B	AGUA(B)			

COMPUESTO A			WILSON		NRTL	
T (°C)	X	Y	T (°C)	Y	T (°C)	Y
127.6	0.007	0.092	129.38	0.084	129.52	0.079
125.9	0.012	0.110	127.77	0.131	127.93	0.127
120.6	0.050	0.327	120.44	0.328	120.12	0.336
114.0	0.121	0.454	115.29	0.452	114.46	0.469
112.0	0.149	0.478	114.24	0.477	113.43	0.493
112.5	0.203	0.500	112.80	0.513	112.15	0.524
110.0	0.316	0.582	110.86	0.568	110.65	0.566
107.8	0.544	0.663	108.42	0.668	108.63	0.657
107.5	0.582	0.680	108.12	0.687	108.36	0.676
107.3	0.705	0.761	107.34	0.755	107.64	0.749
107.3	0.729	0.779	107.23	0.769	107.53	0.766
107.0	0.817	0.839	106.93	0.830	107.22	0.832
104.8	0.960	0.960	106.95	0.956	107.06	0.959

Según las figuras 6 y 7, se observa que la curva del equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua del modelo Wilson-Antoine se superpone casi totalmente, mientras que el modelo NRTL-Antoine en el intervalo 0.15 y 0.55 de la fracción molar del etanol en la fase líquida se observa una desviación más acentuada con los datos experimentales.

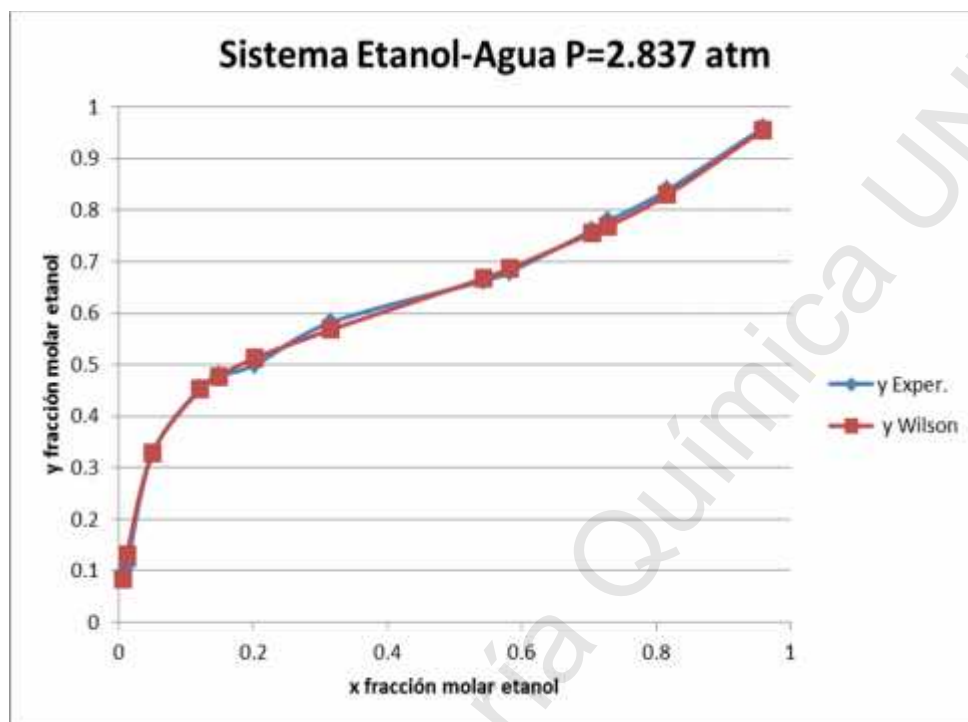


Figura 6. Curva de equilibrio del modelo Wilson-Antoine para el equilibrio líquido-vapor Etanol-Agua (Fuente: Elaborada por el Autor)

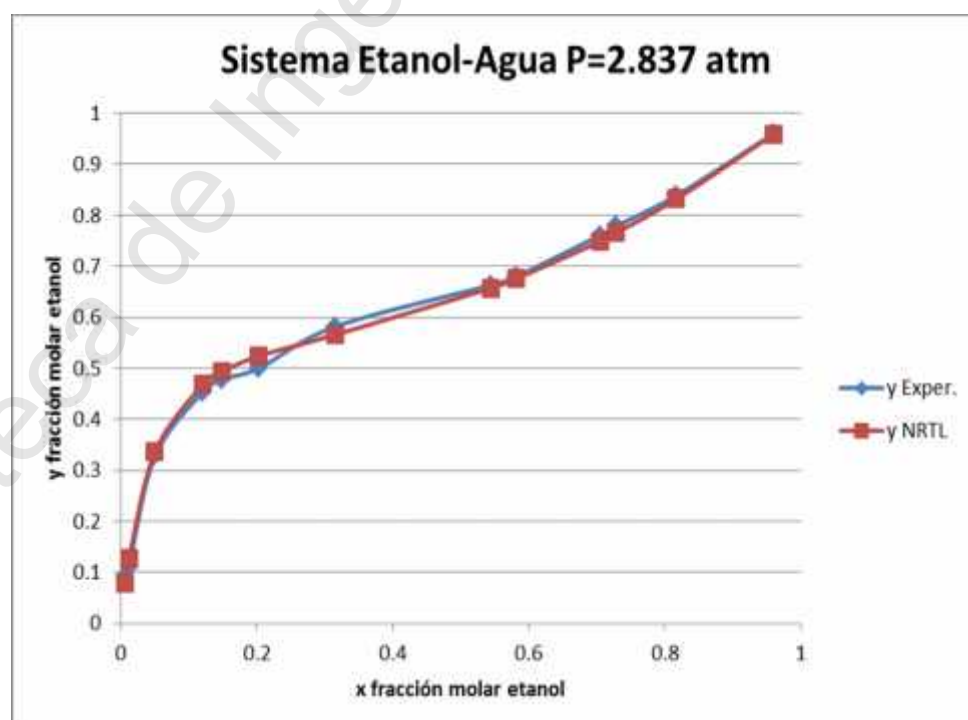


Figura 7. Curva de equilibrio del modelo NRTL-Antoine para el equilibrio líquido-vapor Etanol-Agua (Fuente: Elaborada por el Autor)

Para cuantificar las desviaciones observadas en las figuras 6 y 7, se determinó en la Tabla 4 la diferencia media y diferencia máxima de cada modelo con respecto a los datos experimentales. Las diferencias medias de las temperaturas en ambos modelos son muy parecidas, en cambio las diferencias medias de las fracciones molares en la fase de vapor del etanol en el modelo de Wilson-Antoine es 33.3 % más pequeña que para el modelo NRTL-Antoine. Por lo tanto estos resultados corroboran lo observado en las figuras 6 y 7.

Tabla 4. Errores de los modelos de Wilson y NRTL con los datos experimentales para el Etanol-Agua (Fuente: Elaborada por el Autor)

	WILSON		NRTL	
	T(°C)	Y	T(°C)	Y
	1.784	0.008	1.92	0.012
	1.873	0.021	2.029	0.017
	0.162	0.001	0.481	0.009
	1.291	0.002	0.463	0.015
	2.242	0.001	1.428	0.015
	0.302	0.013	0.347	0.024
	0.862	0.014	0.653	0.016
	0.62	0.005	0.835	0.006
	0.62	0.007	0.861	0.004
	0.043	0.006	0.336	0.011
	0.07	0.009	0.226	0.013
	0.065	0.009	0.22	0.007
	2.147	0.004	2.258	0
Diferencia Media	0.929	0.0077	0.927	0.0115
Máxima Diferencia	2.242	0.021	2.258	0.024

En el figura 8 se muestra la ventana del simulador Chemsep para el Modelo Wilson-Antoine del sistema Etanol-Agua.

En la figura 9 se ingresa las condiciones de operación de la columna de destilación para el sistema binario Etanol-agua.

