



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
"ZARAGOZA"

SIMULACION DE COLUMNAS AZEOTROPICAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N :
HECTOR AGUILERA TORRES
SUSANA MORALES DE LA ROSA
MARCELA TREJO AVILA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

CAPITULO I

GENERALIDADES

CAPITULO II

AZEOTROPIA

2.1 ROMPIMIENTO DE AZEOTROPOS (METODOS)

- Por ajuste en la presión
- Destilación azeotrópica de autoarrastre
- Destilación extractiva y destilación azeotrópica convencional.

2.2 PREDICCIÓN DE AZEOTROPOS

- Cálculo de azeotropos a partir de Ecuaciones de Estado.
- Cálculo de azeotropos basados en el efecto de la presión.

CAPITULO III

MODELOS MATEMATICOS

3.1 DEFINICION DEL VALOR K

- 3.2 EFICIENCIA DE PLATO DE MURPHREE
- 3.3 GRADOS DE LIBERTAD
- 3.4.1 ECUACIONES Y ALGORITMO DE TSAI
- 3.4.2 ECUACIONES Y ALGORITMO DE SEIDER-ROSS
- 3.4.3 ECUACIONES Y ALGORITMO DE PROKOPAKIS
- 3.4.4 ECUACIONES Y ALGORITMO DE KOVACH III

CAPITULO IV

RESULTADOS

EJEMPLOS

- EJ1. ABSORBEDOR CON REBOILER CON 45 ETAPAS
- EJ2. ABSORBEDOR CON REBOILER CON 5 ETAPAS
- EJ3. COLUMNA DE DESTILACION CON GASTO DE REFLUJO Y RELACION DE REFLUJO ESPECIFICADOS, 11 ETAPAS.
- EJ4. COLUMNA DE DESTILACION CON GASTO DE PRODUCTO Y RELACION DE REFLUJO ESPECIFICADOS, 11 ETAPAS.
- EJ5. COLUMNA DE DESTILACION CON GASTO DE PRODUCTO Y RELACION DE REFLUJO ESPECIFICADOS, 42 ETAPAS.
- EJ6. COLUMNA DE DESTILACION CON GASTO DE PRODUCTO Y RELACION DE REFLUJO ESPECIFICADAS, 41 ETAPAS.
- EJ7. COLUMNA DE DESTILACION CON GASTO DE PRODUCTO Y RELACION DE REFLUJO ESPECIFICADAS, 27 ETAPAS.
- EJ8. ABSORBEDOR CON REBOILER, 27 ETAPAS.
- EJ9. ABSORBEDOR CON REBOILER, 42 ETAPAS.
- EJ10. ABSORBEDOR CON REBOILER, 42 ETAPAS.

CAPITULO V

ANALISIS DE RESULTADOS

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

APENDICE A

CRITERIOS DE EQUILIBRIO TERMIDINAMICO

APENDICE B

EVALUACION DE COEFICIENTES DE DISTRIBUCTION

APENDICE C

EVALUACION DE PROPIEDADES TERMIDINAMICAS
CON ECUACIONES DE ESTADO

APENDICE D

EVALUACION DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

APENDICE E

ESTABILIDAD TERMODINAMICA

APENDICE F

EQUILIBRIO LIQ - LIQ - VAPOR

BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

Dentro de la industria química y petroquímica existen una amplia gama de procesos los cuales involucran operaciones de separación de mezclas multicomponentes. Dentro de estos procesos se encuentran ciertos tipos de mezclas cuya separación se dificulta debido a que a ciertas condiciones se comportan como un componente puro, siendo imposible entonces obtener su separación. Dichos sistemas reciben el nombre de mezclas azeotrópicas y serán objeto de estudio de este trabajo.

De aquí, que el análisis de estos sistemas juega un papel muy importante y prueba de ello es la gran cantidad de literatura que en las últimas décadas se ha desarrollado y que describe los métodos para llevar a cabo la simulación de estos procesos, la cual es necesaria para analizar, diseñar y optimizar el equipo de separación.

Estos métodos han presentado el sistema de ecuaciones que describe rigurosamente una operación de separación multietapa y multicomponente a contracorriente y a régimen permanente, con la única suposición de la etapa en equilibrio.

Debido a que los cálculos involucrados en la solución de estas ecuaciones son muy largos y complejos, ha sido necesario introducir el uso de las computadoras, lo que ha ahorrado mucho tiempo y ha incrementado el interés por los métodos rigurosos que describen una operación de separación, pero ninguno de ellos es lo suficientemente general ya que algunos están orientados a la solución de una clase de problemas en particular y no pueden ser aplicados a problemas de otro tipo.

En respuesta a lo anterior, los objetivos de este son los siguientes:

1. Analizar los enfoques de la simulación de procesos.
2. Analizar el fenómeno de azeotropía.

3. Analizar las metodologías para la simulación de columnas azeotrópicas.
4. Desarrollar e implementar un algoritmo para la simulación de columnas azeotrópicas en forma sistemática.
5. Comparar los resultados generados por los diferentes algoritmos implementados.

Para lograr los objetivos antes mencionados esta tesis consta de cuatro capítulos. En el primero denominado Generalidades, se efectúa una revisión y clasificación de las operaciones de separación de mezclas y de los diferentes métodos que se han desarrollado para la solución de columnas de destilación. En el capítulo II se hace un análisis del fenómeno de azeotropía en el cual se hace una clasificación de los diferentes tipos de azeótropos que existen. Además se mencionan las diferentes técnicas para el rompimiento de azeótropos y por último se establece un método para la predicción de azeótropos. En el capítulo III se da un resumen histórico de los diferentes algoritmos utilizados en el estudio de columnas azeotrópicas y se establecen los modelos matemáticos para los algoritmos de Prokopakis, Tsai, Seider-Ross y Kovach III.

En el capítulo IV se reportan los resultados obtenidos para 10 ejemplos, de los cuales 8 fueron corridos con el programa de Tsai y 2 con el algoritmo de Prokopakis. Finalmente, se realiza un análisis y se dan las conclusiones de los resultados obtenidos.

CAPITULO I

GENERALIDADES

La Ingeniería Química juega un papel importante en el desarrollo y aplicación de los procesos de fabricación en que intervienen la química o ciertos cambios físicos.

El papel del Ingeniero Químico es primordial en el diseño, construcción y operación de equipo y plantas de proceso, donde, debe aplicar los principios de las ciencias físicas, junto con los principios económicos y relaciones humanas a campos que pertenecen directamente a procesos y equipos de proceso.

Para llevar a cabo esta tarea, el Ingeniero Químico realiza una serie de actividades dentro de las cuales la Ingeniería de Procesos es una de las más relevantes, ya que contempla la creación, cuantificación o análisis de esquemas de proceso que formarán parte de una planta química económica, segura y fácilmente operable; esto incluye las siguientes actividades:

- Desarrollo de Procesos
- Diseño de Procesos
- Innovación de Procesos

Durante el desarrollo de procesos se contempla la interacción entre el Ingeniero y el personal de investigación para el diseño conceptual del proceso. A partir de esta información se lleva a cabo la formación del paquete de diseño del proceso. La innovación de procesos es la última etapa, la cual va dirigida hacia la mejora de las instalaciones de proceso existentes.

De esta manera, una de las tareas más complejas y de mayor exigencia que tiene que afrontar el Ingeniero Químico es el diseño de procesos, que es el punto en donde convergen por un lado, sus conocimientos técnicos y experiencia industrial, y por otro, su creatividad, intuición e ingenio.

La Síntesis, como primera actividad del diseño de procesos, es la etapa inventiva en la cual se deciden las

unidades de proceso requeridas y su interconexión. Una vez elegida cierta estructura de proceso, la siguiente etapa es la evaluación de su viabilidad técnica, y económica, es decir, la etapa de análisis. En esta se establecen las bases de diseño del proceso, en las cuales se determinan las variables de diseño y se seleccionan los modelos matemáticos para todas y cada una de las operaciones del proceso, para las correlaciones de propiedades termodinámicas y servicios auxiliares del proceso.

Así, a partir de la información obtenida en las dos etapas anteriores, se establece una estrategia de optimización, aplicada a una función objetivo adecuada. Esta etapa de optimización puede ser realizada tanto en la estructura como en las condiciones de operación del proceso.

Una vez reunida toda la información anterior se procede a transformarla (etapa de optimización) a fin de producir un diseño del proceso. Esta actividad comprende varias etapas, de las cuales, la obtención del balance de materia y energía, a través de la simulación en estado estacionario, reviste importancia capital y esta última será objeto de estudio en el presente trabajo.

La simulación rigurosa para mezclas multicomponentes involucra, la solución de un conjunto de ecuaciones no lineales. Debido a la no linealidad de las ecuaciones MESH (balances de masa, relaciones de equilibrio, restricciones de las fracciones mol y balances de energía) y a la complejidad de los procesos, la simulación de columnas de destilación, siempre ha resultado difícil, principalmente, desde tres puntos de vista:

- a) La simulación involucra la solución de un gran número de ecuaciones algebraicas no lineales, por medio de métodos numéricos en los cuales los errores de redondeo pueden ser significativos y la convergencia no siempre puede ser alcanzada.

- b) Diferentes tipos de problemas muestran distintas características de convergencia, por ejemplo en el caso de separaciones de mezclas de amplio rango de puntos de ebullición y las mezclas de puntos de ebullición cercanos.
- c) El último punto está relacionado con la habilidad de obtener en forma eficiente la información requerida.

Dicha simulación se hace necesaria para analizar, diseñar y optimizar equipo de separación, sin el cual las operaciones de separación de mezclas no podría llevarse a cabo.

Gran parte del equipo de separación tiene el propósito de purificar materias primas, intermedias y productos, por medio de operaciones de transferencia de masa multifase.

Las operaciones de separación tienen una gran importancia ya que se emplean no solamente para separar una alimentación (que es una mezcla) en sus constituyentes, para recuperar solventes, recircularlos o remover desperdicios, sino que se emplean también en conjunto con reactores químicos, para purificar la alimentación al reactor, recuperar reactantes del efluente del reactor y recircularlos, recuperar subproductos, y recuperar y purificar productos bajo ciertas especificaciones, etc.

Si la mezcla a separar es una solución homogénea, generalmente se debe desarrollar una segunda fase. Esta segunda fase puede ser creada por un agente de separación energía (ESA) o por un agente de separación masa (MSA). En algunas separaciones se pueden emplear ambos tipos.

La aplicación de un ESA involucra la transferencia de calor de o hacia la mezcla que se desea separar. Un MSA puede provocar la formación de una segunda fase o alterar la volatilidad de las especies para facilitar su separación.

Para obtener la separación de las especies químicas, debe de existir una diferencia de potencial para cada una de

las diferentes especies, para obtener una partición entre las dos fases. Este gradiente está gobernado por la termodinámica del equilibrio, y el acercamiento a las composiciones del equilibrio está controlado por la transferencia de masa interfacial. Después de un contacto suficiente entre ambas fases, la operación de separación se completa empleando una técnica mecánica que utiliza la fuerza de gravedad para separar las dos fases.

En la tabla 1.1, puede observarse una clasificación de las operaciones de separación más utilizadas en columnas de destilación. Las entradas y salidas de vapor y líquido y/o fases sólidas se han designado como V, L y S respectivamente.

Cuando la mezcla a separar incluye especies que difieren en su tendencia a vaporizar o condensar, una vaporización flash (1) o una condensación parcial (2) (de la tabla 1.1) pueden ser las operaciones apropiadas para obtener la separación de las especies, el vapor se enriquece con las especies más volátiles, mientras que la fase líquida se enriquece con las especies menos volátiles.

A menudo, el grado de separación obtenido por estas dos primeras operaciones es inadecuado porque la diferencia de volatilidades no es lo suficientemente grande. En este caso, se puede obtener la separación deseada empleando la destilación (3). En el caso de que la diferencia de volatilidades entre las especies a separar sea muy pequeña, de manera que se necesiten un número muy grande de etapas en la destilación, es necesario un agente de separación masa (MSA) para incrementar la diferencia de volatilidades entre las especies seleccionadas de la alimentación (clave ligero y clave pesado) y así reducir el número de etapas requeridas a un valor razonable. En este caso la operación de separación a usar es la destilación extractiva (4).

Si la condensación del vapor que deja la parte superior de la columna de destilación no se obtiene rápidamente, un MSA líquido llamado absorbente se puede introducir en el plato superior en lugar del reflujo. La operación resultante

es llamada absorción con calentamiento (absorción fraccionada) (5). Si la alimentación es puro vapor y la sección de agotamiento de la columna no es necesaria para obtener la separación, la operación es denominada absorción (6). La operación inversa a la absorción es el agotamiento (7). Aquí la mezcla líquida es separada, generalmente a temperaturas elevadas y presión atmosférica, poniendo en contacto la alimentación líquida con un (MSA) llamado vapor de agotamiento.

Si algunos platos de contacto son requeridos arriba del plato de alimentación para obtener la separación adecuada, un agotador de reflujo (8) se puede emplear. Si los productos de fondos del agotador son estables térmicamente pueden ser calentados sin usar un (MSA). En este caso la columna es llamada un agotador con calentamiento (9).

Cuando la mezcla a separar forma un azeótropo, de manera que la destilación fraccionada no es posible, es necesario introducir el concepto de destilación azeotrópica (10), en la cual se adiciona un (MSA) que modifique las propiedades de la mezcla a separar.

La extracción líquido-líquido (11 y 12), utilizando uno o dos solventes es ampliamente usada.

Estas son algunas de las operaciones de separación más usadas en columnas de destilación, las cuales juegan un papel muy importante en las industrias petrolera y química. El caso de estudio de este trabajo, es la destilación azeotrópica.

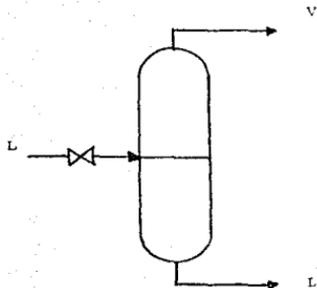
A continuación se presenta un resumen histórico de los métodos utilizados para modelar columnas de destilación.

El sistema de ecuaciones que describe rigurosamente una operación de separación multietapa a contra corriente y a régimen permanente fue presentado por primera vez por Sorel en 1893, siendo la única suposición la etapa en equilibrio.

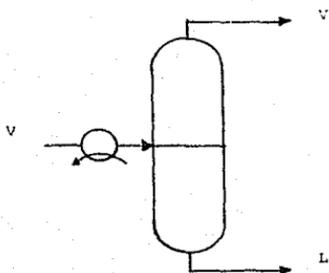
Sin embargo este sistema de ecuaciones no tuvo una

TABLA 1.1

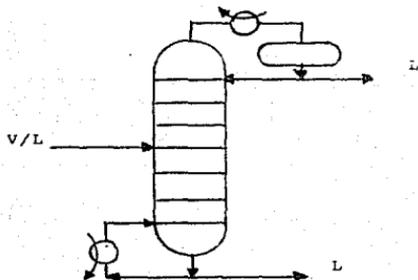
CLASIFICACION DE OPERACIONES DE SEPARACION



(1)
VAPORIZACION FLASH



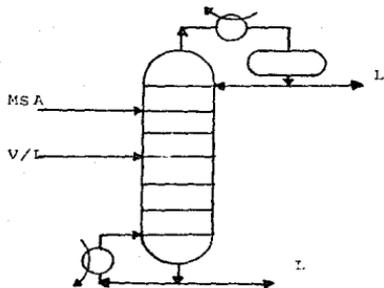
(2)
CONDENSACION PARCIAL



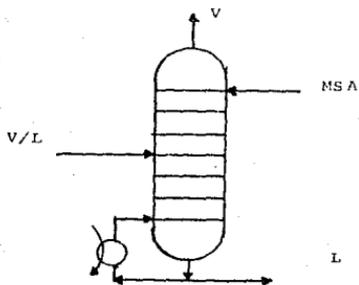
(3)
DESTILACION

TABLE 1.1

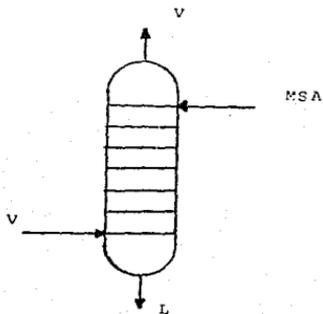
(CONTINUACION)



(4)
DESTILACION EXTRACTIVA



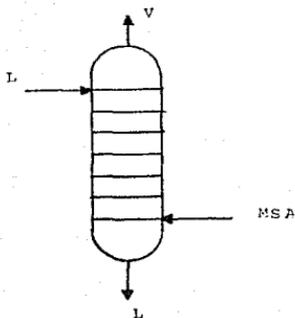
(5)
ABSORCION CON REBOILER



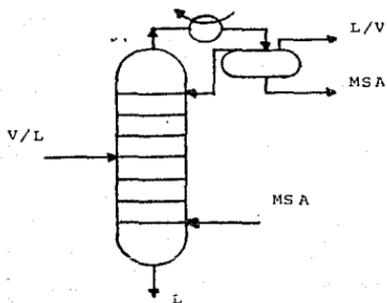
(6)
ABSORCION

TABLA 1.1

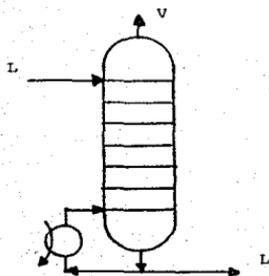
(CONTINUACION)



(7)
AGOTAMIENTO



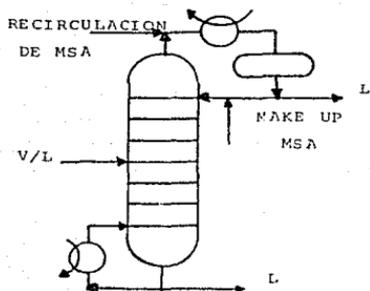
(8)
AGOTAMIENTO CON REFLUJO



(9)
AGOTAMIENTO CON REBOILER

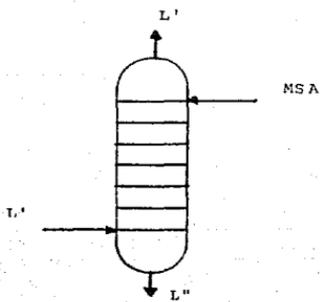
TABLA 1.1

(CONTINUACION)



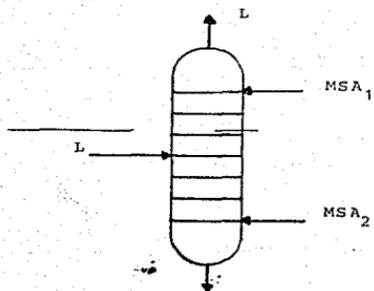
(10)

DESTILACION AZEOTROPICA



(11)

EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO



(12)

EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO
(DOS SOLVENTES)

amplia aplicación sino hasta 1921, cuando se adaptaron a una técnica gráfica rápida para sistemas binarios, realizada por Ponchon y después Savarit. Posteriormente McCabe y Thiele (1925), desarrollaron una técnica gráfica más simple que la anterior, pero con restricciones.

Los métodos computacionales han sustituido el método de Ponchon-Savarit, pero el método gráfico de McCabe-Thiele es tan simple e ilustrativo, que continúa siendo popular. En base a estos dos métodos, fue posible desarrollar ecuaciones simples que representan la operación de una torre en los casos límites de reflujo mínimo y reflujo total. Estas ecuaciones fueron entonces extendidas para la representación de destilación multicomponente, dando con ello el método corto más conocido y utilizado para diseños preliminares de torres desarrollado en las décadas de los años 1930's y 1940's por :

- Fenske (1932) o Underwood (1932), con la ecuación para el número mínimo de etapas.
- Underwood (1948) o Colburn (1941), con el método para la relación de reflujo mínimo.
- Gilliland (1940) con la correlación para el número de etapas vs. relación de reflujo.

Gilliland y Reed (1942), desarrollaron por primera vez un análisis de grados de libertad para este tipo de ecuaciones.

La naturaleza de las ecuaciones de Sorel y lo difícil que es encontrar su solución para sistemas multicomponentes es ampliamente conocida. El conjunto de ecuaciones puede ser muy grande y además altamente no lineal. Una característica adicional del conjunto de ecuaciones de Sorel es su dispersión; esto es, ninguna ecuación contiene más que un porcentaje de las variables.

Los procedimientos utilizados para resolver tales conjuntos de ecuaciones, son iterativos por naturaleza, requiriendo valores iniciales para algunas o todas las variables.

Debido al auge de las computadoras y a las suposiciones mencionadas se dio la necesidad de implementar nuevos metodos, los cuales fuesen rigurosos y cubrieran las fallas de los metodos cortos. Estos ultimos se caracterizan por ser relativamente rapidos y simples, muy utiles para calculos manuales, no obstante esta restringida a casos limites (mínimo número de etapas, reflujo total, sistemas binarios) o bien, a sistemas reales haciendo severas simplificaciones, además sirven como estimado inicial de los metodos rigurosos, así como para hacer evaluaciones preliminares de costos, y son mas bien utilizados como metodos de diseño, aunque no son recomendables para el diseño definitivo de una torre.

Debido a estas dificultades en la simulacion de procesos de separacion de mezclas multicomponentes, han aparecido numerosos algoritmos, los cuales pueden ser clasificados en tres categorias: metodos de descomposicion de ecuaciones, metodos de relajacion y metodos de solucion simultánea. En cada caso los algoritmos son diferentes unos de otros en los siguientes aspectos:

- El modelo matematico utilizado y variables de iteracion elegidas.
- Agrupamiento de las ecuaciones y algoritmos para resolver las ecuaciones.
- Técnicas de convergencia utilizadas.

A continuacion se describira brevemente en que consiste cada tipo de metodo.

METODOS DE DESCOMPOSICION DE ECUACIONES.

En estos metodos, las ecuaciones MESH son agrupadas ya sea por etapa o por tipo. Se requieren estimados iniciales de las variables de iteracion y así, se resuelve este grupo de ecuaciones en un orden preescrito, manteniendo las variables restantes fijas. El procedimiento se repite hasta

que todas las ecuaciones se satisfagan, dependiendo de la manera en que se agrupan las ecuaciones.

Dentro de los procedimientos etapa por etapa se encuentra el método de Thiele y Geddes (1933) y el método de Holland (1963). Estos métodos se caracterizan por el agrupamiento de las ecuaciones MESH por etapa y la resolución se lleva a cabo etapa por etapa a partir de ambos extremos de la columna.

Los métodos de descomposición de ecuaciones por tipo, están caracterizados por agrupar las ecuaciones MESH por tipo, donde la temperatura de las etapas y los flujos son supuestos. Las ecuaciones M son combinadas con las ecuaciones E para formar el primer subconjunto de ecuaciones. Estas ecuaciones son linealizadas manteniendo los valores de los flujos y los valores de K (coeficientes de reparto) invariantes y son entonces resueltas para composiciones de la etapa o flujo de los componentes. Si los valores de K dependen de la composición, cálculos iterativos deben ser llevados a cabo hasta que sea obtenida una consistencia entre dos conjuntos de variables. Usando las composiciones calculadas, las ecuaciones S y H son entonces resueltas ya sea por separado o simultáneamente para los nuevos valores de las temperaturas de platos y reflujo. El procedimiento total es repetido hasta que todas las ecuaciones son satisfechas.

Dentro de los métodos de este tipo están: el de Sujata (1961) y Friday (1963), Wang y Henke (1966), Tomich (1970), Boston y Sullivan (1974) y otros.

MÉTODOS DE RELAJACION.

Esta clase de métodos es diferente a las otras dos clases en que la simulación es realizada resolviendo las ecuaciones MESH a estado transiente. Dentro de estos métodos están entre otros el de Economopoulos (1978) y el de Ketchum (1979).

MÉTODOS DE SOLUCIÓN SIMULTÁNEA.

En estos métodos las ecuaciones MESH son linealizadas y resueltas simultáneamente usando las técnicas de Newton-Raphson.

Wang y Oleson (1944) y Naphtali (1965) propusieron los primeros métodos de solución simultánea. Wang y Oleson dividieron la matriz Jacobiana en ecuaciones por plato, mientras que Naphtali agrupó las ecuaciones por etapa.

Debido al número de ecuaciones involucradas en la simulación de torres uno de los pasos que consume gran parte del tiempo de cómputo, es la inversión de la matriz Jacobiana. Para simplificar la inversión, las ecuaciones y variables de la matriz Jacobiana se agrupan para formar submatrices; la forma de estas submatrices es característica de cada método.

En el método de Naphtali-Sanholm (1971), las ecuaciones y variables, son agrupadas por plato. Ya que las corrientes que entran y abandonan un plato son función de las condiciones sobre los platos adyacentes; esto provoca que la matriz tenga una forma de bloque tridiagonal. Se han probado varios métodos para la inversión de la matriz tridiagonal.

Después de haber visto los diferentes métodos existentes y su clasificación, a continuación se hablará con más detalle de los modelos matemáticos más importantes en la simulación de columnas de destilación azeotrópica.

Los primeros procedimientos fueron métodos de descomposición total de ecuaciones, apropiados para cálculos manuales, en los cuales las ecuaciones eran resueltas una a la vez en forma secuencial. Con el advenimiento de las computadoras digitales, aparecieron los métodos de descomposición de ecuaciones parciales, en los cuales grupos pequeños de ecuaciones así como de ecuaciones sencillas se resuelven al mismo tiempo.

Más recientemente, con el desarrollo de las computadoras digitales más grandes y rápidas, métodos de corrección simultánea muy flexibles se han desarrollado, en los cuales todas las ecuaciones se resuelven simultáneamente por un método de Newton Modificado.

Aunque el método de descomposición total de ecuaciones, es apropiado para cálculos manuales, es relativamente ineficiente y limitado a casos de destilación simple de soluciones casi ideales con bajas proporciones o relaciones de reflujo. Algunas de las limitaciones de este método (suponer que las volatilidades relativas son constantes, flujos molares constantes, no hay pérdida de calor en la columna, no hay calor de mezclado, el calor sensible es despreciable en comparación con el calor latente de vaporización, todas las especies tienen el mismo calor de vaporización), fueron eliminadas por Mc Neil y Hotard (1974). En su desarrollo del algoritmo utilizaron cálculos de flash adiabático o porcentajes de vaporización.

Wang y Henke (1966), utilizaron una forma de las ecuaciones de Sorel, esto es, es un método basado en la descomposición de ecuaciones, que permite la solución de las variables por tipo en vez de hacerlo por etapa. Ellos fueron los primeros en proponer resolver las ecuaciones-M en una matriz tridiagonal de coeficientes para el algoritmo de Thomas y además usaron el método de Muller (1956) para resolver las ecuaciones-S para temperaturas; este algoritmo fue aplicado a problemas de destilación los cuales involucran especies que cubren rangos relativamente cortos de volatilidades y frecuentemente es referido como "método de punto de burbuja" debido a que un nuevo conjunto de temperaturas de etapas es calculado durante cada iteración de las ecuaciones para punto de burbuja.

Tomich (1970), propuso resolver las ecuaciones S y H simultáneamente. Recomendando el procedimiento de Broyden (1969) para la obtención del inverso de la matriz Jacobiana, el cual es más eficiente desde el punto de vista

computacional, que el Newton convencional.

Posteriormente, Boston y Sullivan (1974), propusieron un esquema en el cual la dependencia de los valores K y entalpías con la composición es eliminada de las ecuaciones MESH, calculadas en un ciclo externo. Por esta razón su algoritmo ha sido referido como el "procedimiento de ciclos interno-externo".

Los métodos computacionales que resuelven todas las ecuaciones de Sorel simultáneamente, son los llamados métodos de corrección simultánea. Muchos de estos métodos son propuestos en base a los métodos de Newton. La técnica de Naphtali-Sandholm (1971) es representativa de una de las mejores de este tipo. Las ecuaciones y variables se ordenan por plato.

El Método de Naphtali-Sandholm solo utiliza tres tipos de ecuaciones: los balances de materia por componente, las relaciones de equilibrio, en términos de los valores K y los balances de energía por etapa.

Este método es aplicable a todas las operaciones multietapas complejas y a todas las columnas sencillas incluyendo aquellas con soluciones líquidas altamente no ideales. Se puede tener flexibilidad en las especificaciones de la parte superior e inferior de la columna sustituyendo las ecuaciones de especificación del balance de energía para el condensador y el reboiler.

Idealmente uno preferiría un método de cómputo de separación multicomponente, multietapa que pudiera ofrecer una flexibilidad completa en las especificaciones y que siempre convergiera a la solución correcta. El método de Newton y muchas de sus variantes solo convergen localmente. Esto es, los valores iniciales deben de estar dentro de cierta región o no se podrá obtener la convergencia. Esta región se puede expandir empleando una técnica de convergencia global como la homotopía (1976).

Este método no es apropiado para cálculos manuales.

dado que la codificación del programa de cómputo es grande, pero es aplicable para todo tipo de operaciones complejas multietapa, incluyendo columnas interconectadas. Excepto para el número de etapas, se puede permitir una completa flexibilidad de las especificaciones. Cuando la homotopia es construida adecuadamente, siempre se obtiene la convergencia. El método obtiene mejores resultados en aquellos casos donde el Naphtali-Sandholm falla o no puede ser aplicado. Este método puede encontrar soluciones múltiples, si éstas existen.

Con todo lo anterior se puede observar que actualmente, la Simulación de Columnas Azeotrópicas puede efectuarse de manera muy rigurosa (tanto como se quiera), auxiliándose de las poderosas herramientas mencionadas. También puede verse que el radio de acción de este tipo de columnas es muy amplio y se encuentra dentro del área de diseño de procesos y dentro de éste, en la etapa de análisis, en donde se estudia la simulación de los procesos de separación.

CAPITULO II

AZEOTROPIA

Un azeótropo es una mezcla que exhibe un punto de ebullición máximo o mínimo en relación a los puntos de ebullición de los componentes de la mezcla y que destila sin cambio en la composición; esto es, es una mezcla de punto de ebullición constante, lo cual provoca que no pueda ser separado mediante destilación convencional, por lo que otros métodos tales como extracción deben ser combinados para efectuar la separación.

Bennedit y Rubin (1945), definen la destilación azeotrópica como "un proceso en el cual la sustancia adicionada forma un azeótropo con uno o más de los componentes y en virtud de este factor se presenta en la mayoría de los platos de la columna en concentración apreciable". Esto enfatiza la necesidad de seleccionar un agente de separación masa que forme un azeótropo con una de las especies a separar, implicándose la necesidad de "romper" un azeótropo.

Los azeótropos que se forman en la destilación azeotrópica pueden ser homogéneos o heterogéneos, y pueden ser de punto de ebullición mínimo o de punto de ebullición máximo. Los puntos de ebullición máximos o mínimos son causados por las desviaciones negativas y positivas respecto de la Ley de Raoult. Muchos ácidos tales como el clorhídrico y nítrico forman mezclas de punto de ebullición máximo con el agua, sin embargo, azeótropos de punto de ebullición mínimo tales como los formados por etanol y agua son más comunes.

Si únicamente existe una fase líquida, la mezcla se dice que forma un azeótropo homogéneo. Los azeótropos homogéneos pueden ser separados por el uso de dos columnas fraccionadoras como lo describe Van Winkle (1967). El toma en cuenta que la destilación azeotrópica es sensible a la variación de la presión total.

Por otra parte si más de una fase líquida está presente, el azeótropo se dice que es heterogéneo. Los

azeótropos heterogéneos son siempre mezclas de punto de ebullición mínimo.

En este tipo de azeótropos, es importante verificar la existencia de 3 fases (L-L-V). Esta se obtiene mediante una prueba de estabilidad, acerca de esto se hablara mas a fondo posteriormente (Apendice C).

En la Fig. (2.1), se ilustra la conducta T y P en función de la composición para un azeótropo. Aquí la presión total de vapor pasa por un máximo en una composición intermedia. La conducta T -Composición para el mismo sistema a la presión del azeótropo se representa en la misma gráfica. Este sistema exhibe un mínimo en su punto de ebullición para la misma composición que produjo un máximo en la curva de presión de vapor. Este sistema se clasifica como un azeótropo de punto de ebullición mínimo y exhibe desviaciones positivas respecto a la conducta ideal.

La conducta del sistema ilustrado en la Fig. (2.2) es opuesta a la mostrada en la Fig. (2.1); la presión de vapor de la solución a temperatura constante pasa por un mínimo precisamente a la misma composición en que la curva T - X (ó de punto de ebullición) exhibe un máximo. Este tipo de sistemas siempre produce desviaciones negativas respecto a la conducta ideal.

Los dos tipos de conducta azeotrópica tienen la característica común de que la composición de líquido y vapor en equilibrio, en cada tipo de sistema es idéntica en el azeótropo. La Fig. (2.3) ilustra la conducta característica en un gráfico Y - X a temperatura constante.

Para sistemas de dos componentes los diagramas son elaborados en términos de la temperatura y la composición. Para sistemas de tres componentes los diagramas son mostrados a temperatura constante.

Con sistemas de dos componentes a presión constante, la fase vapor puede coexistir con otras dos fases, con sistemas de tres componentes, una fase vapor puede coexistir con otras tres fases. Así, un sistema de tres componentes

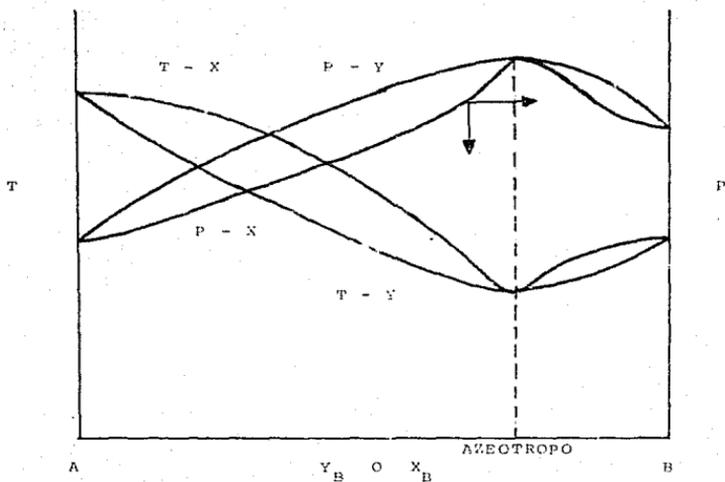


FIG. 2.1 DIAGRAMA DE UN AZEOTROPO DE TEMPERATURA DE EBULLICION MINIMA.

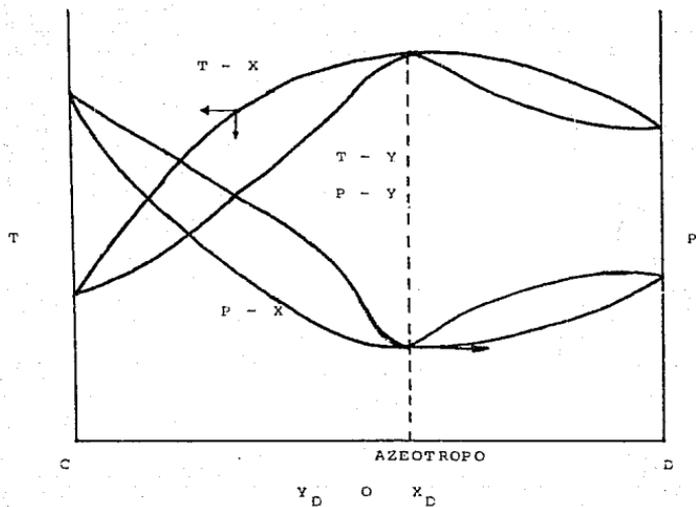


FIG. 2.2 DIAGRAMA DE UN AZEOTROPO DE TEMPERATURA DE EBULLICION MAXIMA.

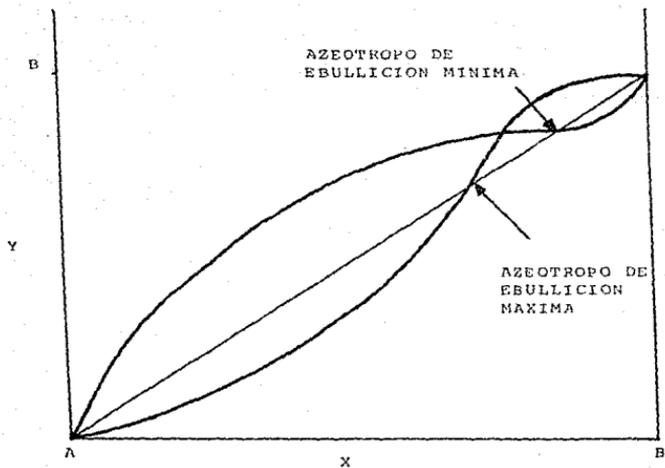
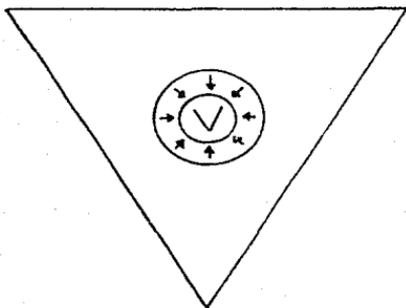
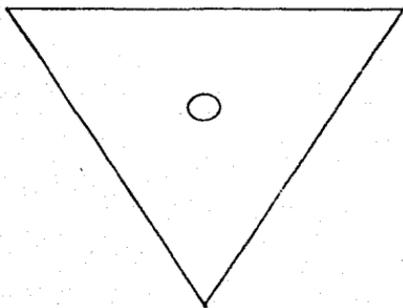


FIG. 2.3 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE MEZCLAS AZEOTROPICAS.

FIG. 2.4 AZEOTROPO HOMOGENEO FORMADO POR LA
CONVERGENCIA DE DOS FASES (A Y B).



(A)



(B)

puede formar un azeotropo, con un vapor en equilibrio con una, dos ó tres fases densas.

Para ilustrar lo anterior, consideremos el esquema del sistema de tres componentes en la Fig. (2.4). En esta Fig. el azeotropo viene indicado por el punto cuando $X_1=Y_1$. Este es un ejemplo de un azeotropo homogéneo ternario.

2.1 ROMPIMIENTO DE AZEOTROPOS.

Para separar una mezcla azeotrópica las propiedades del azeotropo deberian ser alteradas por alguno de los siguientes factores:

- Por ajuste en la presión
- Formación de un azeotropo binario heterogéneo, es decir destilación azeotrópica de autoarrastre.
- Adición de un solvente con alto punto de ebullición, es decir, destilación extractiva.
- Formación de un azeotropo ternario heterogéneo, es decir, destilación azeotrópica convencional.

AJUSTE EN LA PRESIÓN

Para una temperatura y presión dada un azeotropo define la condición en la cual la composición de la fase vapor, es la misma que la de la fase líquida en equilibrio. La fugacidad de ambas fases debe ser igual para azeotropos homogéneos como lo expresa la siguiente relación:

$$f_i^V = f_i^L \quad (2.1)$$

La influencia de la presión sobre mezclas azeotrópicas puede visualizarse teniendo en cuenta lo siguiente, a bajas presiones, lo suficiente para considerar comportamiento

ideal de la fase gaseosa y real de la fase líquida, se tiene lo siguiente:

$$Y_n = \frac{P_n^*}{P} X_n \quad (2.2)$$

donde n puede ser 1 o 2 (para mezclas binarias) y P^* es la presión de vapor. Cuando se forma el azeotropo, $Y_n = X_n$, por lo cual la ecuación anterior toma la forma de :

$$Y_1 = \frac{P}{P_1^*} \quad \text{y} \quad Y_2 = \frac{P}{P_2^*}$$

dividiendo estas dos últimas relaciones :

$$\frac{Y_1}{Y_2} = \frac{P_2^*}{P_1^*} \quad (2.3)$$

Con esta relación se puede predecir la dirección del cambio en la composición azeotrópica con la presión total, graficando la relación de coeficientes de actividad (Y_1/Y_2) vs. la composición del líquido (X_1), usando la misma escala para la relación de presión de vapor, y dibujando P_2^*/P_1^* vs. Temperatura como se indica en la Fig. (2.5) (se utilizaron datos de equilibrio Vapor-Líquido a 1 atm). La relación de presión de vapor es prácticamente independiente de la presión total y únicamente una función moderada de la temperatura.

El punto de intersección no tiene un significado particular ya que esta localización depende de la escala utilizada en la abscisa. Este es únicamente un punto en el cual se satisface la ec. (2.2) y se forma el azeotropo. Pero cualquier conexión de las curvas de X_1 y T representa un posible azeotropo. De esta manera, uno puede predecir la dirección de la composición azeotrópica.

