



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA
EFICIENCIA DE PLATO DE UNA COLUMNA DE
DESTILACIÓN.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

Iván Pérez Benítez



MÉXICO, D.F. Abril 2013



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 esta 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.

Contenido

Introducción:	4
Motivo de la investigación:	6
Objetivos:	7
Capítulo 1	8
Definición del problema	8
Hipótesis general:	8
Hipótesis particular:	8
Metodología a seguir para comprobar la hipótesis:	9
Capítulo 2	10
Análisis inicial de la columna de platos perforados	10
Partes faltantes de la columna:	10
Estrategia para el mantenimiento de la columna de platos perforados:	11
Sistema de refrigeración de la columna:	12
Sistema de calentamiento a base de vapor:	12
Sistema de vacío de la columna:	13
Capítulo 3	15
Determinación de los diagramas de equilibrio líquido-vapor ..	15
Selección de la mezcla de estudio:	15
Recolección de datos:	17
Diagramas de equilibrio Líquido-Vapor para la mezcla metanol-agua.	17
Equilibrio de fases.	18
Energía libre de Gibbs:	19
Concepto de potencial químico:	20
Concepto de fugacidad.	23
Concepto de coeficiente de fugacidad:	26
Función de exceso y concepto de coeficiente de actividad.	27

Construcción de diagramas de equilibrio:	
Líquido-Vapor	30
La regla de las fases. Teorema de Duhem:	30
Comportamiento de las fases para sistemas líquido-vapor:	32
Equilibrio líquido-vapor a baja presión por correlación de datos:	33
Correlaciones generalizadas:	35
Diagrama de flujo para equilibrios L-V	39
Cálculo de Presión de burbuja:	39
Datos de los equilibrios de la mezcla metanol-agua a diferentes presiones.	53
Obtención del gráfico metanol-agua a la presión de la ciudad de México $P=0.78\text{Bar}$	56
Capítulo 4	65
Descripción del equipo	65
Introducción:	65
Esquema del equipo:	66
Claves del esquema de la columna de platos:	67
Esquema de plato:	69
Capítulo 5	70
Determinación de la eficiencia global de platos perforados. ..	70
Correlaciones para obtener la eficiencia global de platos perforados....	70
Correlación de O'Connell	71
Correlación de Drickamer y Bradford	75
Correlación de Chou	76
Correlación Edmister	77
Determinación experimental de eficiencia global de columna.	78
Cálculo del número de platos teóricos por el método gráfico de McCabe-Thiele:	78
Limitantes del método McCabe-Thiele.	83

Hay que recordar que el metodo de McCabe-Thiele tiene limitaciones, como son:	83
Calculo del número de platos teóricos con la ecuación de Fenske.	84
Obtención de la volatilidad relativa.	86
Ecuación de Fenske:	87
Determinación de la eficiencia global de la columna de platos perforados.	89
Rendimiento de la columna de platos perforados:	89
Capítulo 6.....	91
Eficiencia de plato.....	91
Eficiencia de etapa de Murphree:	91
Eficiencia partiendo de datos del líquido:	94
Eficiencia partiendo de datos del vapor:	95
Correlaciones teóricas para obtener la eficiencia de plato en una columna de platos perforados.....	95
Correlación de Mac Farland:	98
Donde:	99
Método de Ponchon-Savarit.....	102
Capítulo 7	103
Resultados y conclusiones.	103
Eficiencia global de columna.	103
Eficiencia de plato.....	104
Conclusiones:	105
Bibliografía:	106

Introducción:

Dada la importancia de la destilación como un proceso de separación y purificación de componentes, constituyentes de una mezcla líquida y siendo este un proceso, sujeto de estudio en la curricula de todo estudiante de ingeniería química, es imperativo contar con equipos didácticos y de dimensiones que permitan la incorporación de varios estudiantes en la puesta en marcha y operación estos.

El laboratorio de ingeniería química cuenta entre sus equipos piloto con una columna de destilación de 9 platos perforados que ha sido abandonada por espacio de más de 15 años, por lo que ha sido necesario realizar un inventario de las piezas y accesorios existentes, así mismo y con el propósito de habilitarla se han determinado los equipos auxiliares, tuberías e instrumentos de medición faltantes para su funcionamiento.

A partir del análisis del estado de la columna, sus equipos auxiliares, válvulas tuberías y accesorios se han diseñado, construido e instalado los elementos faltantes.

Se ha diseñado un nuevo sistema de calentamiento utilizando como fluido caliente vapor saturado, sustituyendo al equipo original (inexistente) de calentamiento a base de resistencias eléctricas.

El nuevo sistema de calentamiento propuesto consiste en un “dedo caliente”, es decir, un tubo vertical cerrado alimentado con vapor saturado proveniente de la caldera del laboratorio y con salida de condensados.

Se realizó la revisión de todas las válvulas y tuberías para aprovechar los materiales y accesorios existentes.

Se revisó el estado de cada plato, los empaques, tuberías y todos los accesorios instalados en el equipo, con el propósito de sustituir todo material dañado.

Además del sistema de calentamiento se realizaron otras modificaciones al diseño original del equipo con la intención de mejorar su funcionamiento. En particular se instaló una nueva toma de muestra en el hervidor de la columna, así mismo se diseñó un pequeño intercambiador de calor para la recolección tanto del vapor como del líquido para cada plato.

Se realizaron las pruebas de hermeticidad tanto del equipo principal como de los equipos auxiliares, válvulas, accesorios y tuberías para garantizar la inexistencia de fugas y minimizar riesgos al destilar mezclas de componentes orgánicos, que

eventualmente pudieran representar algún peligro para los usuarios.

Con el propósito de alcanzar el objetivo de obtener la eficiencia de la columna, tanto global como la eficiencia de plato se operó con la mezcla metanol agua y de esta manera sentar las bases para la realización de nuevos guiones para la asignatura "Laboratorio de Ingeniería Química III".

Motivo de la investigación:

La columna de platos perforados ha sido olvidada a través del paso de los años y ha sido despojada de algunos de sus componentes, por tal motivo se decidió realizar una tesis para poder reintegrarla a el laboratorio y posteriormente poder realizar prácticas en la misma, para esto se necesita determinar el número de platos teóricos y la eficiencia de la columna esta razón es por la cual se decidió realizar esta tesis.

Objetivos:

Habilitar una columna de destilación de platos perforados, para su incorporación como equipo útil en la enseñanza de la ingeniería química, específicamente en la asignatura "Laboratorio de Ingeniería Química III, clave 1749

Determinar la "eficiencia global de la columna" y la "eficiencia de plato", utilizando una mezcla binaria como ilustración, con dos propósitos, el primero consiste en verificar el buen funcionamiento del equipo antes de ponerlo a disposición de la jefatura del laboratorio y el segundo que sirva como antecedente para la elaboración de un guión experimental destinado al LIQ III, que podría ser intitulado "Determinación de la eficiencia de una columna de platos perforados"

Capítulo 1

Definición del problema

Determinar la eficiencia global de una columna de platos perforados proponiendo una mezcla problema.

Hipótesis general:

Es posible determinar la eficiencia de una columna de platos perforados con una mezcla binaria, manteniendo la temperatura de la caldera constante, tomando muestras del líquido en el domo y en el calderín.

Hipótesis particular:

La mezcla problema en sí puede representarse con los diagramas de equilibrio L-V termodinámico, sin embargo hay que resaltar que como existe una variación en la temperatura de los platos allí la concentración va a variar y hay que tener en cuenta que puede existir un arrastre del componente líquido en el puro.

Para efectuar los cálculos la manera más fácil de hacerlo es con el método de McCabe-Thiele ya que no requiere gran esfuerzo y como la columna está aislada no hay una gran pérdida de calor así que el método es el correcto.

Metodología a seguir para comprobar la hipótesis:

- Recopilación minuciosa de datos de equilibrio de la mezcla.
- Determinar los diagramas de equilibrio de la mezcla en cuestión para tener certeza de las condiciones de operación de la columna.
- Determinar la eficiencia de la columna de platos perforados.
- Determinar la eficiencia de plato de la columna de platos.

Capítulo 2

Análisis inicial de la columna de platos perforados

Una parte fundamental fue dar de alta la columna, no estaba apta para operación ya que carecía de accesorios básicos para la operación aparte del mantenimiento que se le necesitaba dar.

Para darla de alta, lo que se procedió a hacer fue un análisis inicial del estado de la columna.

Partes faltantes de la columna:

La torre fue despojada de un tubo de 1.5 metros de largo por 7.5 centímetros de diámetro exterior con un grosor de 0.5 centímetros de espesor de vidrio, una "T" de vidrio con una altura de 25 centímetros de altura, 0.5 centímetros de espesor de vidrio, un brazo lateral con 7 centímetros de largo, 8 centímetros de diámetro exterior y un espesor de pared de 0.5 centímetros, una llave de vidrio.

El sistema de vacío era inexistente ya que por la falta del tubo de vidrio antes mencionado no se hace vacío alguno, cabe mencionar

que no había mangueras para las conexiones de vacío correspondientes y los empaques necesarios eran inexistentes.

La columna inicialmente operaba con una resistencia eléctrica, después se adaptó para aprovechar la caldera y se le colocó un dedo de calentamiento de 45 centímetros de largo y 5 centímetros de ancho.

El sistema de alimentación de vapor a la columna era nulo ya que no se contaba con la tubería, la trampa de vapor, el sistema de purga y el manómetro correspondiente para medir la presión de vapor.

Se necesitan cambiar las mangueras de distribución de agua para el sistema entero de refrigeración, dar mantenimiento a las llaves y destapar el tubo de desagüe del sistema.

Estrategia para el mantenimiento de la columna de platos perforados:

Primero reparar y checar el sistema de refrigeración ya que este es el más laborioso de todos.

Segundo, revisar y reparar el sistema de calentamiento de la columna, es decir las líneas de vapor y sus accesorios.

Tercero, revisar si hay fugas en el sistema de vacío y darle mantenimiento.

Sistema de refrigeración de la columna:

Lo primero que se hizo para el equipo fue cambiar el sistema de refrigeración de la columna, se reemplazaron las viejas mangueras con manguera transparente industrial, esto es, del tablero de control hacia el condensador y del condensador al sistema de desagüe, del tablero de control a él enfriador y del enfriador al desagüe se adaptó el tablero de control para el sistema de enfriamiento, se soldaron al tablero 6 espigas de acero galvanizado de ½" con soldadura de estaño a tubería, se agregó 1 llave de paso para la alimentación de agua, al colocarse las mangueras, a cada conexión con manguera se le reforzó con 2 abrazaderas y al final se probó el buen funcionamiento del sistema.

Sistema de calentamiento a base de vapor:

Se adaptó el sistema de calentamiento de la columna de platos perforados para que funcione a base de vapor, para esto se diseñó

un sistema de alimentación de vapor hacia la torre de destilación, este consta de 3.5 metros de tubería extra, 1 trampa de cubeta $\frac{3}{4}$ de pulgada npt para vapor, 1 manómetro de caratula plana de entrada inferior de $\frac{1}{4}$ de pulgada de 0-5kg/cm² con conexión de cola de cochino de $\frac{1}{4}$ de pulgada npt, 1 dedo de vapor de 45 cm de largo y 5 cm de ancho, 1 llave de cierre rápido para purga de $\frac{1}{2}$ pulgada npt, 2 mangueras de 1 metro para vapor de alta presión con malla tramada de acero inoxidable con conexiones engargoladas.

Sistema de vacío de la columna:

Lo primero que se hizo fue probar el correcto funcionamiento de la bomba de vacío del laboratorio, después se revisaron las líneas de vacío alrededor del laboratorio y se encontraron 2 fugas, estas fueron reparadas con tapones 2 tapones de $\frac{1}{2}$ pulgada.

Ya listo el laboratorio se reemplazó el tubo de vidrio faltante y se le colocaron las mangueras faltantes, así como una válvula de cierre rápido para el fácil control de vacío de la columna.



Manguera tramada blanca para vacío, domo de torre.

Capítulo 3

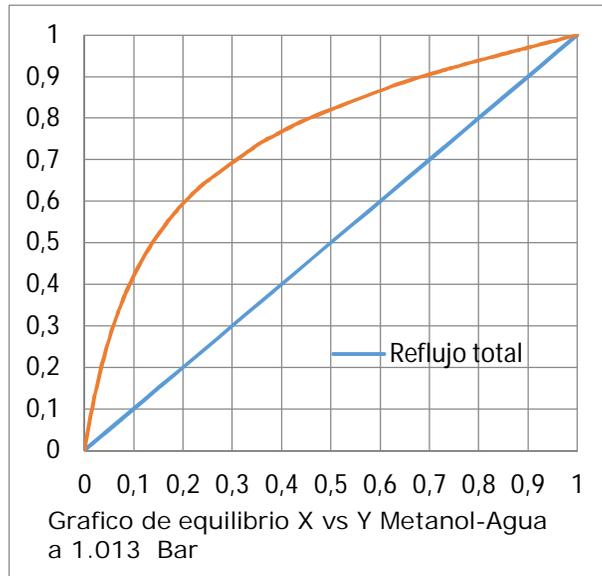
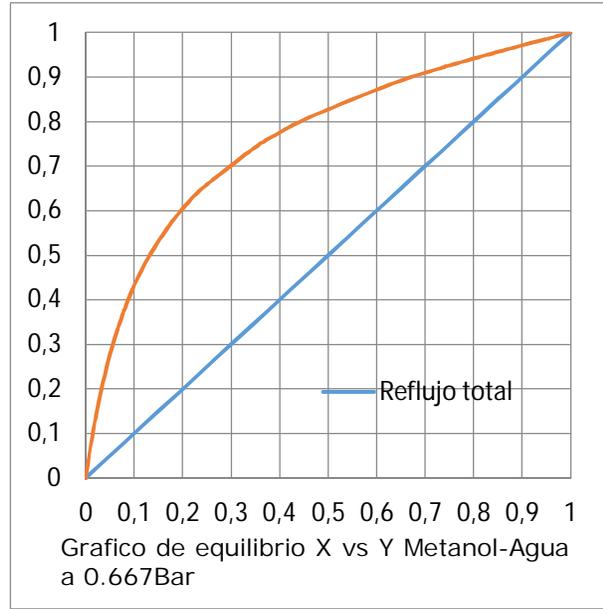
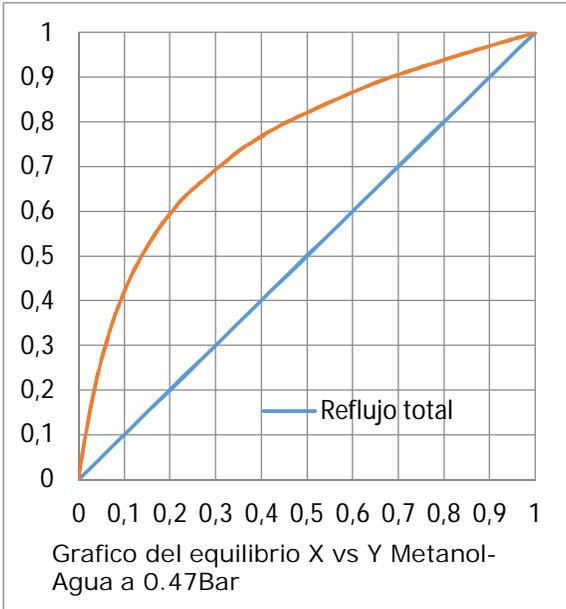
Determinación de los diagramas de equilibrio líquido-vapor

Selección de la mezcla de estudio:

Para la selección de la mezcla de estudio se propuso una mezcla que no represente un riesgo y que no sea difícil de conseguir, para ello como primer componente de la mezcla se seleccionó agua, para el segundo componente de la mezcla, se procuró elegir una sustancia con un bajo punto de ebullición y que esencialmente no reaccione con el agua, se descartaron muchas sustancias y al final se propuso una con un punto de ebullición mucho más bajo que el agua, es miscible por lo que la destilación es un método más que adecuado para separarla, se encontraron datos de equilibrio en la literatura¹ de una forma fácil y concisa.

De acuerdo a los gráficos X vs Y de equilibrio fue sencillo decidir entre las mezclas y darme una idea de lo sencillo que sería en realidad separar la mezcla propuesta, los gráficos siguientes son de la mezcla Metanol-Agua a diferentes presiones.

¹ (DECHEMA "GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE TECHNICK UND BIOTECHNOLOGIE", 2000)



La mezcla no presenta diferencias en cuanto su comportamiento a diferentes presiones, es decir es ideal para poder hacer un diagrama a la presión de la ciudad de México que es, 0.78Bar.

Recolección de datos:

Para la recolección de datos se recurrió a la base de datos DECHEMA (DECHEMA "GESELLSCHAFT FUR CHEMISCHE TECHNICK UND BIOTECHNOLOGIE", 2000) en esta colección de equilibrios L-V de mezclas se reportan diversos equilibrios binarios, estos son de importancia ya que a partir de datos se puede representar el equilibrio real.

Diagramas de equilibrio Líquido-Vapor para la mezcla metanol-agua.

Para realizar los diagramas termodinámicos de equilibrio L-V correspondientes se procedió a consultar la termodinámica de mezclas², es decir, los fundamentos teóricos y analíticos de la termodinámica química aplicada a mezclas, como son:

La obtención de los coeficientes de fugacidad, los coeficientes de actividad, las ecuaciones de estado y sus expresiones para aplicaciones reales, etc.

² (MOORE, 1986) (OLAF A. HOUGEN, 1982) (RIOS A. L. LUIS GUILLERMO SCIENTIA ET TECHNICA, 2000) (ROBERT C. REID) (TOMAS ALONSO, 1993) (J. M. SMITH, 1996) (DECHEMA "GESELLSCHAFT FUR CHEMISCHE TECHNICK UND BIOTECHNOLOGIE", 2000)

Equilibrio de fases.

La termodinámica clásica tiene por objeto el estudio de sistemas en equilibrio, para tal efecto, establece criterios de espontaneidad y equilibrio bajo diferentes condiciones de trabajo.

La segunda ley de la termodinámica:

$$\frac{dS}{dt} \geq 0$$

Proporciona el concepto de entropía en sistemas aislados. A partir de este concepto surgen otros criterios de espontaneidad y equilibrio entre los cuales el más útil es la energía libre de Gibbs, es utilizada en condiciones de temperatura y presión fijas, a partir del concepto de entropía es posible llegar a una expresión que involucre directamente la energía libre de Gibbs.

Partimos de:

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores}$$

Como:

$$\Delta S_{alrededores} = \frac{-\Delta H_{sistema}}{T}$$

Reemplazando:

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} - \frac{\Delta H_{sistema}}{T}$$

Multiplicando por T:

$$T \cdot \Delta S_{universo} = T \cdot \Delta S_{sistema} - \Delta H_{sistema}$$

Es decir:

$$\Delta G_{sistema} = \Delta H_{sistema} - T \cdot \Delta S_{sistema}$$

Energía libre de Gibbs:

La energía libre de Gibbs de un sistema abierto en una sola fase es función de la presión, la temperatura y del número de moles de las especies químicas existentes³:

NG = g(P, T, n₁, n₂, ..., n_i, ...) Ecuación fundamental Gibbs

La diferencial total de nG es:

$$d(nG) = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i \dots \text{(Ec. 1.0)}$$

Empleando las relaciones de Maxwell

³ (J. M. SMITH, 1996) (RIOS A. L LUIS GUILLERMO SCIENTIA ET TECHNICA, 2000)

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} = nV \quad \text{Y} \quad \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} = -nS \quad \dots \text{ (Ec. 1.01)}$$

Resulta:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i \quad \dots \text{ (Ec. 1.02)}$$

Concepto de potencial químico:

Las derivadas $\left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}$ se definen como potenciales químicos μ_i , por lo tanto la ecuación general para $d(nG)$ es:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad \dots \text{ (Ec. 1.03)}$$

La cual es la ecuación fundamental de la termodinámica de las soluciones⁴.