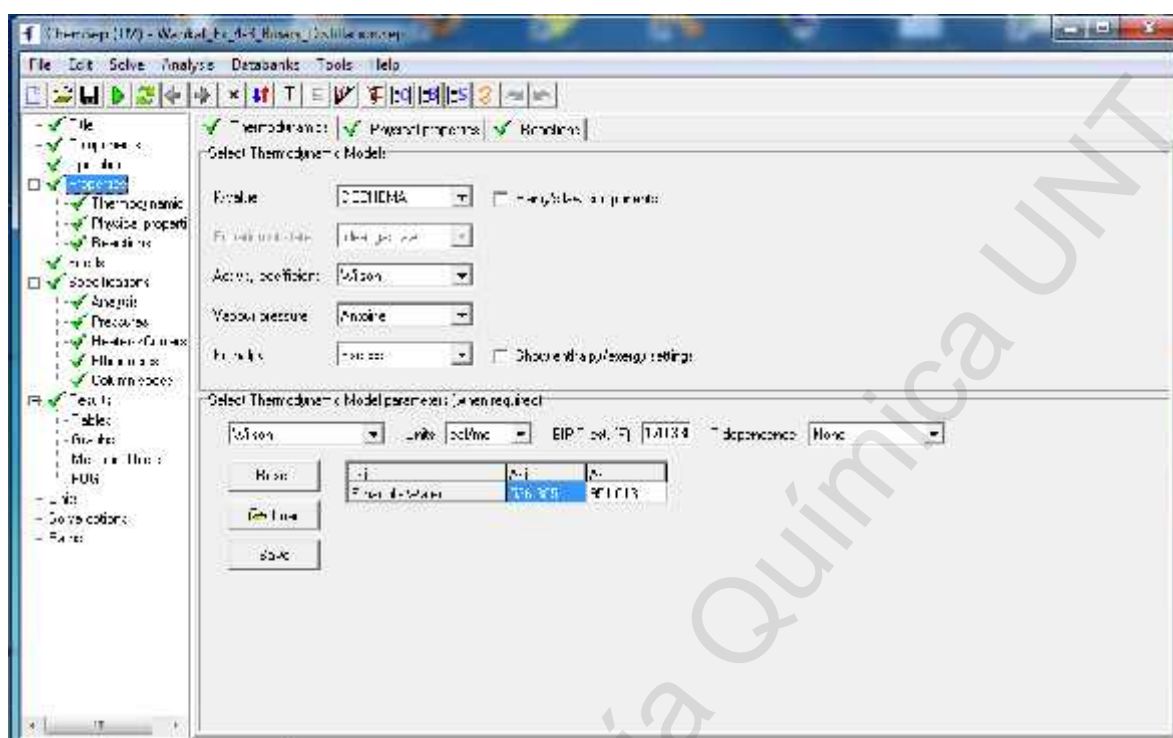


Figura 8. Ingreso del Modelo Wilson-Antoine para el sistema Etanol-Agua en el simulador Chemsep (Fuente: Elaborada por el Autor)

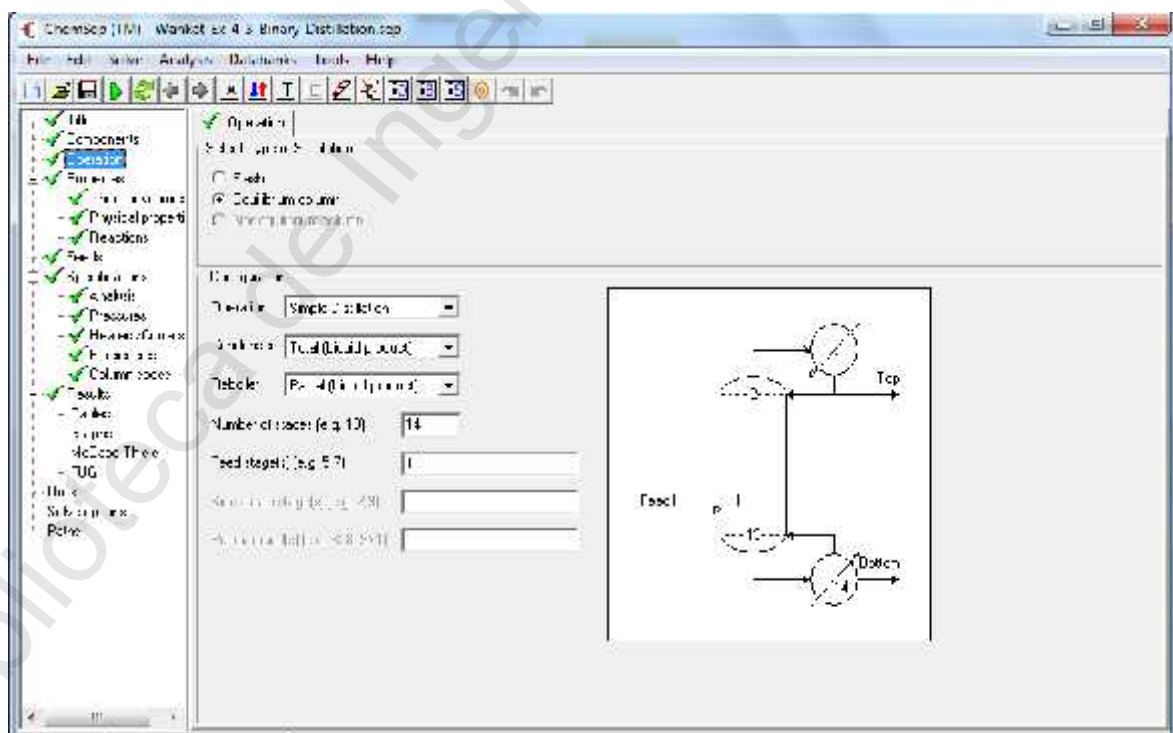


Figura 9. Condición de operación de la columna de destilación del sistema Etanol-Agua en el simulador ChemSep (Fuente: Elaborada por el Autor)

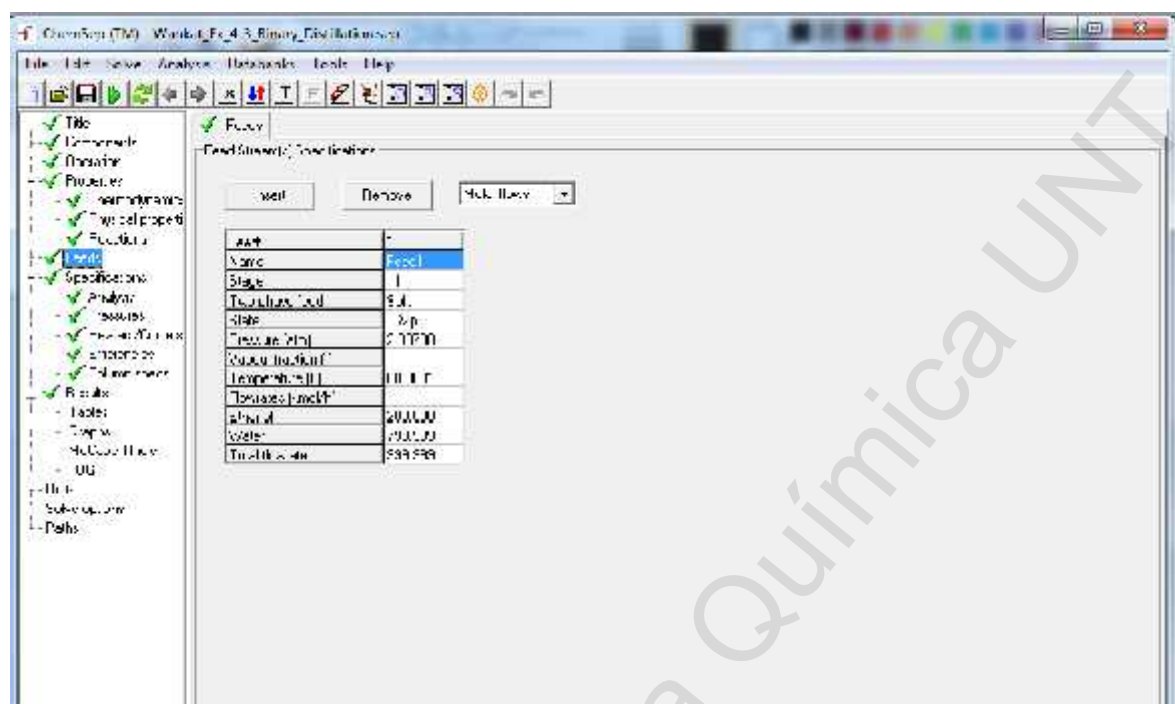


Figura 10. Condiciones del flujo de alimentación que ingresa a la columna de destilación (Fuente: Elaborada por el Autor)

En la figura 10, se realizó la configuración necesaria del flujo del alimento que ingresa al destilador.

Después de ejecutar el simulador ChemSep se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla 5. Estos resultados nos indican la concordancia con el propósito de obtener 80 % de etanol en la parte superior de la columna y 2 % en los fondos.