En la Fig. (2.5) se muestran cuatro azeotropos para el sistema EtOH+H₂O como sigue:

X_1	$l (C)$	$P(\text{atm})$
0.72	240	50
0.74	185	21 (la interseccion)
0.90	78	1
0.98	- 10	0.0132

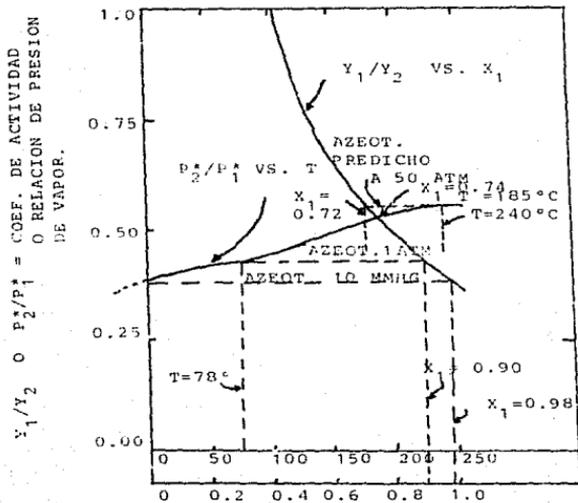
Las presiones son aproximadas y la exactitud de las temperaturas está limitada por la escala y calidad de la gráfica y los datos.

De estos cuatro datos, los últimos tres concuerdan razonablemente con los datos conocidos y para el primero (50 atm) no se encontró datos para checar con la predicción. Pero es probable que no concuerde, puesto que a altas presiones el gas ya no tiene comportamiento ideal.

La dependencia de la presión sobre el azeótropo, sugiere el uso de un esquema de separación como el mostrado en la Fig. (2.6) (separación azeotrópica homogénea de mínimo punto de ebullición). La alimentación entra a la primera torre de destilación la cual está a una presión P_1 . Los fondos son un compuesto casi puro A y la composición en los domos se aproxima a la presión azeotrópica P_1 . Los domos se alimentan a una segunda torre de destilación la cual está a una P_2 . La P_2 es escogida de tal manera que la composición del azeótropo a esta presión esté entre la presión de la alimentación y la de los domos de la primera torre.

Una ventaja de los procesos de ajuste de presión es que están basados sobre el hecho de que alrededor del azeótropo la curva T-X-Y es recta. La Fig. (2.7) muestra un esquema para la separación de etanol y agua por ajuste de presión.

La primera torre se usa para concentrar el etanol y opera a presión atmosférica. El vapor sobrecalentado el cual está muy cercano a la presión del azeótropo (la atmosférica), es alimentado a una torre de baja presión la cual opera a 10.7 kPa (0.1 atm). Esta torre funciona solamente para producir unos domos ligeramente por arriba



X_1 = FRACCION MOL DE ET-OH EN EL LIQUIDO

FIG. 2.5 AZEOTROPOS PARA EL SISTEMA
 ET-OH + H₂O .

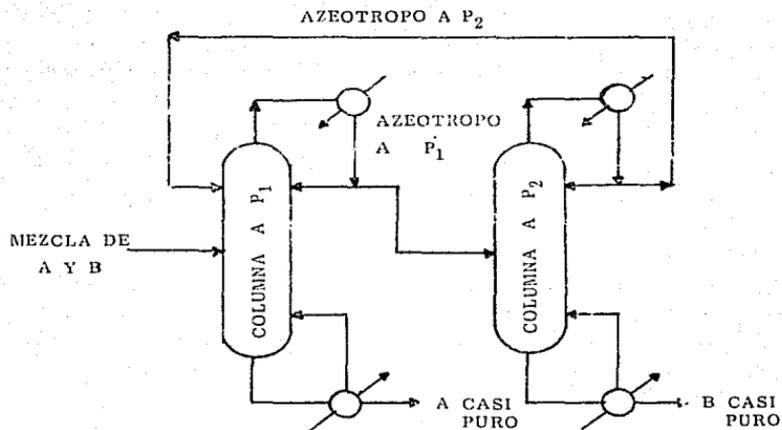


FIG. 2.6 SEPARACION DE UN AZEOTROPO HOMOGENEHO DE PUNTO DE EBULLICION MINIMO

del azeótropo atmosférico, el cual es separado además en etanol en los fondos y una composición similar a la del azeótropo a 101.3 kPa (1 atm) en la tercera torre. Los domos de la tercera torre y los fondos de la segunda torre son recirculados. La principal desventaja de esta configuración es la alta relación de flujo de vapor, la cual repercute en un alto costo de servicios auxiliares. Ya que la diferencia de temperatura entre los domos y los fondos de las dos últimas torres es muy pequeña, se aplica una recompresión del vapor para requerir menor cantidad de servicios auxiliares.

Dentro del rompimiento de azeótropos por ajuste en la presión, se tienen dos casos: a) Rompimiento de azeótropos homogéneos de punto de ebullición mínimo y, b) Rompimiento de azeótropos homogéneos de punto de ebullición máximo; a continuación se describe cada uno de los casos.

a) *Rompimiento de azeótropos homogéneos de punto de ebullición mínimo*

Considerando que el diagrama de punto de ebullición para un azeótropo a dos diferentes presiones totales es el mostrado en la Fig. (2.8). Este azeótropo puede ser separado por el uso de dos columnas como se muestra en la Fig. (2.9). La alimentación es introducida a una segunda columna a una presión alta P_2 . El producto de fondos contiene al componente B relativamente puro y el producto de domos contiene el azeótropo de punto de ebullición mínimo con la siguiente composición $X_{D,A} = 0.8$ y $X_{D,B} = 0.2$. El destilado es alimentado a la primera columna, la cual es operada a una presión total P_1 . Esta columna produce un producto de fondos que es relativamente puro en el componente A. El producto de domos es esencialmente el azeótropo a P_1 ($X_{D,A} = 0.6$ y $X_{D,B} = 0.4$), y es adicionado a la alimentación de la segunda columna.

- b) *Romplimiento de azeotropos homogéneos de punto de ebullición máximo.*

La separación de estos azeotropos puede ser efectuada (si ellos son sensibles a cambios en la presión total) de una manera similar a los azeotropos de punto de ebullición mínimo. Suponiendo que los diagramas de punto de ebullición, a las presiones P_1 y P_2 son mostradas en la Fig. (2.10). La separación se puede entonces efectuar usando dos columnas como se muestra en la Fig. (2.11).

. DESTILACION AZEOTROPICA DE AUTOARRASTRE.

(Romplimiento de azeotropos heterogéneos.)

La separación de un azeotropo heterogéneo es considerablemente más fácil que la separación de un azeotropo homogéneo. En un azeotropo heterogéneo, el vapor está en equilibrio con cada una de las fases líquidas, esto es:

$$f_i^V = f_i^{L1} = f_i^{L2} \quad (2.4)$$

En la destilación azeotrópica de autoarrastre, un agente de separación masa, o "entrainer", invierte la diferencia en volatilidades entre los componentes clave ligero y clave pesado. El sistema azeotrópico más eficiente emplea un "entrainer" que solo es parcialmente miscible con las otras especies químicas, para producir una corriente sobrecalentada que condense dentro de dos fases líquidas. La fase rica en el "entrainer" es reciclada a la torre de destilación azeotrópica, mientras que la fase acuosa se manda a una torre de purificación auxiliar, cuando las cantidades de alcohol y "entrainer" deben ser removidas.

La Fig. (2.6) es una configuración típica de la hidratación de alcohol, una o más torres, concentran el

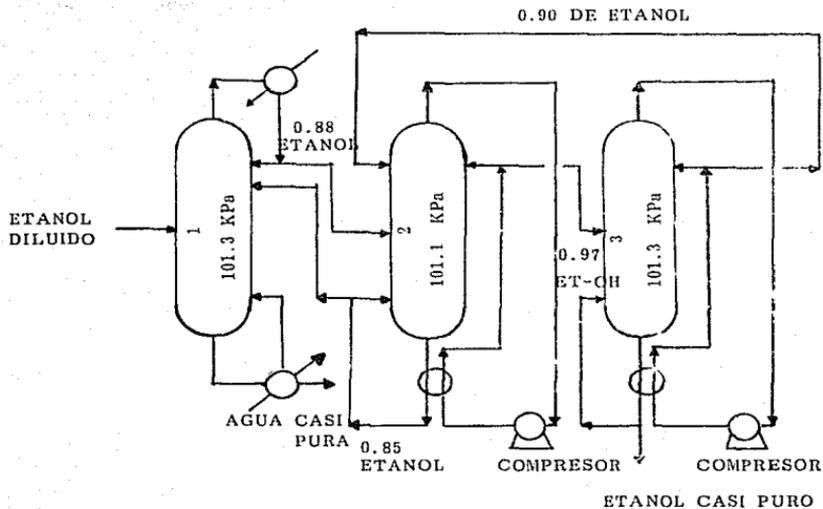


FIG. 2.7 SEPARACION DE ET-OH EN UNA CONFIGURACION DE 3 TORRES

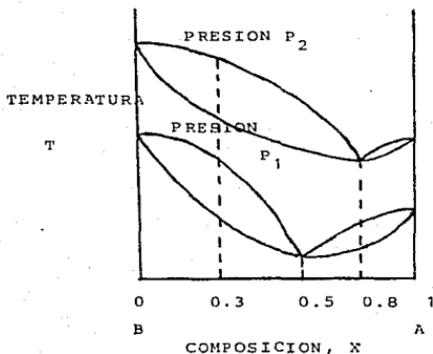


FIG. 2.8 EFECTO DE LA PRESION SOBRE UN AZEOTROPO HOMOGENEO DE PUNTO DE EBULLICION MINIMO.

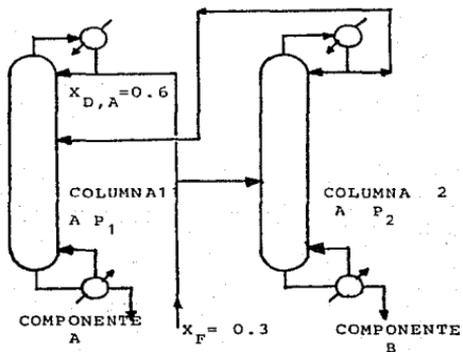


FIG. 2.9 SEPARACION DE UN AZEOTROPO HOMOGENEO DE PUNTO DE EBULLICION MINIMO.

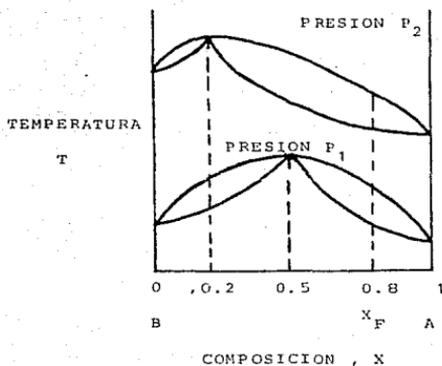


FIG. 2.10 EFECTO DE LA PRESION SOBRE UN AZEOTROPO HOMOGENEO DE PUNTO DE EBULLICION MAXIMO.

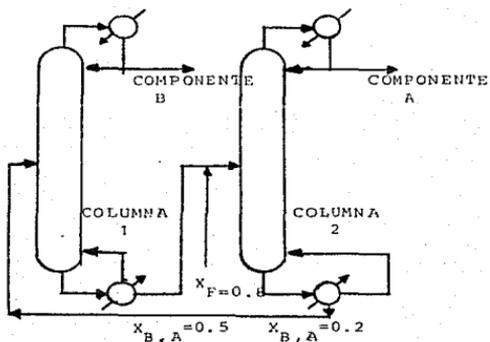


FIG. 2.11 SEPARACION DE UN AZEOTROPO HOMOGENEO DE PUNTO DE EBULLICION MÁXIMO.

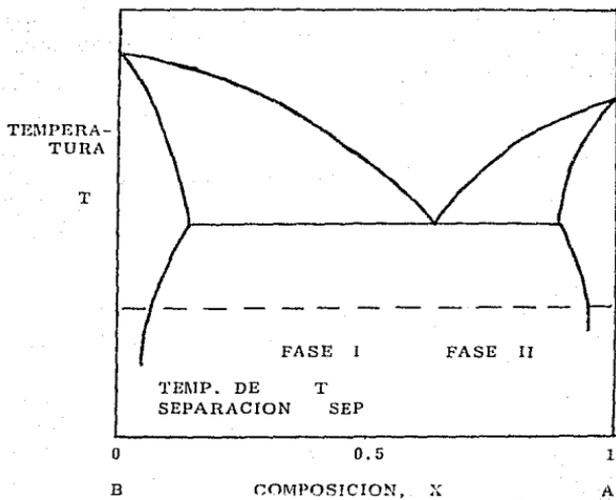


FIG. 2.12 PUNTOS DE EBULLICION PARA UN AZEOTROPO HETEROGENEO DE PUNTO DE EBULLICION MINIMO

alcohol diluido a composición próxima a la del azeotropo alcohol-agua. La corriente resultante se alimenta a la torre azeotrópica junto con una corriente de reflujo rica en "entrainer". Una corriente de alcohol puro es retirada de los fondos de la torre azeotrópica, y una corriente de domos que condensa en dos fases se pone a decantar. La fase acuosa del decantador es alimentada al plato de domos de una torre agotadora, donde la mayoría del agua alimentada en la torre azeotrópica es recuperada con alta pureza. El vapor sobre calentado, contiene alcohol, agua y entrainer, es condensado y reciclado al condensador. Es necesario reponer las pérdidas de "entrainer" que se llega a ir en el agua y en el alcohol.

Los siguientes dos párrafos, ilustran el rompimiento de azeotropos heterogéneos.

Si la alimentación está en la región de dos fases, las dos fases pueden ser separadas y alimentadas cada una a dos columnas. Un diagrama de punto de ebullición para una mezcla de componentes A y B es mostrado en la Fig. (2.12). La alimentación es introducida a un separador (véase la Fig. (2.13) que opera a la temperatura T_{sep} .

La fase I es alimentada a la columna 1, y la fase II a la columna 2. Los productos de fondos de las columnas 1 y 2 son relativamente puros en B y A respectivamente. Las composiciones de los destilados son aproximadamente las de un azeotropo y consecuentemente los destilados son alimentados al separador.

DESTILACION EXTRACTIVA Y DESTILACION AZEOTROPICA CONVENCIONAL.

Muy pocos sistemas de importancia industrial forman azeotropos binarios heterogéneos (es decir, que utilizan una destilación azeotrópica de autoarrastré); Fig. (2.13). Debido a que la mayoría de los sistemas forman sistemas

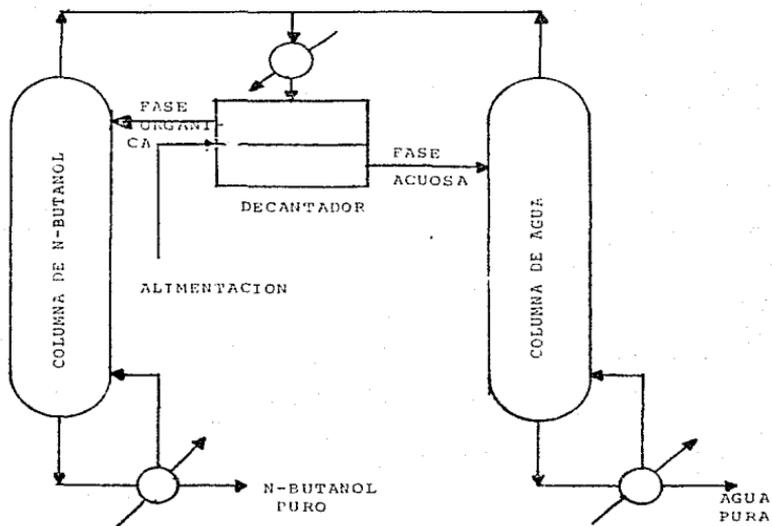


FIG. 2.13 CONFIGURACION TIPICA PARA LA DESHIDRATACION DE N-BUTANOL

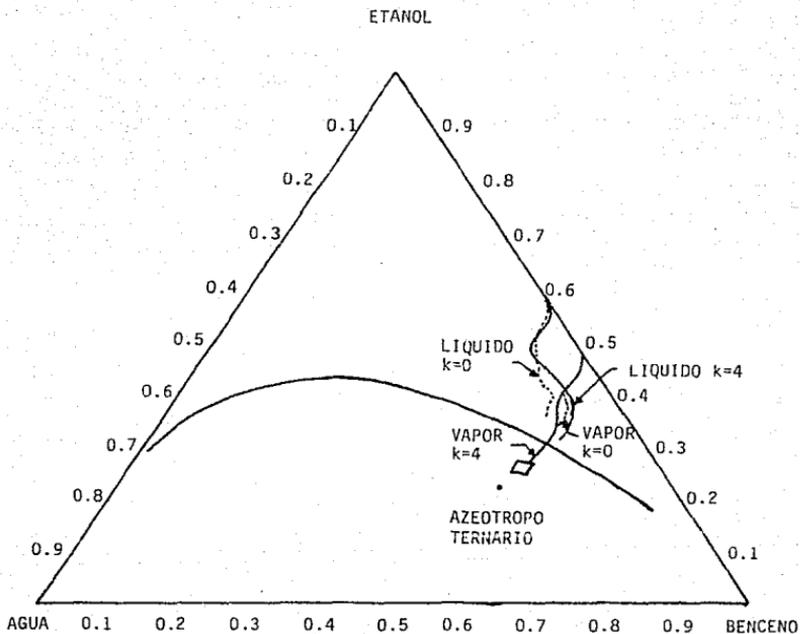


FIG. 2.14 SISTEMA AZEOTROPICO TERNARIO ETANOL-BENCENO-AGUA

binarios homogéneos estas mezclas tienen tendencia a exhibir un comportamiento no ideal, además no todos los sistemas son sensibles a cambios en la presión, por lo que es deseable encontrar alguna sustancia que al ser adicionada a la mezcla incrementen la diferencia de volatilidades de los componentes clave ligero y clave pesado a ser separados.

La sustancia adicionada, es un tercer componente denominado solvente en la destilación extractiva o un arrastrador en la destilación azeotrópica como se vio anteriormente. El solvente o arrastrador debe presentarse en concentraciones apreciables en la fase líquida en la mayoría de los platos de la torre, para ser efectivo como agente de separación.

En la destilación extractiva, el solvente es menos volátil que los componentes claves, este se alimenta cerca del plato de domos y es removido casi exclusivamente en el producto de fondos sin la formación de un azeotropo y es obtenido en una columna de recuperación de solvente. El solvente es atraído por uno o más de los componentes de la mezcla. Esta atracción del solvente es comúnmente atribuida a uno o más de los siguientes fenómenos:

- Enlace de hidrógeno
- Características polares del solvente, de los componentes de la mezcla, o de la mezcla resultante.
- Formación de complejos químicos inestables.
- Reacciones químicas entre el solvente y uno o más de los componentes de la mezcla.

Por otra parte, los procesos son llamados de destilación azeotrópica cuando el arrastrador es retirado de la columna formando un azeotropo con uno o ambos de los componentes claves, comúnmente en el destilado. Sin embargo el término destilación azeotrópica es dado algunas veces a procesos donde no hay formación de azeotropo y el solvente es retirado casi exclusivamente en el destilado.

Los sistemas azeotropicos mas eficientes emplean un arrastrador que sea solamente parcialmente miscible con las otras especies quimicas, resultando una corriente sobrecalentada que condense en dos fases liquidas. El vapor con composicion aproximada a la del azeotropo se condensa y se forma un azeotropo heterogeneo ternario, con los componentes claves en el acumulador (decantador).

La fase del arrastrador es entonces decantada, para reflujar como se muestra en la Fig.(2.13) (Dehidratacion del alcohol).

Asi, la fase rica en el arrastrador es reciclada a la torre azeotropica. La otra fase liquida es ademas procesada para recuperar el arrastrador.

Una corriente de by-pass al decantador o un reflujo acuoso usualmente necesario para permitir una operacion segura en una torre azeotropica con una alta recuperacion de alcohol y una alta pureza de los fondos. Ademas, para una operacion segura, estas corrientes pueden ajustarse para responder a cambios pequenos en la composicion de alimentacion o pureza del producto.

En la corriente de make-up se reponen las perdidas del arrastrador en concentraciones de parte por millon para torres azeotropicas y separadoras.

La destilacion extractiva esta basada sobre la atraccion entre el solvente y uno o mas de los componentes de la mezcla.

La destilacion azeotropica sin embargo, esta basada en la repulsion entre el arrastrador y uno o mas de los componentes en la mezcla. Aqui, el arrastrador debe tener la capacidad de reducir la tendencia de atraccion entre las moleculas. Por ejemplo, un arrastrador no polar puede ser adicionado a una mezcla de moleculas polares en orden para incrementar las volatilidades de los componentes mas polares relativamente que la de los menos polares.

El diseno, operacion y control de una secuencia de separacion azeotropica, en el caso de un azeotropo

heterogéneo, depende en gran parte del decantador, en el cual ocurre la separación de las dos fases líquidas. También se debe tener un cuidado especial para evitar la formación de la segunda fase líquida en el interior de la torre de destilación.

No hay una respuesta general o definitiva a la cuestión de cuál de estas operaciones es más eficiente, si la destilación extractiva, o la destilación azeotrópica. Por ejemplo, se ha comparado la separación de etanol y agua, utilizando destilación extractiva y destilación azeotrópica, concluyéndose en dicha separación, que la destilación azeotrópica es un proceso mucho más económico y da una mejor separación.

2.2 PREDICCIÓN DE AZEOTRÓPOS.

La predicción de azeótropos es un caso especial del equilibrio de fase fluida el cual no ha recibido mucha atención, esto se refleja, ya que por lo general los algoritmos de equilibrio de fases frecuentemente fallan en las proximidades azeotrópicas, de aquí que se hagan necesarios cálculos especiales para dicha determinación. A continuación se describen dos métodos para la determinación de puntos azeotrópicos.

1. CÁLCULO DE AZEOTRÓPOS A PARTIR DE ECUACIONES DE ESTADO.

No obstante que existen diversas especies de mezclas azeotrópicas el método que se describe a continuación se restringe a sistemas de azeótropos homogéneos sin reacción química.

Para simplificar los cálculos de azeótropos y hacerlos más simples y firmes, se usa la similitud de un sistema azeotrópico con el de un componente puro. Cuando una mezcla líquida de composición azeotrópica es calentada a

presión constante, la temperatura se incrementa hasta encontrar el punto de ebullición, una vez que todo el líquido se evapora la temperatura continua subiendo. Este primer orden de transito de fases es idéntico al de la vaporización de un componente puro, pero diferente de la vaporización de una mezcla líquida no azeotrópica.

Para un componente puro, la igualdad de la energía libre de Gibbs en ambas fases, se da cuando se lleva a cabo el equilibrio de fases; termodinámicamente esto se expresa con la siguiente ecuación:

$$(G^L - G^V)_{T, P, i} = P (V^V - V^L)_{T, P, i} \quad (2.5)$$

la cual equivale a:

$$\int_{V^L}^{V^V} P \, dV = P (V^V - V^L) \quad (2.6)$$

para azeótropos binarios, la ecuación (2.5) debe cumplirse debido a que en el punto azeotrópico, las composiciones del líquido y del vapor deben ser iguales, también debe cumplirse que los potenciales químicos sean iguales lo cual conduce a una igualdad en la energía libre de Gibbs para las dos fases.

La ecuación (2.5) es necesaria pero no suficiente para la condición de azeótropo. El otro requerimiento para un azeótropo está dado por la ecuación (2.3). La cual es una simplificación de la siguiente expresión:

$$y_i P = y_i x_i P^{sat} \quad \text{para la fase líquida} \quad (2.7a)$$

$$y_i P \phi_i^V = \phi_i^L P x_i \quad \text{para la fase vapor} \quad (2.7b)$$

El utilizar la ecuación (2.3) o (2.7) es función de las características y condiciones del sistema y la fase de referencia, ya que son expresiones equivalentes, pero

no iguales.

Para un azeotropo $X_i = Y_i$ para todo i . Así, usando el siguiente arreglo de ecuaciones, para reemplazar la Ec.(2.7) en el algoritmo:

$$\ln \left(\frac{f_i^V}{f_i^L} \right) = 0 \quad (2.8)$$

para $i = 1, 2, \dots, n-1$; los coeficientes de fugacidad son fácilmente calculados con Ecuaciones de Estado.

La Tabla (2.1) muestra un diagrama de flujo para el cálculo de azeotropos con este nuevo algoritmo. Las propiedades como volumen molar, energía libre de Helmholtz y los coeficientes de fugacidad para cada fase pueden ser calculadas utilizando una Ecuación de Estado. El método de la secante se utiliza para el cálculo de la temperatura de equilibrio (ó presión) y la composición azeotrópica, ya que este método es menos sensible a cambios rápidos como el Newton Raphson, en la pendiente de la función en los puntos cercanos a la convergencia.

Si en la solución de la ecuación (2.6) no hay ciclos de Van der Waals, se sabe inmediatamente que no puede haber azeotropo.

Si hay un ciclo, se tiene una densidad real para las dos fases con la cual se comprobará si la ecuación (2.8) se satisface. El algoritmo nunca busca en las regiones que no son físicas, puesto que se restringe a buscar en regiones donde se satisface la ecuación (2.6).

El nuevo método hace uso de la generalización de Van der Waals de las Ecs. de Estado de Anderson y Prausnitz (1980) para la comparación de los métodos para el cálculo de azeótropos ecuación (2.9). Sin embargo, cualquier Ec. de Estado puede emplearse en el algoritmo.

$$P = R T / V + \frac{RT}{V} \left[\frac{\xi(4-2\xi)}{(1-\xi)^3} \right] - a/V^2 \quad (2.9)$$

El desarrollo de la ec.(2.9) es expuesto en el apéndice C.

Este nuevo algoritmo puede usarse tanto para $T=cte.$, como para $P=cte.$, para el cálculo de azeótropos a P constante, el estimado inicial de temperatura se escoge como un valor situado entre la menor y la mayor de las temperaturas de saturación de los componentes puros. De igual manera se elige el estimado inicial de presión para el cálculo de azeótropos a temperatura constante.

La suposición inicial de composición azeotrópica, se elige más arbitrariamente como $1/C$ para cada componente de un sistema de C componentes.

La generalización de la Ecuación de Estado de Van der Waals se usó para demostrar los cálculos azeotrópicos. Se requiere únicamente de parámetros de componentes puros y parámetros de interacción binaria para predecir los puntos azeotrópicos.

2. CALCULO DE AZEOTROPOS BASADOS EN EL EFECTO DE LA PRESION.

Para aplicar este método (a) primero se debe partir del equilibrio vapor-líquido a una presión dada para un sistema binario que forme un azeótropo homogéneo. De estos datos, calcular los valores de γ_1 y γ_2 con la ecuación: $\gamma = P/P^{sat}$ y entonces graficar esta relación vs. x_1 . Después obtener la presión de vapor de cada componente como una función de la temperatura sobre un rango del equilibrio vapor-líquido algo mayor al conocido. Graficar la relación de presiones de vapor vs. la temperatura. Todos los posibles azeótropos estarán representados por líneas horizontales que conecten las dos curvas; al final de esta línea horizontal se da la composición azeotrópica y al otro extremo la temperatura. Este método es ideado principalmente para azeótropos homogéneos binarios pero puede ser adaptado a azeótropos heterogéneos y azeótropos ternarios. También puede

utilizarse para eliminar un azeotropo, es decir, para encontrar la presión en la cual la composición azeotrópica se aproxima a cero o a uno.

TABLA 2.1 CALCULO DE AZEOTROPOS A PRESION O TEMPERATURA CONSTANTES.

1. INICIO
2. SELECCIONAR UN VALOR DE Z
3. SELECCIONAR T^o (o P^o)
4. CALCULAR V^V Y V^L
5. CALCULAR A^V(T, V^V, Z) Y A^L(T, V^L, Z)
6. VERIFICAR QUE (A^L - A^V) = P(V^V - V^L)
7. SI SE CUMPLE 6, IR A 8. DE LO CONTRARIO, IR A 3 CON UN NUEVO T ó P OBTENIDO UTILIZANDO EL METODO DE LA SECANTE.
8. CALCULE $\hat{\phi}_i^V(T, V^V, Z)$ Y $\hat{\phi}_i^L(T, V^L, Z)$.
9. VERIFICAR QUE:

$$\ln(\hat{\phi}_i^V / \hat{\phi}_i^L) = 0$$

10. SI SE CUMPLE 9 PARAR. DE LO CONTRARIO ITERAR CON EL METODO DE LA SECANTE PARA OBTENER UNA NUEVA Z E IR A 3.

CAPITULO III

MODELOS MATEMATICOS

Los primeros modelos matematicos de torres azeotropicas se crearon para determinar el numero de etapas y localización del plato de alimentación.

Robinson y Gilliland (1950) publicaron el primer algoritmo para el diseño de columnas azeotropicas. Este requiere de la especificación de la velocidad de flujo de los fondos, así como su composición, suponiendo flujos molares constantes y especificando V/L en la sección de agotamiento.

Los balances de masa se resuelven usando datos de volatilidad relativa, plato por plato, comenzando por el reboiler. La alimentación es líquido saturado y se introduce en el plato donde su composición se parece a la de la fase líquida. El plato superior tiene una composición de líquido que se parece a la de la fase del reflujo que deja el decantador después de la condensación.

Black y sus colaboradores (1972) extendieron este algoritmo a un programa de computadora que ajusta el plato de alimentación en la parte superior para prevenir la formación de una segunda fase líquida. Los balances de materia y energía se satisfacen para cada plato; por lo tanto, los flujos de líquido y vapor varían de plato a plato. Se utiliza la ecuación modificada de Van Laar para calcular los coeficientes de actividad y la eficiencia de los platos es del 100%.

Por otro lado, los algoritmos de Naphitali y Sandholm (1971), Ross y Seider (1980) y otros, que resuelven las ecuaciones para todos los platos simultáneamente; y Boston y Sullivan (1974), que resuelven las ecuaciones plato a plato mediante técnicas de descomposición de ecuaciones, están diseñados para la simulación de torres que ya existen, con muchas especificaciones y composiciones desconocidas del producto, además de que no presentan inestabilidad numérica. Las primeras simulaciones con el algoritmo de Ross y Seider confirmaron que era difícil calcular purezas altas en los fondos de la columna. Este algoritmo ha permitido

experimentar para buscar las condiciones de operación para evitar las dos fases líquidas donde sea posible. Y aunque dicho algoritmo no se implementó (en el presente trabajo), es importante resaltar algunas de sus características y aportaciones hechas respecto a los trabajos anteriores a éste, por lo que posteriormente se hablara de ello.

Van Dongen y Doherty (1979), también consideraron sistemas con un azeótropo ternario homogéneo y tres azeótropos binarios. Ellos asumieron flujos molares constantes, alimentación de líquido saturado y 100% de eficiencia en los platos. Además introdujeron un nuevo algoritmo que aproxima las ecuaciones algebraicas (balances de masa para cada especie en cada plato en estado estacionario) con una sola ecuación diferencial para las fracciones mol de cada especie, tanto en la sección de rectificación como en la sección de agotamiento, reduciéndose notablemente el número de ecuaciones. Las ecuaciones diferenciales restantes se integran dando composiciones que coinciden grandemente con las soluciones de las ecuaciones algebraicas. Al asumir flujos molares constantes y excluir el balance de energía simplificando el algoritmo que sería difícil de extender a sistemas con azeótropos heterogéneos y dos fases líquidas en algunos platos.

Por otra parte, Prokopakis y otros (1981) modelaron con una torre ya existente. Ellos obtuvieron relaciones de flujo que difieren entre 10-20% especialmente en regiones con alta concentración. El decantador puede modelarse adecuadamente con balance de materia y un modelo de solución no ideal. Sin embargo, debe tenerse especial cuidado de utilizar los coeficientes de interacción que representan aproximadamente los datos de equilibrio líquido-líquido de la curva binodal, puesto que en la medida que el modelo haga menos suposiciones, se acercará más a la realidad.

En trabajos recientes, Prausnitz y colaboradores (1980) desarrollaron una técnica para utilizar datos de equilibrio

vapor-líquido para los pares binarios, alcohol-agua y alcohol-arrastrador; y datos de equilibrio líquido-líquido para el sistema alcohol-arrastrador-agua dados los coeficientes de interacción por la ecuación de UNIQUAC. Sin embargo, ellos no incluyen datos de equilibrio ternario vapor-líquido y vapor-líquido-líquido.

Los trabajos de Tsai (1982), fueron enfocados principalmente al estudio de dos fases líquidas sobre los platos de la torre. Para lo cual fue necesario introducir el estudio de Flash con dos fases líquidas. También analizó el efecto del arrastrador sobre los azeótropos; así, para facilitar la simulación de torres de destilación azeotrópicas modificó el algoritmo de Friedenslund (1977). Esto es, utiliza el algoritmo de Naphtali, pero en vez de utilizar la ecuación de UNIFAC para la evaluación de los coeficientes de actividad, introduce las ecuaciones de UNIQUAC y NRTL, e introduce dos fases líquidas en el plato de los domos.

El modelo más reciente es el propuesto por Kovach (1986), el cual trata de resolver las deficiencias de los métodos anteriores, esto es, problemas de sensibilidad a especificaciones, etapas heterogéneas, múltiples soluciones a régimen permanente; El propone un modelo más riguroso y un nuevo algoritmo para comparar las soluciones, las cuales fueron confirmadas por datos experimentales.

De esta manera, los modelos que nos describen el comportamiento de los procesos de separación multietapa multicomponentes, están formados por un conjunto de relaciones básicas, que son: el balance de masa, las relaciones de equilibrio, las sumatorias de fracciones mol o flujo de componentes y el balance de energía. Estas ecuaciones son conocidas como ecuaciones MESH, denominadas así, por Wang-Henke. Han aparecido varias formas de estas ecuaciones y sus diferentes formas dependen del conjunto de variables de iteración seleccionadas y de cómo los balances de materia y de energía sean realizados, ya sea en forma

transiente o en condiciones de estado estacionario, se han incluido en algunos casos a estas ecuaciones terminos tales como, velocidad de reaccion, bombas de calor, eficiencia de etapa, etc.

Antes de entrar de lleno a las ecuaciones y algoritmos que han tenido una mayor relevancia en los trabajos de simulación de torres azeotropicas, es necesario tener en cuenta otros aspectos como por ejemplo, la evaluación de los valores K, la eficiencia de plato de Murphree y las especificaciones o grados de libertad (para la resolución de las ecs. de un determinado modelo).

3.1 DETERMINACION DE LOS VALORES K

El valor-K es la relacion de fracciones mol de una especie en la fase vapor y en la fase liquida en equilibrio. Además, en el equilibrio las fugacidades de los componentes en ambas fases son iguales. Los valores K se determinan usando relaciones para la fugacidad en ambas fases.

La fugacidad de la especie i en la fase vapor sobre el plato n es normalmente representado por:

$$f_{i,j}^V = \phi_{i,j}^V P_{i,j} \quad (3.1)$$

donde $\phi_{i,j}^V$ es el coeficiente de fugacidad y es determinado usando Ecuaciones de Estado. Si las torres son simuladas a bajas presiones (atmosferica), la fase vapor es normalmente cercana a una solución ideal, el coeficiente de fugacidad es aproximadamente independiente de la composición.

La fugacidad de la especie i en la fase liquida es normalmente representada por:

$$f_{i,j}^L = \gamma_{i,j}^L f_{i,j}^* \quad (3.2)$$

donde $f_{i,j}^{L*}$ es la fugacidad de las especies como un líquido puro a la temperatura y presión del sistema y $\gamma_{i,j}$ es el coeficiente de actividad.

Desafortunadamente las fugacidades de líquidos de sustancias puras son difíciles de calcular. Las fugacidades del vapor son relativamente más simples de calcular y son usadas para estimar las fugacidades líquidas.

La expresión para evaluar K es la siguiente:

$$K_{i,j} = \frac{y_{i,j}}{x_{i,j}} = \frac{f_{i,j}^{VP}}{f_{i,j}^{LP}}$$

Más detalles sobre la evaluación de propiedades y de los valores K's se da en los apéndice A y B respectivamente.

3.2 EFICIENCIA DE MURPHREE.

Debido a que el equilibrio es difícil de alcanzar, una técnica más realista para aproximarnos al equilibrio es introduciendo el concepto de eficiencia.

El número de etapas requerido en una columna de destilación es usualmente estimado calculando primeramente el número de etapas teóricas y posteriormente, modificar los resultados mediante el uso de una "eficiencia de plato" o una "eficiencia de columna global", para obtener el número de etapas reales.

Si ya se tiene la experiencia de una columna similar los métodos pueden resultar satisfactorios, pero si se trata de un nuevo sistema o columna, la selección de un determinado valor de eficiencia puede ocasionar problemas.

Las tres definiciones de eficiencia comúnmente usadas

para definir el funcionamiento del equipo de destilación son las siguientes:

• Eficiencia de columna total (η_o)

$$\eta_o = \frac{\text{NO. DE ETAPAS TEORICAS}}{\text{NO. DE ETAPAS REALES}}$$

• Eficiencia de plato de Murphree (η_{mv})

$$\eta_{mv} = \frac{Y_i^* - Y_{i-1}^*}{Y_i^* - Y_{i-1}}$$

• Eficiencia por punto de Murphree (η_{og})

$$\eta_{og} = \frac{Y_i^* - Y_{i-1}^*}{Y_i^* - Y_{i-1}^*}$$

donde:

Y = fracción mol de la fase vapor.

subíndices:

i = localización del plato contando hacia arriba.

$i-1$ = plato abajo del plato i .

superíndices:

$*$ = en un punto sobre los platos

\bullet = valor del equilibrio correspondiente a la concentración líquida exterior.

De estas definiciones, la eficiencia de columna global es la más fácil de usar pero también es la menos realista en la definición de los procesos, ya que para sistemas multicomponentes la columna "ideal" no tiene la misma distribución de producto que la columna real.

La eficiencia de plato por cuestiones prácticas es la más usual, pero no es muy precisa, ya que se espera que esta, sea constante de plato a plato o de componente a componente. Y esto a su vez depende de la hidráulica de los platos y de las propiedades físicas y de transporte, esto es, de factores tales como el área interfacial y limitaciones de transferencia de masa y de calor entre las fases, y la presencia del arrastrador o "entrainer".

La eficiencia por punto es la más difícil de utilizar de las tres, ya que introduce las características de mezclado de ambas fases, lo cual conlleva a que los resultados predichos se apeguen más a la realidad del funcionamiento de la columna.

Retomando la expresión de la eficiencia de plato de Murphree y considerando que dos fases líquidas existen, se tiene:

$$\eta_L^j = \frac{Y_{i,j} - Y_{i-1,j}}{K_{i,j} Y_{i,j}^* - Y_{i-1,j}} \quad (3.4)$$

para $j = 1, 2, \dots, c$.

3.3 GRADOS DE LIBERTAD.

A través del tiempo, los grados de libertad se han examinado y enumerado para los mecanismos de separación que involucran etapas en equilibrio.

La solución de los problemas de separación multicomponente, multifase y multietapa se encuentra en el

area de las soluciones simultaneas o iterativas de, literalmente, cientos de ecuaciones. Esto implica que un número suficiente de variables de diseño se deben de especificar de tal forma que el número desconocido de variables sea igual al número de ecuaciones independientes. Cuando esto se lleva a cabo, un proceso de separación dado se especifica de manera única (6).