En un sistema cerrado con dos fases en equilibrio, cada una de las fases individuales (α , β) es un sistema abierto libre para transferir masa al otro.

Para cada fase se tiene:

$$d(nG)^\alpha = n(V)^\alpha dP - (nS)^\alpha dT + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad \dots \text{ (1.04)}$$

⁴ (TOMAS ALONSO, 1993) (J. M. SMITH, 1996) (MOORE, 1986) (ROBERT C. REID) (OLAF A. HOUGEN, 1982) (RIOS A. L LUIS GUILLERMO SCIENTIA ET TECHNICA, 2000)

$$d(nG)^\beta = n(V)^\beta dP - (nS)^\beta dT + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \dots \text{(Ec. 1.05)}$$

El cambio en la energía total de Gibbs del sistema de dos fases es la suma de estas dos ecuaciones:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \dots \text{(Ec. 1.06)}$$

En el equilibrio, a presión y temperatura constantes:

$$d(nG) = \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0 \dots \text{(Ec. 1.07)}$$

Los diferenciales dn_i^α y dn_i^β representan a las masas intercambiadas entre las fases.

La conservación de la masa requiere que $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$ por lo tanto:

$$\sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0 \dots \text{(Ec. 1.08)}$$

Puesto que las dn_i^α son independientes y arbitrarias, la igualdad a cero implica que los potenciales químicos de las especies en ambas fases sean iguales:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, N) \dots \text{(Ec. 1.09)}$$

Si se consideran pares de fases, se puede generalizar para más de dos fases la igualdad de los potenciales químicos, resultando para n fases:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \dots \text{ (Ec. 1.10)}$$

Las ecuaciones fundamentales de equilibrio en un sistema termodinámico, están dadas entonces por las siguientes ecuaciones:

Equilibrio térmico: $T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(k)}$

Equilibrio mecánico: $P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(k)}$

Equilibrio material: $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(k)}$

El propósito de la termodinámica del equilibrio de fases es describir cuantitativamente la distribución de cada uno de los componentes de una mezcla, en cada una de las fases presentes⁵. La solución termodinámica al problema del equilibrio de fases fue obtenida por Gibbs cuando introdujo el concepto abstracto de potencial químico. Para una sustancia pura el potencial químico μ se relaciona con la temperatura y presión mediante la ecuación:

$$d\mu_i = S_i dT + V_i dP \dots \text{ (Ec. 1.11)}$$

Donde S_i es la entropía molar y V_i es el volumen molar.

Debido a que las relaciones entre el potencial químico y cantidades físicamente medibles se encuentran en forma de ecuaciones diferenciales, no es posible calcular un valor absoluto para el

⁵ (J. M. SMITH, 1996) (RIOS A. L LUIS GUILLERMO SCIENTIA ET TECHNICA, 2000)

potencial químico. Después de integrar se obtendrían solo diferencias de potencial químico correspondientes a un cambio en las variables independientes: temperatura y presión. Integrando la ecuación (la de arriba) y resolviendo para μ_i a una temperatura T y presión P, se tiene:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i(T^r, P^r) - \int_{T^r}^T S_i dT + \int_{P^r}^P V_i dP \quad \dots \text{ (Ec. 1.12)}$$

El superíndice r se refiere a algún punto de referencia arbitrario. En la ecuación (1.12) las dos integrales de la derecha se evalúan a partir de datos volumétricos y térmicos en el intervalo de temperaturas de T^r a T y el intervalo de presión de P^r a P. Sin embargo, el potencial químico a T y P sólo puede expresarse en función de un estado de referencia designado por T^r y P^r ⁶.

Concepto de fugacidad.

Para simplificar la ecuación abstracta del equilibrio químico, G. N. Lewis, considero primero el potencial químico de un gas ideal puro y después su generalización a todos los sistemas.

⁶ (ROBERT C. REID) (J. M. SMITH, 1996) (OLAF A. HOUGEN, 1982) (RIOS A. L LUIS GUILLERMO SCIENTIA ET TECHNICA, 2000) (OLAF A. HOUGEN, 1982)

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \frac{P}{P^o} \dots\dots (\text{Ec. 1.13})$$

La ecuación (1.13) señala que para un gas ideal, el cambio en el potencial químico, en un proceso isotérmico que varía de una presión P^o a una presión P , es igual al producto de RT y el

logaritmo de la razón de presiones $\frac{P}{P^o}$. Con objeto de generalizar esta ecuación Lewis definió una función f ó fugacidad generalizada para un cambio isotérmico de cualquier componente en cualquier sistema, sea sólido, líquido o gaseoso, puro o mezcla, ideal o no

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \frac{f_i}{f_i^o} \dots\dots (\text{Ec. 1.14})$$

Donde μ_i^o como f_i^o , son arbitrarios, pero no pueden ser definidos independientemente; seleccionando alguno de ellos el otro queda fijo.

Como todos los sistemas, puros o mezclas, se aproximan al comportamiento de gas ideal a muy bajas presiones, la definición de fugacidad queda establecida con relación al límite:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{P} = 1 \dots\dots (\text{Ec. 1.15})$$

Lewis llamó a la relación $\frac{f}{f^o}$ la actividad (a)⁷. La actividad de una sustancia involucra las interacciones moleculares entre especies iguales y similares. Sin embargo, las composiciones y presiones de los dos estados no es necesario que sean las mismas.

La fugacidad es una “presión corregida” que para el caso de un componente en una mezcla de gases ideales es igual a la presión parcial de ese componente.

Para dos fases I y II la ecuación (1.14) es:

$$\mu_i^I - \mu_i^{oI} = RT \ln \frac{f_i^I}{f_i^{oI}} \dots\dots (1.16)$$

$$\mu_i^{II} - \mu_i^{oII} = RT \ln \frac{f_i^{II}}{f_i^{oII}} \dots\dots (1.17)$$

Sustituyendo las ecuaciones (1.16) y (1.17) en la relación de equilibrio

$$\mu_i^I - \mu_i^{II} = \dots\dots = \mu_i^k \dots\dots (1.18)$$

Se obtiene:

$$\mu_i^{oI} + RT \ln \frac{f_i^I}{f_i^{oI}} = \mu_i^{oII} + RT \ln \frac{f_i^{II}}{f_i^{oII}} \dots\dots (1.19)$$

⁷ (TOMAS ALONSO, 1993) (RIOS A. L LUIS GUILLERMO SCIENTIA ET TECHNICA, 2000) (J. M. SMITH, 1996) (WILSON., JANUARY 20, 1964)

La cual es otra forma de la ecuación fundamental del equilibrio de fases. Si se considera el mismo estado estándar para las dos fases en equilibrio $\mu_i^{\text{OI}} = \mu_i^{\text{OII}}$ (con lo cual queda fija la relación entre las fugacidades estándar: $f_i^{\text{OI}} = f_i^{\text{OII}}$) y se sustituye en la ecuación (1.19), se obtiene una nueva forma de la ecuación fundamental del equilibrio de fases.

$$f_i^{\text{I}} = f_i^{\text{II}} \dots (1.20)^8$$

Esta ecuación expresa que la condición de equilibrio en términos de potenciales químicos puede ser reemplazada, sin pérdida de generalidad, por una ecuación en la cual las fugacidades de cualquier especie deben ser las mismas para todas las fases.

Concepto de coeficiente de fugacidad:

El concepto de fugacidad es utilizado a partir de la necesidad de simplificar un poco las ecuaciones de equilibrio ya que siempre

encontramos en particular un término el cual es $\frac{f_i^{\text{I}}}{f_i^{\text{OI}}}$ ó $\frac{f_i}{P}$ y por lo tanto el coeficiente de fugacidad se define como:

⁸ (OLAF A. HOUGEN, 1982) (J. M. SMITH, 1996) EXPRESION FUNDAMENTAL DE EQUILIBRIO QUIMICO.

$$\phi = \frac{f_i}{P} \quad \text{Ó} \quad \phi_i^{\text{sat}} = \frac{f_i}{p_i^{\text{sat}}} \dots (1.21)^9$$

Esta simplificación ayuda mucho a reducir en tamaño las ecuaciones además de darnos la seguridad de saber que se está calculando.

Función de exceso y concepto de coeficiente de actividad.

La energía de exceso de Gibbs se define¹⁰:

$$G^E = G(\text{solución real a } T, P \text{ y } X) - G(\text{Solución ideal a las mismas } T, P, X) \quad (1.22)$$

Las funciones de exceso pueden ser positivas o negativas. Cuando la energía de Gibbs de exceso de una solución es mayor que cero se dice que la solución presenta desviaciones positivas de la idealidad mientras que si es menor que cero se dice que las desviaciones con respecto a la idealidad son negativas.

Para la termodinámica del equilibrio de fases la energía parcial de Gibbs de exceso está definida por la ecuación:

⁹ (J. M. SMITH, 1996) (RIOS A. L LUIS GUILLERMO SCIENTIA ET TECHNICA, 2000) (WILSON., JANUARY 20, 1964)

¹⁰ (RIOS A. L LUIS GUILLERMO SCIENTIA ET TECHNICA, 2000) (WILSON., JANUARY 20, 1964) (OLAF A. HOUGEN, 1982) (J. M. SMITH, 1996)

$$g_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i, \dots} \quad (1.23) \quad (\text{J. M. Smith, 1996})$$

Esta es una de las más importantes de las propiedades parciales molares de exceso ya que está relacionada directamente con el coeficiente de actividad.

Para obtener la relación entre la energía parcial de exceso de Gibbs y el coeficiente de actividad se parte de la definición de fugacidad (1.20)

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad \dots \quad (1.14)$$

La cual permite escribir: $g_{i(\text{real})} - g_{i(\text{solución ideal})} = RT(\ln f_{i(\text{real})} - \ln f_{i(\text{ideal})}) \dots$

(1.24)

$$g_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i} = \mu_i \quad \dots \quad (1.25)$$

Donde:

Por definición:

$$g_i^E \equiv g_{i(\text{real})} - g_{i(\text{solución ideal})} \quad \dots \quad (1.26)$$

Sustituyendo g_i^E :

$$g_i^E = RT \ln \frac{f_{i(\text{real})}}{f_{i(\text{ideal})}} \quad \dots \quad (1.27)$$

La fugacidad del componente i en una solución líquida.

$$\hat{f}_i^L = a_i f_i^o \dots (1.28)$$

Se relaciona con la fracción molar x_i a través del coeficiente de actividad γ_i que se define como¹¹:

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{x_i} \dots (1.29)$$

Donde a_i es la actividad.

El coeficiente de actividad a cualquier composición depende de la elección del estado estándar f_i^o y su valor numérico no tiene significado a menos que se especifique f_i^o .

Para una solución ideal $f_i^L = R_i x_i$, $\gamma_i = 1$ y $a_i = x_i$, al fijar la fugacidad del estado estándar $f_i^o = R_i$, se tiene en la ecuación.

$$g_i^E = RT \ln \left(\frac{f_i^L}{R_i x_i} \right) = RT \ln \left(\frac{f_i^L}{f_i^o x_i} \right) = RT \ln \left(\frac{a_i}{x_i} \right) = RT \ln \gamma_i \dots (1.30)$$

Si se sustituye $g_i^E = RT \ln \gamma_i$, en la ecuación (1.30) se obtiene la relación para la energía molar de exceso de Gibbs:

¹¹ (J. M. SMITH, 1996) (MOORE, 1986) (OLAF A. HOUGEN, 1982) (RIOS A. L LUIS GUILLERMO SCIENTIA ET TECHNICA, 2000) (ROBERT C. REID) (TOMAS ALONSO, 1993) (WILSON., JANUARY 20, 1964)

$$g_i^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \dots\dots (1.31)$$

Existe una propiedad termodinámica de gran versatilidad que nos permite relacionar propiedades termodinámicas como el calor y la entropía o definir otros como el potencial químico a las condiciones del estado de un sistema con respecto a la espontaneidad de los mismos; esta propiedad es la denominada energía libre de Gibbs.

Construcción de diagramas de equilibrio: Líquido-Vapor

La regla de las fases. Teorema de Duhem:

Ya se ha visto que los grados de libertad para un sistema se determinan mediante la regla de las fases¹²:

Para sistemas no reactivos: $F = 2 - \Pi + N$

Para sistemas reactivos: $F = 2 - \Pi + N - r - s$

Dónde: F son los grados de libertad del estado intensivo del

¹² (J. M. SMITH, 1996) (R.H.) (RIOS A. L LUIS GUILLERMO SCIENTIA ET TECHNICA, 2000) (TOMAS ALONSO, 1993) (MOORE, 1986)

sistema; 2 son las variables intensivas más accesibles (P y T); Π es el número de fases del sistema; N es el número de componentes; r es el número de ecuaciones químicas independientes y s consideraciones especiales que hay que tener en cuenta cuando se producen reacciones (p. ej. ecuaciones de balance).

Esto es cierto para todo tipo de sistema siempre que se encuentre en equilibrio.

Si se hace el mismo análisis para un sistema cerrado en el que las cantidades de cada componente permanecen fijas, se obtiene el resultado que lleva al teorema de Duhem.

En un sistema cerrado en equilibrio, los estados intensivo y extensivo permanecen constantes.

- El número total de variables que pueden utilizarse para describir el sistema es:

$$\begin{array}{ccc}
 & \nearrow & 2 + (N - 1) \cdot \Pi & + & \Pi & \nwarrow \\
 \text{Variables del estado intensivo:} & & & & & \text{Variables del estado extensivo:} \\
 P, T, x_i \text{ de cada fase } (i=1, \dots, n-1) & & & & & n \text{ de cada fase}
 \end{array}$$

- El número de ecuaciones a considerar en este sistema es:

$$\begin{array}{ccc}
 & \nearrow & (\Pi - 1) \cdot N & + & N & \nwarrow \\
 \text{Ecuaciones de equilibrio:} & & & & & \text{Balances de materia} \\
 \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots & & & & &
 \end{array}$$

La diferencia entre ambas cantidades dará el número de grados de libertad del sistema:

$$F = (2 + (N - 1) * \Pi + \Pi) - ((\Pi - 1) * \Pi + \Pi) \rightarrow F = 2 + N * \Pi - \Pi * N = 2$$

Comportamiento de las fases para sistemas líquido-vapor:

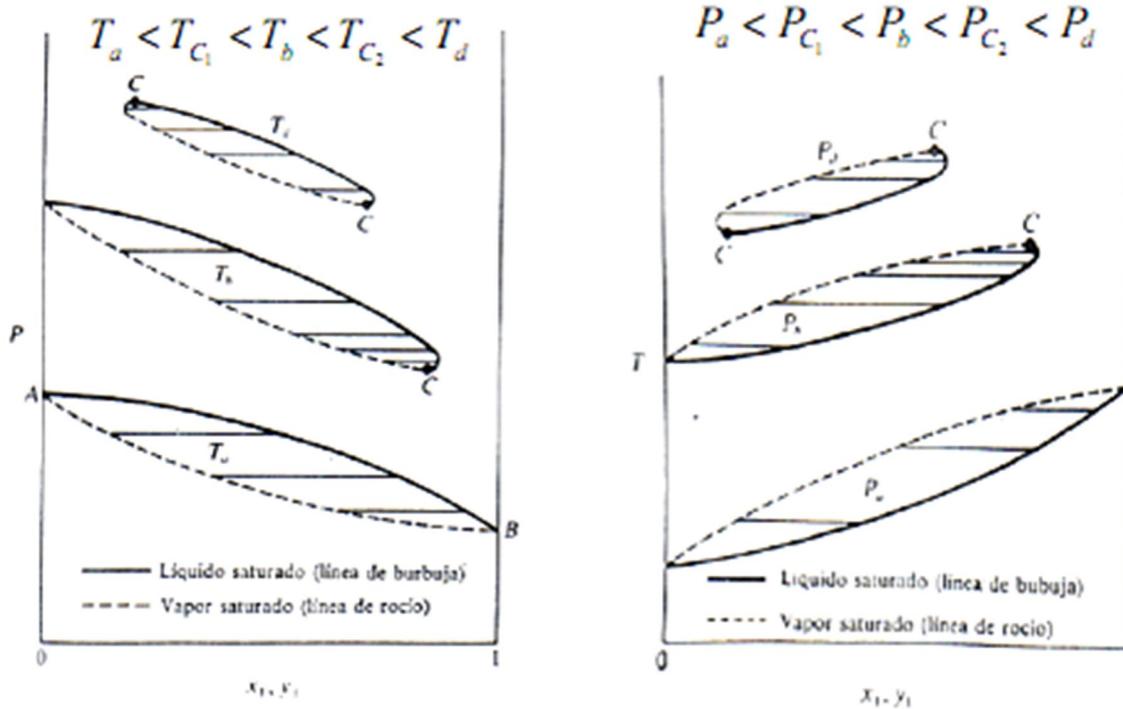
Para facilitar el estudio del comportamiento real de sistemas con varios componentes y varias fases, vamos a concretar a un sistema que está formado por dos componentes y que, como mucho, presenta una fase líquida en equilibrio con su vapor. Según la regla de las fases, el número de grados de libertad del sistema es:

$$F = 2 - \Pi + N = 4 - \Pi$$

El número máximo de grados de libertad del sistema corresponde a una situación en la que todo el sistema está en una única fase (líquida o vapor), $F = 3$

Para describir el sistema se necesitan como máximo tres variables, que pueden ser P, T y x_1 , por lo que se pueden representar todos los estados de equilibrio del sistema en un diagrama tridimensional.

Debido a la complejidad del diagrama P, T, x y se prefiere utilizar los diagramas bidimensionales derivados:



(J. M. Smith, 1996) Elementos de un sistema de equilibrio binario.

El componente 1 de un sistema binario suele ser el menos volátil y se mantiene líquido a presiones más bajas o necesita mayor temperatura para vaporizarse.