En la figura 11, se muestra el típico gráfico del método MCTH realizado por ChemSep, donde las líneas de rectificación y agotamiento se intersectan en el plato 11, además podemos observar que el número de etapas aumenta conforme se acerca a la mezcla azeotrópica cuya composición es aproximadamente 0.89 en fracción molar del etanol en la fase líquida.

Tabla 5 Resultados del ChemSep [8]

(Fuente: Elaborada por el Autor)

Etapa	FASE LIQUIDA		FASE VAPOR	
	Etanol	Agua	Etanol	Agua
	X_{Etanol}	X_{Agua}	Y_{Etanol}	Y_{Agua}
1	0.784146	0.215854	0.80426	0.19574
2	0.755003	0.244997	0.784146	0.215854
3	0.727161	0.272839	0.76594	0.23406
4	0.699211	0.300789	0.748566	0.251434
5	0.669758	0.330242	0.731146	0.268854
6	0.637149	0.362851	0.712818	0.287182
7	0.5991	0.4009	0.692564	0.307436
8	0.552093	0.447907	0.668993	0.331007
9	0.490285	0.509715	0.63998	0.36002
10	0.404024	0.595976	0.602045	0.397955
11	0.283195	0.716805	0.549597	0.450403
12	0.232082	0.767918	0.525009	0.474991
13	0.105582	0.894418	0.430168	0.569832
14	0.02	0.98	0.188508	0.811492

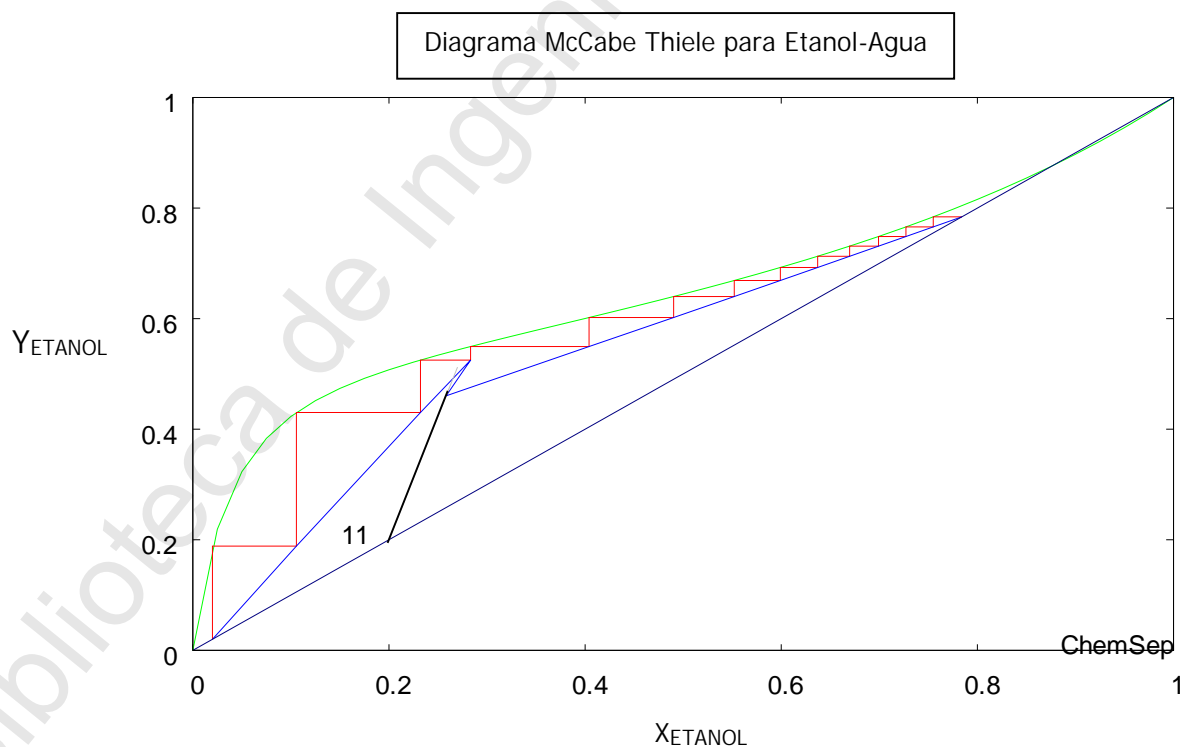


Figura 11. Muestra las etapas teóricas para el Etanol-Agua para el Método MCTH (Fuente: Elaborada por el Autor)

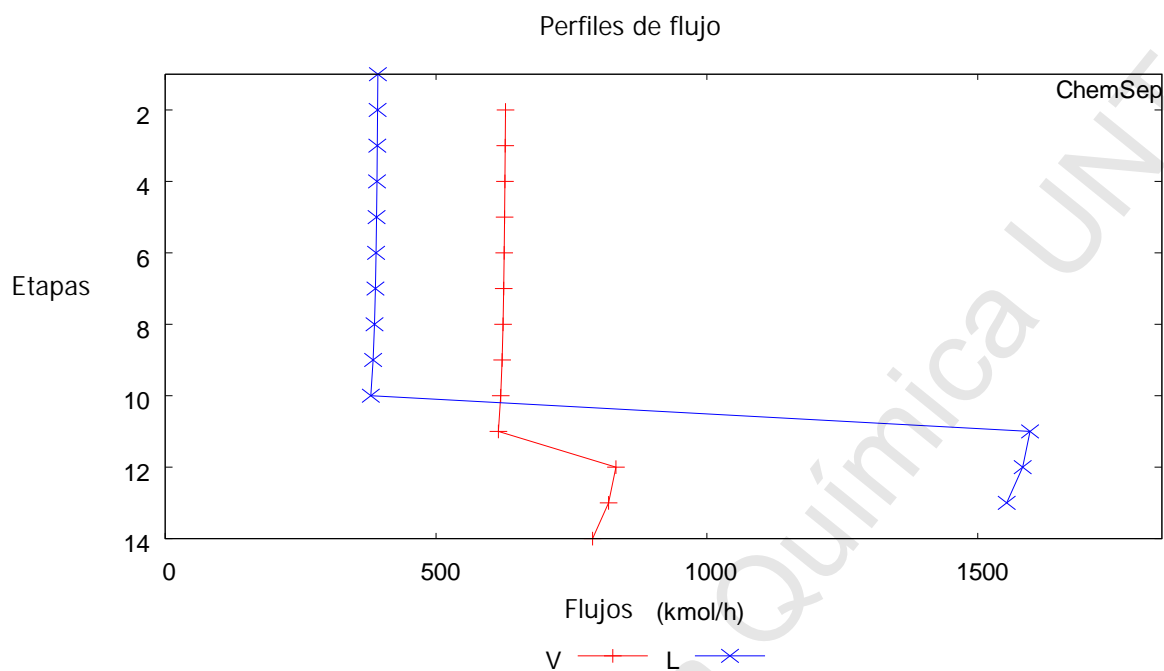


Figura 12. Flujos molares para la fase líquida (L) y vapor (V) (Fuente: Elaborada por el Autor)

En la figura 12 se muestra la gráfica de los flujos molares constantes antes y después del plato 11 (plato de alimentación) para la fase líquida y para la fase vapor, comportamiento necesario para que el método MCTH sea aplicable.

En la Tabla 6 se muestran los calores latentes de vaporización de la mezcla de la fase de vapor para encontrar la relación de que existe entre los calores latentes de dos platos consecutivos $\frac{\lambda_{mezcla,n}}{\lambda_{mezcla,n+1}}$, cuyos valores se presentan en la Tablas 7 (zona de enriquecimiento) y la Tabla 8 (zona de agotamiento) sin considerar el plato 11.

Tabla 6 Cálculo de $\}mezcla$ (Fuente: Elaborada por el Autor)

FASE VAPOR			
Etapa	Etanol	Agua	$\}mezcla$
	Y_{Etanol}	Y_{Agua}	cal/mol
1	0.80426	0.19574	9349.473
2	0.784146	0.215854	9358.667
3	0.76594	0.23406	9366.988
4	0.748566	0.251434	9374.930
5	0.731146	0.268854	9382.893
6	0.712818	0.287182	9391.271
7	0.692564	0.307436	9400.529
8	0.668993	0.331007	9411.303
9	0.63998	0.36002	9424.565
10	0.602045	0.397955	9441.905
11	0.549597	0.450403	9465.879
12	0.525009	0.474991	9477.118
13	0.430168	0.569832	9520.470
14	0.188508	0.811492	9630.933

Sección de enriquecimiento

Tabla 7 Cálculo de $\}mezcla_{,n} / \}mezcla_{,n+1}$ (Fuente: Elaborada por el Autor)

Etapa	$\}mezcla$	$\}mezcla_{,n} / \}mezcla_{,n+1}$
	cal/mol	
1	9349.473	0.999017583
2	9358.667	0.999111565
3	9366.988	0.999152884
4	9374.930	0.999151362
5	9382.893	0.999107924
6	9391.271	0.999015151
7	9400.529	0.998855174
8	9411.303	0.998592843
9	9424.565	0.998163497
10	9441.905	0.997467327

Se ve claramente como $\frac{\}mezcla_{,n}}{\}mezcla_{,n+1}} \approx 1$.