Si se considera la columna azeotrópica de la Fig. (3.1). El análisis de grados de libertad realizado para este sistema es el siguiente:

Se considera que cada línea tiene $C + 3$ variables:

- composición	C
- temperatura	1
- presión	1
- flujo	1
	<hr/>
	$C + 3$

FLASH A TRES FASES:

Variables	Ecuaciones
$4(C+4)+1 = 4C + 13$	Balance por componentes C-1
	Balance total 1
	Balance de calor 1
	Restricciones fracc. mol 4
	Relaciones de equil. 2C
	Ecs. de temperatura 2
	Ecs. de presión 2
	<hr/>
	$3C + 9$

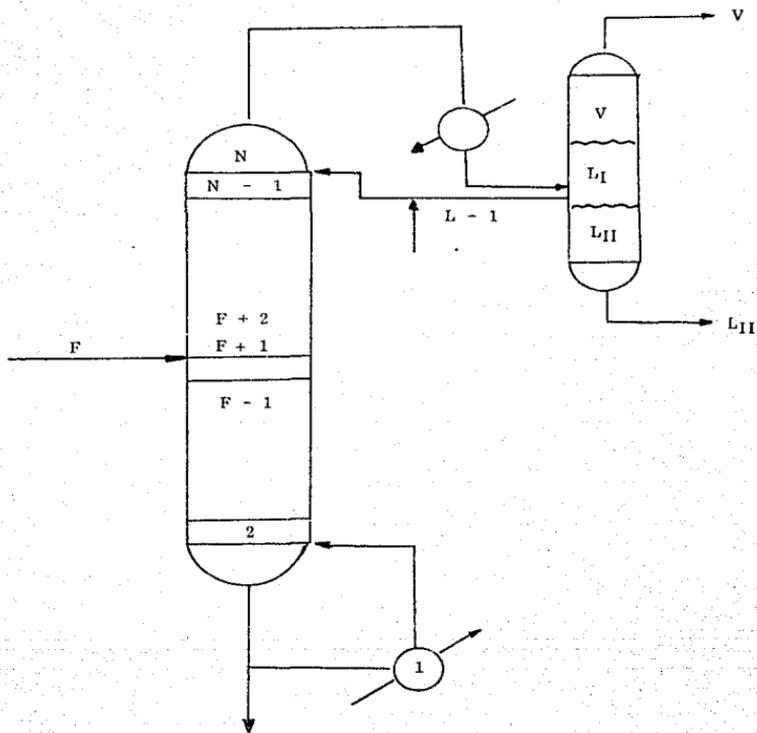


FIG. 3.1 REPRESENTACION ESQUEMATICA DE UNA COLUMNA AZEOTROPICA

PUNTO DONDE ENTRA EL ARRASTRADOR:

Variables

Ecuaciones

(la entrada del arrastador se considera de un solo componente).

$$2(C + 3) + 4 + 1 = 2C + 11$$

Balance por comp.	C-1
Balance total	1
Balance de calor	1
Restric. fracc. mol	3

$$C + 4$$

ETAPA DE ALIMENTACION:

Variables

Ecuaciones

$$5(C+3) + 1 = 5C + 16$$

Balance por compon.	C-1
Balance total	1
Balance de calor	1
Restric. fracc. mol	5
Relaciones de eq.	C
Ec. de temp.	1
Ec. de presión	1

$$2C + 8$$

NODO DE SEPARACION.

Variables

Ecuaciones

$$3(C+3) + 1 = 3C + 10$$

Igualdad de fracc. mol	2(C-1)
Balance total	1
Balance de calor	1
Restric. fracc. mol	3
Ec. de temperatura	1
Ec. presión	1

$$2C + 5$$

REBOILER TOTAL.

Variables

$$2(C + 3) = 2C + 7$$

Ecuaciones

Balance por componentes	C - 1
Balance total	1
Balance de calor	1
Restricc. fracc. mol	2
	<hr/> C + 3

N-1 ETAPAS (SIMILAR A (N-F)) Y ((F-1)-1) ETAPAS.

Variables

$$N_V = N(4(C+3)+1) - 2(N-1)(C+3) + 1$$

$$N_V = 2NC + 7N + 2C + 7$$

$$N_E = N(2C + 7) - 2(N-1)$$

$$N_E = 2NC + 5N + 2$$

Ecuaciones

Balance por comp.	C - 1
Balance total	1
Balance de calor	1
Restric. fracc. mol	4
Relacion de Eq.	C
Ec. de temperatura	1
Ec. de presion	1
	<hr/> 2C + 7

Elemento

 N_V N_E

Flash a tres fases	4C + 13	3C + 9
punto donde entra el arrastrador	2C + 11	C + 4
(N-F) etapas	2(N-F)C + 7(N-F) + 2C + 7	2(N-F)C + 5(N-F) + 2
Etapas de alimentacion	5C + 16	2C + 8
(F-1)-1 etapas	2(F-2)C + 7(F-2) + 2C + 7	2(F-2)C + 5(F-2) + 2
Nodo de separación A	3C + 10	2C + 5
Reboiler total	2C + 7	C + 3

$$N_V = 2NC + 7N + 6C + 14$$

$$N_E = 2NC + 5N + 5C + 13$$

$$G.I. = 2N + C + 14$$

POSIBLES ESPECIFICACIONES DE VARIABLES.

	N _v
1. Fracciones mol y flujo total de alim.	C
2. Temperatura de la alimentación	1
3. Presión de la alimentación	1
4. Presión de c/etapa (incluyendo reboiler total)	N
5. Presión en el divisor A	1
6. Presión a la entrada del flash a 3 fases	1
7. Presión de la entrada del arrastrador al mezclador	1
8. Calor transferido en c/etapa (excepto el reboiler parcial)	N - 1
9. Calor transferido en el divisor A	1
10. Carga térmica del reboiler	1
11. Calor transf. en el mezclador (unión mez.)	1
12. Relación de reflujo en fondos (divisor A)	1
13. Flujo del arrastrador alimentado	1
14. Temp. a la entrada del arrastrador	1
15. Presión a la entrada del arrastrador	1
16. Temp. a la entr. del flash a tres fases	1
17. Temp. del vapor a la salida del flash	1
18. Calor transferido en el flash	1

$$2N + C + 14$$

3.4.1 ECUACIONES Y ALGORITMO DE TSAI.

El algoritmo desarrollado por Tsai (1982) se basa en el modelo presentado por Fredenslund et al. (1977) el cual se basa en los trabajos de Naphtali y Sandholm (1971) y ha sido utilizado para el estudio del comportamiento de sistemas altamente no ideales. Para el equilibrio vapor-liquido se

incorporaron correlaciones de Prausnitz et al. (1977, 1980 y 1981) y Tsonopoulos (1972). La selección de estas correlaciones se justifica porque la separación se efectúa a bajas presiones, involucrando componentes polares. También hizo uso de la técnica de convergencia de Newton Raphson.

La columna de destilación utilizada para esta simulación es la presentada en la Fig. (3.2), y las especificaciones hechas para ejecutar los cálculos de forma rigurosa para sistemas multicomponentes etapa por etapa son:

- 1) El reboiler es la etapa 1, mientras que el condensador parcial es la etapa N.
- 2) La eficiencia de plato de Murphree es 100%
- 3) Localización de corrientes laterales y de salida
- 4) Composición, relación, estado térmico y localización de la alimentación.
- 5) Relación de flujo de domos total.
- 6) Relación de reflujo ó boil-up.
- 7) Distribución del perfil de presiones en la columna.

El producto destilado puede ser un vapor en su punto de rocío, un líquido en su punto de burbuja, un líquido subenfriado, ó una mezcla vapor líquido en equilibrio. Todos excepto el vapor en su punto de rocío requieren la presencia de un condensador. La Fig. (3.3) es la representación de una etapa n cuya nomenclatura es la siguiente:

- H = entalpía de la fase vapor
- h = entalpía de la fase líquida
- H_f = entalpía de la alimentación
- V = flujo del vapor total
- v = flujo de componente vapor
- L = flujo de líquido total
- l = flujo de componente líquido
- F = alimentación total
- f = alimentación de componente
- S^L = corriente de retiro de líquido

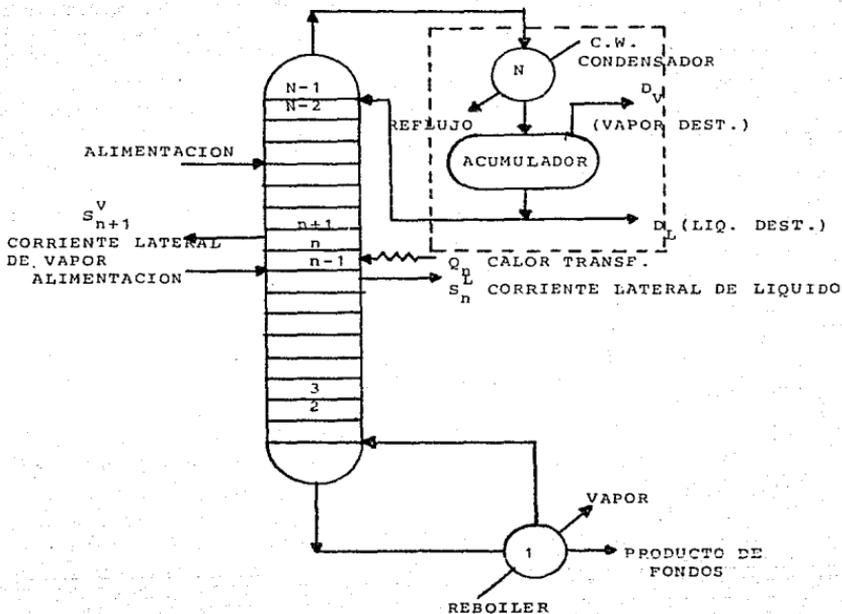


FIG. 3.2 CONFIGURACION DE UNA COLUMNA DE DESTILACION.

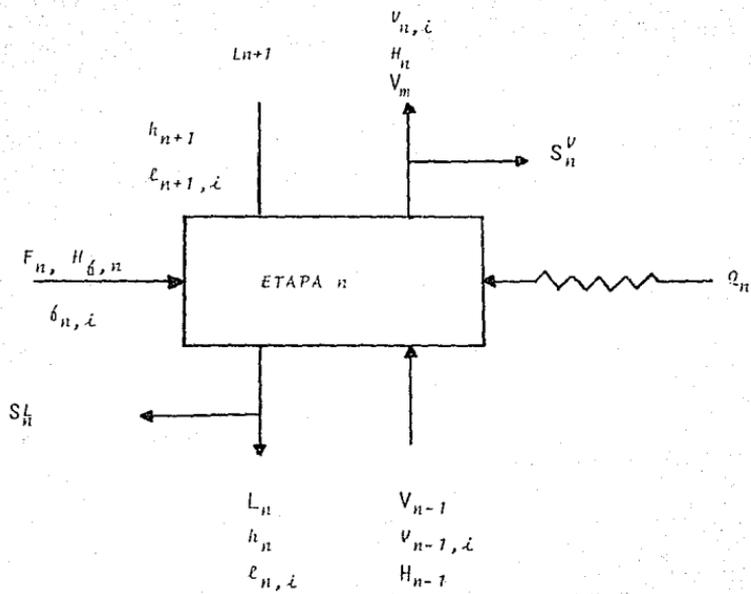


FIG. 3.3 CONFIGURACION DE UNA ETAPA.

S^v = corriente de retiro de vapor.

Q_n = calor intercambiado con los alrededores

Las funciones que describen la etapa n Fig.(3.3) se listan a continuación:

BALANCE DE MASA POR COMPONENTE

$$F_1(n,i) = \left(1 + \frac{S_n^L}{L_n}\right) l_{n,i} + \left(1 + \frac{S_n^V}{V_n}\right) v_{n,i} - v_{n-1,i} - l_{n+1,i} - f_{n,i} = 0 \quad (3.5)$$

CONDICION DE EQUILIBRIO (cumple con la eficiencia de plato de Murphree).

$$F_2(n,i) = n \frac{K_{n,i} Y_n}{L_n} l_{n,i} - v_{n,i} + (1-n) \frac{Y_n}{V_{n-1}} = 0 \quad (3.6)$$

donde la eficiencia de plato de Murphree (la cual se definió anteriormente) es rescrita como:

$$\eta_n = \frac{Y_{n,i} - Y_{n-1,i}}{K_{n,i} X_{n-1,i} - Y_{n-1,i}} \quad (3.7)$$

y el coeficiente de reparto es definido por:

$$K_{n,i} = \left(\frac{Y_i}{X_i}\right)_n = \left(\frac{\gamma_i f_i^o}{\phi_i p}\right)_n \quad (3.8)$$

BALANCE DE ENERGIA.

$$F_3(n) = \left(1 + \frac{S_n^L}{L_n}\right) h_n + \left(1 + \frac{S_n^V}{V_n}\right) H_n - H_{n-1} - h_{n+1} -$$

$$h_n F - Q_n + h_{n+1} \text{mez} = 0 \quad (3.9)$$

los cálculos de entalpía asociados con esta ecuación son los siguientes:

. Entalpía del líquido

$$h_n = 1 \int_{T_{ref}}^{T} C_{pL}(T) dT + h_{n,mez} \quad (3.9a)$$

donde:

$C_{pL}(T)$ = Capacidad calorífica específica del componente la cual es una función polinomial de la temperatura

T_{ref} = Temperatura de referencia usada en los cálculos de entalpía, se utiliza el punto normal de ebullición.

$h_{L,mez}$ = Calor de mezclado (2).

. Entalpía del vapor

$$H_V = V_L \left\{ \lambda + \int_{T_{ref}}^T C_{pV}(T) dT + \Delta H \right\} \quad (3.9b)$$

donde:

$C_{pV}(T)$ = Capacidad calorífica específica del componente, que es una función polinomial de la temperatura

λ = Calor latente de vaporización.

ΔH = Corrección de la entalpía, debido a efectos de temperatura y presión.

ALGORITMO DE ITERACION

Las funciones discrepantes, $F_i(N_i)$, son una medida cuantitativa de la falta de variables independientes, $I_{n,i}$,

$V_{n,i}$ y T_n para satisfacer las condiciones físicas de la columna.

Estas relaciones comprenden un vector de funciones de prueba:

$$\underline{F}(\underline{X}) = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{bmatrix} = \underline{0} \quad (3.10)$$

Las cuales pueden resolverse para muchas igualdades desconocidas:

$$\underline{X} = \begin{bmatrix} \underline{I} \\ \underline{V} \\ \underline{I} \end{bmatrix} \quad (3.11)$$

donde el vector \underline{I} contiene todos los elementos $I_{n,i}$, \underline{V} todos los elementos $V_{n,i}$ y \underline{I} todos los elementos T_n . Una vez que todos los elementos anteriores se conocen, pueden evaluarse las relaciones de flujo de producto, composición y perfiles de concentración.

Para resolver la ecuación (3.10) se emplea el método de Newton Raphson de convergencia simultánea para todas las variables independientes, \underline{X} . Generando un nuevo grupo de valores de las variables independientes, \underline{X}_r , a partir de la estimación previa \underline{X}_{r-1} del siguiente modo:

$$\underline{X}_r = \underline{X}_{r-1} - [F'(\underline{X}_{r-1})]^{-1} \left(\frac{\partial F}{\partial \underline{X}} \right) \Big|_{\underline{X}_{r-1}} \quad (3.12)$$

cuando $(\underline{X}_r - \underline{X}_{r-1})$ es lo suficientemente pequeño, el grupo de valores correctos de \underline{X} ha sido encontrado y la iteración se termina.

Las iteraciones son arbitrariamente limitadas de la

siguiente forma:

- 1) no se permiten relaciones de flujo molar de componentes con valor negativo.
- 2) Si las relaciones de flujo de los componentes exceden 1.0, se igualan a este.
- 3) El cambio máximo de temperatura de cada etapa es 10 K.

El programa propuesto por Tsai está limitado en el sentido de que no es posible encontrar en la literatura constantes para el calor específico del líquido de cualquier compuesto. Los datos de C_p líquido son muy pocos comparados con los valores existentes de C_p de vapor; por lo que no es posible resolver cualquier problema que se proponga, es decir, es función de la existencia de dichos datos.

El modelo de Tsai tiene cierta versatilidad ya que se puede trabajar la torre de cinco diferentes maneras (referidos en el capítulo IV). Da mayor información a cerca de las condiciones físicas y la composición de los componentes cuando se encuentra en una zona de dos fases líquidas. Aunque la existencia de dos fases líquidas solo checka en el plato superior de la torre.

3.4.2 ECUACIONES Y ALGORITMO DE SEIDER-ROSS.

Dentro de los trabajos anteriores que consideraron dos fases líquidas en la simulación de torres azeotrópicas heterogéneas, se encuentran el algoritmo de Block y Hegner (1976,1977) ; ellos trabajaron con el sistema propanol-etanol-agua con y sin corrientes laterales considerando una eficiencia del 100% sobre los platos, desafortunadamente ellos no discuten las características de convergencia. Boston y Shah (1979) desarrollaron un algoritmo más eficiente, pero continúan suponiendo eficiencia de plato de 100%. Contrariamente a estos dos

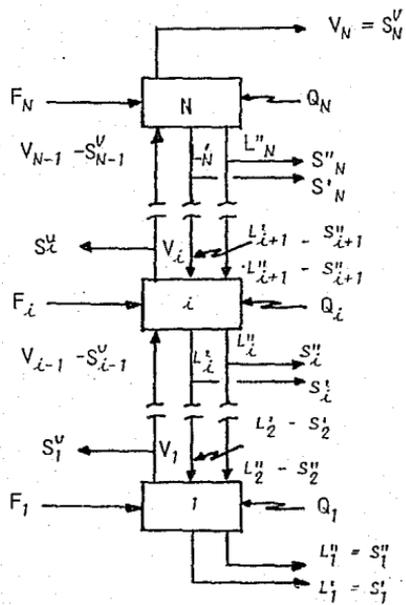


FIG. 3.4 ESQUEMA DE UNA TORRE.

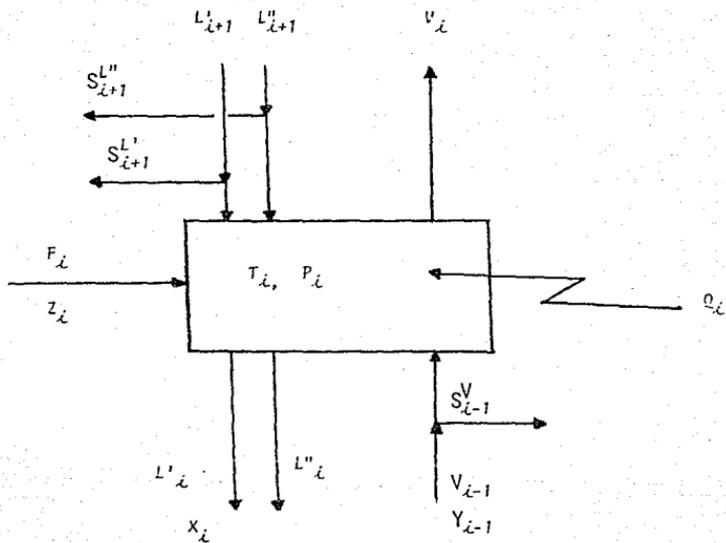


FIG. 3.5 ESQUEMA DE UN PLATO CON DOS FASES LIQUIDAS.

donde las entalpías molares son dadas como:

$$h_i^L = h_i^L(x_i, T_i, P_i) \quad (3.39)$$

Cuando no se presenta una segunda fase, se omiten todas las variables denominadas con superíndices primas.

Los algoritmos que resuelven las ecuaciones MESH de forma simultánea tienen bastante éxito para simular torres de destilación de N etapas, con una alta aproximación para localizar platos con dos fases líquidas; por ello, Prokopakis incluyó en su trabajo el modelo de Ross y Seider (1981), ya que este localiza platos con dos fases líquidas.

En este algoritmo, las especificaciones incluyen la relación de reflujo y la relación de flujo de los fondos. Dando estimados para las relaciones de flujo del líquido y del vapor, y composiciones y temperaturas de los platos, composiciones de las dos fases líquidas en equilibrio sobre cada plato son calculadas aproximadamente. Entonces, utilizando un método similar al de Boston y Sullivan (1974), se estiman los coeficientes para aproximar los valores K y los modelos de entalpía. Sobre la convergencia de este loop interno el loop externo es repetido con nuevos valores de relaciones de flujo, composiciones y temperaturas hasta lograr la convergencia.

Las ecuaciones MESH son resueltas usando técnicas de "descomposición de ecuaciones", en las cuales, grupos de ecuaciones se resuelven simultáneamente para un subgrupo desconocido, sobre todos los platos. Por ejemplo, las ecuaciones de balance de masa y equilibrio son combinadas para eliminar las fracciones mol del líquido de la especie j en cada fase líquida sobre el plato i, X_{ij}^v y X_{ij}^l ; dando los últimos valores supuestos. Las ecuaciones resultantes son linealizadas en las fracciones mol del líquido, x_{ij} , las cuales son determinadas por la inversión de la matriz de coeficientes tridiagonal.

Resumiendo, se puede decir que el algoritmo trabajaba

bien para sistemas de amplio y cercano punto de ebullición con un alto grado de no idealidad. Este evita oscilaciones entre una y dos fases líquidas durante las iteraciones, cuando las concentraciones se aproximan a la región de dos fases líquidas.

3.4.4 ECUACIONES Y ALGORITMO DE KOVACH (1986).

Al realizar el estudio del tiempo real de respuesta a cambios en la alimentación y en la relación de reflujo, se hace necesario un modelo dinámico. Sin embargo, primeramente se tiene que implementar un modelo a régimen permanente para limitar la solución antes de extender a régimen dinámico.

La nomenclatura utilizada por Kovach (1986), es la usada por Naphtali y Sandholm (1971) con algunos términos adicionales para una descripción completa del modelo. La torre es modelada como una combinación de modelos para un plato estándar, un reboiler y un condensador/decantador.

Considerando una columna de N_i etapas y separando N_s especies las cuales pueden formar una o dos fases líquidas. Además, la etapa del domo es referida como la etapa 1 y se simula como un plato estandar; la etapa de fondos también puede ser modelada como un plato estándar ó como un reboiler. Las corrientes vapor o líquido pueden intercambiarse entre etapas no adyacentes. Puede haber oclusión de la fase vapor en el líquido, del arrastrador del líquido en la fase vapor y reacción química en el líquido sobre los platos. Puede especificarse una eficiencia de plato de Murphree por separado sobre cada plato. Sin embargo, cuando dos fases líquidas existen se modelan en equilibrio. Una corriente de alimentación puede introducirse en cada plato. También corrientes laterales de vapor ó de líquido pueden ser retiradas de cada plato. Las etapas intermedias pueden tener una carga de calor específica.

PLATO ESTANDAR.

TORRE.

El esquema del plato i de la Fig.(3.6) ilustra las variables involucradas en el balance de masa y energía. V_{ji} , T_i y I_{ji} son las relaciones de flujo de la especie j en el vapor que abandonan el plato i (después la corriente lateral es removida), la temperatura y la relación de flujo de la especie j en el líquido, respectivamente. Estos son usualmente desconocidos y son las variables de iteración del modelo de Naphthali-Sandholm. Donde necesariamente, las relaciones de flujo de la especie j en la segunda fase líquida (I'_{ji}). Esto es, las relaciones de flujo para las tres fases son V_j , I'_{ji} , y I''_{ji} .

Los balances de masa para la especie j sobre el plato i son

$$\begin{aligned}
 M_{ji} = & (1 + S_i^V + \phi_i^V)V_{ji} + (1 + S_i^L + \phi_i^L)I'_{ji} + (1 + S_i'' + \phi_i'')I''_{ji} \\
 & + Y_{ji}A_j^V + X_{ji}A_i^L + X''_{ji}A_i'' - V_{j,i+1} - I'_{j,i+1} - I''_{j,i+1} - \\
 & \phi_{i-1}^V V_{j,i-1} - \phi_{i+1}^L (I'_{j,i+1} + I''_{j,i+1}) - f_{ji}^V - f_{ji}^L - P_{ji} - P_{ji}'' - \\
 & r_{ji} U_j \quad \quad \quad (3.40) \\
 & j = 1, \dots, N
 \end{aligned}$$

BALANCE DE ENERGIA.

$$\begin{aligned}
 E_i = & (1 + S_i^V + \phi_i^V)V_i H_i + (1 + S_i^L + \phi_i^L)I'_i h'_i + \\
 & (1 + S_i'' + \phi_i'')I''_i h''_i + A_i^V H_i + A_i^L h'_i + A_i'' h''_i - V_{i+1} H_{i+1} -
 \end{aligned}$$

$$L_{i-1}^{\prime} h_{i-1}^{\prime} - L_{i-1}^{\prime\prime} h_{i-1}^{\prime\prime} - A_{i-1}^V V_{i-1} H_{i-1} -$$

$$\phi_{i+1}^L (L_{i+1}^{\prime} h_{i+1}^{\prime} + L_{i+1}^{\prime\prime} h_{i+1}^{\prime\prime}) - F_{i+1}^V H^F - F_{i+1}^L H^F - P_{i+1}^V - P_{i+1}^L h_{i+1}^{\prime}$$

$$- P_{i+1}^L h_{i+1}^{\prime\prime} + \Delta H_{Ri} + Q_i = 0 \quad (3.41)$$

Las ecuaciones para el equilibrio vapor-liquido con eficiencia de plato de Murphree son:

$$Q_{ji}^{VL} = \frac{\eta_{ji} K_{ji} V_{ji}^{\prime}}{L_i^{\prime}} - v_{ji} + (1 - \eta_{ji}) Y_{j,i+1} V_i = 0 \quad (3.42)$$

$$j = 1, \dots, N$$

donde

$$Y_{j,i+1} = \frac{v_{j,i+1} + P_{j,i+1}^V + f_{ji}^V}{V_{i+1} + P_{i+1}^V + F_i^V}$$

y la ecuación para el equilibrio liquido-liquido es:

$$Q_{ji}^{LL} = \frac{1_{ji}^{\prime}}{L_i^{\prime}} Y_{ji}^{\prime} - \frac{1_{ji}^{\prime\prime}}{L_i^{\prime\prime}} Y_{ji}^{\prime\prime} \quad (3.43)$$

$$j = 1, \dots, N_2$$

Las variables A_i^V , A_i^{\prime} y $A_i^{\prime\prime}$ permiten la especificación de las relaciones de flujo "absoluto" de las corrientes laterales. ϕ_i^V y ϕ_i^L son las fracciones del vapor ocluido y del arrastrador liquido respectivamente. p_{jib} es la velocidad de flujo de la especie j desde el plato i al plato i . r_{ji} es la velocidad de producción de la especie j a través de la reacción i , U_i es el volumen del líquido, y ΔH_{Ri} es el calor de reacción en el plato i . La

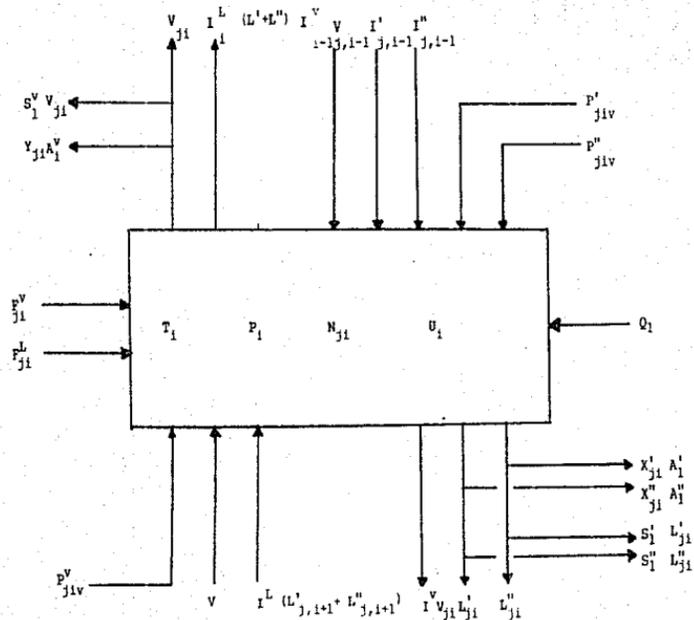


FIG. 3.6 ESQUEMA DE UN PLATO

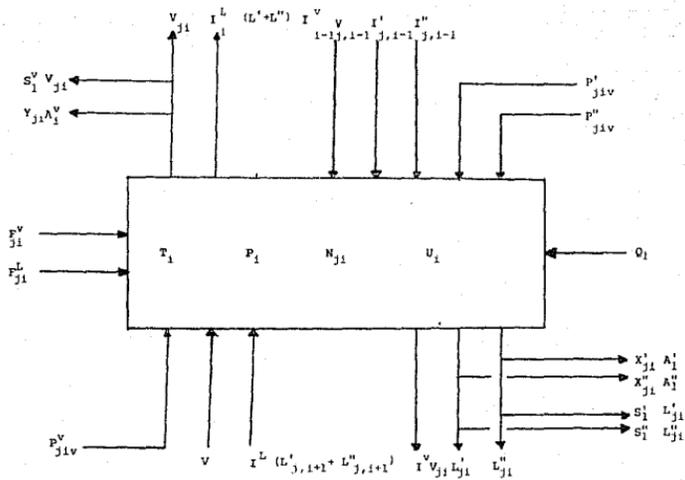


FIG. 3.6 ESQUEMA DE UN PLATO

Ec.(3.43) se incluye solamente cuando existe una segunda fase líquida sobre el plato i , con una sola fase líquida estas ecuaciones se omiten, eliminando $1''_{ji}$ de las ecuaciones restantes.

Las ecuaciones (3.40) a (3.43) se aplican a los platos del interior de la columna, así como al condensador parcial y a un reboiler cuando se conoce la carga de calor. Hay $NP_i N_o + 1$ ecuaciones con igual número de variables desconocidas en cada plato, donde NP_i es el número de fases sobre el plato i . Usando la ordenación de Wayburn y Seader (1984), el balance de masa son las primeras N_o ecuaciones, el balance de energía es la $N_o + 1$ ecuación, y le siguen las ecuaciones de equilibrio. Además, v_{ji} son las primeras N_o variables desconocidas, seguidas por T_i , $1'_{ji}$ y $1''_{ji}$ (cuando apliquen). Los vectores de funciones y las variables de iteración son:

$$f_i = [M_{i,i} \dots M_{N_o,i} \quad E_i Q_{i,i}^{VL} \dots Q_{N_o,i}^{VL} \quad Q_{i,i}^{LL} \dots Q_{N_o,i}^{LL}]^T$$

$$x_i = [v_{i,i} \dots v_{N_o,i} \quad T_{i,i} \quad 1'_{i,i} \dots 1'_{N_o,i} \quad 1''_{i,i} \dots 1''_{N_o,i}]^T$$

Estas sitúan las grandes derivadas de temperatura del balance de energía sobre la diagonal y reduce la necesidad de pivotar durante la inversión de la submatriz \underline{B} del Jacobiano, figuras (3.9) y (3.10).

REBOILER.

Para el reboiler, el balance de energía es reemplazado con una ecuación especificada. Las especificaciones pueden incluir: la relación de flujo de fondos de una especie individual, la relación de fondos total, la relación de boil-up total o por especies, y la pureza. Las especificaciones que involucran las relaciones de flujo de

la fase líquida se refieren a la combinación de ambas fases líquidas (por ejemplo, las especificaciones de pureza se refieren al promedio de la fracción mol del líquido).

CONDENSADOR/DECANTADOR.

Con excepción de las ecuaciones de balance de masa y equilibrio líquido-líquido, las ecuaciones que describen al condensador/decantador difieren significativamente de las de un plato estándar. Considerando la fig.(3.11) los balances de masa son:

$$M_{j1} = (1 + S'_1)l'_{j1} + (1 + S''_1)l''_{j1} + d'_j + d''_j + \sum_{i=1}^N A'_i l'_{i1} + \sum_{i=1}^N A''_i l''_{i1}$$

$$v_{j,2} = \sum_{i=1}^N (l'_{i,2} + l''_{i,2}) - r_{j1}^L - r_{j1}^V - p_{j1}^V - p_{j1}''$$

$$p_{j1}'' - r_{j1}^U = 0 \quad j = 1, \dots, N \quad (3.44)$$

Note que las variables d' , d'' , A'_i , A''_i , S'_1 y S''_1 permiten especificaciones alternadas para los dos líquidos destilados. El balance de energía es reemplazado por una ecuación especificada:

$$SPI = \text{esp}_1(\underline{d}', \underline{d}'', I_1, \underline{l}'_1, \underline{l}''_1) \quad (3.45)$$

donde las funciones permiten diferentes especificaciones incluyendo I_1 y las relaciones de reflujo, $R' = \sum l'_i / \sum d'_i$ y $R'' = \sum l''_i / \sum d''_i$. Las ecuaciones para el equilibrio vapor-líquido (3.44) se reemplazan por las ecuaciones de punto de burbuja:

$$BP1 = 1 - \sum_{i=1}^N K_{ji} \{T_1 + \Delta T_1, x_{i1}\} = 0 \quad (3.46)$$

donde ΔT_1 son los grados de subenfriamiento, y las igualdades de composición:

$$EQ'_{j1} = \frac{l'_{j1}}{\sum_k l'_{k1}} - \frac{d'_j}{\sum_k d'_k} = 0 \quad (3.47)$$

$$j = 1, \dots, N_o - 1$$

En la ecuación (3.47) solamente $N_s - 1$ son ecuaciones independientes. De aquí que las ecuaciones asociadas con las especies con las mismas concentraciones se excluyen. Finalmente, la ecuación (3.41) es modificada para expresar el equilibrio entre las dos fases líquidas:

$$Q_{j1}^{LL} = X'_{j1} \gamma'_{j1} (T_1 + \Delta T_2) + \frac{X'_1}{T_1} - X''_{j1} \gamma''_{j1} (T_1 + \Delta T_2) + \frac{X''_1}{T_1} \quad (3.48)$$

$$j = 1, \dots, N_o$$

con una especificación

$$SP2 = \text{espec}_2 - f(d', d'', T_1, l'_{11}, l''_{11}) \quad (3.49)$$

y las igualdades de composición

$$EQ''_{j1} = \frac{l''_{j1}}{\sum_k l''_{k1}} - \frac{d''_j}{\sum_k d''_k} = 0 \quad (3.50)$$

$$j = 1, \dots, N_{s-1}$$

Cuando el vapor condensa en casi una sola fase líquida, no es necesario el decantador y las ecuaciones (3.48) y (3.50) se eliminan.

Las ecuaciones de balance de masa (3.44) son similares a las de un plato estandar, pero son expresadas en terminos de d' y d'' además de V_1 . Cuando la temperatura del decantador se especifica por debajo de saturación, la ecuación de punto de burbuja se elimina y T_1 no se considera en las variables de iteración. Las funciones de las

ecuaciones (3.45) y (3.50) permiten muchas especificaciones, algunas de las cuales son: (1) relación de flujo destilado de una especie en ambas fases, (2) relación de flujo destilado total de ambas fases, (3) fracción mol promedio de una especie en el decantador, y (4) cociente de las relaciones de reflujo, R'/R'' . Esto es, si las funciones pueden ser modificadas para incluir nuevas especificaciones.

Hay $NP_1 N_S + 1 + (NP_1 - 2)N_S$ ecuaciones en $NP_1 N_S + 1 + (NP_1 - 2)N_S$ desconocidas para el condensador decantador, reduciéndose a $2N_S + 1$ cuando no es necesario el decantador. Los vectores de funciones y variables de iteración son:

$$\underline{f}_1 = [M_{1,1} \dots M_{Ns,1} \text{ SP1 } BP_1 \text{ EQ}'_{1,1} \dots \text{EQ}'_{Ns-1,1} Q^{LL}_{1,1} \dots Q^{LL}_{Ns,1} \text{ SP2 } \text{EQ}''_{1,1} \dots \text{EQ}''_{Ns-1,1}]^T$$

$$\underline{x}_1 = [M_{1,1} \dots d_{Ns,1} T'_{1,1} \dots l'_{Ns,1} l''_{1,1} \dots l''_{Ns,1} d''_{1,1} \dots d''_{Ns,1}]^T$$

Las especificaciones para la torre incluyen la presión de los platos, eficiencias de plato de Murphree, cargas de calor de plato, y localización de corrientes laterales, inter-uniones y corrientes de alimentación. También cuando la oclusión, arrastrador o reacción química son considerados en el modelo, los datos concernientes al diseño mecánico pueden requerirse (e.g. el holdup del líquido, el área de sección transversal para el flujo, etc.).

Las funciones de especificación del condensador / decantador y reboiler ambas están restringidas por las variables presentes en el condensador/decantador y reboiler respectivamente.

Las ecuaciones y variables se agrupan por etapa para producir el bloque tri-diagonal de la matriz Jacobiana. En las figuras (3.9) y (3.10) se muestran los patrones de las derivadas para un condensador decantador y dos platos estándar con tres, tres y dos fases respectivamente. La fase

vapor es modelada por una Ecuacion de Estado y la fase liquida con el producto de la fugacidad del liquido puro y los coeficientes de actividad (usando eqs. de UNIQUAC y NRTL).

CAPITULO IV

RESULTADOS

En el presente capítulo se presentan 8 ejemplos los cuales fueron resueltos con el programa de Tsai y dos ejemplos que fueron resueltos con el programa de Prokopakis.

Para todas las corridas se utilizó el sistema benceno-etanol-agua debido a que fue el sistema para el cual se encontraron todos los datos y los resultados necesarios para poder correr y comparar los dos programas con el mismo ejemplo, como es el caso de los ejemplos 7 (Prokopakis) y 8 (Tsai) y de los ejemplos 9 (Prokopakis) y 10 (Tsai).

En el análisis de resultados se presenta una corrida extra del ejemplo 2 en el cual se tiene una eficiencia de plato del 70% (los 10 ejemplos anteriores tienen una eficiencia de 100 %), para poder observar como afecta a los perfiles de temperatura y composición de la columna.

Los 10 ejemplos fueron corridos anteriormente tanto por Prokopakis (7 y 9) como por Tsai (1-6, 8, 10), ya que uno de los objetivos principales de hacer esto fue verificar que ambos programas corrieran bien para poder utilizarlos después con datos y sistemas diferentes.

Ninguno de los dos autores aclara bien de donde son las torres para las cuales se corrieron los programas. Solamente Tsai establece que la planta típica purificadora de etanol descrita por Keister (1982), Black (1980) y Van Winkle (1967), es la que utilizó él. Además ninguno de los dos autores compara sus resultados con los que existen experimentalmente.

A) Comparar los resultados obtenidos en la presente tesis con los que obtuvieron los autores se observó que la mayoría de ellos concuerdan bastante bien (discrepancias hasta la segunda décima), razón por la cual no se presentan tablas de comparación entre los resultados obtenidos por los autores de los programas y los obtenidos en el presente trabajo.

EJEMPLO 1

ABSORBEDOR CON REBOILER ALGORITMO DE TSAI (41 ETAPAS).