Equilibrio liquido-vapor a baja presión por correlación de datos:

El criterio de equilibrio entre fases, cuando la fase líquida se comporta como una disolución ideal y la fase vapor como una disolución de gases ideales se reduce a la expresión:

$$y_i \cdot \Phi_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat} \longrightarrow y_i \cdot P = x_i \cdot P_i^{sat}$$

(J. M. Smith, 1996)

En la expresión general, los coeficientes y la presión de vapor saturado se obtienen a partir de correlaciones de datos (ecuaciones):

A partir de la ecuación $P_{sat} = f(T)$, por ejemplo la de Antoine:

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{C_i + T}$$

Para presiones bajas o moderadas el factor de Poynting es aproximadamente 1 por lo que:

$$\Phi_i = \hat{\phi}_i / \phi_i^{sat}$$

Para construir los diagramas de equilibrio L-V necesitamos partir de una ecuación de estado, para presiones bajas podemos la ecuación del gas ideal en su forma virial:

$$Z = PV/RT$$

(N no se considera ya que es 1)

Esto es para el gas ideal $Z=1$, sin embargo para nuestro caso esto es diferente, es decir:

$$Z \equiv \frac{PV}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (\text{J. M. Smith, 1996})$$

B' , C' , D' , etc. se conocen con el nombre de coeficientes viriales y estos se pueden calcular de la siguiente manera:

$$B' = \frac{B}{RT} \quad C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3}$$

Correlaciones generalizadas:

La correlación más simple propuesta por Pitzer es la de los segundos coeficientes viriales:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \left(\frac{BP_c}{RT_c}\right) \frac{P_r}{T_r}$$

El término $\left(\frac{BP_c}{RT_c}\right)$ carece de dimensiones y se considera como un segundo coeficiente virial reducido, P_c, T_c, P_r, T_r son propiedades respectivas del componente a calcular son sus propiedades críticas y reducidas.

Las propiedades reducidas P_r, T_r se calculan a partir de las propiedades críticas de la siguiente forma:

$$T_r = \frac{T_{\text{sistema}}}{T_c} \quad \text{Y} \quad P_r = \frac{P_{\text{sistema}}}{P_c}$$

Sin embargo se necesitó integrar un factor más para tener menos errores a la hora de hacer cálculos, el cual fue el factor acéntrico, este es representado por ω , este depende de cada sustancia y es la base de las correlaciones de Lee-Kesler y también de las generalizaciones de Pitzer.

Este factor se toma a partir de las temperaturas reducidas.

Dada la ecuación propuesta por Pitzer para el cálculo de Z se tiene que:

$$\frac{BP_c}{RT_r} = B^0 + \omega B^1$$

Donde:

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

Los valores para ω se encuentran reportados en la literatura, este hecho hace más fácil el cálculo de Z y por lo tanto de nuestra ϕ .

El factor acéntrico está definido como la diferencia evaluada en $T_r = 0.7$:

$$\omega \equiv -1.0 - \log (P_r^{\text{sat}})_{T_r=0.7}$$

Por tanto, para cualquier fluido, ω puede determinarse a partir de T_r , P_r y una sola medición de presión de vapor realizada en $T_r = 0.7$.

Utilizando lo anterior y las reglas de mezclado de Pitzer-

Tsonopolous podemos llegar al coeficiente de fugacidad de la mezcla, pero primero se tiene que proceder a obtener las propiedades de los componentes puros:

Para obtener el segundo coeficiente virial:

$$B^{(0)}(T_r) = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad B^{(1)}(T_r) = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad B_i(T) = \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} [B^{(0)}(T_{ri}) + \omega_i B^{(1)}(T_{ri})]$$

Para obtener la presión saturada del componente se procedió a utilizar la ecuación de Antoine:

$$p_i^s = \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T + C_i}\right)$$

Y para obtener el coeficiente de fugacidad y la fugacidad de los coeficientes puros:

$$\phi_i^{\text{vap sat}} = \exp\left(\frac{p_i^s B_i}{RT}\right) \quad \text{Y} \quad f_i^{\text{Liq}} = \phi_i^{\text{vapsat}} * p_i^s$$

Después se tiene que calcular el coeficiente virial de la mezcla con las siguientes reglas de mezclado:

$$T_{cij} = \sqrt{T_{ci} T_{cj}} \quad z_{cij} = \frac{z_{ci} + z_{cj}}{2} \quad v_{cij} = \left(\frac{v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3}}{2}\right)^3 \quad p_{cij} = \frac{RT_{cij} z_{cij}}{v_{cij}} \quad \omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2}$$

Con estas reglas de mezclado podemos conocer la B_{ij} y así obtener con la siguiente ecuación el coeficiente virial de la mezcla con la siguiente ecuación:

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}$$

Con esta ecuación es posible calcular las fugacidades de la mezcla y la fugacidad mayor es la fugacidad real de la mezcla, la ecuación es:

$$\phi_i = \exp\left[\frac{p}{RT} (2 \sum y_j B_{ij} - B)\right]$$

Construcción de los diagramas de punto de rocío y burbuja:

Se tiene que saber cómo construirlos, para ello tenemos lo siguiente:

Presión de burbuja:

La presión de burbuja para una temperatura y composición de fase líquida conocidas; se conoce X y T .

Presión de rocío:

La presión de rocío para una temperatura y composición de fase vapor conocidas; se conoce Y y T .

Temperatura de burbuja:

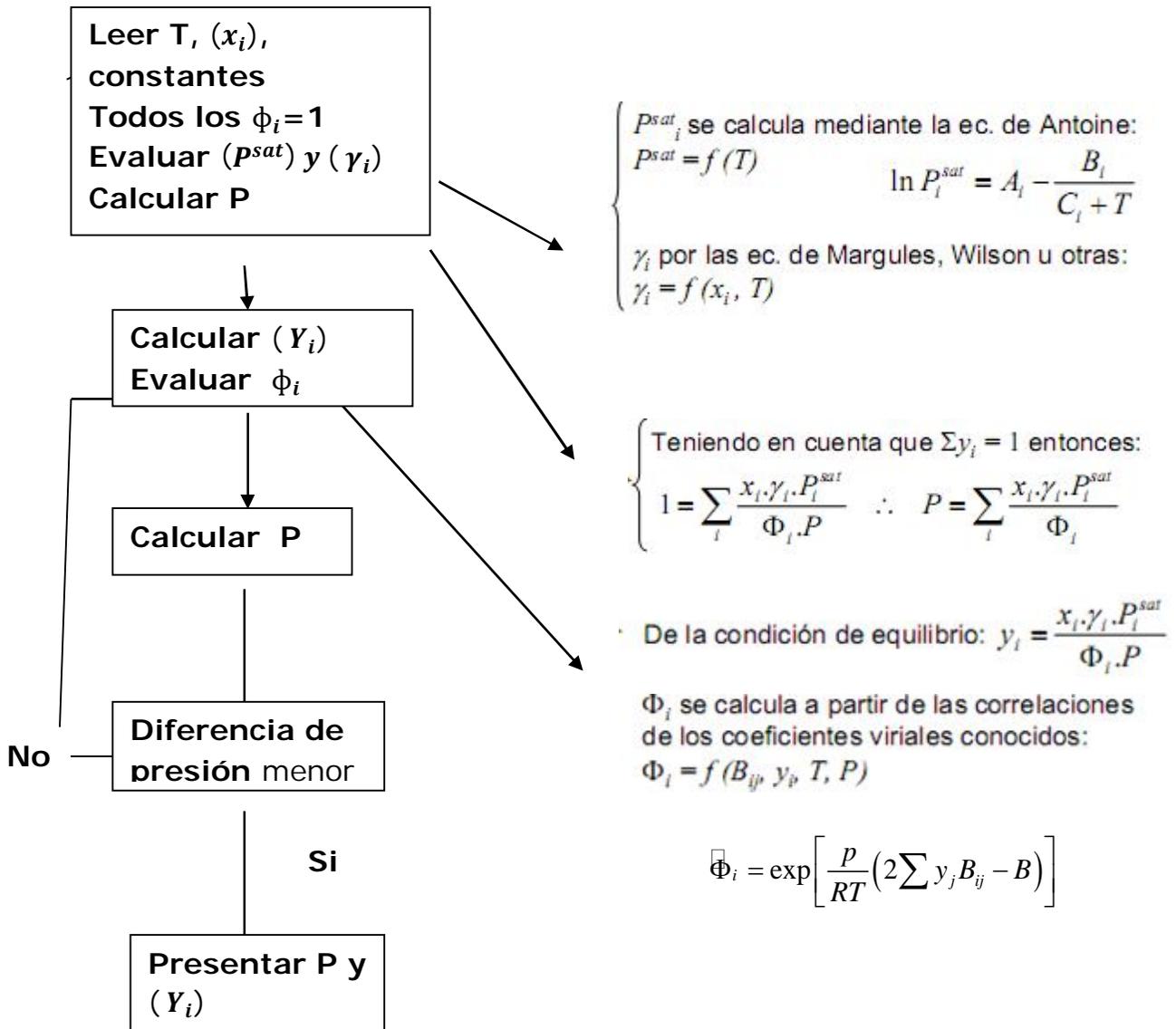
La temperatura de burbuja para una presión y composición de fase líquida conocidas; se conoce X y P .

Temperatura de rocío:

La temperatura de rocío para una presión y composición de fase vapor conocidas; se conoce Y y P .

Diagrama de flujo para equilibrios L-V

Calculo de Presión de burbuja:



Ejemplo:

Calcule la presión de burbuja para la siguiente colección de datos:

Presion 0.47Bar

T (Celcius)

Composicion X

78.15	0.009	Antoine			
72.34	0.054				
60.91	0.204		A	8.0816	8.07225
50.1	0.735		B	1582.271	1730.63
47.57	0.891		C	239.726	233.426
46.39	0.992				

Considerar T y X constantes y todas las $\phi = 1$.

Primero se tiene que evaluar la presión de saturación con la ecuación de Antoine y sus respectivas constantes:

$$p_i^s = \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T + C_i}\right)$$

T (Celcius)	Presion de saturacion	
	Metanol	Agua
78,15	1,694	0,439
72,34	1,368	0,344
60,91	0,878	0,208
50,1	0,559	0,124
47,57	0,500	0,109
46,39	0,475	0,103

Ahora hay que calcular γ_1 y γ_2 con las siguientes ecuaciones:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \quad \ln \gamma_2 = x_1^2[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]$$

A12

A21

0.7865	0.4402
--------	--------

Composicion X1	X2	γ_1	γ_2
0,009	0,991	2,152	1,000
0,054	0,946	1,955	1,003
0,204	0,796	1,505	1,042
0,735	0,265	1,020	1,401
0,891	0,109	1,002	1,506
0,992	0,008	1,000	1,551

A continuación se evalúa P de la siguiente forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Teniendo en cuenta que } \sum y_i = 1 \text{ entonces:} \\ 1 = \sum_i \frac{x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat}}{\Phi_i \cdot P} \quad \therefore \quad P = \sum_i \frac{x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat}}{\Phi_i} \end{array} \right.$$

P
0,468
0,471
0,442
0,465
0,464
0,472

Con la presión se procede a calcular γ_i

$$y_i = \frac{x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat}}{\Phi_i \cdot P}$$

γ_i
0.070069122
0.306449702
0.610068905

0.900999251
0.961401087
0.997297067

Una vez con las Y_1 , se continúa con la evaluación de ϕ que se calcula a partir de las correlaciones de los coeficientes viriales conocidos.

Constantes

	Metanol	Agua
T_c / K	512.6	647.096
p_c / bar	81.035	220.64
$v_c / (\text{cm}^3/\text{mol})$	116	55.948
z_c	0.221	0.229
ω	0.5625	0.3443

Se calculan las propiedades de los compuestos puros:

Tr	B(0)		B(1)		
	Metanol	Agua	Metanol	Agua	
0,685	0,543	-0,689	-1,038	-0,702	-2,098
0,674	0,534	-0,710	-1,069	-0,763	-2,261
0,652	0,516	-0,754	-1,132	-0,900	-2,625
0,631	0,500	-0,799	-1,198	-1,054	-3,034
0,626	0,496	-0,811	-1,214	-1,094	-3,141
0,623	0,494	-0,816	-1,222	-1,113	-3,192

$$T_r = T/T_{Cr}$$

$$B^{(0)}(T_r) = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$B^{(1)}(T_r) = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

Bi		φVapsat		F liquido puro Bar	
Metanol	Agua	Metanol	Agua	Metanol	Agua
-570,240	-429,375	0,862	0,971	1,460	0,427
-599,274	-450,398	0,881	0,976	1,206	0,336
-662,844	-496,506	0,914	0,984	0,803	0,204
-732,168	-546,901	0,939	0,990	0,525	0,123
-749,878	-559,792	0,944	0,991	0,472	0,108
-758,347	-565,959	0,946	0,991	0,449	0,102

$$B_i(T) = \frac{RT_{ci}}{p_{ci}} \left[B^{(0)}(T_{ri}) + \omega_i B^{(1)}(T_{ri}) \right]$$

$$\Phi_i^{vap\ sat} = \exp\left(\frac{p_i^s B_i}{RT}\right) \quad f_i^L = \Phi_i^{vap\ sat} \cdot p_{vi}$$

Una vez con los las propiedades de los compuestos puros, se realizan los cálculos para obtener el segundo coeficiente virial, volumen molar de la mezcla gaseosa y coeficientes de fugacidad.

T_{cij} / K	z_{cij}	$v_{cij} / (\text{cm}^3/\text{mol})$	p_{cij} / bar	ω_{ij}
575.9	0.225	82.4	130.812	0.453

$$T_{cij} = \sqrt{T_{ci} T_{cj}} \quad z_{cij} = \frac{z_{ci} + z_{cj}}{2} \quad v_{cij} = \left(\frac{v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad p_{cij} = \frac{RT_{cij} z_{cij}}{v_{cij}} \quad \omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2}$$

Con estos datos se calcula φ de saturación de mezcla siguiendo el siguiente procedimiento:

T (Celcius)	Trij	B0	B1	Bij	B
78,150	0,610	-0,848	-1,233	-514,891	-441,211
72,340	0,600	-0,873	-1,332	-540,621	-502,731
60,910	0,580	-0,926	-1,555	-597,029	-606,240
50,100	0,561	-0,980	-1,807	-658,649	-717,236
47,570	0,557	-0,994	-1,872	-674,407	-743,994
46,390	0,555	-1,000	-1,903	-681,945	-757,934

Para calcular las B0, B1 y Bij se utilizan las mismas ecuaciones que para los compuestos puros a excepción de B que se calcula con la siguiente ecuación:

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}$$

Finalmente para obtener ϕ_i se utiliza la siguiente ecuación:

$$\phi_i = \exp \left[\frac{p}{RT} (2 \sum y_j B_{ij} - B) \right]$$

Dando como resultado:

Fi mezcla	
Metanol	Agua
0,958	0,970
0,953	0,965
0,940	0,954
0,921	0,937
0,915	0,932
0,912	0,929

Ahora se calcula P con las nuevas ϕ_i :

Teniendo en cuenta que $\sum y_i = 1$ entonces:

$$1 = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\phi_i P} \quad \therefore \quad P = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\phi_i}$$

Calculo de P	Dif P
0,483	0.02
0,490	0.02
0,467	0.00
0,504	0.04
0,507	0.04
0,517	0.05

Como las presiones en general muestran un error se vuelve a calcular y_i , después ϕ_i y por ultimo otra vez P, llegando a:

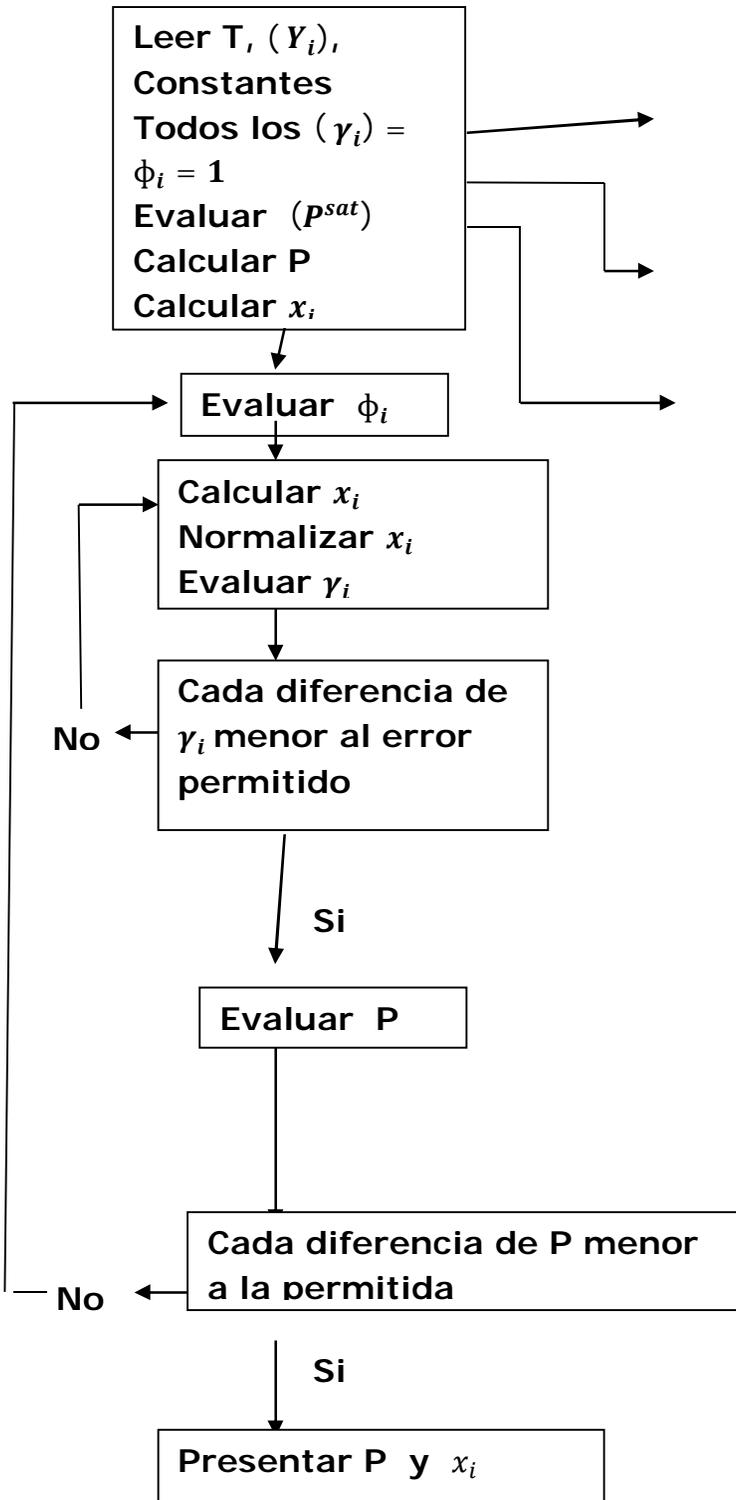
Y1	Y2	B	Fi mezcla		P	Dif P
			Metanol	Agua		
0,071	0,929	-441,342	0,958	0,970	0,483	0,016
0,309	0,691	-503,159	0,953	0,965	0,490	0,023
0,614	0,386	-606,791	0,940	0,954	0,467	0,000
0,903	0,097	-717,474	0,921	0,937	0,504	0,037
0,962	0,038	-744,096	0,915	0,932	0,507	0,040
0,997	0,003	-757,942	0,912	0,929	0,517	0,050

Con una iteración realizada 20 veces.

A continuación se presentan P y Y_i :

Y_i	Y2	Calculo de P
0.070	0.930	0.484
0.306	0.694	0.491
0.610	0.390	0.465
0.901	0.099	0.498
0.961	0.039	0.501
0.997	0.003	0.511

Calculo de la presión de rocío:



P_i^{sat} se calcula mediante la ec. de Antoine:

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{C_i + T}$$

Teniendo en cuenta que $\sum x_i = 1$ entonces:

$$1 = \sum_i \frac{y_i \cdot \Phi_i \cdot P}{\gamma_i \cdot P_i^{sat}} \quad \therefore P = 1 / \sum_i \frac{y_i \cdot \Phi_i}{\gamma_i \cdot P_i^{sat}}$$

De la condición de equilibrio: $x_i = \frac{y_i \cdot \Phi_i \cdot P}{\gamma_i \cdot P_i^{sat}}$

γ_i se calcula por las ec. de Margules, Wilson u otras; Φ_i a partir de las correlaciones de los coeficientes viriales conocidos.