Pero para determinar el grado de dispersión con respecto al valor 1 aplicamos la regresión lineal para ver que tan cerca están los datos de 1.

Calculando:

Tabla 8 Valores de correlación
(Fuente: Elaborada por el Autor)

S_y	0.000552
S_r	1.91E-05
N	10
r^2	0.965358
r	0.982526

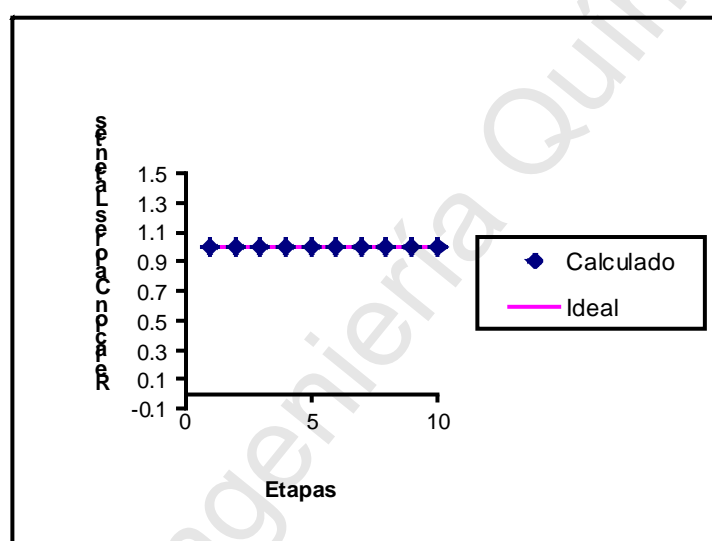


Figura 13. Relación de calores latentes por etapas (sección de enriquecimiento)
(Fuente: Elaborada por el Autor)

Como se observó el coeficiente de correlación está muy cerca de 1. Es decir en esta sección su línea de operación es una recta.

Sección de agotamiento

Tabla 9 Cálculo de $\frac{\text{mezcla } ,n}{\text{mezcla } ,n+1}$ (Fuente: Elaborada por el Autor)

Etapas	$\frac{\text{mezcla } ,n}{\text{mezcla } ,n+1}$	$\frac{\text{mezcla } ,n}{\text{mezcla } ,n+1}$
	cal/mol	
12	9477.118	1.001187336
13	9520.470	1.004574367
14	9630.933	1.011602661

Se observa que la relación $\frac{\lambda_{mezcla,n}}{\lambda_{mezcla,n+1}} \approx 1$, en la sección de agotamiento.

También para determinar el grado de dispersión con respecto a valor 1 se aplicó la regresión lineal para ver qué tan cerca están los datos de 1.

Tabla 10 Valores de correlación
(Fuente: Elaborada por el Autor)

S_y	0.005885
S_r	0.000165
n	3
r^2	0.972041
r	0.985922

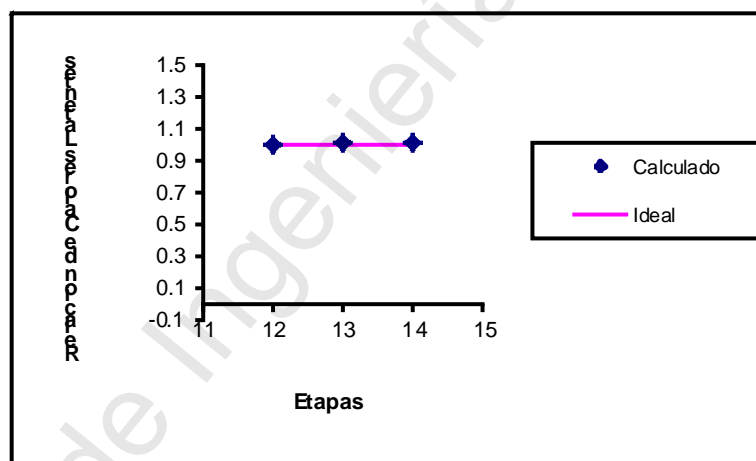


Figura 14. Relación de valores latentes por etapas (sección de agotamiento)
(Fuente: Elaborada por el Autor)

Esta sección tiene un factor de correlación r aproximadamente a 1. Su línea de operación es también una recta.

Con esto demostramos utilizando la estadística que para el sistema Etanol – Agua podemos aplicar MCTH con toda fiabilidad. Esto coincide con uso industrial de MCTH para este sistema.

Tabla 11 Perfiles de temperatura y flujos molares para la fase líquida y fase vapor
(Fuente: Elaborada por el Autor)

Etapas	Temperatura (F)	Presión (atm)	Flujos (kmol/h)			
			Líquido	Vapor	Alimento	Producto
1	224.999	2.837	392.596	RR=1.66666	235.557	L
2	225.167	2.837	392.093	628.153		
3	225.364	2.837	391.546	627.65		
4	225.596	2.837	390.927	627.103		
5	225.876	2.837	390.196	626.484		
6	226.226	2.837	389.287	625.753		
7	226.685	2.837	388.09	624.845		
8	227.325	2.837	386.399	623.647		
9	228.285	2.837	383.813	621.957		
10	229.86	2.837	379.534	619.371		
11	232.68	2.837	1596.48	615.091	999.999	
12	234.245	2.837	1582.9	832.034		
13	241.114	2.837	1553.36	818.456		
14	258.338	2.837	BR=1.03201	788.914	764.442	L

En la Tabla 11 se observa que el rango de temperaturas tiene una diferencia de 34 °C dando lugar a que el calor latente del etanol sea variable. Además se observa que los flujos molares en la fase líquida y fase vapor son constantes.

CAPÍTULO V

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 En la Tabla 3, no fue necesario utilizar otro tipo de modelos termodinámicos para la fase líquida como UNIQUAC, UNIFAC, VAN LAAR y MARGULES. Estos modelos son más complejos para su cálculo y se necesita algunas teorías de la termodinámica estadística como es la contribución de grupos entre otros. En cambio los modelos de WILSON y NRTL son los suficientemente precisos y de fácil implementación para su cálculo como lo muestran los resultados en la tabla, así mismo sus parámetros de estos modelos se presentan en una vasta literatura termodinámica.

5.2 Con respecto a la Tabla 4, se calculó los errores estadísticos de las temperaturas y de la fracción molar en la fase de vapor de los modelos WILSON y NRTL teniendo en cuenta los datos experimentales con el propósito de emplear el modelo más exacto. Para el modelo de Wilson la diferencia media de la temperatura fue 0.929 grados centígrados y para el modelo NRTL fue 0.927 grados centígrados, estos resultados son muy cercanos para decidir por cual modelo optar. En cambio las diferencias medias de las fracciones molares en la fase de vapor son 0.0077 para el modelo WILSON y 0.0115 para el modelo NRTL, estos valores nos indican que WILSON es 33 % más exacto que el modelo NRTL con referencia a los datos experimentales.

5.3 Los resultados que se presenta en la Tabla 5, se obtuvieron empleando el software ChemSep y teniendo en cuenta las siguientes condiciones: el destilado debería contener 80 % de etanol y en las colas 2 % de etanol, sin especificar el

número de platos de la columna y el plato de alimentación. Se tomó como punto de partida 8 platos en la columna de destilación y el plato de alimentación se hizo variar del 3 al 6 no teniendo los resultados deseados. Esto se procedimiento se repitió hasta llegar al número de platos igual a 14 en la columna y se obtuvo el plato de alimentación en el número 11 dando los resultados de 80.4 % de etanol en el destilado y 2 % de etanol en las colas. El error en el destilado fue de 0.4 % y 0 % en las colas para el etanol.