ETAPA(ALIM)	41	37	
TEMP (°K)	308.200	310.97	
COMP1 BENC(MOL/HR)	400.000	0.000	400.000
COMP2 ETOH(MOL/HR)	169.200	191.900	361.100
COMP3 AGUA(MOL/HR)	22.650	66.600	89.250
TOTAL (MOL/HR)	591.850	258.500	850.350

ESTIMADO DEL GASTO DE PRODUCTO DE DOMOS :	727.000
ESTIMADO DEL GASTO DE PRODUCTO DE FONDOS :	123.250
PRESION EN EL DOMO DE LA COL. (mmHg) :	760.000
CAIDA DE PRESION POR PLATO :	0.001
RELACION DE VAPORIZACION :	6.015

TABLA 4.1

Ejemplo de la dest. azeotrópica completa-col. deshidratadora de etanol-abs. con reboiler (utilizando NRTL)

ETAPA	TEMP. (K)	PRES. (MM-HF)	EFF. (%)	FLUJO LIQ. (MOL/HR)	FLUJO VAP. (MOL/HR)
1	351.38	760.0	100.0	123.350	741.950
2	351.17	760.0	100.0	865.301	742.360
3	350.54	760.0	100.0	865.710	744.044
4	348.86	760.0	100.0	867.394	751.157
5	345.65	760.0	100.0	874.507	771.838
6	342.45	760.0	100.0	895.188	798.872
7	341.19	760.0	100.0	922.220	813.176
8	340.94	760.0	100.0	936.526	817.352
9	340.90	760.0	100.0	940.702	818.352
10	340.89	760.0	100.0	941.702	818.582
11	340.88	760.0	100.0	941.932	818.634
12	340.88	760.0	100.0	941.984	818.646
13	340.88	760.0	100.0	941.996	818.648
14	340.88	760.0	100.0	941.998	818.648
15	340.88	760.0	100.0	941.998	818.647
16	340.88	760.0	100.0	941.997	818.645
17	340.88	760.0	100.0	941.995	818.642
18	340.88	760.0	100.0	941.992	818.638
19	340.88	760.0	100.0	941.988	818.631
20	340.88	760.0	100.0	941.981	818.621
21	340.88	760.0	100.0	941.971	818.605
22	340.87	760.0	100.0	941.955	818.581
23	340.87	760.0	100.0	941.931	818.545
24	340.86	760.0	100.0	941.895	818.489
25	340.85	760.0	100.0	941.839	818.404
26	340.84	760.0	100.0	941.754	818.276
27	340.81	760.0	100.0	941.626	818.083
28	340.77	760.0	100.0	941.433	817.795
29	340.72	760.0	100.0	941.145	817.372
30	340.64	760.0	100.0	940.722	816.765
31	340.52	760.0	100.0	940.115	815.920
32	340.36	760.0	100.0	939.271	814.777
33	340.15	760.0	100.0	938.147	813.389
34	339.88	760.0	100.0	936.739	811.757
35	339.57	760.0	100.0	935.107	810.033
36	339.24	760.0	100.0	933.383	808.395
37	338.91	760.0	100.0	931.745	787.087
38	338.90	760.0	100.0	651.937	790.137
39	338.92	760.0	100.0	654.987	790.396
40	338.91	760.0	100.0	655.246	760.364
41	338.89	760.0	100.0	655.214	727.000

TABLA 4.2

Ejemplo de dest. azeotrópica completa col. deshidratadora de etanol-abs. con reboiler (utilizando NRTL)
Perfiles finales de composición de vapor (%mol)

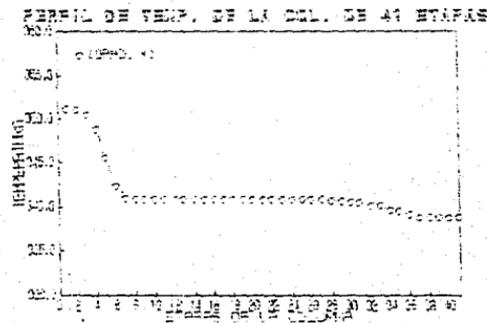
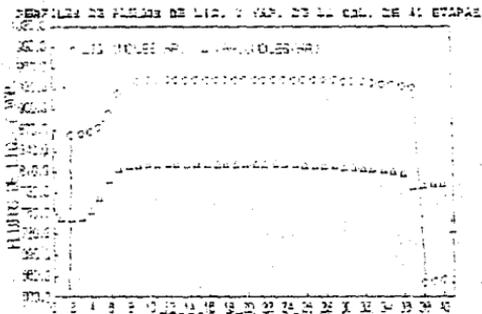
ETAPA	BENCENO	ETANOL	AGUA
1	0.485	99.515	0.000
2	1.580	98.419	0.000
3	4.824	95.176	0.000
4	13.184	86.816	0.000
5	28.473	71.527	0.000
6	43.500	56.500	0.000
7	50.697	49.303	0.000
8	52.810	47.189	0.000
9	53.324	46.676	0.000
10	53.443	46.556	0.000
11	53.470	46.529	0.000
12	53.477	46.523	0.000
13	53.478	46.521	0.001
14	53.478	46.519	0.002
15	53.478	46.518	0.003
16	53.478	46.517	0.004
17	53.478	46.515	0.007
18	53.478	46.512	0.009
19	53.477	46.507	0.015
20	53.477	46.499	0.023
21	53.475	46.488	0.036
22	53.474	46.470	0.055
23	53.472	46.443	0.085
24	53.468	46.401	0.129
25	53.463	46.338	0.198
26	53.455	46.241	0.302
27	53.443	46.095	0.460
28	53.426	45.875	0.698
29	53.401	45.547	1.052
30	53.365	45.064	1.570
31	53.318	44.370	2.311
32	53.259	43.401	3.339
33	53.195	42.104	4.699
34	53.141	40.461	6.397
35	53.117	38.520	8.362
36	53.146	36.400	10.452
37	53.240	34.275	12.484
38	54.842	33.001	12.155
39	55.004	32.858	12.138
40	55.014	32.812	12.174
41	54.998	32.725	12.276

TABLA 4.3

Ejemplo de la dest. azeotrópica completa-col. deshidratadora de etanol-abs. con reboiler (utilizando NRTL)
Perfiles finales de composición de líquido (%mol)

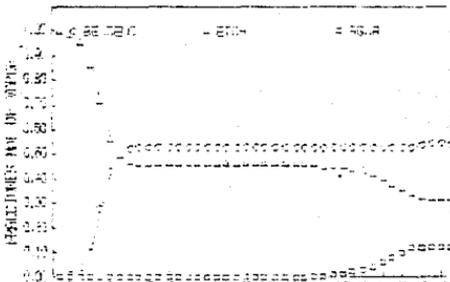
ETAPA	BENCENO	ETANOL	AGUA
1	0.132	99.868	0.000
2	0.434	99.566	0.000
3	1.374	98.626	0.000
4	4.156	95.843	0.000
5	11.343	88.657	0.000
6	24.568	75.432	0.000
7	37.699	62.300	0.000
8	44.037	55.963	0.000
9	45.902	54.097	0.000
10	46.357	53.643	0.000
11	46.462	53.538	0.000
12	46.486	53.514	0.000
13	46.941	53.508	0.000
14	46.493	53.506	0.001
15	46.493	53.506	0.002
16	46.493	53.505	0.002
17	46.493	53.504	0.004
18	46.993	53.502	0.006
19	46.492	53.999	0.009
20	46.492	53.994	0.013
21	46.491	53.488	0.020
22	46.490	53.478	0.031
23	46.489	53.463	0.048
24	46.487	53.440	0.074
25	46.483	53.404	0.113
26	46.478	53.349	0.172
27	46.470	53.267	0.263
28	46.459	53.141	0.400
29	46.441	52.952	0.607
30	46.416	52.669	0.914
31	46.380	52.255	1.364
32	46.333	51.658	2.008
33	46.274	50.826	2.900
34	46.208	49.711	4.081
35	46.149	48.298	5.553
36	46.115	46.627	7.258
37	46.128	44.803	9.069
38	64.303	30.841	4.856
39	66.184	29.320	4.496
40	66.373	29.149	4.477
41	66.387	29.092	4.520

GRAFICAS 4.1 Y 4.2 DEL EJEMPLO 1 (ABSORBEDOR
 CON REBOILER, ALGORITMO DE TSAI)

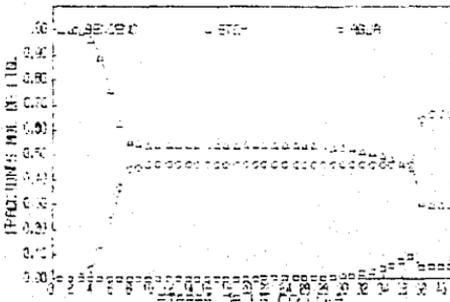


GRAFICAS 4.3 Y 4.4 DEL EJEMPLO 1 (ABSORBEDOR
 CON REBOILER, ALGORITMO DE TSAI)

PERFILES DE CONCENTRACION DE LA FASE VAP. EN LA COL. DE 40 ET



PERFILES DE CONCENTRACION DE LA FASE LIQ. DE LA COL. DE 40 ET



EJEMPLO 2

ABSORBEDOR CON REBOILER ALGORITMO DE TSAI (5 ETAPAS)

ETAPACALIM)	5	
TEMP (°K)	308.000	
COMP1 BENC (MDL/HR)	184.500	184.500
COMP2 ETOH (MDL/HR)	206.900	206.900
COMP3 AGUA (MDL/HR)	39.600	39.600
TOTAL	431.000	431.000

ESTIMADO DEL GASTO DE PRODUCTO DE DOMOS :	413.000
ESTIMADO DEL GASTO DE PRODUCTO DE FONDOS :	18.000
PRESION EN EL DOMO DE LA COL. (mmHg) :	760.000
CAIDA DE PRESION POR PLATO :	0.001
RELACION DE VAPORIZACION :	1.000

Ejemplo de la dest. azeotropica completa-col. agotadora de benceno (utilizando NRTL)

TABLA 4.4

Perfiles finales de la columna

ETAPA	TEMP. (K)	PRES. (MM-HG)	EFF. (%)	FLUJO LIQ. (MOL/HR)	FLUJO VAP. (MOL/HR)
1	348.48	760.0	100.0	18.000	18.000
2	345.71	760.0	100.0	36.000	18.308
3	343.24	760.0	100.0	36.308	18.651
4	341.80	760.0	100.0	36.651	18.873
5	341.15	760.0	100.0	36.873	413.000

TABLA 4.5

Perfiles finales de composicion de vapor (%mol)

ETAPA	BENCENO	ETANOL	AGUA
1	13.257	76.966	9.775
2	25.576	65.219	9.204
3	35.980	55.155	8.863
4	41.909	49.173	8.917
5	44.515	46.337	9.147

TABLA 4.6

Perfiles finales de composicion de liquido (%mol)

ETAPA	BENCENO	ETANOL	AGUA
1	3.624	86.264	10.110
2	8.441	81.615	9.940
3	14.693	75.652	9.653
4	20.090	70.433	9.476
5	23.220	67.280	9.499

TABLA 4.4b
 PERFILES FINALES DE LA COLUMNA

ETAPA	TEMP (K)	PRES (MMHG)	EFIC.	F.LIQ. (MOL/H)	F.VAP. (MOL/H)
1	346.75	760.004	100	18.000	18.000
2	343.55	760.003	70	36.000	17.235
3	342.23	760.002	70	35.235	16.730
4	341.53	760.001	70	34.730	16.441
5	341.18	760.000	100	34.441	413.000

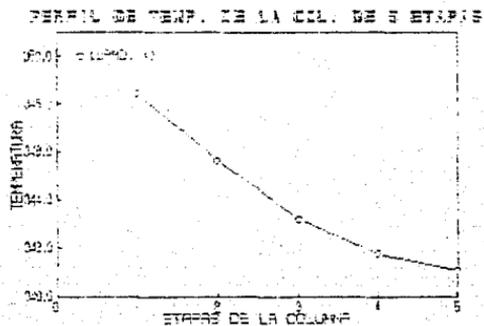
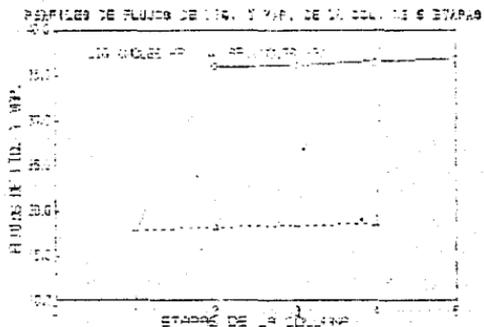
TABLA 4.5b
 PERFILES FINALES DE COMPOSICION DE VAPOR (% MOL)

ETAPA	BENCENO	ETANOL	AGUA
1	21.065	69.537	9.399
2	30.574	60.378	9.049
3	37.228	53.841	8.931
4	41.221	49.797	8.982
5	44.392	46.456	9.152

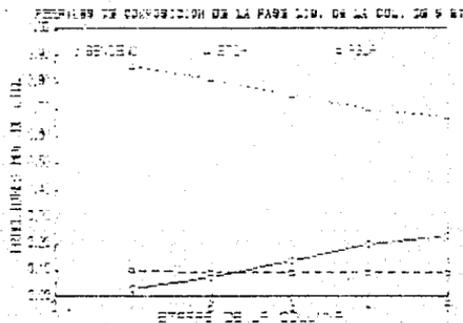
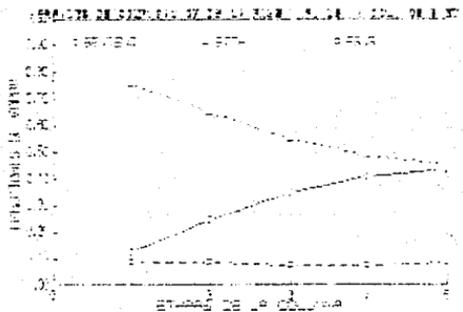
TABLA 4.6a
 PERFILES FINALES DE COMPOSICION DEL LIQUIDO (% MOL)

ETAPA	BENCENO	ETANOL	AGUA
1	6.450	83.534	10.016
2	13.758	76.535	9.707
3	18.250	72.207	9.543
4	21.276	79.230	9.493
5	23.049	67.429	9.522

**GRAFICAS 4.5 Y 4.6 DEL EJEMPLO 2 (ABSORBEDOR
CON REBOILER, ALGORITMO DE TSAI)**



GRAFICAS 4.7 Y 4.8 DEL EJEMPLO 2 (ABSORBEDOR
 CON REBOILER, ALGORITMO DE TSAI)



EJEMPLOS 3 Y 4

COL. DEST. GASTO DE REFLUJO Y REL. DE REFLUJO
 ESPECIFICADOS ALGORITMO DE TSAI (11 ETAPAS).

ETAPA (ALIM)	7	
TEMP (°K)	351.000	
COMP1 BENC (MOL/HR)	2.386	2.386
COMP2 ETOH (MOL/HR)	13.854	13.854
COMP3 AGUA (MOL/HR)	1.760	1.760
TOTAL	18.000	18.000

ESTIMADO DEL GASTO DE PRODUCTO DE DOMOS :	16.290
ESTIMADO DEL GASTO DE PRODUCTO DE FONDOS :	1.770
PRESION EN EL DOMO DE LA COL. (mmHg) :	770.000
CAIDA DE PRESION POR PLATO :	0.001
RELACION DE REFLUJO :	4.000

Ejemplo de la dest. azeotrópica completa-col. recuperadora de etanol (utilizando NRTL)

TABLA 4.7

Perfiles finales de la columna

ETAPA	TEMP. (K)	PFE. (MM-HG)	EFE. (%)	FLUJO LIQ. (MOL/HR)	FLUJO VAP. (MOL/HR)
1	351.26	760.0	100.0	1.770	79.817
2	351.25	760.0	100.0	81.587	79.796
3	351.25	760.0	100.0	81.566	79.778
4	351.24	760.0	100.0	81.548	79.761
5	351.24	760.0	100.0	81.531	79.740
6	351.22	760.0	100.0	81.516	79.723
7	351.16	760.0	100.0	81.503	79.723
8	350.92	760.0	100.0	81.493	79.733
9	349.96	760.0	100.0	81.503	80.371
10	348.16	760.0	100.0	64.141	81.150
11	345.20	760.0	100.0	64.920	16.230

TABLA 4.8

Perfiles finales de composición de vapor (%mol)

ETAPA	BENCENO	ETANOL	AGUA
1	0.000	91.531	6.468
2	0.000	91.149	8.850
3	0.001	90.795	9.202
4	0.005	90.469	9.525
6	0.092	89.831	10.076
7	0.384	89.320	10.294
8	1.586	87.984	10.428
9	4.179	85.493	10.351
10	6.223	83.450	10.321
11	14.701	75.333	9.965

TABLA 4.9

Perfiles finales de composición de líquido (%mol)

ETAPA	BENCENO	ETANO	AGUA
1	0.000	91.942	8.057
2	0.000	91.540	8.459
3	0.000	91.165	8.833
4	0.001	90.920	9.178
5	0.005	90.501	9.493
6	0.021	90.199	9.778
7	0.090	89.377	10.032
8	0.376	89.377	10.245
9	1.552	88.070	10.377
10	4.078	85.510	10.411
11	14.701	75.333	9.965

Ejemplo de la dest. azeotrópica completa-col. recuperadora de etanol (utilizando UNIQUAC)

TABLA 4.10

Perfiles finales de la columna

ETAPA	TEMP. (K)	PRES. (MM-HG)	EFF. (%)	FLUJO LIQ. (MOL/HR)	FLUJO VAP. (MOL/HR)
1	351.25	760.0	100.0	1.770	79.813
2	351.24	760.0	100.0	81.583	79.788
3	351.23	760.0	100.0	81.558	79.765
4	351.23	760.0	100.0	81.535	79.743
5	351.22	760.0	100.0	81.513	79.724
6	351.20	760.0	100.0	81.494	79.707
7	351.13	760.0	100.0	81.477	79.695
8	350.88	760.0	100.0	81.465	79.711
9	349.93	760.0	100.0	81.481	80.357
10	348.16	760.0	100.0	64.127	81.150
11	343.43	760.0	100.0	64.920	16.230

TABLE 4.11

Perfiles finales de composición de vapor (Wt%)

ETAPA	BENCENO	ETANOL	AGUA
1	0.000	92.208	7.792
2	0.000	91.773	8.227
3	0.001	91.293	8.706
4	0.004	90.877	9.115
5	0.105	90.482	9.411
6	0.103	90.068	9.830
7	0.416	89.461	10.123
8	1.664	88.001	10.337
9	4.239	85.592	10.376
10	6.027	83.371	10.602
11	10.701	79.050	10.248

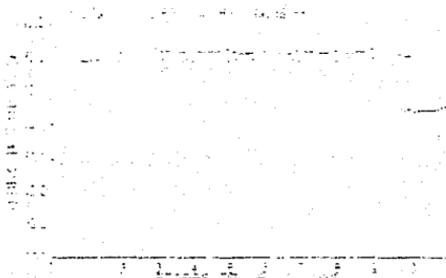
TABLE 4.12

Perfiles finales de composición de líquido (Wt%)

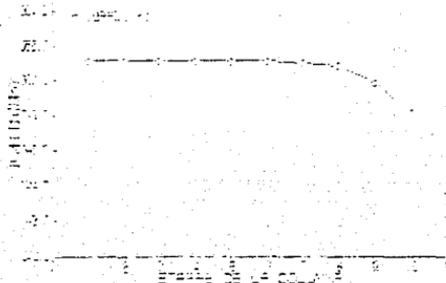
ETAPA	BENCENO	ETANOL	AGUA
1	0.000	92.706	7.293
2	0.000	92.219	7.780
3	0.000	91.757	8.241
4	0.001	91.223	8.774
5	0.004	90.917	9.078
6	0.028	90.431	9.541
7	0.100	90.107	9.793
8	0.407	89.571	10.021
9	1.628	88.130	10.241
10	1.008	85.427	10.365
11	14.701	75.150	10.048

GRÁFICAS 4.9 Y 4.10 DEL EJ.3 (COL. DEST. CON G.
 DE PRODUCTO Y REL. REFLUJO ESPECIF., ALGORITMO
 DE TSAI)

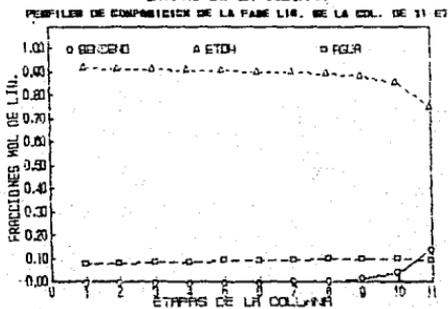
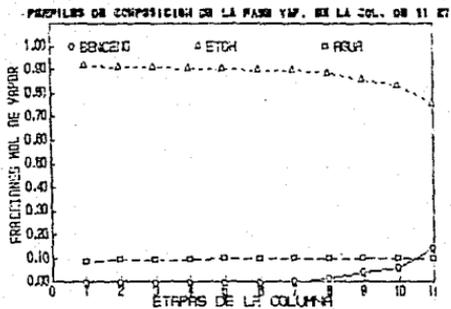
GRÁFICA 4.9: REFLUJO ESPECÍFICO (L/M²H) VS. PRODUCTO (L/M²H)



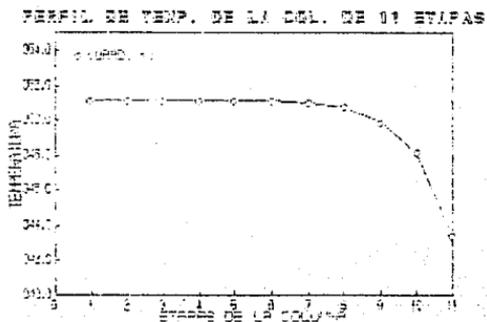
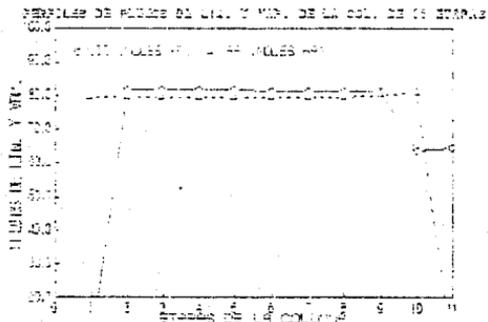
GRÁFICA 4.10: PRODUCTO (L/M²H) VS. REFLUJO ESPECÍFICO (L/M²H)



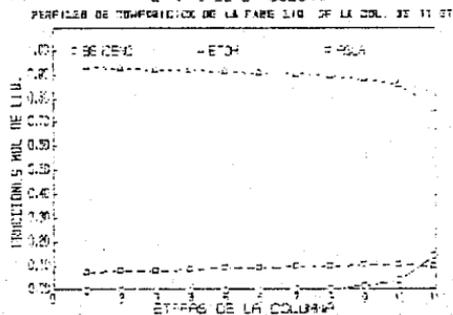
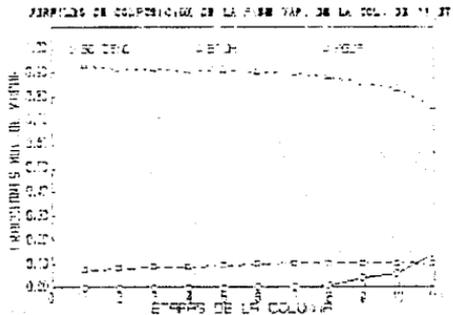
GRAFICAS 4.11 Y 4.12 DEL EJEMPLO 3 (COL. DEST.
 CON G. DE PRODUCTO Y REL. REFLUJO ESPECIF.,
 ALGORITMO DE TSAI)



GRAFICAS 4.13 Y 4.14 DEL EJEMPLO 4 (COL.DEST.
 CON G. DE PRODUCTO Y REL. DE REFLUJO ESPECIF.,
 ALGORITMO DE TSAI)



GRAFICAS 4.15 Y 4.16 DEL EJEMPLO 4 (COL. DEST.
 CON G. DE PRODUCTO Y REL. REFLUJO ESPECIF.,
 ALGORITMO DE TSAI)



EJEMPLO 5

COL. DEST. GASTO DE PRODUCTO Y REL. DE REFLUJO
 ESPECIFICADOS ALGORITMO DE ISAI (42 ETAPAS).

ETAPA(ALIM)	37		
TEMP(°K)	310.97	308.20	
COMP1 BENC(MOL/HR)	0.000	400.000	400.000
COMP2 ETOH(MOL/HR)	191.900	169.200	361.100
COMP3 AGUA(MOL/HR)	66.600	22.650	39.250
TOTAL	258.500	591.850	850.350

ESTIMADO DEL GASTO DE PRODUCTO DE DOMOS : 727.000
 ESTIMADO DEL GASTO DE PRODUCTO DE FONDOS : 123.350
 PRESION EN EL DOMO DE LA COL.(mmHg) : 760.000
 CAIDA DE PRESION POR PLATO : 0.001
 REL. DE REFLUJO : 0.000

TABLA 4.13

Ejemplo de la dest. azeotrópica completa-col. deshidratadora de etanol (utilizando NRTL)

ETAPA	TEMP. (K)	PRES. (MM-HG)	EFF. (%)	FLUJO LIQ. (MOL/HR)	FLUJO VAP. (MOL/HR)
1	351.37	760.0	100.0	123.350	742.938
2	351.15	760.0	100.0	866.288	743.382
3	350.47	760.0	100.0	866.733	745.226
4	348.71	760.0	100.0	868.576	752.942
5	345.42	760.0	100.0	876.292	774.546
6	342.32	760.0	100.0	897.896	801.250
7	341.16	760.0	100.0	924.599	814.708
8	340.93	760.0	100.0	938.058	818.552
9	340.89	760.0	100.0	941.902	819.468
10	340.89	760.9	100.0	942.818	819.678
11	340.88	760.0	100.0	943.028	819.726
12	340.88	760.0	100.0	943.076	819.736
13	340.88	760.0	100.0	943.086	819.738
14	340.88	760.0	100.0	943.088	819.738
15	340.88	760.0	100.0	943.088	819.737
16	340.88	760.0	100.0	943.087	819.735
17	340.88	760.0	100.0	943.085	819.732
18	340.88	760.0	100.0	943.082	819.728
19	340.88	760.0	100.0	943.078	819.721
20	340.88	760.0	100.0	943.071	819.711
21	340.88	760.0	100.0	943.061	819.696
22	340.87	760.0	100.0	943.046	819.672
23	340.87	760.0	100.0	943.022	819.636
24	340.86	760.0	100.0	942.986	819.581
25	340.85	760.0	100.0	942.930	819.497
26	340.84	760.0	100.0	942.846	819.369
27	340.81	760.0	100.0	942.719	819.177
28	340.78	760.0	100.0	942.527	818.890
29	340.72	760.0	100.0	942.240	818.470
30	340.64	760.0	100.0	941.819	817.865
31	340.53	760.0	100.0	941.215	817.022
32	340.37	760.0	100.0	940.372	815.900
33	340.15	760.0	100.0	939.250	814.492
34	339.89	760.0	100.0	937.842	812.857
35	339.57	760.0	100.0	936.206	811.127
36	339.24	760.0	100.0	934.477	809.482
37	338.91	760.0	100.0	932.831	788.168
38	338.90	760.0	100.0	653.018	791.221
39	338.92	760.0	100.0	656.071	791.479
40	338.91	760.0	100.0	656.329	791.442
41	338.89	760.0	100.0	656.292	727.004
42	338.89	760.0	100.0	0.004	727.000

TABLA 4.14

Ejemplo de dest. azeotrópica completa-col. deshidratadora de etanol (utilizando NRTL)
Perfiles finales de composición de vapor (%mol)

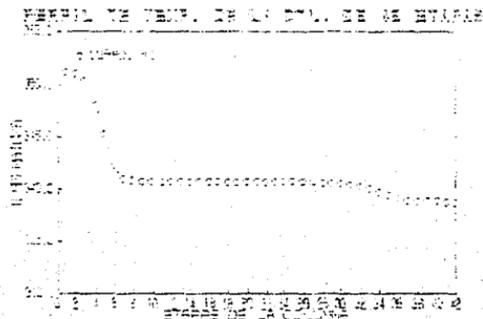
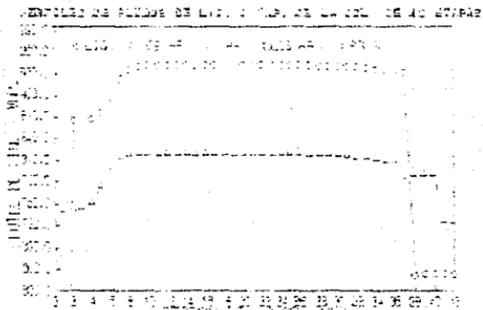
ETAPA	BENCENO	ETANOL	AGUA
1	0.519	99.481	0.000
2	1.691	98.309	0.000
3	5.143	94.857	0.000
4	3.924	86.076	0.000
5	29.512	70.488	0.000
6	44.173	55.827	0.000
7	50.925	49.075	0.000
8	52.870	47.219	0.000
9	53.340	46.659	0.000
10	53.449	46.550	0.000
11	53.474	46.525	0.000
12	53.479	46.519	0.000
13	53.481	46.518	0.001
14	53.481	46.517	0.002
15	53.481	46.516	0.003
16	53.481	46.514	0.004
17	53.481	46.512	0.006
18	53.481	46.509	0.010
19	53.480	46.504	0.015
20	53.479	46.497	0.030
21	53.479	46.485	0.036
22	53.478	46.467	0.055
23	53.475	46.440	0.084
24	53.472	46.399	0.128
25	53.467	46.337	0.196
26	53.458	46.241	0.299
27	53.447	46.096	0.457
28	53.429	45.878	0.692
29	53.404	45.550	1.044
30	53.369	45.072	1.559
31	53.322	44.381	2.297
32	53.263	43.415	3.321
33	53.199	42.122	4.679
34	53.144	40.482	6.374
35	53.119	38.540	8.341
36	53.148	36.418	10.434
37	53.241	34.288	12.471
38	54.843	33.010	12.144
39	55.004	32.869	12.127
40	55.014	32.819	12.166
41	54.996	32.727	12.276
42	54.996	32.726	12.276

TABLA 4.15

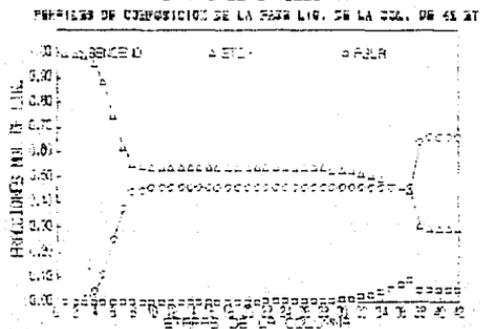
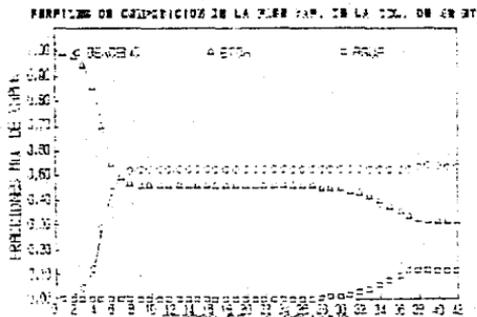
Ejemplo de dest. azeotrópica completa-col. deshidratadora de etanol (utilizando NRTL)
Perfiles finales de composición de líquido (%mol)

ETAPA	BENCENO	ETANOL	AGUA
1	0.141	99.859	0.000
2	0.465	99.535	0.000
3	1.470	98.529	0.000
4	4.432	95.568	0.000
5	11.983	88.066	0.000
6	25.477	74.523	0.000
7	38.299	74.523	0.000
8	44.246	61.701	0.000
9	45.965	55.753	0.000
10	46.380	54.035	0.000
11	46.477	53.619	0.000
12	46.498	53.523	0.000
13	46.503	53.501	0.000
14	46.504	53.496	0.001
15	46.504	53.494	0.001
16	46.504	53.493	0.002
17	46.504	53.491	0.003
18	46.504	53.489	0.006
19	46.504	53.487	0.009
20	46.504	53.483	0.013
21	46.503	53.476	0.020
22	46.502	53.466	0.031
23	46.500	53.452	0.047
24	46.499	53.428	0.073
25	46.496	53.393	0.112
26	46.490	53.339	0.171
27	46.482	53.257	0.261
28	46.471	53.132	0.397
29	46.454	52.944	0.602
30	46.428	52.664	0.907
31	46.393	52.252	1.355
32	46.346	51.658	1.996
33	46.287	50.828	2.885
34	46.221	49.716	4.063
35	46.161	48.305	5.534
36	46.126	46.634	7.239
37	46.139	44.807	9.054
38	64.287	30.859	4.853
39	66.167	29.339	4.494
40	66.357	29.166	4.477
41	66.370	29.106	4.524
42	66.370	29.107	4.524

GRAFICAS 4.17 Y 4.18 DEL EJEMPLO 5 (COL.DEST.
 CON GASTO DE PRODUCTO Y REL. REFLUJO ESPECIF.,
 ALGORITMO DE TSA1)



GRAFICAS 4.19 Y 4.20 DEL EJEMPLO 5 (COL. DEST.
 CON GASTO DE PRODUCTO Y REL. DE REFLUJO ESPECIF.,
 ALGORITMO DE ISAI)



EJEMPLO 6

COL DEST. GASTO DE PRODUCTO Y REL. DE REFLUJO
 ESPECIFICADOS ALGORITMO DE TSAI (41 ETAPAS).

ETAPA (ALIM)	40	37	
TEMP (°K)	308.20	310.97	
COMP1 BENC (MOL/HR)	400.00	0.000	400.000
COMP2 ETOH (MOL/HR)	169.200	191.900	361.100
COMP3 AGUA (MOL/HR)	22.650	66.600	89.280
TOTAL	591.850	258.500	850.350

ESTIMADO DEL GASTO DE PRODUCTO DE DOMOS : 726.500
 ESTIMADO DEL GASTO DE PRODUCTO DE FONDOS : 123.850
 PRESION EN EL DOMO DE LA COL. (mmHg) : 760.000
 CAIDA DE PRESION POR PLATO : 45.000
 REL. DE REFLUJO : 0.000

TABLA 4.16

Ejemplo de una columna deshidratadora de etanol con caída de presión
(Utilizando UNIQUAC)

ETAPA	TEMP. (K)	PRES. (MM-HG)	EFF. (%)	FLUJO LIQ. (MOL/LHR)	FLUJO VAP. (MOL/LHR)
1	385.38	2560.0	100.0	123.850	781.714
2	384.79	2515.0	100.0	905.564	781.208
3	384.14	2470.0	100.0	905.058	780.896
4	383.37	2425.0	100.0	904.746	781.062
5	382.34	2380.0	100.0	904.912	782.400
6	380.84	2335.0	100.0	906.250	786.529
7	378.67	2290.0	100.0	910.379	796.145
8	376.03	2245.0	100.0	919.995	812.038
9	373.73	2200.0	100.0	935.899	828.544
10	372.22	2155.0	100.0	952.395	839.197
11	371.24	2110.0	100.0	963.047	843.937
12	370.45	2065.0	100.0	967.787	845.460
13	369.72	2020.0	100.0	969.311	845.615
14	368.99	1975.0	100.0	969.465	845.234
15	368.26	1930.0	100.0	969.084	844.646
16	367.52	1885.0	100.0	968.497	843.972
17	366.66	1840.0	100.0	967.823	843.256
18	365.99	1795.0	100.0	967.107	842.512
19	365.20	1750.0	100.0	966.363	841.744
20	364.39	1705.0	100.0	965.595	840.951
21	363.56	1660.0	100.0	964.802	840.131
22	362.71	1615.0	100.0	963.981	839.278
23	361.84	1570.0	100.0	963.928	838.386
24	360.95	1525.0	100.0	962.237	837.446
25	360.03	1480.0	100.0	961.296	836.445
26	359.08	1435.0	100.0	960.295	835.355
27	358.09	1390.0	100.0	959.216	834.184
28	357.07	1345.0	100.0	958.035	832.870
29	355.99	1300.0	100.0	956.720	831.381
30	354.86	1255.0	100.0	955.932	829.672
31	353.67	1210.0	100.0	953.522	827.692
32	352.40	1165.0	100.0	951.542	825.398
33	351.05	1120.0	100.0	949.248	822.776
34	349.61	1075.0	100.0	946.627	819.861
35	348.08	1030.0	100.0	943.712	816.750
36	346.48	985.0	100.0	940.601	813.589
37	344.83	940.0	100.0	937.440	787.304
38	343.46	895.0	100.0	652.654	791.225
39	342.09	850.0	100.0	656.575	791.428
40	340.66	805.0	100.0	656.779	726.507
41	339.09	760.0	100.0	656.700	726.500

TABLA 4.17

Ejemplo de una columna deshidratadora de etanol con caída de presión (utilizando UNIQUAC)
Perfiles finales de composición de vapor (%mol)

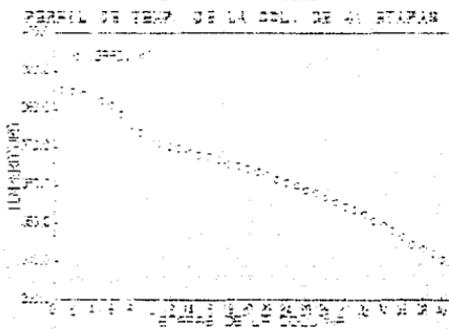
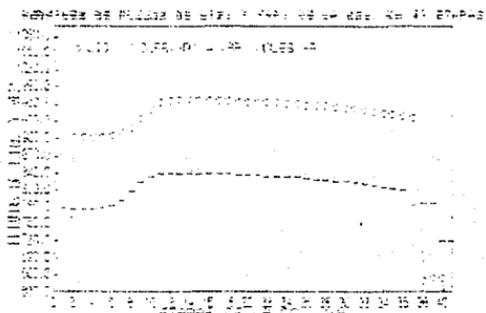
ETAPA	BENCENO	ETANOL	AGUA
1	0.135	99.863	0.000
2	0.328	99.670	0.000
3	0.768	99.230	0.000
4	1.762	98.236	0.000
5	3.931	96.067	0.000
6	8.316	91.682	0.000
7	15.882	84.116	0.001
8	25.793	74.205	0.001
9	34.738	65.260	0.001
10	40.338	59.659	0.001
11	43.082	56.914	0.002
12	44.321	55.675	0.003
13	44.923	55.072	0.004
14	45.282	54.711	0.006
15	45.553	54.437	0.009
16	45.795	54.190	0.013
17	46.031	53.949	0.019
18	46.267	53.704	0.027
19	46.507	53.453	0.039
20	46.751	53.191	0.056
21	47.001	52.917	0.080
22	47.256	52.627	0.115
23	47.517	52.317	0.165
24	47.782	51.979	0.237
25	48.053	51.605	0.340
26	48.328	51.182	0.488
27	48.605	50.693	0.700
28	48.884	50.113	1.001
29	49.161	49.410	1.427
30	49.434	48.544	2.021
31	49.699	47.465	2.830
32	49.955	46.123	3.921
33	50.203	44.475	5.321
34	50.451	42.506	7.041
35	50.715	40.249	9.034
36	51.016	37.797	11.186
37	51.371	35.292	13.335
38	53.936	33.247	12.816
39	54.592	32.800	12.607
40	55.049	32.665	12.284
41	55.049	32.665	12.284

TABLA 4.18

Ejemplo de una columna deshidratadora de etanol con caída de presión (utilizando UNIQUAC)
Perfiles finales de composición de líquido (%mol)

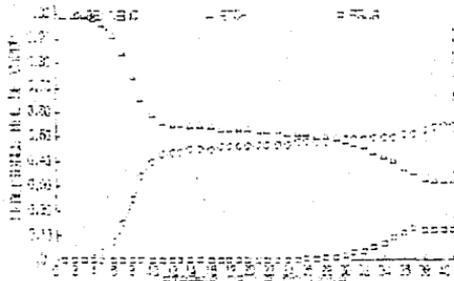
ETAPA	BENCENO	ETANOL	AGUA
1	0.051	99.948	0.000
2	0.124	99.875	0.000
3	0.290	99.708	0.000
4	0.670	99.328	0.000
5	1.528	98.471	0.000
6	3.401	96.598	0.000
7	7.192	92.806	0.000
8	13.751	86.247	0.000
9	22.386	77.602	0.001
10	30.227	69.770	0.001
11	35.157	64.840	0.001
12	37.576	62.421	0.002
13	38.664	61.332	0.002
14	39.190	60.804	0.004
15	39.501	60.492	0.005
16	39.734	60.256	0.008
17	39.942	60.045	0.011
18	40.142	59.836	0.017
19	40.344	59.631	0.024
20	40.548	59.416	0.034
21	40.756	59.193	0.049
22	40.969	58.960	0.070
23	41.186	58.712	0.100
24	41.407	58.447	0.144
25	41.633	58.159	0.207
26	41.862	57.840	0.296
27	42.094	57.479	0.425
28	42.328	57.060	0.610
29	42.562	56.564	0.872
30	42.794	55.963	1.242
31	43.020	55.221	1.758
32	43.237	54.296	2.465
33	43.444	53.145	3.409
34	43.642	51.732	4.625
35	43.837	50.044	6.117
36	44.044	48.109	7.845
37	44.283	46.008	9.708
38	41.979	32.137	5.880
39	45.007	29.691	5.301
40	45.794	49.153	5.051
41	42.830	31.604	5.564

GRAFICAS 4.21 Y 4.22 DEL EJEMPLO 6 (COL. DEST.
 CON GASTO DE PRODUCTO Y REL. REFLUJO ESPECIF.,
 ALGORITMO DE TSAI)

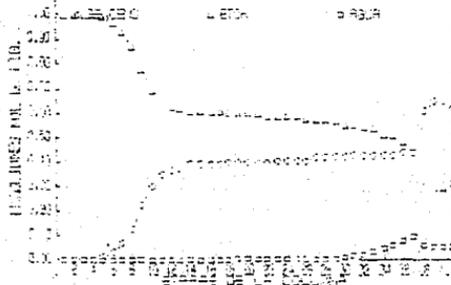


GRAFICAS 4.23 Y 4.24 DEL EJEMPLO 6 (COL. DEST.
 CON GASTO DE PRODUCTO Y REL. REFLUJO ESPECIF.,
 ALGORITMO DE TSAI)

PERFILES DE CONCENTRACION DE LA PARED LIG. DE LA COL. DE 41 ST



PERFILES DE CONCENTRACION DE LA PARED LIG. DE LA COL. DE 41 ST



EJEMPLO 7

ALGORITMO DE PROKOPAKIS (27 ETAPAS).