La normalización de los x_i se debe a que su cálculo a partir de Φ_i no obliga a que su suma sea la unidad:

$$x_i = \frac{x_i}{\sum_k x_k}$$

Ejemplo:

Calcule la presión de rocío para la siguiente colección de datos:

Antoine			T (Celcius)	Composicion Y
A	8.0816	8.07225	78.15	0.069
B	1582.271	1730.63	72.34	0.3
C	239.726	233.426	60.91	0.657
			50.1	0.924
			47.57	0.97
			46.39	0.992

Se consideran constantes T, Yi.

Se igualan $Y_i = \phi_i = 1$

Primero se evalúa la presión de saturación:

$$p_i^s = \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T + C_i}\right)$$

T (Celcius)	Presion de saturacion	
	Metanol	Agua
78,150	1,694	0,439
72,340	1,368	0,344
60,910	0,878	0,208
50,100	0,559	0,124
47,570	0,500	0,109
46,390	0,475	0,103

Se calcula la presión con la siguiente ecuación:

Teniendo en cuenta que $\sum x_i = 1$ entonces:

$$1 = \sum \frac{y_i \cdot \Phi_i \cdot P}{\gamma_i \cdot P_i^{sat}} \quad \therefore \quad P = 1 / \sum \frac{y_i \cdot \Phi_i}{\gamma_i \cdot P_i^{sat}}$$

P
25,020
5,053
1,942
2,235
4,156
13,337

Después se tiene que calcular ϕ , la cual se calcula a partir de las correlaciones de los coeficientes viriales conocidos.

Constantes

	Metanol	Agua
T_c / K	512.6	647.096
p_c / bar	81.035	220.64
$v_c / (\text{cm}^3/\text{mol})$	116	55.948
z_c	0.221	0.229
ω	0.5625	0.3443

Propiedades de los compuestos puros:

Tr		B(0)		B(1)	
Metanol	Agua	Metanol	Agua	Metanol	Agua
0,685	0,543	-0,689	-1,038	-0,702	-2,098
0,674	0,534	-0,710	-1,069	-0,763	-2,261
0,652	0,516	-0,754	-1,132	-0,900	-2,625
0,631	0,500	-0,799	-1,198	-1,054	-3,034
0,626	0,496	-0,811	-1,214	-1,094	-3,141
0,623	0,494	-0,816	-1,222	-1,113	-3,192

$$T_r = T/T_{Cr} \quad B^{(0)}(T_r) = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad B^{(1)}(T_r) = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

Bi		$\phi^{vap sat}$	
Metanol	Agua	Metanol	Agua
-570,240	-429,375	0,862	0,971
-599,274	-450,398	0,881	0,976
-662,844	-496,506	0,914	0,984
-732,168	-546,901	0,939	0,990
-749,878	-559,792	0,944	0,991
-758,347	-565,959	0,946	0,991

$$B_i(T) = \frac{RT_{ci}}{p_{ci}} \left[B^{(0)}(T_{ri}) + \omega_i B^{(1)}(T_{ri}) \right] \quad \Phi_i^{vap sat} = \exp\left(\frac{p_i^s B_i}{RT}\right)$$

A continuación se calculan Segundo coeficiente virial y coeficientes de fugacidad.

T_{cij} / K	Z_{cij}	$v_{cij}/(cm^3/mol)$	$p_{cij} /$ bar	w_{ij}
575.9	0.225	82.4	130.812	0.453

$$T_{cij} = \sqrt{T_{ci}T_{cj}} \quad z_{cij} = \frac{z_{ci} + z_{cj}}{2} \quad v_{cij} = \left(\frac{v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad p_{cij} = \frac{RT_{cij}z_{cij}}{v_{cij}} \quad \omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2}$$

Después se procede a calcular las propiedades del coeficiente cruzado:

T (Celcius)	T_{ij}	B0	B1	B_{ij}	B
78,150	0,610	-0,848	-1,233	-514,891	-441,211
72,340	0,600	-0,873	-1,332	-540,621	-502,731
60,910	0,580	-0,926	-1,555	-597,029	-606,240
50,100	0,561	-0,980	-1,807	-658,649	-717,236
47,570	0,557	-0,994	-1,872	-674,407	-743,994
46,390	0,555	-1,000	-1,903	-681,945	-757,934

Para calcular las B0, B1 y Bij se utilizan las mismas ecuaciones que para los compuestos puros a excepción de B que se calcula con la siguiente ecuación:

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}$$

Finalmente para obtener ϕ_i se utiliza la siguiente ecuación:

$$\phi_i = \exp \left[\frac{P}{RT} (2 \sum y_j B_{ij} - B) \right]$$

Fi mezcla

Met	Agua
0,101	0,070
0,597	0,574
0,772	0,785
0,674	0,720
0,454	0,527
0,073	0,123

Ahora se calculan las X_i , se normalizan y a partir de las normalizadas se calculan las \hat{y}_i 's:

Calculo de X_i 's

De la condición de equilibrio: $x_i = \frac{y_i \cdot \Phi_i \cdot P}{\gamma_i \cdot P_i^{sat}}$

Calculo de X

X1	X2
0,103	3,697
0,339	5,875
0,796	2,368
2,462	0,688
3,655	0,398
2,030	0,083

La normalización de los x_i se debe a que su cálculo a partir de Φ_i no obliga a que su suma sea la unidad:

$$x_i = \frac{x_i}{\sum_k x_k}$$

Normalizacion de X

X1	X2
0,027	0,973
0,055	0,945
0,252	0,748
0,782	0,218
0,902	0,098
0,961	0,039

Calculo de gammas:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \quad \text{y} \quad \ln \gamma_2 = x_1^2[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]$$

Evaluacion de gammas

G1	G2
2,069	1,001
1,953	1,003
1,409	1,063
1,012	1,435
1,002	1,512
1,000	1,540

Ahora se procede a evaluar P teniendo en cuenta lo siguiente:

Teniendo en cuenta que $\sum x_i = 1$ entonces:

$$1 = \sum_i \frac{y_i \cdot \Phi_i \cdot P}{\gamma_i \cdot P_i^{sat}} \quad \therefore \quad P = 1 / \sum_i \frac{y_i \cdot \Phi_i}{\gamma_i \cdot P_i^{sat}}$$

El cálculo de P. se realizó considerando una celda objetivo, es decir, una celda que ayude a la iteración proporcionando un patrón confiable, lo que se uso es la siguiente igualdad:

$$1 = \sum_i \frac{y_i \cdot \Phi_i \cdot P}{\gamma_i \cdot P_i^{sat}}$$

Evaluacion de Fi		Calculos X		Norm	
Met	Agua	X1	X2	X1	X2
0,957	0,970	0,009	0,991	0,009	0,991
0,952	0,966	0,051	0,949	0,051	0,949
0,935	0,955	0,250	0,750	0,250	0,750
0,911	0,941	0,788	0,212	0,788	0,212
0,906	0,936	0,912	0,088	0,912	0,088
0,903	0,934	0,976	0,024	0,976	0,024

Gammas

G1	G2	Calculo P	F.O
2,153	1,000	0,482	1,000
1,965	1,003	0,485	1,000
1,412	1,062	0,505	1,000
1,011	1,440	0,529	1,000
1,001	1,517	0,520	1,000
1,000	1,545	0,517	1,000

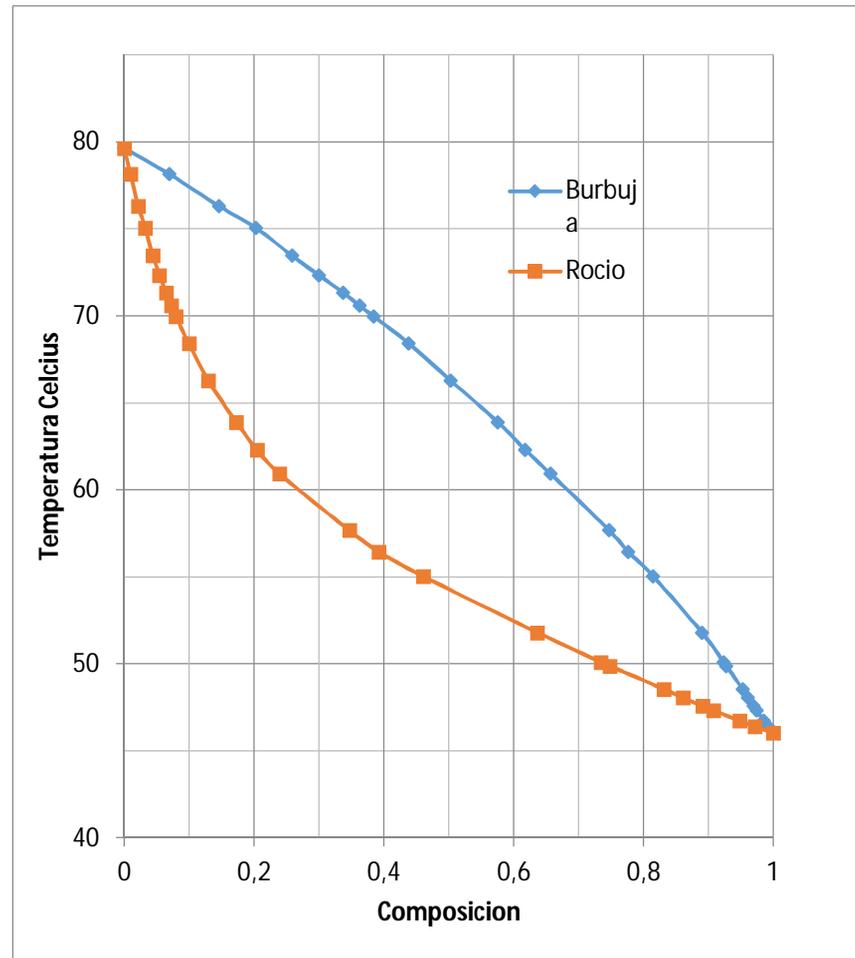
Con la función objetivo F.O. se llegó rápidamente a una solución, se presenta al final P. y Xi

X1	X2	P
0.009	0.991	0.482
0.051	0.949	0.485
0.250	0.750	0.505
0.788	0.212	0.529
0.912	0.088	0.520
0.976	0.024	0.517

Datos de los equilibrios de la mezcla metanol-agua a diferentes presiones.

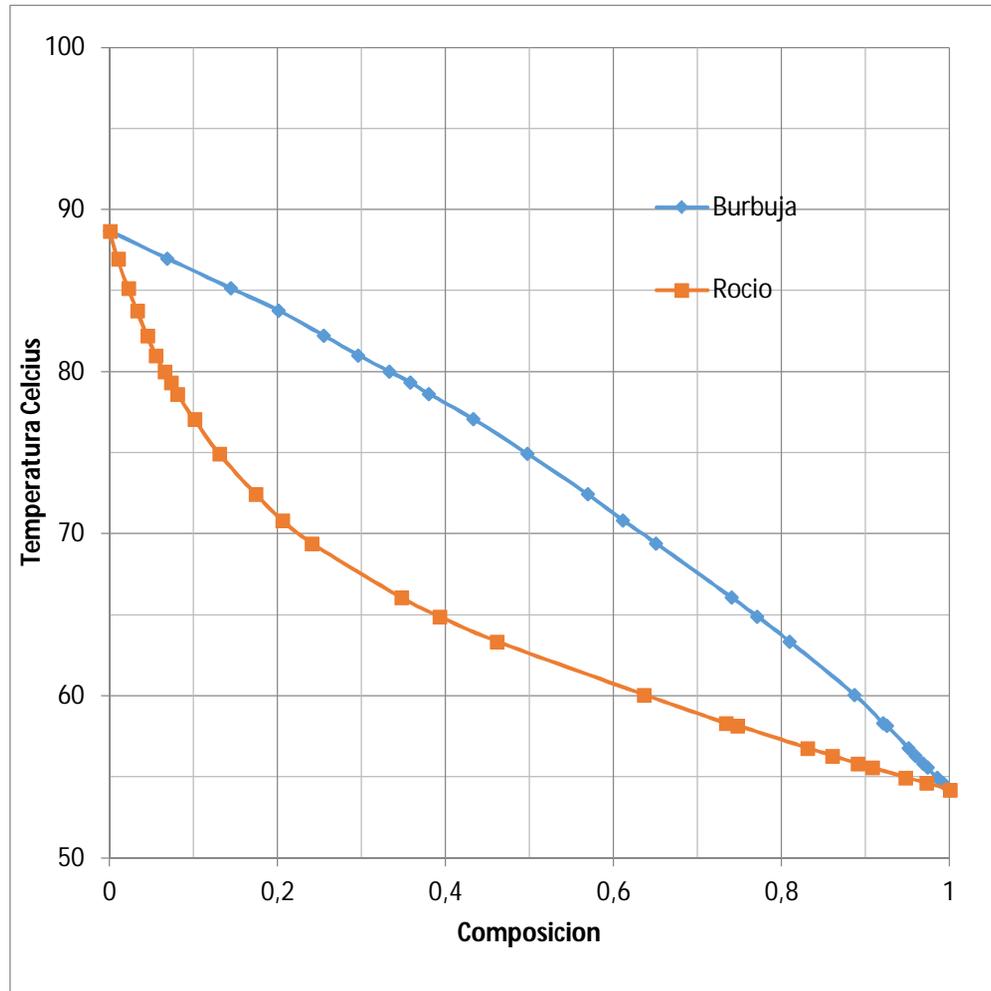
Presion 0.47Bar		
T	Y1	X1
79.63	0	0
78.15	0.069	0.009
76.31	0.146	0.022
75.04	0.203	0.032
73.46	0.258	0.044
72.34	0.300	0.054
71.32	0.337	0.065
70.59	0.362	0.072
69.97	0.385	0.080
68.41	0.439	0.100
66.28	0.503	0.129
63.89	0.576	0.173
62.3	0.618	0.204
60.91	0.657	0.240
57.68	0.747	0.347
56.44	0.777	0.392
55.02	0.815	0.461
51.79	0.891	0.637
50.1	0.924	0.735
49.88	0.928	0.748
48.54	0.953	0.831
48.05	0.961	0.861
47.57	0.970	0.891
47.32	0.975	0.909
46.72	0.985	0.948
46.39	0.992	0.972
46.01	1.000	1

Grafico mezcla metanol-agua a 0.47Bar.



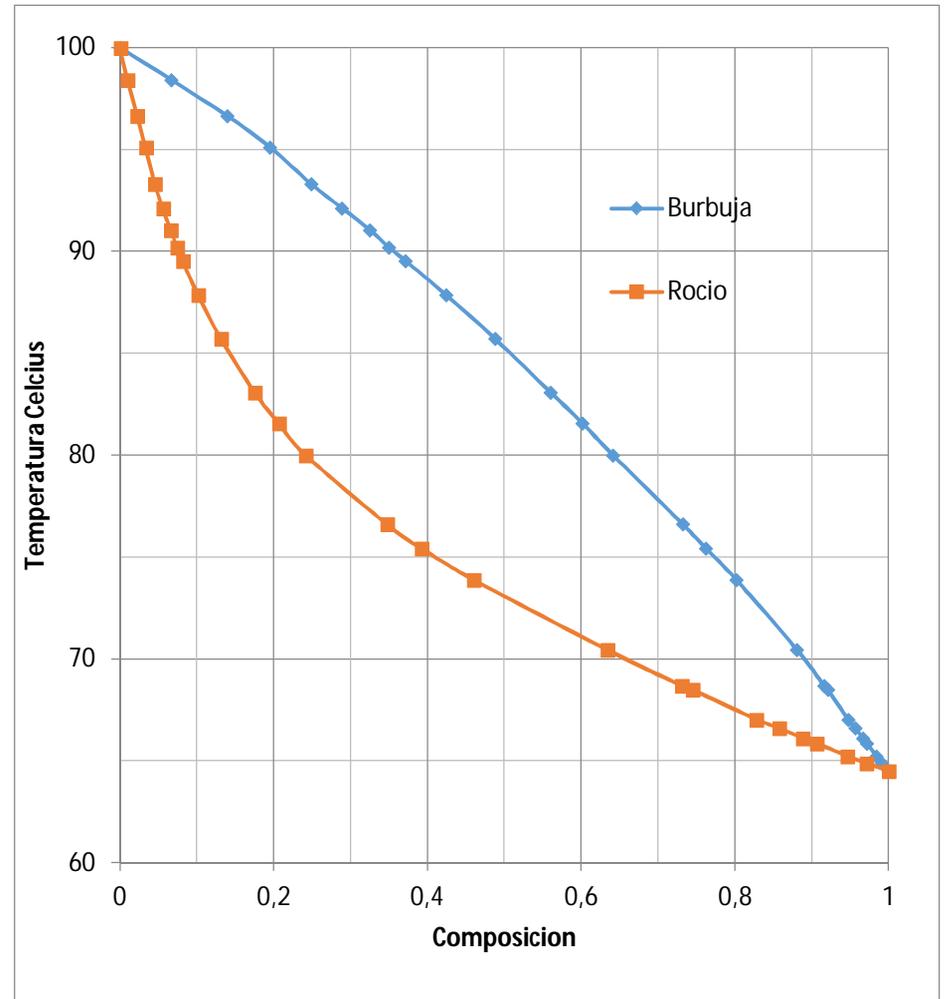
Presion 0.667Bar		
T	Y1	X1
88.68	0	0
86.99	0.068	0.010
85.16	0.144	0.022
83.8	0.200	0.033
82.23	0.255	0.045
81.03	0.296	0.055
80.03	0.333	0.065
79.35	0.357	0.073
78.65	0.379	0.080
77.09	0.433	0.101
74.95	0.497	0.130
72.46	0.569	0.174
70.84	0.611	0.205
69.44	0.650	0.240
66.08	0.740	0.347
64.92	0.770	0.392
63.37	0.809	0.461
60.09	0.887	0.636
58.33	0.921	0.733
58.17	0.925	0.747
56.8	0.951	0.830
56.32	0.959	0.859
55.84	0.968	0.890
55.59	0.973	0.908
54.98	0.985	0.947
54.64	0.992	0.972
54.23	1	1

Grafico mezcla metanol-agua a 0.667Bar



Presion 1.013Bar			
T	Y1	X1	
100	0	0	0
98.43	0.066	0.010	0.038
96.65	0.139	0.022	0.077
95.12	0.195	0.033	0.115
93.32	0.248	0.045	0.154
92.13	0.289	0.056	0.192
91.05	0.325	0.066	0.231
90.21	0.350	0.074	0.269
89.54	0.371	0.081	0.308
87.86	0.425	0.102	0.346
85.72	0.488	0.131	0.385
83.1	0.560	0.175	0.423
81.57	0.602	0.206	0.462
80.01	0.641	0.241	0.500
76.62	0.732	0.347	0.538
75.43	0.762	0.392	0.577
73.89	0.802	0.460	0.615
70.46	0.881	0.633	0.654
68.69	0.916	0.731	0.692
68.5	0.921	0.744	0.731
67.04	0.947	0.827	0.769
66.61	0.957	0.857	0.808
66.11	0.966	0.888	0.846
65.87	0.971	0.906	0.885
65.24	0.984	0.946	0.923
64.88	0.991	0.971	0.962
64.51	1	1	1

Grafico mezcla metanol-agua a 1.013Bar.