5.4 En la Tabla 6 se calculó el calor latente molar de la mezcla en cada plato considerando los calores latentes individuales del etanol y el agua. En el plato de alimentación (numero 11) el valor del calor latente de la mezcla no se debe considerar debido a los factores calóricos que alteran la condición adiabática del método MCTH. En la Tabla 7 se muestran los valores calculados en la sección de enriquecimiento de los cocientes entre los calores latentes de la mezcla entre dos platos consecutivos siendo sus valores muy cercanos a 1 verificando la condición adiabática del método MCTH. En la Tabla 8 la correlación estadística $R=0.98$ con respecto a una regresión lineal, que es otra forma de verificar la consistencia del método MCTH. En la sección de agotamiento se realizó el mismo análisis como se muestra en las Tablas 9 y 10.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

6.1 La definición para calcular γ_{mezcla} ha dado buenos resultados contrastados con otras fuentes donde se sabía que MCTH era aplicable para el sistema Etanol-Agua, así, se podría aplicar para otros tipos de destilación binaria siguiendo la misma metodología presentada en trabajo de esta Tesis. También se puede aplicar a otros procesos de separación por etapas como es la absorción de gases.

6.2 Se creó los modelos WILSON-ANTOINE y NRTL-ANTOINE en base a la tabla 1 donde se muestra que estos dos modelos son los que mejor predicen el comportamiento de los compuestos químicos de mayor uso industrial de un total de 3563 compuestos. Resolviéndose estos modelos empleando una hoja de cálculo.

6.3 Se encontró que entre muchos simuladores de procesos químicos que están en el mercado el software ChemSep es el que mejor se adapta al método MCTH tanto en su forma analítica como visual.

6.4 Como resultado del trabajo de tesis el software ChemSep muestra un entorno amigable y potente para el área de los procesos de separación en la industria química.

CAPITULO VII

RECOMENDACIONES

7.1 Al realizar el cálculo de los coeficientes de correlación estamos cuantificando la fiabilidad de MCTH en la destilación binaria. Al aplicarla a cada sección de la columna según se observó se pueden analizar 3 casos:

1) Si las dos secciones tienen una buena correlación (cerca de 1) entonces MCTH es confiable.

2) Si una de las dos secciones tiene una buena correlación y la otra no. En la que tiene una buena correlación se aplica MCTH y en la otra se aplica un método Entalpia – concentración como Ponchon-Savarit, y

3) Si ninguna de las dos secciones tiene buena correlación entonces se debe aplicar un método riguroso para la destilación.

7.2 Dado la tendencia global del bioetanol como combustible, el método analizado se podría aplicar de manera eficiente para el diseño de una columna de destilación etanol-agua que es una etapa relevante para la producción de bioetanol.

7.3 El simulador ChemSep, muy utilizado en los procesos de separación con más de treinta años en el mercado permitió validar el análisis de fiabilidad de MCTH para el sistema binario no ideal etanol-agua.

Nomenclatura

C_1 : Componente más volátil o ligero

C_2 : Componente el menos volátil o pesado

λ_{mezcla} : Calor latente de vaporización de la mezcla binaria

y_{C_1} : Fracción molar en el vapor del componente C_1

y_{C_2} : Fracción molar en el vapor del componente C_2

λ_{C_1} : Calor latente de vaporización de C_1

λ_{C_2} : Calor latente de vaporización de C_2

Calor latente del vapor V_{n+1} a

Calor sensible por encima de T_n del vapor V_{n+1} b

Calor sensible por debajo de T_n del liquido L_{n-1} c

Calor latente del vapor V_n d

Calor de mezcla e

Perdidas de calor por radiación f

$\lambda_{mezcla,n}$: Calor latente de vaporización de la mezcla en el plato n

$\lambda_{mezcla,n+1}$: Calor latente de vaporización de la mezcla en el plato n+1

REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

- [1] Treybal Robert E. Operaciones de Transferencia de Masa 2da. Edición Editorial Mcgraw – Hill, (1982).
- [2] McCabe Warren L., Julian C. Smith Operaciones Unitarias en Ingeniería Química 4ta. Edición. Editorial Mcgraw – Hill, (1998).
- [3] Geankoplis Christie J. Procesos de Transporte Y Operaciones Unitarias. Compañía Editorial Continental, S.A. De C.V, (1998).
- [4] P.C. Wankat, Separation Process Engineering, 2nd Edition, Prentice Hall, (2007).
- [5] Chapra C., Métodos Numéricos para Ingenieros, McGraw Hill, (2001)
- [6] Holland Charles D., Fundamentos de Destilación de mezclas Multicomponentes, Ed. Limusa, (1992)
- [7] Robert H. Perry and Dow B. Green, Perry's Chemical Engineers' Handbook, Mc Graw Hill, (1999)
- [8] Chemsep Software v 6.82 LITE free licence. <http://www.chemsep.com/>
- [9] Henley, Seader, Operaciones de Separación por Etapas de Equilibrio en Ingeniería Química, Ed. Reverté SA, (1988).
- [10] Coulson and Richardson, Chemical Engineering Vol 2 Distillation, (1992).
- [11] J. P. O'Connell and J. M. Haile, Thermodynamics Fundamentals for Applications, Cambridge University Press, 650p, (2005).
- [12] J. Smith, h. Van Ness, and m. Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, sixth edition, mcgraw-hill, New York, (2001).
- [13] Stanley M. Walas, Phase Equilibria in Chemical Engineering, Butterworth-Heinemann Ltd, 652p, (1991)

ANEXOS

Pantallas del programa de Excel usando Macros para el Modelo Wilson/NRTL-Antoine Sistemas Binarios Líquido-Vapor

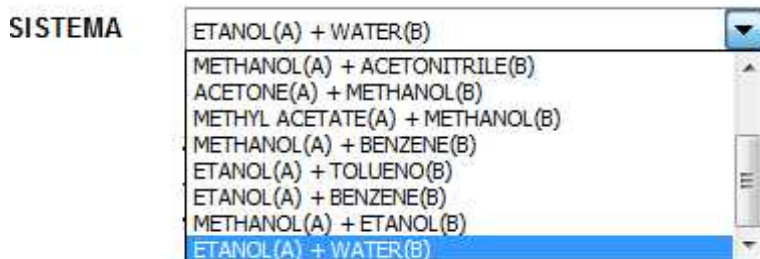


Figura 1 Lista de los sistemas binarios pertenecientes a la base de datos elaborados por el autor.

PRESION 2.835842105 Atm.				EQUACION NRTL		
EQUACION DE WILSON				bAB(cal/gmol)	bBA(cal/gmol)	Alfa
VA(cal/gmol)	VB(cal/gmol)	aAB(cal/gmol)	aBA(cal/gmol)			
56.68	18.07	536.3052	051.0135	-235.9206	1683.0086	0.2308

CONSTANTES DE ANTOINE			
COMPUESTO	A	B	C
ETANOL(A)	18.9115	3303.96	-41.63
WATER(B)	18.3036	3316.44	46.13

Figura 2 Parámetros para Wilson/NRTL-Antoine

Módulos de los Macros

Modulo Wilson-Antoine

Public CompA(1 To 3) As Double

Public CompB(1 To 3) As Double

Function T_Antoine(ByVal P As Double, ByVal A As Double, ByVal B As Double, ByVal C As Double) As Double

Dim T As Double

$P = 760 * P$

$T = B / (A - \text{Log}(P)) - C$

$T_Antoine = T - 273.15$

End Function

Function P_Antoine(ByVal T As Double, ByVal A As Double, ByVal B As Double, ByVal C As Double) As Double

Dim P As Double

$T = T + 273.15$

$P = \text{Exp}(A - B / (T + C))$

$P_Antoine = P / 760$

End Function

Function CoefActA_Wilson(ByVal T As Double, ByVal Xa As Double, ByVal Va As Double, ByVal Vb As Double, ByVal aAB As Double, ByVal aBA As Double) As Double

Dim Eab As Double

```

Dim Eba As Double
Dim aux As Double
Dim Xb As Double
Const R = 1.987
Xb = 1 - Xa
Eab = Vb / Va * Exp(-aAB / (R * (T + 273.15)))
Eba = Va / Vb * Exp(-aBA / (R * (T + 273.15)))
With Application.WorksheetFunction
  aux = -.Ln(Xa + Eab * Xb) + Xb * (Eab / (Xa + Eab * Xb) - Eba / (Xb + Eba * Xa))
End With
CoefActA_Wilson = Exp(aux)
End Function
Function CoefActB_Wilson(ByVal T As Double, ByVal Xb As Double, ByVal Va As
Double, ByVal Vb As Double, ByVal aAB As Double, ByVal aBA As Double) As Double
Dim Eab As Double
Dim Eba As Double
Dim aux As Double
Dim Xa As Double
Const R = 1.987
Xa = 1 - Xb
Eab = Vb / Va * Exp(-aAB / (R * (T + 273.15)))
Eba = Va / Vb * Exp(-aBA / (R * (T + 273.15)))
With Application.WorksheetFunction
  aux = -.Ln(Xb + Eba * Xa) - Xa * (Eab / (Xa + Eab * Xb) - Eba / (Xb + Eba * Xa))
End With
CoefActB_Wilson = Exp(aux)
End Function

Function I(ByVal x As Double) As Double
  With Application.WorksheetFunction
    I = Exp(.Ln(x))
    II = .Log(x)
  End With
End Function

Sub asignar_Const_Antoine()
CompA(1) = Sheets(1).Range("D12").Value
CompA(2) = Sheets(1).Range("E12").Value
CompA(3) = Sheets(1).Range("F12").Value
CompB(1) = Sheets(1).Range("D13").Value
CompB(2) = Sheets(1).Range("E13").Value
CompB(3) = Sheets(1).Range("F13").Value

End Sub

Function T_Wilson(ByVal Xa As Double, ByVal T As Double) As Double
Const Max = 40
Dim cont As Integer
Dim P As Double
Dim PvA, PvB As Double
Dim Va, Vb As Double