ETAPA (ALIM)	22	
TEMP (°K)	310.90	
COMP1 BENC (MOL/HR)	0.000	0.000
COMP2 ETOH (MOL/HR)	89.000	89.000
COMP3 AGUA (MOL/HR)	11.000	11.000
TOTAL	100.000	100.000

TEMPERATURA DEL DECANTADOR :	298
ESTIMADO DE GASTO DE PRODUCTO DE DOMOS :	442.050
ESTIMADO DE GASTO DE PRODUCTO DE FONDOS :	81.000
PRESION EN EL DOMO DE LA COL. (mmHg) :	760.000
CAIDA DE PRESION POR PLATO :	5.620
RELACION DE VAPORIZACION :	1.912

TABLA 4.19

Ejemplo de dest. azeotrópica col. deshidratadora de etanol
(Utilizando UNIQUAC y una EFF. del 100% en todos los platos)

ETAPA	TEMP. (K)	PRES. (ATM)	FLUJO LIQ. (MOL/HR)	FLUJO VAP. (MOL/HR)
1	356.12	1.200	80.579	477.952
2	355.91	1.192	558.531	477.839
3	355.58	1.185	558.531	477.756
4	354.83	1.177	558.418	478.396
5	353.02	1.169	558.895	483.241
6	349.58	1.162	563.740	499.320
7	346.19	1.154	579.638	520.358
8	344.73	1.146	600.773	532.165
9	344.24	1.138	612.537	535.850
10	343.98	1.131	615.963	536.866
11	343.78	1.123	617.317	537.006
12	343.59	1.115	617.446	536.938
13	343.38	1.108	617.585	536.798
14	343.17	1.100	617.517	536.631
15	342.96	1.092	617.377	536.421
16	342.74	1.085	617.210	536.164
17	342.50	1.077	617.000	535.868
18	342.24	1.069	616.743	535.501
19	341.95	1.062	616.447	535.055
20	341.63	1.054	616.080	534.438
21	341.27	1.046	615.091	533.779
22	340.87	1.038	614.436	519.895
23	340.51	1.031	500.685	523.214
24	340.19	1.023	503.405	523.131
25	339.75	1.015	503.793	522.067
26	339.17	1.008	502.767	520.405
27	338.40	1.000	501.168	457.648

TABLA 4.20

Ejemplo de dest. azeotrópica col. deshidratadora de etanol
 (utilizando UNIQUAC)
 Perfiles finales de composición de vapor (%mol)

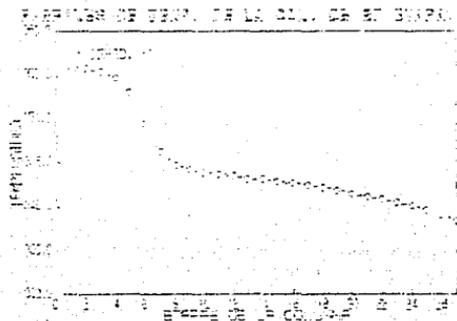
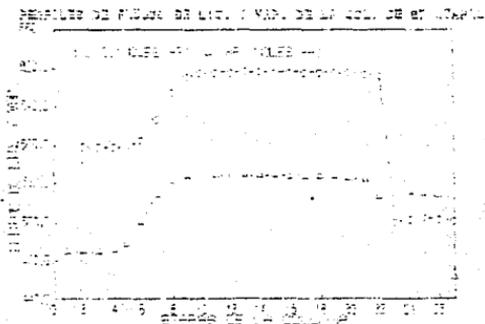
ETAPA	ETANOL	BENCENO	AGUA
1	99.873	0.098	0.028
2	99.615	0.357	0.027
3	98.734	1.239	0.026
4	95.860	4.113	0.025
5	87.805	12.170	0.024
6	72.425	27.551	0.023
7	57.293	42.680	0.025
8	49.808	50.156	0.034
9	47.313	52.634	0.052
10	46.550	53.369	0.080
11	46.273	53.605	0.120
12	46.112	53.708	0.179
13	45.959	53.777	0.263
14	45.780	53.836	0.383
15	45.556	53.889	0.553
16	45.265	53.939	0.795
17	44.879	53.986	1.134
18	44.366	54.028	1.604
19	43.685	54.065	2.249
20	42.789	54.097	3.112
21	41.636	54.124	4.238
22	40.192	54.154	5.653
23	37.474	56.611	5.914
24	36.240	56.938	6.821
25	34.788	56.804	8.407
26	32.615	56.474	10.910
27	29.464	55.995	14.539

TABLA 4.21

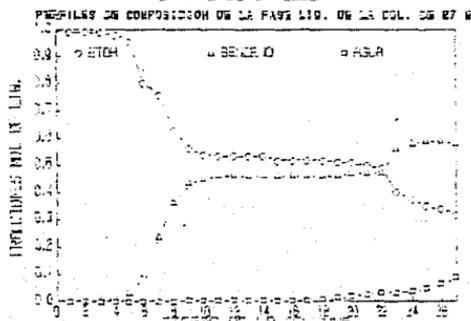
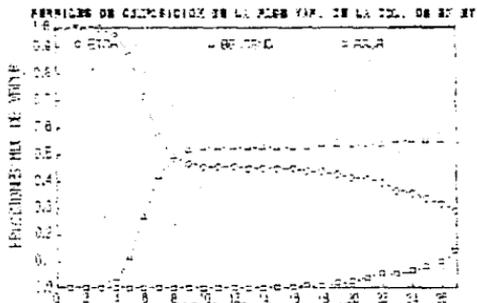
Ejemplo de dest. azeotrópica col.deshidratadora de etanol
(utilizando UNIQUAC)
Perfiles finales de composición de líquido (%mol)

ETAPA	ETANOL	BENCENO	AGUA
1	99.946	0.024	0.029
2	99.883	0.0880	0.028
3	99.663	0.308	0.027
4	98.909	1.063	0.026
5	96.450	3.523	0.026
6	89.540	10.434	0.025
7	76.249	23.726	0.024
8	63.008	36.965	0.026
9	56.397	43.568	0.034
10	54.193	45.756	0.049
11	53.520	46.406	0.073
12	53.279	46.612	0.108
13	53.139	46.701	0.159
14	53.006	46.761	0.232
15	52.850	46.812	0.337
16	52.655	46.858	0.485
17	52.402	46.902	0.695
18	52.067	46.943	0.989
19	51.621	46.979	1.398
20	51.030	47.011	1.958
21	50.258	47.033	2.707
22	49.264	47.050	3.685
23	40.061	56.258	3.680
24	37.235	58.799	3.962
25	35.957	59.137	4.905
26	34.449	59.002	6.548
27	32.190	58.666	9.143

GRAFICAS 4.25 Y 4.26 DEL EJEMPLO 7
 (ALGORITMO DE PROKOPAKIS)



GRAFICAS 4.27 Y 4.28 DEL EJEMPLO 7
 (ALGORITMO DE PROKOPAKIS)



EJEMPLO 8

ABSORBEDOR CON REBOILER ALGORITMO DE TSAI (27 ETAPAS)

ETAPA(ALIM)	39	22	
TEMP(°K)	298.000	310.900	
COMP1 BENC(MOL/HR)	244.070	0.000	244.070
COMP2 ETOH(MOL/HR)	106.220	89.000	195.220
COMP3 AGUA(MOL/HR)	72.760	11.000	83.760
TOTAL	423.050	100.000	523.050

ESTIMADO DE GASTO DE PRODUCTO DE DOMOS :	442.050
ESTIMADO DE GASTO DE PRODUCTO DE FONDOS :	81.000
PRESION EN EL DOMO DE LA COL.(mmHg) :	760.000
CAIDA DE PRESION POR PLATO :	5.620
RELACION DE VAPORIZACION :	6.800

TABLA 4.22

Ejemplo de dest. azeotrópica-col. deshidratadora de etanol
(utilizando UNIQUAC-con EFF. del 100% en todos los platos)

ETAPA	TEMP. (K)	PRES. (MM-HG)	FLUJO LIQ. (MOL/HR)	FLUJO VAP. (MOL/HR)
1	351.39	906.120	81.000	550.800
2	347.89	900.500	631.800	570.561
3	345.99	894.880	651.560	584.106
4	345.39	889.260	665.106	588.949
5	345.14	883.640	669.949	590.206
6	344.95	878.020	671.206	590.445
7	344.76	872.400	671.445	590.419
8	344.58	866.780	671.419	590.325
9	344.40	861.160	671.325	590.211
10	344.22	855.540	671.211	590.090
11	344.04	849.920	671.090	589.964
12	343.85	844.300	670.964	589.831
13	343.67	838.680	670.831	589.687
14	343.48	833.060	670.687	589.527
15	343.28	827.440	670.527	589.343
16	343.08	821.820	670.342	589.119
17	342.87	816.200	670.119	588.836
18	342.64	810.580	669.835	588.460
19	342.39	804.960	669.460	587.940
20	342.11	799.340	668.948	587.239
21	341.78	793.720	668.239	586.261
22	341.38	788.100	667.261	576.025
23	341.05	782.480	557.025	577.724
24	340.67	776.860	558.724	576.703
25	340.10	771.240	557.703	574.169
26	339.24	765.620	555.169	570.177
27	338.07	760.000	551.177	442.050

TABLA 4.23

Ejemplo de dest. azeotrópica -col. deshidratadora de etanol
(utilizando UNIQAC)

Perfiles finales de composición de vapor (%mol)

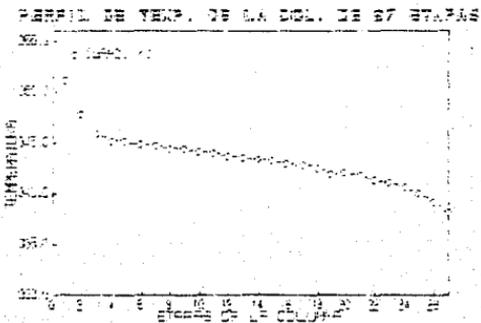
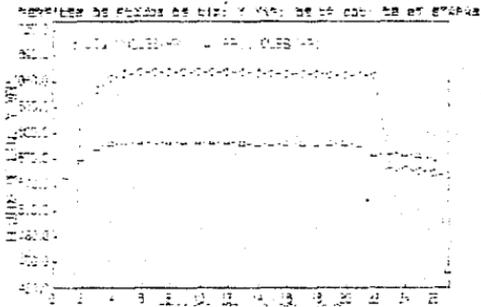
ETAPA	BENCENO	ETANOL	AGUA
1	22.798	77.201	0.000
2	38.934	61.064	0.000
3	48.633	51.365	0.000
4	52.138	47.860	0.001
5	53.162	46.836	0.001
6	53.468	46.528	0.002
7	53.587	46.408	0.004
8	53.658	46.334	0.006
9	53.717	46.271	0.011
10	53.772	46.209	0.017
11	53.827	46.144	0.027
12	53.881	46.074	0.044
13	53.934	45.995	0.070
14	53.984	45.902	0.112
15	54.032	45.788	0.179
16	54.074	45.641	0.284
17	54.107	45.443	0.449
18	54.126	45.163	0.709
19	54.126	44.761	1.112
20	54.095	44.175	1.729
21	54.022	43.323	2.653
22	53.900	42.113	3.986
23	55.612	39.918	4.468
24	55.723	38.590	5.686
25	55.314	36.536	8.149
26	54.524	32.940	12.535
27	53.570	27.481	18.948

TABLA 4.24

Ejemplo de dest. azeotrópica-col. deshidratadora de etanol
(utilizando UNIQUAC)
Perfiles finales de composición de líquido (%mol)

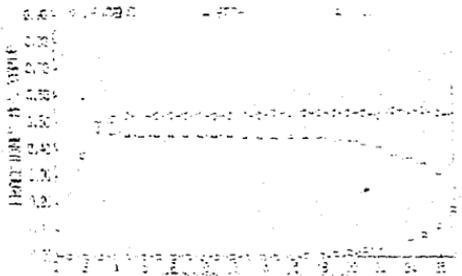
ETAPA	BENCENO	ETANOL	AGUA
1	8.964	91.034	0.000
2	21.024	78.974	0.000
3	35.209	64.790	0.000
4	43.802	56.196	0.000
5	46.918	53.080	0.000
6	47.828	52.169	0.001
7	48.100	51.897	0.002
8	48.204	51.791	0.003
9	48.265	51.728	0.006
10	48.316	51.673	0.009
11	48.364	51.619	0.015
12	48.411	51.563	0.024
13	48.457	51.502	0.039
14	48.503	51.434	0.062
15	48.546	51.354	0.099
16	48.586	51.256	0.157
17	48.621	51.128	0.249
18	48.648	50.956	0.395
19	48.662	50.713	0.623
20	48.657	50.364	0.977
21	48.624	49.855	1.520
22	48.553	49.115	2.331
23	57.042	40.809	2.147
24	58.803	38.544	2.651
25	58.923	37.168	3.907
26	58.515	35.037	6.446
27	57.721	31.306	10.971

GRAFICAS 4.29 Y 4.30 DEL EJEMPLO 8 (ABSORB.
 CON REBOILER, ALGORITMO DE TSAI)

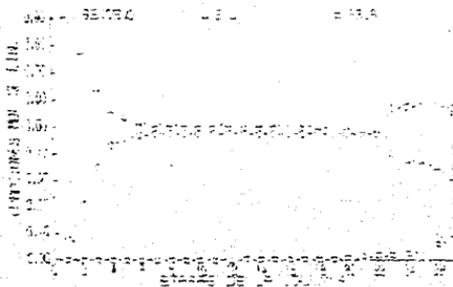


GRAFICAS 4.31 Y 4.32 DEL EJEMPLO 8 (ABSORB. CON REBOILER, ALGORITMO DE TSAI)

PERCENTAJE DE COMPOSICION DE LA FASE LIQUIDA EN EL TIEMPO



PERCENTAJE DE COMPOSICION DE LA FASE LIQUIDA EN EL TIEMPO



EJEMPLO 9

ALGORITMO DE PROKOPAKIS-

ETAPA(ALIM)	39	
TEMP(°K)	351.400	
COMP1 BENC(MOL/HR)	0.000	0.000
COMP2 ETOH(MOL/HR)	87.000	87.000
COMP3 AGUA(MOL/HR)	13.000	13.000
TOTAL	100.000	100.000

ESTIMADO DEL GASTO DE PRODUCTO DE DOMOS :	386.000
ESTIMADO DEL GASTO DE PRODUCTO DE FONDOS :	87.000
PRESION EN EL DOMO DE LA COL.(mmHg) :	760.000
CAIDA DE PRESION POR PLATO :	3.610
RELACION DE VAPORIZACION :	1.9120

TABLA 4.25

Ejemplo de dest. azeotrópica col. deshidratadora de etanol
(utilizando UNQUAC, con EFF. del 100% para todos los platos)

ETAPA	TEMP. (K)	PRES. (ATM)	FLUJO LIQ. (MOL/HR)	FLUJO VAP. (MOL/HR)
1	356.48	1.216	78.768	477.952
2	356.33	1.210	556.720	477.852
3	356.03	1.205	556.720	477.841
4	355.34	1.200	556.621	478.543
5	353.49	1.195	557.222	483.418
6	350.20	1.189	562.104	499.535
7	346.87	1.184	578.036	520.805
8	345.47	1.179	599.198	532.425
9	345.04	1.174	610.980	536.188
10	344.86	1.168	614.473	537.227
11	344.72	1.163	615.862	537.403
12	344.59	1.158	615.996	537.359
13	344.44	1.152	616.171	537.284
14	344.30	1.147	616.127	537.182
15	344.17	1.142	616.052	536.960
16	344.00	1.137	615.950	536.758
17	343.82	1.131	615.728	536.463
18	343.62	1.126	615.527	536.139
19	343.39	1.121	615.231	535.687
20	343.12	1.116	614.908	535.191
21	342.83	1.110	614.455	534.418
22	342.46	1.105	613.281	533.649
23	342.05	1.100	612.510	532.878
24	341.62	1.095	611.738	532.023
25	341.15	1.089	610.891	531.303
26	340.68	1.084	610.154	530.698
27	340.23	1.079	609.535	530.270
28	339.81	1.074	609.467	529.960
29	339.44	1.068	609.039	529.741
30	339.13	1.063	608.728	529.567
31	338.84	1.058	608.509	529.476
32	338.60	1.053	608.336	529.370
33	338.38	1.047	608.244	529.327
34	338.21	1.042	608.138	529.220
35	338.03	1.037	608.095	529.138
36	337.86	1.032	607.989	529.072
37	337.71	1.026	607.906	528.993
38	337.56	1.021	607.840	528.911
39	337.42	1.016	607.761	515.656
40	336.67	1.011	494.578	513.538
41	336.39	1.005	492.519	513.549
42	336.49	1.000	492.306	458.295

TABLA 4.26

Ejemplo de dest. azeotrópica-col. deshidratadora de etanol
(utilizando UNIQUAC)

Perfiles finales de composición de vapor (%mol)

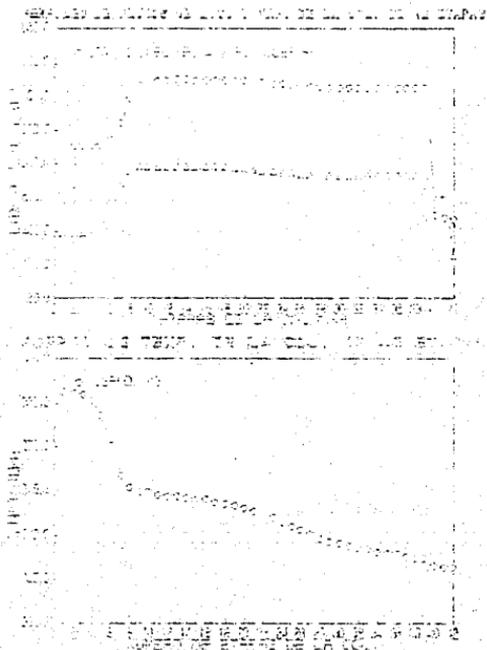
ETAPA	ETANOL	BENCENO	AGUA
1	99.873	0.098	0.028
2	99.616	0.356	0.027
3	98.737	1.236	0.026
4	95.869	4.105	0.025
5	87.832	12.142	0.024
6	72.497	27.478	0.023
7	57.422	42.551	0.025
8	49.977	49.987	0.035
9	47.505	52.441	0.053
10	46.766	53.152	0.081
11	46.508	53.367	0.123
12	46.366	53.449	0.184
13	46.228	53.499	0.272
14	46.064	53.535	0.399
15	45.855	53.563	0.580
16	45.566	53.594	0.839
17	45.177	53.618	1.204
18	44.645	53.640	1.713
19	43.932	53.655	2.412
20	42.980	53.667	3.352
21	41.748	53.673	4.577
22	40.200	53.687	6.112
23	38.338	53.718	7.943
24	36.222	53.774	10.003
25	33.953	53.877	12.168
26	31.682	54.025	14.292
27	29.553	54.210	16.235
28	27.672	54.625	17.907
29	26.102	54.625	19.272
30	24.848	54.813	20.338
31	23.878	54.979	21.142
32	23.149	55.115	21.735
33	22.608	55.229	22.162
34	22.214	55.317	22.467
35	21.925	55.395	22.678
36	21.714	55.461	22.824
37	21.560	55.515	22.923
38	21.446	55.563	22.989
39	21.360	55.606	23.032
40	18.330	54.387	27.281
41	17.716	54.182	28.100
42	18.876	54.478	26.644

TABLA 4.27

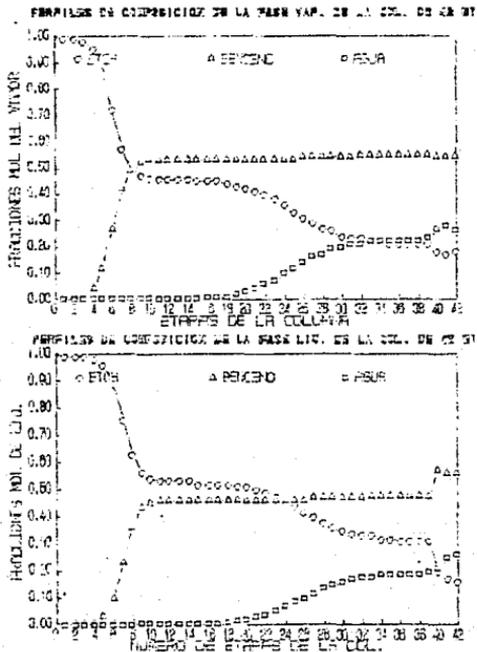
Ejemplo de dest. azeotrópica -col. deshidratadora de etanol
(utilizando UNIQUAC)
Perfiles finales de composición de líquido (%mol)

ETAPA	ETANOL	BENCENO	AGUA
1	99.946	0.024	0.029
2	99.883	0.088	0.028
3	99.663	0.309	0.027
4	98.908	1.064	0.026
5	96.445	3.528	0.026
6	89.529	10.445	0.025
7	76.235	23.740	0.024
8	63.006	36.967	0.026
9	56.412	43.553	0.034
10	54.222	45.727	0.050
11	53.567	46.357	0.074
12	53.342	46.546	0.111
13	53.218	46.617	0.164
14	53.097	46.660	0.241
15	52.955	46.692	0.352
16	52.772	46.716	0.510
17	52.521	46.743	0.735
18	52.181	46.764	1.053
19	51.718	46.784	1.497
20	51.096	46.796	2.105
21	50.267	46.807	2.925
22	49.202	46.804	3.992
23	47.861	46.809	5.328
24	46.248	46.828	6.922
25	44.415	46.868	8.715
26	42.448	46.951	10.599
27	40.478	47.074	12.447
28	38.624	47.235	14.139
29	36.988	47.417	15.593
30	35.622	47.596	16.781
31	34.530	47.759	17.709
32	33.686	47.904	18.408
33	33.051	48.022	18.925
34	32.581	48.122	19.296
35	32.238	48.199	19.562
36	31.986	48.267	19.746
37	31.803	48.324	19.872
38	31.669	48.371	19.959
39	31.570	48.412	20.016
40	20.605	57.997	21.396
41	17.441	56.735	25.823
42	16.799	56.523	26.676

GRAFICAS 4.33 Y 4.34 DEL EJEMPLO 9
(ALGORITMO DE PROCOPAKIS)



GRAFICAS 4.35 Y 4.36 DEL EJEMPLO 9
(ALGORITMO DE PROKOPAKIS)



EJEMPLO 10

ABSORBEDOR CON REBOILER ALGORITMO DE TSAT (42 ETAPAS)

ETAPA(ALIM)	42	39	
TEMP(°K)	298.000	351.400	
COMP1 BENC(MOL/HR)	214.000	0.000	214.000
COMP2 ETOH(MOL/HR)	98.000	87.000	185.000
COMP3 AGUA(MOL/HR)	61.000	13.000	74.000
TOTAL	373.000	100.000	473.000

ESTIMADO DEL GASTO DE PRODUCTO DE DOMOS : 386.000
 ESTIMADO DEL GASTO DE PRODUCTO DE FONDOS : 87.000
 PRESION EN EL DOMO DE LA COL.(mmHg) : 760.000
 CAIDA DE PRESION POR PLATO : 3.610
 RELACION DE VAPORIZACION : 6.400

TABLA 4.2B

Ejemplo de dest. azeotrópica-col. deshidratadora de etanol
 (utilizando TENUQUAC, con EFF. del 100% para todos los platos)

ETAPA	TEMP. (K)	PRES. (MM-HG)	FLUJO LIQ. (MOL/HR)	FLUJO VAP. (MOL/HR)
1	351.62	908.010	87.000	556.800
2	348.17	904.400	643.800	576.541
3	346.24	900.790	663.541	590.716
4	345.66	897.180	677.716	596.008
5	345.46	893.570	683.008	597.451
6	345.33	889.960	684.451	597.775
7	345.21	886.350	684.775	597.803
8	345.10	882.740	684.803	597.755
9	344.98	879.130	684.755	597.687
10	344.87	875.520	684.687	597.614
11	344.76	871.910	684.614	597.539
12	344.64	868.300	684.539	597.464
13	344.53	864.690	684.464	597.388
14	344.41	861.080	684.388	597.313
15	344.29	857.470	684.313	597.236
16	344.18	853.860	684.236	597.159
17	344.06	850.250	684.159	597.082
18	343.94	846.640	684.083	597.005
19	343.83	843.030	684.005	596.928
20	343.71	839.420	683.928	596.849
21	343.59	835.810	683.849	596.770
22	343.47	832.200	683.771	596.691
23	343.35	828.590	683.691	596.609
24	343.23	824.980	683.609	596.527
25	343.11	821.370	683.527	596.441
26	342.99	817.760	683.441	596.352
27	342.87	814.150	683.352	596.257
28	342.74	810.540	683.257	596.152
29	342.61	806.930	683.152	596.034
30	342.48	803.320	683.034	595.893
31	342.34	799.710	682.894	595.720
32	342.20	796.100	682.720	595.495
33	342.04	792.490	682.495	595.192
34	341.87	788.880	682.192	594.775
35	341.66	785.271	681.191	594.191
36	341.42	781.661	681.191	593.381
37	341.13	778.051	680.381	592.283
38	340.77	774.441	679.283	590.857
39	340.34	770.831	677.857	592.511
40	339.79	767.221	677.511	592.203
41	339.03	763.611	677.203	588.774
42	338.04	760.001	677.001	586.000

TABLA 4.29

Ejemplo de dest. azeotrópica-col. deshidratadora de etanol
(utilizando UNIQJAC)

Perfiles finales de composición de vapor (%mol)

ETAPA	BENCENO	ETANOL	AGUA
1	21.959	78.040	0.000
2	38.058	61.941	0.000
3	48.086	51.913	0.000
4	51.809	48.190	0.000
5	52.903	47.096	0.000
6	53.217	46.782	0.000
7	53.324	46.675	0.000
8	53.378	46.621	0.000
9	53.418	46.581	0.000
10	53.454	46.545	0.000
11	53.490	46.509	0.000
12	53.525	46.474	0.000
13	53.561	46.438	0.000
14	53.597	46.402	0.000
15	53.632	46.366	0.000
16	53.668	46.330	0.000
17	53.704	46.294	0.000
18	53.741	46.258	0.000
19	53.777	46.221	0.001
20	53.813	46.184	0.001
21	53.850	46.146	0.002
22	53.886	46.108	0.004
23	53.923	46.069	0.007
24	53.959	46.028	0.011
25	53.996	46.986	0.017
26	54.032	45.940	0.027
27	54.067	45.889	0.043
28	54.101	45.830	0.067
29	54.133	45.760	0.106
30	54.162	45.671	0.166
31	54.186	45.553	0.259
32	54.203	45.391	0.405
33	54.208	45.161	0.629
34	54.197	44.828	0.974
35	54.160	44.343	1.496
36	54.089	43.638	2.271
37	53.976	42.634	3.389
38	53.816	41.247	4.935
39	53.621	39.427	6.951
40	54.759	35.974	9.265
41	54.278	32.314	13.406
42	53.519	27.310	19.170

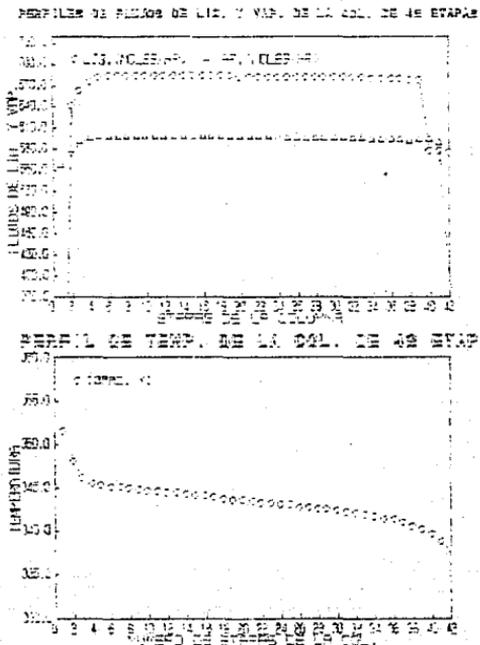
TABLA 4.30

Ejemplo de dest. azeotrópica-col. deshidratadora de etanol
(utilizando UNIQUAC)

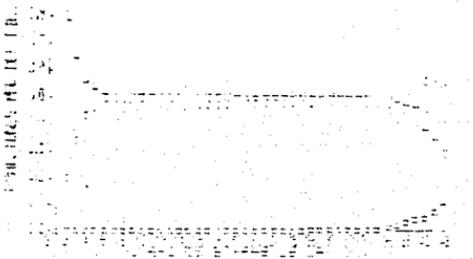
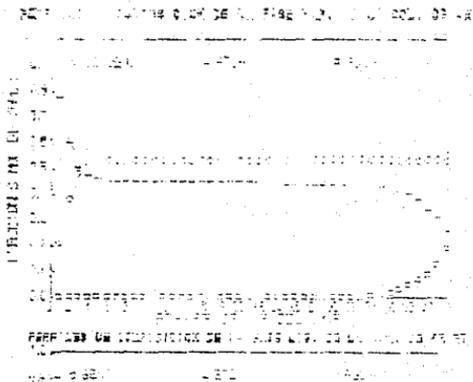
Perfiles finales de composición de líquido (%mol)

ETAPA	BENCENO	ETANOL	AGUA
1	8.525	91.474	0.000
2	20.143	79.856	0.000
3	34.186	65.813	0.000
4	43.007	56.992	0.000
5	46.295	53.704	0.000
6	47.262	52.737	0.000
7	47.539	52.460	0.000
8	47.633	52.366	0.000
9	47.679	52.320	0.000
10	47.713	52.286	0.000
11	47.745	52.254	0.000
12	47.775	52.224	0.000
13	47.805	52.194	0.000
14	47.836	52.163	0.000
15	47.866	52.133	0.000
16	47.897	52.102	0.000
17	47.928	52.071	0.000
18	47.959	52.040	0.000
19	47.990	52.009	0.000
20	48.021	51.977	0.001
21	48.052	51.946	0.001
22	48.083	51.914	0.002
23	48.114	51.881	0.004
24	48.145	51.847	0.006
25	48.176	51.813	0.009
26	48.207	51.776	0.015
27	48.238	51.737	0.024
28	48.268	51.693	0.037
29	48.297	51.643	0.059
30	48.324	51.583	0.092
31	48.348	51.506	0.145
32	48.367	51.405	0.226
33	48.380	51.265	0.353
34	48.382	51.067	0.549
35	48.368	50.780	0.850
36	48.331	50.362	1.305
37	48.263	49.755	1.981
38	48.155	48.889	2.955
39	48.003	47.694	4.301
40	56.103	39.032	4.863
41	57.269	35.501	7.228
42	56.792	31.756	11.451

**GRAFICAS 4.37 Y 4.38 DEL EJEMPLO 10 (ABSORB.
CON REBOILER, ALGORITMO DE TSAI)**



**GRAFICAS 4.39 Y 4.40 DEL EJEMPLO 10 (ABSORB.
 CON REBOILER, ALGORITMO DE TSAI)**



CAPITULO V

ANALISIS DE RESULTADOS

A) Al comparar el ejemplo (1) con el (5) se puede observar que los perfiles de flujo de líquido y vapor y el de temperatura tienen el mismo comportamiento y los mismos valores a lo largo de toda la columna (gráficas 4.1, 4.2, 4.17, 4.18). Sin embargo, en el primer caso la columna tiene una configuración de absorbedor con reboiler y en el segundo tiene la de una columna de destilación con gasto de producto y relación de reflujo especificados. Aquí se puede observar que bajo dos diferentes arreglos, pero con condiciones de alimentación y de operación semejantes, el comportamiento de la columna no se ve modificado de manera importante. Lo anterior permite confirmar que el programa quedó bien implementado, ya que la corriente de reflujo (en el caso de la columna) se toma como corriente de alimentación en el caso del absorbedor, con valores similares al caso de la columna.

Además, el plato de diferencia que hay entre los dos ejemplos no tiene gran influencia en los resultados finales.

Con respecto a los perfiles de composición de la fase líquida y vapor (gráficas 4.3, 4.4, 4.19 y 4.20) también se tienen valores y un comportamiento semejante. Además se observa como en los platos inferiores (tanto en la fase líquida como en la fase vapor) la mezcla es rica en etanol y en los superiores empieza a aumentar la cantidad de agua, a disminuir la de etanol y la de benceno tiene ligeras variaciones. Este comportamiento concuerda con lo investigado en la literatura (15).

B) Al comparar los dos ejemplos anteriores con el (4) se puede observar que los perfiles de flujo de líquido y vapor (gráficas 4.1, 4.17 y 4.21) tienen la misma tendencia y valores de la misma magnitud. Sin embargo,

los perfiles de temperatura (gráficas 4.2, 4.18 y 4.22) tienen un comportamiento diferente. En el caso (6) la temperatura va disminuyendo de manera uniforme a lo largo de toda la columna y no tiene una zona de temperatura constante como en los dos casos anteriores. Esto se debe a que en éste ejemplo se tiene una caída de presión alta por plato ($P=45$ mm Hg).

En cuanto a las composiciones de líquido y vapor (gráficas 4.3, 4.4, 4.19, 4.20, 4.23 y 4.24), se observa que en ambas fases las composiciones que se ven más afectadas por la caída de presión alta son las de benceno y las de etanol, comparándolas con los dos casos anteriores. La composición de agua es igual en los tres ejemplos para ambas fases.

C) En el ejemplo (9) y (10) tenemos el mismo problema resuelto con los dos programas que se implementaron en el presente trabajo. En el ejemplo (9) los resultados fueron obtenidos con el programa propuesto por Prokopakis y en el (10) con el de Tsai.

En cuanto a los flujos de líquido y vapor (gráficas 4.33 y 4.37) tienen variaciones sobretodo en los platos iniciales y finales, pero los valores medios son de la misma magnitud. También en el perfil de temperaturas (gráficas 4.34 y 4.38) el comportamiento de ambos tiene variaciones.

En el comportamiento de las composiciones de líquido y vapor (gráficas 4.35, 4.36, 4.39 y 4.40), también se observan algunas diferencias sobretodo, en la composición del agua en ambas fases. La composición del benceno para ambos ejemplos es la misma en cada una de las fases. El etanol tiene un comportamiento más constante a lo largo de la torre en el ejemplo (10) (Tsai) que en el (9) (Prokopakis).

Las diferencias entre ambos resultados se pueden deber a que en el caso de Tsai se utilizó un método de Newton-Raphson para resolver el sistema de ecuaciones y

en el caso de Prokopakis se utilizo un metodo de solución de la torre de plato por plato.

Además en este ultimo caso, se fijaba el numero de iteraciones para la solución del algoritmo. De acuerdo con los datos reportados por Prokopakis, este fijaba la solución del problema a cuatro iteraciones, mientras que en el caso de Tsai se tenía que llegar a cumplir cierta convergencia para que terminara el programa.

D) En los ejemplos (7) y (8) se tiene otro caso el cual fue resuelto con el programa de Prokopakis Ej. (7) y con el de Tsai Ej (8). Al igual que en los dos casos anteriores, los flujos de líquido y vapor graficas (4.25 y 4.29) tienen variaciones en los platos extremos, pero los valores medios son de la misma magnitud. Los perfiles de temperatura tienen algunas variaciones en su tendencia (graficas 4.26 y 4.30).

Los perfiles de composición de líquido y vapor (graficas 4.27, 4.28 y 4.32) tambien tienen algunas variaciones en su comportamiento. La composición del agua en ambos casos es la misma, tanto en la fase vapor como en la líquida. La composición del etanol en la fase líquida y vapor empieza a descender notablemente en el caso (7) hasta el plato 4 o 5 (utilizando el programade Prokopakis). En cambio utilizando el programa de Tsai disminuye en el segundo plato. Lo mismo sucede con el benceno pero a la inversa, es decir, tarda mas en aumentar con Prokopakis, que con Tsai.

Tambien en este caso las variaciones se deben a la diferencia en los algoritmos empleados en la solución del problema, sin embargo en este caso las discrepancias entre ambos son menores que en la comparación anterior.

E) En el ejemplo (2) se tiene el caso de una columna agotadora de benceno (que va interconectada con la

torre deshidratador del ejemplo (1)). En este caso se puede observar (gráficas 4.7 y 4.8) como por los domos sale una mezcla con una composición casi igual de etanol y de benceno y por los fondos una mezcla que en su mayoría contiene etanol. La corriente de los fondos posteriormente pasara a una torre recuperadora de etanol Ej. (3), que está interconectada con esta columna.

- F) En los ejemplos (3) y (4) se puede observar el caso de la columna recuperadora de etanol. Es el mismo caso solo que en el ejemplo (3) se utilizo NRTL para calcular los coeficientes de actividad y en el ejemplo (4) UNIQUAC. En estos dos ejemplos se obtuvieron los mismos resultados utilizando dos correlaciones diferentes para el cálculo de coeficientes de actividad.

Esto concuerda con lo establecido por (11), que establece que para el caso de mezclas azeotrópicas se deben de utilizar las correlaciones de NRTL, UNIQUAC ó UNIFAC para poder obtener con precisión las composiciones de los componentes de una mezcla azeotrópica.

En estos casos se puede observar (gráficas 4.11, 4.12) como el etanol se encuentra en mayor proporción a lo largo de toda la columna, teniéndose una mayor cantidad de este en los fondos que en los domos de la torre. También puede verse como en los fondos de la columna la cantidad de benceno es casi nula, mientras que la de agua es muy pequeña (trazas).

De manera similar en los domos el componente que se encuentra en mayor cantidad es el etanol, mientras que de benceno y agua hay una cantidad mas pequeña. En este ejemplo se uso la correlación de NRTL para el cálculo de los coeficientes de actividad

En cuanto a las gráficas (4.15) y (4.16) estas

corresponden al mismo problema anterior (graficas (4.11) y (4.12)), es decir a la columna de 11 etapas, pero en este caso se uso la correlacion de UNIQUAC para el cálculo de los coeficientes de actividad. Aquí se puede observar un comportamiento en los perfiles de líquido y vapor muy similar al anterior, es decir a lo largo de toda la columna el etanol se encuentra en mayor cantidad mientras que el benceno y el agua solo se encuentran en pequeñas cantidades.

En base a los datos de las graficas (4.11), (4.12), (4.15) y (4.16), se observa que para el diseño de equipo, es inilustino usar una u otra correlación para el cálculo de los coeficientes de actividad, sin embargo, desde el punto de vista termodinámico se observa que pequeñas variaciones en las condiciones de operación pueden provocar serios problemas reflejados en los resultados esto es, que no tengan un significado físico; sin embargo para poder generalizar esto, sería necesario resolver problemas con diferentes tipos de compuestos y así ver si se puede utilizar cualquiera de las dos correlaciones o aquella para la que primero se encuentren los parámetros de los compuestos.

G) Comparando el ejemplo de la columna agotadora de benceno de 5 etapas con una eficiencia del 100 % en un caso y de 70% en el otro, se puede observar que para la menor eficiencia las composiciones tanto en el líquido como en el vapor, para el etanol son menores en comparación con las del 100% y por consiguiente, las cantidades de benceno en ambas fases se ven aumentadas a lo largo de la columna para la eficiencia del 70%. De esta manera, la separación que se obtiene al 70 de eficiencia es menor que la que se obtiene al 100%.

En cuanto a los perfiles de temperatura, también se ven disminuidos los valores a lo largo de la columna para la eficiencia del 70%, mientras que la cantidad de agua permanece casi igual para ambas eficiencias.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

- A) La destilación azeotrópica resulta muy conveniente y económica cuando se tienen mezclas formadas por componentes con puntos de ebullición cercanos, ya que en el caso de efectuar la separación mediante destilación convencional se requeriría un "infinito número de etapas".
- B) La definición de destilación azeotrópica no solamente se usa cuando el solvente es retirado de la columna como un azeótropo con uno ó más de los componentes claves, usualmente en el destilado; sino que dicho término ha sido dado también a procesos donde no hay formación de azeótropo, y el solvente es retirado casi exclusivamente en el destilado.
- C) Al observar las gráficas de composición de líquido y vapor de los ejemplos (1), (5), (6), (9) y (10) se puede verificar la teoría que establece que el solvente que se le adiciona a una mezcla, que puede formar un azeótropo, debe de tener la capacidad de reducir la tendencia de atracción entre las moléculas de la mezcla. En este caso, un solvente no polar (benceno) se agrega a una mezcla polar (etanol-agua) para poder incrementar la volatilidad del componente más polar (agua). Así, se puede observar que en los platos inferiores, donde la temperatura es más alta, no hay ningún rastro de agua; debido a que al mezclarse el alcohol con el benceno aumenta su volatilidad y se evapora, además de que la cantidad de agua alimentada es muy pequeña comparada con la del benceno y etanol. Así, en los fondos queda etanol con trazas de benceno, en los domos se encuentra el agua con benceno y una pequeña cantidad de etanol, esta mezcla forma un azeótropo heterogéneo que después se condensa y forma dos fases.

D) El programa propuesto por Tsai está limitado en el sentido de que no es posible encontrar en la literatura constantes para el calor específico de líquido de cualquier compuesto. Por lo que se sugiere que a su programa se le agregue una pequeña subrutina donde evalúe los C_p 's, los cuales pueden ser obtenidos mediante correlaciones.

El programa de Prokopakis es más versátil en este punto, ya que solo necesita C_p de vapor.

E) Se observó que es indistinto utilizar la correlación de NRTL o la de UNIQUAC al ser empleadas para la evaluación de las propiedades termodinámicas.

Sin embargo, es necesario resolver problemas con diferentes tipos de compuestos, para poder generalizar que se puede utilizar aquella correlación con la que primero se puedan encontrar los parámetros de dichos compuestos.

F) Las ventajas del programa de Tsai con respecto a Prokopakis son :

1) Tiene cierta versatilidad, ya que se puede trabajar la torre de 5 diferentes maneras:

- Absorbedor-agotador
- Absorbedor con reboiler
- Columna de destilación con cantidad de producto y relación de reflujo
- Columna de destilación con cantidad de producto y relación de vaporización
- Absorbedor-agotador con reboiler

- 2) Da mayor información acerca de las condiciones físicas y la composición de los componentes cuando se encuentra en una zona de dos fases líquidas.
- 3) Como información solo se necesita las propiedades de los compuestos y las constantes de las correlaciones (además de los flujos, temperaturas y presiones de operación).