Obtención del grafico metanol-agua a la presión de la ciudad de México $P=0.78\text{Bar}$.

Se estudiaron los gráficos a diferentes presiones, a 0.47Bar , 0.667Bar y 1.013Bar respectivamente, se analizó su potencial motriz en las composiciones $X=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ y 0.9 .

Presion 0.47 Bar				Presion 0.667			
X	T1	T2	Pot motriz	X	T1	T2	Pot motriz
0.1	77.4	68.4	9	0.100	86.200	77.200	9.000
0.300	72.4	59.000	13.4	0.300	80.900	67.500	13.400
0.500	66.4	54.300	12.1	0.500	74.800	62.600	12.200
0.700	59.4	50.700	8.7	0.700	67.600	58.900	8.700
0.900	51.35	47.450	3.9	0.900	59.400	55.500	3.900

Presion 1.013 Bar			
X	T1	T2	Pot motriz
0.100	97.600	88.100	9.500
0.300	91.800	78.100	13.700
0.500	85.200	73.100	12.100
0.700	77.800	69.200	8.600
0.900	69.600	65.900	3.700

Se encontró que las diferencias entre potenciales motrices son mínimas, es decir, el comportamiento de la mezcla es ideal para interpolar y obtener el grafico a la presión de 0.78Bar .

Diferencia entre 0.47Bar y 0.66Bar

0.000
0.000
-0.100
0.000
0.000

Diferencia entre 0.667Bar y 1.013Bar

-0.500
-0.300
0.100
0.100
0.200

Para obtener el potencial motriz, se selecciona una composición cualquiera de los gráficos a diferentes presiones y se leen las temperaturas de rocío y burbuja, después simplemente se restan las mismas y se tiene el potencial motriz de la composición seleccionada a la presión del grafico que se leyeron los datos.

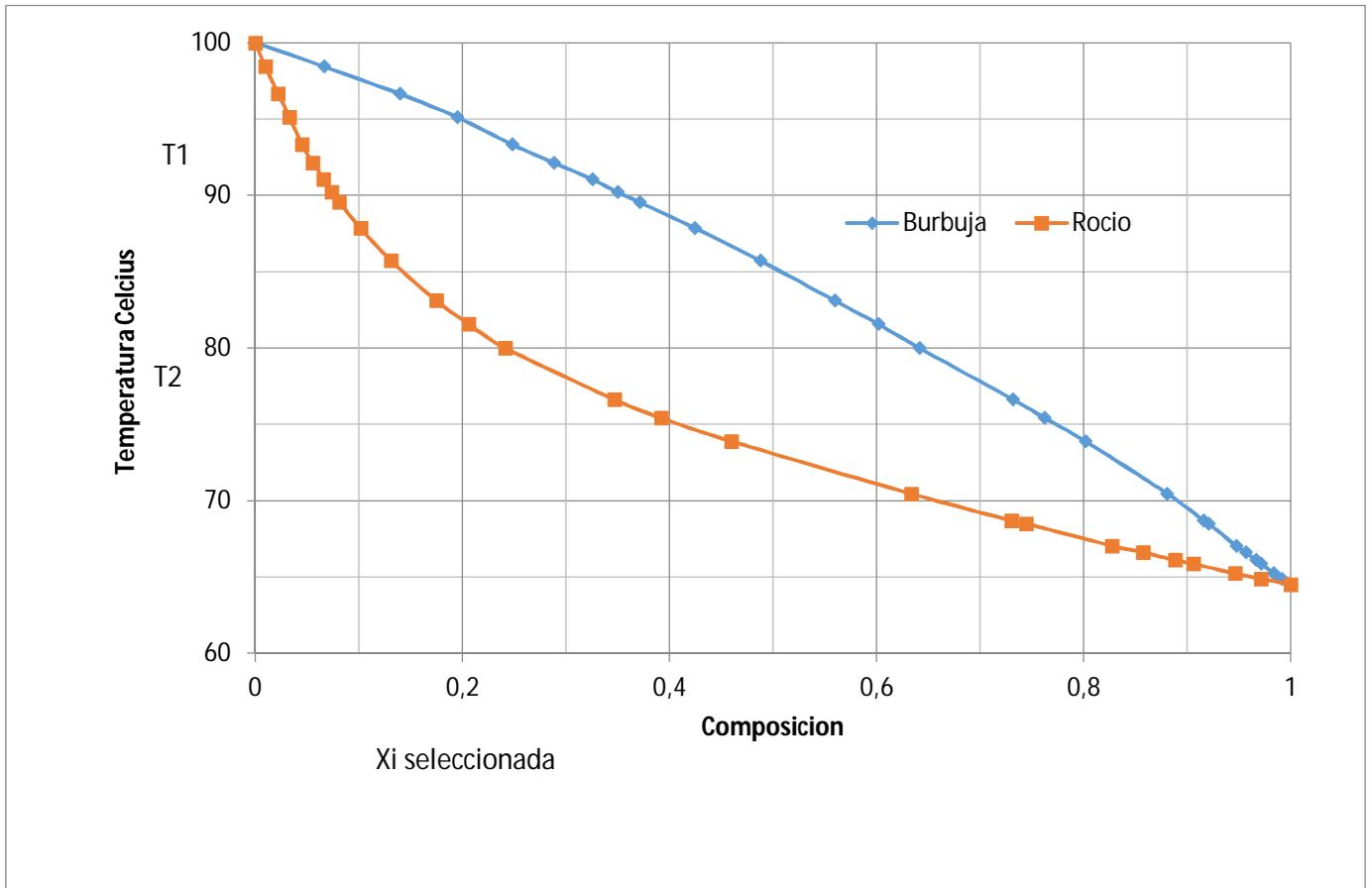


Grafico comparativo entre los puntos de burbuja a diferentes presiones de la mezcla Metanol-

Aqua.

Temperatura
Celcius

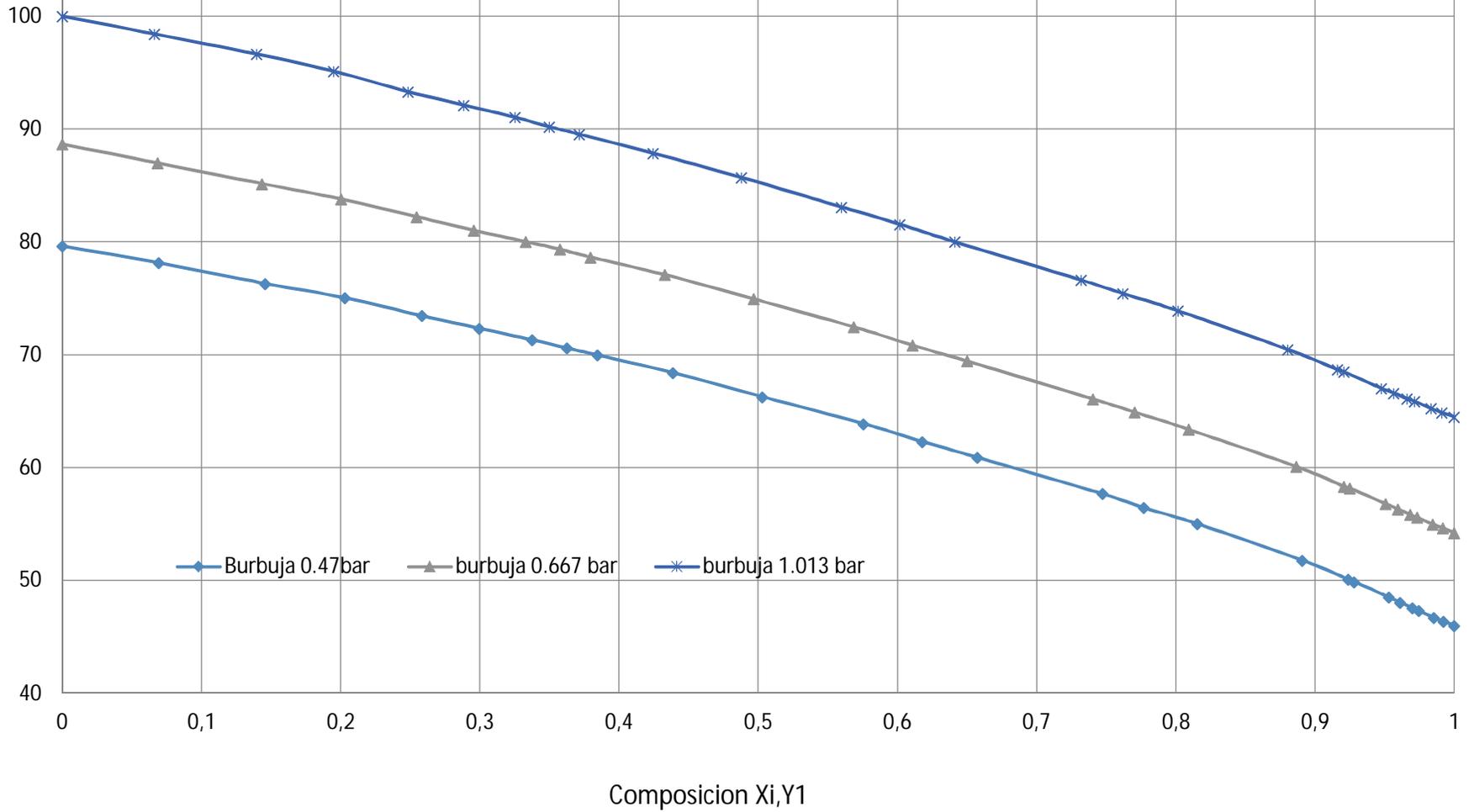
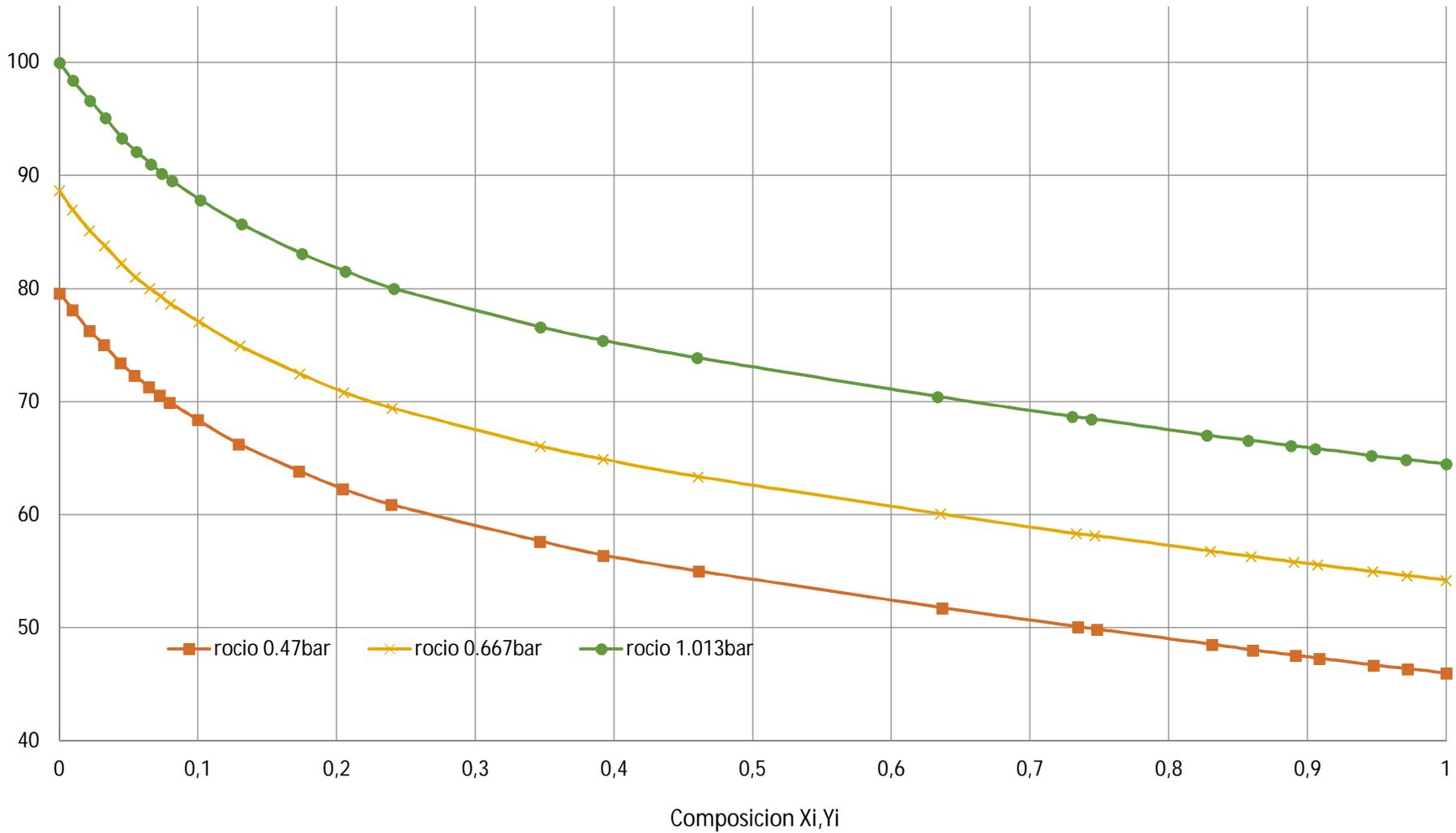


Grafico comparativo entre los puntos de rocío a diferentes presiones de la mezcla Metanol-Agua.

Temperatura
Celcius



Para obtener el grafico a 0.78Bar se calcularon el primer y el último punto de la gráfica con datos de la literatura¹³ para fijar el grafico en sus extremos, es decir, cuando hay metanol puro y agua pura, esto se calculó con la ecuación de Antoine.

Ecuación de Antoine:

$$p_i^s = \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T + C_i}\right)$$

Constantes ecuación de Antoine:

	Metanol	Agua
A	8.0816	8.07225
B	1582.271	1730.63
C	239.726	233.426

Aquí se establece la presión del sistema para ambos componentes de la mezcla para solo tener de incógnita la temperatura de saturación.

Presion	0.78
---------	------

Para obtener la temperatura se procedió a sustituir en la ecuación de Antoine una temperatura de referencia y después se itero hasta que la presión en la ecuación de Antoine fuera igual a la presión establecida.

¹³ (ROBERT C. REID)

Presion sat. Met.	Temp sat Met
0.78	57.97
Presion sat. Agua	Temp sat agua
0.78	92.80

Teniendo las presiones de saturación y temperaturas de saturación se procede a trazar el diagrama de equilibrio Liquido-Vapor a 0.78Bar, teniendo en cuenta que el potencial motriz de la mezcla no cambia significativamente en el intervalo de presiones que se maneja.

Esto hace posible que se trace el grafico Metanol-Agua a 0.78Bar con base al grafico Metanol-Agua a 0.667Bar., se fijan las temperaturas de saturación y sobre ellas se dibuja el grafico a 0.78Bar.

Para trazar los puntos intermedios se fija la temperatura de saturación de los extremos, a 1.013Bar y 0.78Bar, se restan y después se multiplican por una constante la cual la diferencia de potencial motriz entre los gráficos y al final se le suma el valor de la temperatura de saturación para así obtener las temperaturas, para las composiciones se realiza lo mismo, con la diferencia de que no se obtiene la constante, sino que se usa la misma que se usó con las temperaturas, ya que la diferencia de potencial motriz se considera constante.