```

```

Dim aAB, aBA As Double
Dim YYA, YYB As Double
Dim Xb As Double
Dim Tant, Teq As Double
Teq = T
Xb = 1 - Xa
asignar_Const_Antoine
Va = Sheets(1).Range("C7").Value
Vb = Sheets(1).Range("D7").Value
aAB = Sheets(1).Range("E7").Value
aBA = Sheets(1).Range("F7").Value
P = Sheets(1).Range("D4").Value
cont = 0
Do
cont = cont + 1
Tant = Teq
PvA = P_Antoine(Teq, CompA(1), CompA(2), CompA(3))
PvB = P_Antoine(Teq, CompB(1), CompB(2), CompB(3))
YYA = CoefActA_Wilson(Teq, Xa, Va, Vb, aAB, aBA)
YYB = CoefActB_Wilson(Teq, Xb, Va, Vb, aAB, aBA)
PvA = P / (YYA * Xa + YYB * Xb * PvB / PvA)
Teq = T_Antoine(PvA, CompA(1), CompA(2), CompA(3))
Loop Until Abs(Tant - Teq) <= 0.001 Or cont = Max
If cont = Max Then
T_Wilson = -10
Else
If Abs(Tant - Teq) <= 0.001 Then
T_Wilson = Teq
End If
End If
End Function

```

```

Function Ya_WILSON(ByVal Xa As Double, ByVal T As Double) As Double
Dim P As Double
Dim PvA, PvB As Double
Dim Va, Vb As Double
Dim aAB, aBA As Double
Dim YYA As Double
P = Sheets(1).Range("D4").Value
Va = Sheets(1).Range("C7").Value
Vb = Sheets(1).Range("D7").Value
aAB = Sheets(1).Range("E7").Value
aBA = Sheets(1).Range("F7").Value

PvA = P_Antoine(T, CompA(1), CompA(2), CompA(3))
YYA = CoefActA_Wilson(T, Xa, Va, Vb, aAB, aBA)
Ya_WILSON = YYA * Xa * PvA / P
End Function

```

Modulo NRTL-Antoine

Function CoefActA_NRTL(ByVal T As Double, ByVal Xa As Double, ByVal bAB As Double, ByVal bBA As Double, ByVal Alfa As Double) As Double

Dim Rab As Double

Dim Rba As Double

Dim Gab As Double

Dim Gba As Double

Dim YYA As Double

Dim Xb As Double

Const R = 1.987

Xb = 1 - Xa

Rab = bAB / (R * (T + 273.15))

Rba = bBA / (R * (T + 273.15))

Gab = Exp(-Alfa * Rab)

Gba = Exp(-Alfa * Rba)

YYA = (Rba * (Gba / (Xa + Xb * Gba)) ^ 2 + Gab * Rab / (Xb + Xa * Gab) ^ 2) * Xb ^ 2

CoefActA_NRTL = Exp(YYA)

End Function

Function CoefActB_NRTL(ByVal T As Double, ByVal Xb As Double, ByVal bAB As Double, ByVal bBA As Double, ByVal Alfa As Double) As Double

Dim Rab As Double

Dim Rba As Double

Dim Gab As Double

Dim Gba As Double

Dim YYB As Double

Dim Xa As Double

Const R = 1.987

Xa = 1 - Xb

Rab = bAB / (R * (T + 273.15))

Rba = bBA / (R * (T + 273.15))

Gab = Exp(-Alfa * Rab)

Gba = Exp(-Alfa * Rba)

YYB = (Rab * (Gab / (Xb + Xa * Gab)) ^ 2 + Gba * Rba / (Xa + Xb * Gba) ^ 2) * Xa ^ 2

CoefActB_NRTL = Exp(YYB)

End Function

Function T_NRTL(ByVal Xa As Double, ByVal T As Double) As Double

Const Max = 40

Dim cont As Integer

Dim P As Double

Dim PvA, PvB As Double

Dim Tant, Teq As Double

Dim bAB, bBA, Alfa As Double

Teq = T

Xb = 1 - Xa

asignar_Const_Antoine

bAB = Sheets(1).Range("H7").Value

```
bBA = Sheets(1).Range("I7").Value
Alfa = Sheets(1).Range("J7").Value
P = Sheets(1).Range("D4").Value
cont = 0
Do
cont = cont + 1
Tant = Teq
PvA = P_Antoine(Teq, CompA(1), CompA(2), CompA(3))
PvB = P_Antoine(Teq, CompB(1), CompB(2), CompB(3))
YYA = CoefActA_NRTL(Teq, Xa, bAB, bBA, Alfa)
YYB = CoefActB_NRTL(Teq, Xb, bAB, bBA, Alfa)
PvA = P / (YYA * Xa + YYB * Xb * PvB / PvA)
Teq = T_Antoine(PvA, CompA(1), CompA(2), CompA(3))
Loop Until Abs(Tant - Teq) <= 0.001 Or cont = Max
If cont = Max Then
T_NRTL = -10
Else
If Abs(Tant - Teq) <= 0.001 Then
T_NRTL = Teq
End If
End If
End Function
```

```
Function Ya_NRTL(ByVal Xa As Double, ByVal T As Double) As Double
Dim bAB, bBA, Alfa As Double
bAB = Sheets(1).Range("H7").Value
bBA = Sheets(1).Range("I7").Value
Alfa = Sheets(1).Range("J7").Value
P = Sheets(1).Range("D4").Value
PvA = P_Antoine(T, CompA(1), CompA(2), CompA(3))
YYA = CoefActA_NRTL(T, Xa, bAB, bBA, Alfa)
Ya_NRTL = YYA * Xa * PvA / P
End Function
```


Deducción de la Ecuación del Equilibrio Líquido – Vapor a presión menores a 10 atm

En el equilibrio líquido - vapor se cumple: La fugacidad del componente i en la fase líquida es igual a la fugacidad de mismo componente en la fase vapor.

$$f_i^L = f_i^V \dots (1)$$

Esta ecuación es más utilizada que la del potencial químico debido a que la fugacidad es una propiedad más observable.

Se define Coeficiente de fugacidad para una mezcla como:

$$\phi_i = \frac{\hat{f}_i}{p_i} = \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \dots (2)$$

De (2) en (1)

$$\phi_i^L x_i P = \phi_i^V y_i P \dots (3)$$

Si la ϕ_i^L no puede ser descrita por una ecuación de estado entonces se debe representar por el coeficiente de actividad.

$$\gamma_i = \frac{\phi_i^L}{f_i^L x_i} \dots (4)$$

De (4) en (3)

$$\gamma_i f_i^L x_i = \phi_i^V y_i P \dots (5)$$

Se define solución ideal como sigue

➤ Fase Vapor: $\phi_i^V = 1$

➤ Fase Líquida: $\phi_i^L = \frac{p^0}{P}$

Debemos aclarar que una solución en la fase vapor no necesariamente se comporta como un gas ideal.

De (5) queremos simplificar para baja presiones ($P < 10$ atm.). Entonces

$$\phi_i^V = 1 \text{ y } f_i^L = p^0$$

$$\gamma_i x_i p^0 = y_i P \dots (6)$$

La ecuación 6 es la ecuación utilizada para los sistemas de destilación binaria líquido- vapor cuya fase líquida es no ideal.

Cálculo del punto azeotrópico en el Sistema Etanol-Agua

El punto azeotrópico es aquel en el que la composición de la fase vapor del Etanol es igual a la composición en la fase líquida del mismo. Es también la composición limitante en el destilado del Etanol.

$$Y_{\text{Etanol}} = X_{\text{Etanol}}$$

Lo calcularemos utilizando las herramientas “Buscar Objetivo” y “Solver” de Excel junto con las funciones elaboradas para el modelo Wilson-Antoine mediante macros de Excel.