Las desventajas son las siguientes :

- 1) No se puede encontrar C_p de líquidos para cualquier tipo de compuesto en la literatura.
 - 2) Checar la existencia de dos fases líquidas solo en la corriente de vapor del plato superior de la torre.
- 6) Las ventajas del programa de Prokopakis, con respecto al de Tsai son :
- 1) Como se fija el número de iteraciones puede resolver columnas con una cantidad de platos considerable en mucho menor tiempo (hasta la mitad) que el programa de Tsai.

- 2) Checar la existencia de dos fases líquidas en todos los platos que se encuentran arriba del plato de alimentación.

Las desventajas son:

- 1) Solamente puede trabajar la torre con un tipo de arreglo.
- 2) No da mucha información acerca de las condiciones y propiedades cuando existen dos fases líquidas.
- 1) Se necesita como dato la entalpía del plato de alimentación para poder ejecutar el programa.

APENDICE A

CRITERIOS DE EQUILIBRIO

TERMODINAMICO

Las variables primarias de la termodinámica clásica son: temperatura (T), presión (P) y las propiedades molares, volumen (V), energía interna (U) y entropía (S). La temperatura es una variable primaria, la presión y el volumen son definidos directamente por otras tres variables primarias; la fuerza, la masa y la longitud. La energía interna y la entropía no se pueden medir directamente, solo tienen significado como funciones matemáticas.

Mediante la experimentación se determinó que el volumen molar de una fase homogénea es función de la temperatura, la presión y la composición (X) o el número de moles (n). Generalizando se postula que U y S de una fase homogénea son función de las variables mencionadas anteriormente. De esta manera la primera y segunda leyes de la termodinámica, conducen a una relación fundamental entre las variables termodinámicas primarias:

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV) + \sum \mu_i dn_i \quad (A.1)$$

donde:

n_i = número de moles de la especie i
 $n = \sum n_i$ = número de moles totales
 μ_i = potencial químico de la especie i

Escribiendo (A.1) para $n = 1$, se tiene que $U = U(S, V, n)$.

Así, las nuevas propiedades termodinámicas en particular, la entalpía (H) y la energía libre de Gibbs (G) son definidas como:

$$H \equiv U + PV \quad (A.2)$$

$$G \equiv H - TS \quad (A.3)$$

entonces:

$$nG = nU + P(nV) - T(nS) \quad (A.4)$$

y

$$d(nG) = d(nU) + Pd(nV) + (nV)dP - Td(nS) - (nS)dT \quad (A.5)$$

sustituyendo (A.1) en (A.5):

$$d(nG) = -(nS)dT + (nV)dP + \sum \mu_i dn_i \quad (A.6)$$

La ecuación (A.6) es equivalente a (A.1) y representa una relación fundamental. Así, para cada fase, en un sistema multifásico y multicomponente la energía libre de Gibbs está dada funcionalmente por la siguiente expresión

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

la cual tiene una utilidad potencial. La diferencial total de G es:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (A.7)$$

considerando que $n = 1$ y comparando (A.6) con (A.7):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S \quad (A.8)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V \quad (A.9)$$

y definiendo al potencial químico (μ) de la especie i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (A.10)$$

al sustituir (A.8), (A.9) y (A.10) en (A.7) para $n = 1$ se obtiene.

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (A.11)$$

La ecuación (A.11) es ya solamente función de T, P y n_i , de

manera analoga, se pueden encontrar expresiones para S, V, μ_i , H, Cp, etc., como funciones de T, P y X.

En un sistema en equilibrio de fases se tiene lo siguiente

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \dots = \mu_i^{(P)} \quad (\text{A.12})$$

de manera analoga

$$T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(3)} = \dots = T^{(P)} \quad (\text{A.13})$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = P^{(3)} = \dots = P^{(P)} \quad (\text{A.14})$$

Puesto que el potencial químico no puede ser expresado como una cantidad absoluta, (debido a que valores de este menores que la unidad implicarían logaritmos negativos los cuales no tienen un significado físico), los valores numéricos de dicho potencial son difíciles de relacionar con cantidades físicas medibles, por lo que es poco usual como criterio de equilibrio, para lo cual es necesario introducir el concepto de fugacidad.

En los primeros años de este siglo se introdujeron varios conceptos básicos: propiedades parciales, fugacidad y solución ideal.

Una propiedad parcial es definida por la ecuación:

$$\bar{M}_i = \left[\frac{\partial nM}{\partial n_i} \right]_{T,P,\dots} \quad (\text{A.15})$$

donde \bar{M}_i es el valor molar de alguna propiedad extensiva. La interpretación más simple de la ecuación (A.15) es que esta distribuye una mezcla apropiadamente entre las especies químicas que la constituyen. Así, \bar{M}_i tiene las características de la propiedad de la especie i en la mezcla. Una consecuencia matemática de la ecuación (A.15) es la siguiente relación:

$$H = \sum_i X_i \hat{M}_i \quad (\text{A.16})$$

la cual muestra que las propiedades parciales combinadas en la relación mas simple conduce a la producción de la propiedad de la mezcla.

La fugacidad por su parte, es una propiedad termodinamica auxiliar que relaciona la función de Gibbs. Se tiene que para una mezcla, la fugacidad f se define como:

$$dG = RT d(\ln f) \quad (T, X_i \text{ ctes.}) \quad (\text{A.17})$$

y

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \quad (\text{A.18})$$

Para el caso especial de una especie pura :

$$dG_i = RT d(\ln f_i) \quad l = \text{cte.} \quad (\text{A.19})$$

y

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{P} = 1 \quad (\text{A.20})$$

para la especie i , como parte de una mezcla, la fugacidad de f_i se define por:

$$d\bar{G}_i = RT d(\ln f_i) \quad l = \text{cte.} \quad (\text{A.21})$$

y

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{X_i P} = 1 \quad (\text{A.22})$$

Al integrar (A.21) a T y P constantes y desde una $n_i=0$ (estado puro) hasta una n_i :

$$\bar{G}_i - G_i^* = RT \ln(\hat{f}_i) - RT \ln(f_i^*) \quad (\text{A.23})$$

los valores de \bar{G}_i y f_i son fijados a una temperatura y presión

debido a que las propiedades de los componentes puros son funciones de T y P solamente. En el equilibrio se tiene que $\Delta G=0$, así:

$$\ln \hat{f}_i - \ln f_i = 0 \quad (\text{A.24})$$

Para que esta ecuación sea válida, la fugacidad del componente en la mezcla debe ser igual a la del componente puro, así, para un sistema con "C" componentes y P fases, se tiene que un criterio de equilibrio alternativo es el siguiente:

$$\hat{f}_i^{(1)} = \hat{f}_i^{(2)} = \dots = \hat{f}_i^{(P)} \quad (\text{A.25})$$

Para un mezcla de gas ideal se reemplaza V por TR/P, así

$$dG' = RT d \ln P \quad \text{a } T, X_i = \text{ctes.} \quad (\text{A.26})$$

donde el apóstrofe (') denota la propiedad del gas ideal. Así, para mezclas ideales, del Teorema de Gibbs

$$G' = \sum X_i G_i' + RT \sum X_i \ln X_i \quad (\text{A.27})$$

De las ecuaciones (A.8), (A.9) y (A.2) se tiene:

$$S' = \sum X_i S_i' - R \sum X_i \ln X_i \quad (\text{A.28})$$

$$V' = \sum X_i V_i' \quad (\text{A.29})$$

$$H' = \sum X_i H_i' \quad (\text{A.30})$$

Dichas ecuaciones están implícitas en la Ec.(A.27). Además, la Ec.(A.10) produce:

$$\mu_i = \bar{G}_i' = G_i' + RT \ln X_i \quad (\text{A.31})$$

donde:

$$d\bar{G}_i' = dG_i' + RT d \ln X_i \quad (T=\text{cte}) \quad (\text{A.32})$$

de la ecuación (A.26) escrita para una especie pura i:

$$d\bar{G}_i' = RT d \ln(X_i P) \quad (T=\text{cte.}) \quad (\text{A.33})$$

Las propiedades de un fluido real, pueden ser comparadas con las que tendría un gas ideal a la misma P, T y composición. El resultado de la comparación de las propiedades residuales, así, por definición:

$$M^R = M - M' \quad (\text{A.34})$$

$$\bar{M}_i^R = \bar{M}_i - \bar{M}_i' \quad (\text{A.35})$$

Aplicando este concepto a la función de energía de Gibbs, y sustrayendo la ecuación (A.26) de la (A.17):

$$d(G - G') = RT d \ln f/P \quad T, X = \text{ctes.} \quad (\text{A.36})$$

o

$$dG^R = RT d \ln \phi \quad T, X = \text{ctes.}$$

donde ϕ es el coeficiente de fugacidad definido como:

$$\phi = f/P \quad (\text{A.37})$$

Integrando la ecuación (A.36):

$$G^R = RT \ln \phi \quad (\text{A.38})$$

La constante de integración desaparece, porque para $P=0$, $G^R=0$ asumiendo que $\ln \phi = 0$. Para el caso especial de un componente puro i:

$$G_i^R = RT \ln \phi_i \quad (\text{A.39})$$

Para la especie i , como un constituyente de una mezcla, restando la ecuación (A.18) de (A.21):

$$d(\bar{G}_i - \bar{G}_i') = RT d \ln \frac{\hat{f}_i}{X_i P} \quad T = \text{cte.}$$

$$\text{ó} \quad d\bar{G}_i^R = RT d \ln \hat{\phi}_i \quad T = \text{cte} \quad (\text{A.40})$$

donde $\hat{\phi}_i$ es el coeficiente de fugacidad de la especie i en la mezcla, definido como:

$$\hat{\phi}_i = \hat{f}_i / (X_i P) \quad (\text{A.41})$$

Integrando la ecuación (A.41):

$$\bar{G}_i^R = RT \ln \hat{\phi}_i \quad (\text{A.42})$$

Una forma alternativa de la ecuación (A.6) se deriva de la entidad matemática:

$$d \left[\frac{nG}{RT} \right] = \left[\frac{1}{RT} \right] d(nG) - \left[\frac{nG}{RT^2} \right] dT$$

Sustituyendo $d(nG)$ de la ecuación (A.6) y G de la ecuación (A.3):

$$d\left(\frac{nG}{RT}\right) = - \left(\frac{nH}{RT^2}\right) dT + \left(\frac{nV}{RT}\right) dP + \sum \frac{\mu_i}{RT} dn_i \quad (\text{A.43})$$

para el estado de gas ideal la ecuación (A.43) queda como:

$$d\left(\frac{nG^i}{RT}\right) = \left(\frac{-nH}{RT^2}\right) dT + \left(\frac{nV^i}{RT}\right) dP + \sum \frac{\mu_i}{RT} dn_i \quad (\text{A.44})$$

con μ_i reemplazado por \bar{G}_i en la ecuación (A.43) y reemplazando μ_i por \bar{G}_i' de la ecuación (A.44), restando estas dos ecuaciones:

$$d\left(\frac{nG^R}{RT}\right) = \left(\frac{nhI^P}{RT}\right)dT + \left(\frac{nV^R}{RT}\right)dP + \sum \frac{G^R}{RT} dn_i \quad (A.45)$$

donde las definiciones de las ecuaciones (A.34) y (A.35) han sido consideradas. Esta es una relación fundamental de propiedades residuales.

La ecuación (A.42) también puede escribirse como:

$$d\left(\frac{nG^R}{RT}\right) = \left(\frac{-nH^R}{RT}\right)dT + \left(\frac{nV^R}{RT}\right)dP + \sum \ln \hat{\phi}_i dn_i \quad (A.46)$$

Trabajando relaciones de propiedades residuales se puede escribir:

$$\frac{H^R}{RT} = -T \left(\frac{\partial (G^R/RT)}{\partial T}\right)_{P,N} = -T \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}}{\partial T}\right)_{P,N} \quad (A.47)$$

$$\frac{V^R}{RT} = \left(\frac{\partial (G^R/RT)}{\partial P}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}}{\partial P}\right)_{T,N} \quad (A.48)$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \left(\frac{\partial (nG^R/RT)}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial (n \ln \hat{\phi})}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \quad (A.49)$$

donde la segunda forma en cada caso sigue la forma de la ecuación (A.38). La ecuación (A.46) puede escribirse como:

$$d \ln \hat{\phi} = \frac{V^R}{RT} dP \quad T, N = \text{ctes.} \quad (A.50)$$

donde, por definición:

$$V^R = V - V' = V - RT/P$$

Los valores de V^R vienen directamente de experimentación de las variables PVTX y la ecuación (A.50) proporciona $\ln \hat{\phi}$; a través de la ecuación (A.49) se producen otras propiedades interesantes:

$$V = V(T, P, \dots)$$

En principio la Ecuación de Estado de PVT, aplica tanto para gases como para líquidos, no obstante en la práctica la representación aproximada de propiedades de líquidos proporciona mucho más dificultad. Así, una formulación alternativa de solución termodinámica se ha desarrollado para líquidos. La idea clave es la de una solución ideal. Por definición:

$$f_i^{id} = X_i f_i \quad (A.51)$$

donde el superíndice indica una propiedad de solución ideal. Expresiones para todas las propiedades de solución ideal se deducen de esta ecuación.

La integración de la ecuación (A.21) para el estado puro i , al estado de i en la solución a la misma temperatura y presión da:

$$\bar{G}_i - G_i = RT \ln \hat{f}_i / f_i \quad (A.52)$$

para una solución ideal:

$$\bar{G}_i^{id} = G_i + RT \ln X_i \quad (A.53)$$

y de la ecuación (A.16):

$$G^{id} = \sum X_i G_i + RT \sum X_i \ln X_i \quad (A.54)$$

Las ecuaciones (A.8), (A.9) y (A.3) producen en este caso:

$$S^{id} = \sum X_i S_i - R \sum X_i \ln X_i \quad (A.55)$$

$$V^{id} = \sum X_i V_i \quad (A.56)$$

$$H^{id} = \sum X_i H_i \quad (A.57)$$

Tanto se pueden comparar las propiedades reales de un fluido con las propiedades de estado de gas ideal, así también se pueden comparar las propiedades reales de una mezcla de fluidos con las propiedades de solución ideal a la misma temperatura, presión y composición. Surgen así las propiedades en exceso las cuales son análogas a las propiedades residuales:

$$M^E = M - M^{id} \quad (A.58)$$

$$\bar{M}^E = \bar{M} - \bar{M}^{id} \quad (A.59)$$

$$G^E = G - \sum X_i G_i - RT \sum X_i \ln X_i \quad (A.60)$$

$$S^E = S - \sum X_i S_i + R \sum X_i \ln X_i \quad (A.61)$$

$$V^E = V - \sum X_i V_i \quad (A.62)$$

$$H^E = H - \sum X_i H_i \quad (A.63)$$

Las propiedades en exceso están cercanamente relacionadas a los cambios propios de mezclas:

$$\Delta M = M - \sum X_i M_i \quad (A.64)$$

Estas propiedades miden el cambio que ocurre cuando una mol de mezcla es formada de constituyentes puros en un proceso de mezclado a temperatura y presión constantes. La definición de la ecuación (A.64) da las ecuaciones (A.60) a (A.63):

$$G^E = \Delta G - RT \sum X_i \ln X_i \quad (A.65)$$

$$S^E = \Delta S + R \sum X_i \ln X_i \quad (A.66)$$

$$V^E = \Delta V \quad (A.67)$$

$$H^E = \Delta H \quad (A.68)$$

Las propiedades en exceso son realmente calculadas de las propiedades de cambio de mezclas y viceversa.

El foco de atención de las propiedades de cambio son ΔV y ΔH ya que estas pueden ser medidas experimentalmente, es decir directamente.

Desafortunadamente las medidas de $\Delta V = V^E$ y $\Delta H = H^E$ para mezclas líquidas no dan los cálculos de G^E . Para esto, son necesarios datos de equilibrio líquido/vapor los cuales son relacionados a G^E como sigue. Restando (A.53) de la (A.52):

$$\bar{G}_i^E = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{LD} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{X_i \bar{f}_i} \quad (A.69)$$

$$\ln \gamma_i = \bar{G}_i^E / RT$$

donde los coeficientes de actividad γ_i están definidos por:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{X_i \bar{f}_i} \quad (A.70)$$

Acorde con la ecuación (A.16):

$$\frac{G^E}{RT} = \sum X_i \bar{G}_i^E / RT$$

y por la ecuación (A.69) se tiene:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum X_i \ln \gamma_i \quad (A.71)$$

Los valores de γ_i son calculados experimentalmente a partir de datos de equilibrio líquido-vapor con la ecuación:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P^s} \quad (A.72)$$

donde γ_i es un factor secundario de orden unitario que puede ser evaluado de datos volumétricos para el equilibrio de fases, por correlación de tales datos.

La relación propia fundamental para las propiedades en exceso se da de la ecuación (A.63). Para una solución ideal esta es:

$$d\left(\frac{nG^i d}{RT}\right) = \left(\frac{-nH^i d}{RT^2}\right)dT + \left(\frac{nV^i d}{RT}\right)dP + \sum \frac{\mu_i^i d}{RT} dn_i \quad (A.73)$$

Reemplazando μ_i por \bar{G}_i en la ecuación (A.43) y μ_i^i por G_i^i de la ecuación (A.73) y restando ambas ecuaciones se tiene:

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \left(\frac{-nH^E}{RT^2}\right)dT + \left(\frac{nV^E}{RT}\right)dP + \sum \frac{G_i^E}{RT} dn_i \quad (A.74)$$

donde se involucran las definiciones de las ecuaciones (A.58) y (A.59). Considerando la ecuación (A.64), esta ecuación también puede escribirse como:

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \left(\frac{-nH^E}{RT^2}\right)dT + \left(\frac{nV^E}{RT}\right)dP + \sum \ln \gamma_i dn_i \quad (A.75)$$

La ecuación (A.75) es análoga a las ecuaciones (A.43) y (A.46), que a su vez son análogas de (A.47) a (A.49), así: en la Tabla A.1 se da un resumen de las ecuaciones claves.

TABLA A.1

RESUMEN DE ECUACIONES CLAVES

$$d\left(\frac{nG}{RT}\right) = \frac{-nH}{RT^2} dT + \frac{nV}{RT} dP + \sum \frac{n_i}{RT} dn_i$$

$$d\left(\frac{nG^R}{RT}\right) = \frac{-nH^R}{RT^2} dT + \frac{nV^R}{RT} dP + \sum \ln \hat{\phi}_i dn_i$$

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \frac{-nH^E}{RT^2} dT + \frac{nV^E}{RT} dP + \sum \ln \gamma_i dn_i$$

$$\frac{G}{RT} = \sum X_i \frac{G_i}{RT} = \sum X_i \frac{H_i}{RT}$$

$$\frac{G^R}{RT} = \sum X_i \frac{G_i^R}{RT} = \sum X_i \ln \hat{\phi}_i$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum X_i \frac{G_i^E}{RT} = \sum X_i \ln \gamma_i$$

$$H^E / RT = -1 \left[\frac{\partial (G^E / RT)}{\partial T} \right]_{P, X} \quad (\text{A.76})$$

$$V^E / RT = \left[\frac{\partial (G^E / RT)}{\partial P} \right]_{T, X} \quad (\text{A.77})$$

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (G^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} \quad (\text{A.78})$$

La formulacion de soluciones termodinamicas derivadas de las propiedades en exceso, es útil para encontrar las propiedades reales, ya que H^E , V^E y γ_i pueden ser evaluadas experimentalmente.

En la tabla A.1 se muestra la relacion de propiedades fundamentales para la función de Gibbs y las dos relaciones análogas, las cuales relacionan las tres funciones de Gibbs de mezclas con sus respectivas propiedades parciales.

A P E N D I C E B

E V A L U A C I O N D E C O E F I C I E N T E S D E

D I S T R I B U C I O N

A partir de las propiedades termodinámicas surge otro parámetro importante, que es el coeficiente de distribución el cual se define como:

$$K_i = Y_i / X_i \quad (B.1)$$

donde $K_i = K_i(T, P, X_i, Y_i)$. Este coeficiente es una medida de la facilidad con que se puede separar un componente en una mezcla. Este se puede calcular a través de la evaluación de las fugacidades. Para el equilibrio líquido-vapor se debe cumplir que:

$$\hat{f}_i^{(L)} = \hat{f}_i^{(V)} \quad (B.2)$$

Las fugacidades son sustituidas por expresiones equivalentes que involucran las fracciones mol, las más comunes son las siguientes:

$$\text{PAR 1} \quad \hat{f}_i^V = \gamma_i^V Y_i f_i^V \quad (B.3)$$

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i^L X_i f_i^L \quad (B.4)$$

$$\text{PAR 2} \quad \hat{f}_i^V = \phi_i^V Y_i P \quad (B.5)$$

$$\hat{f}_i^L = \phi_i^L X_i P \quad (B.6)$$

Como no todas las mezclas se comportan de igual manera, el coeficiente de reparto o de distribución (K) se puede calcular de diferentes maneras, dependiendo de la naturaleza de la mezcla, la temperatura y la presión.

A partir de las ecuaciones (B.3) y (B.4) se obtienen los coeficientes de actividad del componente i en la fase líquida y en la fase vapor:

$$y_i^L = \frac{f_i^L}{f^L} \quad (B.7)$$

$$y_i^V = \frac{f_i^V}{f^V} \quad (B.8)$$

De manera análoga, de las ecuaciones (B.5) y (B.6), se obtienen los coeficientes de fugacidad del componente i en la fase líquida, y en la fase vapor:

$$z_i^V = f_i^V / (y_i^V P) \quad (B.9)$$

$$z_i^L = f_i^L / (x_i^L P) \quad (B.10)$$

Estas ecuaciones dan dos formulaciones simétricas y dos asimétricas para el valor de K_i . Igualando las ecuaciones del par 1 y del par 2, se obtienen las simétricas:

$$K_i = y_i^L / x_i^L = \frac{f_i^L / f^L}{f_i^V / f^V} \quad (B.11)$$

$$K_i = y_i^V / x_i^V = \frac{z_i^L P}{z_i^V P} \quad (B.12)$$

De manera similar se obtienen las asimétricas:

$$K_i = \frac{z_i^L P}{f_i^V f_i^L} \quad (B.13)$$

$$K_i = \frac{f_i^L f_i^L}{f_i^V P} \quad (B.14)$$

Otras formas de evaluar K son:

$$K_i = \frac{\gamma_i^L \gamma_i^V}{\gamma_i^V} \quad (B.15)$$

$$K_i = \frac{p_i^{sat}}{P} \gamma_i^L \quad (B.16)$$

$$K_i = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad \text{P=cte.} \quad (B.17)$$

La ecuación (B.17) es obtenida mediante una correlación de datos experimentales.

EVALUACION DE K A PARTIR DE NOMOGRAMAS.

Además de las gráficas de $\log K$ vs $1/T$, para líneas a presión constante o las gráficas de $\log K$ vs $\log P$, con líneas a temperatura constante, existen otras técnicas empíricas utilizadas frecuentemente para hidrocarburos, como son los nomogramas. Con el uso de estos últimos se pueden obtener correlaciones empíricas más compactas para los valores del coeficiente de reparto K (eq. liq.-vapor.).

Existen principalmente cuatro tipos de nomogramas para obtener los valores de K, identificados por sus escalas paralelas y rejillas, así como por sus autores y referencias:

<u>TIPO</u>	<u>ESCALAS PARALELAS</u>	<u>REJILLA</u>	<u>AUTORES</u>
I	P y T	C_n y K	De Priester
II	T y K	C_n P	Hadden y W.
III	K y C_n	P y T	Grayson
IV	K_{10} y K	P y P_i	Lenior et al.

Los nomogramas tipo I no incluyen parametros de composición. De Priester propuso su nomograma como una primera aproximación para el uso de las cartas PTC-K. Este tipo de nomogramas es más conveniente porque fijando solamente la temperatura y la presión, se pueden obtener los valores de K.

El nomograma tipo II de Hadden presenta factores de corrección por efecto de la composición los cuales son función del punto de ebullición del promedio molar del sistema.

La convergencia de la presión no fue incluida en ninguno de los nomogramas del tipo I ó II, pero este parametro de correlación fue incorporado en los nomogramas del tipo III y IV. Winn Construyó su nomograma para una P_k de 5000 de tal manera que todos los valores de K converjan al valor de la unidad a una presión de 5000 psia.

Unas de las versiones de este tipo de nomograma se encuentran en las figuras (B.1) y (B.2).

Este tipo de nomogramas se puede aplicar a otros valores de P_k diferentes a 5000 utilizando una correlación auxiliar dando una "Rejilla de Presión" como una función de la "Convergencia de Presión y la Presión del Sistema".

El tipo IV es el nomograma K de Braun que fue desarrollado por Lenoir et.al. En esta correlación las variables son agrupadas de tal forma que los valores de K como una función de K_{10} (valores de K a 10 psia) y de las presiones del sistema y la convergencia de la misma. El valor de K_{10} es una función de la temperatura solo para cada hidrocarburo.

Las figuras (B.3) a (B.8) son una copia de parte de las cartas o gráficas presentadas por HipKin, las cuales ilustran este último método. Las figuras (B.3) y (B.4) son dos de las 11 gráficas recomendadas para encontrar la convergencia de la presión .

Las figuras (B.5) y (B.6) son dos de las 14 graficas recomendadas para la estimación del valor de K_{10} . Las figuras (B.7) y (B.8) son los nomogramas, cada uno de ellos cubriendo diferentes rangos de presión i.e. 10 a 500 en la figura (B.7)

y 150 a 1000 en la figura (B.8).

GRAFICAS P-T-C PARA OBTENER K PARA SIST. DE HIDROCARBUROS EN EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR.

En 1954 De Priester publico una serie de graficas para encontrar el valor de K de hidrocarburos, basadas en los coeficientes de fugacidad calculados con la ecuacion de estado de Benedict-Webb-Rubin, empleando dentro de las graficas las moles promedio en el punto de ebullicion, como un parametro de la composicion. Esto lo hace para 16 hidrocarburos.

En esta correlacion De Priester hace 2 graficas para cada sustancia, una para la fase vapor y otra para la fase liquida, dando los coeficientes de fugacidad como una funcion de la temperatura, la presion y las moles promedio en los puntos de ebullicion de las fases liquida y vapor.

Estas graficas cubren temperaturas de -100 a 400°F y presiones del orden de 1000 psia y puntos de ebullicion de -200 a 200°F . Estas graficas aplican solamente para mezclas de parafinas y olefinas.

Procedimiento para estimar K.

1. Con las moles promedio de vapor en el punto de ebullicion y la temperatura del sistema encontrar ϕ^V de la figura (B.9a).
2. Con la presion del sistema y ϕ^V encontrar f^V/P de la figura (B.9c).
3. Con las moles promedio de liquido en el punto de ebullicion y la temperatura del sistema encontrar ϕ^L de la figura (B.9b).
4. Con la presion del sistema y ϕ^L encontrar f^L/P de la figura (B.9d).
5. Con la temperatura del sistema encontrar la presion de

vapor P° a partir de la siguiente ecuación:

$$P^{\circ} = a - m/T \quad (B.18)$$

donde T está dada en $^{\circ}R$ y, a y m son los parámetros de la ecuación obtenidos de la tabla (20.1) de (**).

6. Con los valores leídos calcular K como:

$$K = \left(\frac{f^L/P^{\circ}}{f^V/P^{\circ}} \right) (P^{\circ}/P) \quad (B.19)$$

7. Encontrar las composiciones del equilibrio del líquido y del vapor de los valores de K .

8. Con estas composiciones calcular las moles promedio en el punto de ebullición del líquido y del vapor y compararlas con las usadas en los pasos 1 y 3.

K
 1000
 800
 600
 400
 200
 100
 50
 30
 15
 10
 8
 6
 4
 3
 2
 1
 0.8
 0.6
 0.4
 0.3
 0.2
 0.15
 0.1
 0.08
 0.06
 0.04
 0.03
 0.02
 0.015
 0.01
 0.008
 0.006
 0.004
 0.003
 0.002
 0.001
 K

EXAMPLE: $T = -150^{\circ}\text{F}$
 $P = 200\text{ PSIA}$
 $P_{CO_2} = 1000\text{ PSIA}$
 $P_0 = 231\text{ PSIA}$ (FIG. 3)
 $K_{CO_2} = 0.51$

- NOTES: 1. THE FREEZING POINT OF LT. HYDROCARBON MIXTURES MAY BE ENCOUNTERED AT TEMPERATURES BELOW -100°F .
 2. ACETYLENE-LT. HYDROCARBON MIXTURES MAY FORM AZEOTROPES AT TEMPERATURES ABOVE -35°F .
 3. THE METHOD OF DETERMINING K FROM THIS HOMOGRAPHY IS IDENTICAL TO FIG. 1 (SEE EXAMPLE ABOVE).
 4. A COMPARISON WITH GO4 EXPERIMENTAL DETERMINATIONS INDICATES THE FOLLOWING DEVIATIONS:
 STANDARD DEVIATION: 0.8%
 AVERAGE DEVIATION: 0.2%
 BIAS: -0.1%
 $\% \text{ DEVIATION} = \frac{K_{HOMO} - K_{EXP}}{K_{EXP}} \times 100$
 5. FOR METHANE IN SOLVENTS WITH AVERAGE MOLECULAR WEIGHTS BETWEEN 30 & 44 USE THE MULTIPLYING CORRECTION FACTOR SHOWN ON THE INSERT CHART BELOW TO CORRECT METHANE K's.

HEPTANE
 HEXANE
 PENTANE
 ISOPENTANE
 BUTANE
 1-BUTENE
 ISOBUTANE
 PROPANE
 PROPENE
 ETHANE
 ETHYLENE
 ACETYLENE
 LT. HYDROCARBONS
 METHANE IN
 LT. HYDROCARBONS
 (SEE INT'LL)
 METHANE IN
 ETHANE
 WE USE
 CORRECTION
 FACTOR
 METHANE IN
 C₄ TO C₇ IN
 R₂ IS IN NATURAL GAS
 METHANE IN
 CO₂
 NITROGEN IN
 METHANE

NORMAL BOILING POINT, °F

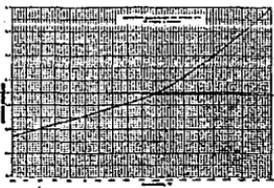
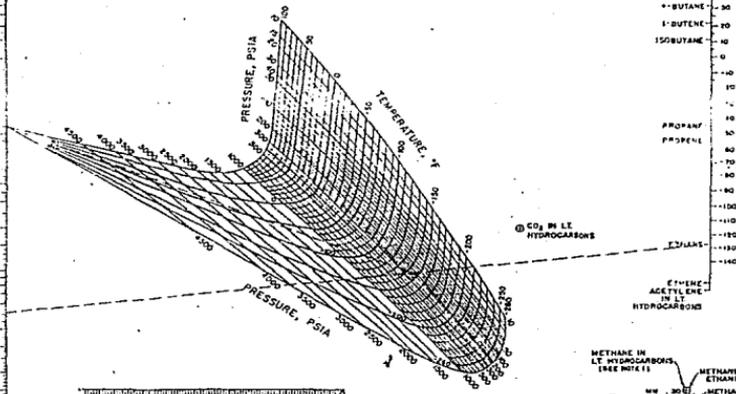


FIG. B.2 EQUILIBRIO LIQ-VAP DE -260°F a 100°F
 FUENTE: HADDEN-GRAYSON.

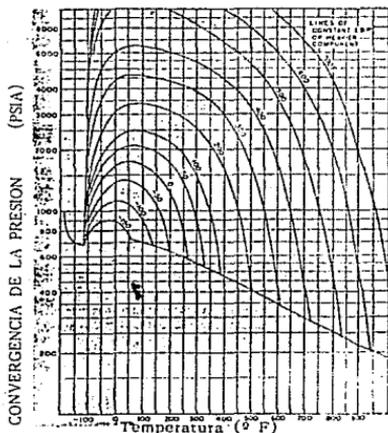


FIG. B.3 GRAFICA DE TEMPERATURA VS. CONVERGENCIA DE LA PRESION.

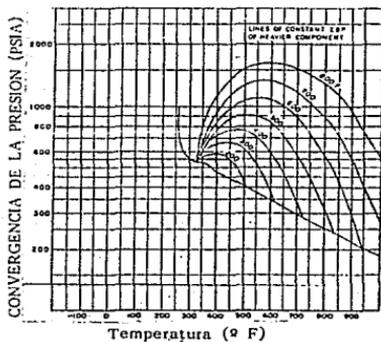


FIG. B.4 GRAFICA DE TEMPERATURA VS. CONVERGENCIA DE LA PRESION.

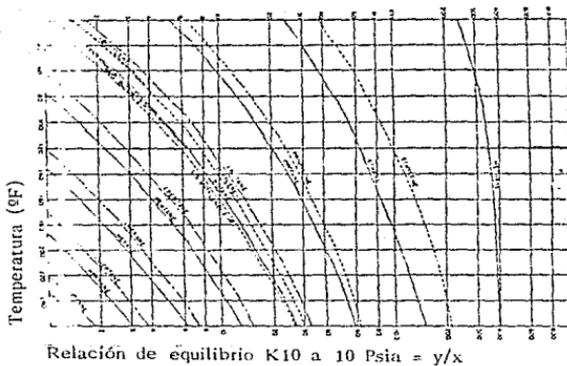


FIG. B.5 GRAFICA DE RELACION DE EQUILIBRIO VS. TEMPERATURA.

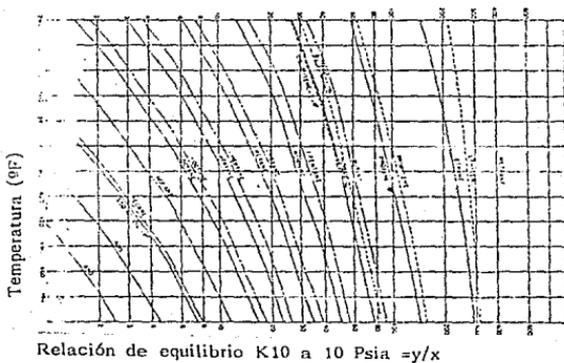
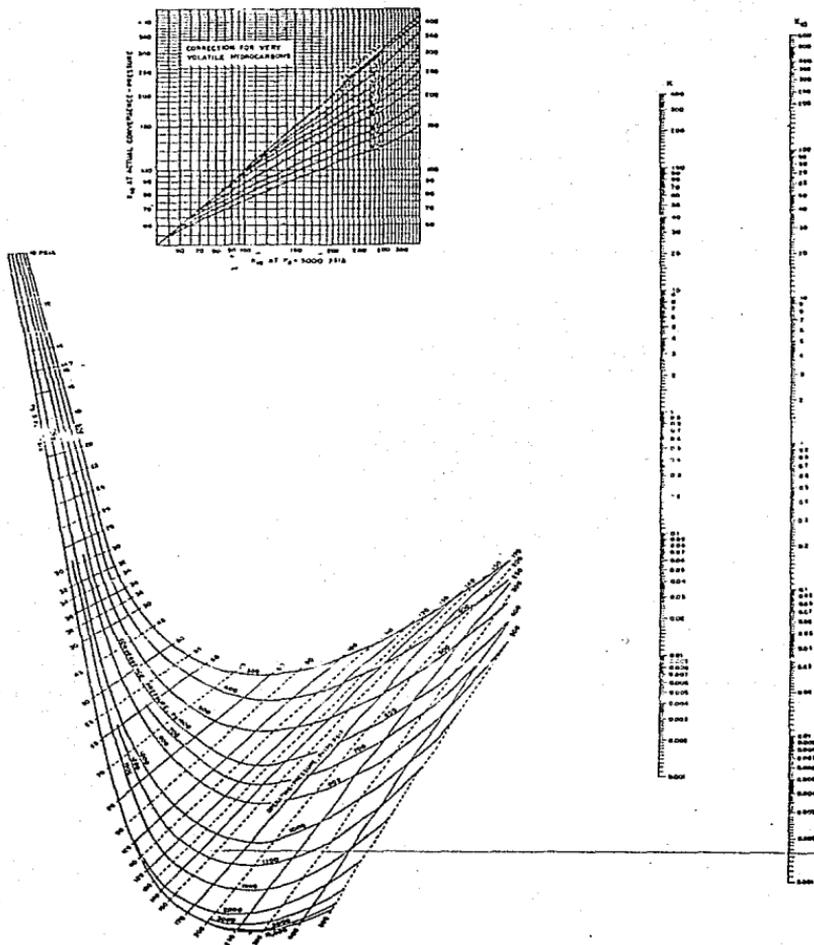


FIG. B.6 GRAFICA DE RELACION DE EQUILIBRIO VS. TEMPERATURA.

FIG. B.7 NOMOGRAMA PARA VALORES DE K DE 10 A 500 PSIA
(CORRELACION DE BRAUN)



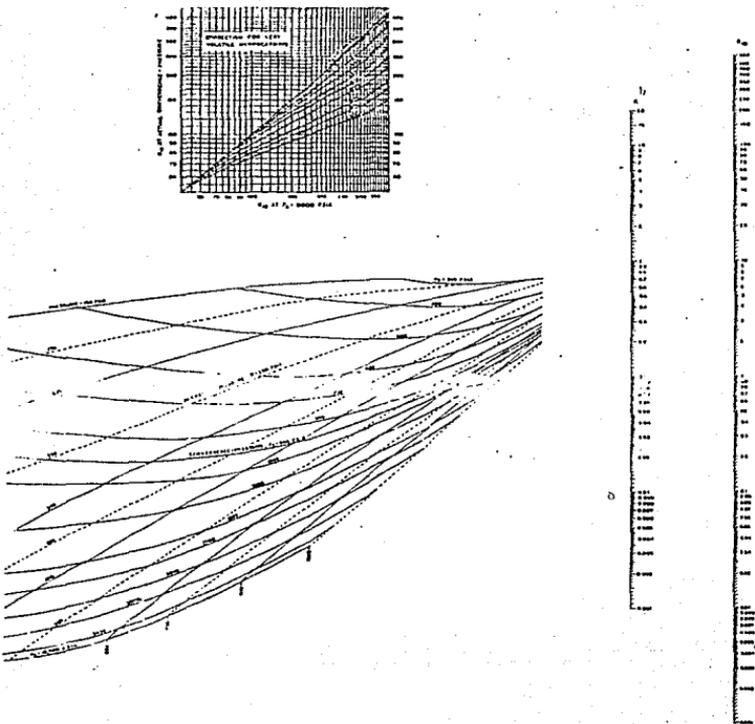
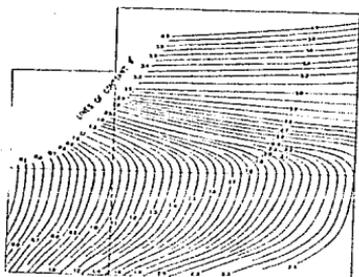


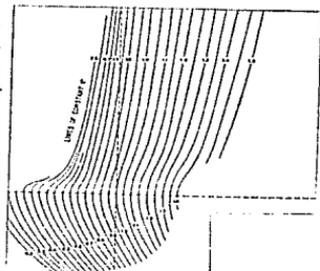
FIG. B.8 NOMOGRAMA PARA VALORES DE K DE 150 A 1000 PSIA
(CORRELACION DE BRAUN).

Moles promedio en el punto de ebullición de la fase vapor (ψ_F)



Temperatura ($^{\circ}\text{F}$)
(a)

Moles promedio en el punto de ebullición en la fase líquida (ψ_L)



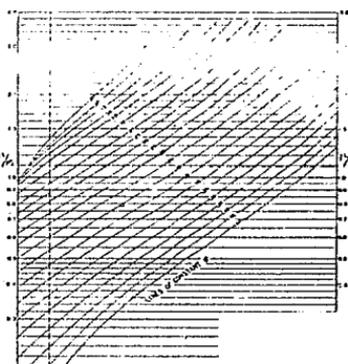
Temperatura ($^{\circ}\text{F}$)
(b)

Coef. de fugacidad del vapor



Presión (PSIA)
(c)

Coef. de fugacidad del líquido



Presión (PSIA)
(d)

FIG. B.9 GRAFICAS PARA OBTENER EL VALOR DE K A PARTIR DE LA FUGACIDAD GENERALIZADA.