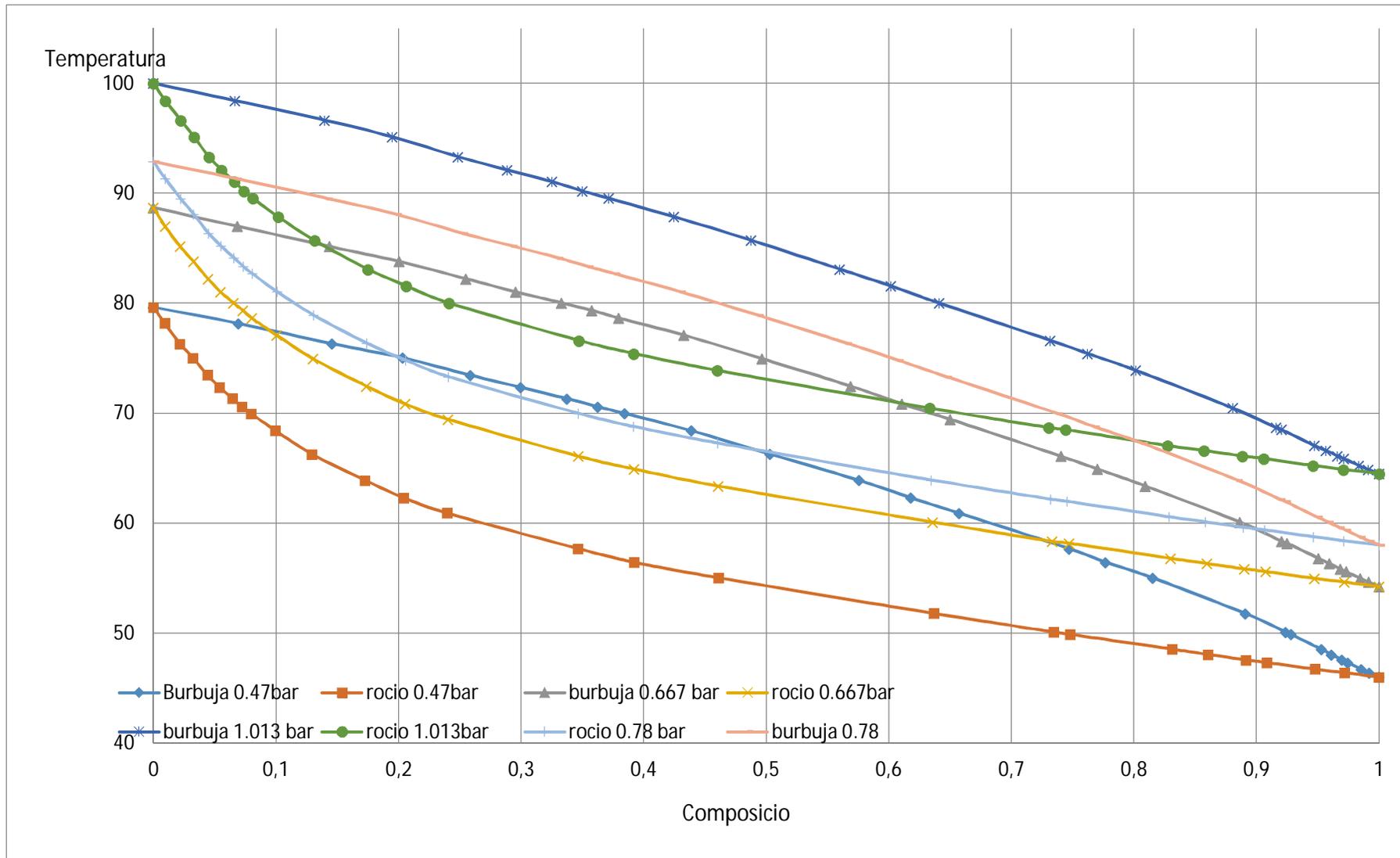
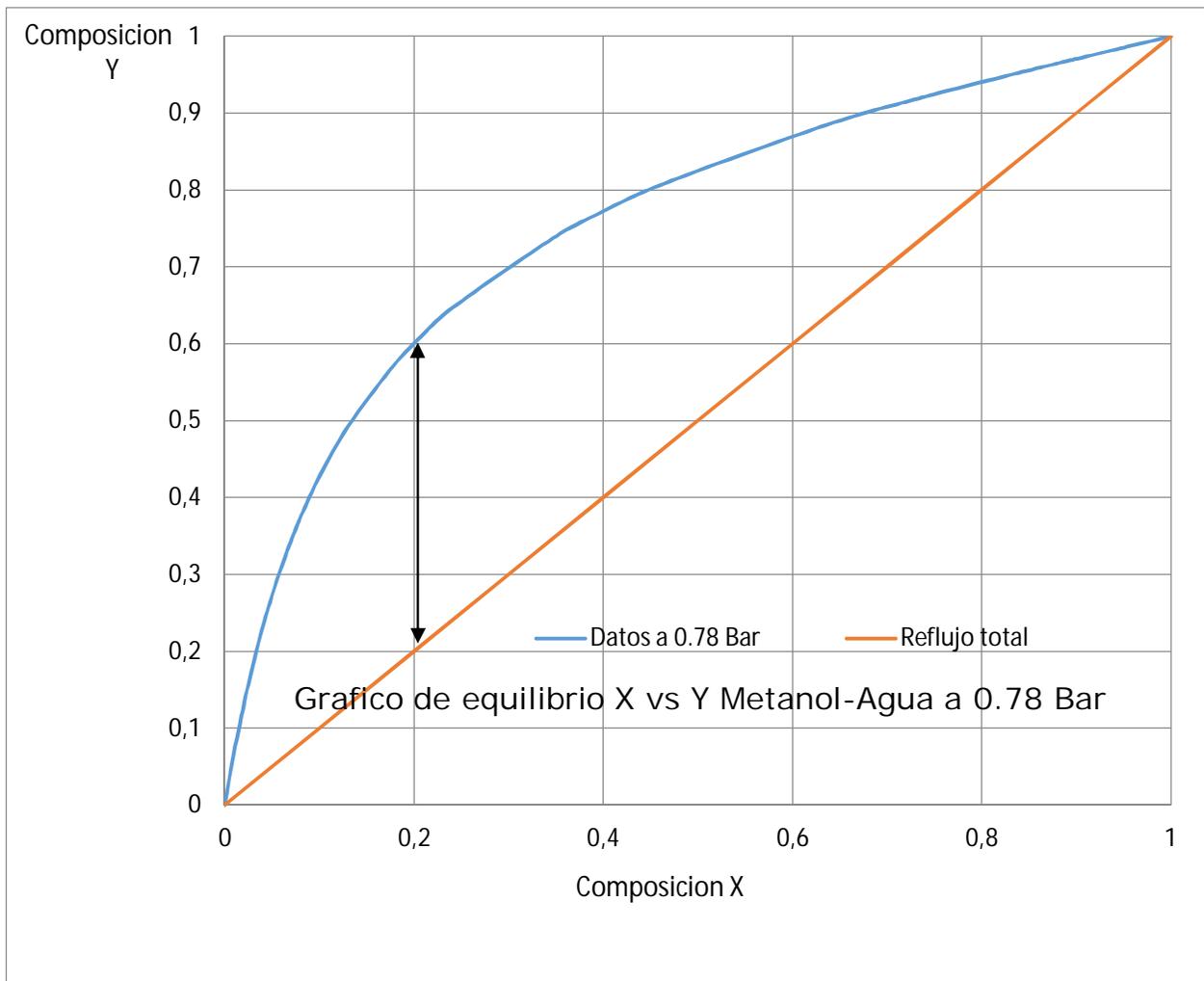


Grafico comparativo de la mezcla Metanol-Agua a 0.47Bar, 0.667Bar, 0.78Bar y 1.013Bar

Una vez realizado el grafico a 0.78bar, se tienen las respectivas X's y Y's, con las mismas se traza el diagrama de equilibrio X vs Y.

Con este diagrama es posible saber que tan fácil es separar la mezcla, introduciendo el concepto de "potencial motriz" ó "Vector de separación de mezcla", el cual se obtiene de restar la composición de la curva de equilibrio menos la línea de reflujo total, como se muestra en el diagrama siguiente:



Por ejemplo:

En el diagrama anterior se tiene el equilibrio X vs Y a 0.78Bar de la mezcla Metanol-Agua, dar el potencial motriz a una composición en X de 0.2.

- Se ubica la composición en X a 0.2.
- Se lee el valor de la composición seleccionada en la coordenada Y.
- Se restan los valores de los dos puntos leídos anteriormente, es decir, $0.6 - 0.2$, dando como resultado 0.4

Esto nos indica que hay un potencial motriz de 0.4, es decir, mientras en el líquido hay una composición de 0.2, en el vapor correspondiente al equilibrio hay una composición de 0.6

Capítulo 4

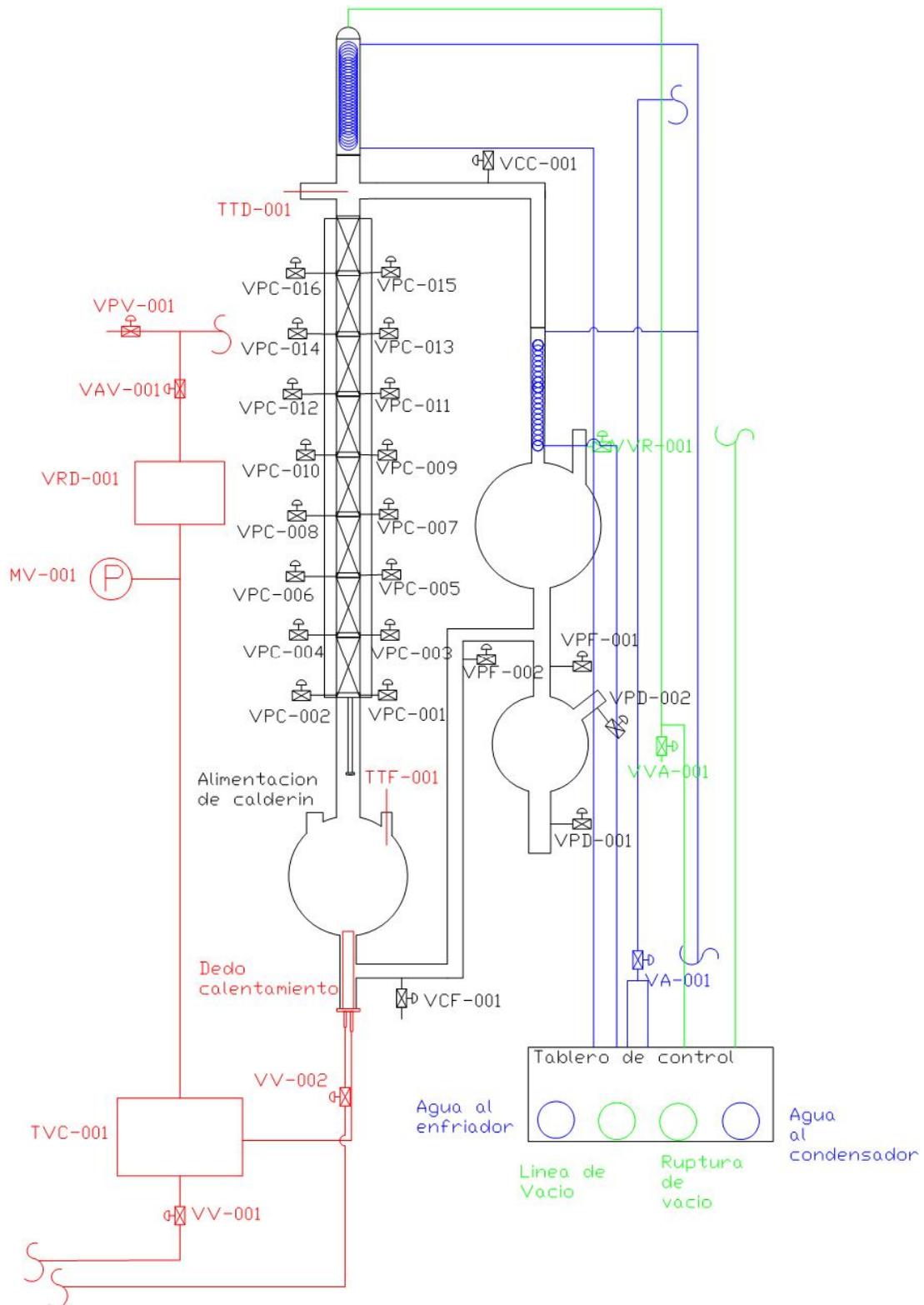
Descripción del equipo

Introducción:

Es indispensable conocer todas las partes que conforman la columna de platos perforados, para ello se procedió a realizar diagrama detallado y estructurado de la columna, diferenciando cada una de sus partes como son los diferentes sistemas con los que cuenta, como son:

Sistema de vacío, sistema de refrigeración, sistema de calentamiento y las partes propias de la columna.

Esquema del equipo:



Claves del esquema de la columna de platos:

Claves del sistema de agua:

VA-001 Válvula de paso general para agua.

Agua al enfriador

Agua al condensador

Claves del sistema de vacío:

VVA-001 Válvula para ruptura de emergencia de vacío

VVR-001 Válvula para ruptura de vacío en el colector de condensados

Ruptura de vacío Esta válvula rompe el vacío desde el panel de control. (Comúnmente cerrada si se requiere vacío.)

Línea de vacío controla el vacío en la columna.

Claves del sistema de vapor:

VPV-001 Válvula de purga de la línea de alimentación de vapor.

VAV-001 Válvula de alimentación de vapor

VRD-001 Válvula de paso de diafragma.

MV-001 Manómetro para vapor

TVC-001 Separador bifásico

VV-001 Válvula de paso para condensados 1

VV-002 Válvula de paso para condensados 2

Cambiador de calor tipo Dedo caliente

Claves de la columna:

VCF-001 Válvula de paso para la descarga total de la columna.

VPF-002 Válvula de paso para recirculación de destilados con dirección al calderín.

VPF-001 Válvula de paso para separación y recolección de destilados

VPD-001 Válvula de paso para descarga de destilados

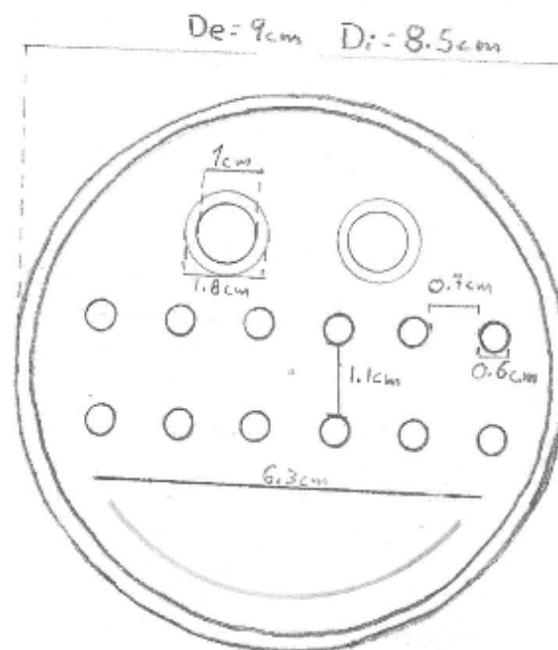
VPD-002 Válvula de alimentación para destilados.

VCC-001 Válvula de paso para destilados.

De VPC-001 a VPC-016 Llaves de paso para coleccionar muestras de la columna de platos perforados.

Esquema de plato:

Cada plato tiene la siguiente forma:



El diámetro exterior de plato es de 9 centímetros

El diámetro interior es de 8.5 centímetros

El diámetro de los orificios en el plato es de 0.6 centímetros, su separación en línea es de 0.7 centímetros y la separación entre la línea superior y la inferior es de 1.1 centímetros.

Capítulo 5

Determinación de la eficiencia global de platos perforados.

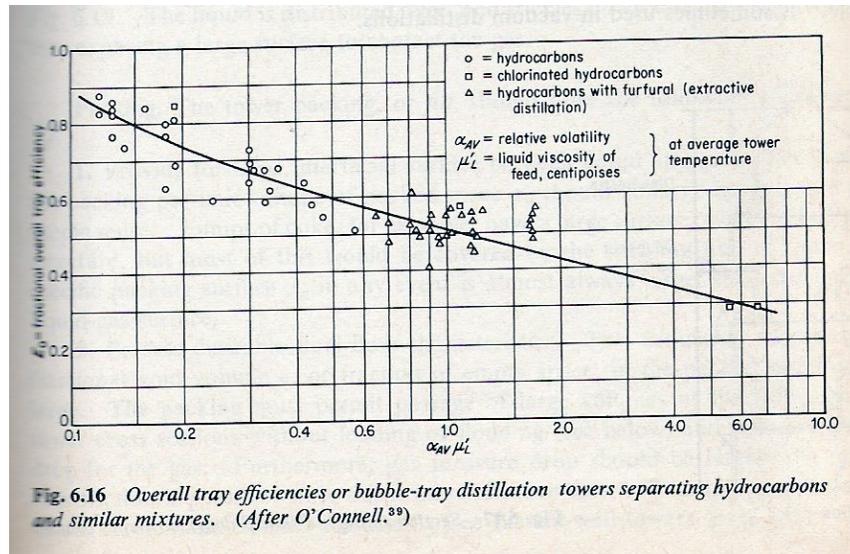
Para determinar la eficiencia global de una columna de platos perforados se tienen diversos métodos, algunos predictivos, como son las correlaciones para obtener eficiencias tanto globales como de plato y de punto.

Y a su vez se tienen métodos gráficos y numéricos como vendrían siendo el método de McCabe-Thiele, el método de Ponchon-Savarit, el método de Fenske, etc.

Correlaciones para obtener la eficiencia global de platos perforados

Es muy grande el número de correlaciones publicadas para el cálculo de la eficiencia global en las torres de platos, entre ellas están:

Correlación de O'Connell¹⁴



Esta correlación da la eficiencia total en función de la viscosidad del líquido a la temperatura media de la torre.

Para las torres de destilación toma la forma de:

$$E_o = 49.2 (\mu\alpha)^{-0.245}$$

Donde:

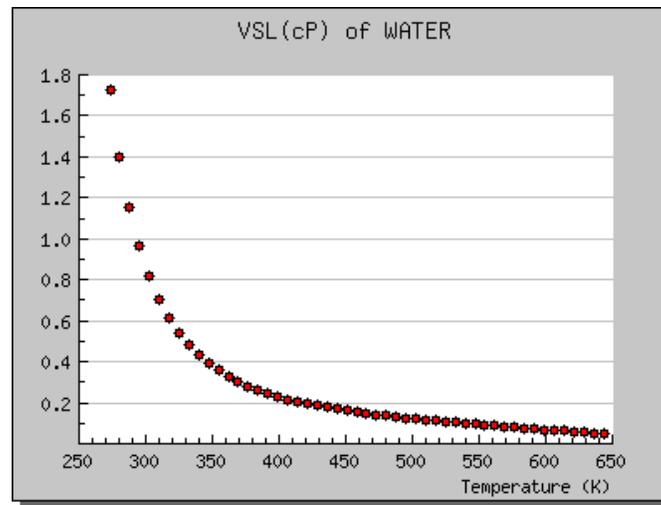
α : Es la volatilidad relativa de los compuestos clave a las condiciones promedio de la torre.

$\mu = x_1\mu_1 + x_2\mu_2$ en centipoises.

Para utilizar esta ecuación es necesario tener una expresión que nos permita calcular la viscosidad en centipoises dependiente de la temperatura.

¹⁴ O'CONNELL H.E – PLATE EFFICIENCY OF FRACTIONATING COLUMNS AND ABSORBERS – TANS.AM. INST. CHEM. ENGRS. –1946,42,741

[VSL] Viscosidad de agua en Centipoises¹⁵



Ecuación $\ln(\text{VISL}) = A + B/T + C \cdot T + D \cdot T^2$ donde T en K y VISL en cP.

Coeficiente A -24.71

Coeficiente B 4209

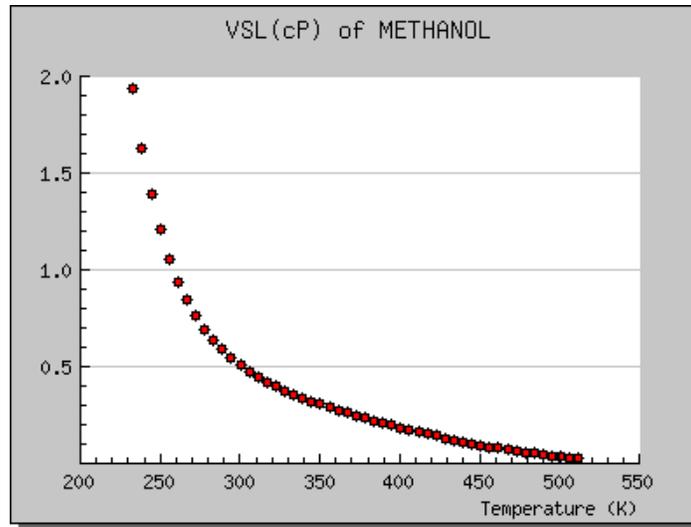
Coeficiente C .04527

Coeficiente D -3.376E-05

Y también la ecuación de viscosidad para el metanol.

¹⁵ DATOS OBTENIDOS DE LA BASE DE DATOS CHERIC (CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH INFORMATION CENTER)

Viscosidad LÍQUIDO



Ecuación $\ln(\text{VISL}) = A + B/T + C \cdot T + D \cdot T^2$ donde T en K y VISL en cP.

Coefficiente A -39.35

Coefficiente B 4826

Coefficiente C .1091

Coefficiente D -.0001127

Una vez teniendo las ecuaciones de viscosidad, se procede a obtener la viscosidad a la temperatura media de la torre que son 69°Celsius, sabiendo que la alfa tiene un valor de 4.03.