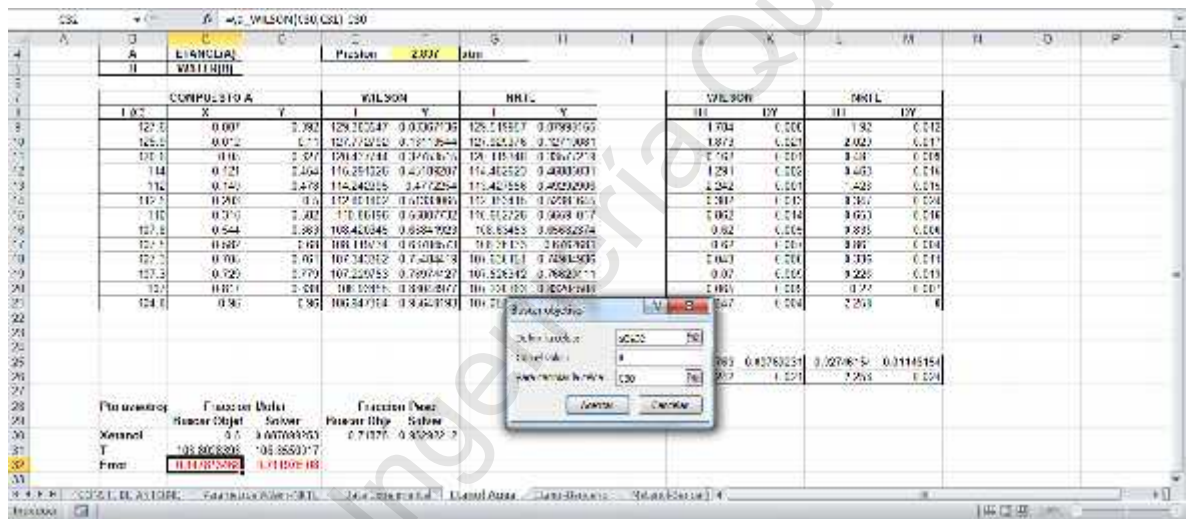


Figura 3 Entrada de parámetros en la ventana Buscar Objetivo.

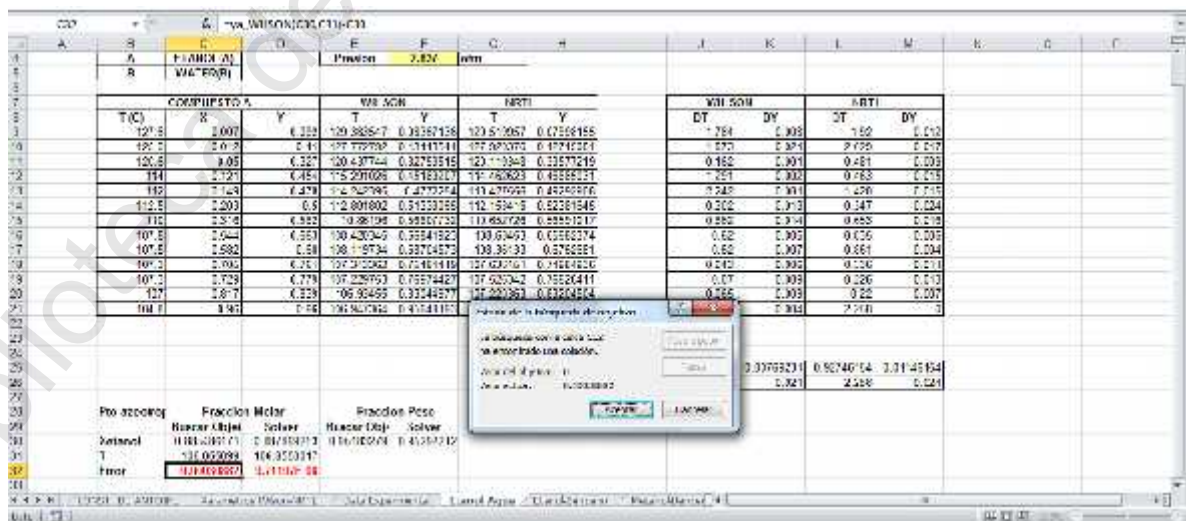


Figura 4 Buscar Objetivo halla la solución para punto azeotrópico.

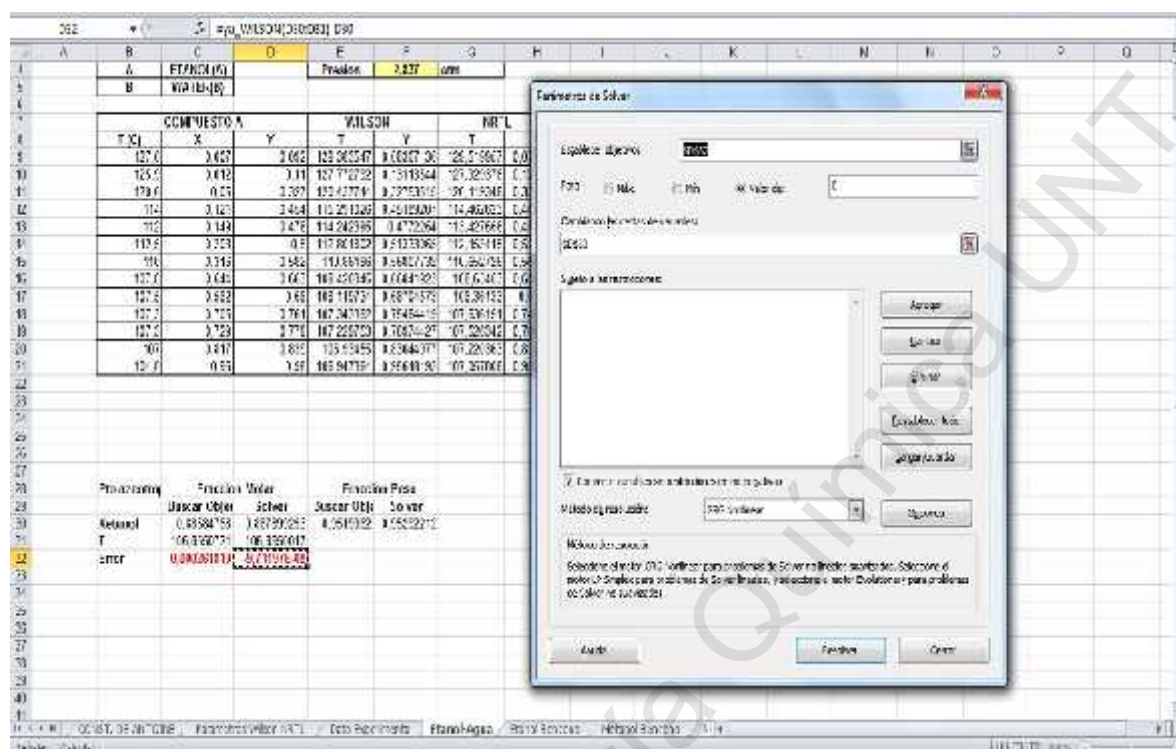


Figura 5 Solver halló solución para punto azeotrópico.

Tabla 1 Resumen de resultados para el cálculo del punto azeotrópico

Punto Azeotrópico	Fracción Molar	
	Buscar Objetivo	Solver
X _{Etanol}	0.88585	0.88789
Error	0.000261819	-9.71197E-08

Tabla 2 Punto azeotrópico en fracción peso

Fracción Peso	
Buscar Objetivo	Solver
0.9519	0.9529

El punto azeotrópico según el libro de Walas [13] para dicha condición (Presión=2.837 atm.) es de 0.95 en fracción peso, como se observa el error calculado por el modelo Wilson-Antoine es mínimo y del orden de 0.21%.

Cálculo del R_{Min} para el Sistema Etanol- Agua

En el caso del Sistema Etanol-Agua se debe trazar una línea tangente a la curva de equilibrio a partir del punto X_D= 0.804. Generalmente esta línea tangente

se traza manualmente, pero creo que esto lleva demasiado error debido a las limitaciones visuales de quien traza dicha línea.

Mostrare como en una hoja de MExcel y utilizando la herramienta Solver hallamos el punto de tangencia a la curva de equilibrio Liquido-Vapor en forma exacta con un error de $1e-07$.