APENDICE C
EVALUACION DE PROPIEDADES
TERMODINAMICAS
CON ECUACIONES DE ESTADO

La evaluación de propiedades termodinámicas para la simulación de torres de destilación azeotrópicas es de gran importancia, ya que le da un mayor grado de exactitud a cualquier modelo de simulación de operaciones de separación de mezclas y una mayor confiabilidad a los resultados obtenidos de la resolución del modelo. Uno de los procedimientos más exactos para la evaluación de propiedades de mezclas multicomponentes es sin duda alguna mediante el uso de Ecuaciones de Estado.

En los últimos años en diseño de procesos, las Ecuaciones de Estado se han usado cada vez más para el cálculo de coeficientes de fugacidad, entalpías, entropías y densidades de mezclas líquidas y gaseosas, frecuentemente a condiciones muy severas de presión y temperatura. Ecuaciones de Estado como la modificación de Soave a la Ec. de Redlich Kwong (1972), la Ec. de Peng Robinson (1979) y la Ec. de Teja y Patel (1981), son capaces de predecir excelentes valores de esas propiedades incluso a condiciones rigurosas como las del punto crítico.

Los cálculos de propiedades físicas y termodinámicas de un sistema es el nivel más bajo de la jerarquía computacional en un simulador de procesos, por tanto, son los que se efectúan con mayor frecuencia.

En simulación de procesos, los algoritmos para resolver separaciones flash o torres de destilación utilizan procedimientos iterativos para la solución simultánea de las ecuaciones de equilibrio de fases y los balances de masa y energía. Generalmente la temperatura (o presión) y composición de la mezcla líquida o gaseosa cambian en cada iteración. Es en este momento cuando se requiere que una Ecuación de Estado nos proporcione los valores de la variación de la entalpía y/o coeficientes de fugacidad a una temperatura, presión y composición dadas. De aquí surge la importancia de aplicar las relaciones termodinámicas básicas a las Ecuaciones de Estado para evaluar rápidamente estas propiedades. Además las Ecuaciones de Estado son las más usadas, ya que funcionan para

ambas fases y generalmente son muy exactas. Sin embargo el uso de estas ecuaciones para cálculos de equilibrio presenta ciertas deficiencias. Una es el elegir correctamente los estimados iniciales y la otra es que los métodos regulares resuelven la ecuación cúbica para el factor de compresibilidad Z y con frecuencia se obtiene un tipo equivocado de raíz (es decir, la raíz de la fase líquida por la raíz de la fase vapor y viceversa) o bien, que la raíz predicha pertenezca a una fase inestable. Una alternativa para evitar que esto suceda consiste primeramente en, resolver la ecuación cúbica directamente para el volumen o la densidad según sea la ecuación usada y emplear los criterios de estabilidad de fases planteados en el apéndice E, para verificar que la solución caiga dentro de la zona estable. Esto es muy importante, puesto que, por ejemplo en un flasheo la Ecuación de Estado sin comprobación de estabilidad puede predecir un comportamiento físicamente imposible.

También puede introducirse otro tipo de métodos para la resolución de la ecuación cúbica, tales como el método de Cardan o un Newton modificado.

Debido al alto grado de no idealidad que presentan las mezclas azeotrópicas, provoca que no cualquier Ecuación de Estado pueda predecir satisfactoriamente las propiedades físicas de un sistema dado, por ello solo se incluyen algunas que aplican a este tipo de mezclas, la cuales se describen a continuación.

C.1 ECUACION DE PENG-ROBINSON.

En 1976, mientras que Soave correlaciona los datos de m_i a $P_r=0.7$, Peng-Robinson obtiene dicha correlación a partir de datos de presión de vapor desde el punto normal de ebullición hasta el punto crítico, la ecuación es:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (C.1)$$

donde "a" y "b" para componentes puros son definidos como:

$$a_i(T) = a_i \alpha_i(T) \quad (C.2)$$

$$a_i = 0.457235 (RT_{c_i})^2 / P_{c_i} \quad (C.3)$$

$$\alpha_i(T) = [1 + m_i(1 - (T/T_{c_i})^{0.5})] \quad (C.4)$$

$$m_i = 0.37646 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad (C.5)$$

$$b_i = 0.077796 (RT_{c_i}) / P_{c_i} \quad (C.6)$$

Peng-Robinson propone las siguientes reglas de mezclado para mezclas multicomponente:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N X_i X_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - K_{ij}) \quad (C.7)$$

$$b = \sum_{i=1}^N X_i b_i \quad (C.8)$$

Los parámetros de interacción binaria K_{ij} toman en cuenta la interacción molecular entre moléculas disimilares y estas son usualmente determinadas a partir de datos experimentales.

En los cálculos de equilibrio líquido-vapor la ecuación (C.1) es frecuentemente escrita de la siguiente manera:

$$Z^3 - Z^2(1-B) + Z(A-3B^2-2B) - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (C.9)$$

donde:

$$Z = PV/TR \quad (C.10a)$$

$$A = aP / (RT)^2 \quad (C.10b)$$

$$B = bP/RT \quad (C.10c)$$

Primera mente la Ecuacion de Estado es usada para evaluar el factor de compresibilidad. La ecuacion (C.9) es resuelta usando un esquema analitico o un esquema iterativo, este ultimo, puede algunas veces dar raices erroneas de la ecuacion, mientras que en un esquema analitico cuando es usado para resolver la ecuacion cubica da en general las tres raices. Para la obtencion del factor de compresibilidad de la fase liquida, se usa la composicion del liquido y se selecciona la raiz mas pequena. Para la obtencion del factor de compresibilidad de la fase vapor, la composicion de la fase vapor es usada y la raiz mas grande es seleccionada.

Las propiedades termodinamicas pueden entonces ser evaluadas como sigue.

La evaluacion del coeficiente de fugacidad de un componente en una mezcla se hace mediante la siguiente ecuacion:

$$\ln \hat{\phi}_1 = (Z-1)b_1/b - \ln(Z-B) + \frac{A}{C_1 B} \left(2 \sum_{i=1}^n \frac{a_i}{a} z_i - \frac{b_1}{B} \right) \\ \ln \left(\frac{Z + c_1 B}{Z + c_2 B} \right) \quad (C.11)$$

donde:

$$c_1 = 1 + 2^{1/2} \quad (C.12a)$$

$$c_2 = 1 - 2^{1/2} \quad (C.12b)$$

$$c_3 = c_2 - c_1 \quad (C.12c)$$

La evaluacion de entalpias de vapor y liquido son obtenidas combinando la entalpia del gas ideal (H^g) y la correccion isoterma a la entalpia del gas ideal (H^{IDEP}) de la siguiente manera:

$$H = \sum_{i=1}^n Y_i H_i^0 + \text{HDEP} \quad (\text{C.13a})$$

$$h = \sum_{i=1}^n X_i H_i^0 + \text{HDEP} \quad (\text{C.13b})$$

La entalpía del gas ideal es evaluada a la temperatura del sistema, pudiéndose usar la ecuación de seis coeficientes descrita por Passut y Danzer (1972). El estado de referencia de su ecuación es de 0°K y esta dada por la siguiente expresión:

$$H_i^0 = (A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 + E_i T^4 + F_i T^5) P_{m_i} \quad (\text{C.14})$$

La corrección isotérmica a la entalpía del gas ideal es obtenida mediante la siguiente ecuación:

$$\text{HDEP} = RT(Z-1) + \frac{a(T) - a'(T)T}{c_3 b} \ln \left(\frac{Z + c_1 B}{Z + c_2 B} \right) \quad (\text{C.15})$$

La derivada $a'(T)$ usada, es obtenida con la siguiente ecuación:

$$a'(T) = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{K_{ij} a_{ij}}{T^{1.2}} \left(\frac{m_i}{T^{1.2}} + \frac{m_j}{T^{1.2}} - \frac{m_i m_j T^{1.2}}{T^{1.2} T^{1.2}} \right) \quad (\text{C.16})$$

donde

$$a_{c_{ij}} = a_{c_i}^{1.2} a_{c_j}^{1.2} (1 - K_{ij}) \quad (\text{C.17})$$

Por último la relación de equilibrio K_i se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$K_i = Y_i / X_i = \phi_i^L / \phi_i^V \quad (\text{C.18})$$

por lo cual

$$\ln K_i = (\ln \phi_i^L - \ln \phi_i^V) \quad (C.19)$$

donde $\ln \phi_i^L$ y $\ln \phi_i^V$ son evaluados usando las relaciones termodinámicas antes expuestas.

C.2 ECUACION DE TEJA Y PATEL.

Propuesta en (1981), introduce el factor de compresibilidad crítico en función del componente, directamente de datos experimentales. Además incluye un término que corrige por la polaridad de los componentes. La ecuación es:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + c(V-b)} \quad (C.20)$$

donde "a" y "b" para componentes puros se definen como:

$$a_i = \Omega a_i \left[\frac{(RT_{c_i})^2}{P_{c_i}} \alpha(T/T_{c_i}) \right] \quad (C.21)$$

$$\Omega a_i = 3Z_{c_i}^2 + 3(1-Z_{c_i})\Omega b_i + \Omega b_i^2 + (1-3Z_{c_i}) \quad (C.22)$$

$$Z_{c_i} = \frac{P_{c_i} V_{c_i}}{RT_{c_i}} \quad (C.23)$$

En su artículo, Teja y Patel (1981) proponen una serie de datos de Z_{c_i} para 38 componentes, o en su defecto lo estiman por la correlación:

$$Z_{c_i} = 0.329032 - 0.076799\omega_i + 0.0211947\omega_i^2 \quad (C.24)$$

donde w_i es el factor acentrico de Pitzer y dicha ecuación aplica a componentes no polares. Además plantean la ecuación:

$$\Omega b_i^3 + (2 - 3Z_{c_i}) \Omega b_i^2 + 3Z_{c_i}^2 \Omega b_i - Z_{c_i}^3 = 0 \quad (\text{C.25})$$

y

$$\alpha (T/T_{c_i}) = [1 + F(1 - (T/T_{c_i})^{1/2})^2] \quad (\text{C.25a})$$

donde F es un parámetro que considera los efectos del peso molecular y de la polaridad. En su artículo Teja y Patel muestran valores de F para 38 componentes polares y no polares, ó utilizan la siguiente correlación:

$$F = 0.45213 + 1.3098w_i - 0.295937w_i^2 \quad (\text{C.26})$$

la cual aplica para componentes no polares.

$$b_i = \Omega b_i \left(\frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \right) \quad (\text{C.27})$$

$$c_i = \Omega c_i \left(\frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \right) \quad (\text{C.27a})$$

$$\Omega c_i = 1 - 3Z_{c_i} \quad (\text{C.27b})$$

Teja y Patel utilizan las reglas de mezclado dadas por las ecuaciones (C.7) para "a" y (C.8) para "b", y para "c" proponen:

$$c = \sum_{i=1}^N \phi_i c_i \quad (C.28)$$

Teja y Patel proponen usar el llamado GCSP (General Corresponding States Principles) para estimar Z, de esta manera:

$$Z = Z_{r1} + [(w - \frac{w}{r1}) / (\frac{w}{r1} - \frac{w}{r2})] (Z_{r2} - Z_{r1}) \quad (C.29)$$

donde :

w_{r1} y w_{r2} son los factores acentricos de los compuestos de referencia
 w es el factor acentrico del compuesto investigado.

La ecuacion es una interpolacion lineal entre dos valores de dos compuestos de referencia que deben tener estructura similar al compuesto investigado, y deben estar calculados por medio de la ecuacion de Teja y Patel para las mismas condiciones de T y P.

Las propiedades termodinamicas se evaluan de la siguiente forma:

$$\ln \hat{\phi}_i = Z - 1 - \ln(Z-B) + a/(2RTN) \ln \left[\frac{(Z+1)}{(Z+Q)} \right] \quad (C.30)$$

donde:

$$N = [bc + \frac{(b+c)^2}{4}]^{1/2} \quad (C.31)$$

$$M = [\frac{(b+c)}{2} - N] P/RT \quad (C.32)$$

$$Q = [\frac{(b+c)}{2} + N] P/RT \quad (C.33)$$

La evaluacion de entalpias de vapor y liquido son

obtenidas combinando la entalpia del gas ideal, obtenida a partir de la ecuacion (C.13 a y b) y la correccion isotermica a la entalpia del gas ideal (HDEP) obtenida de la siguiente manera:

$$\text{HDEP} = RT(Z-1) - [T(a'(T)) - a] \frac{1}{2N} \ln \left[\frac{Z+M}{Z+D} \right] \quad (\text{C.34})$$

donde:

$$a'(T) = -\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N X_i X_j F_{ij} (a_{ci} a_{cj} (T/T_{ci}))^{1/2} (K_{ij})/T \quad (\text{C.35})$$

C.3 ECUACION DE G. HEYEN.

En 1980 Heyen propone la siguiente ecuacion:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + (b+c)V - bc} \quad (\text{C.36})$$

donde a, b y c para componentes puros son definidas como:

$$a_i = \frac{A_{ci} R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \text{EXP} (K_{ci} (1 - (T/T_{ci})^{n_{ci}})) \quad (\text{C.37})$$

$$A_{ci} = 3Z_{ci}^2 + 2B_{ci} C_{ci} + B_{ci}^2 + C_{ci}^2 + B_{ci}^2 \quad (\text{C.38})$$

siendo B_{ci} la raiz positiva de la ecuacion cubica:

$$B_{ci}^3 + (2 - 3Z_{ci}) B_{ci}^2 + 3Z_{ci}^2 B_{ci} - Z_{ci}^3 \quad (\text{C.39})$$

y

$$C_{c_i} = 1 - 3Z_i \quad (C.40)$$

$$Z_{c_i} = \frac{P_{c_i} V_{c_i}}{RT_{c_i}} \quad (C.41)$$

$$K_i = 0.49164 + 0.43882\omega_i - 0.08821\omega_i^2 \quad (C.42)$$

$$n_i = 1.637 + 1.389\omega_i \quad (C.43)$$

$$b_i = \frac{B_{c_i} RT_{c_i}}{P_{c_i}} \left[1 - m \tanh\left(\frac{\theta}{2} \left((T/T_{c_i}) - 1 \right) \right) \right] \quad (C.44)$$

$$m = 0.23333 - 0.06737\omega_i + 0.49110\omega_i^2 \quad (C.45)$$

$$\theta = 7.2562 + 14.153\omega_i + 1.33137\omega_i^2 \quad (C.46)$$

$$c_i = \frac{C_{c_i} RT_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (C.47)$$

Heyen utiliza las reglas de mezclado dadas por las ecuaciones (C.7) para a, (C.8) para b y (C.28) para C.

En los cálculos de equilibrio vapor-liquido, la ecuación (C.36) es frecuentemente escrita de la siguiente manera:

$$Z^3 + (C-1)Z^2 + (A-2BC-B-C-B^2)Z + BC + B^2C - AB = 0 \quad (C.48)$$

donde:

$$Z = PV/RT$$

$$C = cP/RT$$

A y B están dadas por las ecuaciones (C.10).

La evaluación de propiedades termodinámicas es la siguiente:

$$\ln \hat{\phi}_k = -\ln(Z-B) - (\xi_k - \varepsilon_k) \frac{A}{W} \ln \psi + \frac{B_k}{Z-B} + \left(\frac{1}{Z-B} - 1 \right) [1/2(B_k + C_k - \varepsilon_k(B+C)) - \varepsilon_k Z] \quad (C.50)$$

donde:

$$W = (B^2 + 6BC + C^2)^{1/2} \quad (C.51)$$

$$\psi = \frac{2Z + B + C + W}{2Z + B + C - W} \quad (C.52)$$

$$\varepsilon_k = \frac{(B + 3C)B_k + (C + 3B)C_k}{W^2} \quad (C.52a)$$

$$r_k = 1 + 1/a \left[\frac{r_k}{q_k} + \sum_{i=1}^N X_i \frac{\tau_{ik}}{q_i} (a_{ik} - \frac{r_i}{q_i}) \right] \quad (C.53)$$

donde τ_{ik} es un segundo parámetro de interacción.

$$r_i = \sum_{j=1}^N X_j a_j \tau_{ij} \quad (C.54)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - K_{ij}) \quad (C.55)$$

$$q_i = \sum_{j=1}^N X_j \tau_{ij} \quad (C.56)$$

La estimación del parámetro de energía, "a" es modificado por la introducción de una corrección que está dentro de las mezclas nonrandom (no al azar):

$$a = \sum_{i=1}^N X_i \sum_{j=1}^N X_j^{(i)} (a_{ij})^{1/2} (1 - K_{ij}) \quad (C.57)$$

donde $X_j^{(i)}$ es la fracción molar local de la especie j en la vecindad de las moléculas i , estando dada por:

$$X_j^{(i)} = \frac{\lambda_j r_{ij}}{\sum_k \lambda_k r_{ik}} \quad (C.58)$$

Puede ser mostrado que la consistencia entre las fracciones molares local y global implica que:

$$\tau_{ij} \tau_{ji} = 1$$

para mezclas random (al azar): $\tau_{ij} = 1$. Valores diferentes a la unidad son asociados con sistemas que se desvian marcadamente de la idealidad.

C.4 ECUACION DE VANDER WAALS MODIFICADA.

Propuesta en (1980) por Shao-Hwa a partir de las Ecuaciones de Estado de Anderson y Prausnitz. La ecuación es:

$$P = RT/V + RT/V \left[\frac{\xi(4 - 2\xi)}{(1 - \xi)^2} \right] - a/V^2 \quad (C.59)$$

donde:

$$\xi = b/4V$$

Para el parametro a , se usa la regla de mezclado de la ecuación (C.7), y para el parametro b se usa:

$$b = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c Z_i Z_j \left[\frac{b_i^{1/3} + b_j^{1/3}}{2} \right]^3 \quad (C.61)$$

donde a y b, tienen la siguiente dependencia de la temperatura:

$$a_i = \frac{\alpha_i + \beta_i T_{R_i}^2}{1 + \gamma_{R_i}^2}$$

(C.62)

$$b_i = \frac{\delta_i + \epsilon_i T_{R_i}}{1 + \gamma_{R_i}^2}$$

Todos los parámetros se calculan por el método de probabilidad máxima (Anderson et. al. 1978).

Para parámetros de componentes puros (α , β , γ y δ) se usaron datos de PVI. Los parámetros de interacción binarios (K_{ij}) fueron obtenidos de la correlación de los datos PTYX. Sin embargo las K_{ij} de algunas mezclas tienen una fuerte dependencia de la temperatura y la presión, haciendo que la predicción de azeótropos para diferentes condiciones, con solo un valor de K_{ij} sea imposible.

APENDICE D

EVALUACION DE COEFICIENTES

DE ACTIVIDAD

Debido a que el coeficiente de actividad esta relacionado con la energía libre de Gibbs en exceso y la temperatura, es mejor establecer las correlaciones en función de estas variables. Puesto que es una función que depende poco de la presión, se supone que a bajas presiones la dependencia entre la energía libre de Gibbs con respecto a la presión puede despreciarse, de tal modo que a temperatura constante se pueden generar datos de G^E/RT en función de las composiciones.

Existen muchas ecuaciones empíricas y semiteóricas para estimar los coeficientes de actividad de mezclas binarias conteniendo especies polares y/o no polares.

Una de las correlaciones que tuvo gran aceptación en la práctica, es la propuesta por Van Laar (1913) debido a su gran simplicidad y flexibilidad. La ecuación es la siguiente:

$$\ln \gamma_i = A_{ij} / \left[1 + \frac{\sum_j A_{ji}}{\sum_j A_{ij}} \right]^2 \quad (D.1)$$

en donde las constantes de interacción A_{ij} son en teoría, solo constantes para un par binario en particular a una temperatura dada. En la práctica, estas constantes son calculadas de datos isobáricos cubriendo un rango de temperatura.

La teoría de Van Laar expresa la dependencia de A_{ij} con respecto a la temperatura como:

$$A_{ij} = A_{ij} / (RT) \quad (D.2)$$

La ecuación de Van Laar a pesar de predecir con razonable exactitud los coeficientes de actividad, no es aplicable para regiones diluidas, ya que en esta zona se presentan severas desviaciones.

La primera correlación que más se aproxima a los resultados experimentales fue la de Chao-Seader (1961), la cual está basada en la teoría de solución regular y en la premisa de que la no idealidad es debida a diferencias en las

fuerzas de atracción de Van der Waals entre las especies presentes. Como solución regular se entiende aquella en donde las moléculas se dispersan aleatoriamente entre otras consideraciones.

La ecuación de Chao-Seader para γ_{iL}° es :

$$\log \gamma_{iL}^{\circ} = \log \gamma_{iL}^{\circ} + w_i \log \gamma_{iL}^1 \quad (D.3)$$

donde $\log \gamma_{iL}$ y $\log \gamma_{iL}^1$ son funciones de la temperatura reducida y de una serie de constantes (A's) que permiten la aplicación de la correlación para temperaturas y presiones altas. Chao-Seader encontraron una desviación de 0.7% en promedio con respecto a los resultados experimentales.

En 1964, Wilson propuso una correlación aplicable a regiones diluidas, donde la variación del coeficiente de actividad es exponencial. La expresión es la siguiente:

$$\ln \gamma_i = - \ln (X_i + A_{ij} X_j) + X_j \left[\frac{A_{ij}}{X_i + A_{ij} X_j} - \frac{A_{ji}}{A_{ij} X_i + X_j} \right] \quad (D.4)$$

la cual es útil para representar la energía libre de Gibbs de una amplia variedad de mezclas líquidas que sean parcialmente miscibles.

Renon y Prausnitz (1968) desarrollaron una ecuación conocida como NRTL (Nonrandom two liquid), que representa una extensión de la ecuación de Wilson la cual es aplicable a sistemas multicomponentes líquido-vapor, líquido-líquido-vapor.

Para la fracción mol local de especies (i) en la celda líquida ocupada por una molécula i en el centro, Renon y Prausnitz desarrollaron la siguiente expresión:

$$X_{ij} = \frac{X_{ij} \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})}{\sum_{k=1}^n X_k \exp(-\alpha_{ki} \tau_{ki})} \quad (D.5)$$

Para el par binario ij , τ_{ji} y α_{ij} son parametros ajustables y $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$, es un tercer parametro que puede ser fijado o ser ajustado.

La energía libre en exceso para el sistema liquido está expresada como:

$$G^E/RT = \sum_{i=1}^c X_i \left(\sum_{j=1}^c X_{ji} \tau_{ji} \right) \quad (D.6)$$

y como se sabe que $G^E/RT = \ln \gamma_i$, una expresión para el coeficiente de actividad es la siguiente:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^c (\tau_{ji} G_{ji} X_j)}{\sum_{k=1}^c (G_{ki} X_k)} + \sum_{j=1}^c \left[\frac{X_j G_{ij}}{G_{kj} X_k} \right] \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^c X_l G_{il} G_{lj}}{\sum_{l=1}^c G_{kl} X_k} \right] \quad (D.7)$$

donde:

$$G_{ij} = \text{EXP} (-\alpha_{ij} \tau_{ji}) \quad (D.8)$$

$$\tau_{ij} = \frac{G_{ij} - G_{jj}}{RT} \quad (D.9)$$

$$\tau_{ji} = \frac{G_{ji} - G_{ii}}{RT} \quad (D.10)$$

siendo G_{ij} y G_{jj} las energías de interacción entre los pares de moléculas. En la ecuación anterior:

$$G_{ji} \neq G_{ij}; \quad \tau_{ij} \neq \tau_{ji}; \quad G_{ii} = G_{jj} = 1; \quad \tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$$

El parametro τ_{ij} caracteriza la tendencia de las especies j e i a distribuirse en forma no aleatoria. Cuando $\alpha_{ij} = 0$ las fracciones mol locales son iguales a las fracciones mol de la solución.

Generalmente α_{ij} es independiente de la temperatura y depende solo de las propiedades de la molécula, los valores de

α_{ji} usualmente estan entre 0.0 y 0.47 y pueden ser fijadas segun las siguientes reglas:

1. $\alpha_{ji} = 0.2$ para mezclas de hidrocarburos saturados y especies polares no asociadas.
2. $\alpha_{ji} = 0.3$ para mezclas de compuestos no polares excepto fluorocarbonos y parafinas, especies polares no asociadas, mezclas de especies polares que presentan desviaciones negativas respecto a la ley de Raoult y desviaciones positivas; y mezclas de agua.
3. $\alpha_{ji} = 0.4$ para mezclas de hidrocarburos saturados y perfluorocarbonos homologos.
4. $\alpha_{ji} = 0.47$ para mezclas de un alcohol u otras especies no polares. Mezclas de tetracloruro de carbono con acetnitrilos o nitrometano; mezclas de agua con butilglicoles o piridinas. Para la solucion ideal $\tau_{ji} = 0.0$.

Abrams y Prausnitz (1975) derivaron una nueva expresion para la energia libre en exceso, su modelo llamado UNIQAQ (Universal quasi chemical) extiende la aplicabilidad del modelo NRTL a mezclas de moleculas que difieren apreciablemente en forma y tamaño. Al igual que en el modelo NRTL, las concentraciones locales son usadas, pero ademas usa un nuevo parametro; el area de fraccion local q_{ji} como la variable primaria de concentracion.

El area de fraccion local esta determinada, representando una molecula en un punto fijo de segmentos limitados. Cada molecula esta caracterizada por dos parametros estructurales que nos indican el numero relativo de segmentos (r), parametro de volumen, y el area relativa de la molecula (q), parametro de superficie.

Los valores de estos parametros pueden ser estimados por el metodo de contribucion de grupos de Fredeslund.

Para una mezcla multicomponente liquida, la energia libre en exceso esta expresada por:

$$G^E/RT = \sum_{i=1}^c X_i \ln \left[\frac{V_i}{X_i} \right] + (Z/2) \sum_{i=1}^c X_i q_i \ln \left[\frac{\theta_i}{\psi_i} \right] - \sum_{i=1}^c q_i X_i \ln \left(\sum_{j=1}^c X_j \tau_{ji} \right) \quad (D.11)$$

Los primeros dos términos son los efectos combinatorios debidos a las diferencias en el tamaño y forma de las moléculas; los otros términos proporcionan una contribución residual debida a las diferencias entre las fuerzas intermoleculares, donde:

la fracción de segmento es:

$$\psi_i = \frac{X_i r_i}{\sum_{i=1}^c X_i r_i} \quad (D.12)$$

la fracción de área:

$$\theta_i = \frac{X_i q_i}{\sum_{i=1}^c X_i q_i} \quad (D.13)$$

$$\tau_{ij} = \exp \left[\frac{-U_{ij} - U_{ii}}{RT} \right] \quad (D.14)$$

donde $(-U_{ij} - U_{ii})$ son funciones lineales de la temperatura.

Combinando nuevamente las ecuaciones anteriores con la del coeficiente de actividad para una especie en una mezcla multicomponente se obtiene que:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R$$

$$\ln \gamma_i = \ln \left[\frac{V_i}{X_i} \right] + (Z/2) q_i \ln \left[\frac{\theta_i}{\psi_i} \right] + \rho_i - \frac{V_i}{X_i} \sum_{j=1}^c (X_j \tau_{ji}) +$$

$$q_i (1 - \ln (\sum_{j=1}^c \theta_j \tau_{jk})) + q_i - q_i \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\theta_k \tau_{ki}} \quad (D.15)$$

donde Z es el número de coordinación de prueba, igual a 10, y:

$$\psi_i = (Z/2)(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (D.16)$$

con estos términos, además de tomar en cuenta la forma y el tamaño de las moléculas también toma en cuenta las fuerzas intermoleculares, de tal forma que predice con mayor exactitud el equilibrio termodinámico.

En resumen, el alto grado de no idealidad de las mezclas azeotrópicas hace que modelos simples para la energía libre de Gibbs tales como los de Solución regular, Margules, Van Laar y Wilson resulten inadecuados. Puesto que los modelos de coeficientes de actividad deben predecir muy bien el comportamiento del sistema cuando este se aproxima a la composición del azeotropo y sí es posible el equilibrio vapor-líquido y líquido-líquido, modelos como el NRTL, UNIQUAC y UNIFAC resultan adecuados.

APENDICE E

ESTABILIDAD TERMODINAMICA

Un algoritmo para calcular el comportamiento de un sistema el cual tiene la capacidad de formar dos fases líquidas, es el que resuelve primero las ecuaciones de equilibrio líquido-vapor y el balance de masa como si solamente se tratara de una sola fase líquida. La fase líquida resultante de dichos cálculos debe ser sometida a una prueba de estabilidad termodinámica. Si se encuentra que es estable, no será necesario buscar para una segunda fase líquida. Por el contrario, si es inestable los cálculos se efectúan para una segunda fase, y si resulta inestable, será necesario considerar una tercera fase.

Para identificar los conceptos y criterios de estabilidad termodinámica e identificar las regiones de estabilidad, es conveniente usar un sistema binario. La condición necesaria y suficiente de estabilidad intrínseca en sistemas binarios se establece como:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \right)_{T, P, N_2} \geq 0 \quad (E.1)$$

el significado de esta ecuación puede ser visualizado por medio de la Fig. (E.1).

En esta figura C_1 representa la región de coexistencia de las fases líquidas 1 y 2 en un sistema con N_2 fija, la energía libre de Gibbs total del sistema tiene su mínimo en cualquier lugar de C_1 .

La curva C_2 representa el potencial químico del componente 1 en una fase simple a T y P constantes y a N_2 como función de N_1 ; la gráfica de la energía libre de Gibbs total del sistema correspondiente a la curva C_2 es representada por la curva C_3 .

Acorde con la condición de la ecuación (E.1), los segmentos \overline{AD} y \overline{EH} en la curva C_2 son intrínsecamente estables, esto implica que el sistema puede existir como una fase líquida únicamente en cualquier estado por un punto en uno de estos segmentos; el segmento \overline{DE} es intrínsecamente inestable, no considerándose el sistema completamente libre de choques,

vibraciones y otras fuentes de perturbaciones.

Por lo anterior es claro que la aplicacion de la ecuacion (E.1) debe facilitar excluir solo la region representada por el segmento \overline{DE} en la búsqueda de estados estables admisibles; pero esto no es suficiente para cálculos que representen el comportamiento de los sistemas en operacion.

Un sistema real, una columna de destilacion por ejemplo, está constantemente sujeto a perturbaciones externas, que inducen a una separacion de fases líquidas; es por esto que los estados erróneos a lo largo de los segmentos \overline{BD} y \overline{EG} no pueden existir. Es obvio que cualquier estado debiera separarse en dos fases líquidas teniendo composiciones correspondientes a los puntos B y G, con cantidades relativas que cumplen la regla de la palanca.

En la misma figura se muestra que la energia libre total de las fases coexistentes debe ser menor que la del sistema como una fase simple. Las regiones \overline{BD} y \overline{EG} son referidas como estados metaestables, los segmentos combinados de \overline{BD} , \overline{DE} y \overline{EG} son inestables, mientras que las otras regiones son estables. Ambas regiones, inestables y metaestables, pueden ser identificadas en sistemas multicomponentes. Sin embargo, en un sistema binario el criterio necesario y suficiente para la estabilidad intrínseca no es útil para calculos en los equipos de proceso, debido a que no se comprometen en la identificación de estados metaestables. Debe entenderse por criterio de estabilidad intrínseco, las condiciones bajo las cuales $\partial^2 G > 0$ ó $\partial^2 G < 0$. Cuando estos criterios son violados se está bajo condiciones de "limites de estabilidad intrínseca".

Es por eso que el único criterio practico de estabilidad es que a temperatura y presión constantes, la energia libre de gibbs total debe tener el mínimo valor posible.

Las técnicas de solución iterativas usadas en la búsqueda de estados de equilibrio, pueden llevar a una solución trivial en donde todas las fases presentan las mismas propiedades y satisfacen los requerimientos del balance de materia y de

igualdad de potenciales químicos en todas las fases, pero no cumplen con que la energía libre de Gibbs debe tener el mínimo valor posible lo cual conduce hacia la predicción incorrecta de fases, volúmenes y propiedades que afectan adversamente los resultados obtenidos.

Si la energía libre de Gibbs para un sistema en donde se ha predicho un estado de equilibrio, es mayor que otra que se ha calculado para un sistema que también satisface los mismos requerimientos, el estado con mayor energía libre de Gibbs no es termodinámicamente estable, por tanto para saber si un sistema está en equilibrio estable, se tiene que hacer un análisis de la energía libre de Gibbs.

El análisis de la energía libre de Gibbs no es otra cosa que usar una Ecuación de Estado para calcular una superficie de energía libre de Gibbs y determinar si un estado de equilibrio predicho tiene la energía libre de Gibbs mínima posible. En otras palabras, el análisis de la energía libre de Gibbs es equivalente al análisis de estabilidad de un sistema.

En la Fig.(E.2), el punto d es menos estable que los puntos e o f, este último está en condiciones de equilibrio. Hay energías de Gibbs más pequeñas que G_f en la curva de e a h, pero no todos están a la composición de referencia.

La línea semicontinua G_2KG_1 representa estados inestables de dos líquidos completamente inmiscibles, cuyos estados de equilibrio se presentan a lo largo de la línea recta G_2HG_1 . La curva G_2HG_1 representa la energía de Gibbs antes de que los componentes se hayan disuelto simultáneamente.

La predicción adh de la curva intermedia representa estados inestables cuyos estados de equilibrio están en la línea afh. Este tipo de curva siempre tiene por lo menos un máximo local y dos o más mínimos locales y se describen como porciones convexas. La condición matemática para que exista una curva convexa es la siguiente:

$$\partial G / \partial X = 0$$

$$\partial^2 G / \partial X^2 = 0$$

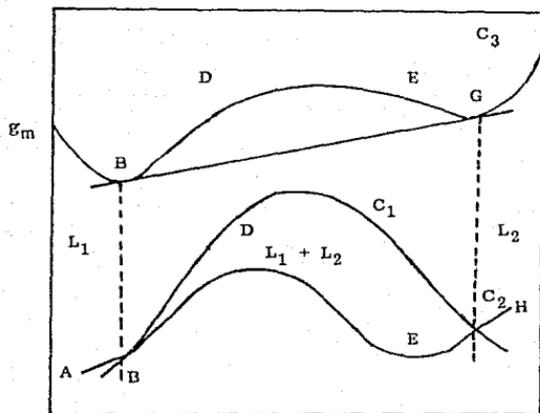


FIG. E.1 ENERGIA LIBRE DE MEZCLA Y POTENCIAL QUIMICO CONTRA EL NUMERO DE MOLES DEL COMPONENTE 1 EN SIST. BINARIO

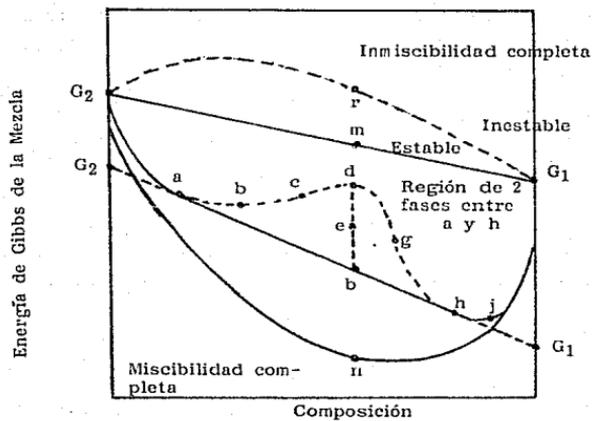


FIG. E.2 ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE MEZCLAS BINARIAS COMO FUNCION DE LA COMPOSICION

Si hay valores de composiciones que satisfacen estas condiciones se llevara a cabo la inmiscibilidad. Las composiciones en las cuales las segundas derivadas son cero, existen puntos de inflexion, en este caso los puntos c y g. Las regiones a-c y h-g son zonas metaestables. La region c-d-g es una zona verdaderamente inestable.

E.1 ALGORITMO DE PRUEBA DE ESTABILIDAD.

El procedimiento de prueba comienza obteniendo el estado de equilibrio vapor-líquido del sistema dado. Una vez que las fases vapor y líquido están en equilibrio una con la otra, la energía libre total del sistema está en un mínimo local. La energía libre del sistema no puede ser reducida por transferencia a través de la interfase vapor-líquido. No obstante si la energía libre total del líquido se reduce, entonces la interfase vapor-líquido se torna inestable, permitiendo la transferencia entre las fases vapor y líquido. Por lo que el siguiente paso será checar si la energía total del sistema puede reducirse. La energía libre total del líquido se calcula usando el mismo modelo de energía libre el cual es usado para coeficientes de actividad de líquidos

$$g_m = g(X, T, P) \quad (E.2)$$

Las fracciones moles iniciales, (las cuales se sugieren en el algoritmo utilizado) de las fases liquidas individuales, constituyen un buen punto de inicio para los calculos del equilibrio líquido-líquido. La relación de coeficientes de actividad R_i es entonces calculada para cada componente al resolver las siguientes ecuaciones para $\beta(L^I/L^{II})$

$$\theta = \sum_i X_i (R_i - 1) / (\beta + (1 - \beta)R_i) = 0 \quad (E.3)$$

Esta ecuación se obtiene a partir de la combinación de las ecuaciones de equilibrio de fase líquida:

$$x_i^{II} = R_i x_i^I \quad (E.4)$$

La ecuación de BMC:

$$x_i = \beta x_i^I + (1 - \beta) x_i^{II} \quad (E.5)$$

y la ecuación constitutiva

$$\sum_i x_i^{II} - \sum_i x_i^I = 0 \quad (E.6)$$

combinando las ecuaciones (E.4) y (E.5) puede obtenerse la siguiente expresión para x_i^I :

$$x_i^I = x_i / (\beta + (1 - \beta) R_i) \quad (E.7)$$

con la cual pueden calcularse nuevos valores de x_i^I y x_i^{II} . La combinación de la energía de fase libre es entonces calculada de la energía libre individual de fase usando la siguiente expresión:

$$g_m' = \beta g_m^I(x_i^I, T, P) + (1 - \beta) g_m^{II}(x_i^{II}, T, P) \quad (E.8)$$

Así, g_m' se compara con g_m . Si g_m se reduce, la fase líquida total se considera inestable. El algoritmo se continua si se observa una y otra reducción en la energía libre o el número de iteraciones excede a un máximo dado.

El algoritmo se bosqueja en la Fig.(E.3). Para la mayoría de los puntos de prueba, cuando existen dos fases líquidas, esto toma dos o menos iteraciones para predecir la inestabilidad. Igualmente, cuando el sistema esta muy cercano al punto de pliegue el procedimiento de prueba, predice

adecuadamente el estado correcto.

E.2 ALGORITMO DE SEPARACION INICIAL.

La convergencia para la solución del problema de dos fases líquidas depende de las fracciones mol iniciales de las fases individuales. Un mal estimado inicial puede ocasionar una solución trivial o tiempo de cómputo excesivo. A dilución infinita para la especie i en la especie j pura, el coeficiente de actividad de i es un máximo, mientras que para j es la unidad. Físicamente, el componente con mayor pseudo coeficiente de actividad a dilución infinita es probablemente el componente con mayor potencial para iniciar una separación de fases. Los componentes restantes pueden separarse en dos fases para satisfacer la siguiente ecuación termodinámica:

$$X_i^I \gamma_i^I = X_i^{II} \gamma_i^{II}$$

El procedimiento se inicia determinando el componente con mayor pseudo coeficiente de actividad a dilución infinita ($\gamma_i^\infty X_i$). El componente con mayor pseudo coeficiente de actividad a dilución infinita en la mezcla líquida total se denota por el subíndice p . El cual se utilizara para iniciar la fase I. La fase II se inicia con el componente con mayor pseudo coeficiente de actividad en el compuesto puro p . Este componente se indica con el subíndice q .

Suponiendo que no hay otros componentes además de p y q estos se separan en dos fases I y II. Además n_p^I , n_p^{II} , n_q^I y n_q^{II} denotan las moles de p y q en las fases I y II. Los requerimientos de equilibrio de fases y balance de masa son:

$$\gamma_p^{II\infty} n_p^{II} / (n_p^{II} + n_q^{II}) = n_p^I / (n_p^I + n_q^I) \quad (E.9)$$

$$\gamma_q^{I\infty} n_q^I / (n_p^I + n_q^I) = n_q^{II} / (n_p^{II} + n_q^{II}) \quad (E.10)$$

para lo cual se asume que los coeficientes de actividad de p y q en las dos fases, son iguales a los valores a dilución infinita, y:

$$n_p^I + n_p^{II} = X_p \quad (E.11)$$

$$n_q^I + n_q^{II} = X_q \quad (E.12)$$

habiendo determinado las moles de p y q en las fases I y II la separación para los componentes restantes entre las fases I y II es determinada suponiendo de nuevo la presencia de i y q solamente. Así, para i componentes el equilibrio de fases y el BMC requieren que:

$$\gamma_i^{\infty} n_i^I / (n_i^I + n_p^I + n_q^I) = \gamma_i^{\infty} n_i^{II} / (n_i^{II} + n_p^{II} + n_q^{II}) \quad (E.13)$$

$$n_i^I + n_i^{II} = X_i \quad (E.14)$$

Si las \underline{n}^I y \underline{n}^{II} se normalizan el resultado es, para la fase líquida simple de composición \underline{X} , los estimados iniciales de \underline{X}^I y \underline{X}^{II} , suponiendo que ocurre separación de fases.