	Metanol	Agua
Visc (cP)	0,330	0,418
Visc mezcla (cP)	0,374	

Con la viscosidad de la mezcla y el valor de alfa, se procede a sustituir valores en la ecuación de O'Connell

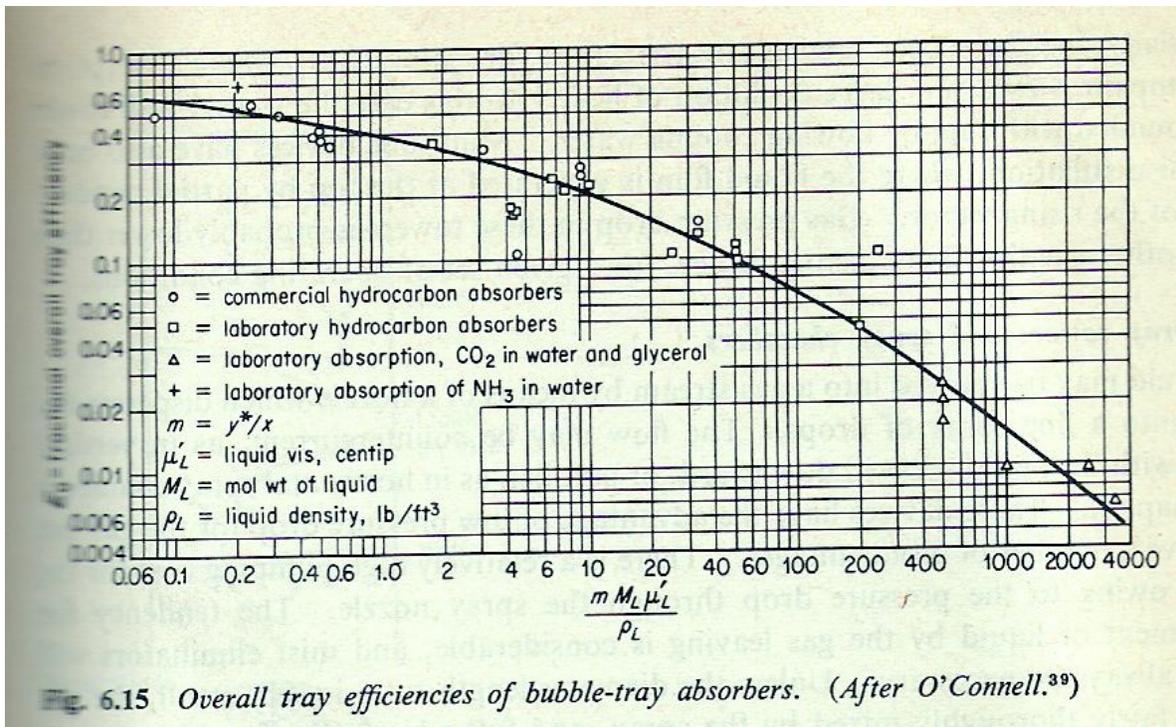
$$E_o = 49.2(\mu\alpha)^{-0.245}$$

Substituyendo:

$$E_0 = 49.2(0.374 * 4.03)^{-0.245}$$

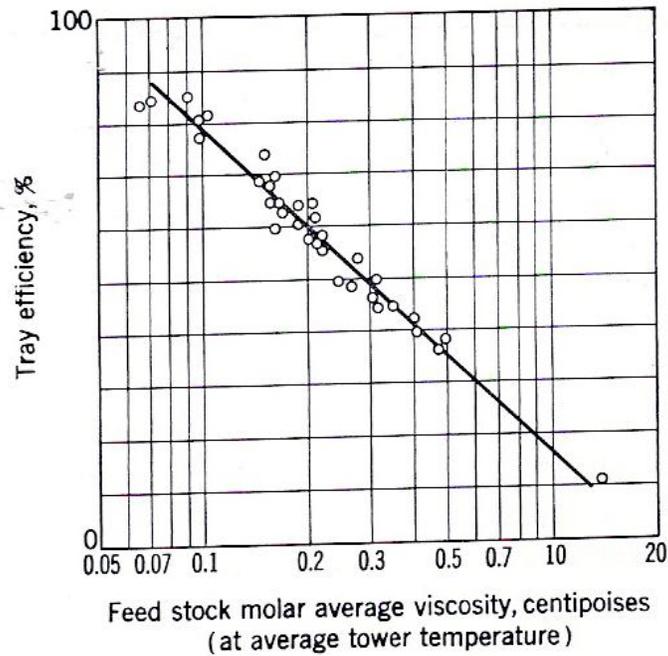
$$E_0 = 49.5$$

La eficiencia global de columna es de 49.5



En este grafico se puede predecir la eficiencia de acuerdo a la pendiente de equilibrio, viscosidad del líquido en centipoises, peso molecular del fluido y su densidad en lb/ft³

Correlación de Drickamer y Bradford¹⁶



$$E_o = 0.17 - 0.616 \log \mu$$

$$\mu = x_1\mu_1 + x_2\mu_2 \text{ en centipoises.}$$

Simplemente se substituyen valores y se obtiene:

Correlación de Drickamer y Bradford	
$E_o = 13.3 - 66.8 \log \mu$	
E0	79,003

Aquí se puede apreciar que la eficiencia global esperada con este método es de 79.

¹⁶ DRICKRAMER H.G. – OVERALL PLATE EFFICIENCY OF COMMERCIAL HYDROCARBON FRACTIONATING COLUMNS AS A FUNCTION OF VISCOSITY – TRANS. AM. INST. CHEM. ENGRS. – 1943, 39, 319.

Correlación de Chou¹⁷

$$E_o = 45.6 \left(\frac{L}{V} \right)^{0.295} \left(\frac{HP}{\mu} \right)^{0.38} (10)^{-0.06 + 0.092 h_e}$$

$\mu = x_1\mu_1 + x_2\mu_2$ en centipoises.

h_e = altura efectiva (del centro de la ranura a la superficie del líquido en pulgadas.)

H = constante de Henry $\frac{\text{lbmol}}{\text{ft}^3 \text{ atm}}$

P en atm

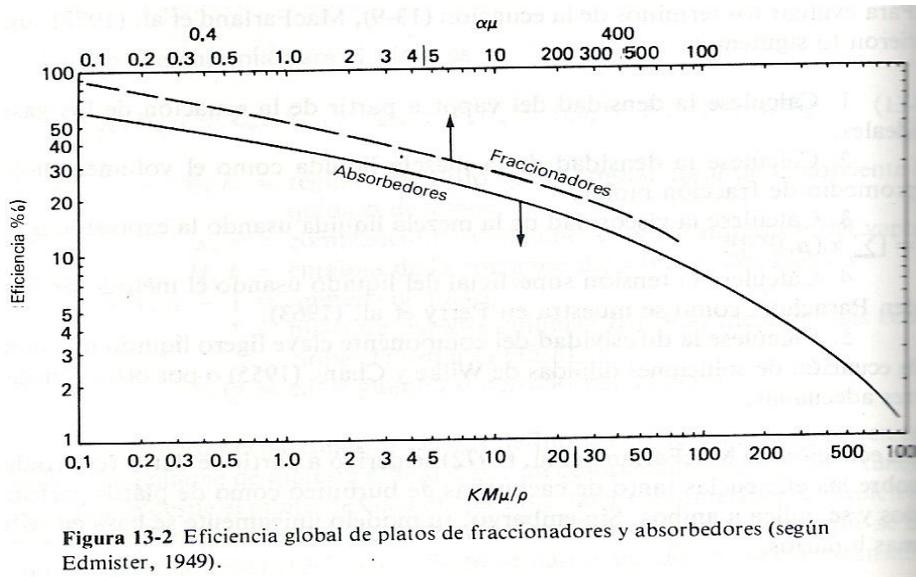
L, V en lbmol /h

Para este método es necesaria la presión de operación de la torre, la altura efectiva del líquido, la constante de Henry y el flujo de vapor y de líquido en la torre.

¹⁷ Chou , J. C. –Plate efficiency correlation in distilling columns and absorbers.- J. Appl. Chem- Londres, 1951,1,529.

Correlacion Edmister¹⁸

El modelo de O'Connell se modificó de manera gráfica por medio del trabajo de Edmister (1949) y se muestra en la figura siguiente.



En donde K es la constante de equilibrio y M el peso molecular, la viscosidad se da en centipoises y la densidad en lb/ft^3

Una vez teniendo una idea de que esperar con las correlaciones para obtener la eficiencia global, se obtiene la eficiencia global para la columna de platos perforados de la facultad de química mediante métodos experimentales.

¹⁸ Edmister, W.C., *Petrol. Eng.*, C45 (Jan.1949).

Determinación experimental de eficiencia global de columna.

Para determinar la eficiencia de la columna de platos perforados se realizó el diagrama de McCabe-Thiele para reflujo total¹⁹, para determinar el número mínimo de platos, con los datos experimentales se pudo utilizar la ecuación de Fenske para así comparar el número mínimo de platos y poder establecer una comparación entre los obtenidos por la ecuación de Fenske y el diagrama de McCabe-Thiele.

Una vez determinada la eficiencia global de platos perforados, se obtiene el rendimiento global de la torre.

Cálculo del número de platos teóricos por el método gráfico de McCabe-Thiele:

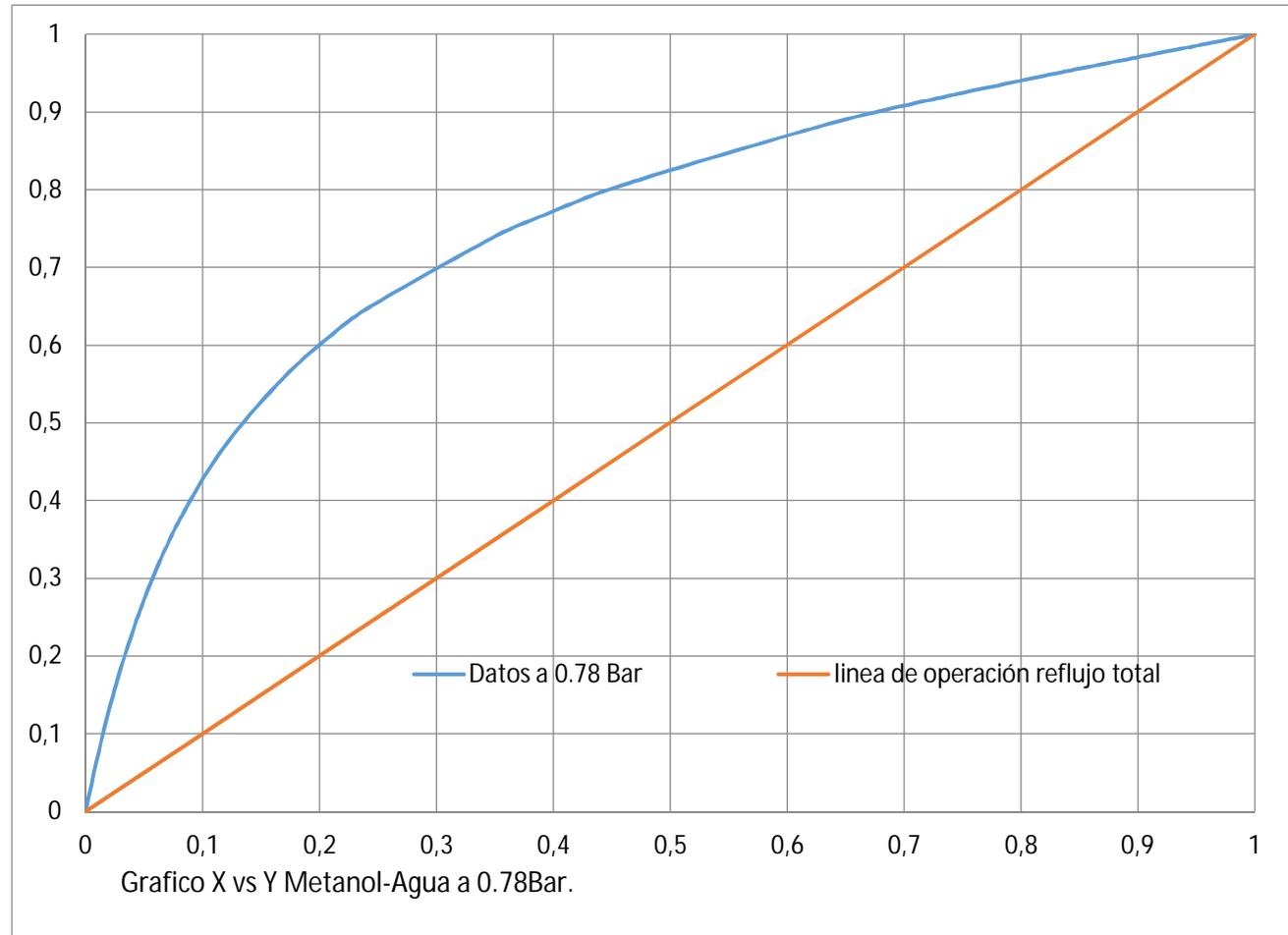
Con los datos de equilibrio del sistema Metanol-Agua se obtiene el número de platos teóricos de la siguiente manera:

1. Se construye la línea de operación, la cual por ser reflujo total coincide con la recta $x=y$.

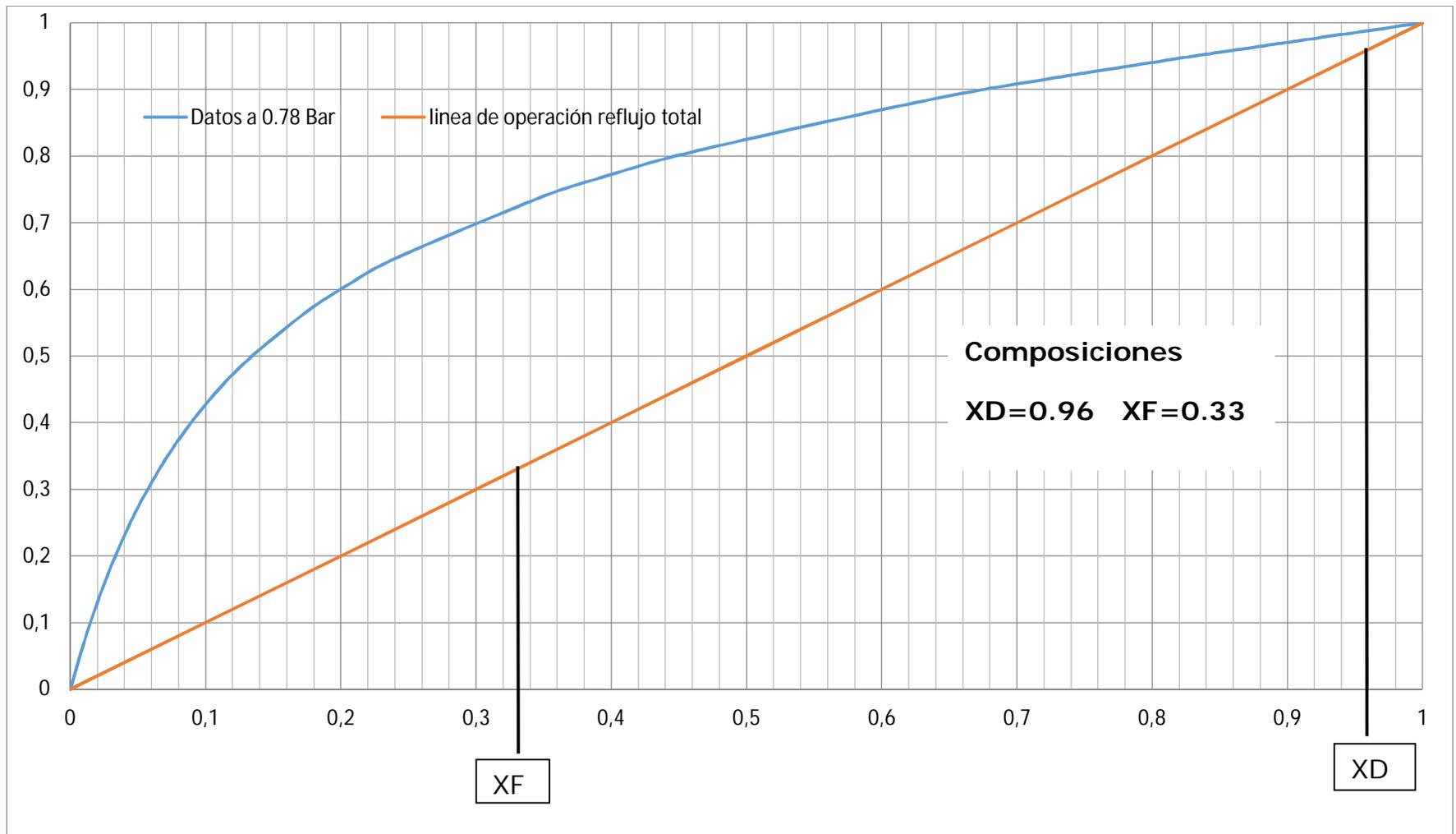
¹⁹ (E. J. HENLEY, 2000) (R.H.) (HOLLAND, 1981) (JUDSON, 1988) (PEDRO J., 2004)

Datos y grafico X vs Y a 0.78 Bar

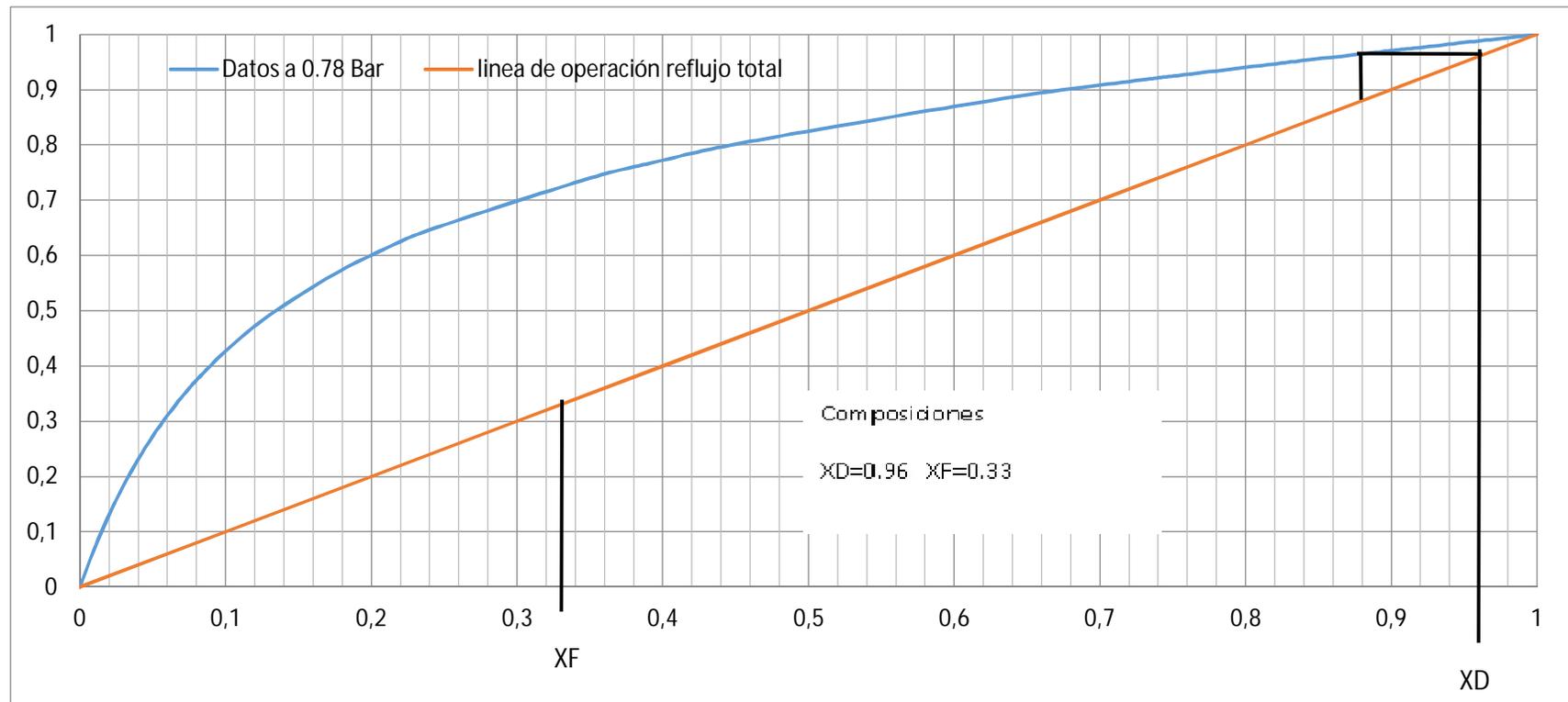
y	x
0	0
0.067	0.010
0.142	0.022
0.198	0.033
0.252	0.045
0.292	0.055
0.330	0.066
0.354	0.073
0.376	0.081
0.429	0.101
0.493	0.131
0.565	0.174
0.607	0.206
0.647	0.241
0.737	0.347
0.767	0.392
0.806	0.460
0.884	0.635
0.919	0.732
0.923	0.746
0.949	0.829
0.958	0.858
0.967	0.889
0.972	0.907
0.984	0.947
0.992	0.971
1	1