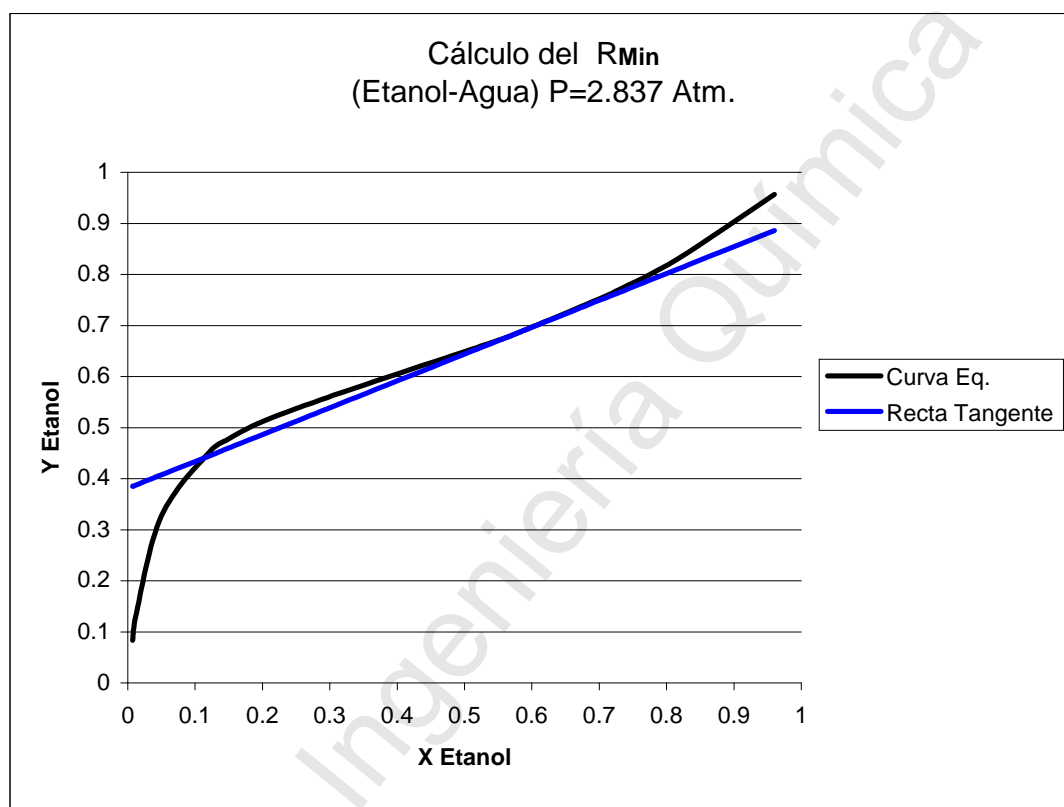


Figura 6 Recta tangente a la curva de equilibrio para hallar el R_{Min}

Condiciones para cálculo del punto de tangencia

Utilizamos la función Objetivo y sus respectivas restricciones para utilizar el Solver.

Tabla 3 Parámetros del Solver

Función			
Objetivo	4.78913E-07		
Restricciones			
Error	4.78913E-07	=	0
XEtanol	0.575	≤	0.6
XEtanol	0.575	≥	0.51

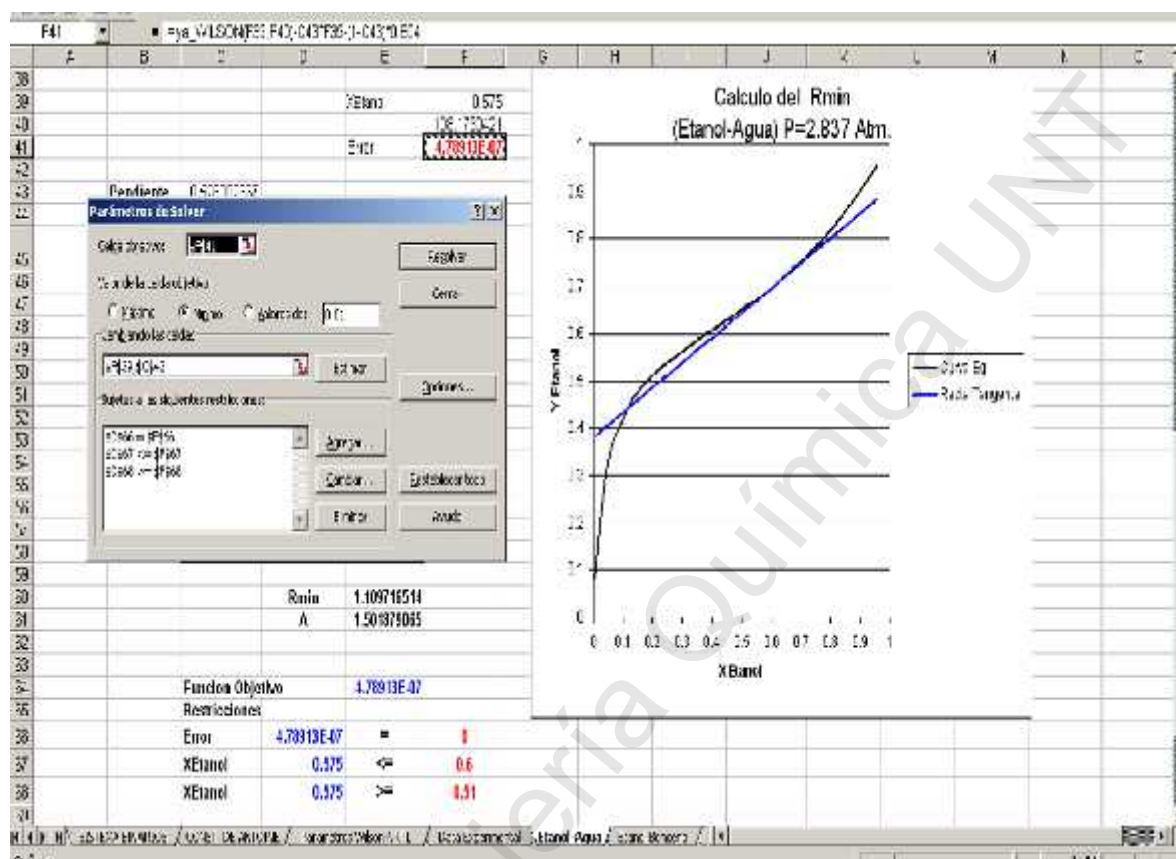


Figura 7 Ventana del solver con sus respectivos parámetros

Tabla 4 Punto de tangencia

XEtanol	0.575
Error	4.78913E-07

Tabla 5 Ecuación de la recta tangente

Pendiente	0.526003
b	0.381094

$$R=A \times R_{Min} \quad 1.2 \quad A \quad 2.0 \quad \dots\dots\dots(1)$$

Tabla 6 Resumen de los valores de R_{Min} , R y A

Reflujo	R	5/3
Reflujo Mínimo	R_{Min}	1.1097
Parámetro de diseño	A	1.50188

Cálculo del Número Mínimo de platos para el Sistema Etanol-Agua

Puesto que la pendiente de la línea de rectificación es $R_D / (R_D + 1)$, la pendiente aumenta con la relación de reflujo hasta que, para R_D infinito, $V = L$ y la pendiente es igual a 1. Las líneas de operación coinciden entonces ambas con la diagonal. Esta condición recibe el nombre de reflujo total. Para reflujo total el número de platos es mínimo, pero tanto la alimentación como los productos de cabeza y cola son cero para cualquier tamaño finito del equipo. El reflujo total representa un caso límite en la operación de columnas de fraccionamiento. El número mínimo de platos que se requiere para una separación dada puede encontrarse construyendo escalones en un diagrama x - y entre las composiciones x_D y x_B , utilizando la línea de 45° como línea de operación para ambas secciones de la columna. Puesto que no hay alimentación en la columna cuando opera a reflujo total, no existe discontinuidad entre las secciones superior e inferior [2].

Calcularemos el Número de platos mínimos utilizando una hoja de MExcel con las macros de Wilson-Antoine, esto lo haremos en forma inmediata y fácil sin necesidad de ningún método gráfico y con solo arrastrar el mouse sobre las celdas.

Los resultados se muestran en la tabla 7, para $X_B = 0.02$ y $X_D = 0.804$

Tabla 7 Cálculo de número de platos mínimos

Numero de Platos Mínimos	X	Y
1	0.02	0.126002225
2	0.12600222	0.393677819
3	0.39367782	0.603420912
4	0.60342091	0.745416844
5	0.74541684	0.856187497

Se observa de la tabla 7 que el número mínimo de platos es 5.