1. Calcule la energía libre de mezclado por mol para la fase líquida simple (g_m).
2. Genere una separación inicial entre dos fases líquidas para todos los componentes utilizando el algoritmo de Thomas.
3. Calcule R_i del modelo de coeficientes de actividad.
4. Resuelva la ecuación (E.3) para β .
5. Calcule X_i^I y X_i^{II} de la ecuación (E.7) y (E.4) respectivamente.
6. Calcule la energía libre de mezclado por mol para la mezcla de dos fases usando la ecuación (E.8).
7. Si $g_m' > g_m$ y el número de iteraciones ≤ 10 , ir al paso 8.
Si $g_m' \geq g_m$ y el número de iteraciones > 10 , implica que hay estabilidad.
Si $g_m' < g_m$, implica inestabilidad.
8. Calcule $R_i = \gamma_i^{II} / \gamma_i^I$.
9. Si R converge, implica estabilidad.
10. Suponga un nuevo R usando el método de Broyden y regrese al paso 4.

Fig. E.3 ALGORITMO DE PRUEBA DE ESTABILIDAD.

APENDICE F

EQUILIBRIO LIQ - LIQ - VAP

A valores constantes, ya sea de temperatura o presión, el número máximo posible de fases es igual al número de componentes. Uno de los problemas principales cuando se tienen varias fases es el de encontrar las composiciones de todas ellas en el equilibrio, a cierta composición y a una T , P , H , o S especificada.

Algunos casos particulares son la determinación de la composición:

1. En el Punto de burbuja a un valor específico de T o P . En el punto de rocío a un valor específico de T o P .
3. Flash a un valor específico de T o P .
4. Flash a un valor específico de H y ya sea a T o P .
5. Flash a un valor específico de S y ya sea a T o P .

Así como en los problemas de equilibrio líquido-líquido como en los de equilibrio líquido-vapor existen dos métodos diferentes que se pueden usar para resolver el problema de equilibrio líquido-líquido vapor:

1. Resolver directamente el sistema de ecuaciones que representan los balances de masa y el equilibrio entre fases.
2. Encontrar la energía mínima de Gibbs de toda la mezcla. Las variables son las cantidades y composiciones de todas las fases y el mínimo se restringe a que la sumatoria de las fracciones mol es igual a la unidad en cada fase.

F.1 MEZCLAS BINARIAS.

Cuando solo dos sustancias están presentes, la combinación del balance de masa y las relaciones de equilibrio son fáciles de aplicar.

Para un caso isotérmico el primer paso que se tiene que realizar es el de calcular las miscibilidades mutuas de las

sustancias. Para lo cual se puede establecer que:

$$\gamma_1 X_1 = \gamma_1^* X_1^* \quad (\text{F.1})$$

$$\gamma_2 (1 - X_1) = \gamma_2^* (1 - X_1^*) \quad (\text{F.2})$$

en el equilibrio.

Cuando la ecuación del coeficiente de actividad se conoce se reacomodan las ecuaciones anteriores y se pueden resolver simultáneamente por un método numérico.

$$p = \ln \gamma_1 - \ln \gamma_1^* - \ln \left[\frac{X_1^*}{X_1} \right] \rightarrow 0 \quad (\text{F.3})$$

$$q = \ln \gamma_2 - \ln \gamma_2^* - \ln \left[\frac{1 - X_1^*}{1 - X_1} \right] \rightarrow 0 \quad (\text{F.4})$$

Las ecuaciones anteriores son muy importantes y bastante complejas, por lo que la solución directa para la composición (X_1 , X_2^*) usualmente no es posible. El método que se utiliza para resolver las ecuaciones es el de Newton-Raphson. Se comienza con los estimados iniciales de las composiciones, los valores de las funciones p y q y los valores del Jacobiano; después las correcciones h y k a X_1 y X_1^* se pueden encontrar resolviendo las siguientes ecuaciones lineales:

$$hpX - KpX^* + p = 0 \quad (\text{F.5})$$

$$hqX + KqX^* + q = 0 \quad (\text{F.6})$$

Las composiciones para la siguiente iteración serán ($X_1 + h$), ($X_1^* + K$). Las derivadas parciales del Jacobiano son:

$$pX = \frac{\partial p}{\partial X_1} = \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial X_1} + \frac{1}{X_1} \quad (\text{F.7})$$

$$pX^* = \frac{\partial P}{\partial X_1^*} = - \frac{\partial \ln \gamma_1^*}{\partial X_1^*} - \frac{1}{X_1^*} \quad (\text{F.8})$$

$$qX = \frac{\partial q}{\partial X_1} = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial X_1} - \frac{1}{(1 - X_1)} \quad (\text{F.9})$$

$$qX^* = \frac{\partial q}{\partial X_1^*} = \frac{\partial \ln \gamma_2^*}{\partial X_1^*} + 1/(1 - X_1^*) \quad (\text{F.10})$$

Posteriormente se calcula la composición del vapor en el equilibrio:

$$Y_1 = \frac{\gamma_1 \phi_1^{\text{sat}} P^{\text{sat}}}{\phi_1 P} X_1 = K_1 X_1 \quad (\text{F.11})$$

$$Y_1 = \frac{\gamma_1^* \phi_1^{\text{sat}} P^{\text{sat}}}{\phi_1 P} X_1^* = K_1^* X_1^* \quad (\text{F.12})$$

Después el diagrama P vs. X_1 se establece por una serie de cálculos de punto de burbuja usando:

$$P = (\gamma_1 X_1 P_1^{\text{sat}} + \gamma_2 X_2 P_2^{\text{sat}})/P \quad (\text{F.13})$$

Para el cálculo de la relación P vs. Y_1 se tiene la ecuación:

$$Y_1 = (\gamma_1 X_1 P_1^{\text{sat}})/P \quad (\text{F.14})$$

Para el caso isobarico se debe conocer la variación de los coeficientes de actividad con respecto a la temperatura o se puede asumir que la compensación de la temperatura que utilizan NRTL, UNIQUAC o TKW es adecuado. También se debe de

conocer la dependencia de la presión de vapor con respecto a la temperatura, usando por ejemplo, la ecuación de Antoine. Un procedimiento apropiado para esta condición ($p = p_{cte.}$) es el siguiente:

- a) Encontrar las solubilidades mutuas sobre un rango de temperaturas.
- b) Encontrar la presión del punto de burbuja a cada temperatura con:

$$P = \sum_{i=1}^c Y_i \cdot P_i^{sat} \quad (F.15)$$

e identificar la temperatura a la cual se tiene la presión especificada. Esta temperatura es la menor a la cual una fase vapor puede existir a una presión dada.

- c) Por encima de la T mínima, y las composiciones en los rangos de miscibilidad, la T correspondiente a una composición dada es el punto de burbuja y se encuentra con la ecuación (F.13) ya que los coeficientes de actividad y las presiones de vapor son funciones de la temperatura, una solución por prueba y error (se prueba con la temperatura hasta que de la presión dada) se hace para cada composición del líquido. El valor correspondiente de la composición del vapor se encuentra con la ecuación (F.14). Las dos ramas de la curva l vs. Y_i se unen a la temperatura mínima.

Otra manera de encontrar el equilibrio o las condiciones de equilibrio es la de tomar ventaja del hecho de que G_i es la misma para un componente particular en todas las fases. En concordancia con el método de intersección de tangentes, las composiciones en equilibrio son puntos de tangencia común en las gráficas de energía de Gibbs de las fases vapor y líquidas. Cuando dos líquidos están en equilibrio con la fase vapor, existe una tangente triple en el diagrama de

energía a la adecuada l y P .

F.2 METODOS QUE PREDICEN EL EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO VAPOR.

Un buen número de algoritmos ha sido desarrollado para la predicción del equilibrio liq-liq-vapor usando dos distintas tendencias para lograr tal propósito.

La primera, como ya se dijo anteriormente, involucra las relaciones de equilibrio y los balances de masa de un sistema a tres fases (univariable), mientras que la segunda se encamina a la minimización de la energía libre de Gibbs (multivariable).

En esta sección del trabajo, se presenta una descripción de algunos métodos de acuerdo a las dos tendencias anteriormente enunciadas. Dichos métodos son:

1. Modelos basados en Balance de materia.
2. Modelos basados en la minimización de la energía de Gibbs.

MODELOS BASADOS EN BALANES DE MATERIA.

Cuando la razón de equilibrio (K) es una función solo de T y P del sistema, el problema de determinar el equilibrio entre fases se reduce a resolver una ecuación lineal unidimensional, sin embargo, cuando el valor de K es una función de la composición de las fases, la dimensión del problema crece y se debe de resolver un conjunto de ecuaciones no lineales simultáneas.

Una operación generalizada de un proceso de flash isotérmico a flujo continuo es la que se presenta en la Fig.(F.1), en donde una corriente de alimentación F en moles/unidad de tiempo compuesta de C componentes y con una fracción mol Z fluye en un recipiente a una presión y

temperatura específica. Las corrientes de salida se suponen en equilibrio una con respecto a la otra.

Dependiendo de la naturaleza de los componentes y la composición de la alimentación, puede existir una sola fase o varias. Se supone además que no tiene lugar ninguna reacción química y que el valor de K puede ser determinado de la composición de cada fase, así como de la T y P del sistema.

El problema es encontrar la cantidad y composición de cada fase en equilibrio.

Las ecuaciones que representan el problema son:

- Balance global de materia.

$$F = L_1 + L_2 + V \quad (\text{F.16})$$

- Balance total por componentes.

$$FZ_i = X_{i1}L_1 + X_{i2}L_2 + Y_iV \quad (\text{F.17})$$

Definición de los siguientes parámetros:

$$\alpha = V/F \quad (\text{F.18})$$

$$\beta = L_1 / (L_1 + L_2) \quad (\text{F.19})$$

Sustituyendo (F.18) y (F.19) en (F.17) se obtiene:

$$Z_i = \beta (1 - \alpha)X_{i1} + (1 - \alpha)(1 - \beta)X_{i2} + \alpha Y_i \quad (\text{F.20})$$

- Relaciones de equilibrio

$$K_{i1} = Y_i / X_{i1} \quad (\text{F.21})$$

$$K_{i2} = Y_i / X_{i2} \quad (\text{F.22})$$

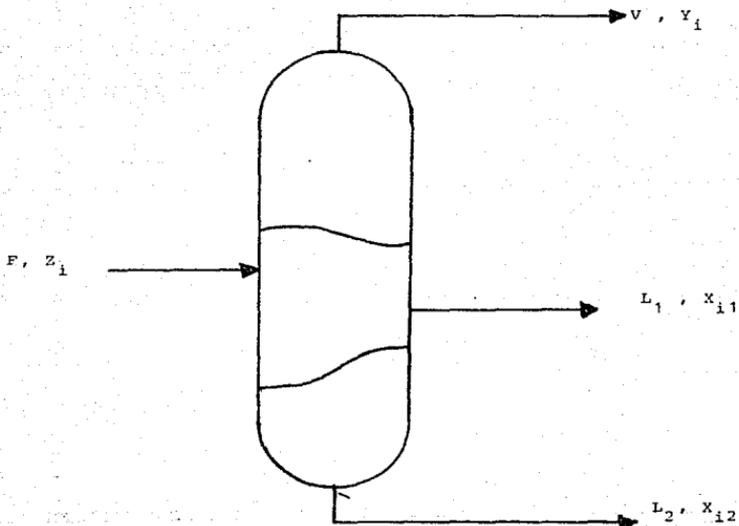


FIG. F1 SEPARACION A TRES FASES LIQUIDO-LIQUIDO-VAPOR.

Boston y Fournier, desarrollaron un modelo basandose en los trabajos de Boston y Britt, el cual puede ser aplicado a sistemas altamente no ideales y con temperaturas de ebullición muy altas o muy bajas.

Este modelo calcula de manera aproximada propiedades termodinámicas y desarrolla calculos para una opeacion de flash adiabático.

La estrategia general del modelo es obtener primero una solución para el equilibrio L-V mediante el modelo de Boston y Britt; a esta solución se le aplica el algoritmo heurístico desarrollado por Shah, el cual prueba la estabilidad de la fase líquida de dicha solución. Cuando la fase líquida es inestable, el algoritmo localiza rápidamente una región de composición de dos fases líquidas, cuyo sistema tiene una energía libre total reducida.

Cuando esto ocurre se aplica el algoritmo de Boston y Fournier para encontrar la verdadera respuesta al problema completando los cálculos para tres fases.

El algoritmo heurístico se aplica en base al criterio de que un sistema en equilibrio debe tener la energía de Gibbs mínima posible, además se ha probado para la solución de dos fases teniendo un alto grado de confiabilidad.

El análisis de ecuaciones previo al algoritmo, es el siguiente:

Se define a λ_i como una variable de ajuste en cada iteración:

$$\lambda_i = 1 + (\gamma_{i1} / \gamma_{i2}) \quad (F.28)$$

Además se define las relaciones de fase líquida:

$$R = 1 / F \quad (F.29a)$$

$$S = I_2 / F \quad (\text{F.29b})$$

en términos de X_i , λ_i y las relaciones S y R se llega a la expresión:

$$\Sigma R = \frac{X_i (1 - \text{EXP } \lambda_i)}{S(1 - S) \text{EXP } \lambda_i} \quad (\text{F.30})$$

las fracciones mol de las fases líquidas son obtenidas del arreglo de balances de masa y ecuaciones de equilibrio:

$$X_{i1} = X_i / (S + (1 - S) \text{EXP } \lambda_i) \quad (\text{F.31})$$

$$X_{i2} = X_i \text{EXP } \lambda_i / (S + (1 - S) \text{EXP } \lambda_i) \quad (\text{F.32})$$

En el cálculo de la operación flash en forma adiabática, puede especificarse el calor (q) y la presión para calcular temperatura y volumen. Para esto se requiere la solución del balance de entalpía de manera simultánea con el balance de masa y las ecuaciones de equilibrio.

En el algoritmo de Boston y Fournier se presentan dos ciclos de convergencia; el ciclo interior, consiste de dos variables de iteración intercorrelacionadas, mientras que el ciclo exterior comprende $2N + 2$ variables de iteración. Las variables del ciclo exterior, son los parámetros de volatilidad definidos como:

$$U_{i1} = \ln (K_{i1} / K_b) \quad (\text{F.33})$$

$$U_{i2} = \ln (K_{i2} / K_b) \quad (\text{F.34})$$

donde K_b está definido como la relación de equilibrio siguiente:

$$\ln K_b = S_i \sum_{i=1}^C W_{i1} \ln (K_{i1}) + (1 - S) \sum_{i=1}^C W_{i2} (K_{i2}) \quad (\text{F.35})$$

donde W_{i1} y W_{i2} son factores de peso para las fases uno y

dos respectivamente.

Para la operación flash donde la temperatura no se conoce, K_b será una función de la misma de acuerdo con la relación:

$$\ln K_b = A + B(1/T + 1/T^*) \quad (F.36)$$

donde los coeficientes A y B pueden determinarse mediante la evaluación de K_{i1} y K_{i2} para dos valores de temperatura T y T' con X_{i1} y X_{i2} constantes. Los valores de K_b y K_b' se obtienen de la ecuación (F.36). Por lo tanto A y B están dados por:

$$A = \ln K_b - B(1/T - 1/T^*) \quad (F.37)$$

$$B = \ln (K_b' / K_b) / (1/T' - 1/T) \quad (F.38)$$

así, las $2N + 2$ variables U_{i1} , U_{i2} , A y B forman el conjunto de variables de iteración del ciclo exterior.

El ciclo interior presenta dos variables de iteración definidas como:

$$Q = K_b V / (K_b V + K_b^0 L) \quad (F.39)$$

$$N = K_b^0 (L_{i1} - L_{i2}) / (K_b V + K_b^0 L) \quad (F.40)$$

las cuales son combinaciones únicas de temperatura por medio de K_b y las relaciones de la fase líquida y de la fase vapor.

Las variables Q y N se relacionan por medio de la razón de la fase líquida S:

$$N = (1 - Q)(2S - 1) \quad (F.41)$$

en la ecuación (F.41) si $V = 0$, entonces $Q = 0$ y si $L = 0$ entonces $Q = 1$ y por tanto $0 \leq Q \leq 1$. Ya que S debe ser

mayor o igual a cero y menor o igual a uno, resulta que N está limitada por una R dada:

$$S - (1 - Q) \leq N \leq (1 - Q) \quad (F.42)$$

Una nueva variable P_i se define en términos del vapor del componente y la variable Q como:

$$P_i = V_i / Q \quad (F.43)$$

combinando el balance de masa por componente y las ecuaciones de equilibrio se llega a la expresión:

$$P_i = f_i / [Q + \frac{1 - Q + N}{2K_b^2 \text{EXP } U_{i1}} + \frac{1 - Q + N}{2K_b^2 \text{EXP } U_{i2}}] \quad (F.44)$$

las fracciones mol del liquido y del vapor expresadas en términos de P_i son:

$$X_{i1} = \frac{P_i / \text{EXP } U_{i1}}{P_j / \text{EXP } U_{j1}} \quad (F.45)$$

$$X_{i2} = \frac{P_i / \text{EXP } U_{i2}}{P_j / \text{EXP } U_{j2}} \quad (F.46a)$$

$$Y_i = P_i / \sum_{i=1}^c P_i \quad (F.46b)$$

De los requerimientos consecutivos sobre las composiciones de las fases líquidas, una nueva función θ es definida como:

$$\theta = \sum_{i=1}^c X_{i1} - \sum_{i=1}^c X_{i2} = 0 \quad (F.47)$$

la cual escrita en términos de R, S, U_{i1} , U_{i2} es:

$$\theta = \sum_{i=1}^c \frac{F_i (1/\text{EXP } U_{i1} - 1/\text{EXP } U_{i2})}{Q + \frac{1-Q+N}{2K_b^0 \text{EXP } U_{i1}} + \frac{1-Q-N}{2K_b^0 \text{EXP } U_{i2}}} \quad (\text{F.48})$$

otra función usada es η :

$$\eta = \sum_{i=1}^c \gamma_i - S \sum_{i=1}^c \lambda_{i1} - (1-S) \sum_{i=1}^c \lambda_{i2} = 0 \quad (\text{F.49})$$

La ecuación (F.41) puede escribirse en términos de Q y N cuando S es sustituido en la ecuación (F.49), junto con la expresión para las composiciones y resultando por tanto que K_b puede resolverse directamente en términos de Q , N , U_{i1} y U_{i2} por medio de la expresión:

$$K_b = \frac{[(1-Q+N) \sum_{i=1}^c P_i / \text{EXP } U_{i1}] + [(1-Q-N) \sum_{i=1}^c P_i / \text{EXP } U_{i2}]}{1 - (1-Q) \sum_{i=1}^c P_i} \quad (\text{F.50})$$

los flujos de líquido y vapor pueden determinarse resolviendo el balance de masa total y la ecuación (F.40) simultáneamente, de esto se obtiene:

$$V = Q \sum_{i=1}^c P_i \quad (\text{F.51})$$

$$L_1 = 0.5 (NV (K_b/K_b^0 - 1) + F(1+N) - V) \quad (\text{F.52})$$

$$L_2 = F - V - L_1 \quad (\text{F.53})$$

Por lo que respecta al balance de entalpía, este se basa en una composición constante. En esta aproximación, el balance de masa por componente es sustituido dentro del balance de entalpía para eliminar cualquier fracción mol del líquido o del vapor.

Las siguientes expresiones se utilizan para las

entalpías de vapor y líquido:

$$H_V = \sum_{i=1}^c V_i H_V^{\circ} \quad (\text{F.54a})$$

$$h_1 = \sum_{i=1}^c X_{i1} h_i^{\circ} \quad (\text{F.54b})$$

$$h_2 = \sum_{i=1}^c X_{i2} h_i^{\circ} \quad (\text{F.54c})$$

donde:

$$h_i^{\circ} = H_V^{\circ} - \Delta h_i^{\circ} \quad (\text{F.55})$$

y H_V° es la entalpía del componente vapor puro; h_i° es la entalpía del componente líquido puro y Δh_i° es el calor latente del componente puro.

El balance de entalpía tiene la siguiente expresión:

$$T = \sum_{i=1}^c H_V^{\circ} Z_i - H_f - q - (L_1/F) \sum_{i=1}^c \Delta h_i^{\circ} X_{i1} - \frac{L_2}{F} \sum_{i=1}^c \Delta h_i^{\circ} X_{i2} = 0 \quad (\text{F.56})$$

Algoritmo de Boston y Fournier.

1. Suponer X_{i1} , X_{i2} , T , Y_i
2. Calcular K_{i1} , K_{i2} , K_b , A , B , U_{i1} , U_{i2}
3. Fijar $K_b^{\circ} = K_b$ y suponer un valor de Q
4. Resolver $\theta = 0$ para N , usando la Ec. (F.28)
5. Calcular P_i , X_{i1} , X_{i2} , K_b , V , L_1 , L_2 y T usando las Ecs. (F.44) a (F.46b); (F.50) a (F.53) y (F.36).
6. Calcular T de la Ec. (F.56).
7. Suponer un nuevo valor de Q y regresar al paso 4 hasta que $|T| < \epsilon$.
8. Calcular K_{i1} , K_{i2} y K_b de la Ec. (F.35)
9. Calcular U_{i1}' , U_{i2}' y A' , regresar al paso 3 hasta que:

$$\begin{bmatrix} |U_{i1}' - U_{i1}| \\ |U_{i2}' - U_{i2}| \\ |A' - A| \end{bmatrix} < \epsilon$$

En el paso 1 del algoritmo, el estimado inicial puede obtenerse de la solución del flash a dos fases. X_{i1} y X_{i2} son obtenidos del algoritmo de estabilidad de la fase líquida propuesto por Shah el cual es:

1. Calcular la energía libre de mezclado para la fase líquida simple (g'm).
2. Generar un estimado inicial entre las fases líquidas 1 y 2 para todos los componentes.
3. Calcular λ_i usando la Ec. (F.28)
4. Resolver $R = 0$ para S de la Ec. (F.30).
5. Calcular X_{i1} y X_{i2} usando las Ecs. (F.31) y (F.32).
6. Calcular la energía libre de mezclado para las dos fases de la mezcla donde:

$$g m'' = S g m' + (1 - S) g m^2 \quad (F.57)$$

7. Si $g m'' > g m'$ y el número de iteración ≤ 10 ir al paso B
 $g m'' > g m'$ y el número de iteración > 10 se considera estabilidad.
 $g m'' < g m'$ se considera inestabilidad.
8. Calcular λ_i nuevamente.
9. Suponer un nuevo valor de λ_i y regresar al paso 4.

También la temperatura de convergencia de la solución del flash a dos fases, puede ser usada como el estimado inicial para el flash a tres fases. Después de la convergencia del ciclo interior los valores de X_{i1} , X_{i2} , Y_i , T pueden ser usados para los cálculos de K_{i1} , K_{i2} , K_b .

El emplear la tecnica de la minimizacion de la energia libre de Gibbs en lugar del metodo de las constantes de equilibrio (K's) trae consigo varias ventajas que no la hacen compleja y proporcionan una rapida convergencia.

La tecnica se basa en relaciones de termodinamica fundamental, y sus datos de entrada son propiedades termodinamicas basicas (fugacidad y energia libre), o sus equivalentes. Por equivalentes se entiende las ecuaciones de estado, a las correlaciones de coeficientes de actividad, o a cualquier otra correlacion de correccion de fugacidades que pueda ser usada en combinacion con la tecnica de minimizacion.

No es necesario considerar mecanismos o ecuaciones independientes para cuando se tienen presentes reacciones quimicas, siendo necesario unicamente determinar todos los compuestos que estaran en equilibrio.

Otra caracteristica importante del modelo de minimizacion de energia libre, es su rigurosidad y confiabilidad termodinamicamente hablando, esto significa que el equilibrio predicho es sin lugar a dudas el verdadero equilibrio; la confiabilidad esta limitada sin embargo por la exactitud de los datos de entrada, aunado a esto que las propiedades termodinamicas necesarias para predecir el equilibrio no son siempre bien conocidas.

No obstante, datos termodinamicos aproximados puedan ser procesados a traves del modelo de minimizacion, el cual proporciona indicaciones utiles de lo que se espera experimentalmente.

Mas aun, el modelo puede ser usado para analizar datos de equilibrio experimentales con el fin de obtener propiedades termodinamicas.

La simplicidad de su uso y la rigurosidad de la tecnica de minimizacion hacen que aumente su aplicacion. En el equilibrio, la energia libre es un minimo para cualquier

sistema, por lo que la técnica puede ser aplicada a cualquier tipo de sistema, sin importar el número de fases, la presencia de inertes u otras complicaciones.

Modelo de Gautam-Seider (1979).

Estos autores proponen una combinación de un algoritmo de separación de fases con un algoritmo RAND, que se emplea para calcular las composiciones en el equilibrio usando un método de Newton para la minimización de la energía libre de Gibbs.

Por otro lado, considerando que algunos algoritmos de solución del equilibrio a tres fases, pueden tener su convergencia en un mínimo local de energía libre de Gibbs lo cual conduce a resultados erróneos, en el presente método se supone un número máximo de fases en base a la regla de Gibbs con el objeto de encontrar el mínimo global del sistema bajo estudio.

El algoritmo de minimización RAND elimina aquellas fases de más, que puedan presentarse durante el desarrollo de los cálculos, pero puede eliminar también, una o más fases de manera impropia lo cual conduciría a resultados pobres. El algoritmo combinado evita lo anterior.

El procedimiento de Gautam-Seider forma parte de un desarrollo global en el cual el primer paso es que dados los estimados para la distribución y composición de fases, donde $P < P_{\max}$, se inician los cálculos usando alguno de los algoritmos de minimización (método RAND, programación cuadrática, etc.) posteriormente a lo largo de la investigación, una fase adicional es postulada por separación de una fase en dos; esto se realiza mediante un algoritmo de separación de fases.

Si la energía de Gibbs se reduce, las variables de composición para estas fases reemplazan las variables de composición para la fase original y se continúa con el

algoritmo de minimización.

Por lo que respecta al algoritmo de separación de fases se puede partir de una fase líquida a una fase vapor, para separarlas en una fase de prueba líquida y en una fase de prueba vapor ($V \rightarrow VL$ o $L \rightarrow VL$), o se puede partir de una fase líquida para obtener dos fases líquidas de prueba ($LL \rightarrow L_1L_2$). Se localiza primero el componente (m) con la más alta actividad en la fase fuente (n):

$$a_{ma} = \text{MAX } a_{ja} \quad j=1,2,\dots,c \quad (\text{F.57})$$

el siguiente componente m' es seleccionado para tener la más alta actividad binaria con el componente m, tomando la concentración proporcional a aquella en la fase (s).

$$a_{m'a}^b = \text{MAX } a_{ja}^b \quad j=1,2,\dots,c \quad (\text{F.59})$$

$j \neq m$

el índice (b) indica que esa actividad es para mezclas binarias de j y m.

Cuando se está formando una nueva fase líquida, si un componente está presente en gran cantidad en otra fase líquida, se pasará por alto en la selección de los componentes m y m'. Esto asegura que la fase líquida de prueba no sea similar en composición a las fases líquidas existentes.

Las composiciones de m y m' en dos fases líquidas de prueba determinadas mediante la solución de las siguientes ecuaciones:

$$\gamma_{m+1} X_{m+1} = \gamma_{m+2} X_{m+2} \quad (\text{F.60})$$

$$\gamma_{m'+1} X_{m'+1} = \gamma_{m'+2} X_{m'+2} \quad (\text{F.61})$$

y para fases de prueba vapor y líquido se usan:

$$Y_{m+1} \phi_{m+1} P = X_{m+2} \gamma_{m+2} f_{m+2} \quad (\text{F.62})$$

$$Y_{m'+1} \phi_{m'+1} P = X_{m'+2} \gamma_{m'+2} f_{m'+2} \quad (\text{F.63})$$

donde:

$$X_{m+1} = n_{m+1} / (n_{m+1} + n_{m'+1}) \quad (\text{F.64a})$$

$$X_{m'+1} = n_{m'+1} / (n_{m+1} + n_{m'+1}) \quad (\text{F.64b})$$

t_1 y t_2 se refieren a las dos fases de prueba y l , se refiere a cualquiera de estas fases.

Las composiciones de Y son definidas de manera similar.

Las ecuaciones (F.60) y (F.62) son conjuntos de dos ecuaciones con dos incógnitas en donde:

$$n_{jl} = n_{j2} - n_{j+2} \quad (\text{F.65})$$

Un procedimiento de Newton Raphson resuelve esas ecuaciones con propiedades físicas supuestas como constantes. Dicho procedimiento es insensible de manera relativa a estimados para composiciones n_{m+1} y $n_{m'+1}$.

En el caso de la fase vapor fuente, los componentes m y m' son aquellos presentes en grandes cantidades. Una gran parte de componentes m es colocada en una fase vapor de prueba y otra gran parte de componente m es colocada en una fase líquida de prueba.

Los componentes restantes se ordenan en base al vapor de actividad binaria en forma decreciente con respecto al componente m para dejar que el componente r tenga la siguiente actividad binaria más alta.

$$a_{rs}^b = \max_{\substack{j=1,2,\dots \\ j \neq m, m'}} a_{js}^b \quad (\text{F.66})$$

el componente r es distribuido en las fases t_1 y t_2 de acuerdo a:

$$Y_{rt_1} \lambda_{rt_1} = Y_{rt_2} \lambda_{rt_2} \quad (F.67)$$

para dos fases líquidas de prueba, y de acuerdo con:

$$Y_{rt_1} \phi_{rt_1} P = Y_{rt_2} f_{rt_2} \quad (F.68)$$

para las fases de prueba vapor y líquido donde:

$$Y_{rt_i} = n_{rt_i} / (n_{int_i} + n_{mrt_i} + n_{rt_i}) \quad (F.69)$$

siendo Y_{rt} definida de manera similar para la fase vapor.

Las ecuaciones (F.67) y (F.68) tienen incógnitas simples en las que se cumple $n_{rt_1} = n_{rt_2} = n_{rt}$.

Al formar una nueva fase líquida si el componente está presente en grandes cantidades en otra fase líquida, entonces es distribuido manejando cantidades previamente fijadas. De acuerdo con esto las composiciones dadas por las ecuaciones (F.67) y (F.68) no están en equilibrio y las dos fases de prueba pueden no tener la energía de Gibbs más baja.

El algoritmo de cálculo es el siguiente:

1. El componente m tiene la actividad más alta en la fase fuente (1).
2. El componente m tiene la actividad binaria más alta con m (en concentraciones proporcionales a aquellas en (1)).
3. Los componentes m y n son acomodados para dos fases de prueba t_1 y t_2 usando las ecuaciones (F.60) y (F.61) o (F.62). Cuando un componente formando una nueva fase líquida está presente en grandes cantidades en otra fase, se pasa por alto.
4. El componente con la siguiente actividad binaria m más alta es acomodado de acuerdo a las ecuaciones (F.67) o (F.68).

5. Los componentes restantes son acomodados en orden decreciente de actividad binaria con el componente m_1 .

Este algoritmo es repetido para cada posible combinación de fases original y de prueba. Las dos fases de prueba teniendo la energía libre de Gibbs mas baja son tomados como candidatos para reemplazar su fase original.

Metodo de Segundo Orden RAND.

Este método considera una mezcla de gases ideales a temperatura y presión constantes. Se supone que el estimado inicial de los valores de equilibrio n_i y m_i son conocidos y satisfacen las condiciones del balance de masa por lo que $n_i - m_i = m_i$.

La energía libre de Gibbs puede ser expandida a una función de segundo orden en m_i , lo que conduce a una aproximación cuadrática $Q(n_i)$ a $G(n_i)$.

$$Q(n_i) = G(m_i) + \sum_{i=1}^c (\partial G / \partial m_i) \delta m_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c (\partial^2 G / \partial m_i \partial m_i) \delta m_i \delta m_i \quad (F.70)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial m_i} \right) = \mu_i^o + RT \ln \left(\frac{m_i}{m} \right) P \quad (F.71)$$

$$m = \sum_{i=1}^c m_i \quad (F.72)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial m_i \partial m_i} \right) = RT (\delta_{i,i} / m_i - 1/m) \quad (F.73)$$

donde $\delta_{i,i}$ es una delta de Kronecker.

Sustituyendo (F.71) y (F.73) en (F.70) y dividiendo por RT se tiene:

$$\frac{Q(n_i)}{RT} = \frac{G(m_i)}{RT} + \sum_{i=1}^c (C_i + 1) \frac{m_i}{m} \delta m_i + \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^c \frac{(\delta m_i)^2}{m_i} - \frac{(\delta m)^2}{m} \right] \quad (F.74)$$

tomando el próximo estimado de la composición de equilibrio de tal modo que Q/RT sea un extremo sujeto a las ecuaciones del balance de masa:

$$\sum_{i=1}^c a_{i0} n_i = B_0 \quad (\text{F.75})$$

Aplicando el método de multiplicadores de Lagrange se obtiene la condición para tal extremo como:

$$(C_i + \ln \frac{m_i}{m}) + (\frac{n_i}{m_i} - \frac{n}{m}) - \sum_{o=1}^c X_o a_{io} = 0 \quad (\text{F.76})$$

Estas condiciones junto con las ecuaciones (F.75) y la definición de n , forman una serie de $N + M + I$ ecuaciones lineales en n_i , n y X_o . Estas pueden resolverse directamente. Sin embargo el problema puede simplificarse reduciendo las ecuaciones algebraicamente.

Se reescribe la ecuación (F.76) de la siguiente manera:

$$n_i = -\Gamma_i + (m_i/m)n + \sum_{o=1}^c X_o a_{io} m_i \quad (\text{F.77})$$

donde:

$$\Gamma_i = m_i (C_i + \ln (m_i/m)) \quad (\text{F.78})$$

sumando la ecuación (F.77) de I a N :

$$\sum_{e=1}^c B_e X_e = \sum_{i=1}^c \Gamma_i \quad (\text{F.79})$$

si se multiplica la ecuación (F.77) por a_{ij} y se suma sobre i , se llega a:

$$\sum_{o=1}^c [\sum_{i=1}^c a_{io} a_{if} m_i Y X_o + B_f (n/m - I)] = \sum_{i=1}^c a_{if} \Gamma_i \quad (\text{F.80})$$

las ecuaciones (F.79) y (F.80) forman una serie de $M + I$ ecuaciones simultáneas lineales, las cuales pueden ser

resueltas para la cantidad $((n/m)I)$ en terminos de cantidades conocidas. Esto produce los valores de \bar{m}_i y n_i necesarios en la ecuacion (F.77) para obtener el proximo estimado de la composicion minimizada n_i .

La secuencia de calculo es:

1. Comenzar con un estimado inicial de la composicion de equilibrio, el cual satisfaga las condiciones del balance de masa, los coeficientes necesarios en la ecuacion (F.80) y la expresion de \bar{m}_i .
2. Las ecuaciones (F.79) y (F.80) son resueltas para \bar{m}_i y n_i tal que el número de ecuaciones simultaneas a tratarse es pequeño.
3. Los nuevos estimados de la composicion de equilibrio son encontrados con la ecuación (F.7).

En el caso de que un valor negativo de n_i fuera obtenido durante la búsqueda, el cambio en m_i deberá hacerse de acuerdo con el mismo procedimiento de convergencia presentado.

B I B L I O G R A F I A

1. BARDUHN, A. J. "The effect of pressure on azeotropes". Chem. Eng. Commun. Vol 38 pp. 9-16. USA 1985.
2. BALZHISER, R.E. Samuels "Termodinamica quimica para ingenieros". Ed. Printece Hall. México, 1985.
3. CHAVEZ, Chavarria A. "Un nuevo metodo para la simulación de torres de destilación de multicomponentes" UNAM, ENEP-2, México, 1985.
4. CHID, Arjona A. " Estudio de ecuaciones de estado", UNAM, ENEP- 2, México, 1986.
5. GALVAN, S Leticia y SALINAS, S. L. Tomas "lermodinamica del equilibrio liq-liq-vap", UNAM, ENEP-2, Mexico, 1986.
6. HENLEY, E. J. "Equilibrium stage separation operations in chem. eng.", John Wiley and Sons, New York, USA, 1981, pp. 1-25.
7. HEYEN, G. " A cubic equation of state with extended range of application". University of Liege, Liege, Belgium. Chapter 15.
8. HOFFMAN, E. J. " Azeotropic and extractive distillation ". Robert E. Krieger Publishing Company. Huntington, New York, 1977.
9. HOLLAND, C.D. " Modeling azeotropic and extractive

- distillation ". Chemical Eng. March 1981. pp. 185-200.
10. KOVACH III, J. W and W.D. Seider. " Heterogeneous azeotropic distillation Homotopy-Continuation Methods".
 11. KOVACH III, J. W and W.D. Seider. " Heterogeneous azeotropic distillation: experimental and simulation results ". AIChE Journal, Vol. 33 No. 8, pp. 1300-1314 August 1987.
 12. KOVACH III, J. W. " Heterogeneous azeotropic distillation an experimental and theoretical study ". University Microfilms International. Ann Arbor Michigan, U.S.A. 1986.
 13. LYNN, S. and Hanson D. N. " Multieffect extractive distillation for separating aqueous azeotropes ". Ind. Engg. Chem. Process Des. Dev. 1986 25, pp. 936-941.
 14. PROKOPAKIS, G. " Azeotropic and extractive distillation ". Supplement (1982).
 15. PROKOPAKIS, G. J. " Azeotropic distillation towers steady state and dynamics simulation ". PhD. University Microfilms International Ann Arbor, Michigan, U.S.A., 1982.
 16. PRAUSNITZ, J. M., Et. al. "Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria", Prentice Hall, USA, 1980.
 17. ROSS, B. A. and Seider W. D. " Simulation of three-phase distillation towers ". Department of chemical and biochemical eng., University of Pennsylvania, Philadelphia, PA 19104, USA, Mayo (1980).
 18. ROSS, B.A. " Simulation of three-phase distillation

towers" University Microfilms International Ann Arbor, Michigan, U.S.A., London England, 1979.

19. SEADER, J. D. " The B. C. (before computer) and A. D. of equilibrium-stage operations ". Chem. Eng. Education. marzo-abril 1985. pp. 88-99.
20. SEIDER, W. D. " Nonlinear equations and differential homotopy continuation methods ". Computer Modeling of Chem. Processes. AIChE Monograph Series. No. 15 Vol. 81 pp. 24-32.
21. SEYDEL, R. " Role of continuation in engineering analysis ". Chem. Eng. Science. Vol 42, No. 6 pp. 1281-1295, 1987 G. B.
22. SHAH, V. B. " Multicomponente distillation with two liquid phases ". University Microfilms International Ann Arbor, Michigan U.S.A., London England, 1980.
23. SHAO-HWA, W. and Wallace B. W. " New algorithm for calculation of azeotropes from Equations of State ". Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1986, pp. 25,547-551.
24. SMITH, & VAN NES, "Introducción a la termodinamica en ingeniería química", Mc Graw Hill, México, 1980.
25. TOSHIHIKO, H. and Kazuo K. " Mesurement of vapor-liquid equilibria and determination of azeotropic point ". Fluid Phase Equilibria, 26(1986), pp. 83-102.
26. TSAI, C. " The entrainer effect on azeotropic distillation column design ". University Microfilms International Ann Arbor, Michigan U.S.A., 1982.
27. VENKATAMANA, S. "Solving destillation problems by newton

- like methods", *Comp and Che. Eng.*, Vol 12 pp. 55-69, 1988.
28. VICKER, D. J. " An efficient continuation Method for the solution of difficult equilibrium stage separation process problems ". *Computer Chem. Eng.* Vol 12, No. 1, pp. pp-103, 1988.
29. WALLAS, S. M. "Phase equilibria in chemical engineering", Department of Chem. and Petroleum Eng., University of Kansas and the C.W. Nofsinger, Company, Butterworth publishers. USA, 1985, pp.390, 491-495.
30. WAYBURN, T. L. " Solutions of systems of interlinked distillation columns by differential homotopy-continuation methods ". *Foundation of computer-aided Chem. Process design* (A. W. Westerberg and H.H. Chien, Eds) CACHE (1984).
31. WAYBURN, T. L. " Homotopy continuation Methods for computer aided process design ". *Comp. Chem. Eng.* Vol. 11 No. 1 pp 7-25.
32. YOSHIDA, H. "Characteristics of distillation columns for azeotropic mixtures ". *International Chem. Eng.* Vol. 25 No.4, october 1985, Japan, pp. 680-687.