2. Se ubica la composición del destilado y la del fondo y se hacen cortar con la línea de operación respectivamente.

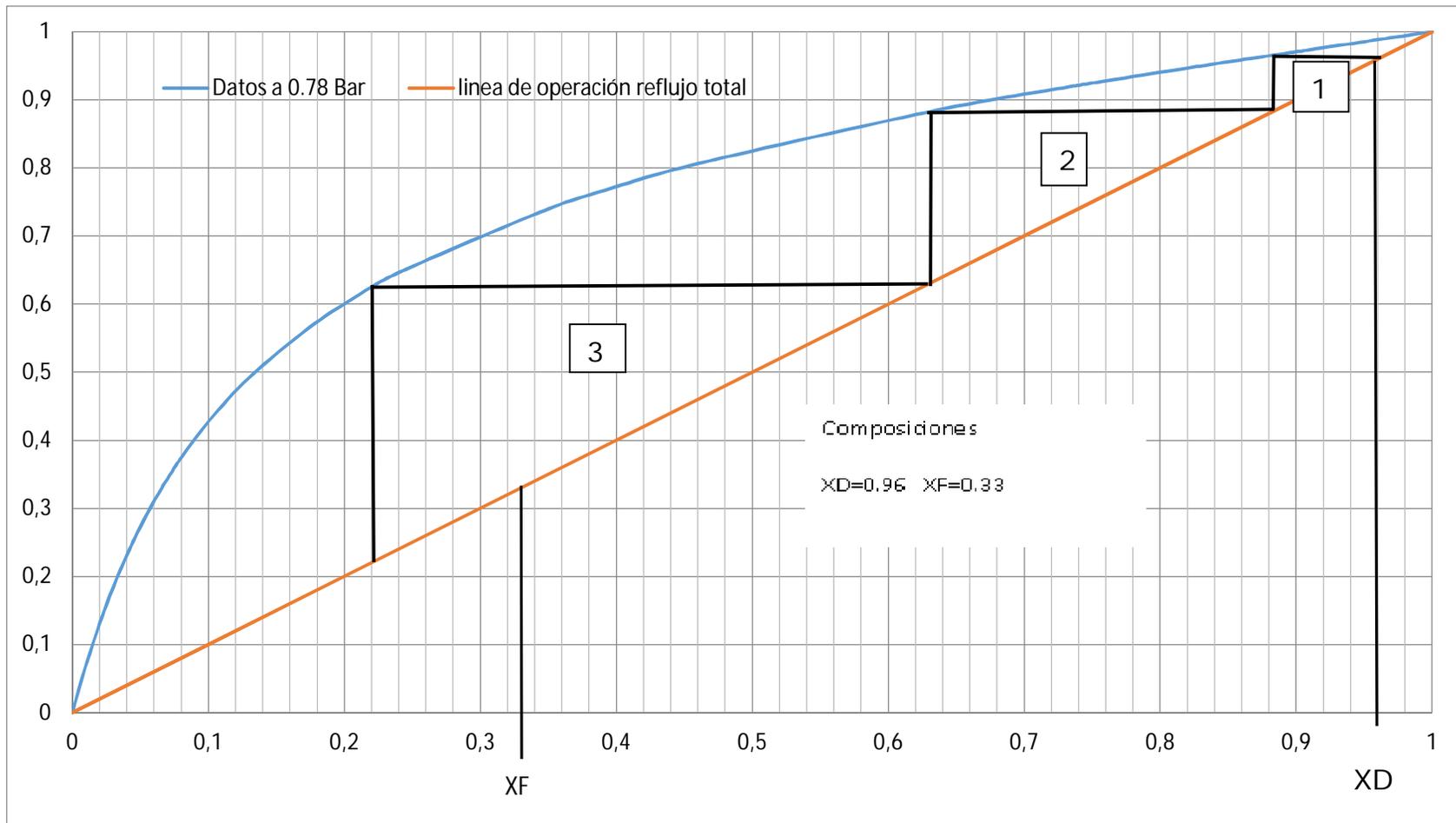


3. A partir del corte de la composición del destilado con la línea de operación se comienzan a construir las etapas de equilibrio (escalones rectangulares entre la línea de operación y la curva de equilibrio) prolongando una recta paralela al eje x hasta cortar con la curva de equilibrio, luego se baja perpendicularmente a esta recta hasta cortar nuevamente con la línea de operación.



4. El paso No 3 se repite hasta que la vertical del escalón sea menor o igual que la composición del fondo de la torre.

De esta manera se tiene el número de platos teóricos: 3



Limitantes del método McCabe-Thiele.

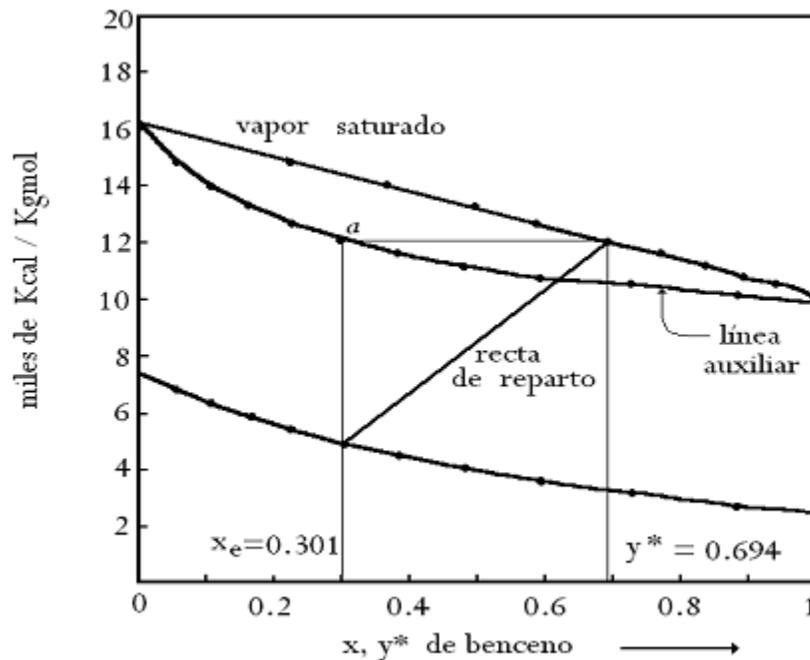
Hay que recordar que el método de McCabe-Thiele tiene

limitaciones, como son:

- Cuando se necesitan más de 25 etapas teóricas
- No da información directa de los requerimientos energéticos
- Solo es aplicable a mezclas binarias
- Cuando las relaciones de reflujo son menores a $1.1R_{min}$.
- No es recomendable cuando hay diferencias de temperatura importantes entre plato y plato.

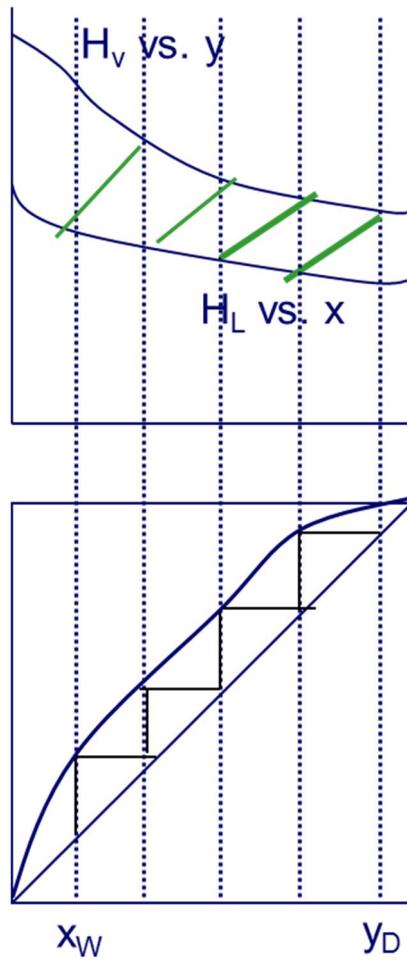
Dado que en la columna hay una diferencia importante de temperatura entre platos, este método no es muy recomendable, el método recomendado sería el de Ponchon-Savarit el cual integra las entalpías de los componentes de la mezcla y las energías necesarias para la separación de la misma.

Para la realización de dicho método se debe realizar un Diagrama de Entalpia-Composición, el cual muestra las líneas de Entalpia del vapor y del líquido de la mezcla, como a continuación se muestra en el diagrama:



Donde la línea superior es la línea de entalpia de vapor y la línea inferior es la entalpia del líquido, este diagrama usualmente se pone sobre el diagrama de McCabe-Thiele y se trazan las líneas de los platos de separación, sin embargo,

para un diagrama a reflujo total, no hay un cambio significativo por lo cual el método de McCabe-Thiele es adecuado para la eficiencia global.

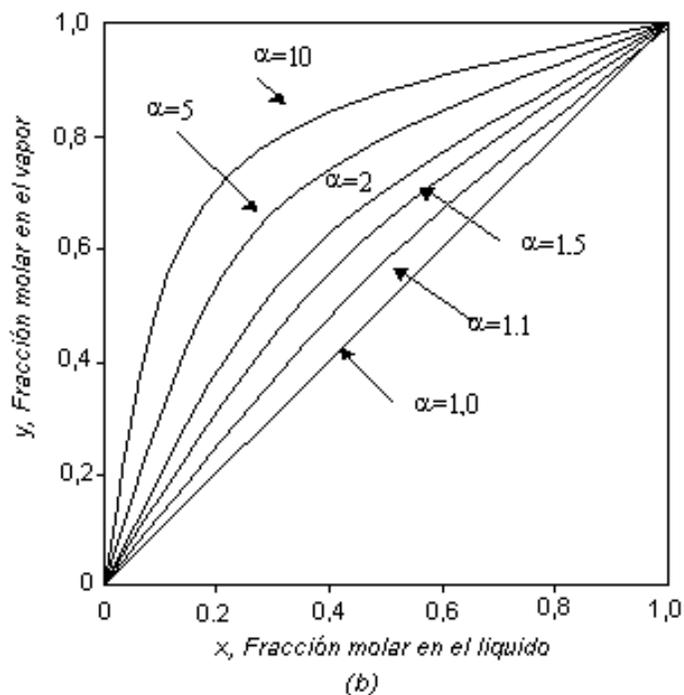


Calculo del número de platos teóricos con la ecuación de Fenske.

Para utilizar la ecuación de Fenske se tiene un comportamiento relativamente constante de temperatura²⁰.

²⁰ (E. J. HENLEY, 2000) (JUDSON, 1988) (PEDRO J., 2004)

Para una constancia de temperatura y facilidad de separación, se introduce el concepto de volatilidad relativa que va a lo largo de la columna, con este concepto es más sencillo y fácil saber que tanto varía la volatilidad a lo largo de la columna.



A partir de la temperatura se puede calcular la presión de vapor en domo y fondo²¹, para esto se utiliza la ecuación de Antoine, para la cual se necesitan tres constantes para cada sustancia, estas

²¹ (E. J. HENLEY, 2000) (KESLER ENGINEERING INC., 1981)

constantes están en la literatura y se insertan en la ecuación para obtener la presión de vapor.

- Ecuación de Antoine:

$$\ln P = A - \frac{B}{C + T}$$

Temperatura del domo = 60 °C = 333.15 K

Para el metanol se tiene que:

$$\ln P = A - B/(T+C) = 18.5875 - 3626.55 / (331.15 - 34.29)$$

$$P = P_M = 634.5 \text{ mmHg}$$

Para el agua se tiene que:

$$\ln P = A - B/(T+C) = 18.3036 - 3816.44 / (331.15 - 46.13)$$

$$P = P_A = 149.5 \text{ mm Hg}$$

Obtención de la volatilidad relativa.

Para obtener alfa en el domo se utilizan las presiones de vapor de ambos compuestos y se sustituyen en la ecuación de alfa.

Sustituyendo en la ecuación $\alpha_D = P_M/P_A$, se tiene:

$$\alpha_D = P_M/P_A = 634.5/149.5$$

$$\alpha_D = 4.25$$

De forma análoga se calcula α_F sustituyendo sólo la temperatura del tope por la temperatura del fondo = 78°C = 353.15 K se tiene así que:

$$P_A = 341.17 \text{ mmHg}$$

$$P_M = 1310.59 \text{ mmHg}$$

$$\alpha_F = 3.84$$

Con esta alfa se puede calcular una alfa promedio la cual solo se puede utilizar cuando las alfas a lo largo de la columna no presentan variaciones significantes.²²

$$\alpha_{pr} = \sqrt{\alpha_D * \alpha_F}$$

Donde: α_T : Volatilidad relativa a la temperatura del tope de la torre.

α_F : Volatilidad relativa a la temperatura del fondo de la torre.

Sustituyendo:

$$\text{Se tiene que: } \alpha_{pr} = \sqrt{4.246 \cdot 3.823} = 4.03$$

Ecuación de Fenske:

²² (E. J. HENLEY, 2000) (OTINIAMO, 2008) (PEDRO J., 2004)

Esta expresión analítica útil para calcular el número mínimo de etapas teóricas puede obtenerse en los casos en que la volatilidad relativa es razonablemente constante²³.

Ecuación de Fenske:

$$N_m + 1 = \frac{\log\left(\frac{x_D}{1-x_D} \frac{1-x_B}{x_B}\right)}{\log \alpha_{pr}} = \frac{\log \frac{x_D(1-x_B)}{x_B(1-x_D)}}{\log \alpha_{pr}}$$

Donde: N_m = Número mínimo de etapas (Teóricas).

x_B : Fracción molar del componente más volátil en el fondo.

x_D : Fracción molar del componente más volátil en el destilado.

α_{pr} : Alfa promedio

Teniendo alfa promedio, composición en el domo y composición en el fondo se procede a sustituir.

- Sustituyendo en la ecuación de Fenske, se tiene:

$$N_m + 1 = \frac{\log \frac{0.985(1-0.33)}{0.33(1-0.985)}}{\log 4.03} = 3.511$$

$$N_m = 3.511 - 1 = 2.511$$

Cuando se obtienen decimales, no importa si es un 0.1, se procede a redondear hacia arriba, nuestro resultado final es: 3

²³ (E. J. HENLEY, 2000) (HOLLAND, 1981) (JUDSON, 1988) (KESLER ENGINEERING INC., 1981) (OTINIAMO, 2008) (PEDRO J., 2004)

Determinación de la eficiencia global de la columna de platos perforados.

La eficiencia que se emplea con mayor frecuencia se define simplemente como el cociente entre el número de etapas de equilibrio calculado²⁴, para una separación específica y el número de etapas reales que se necesitan para la separación. Esto se conoce como eficiencia global:

$$E_o = \frac{N_T}{N_R}$$

Donde: N_T : Número de etapas teóricas (Número mínimo de etapas)

N_R : Número de platos reales.

E_o : Eficiencia global de la torre.

Sustituyendo:

$$E_o = \frac{3}{9} = 0.33$$

Rendimiento de la columna de platos perforados:

²⁴ (E. J. HENLEY, 2000) (HOLLAND, 1981) (TREYBAL, 2000) (PEDRO J., 2004) (KESLER ENGINEERING INC., 1981) (JUDSON, 1988)

La eficiencia global es fácil de utilizar en el cálculo, pero da poca luz sobre las variables físicas que determinan su valor²⁵. Por ello la mayoría de las veces es más significativo hablar de rendimiento de la torre, éste puede ser calculado mediante la siguiente ecuación:

$$R = \frac{N_T}{N_R} \times 100$$

Donde: N_T : Número de etapas teóricas (Número mínimo de etapas)

N_R : Número de platos reales.

R: Rendimiento de la torre.

Sustituyendo:

$$R = \frac{3}{9} * 100 = 33.3$$

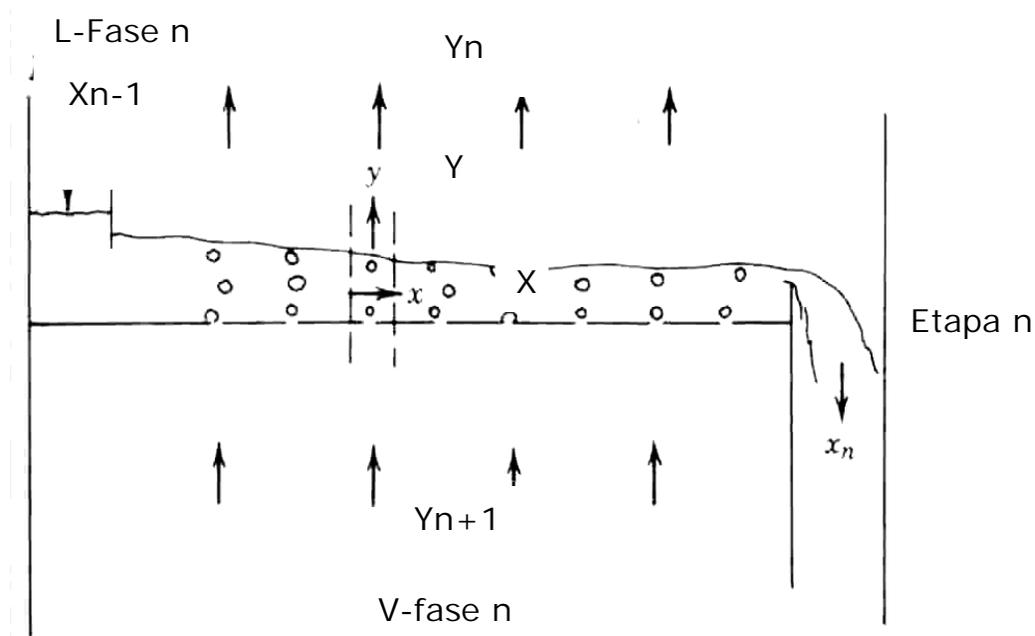
²⁵ (E. J. HENLEY, 2000) (PEDRO J., 2004)

Capítulo 6

Eficiencia de plato

Eficiencia de etapa de Murphree:

Las eficiencias de etapa de Murphree describen la eficiencia de una sola etapa, esta se calcula desde dos perspectivas diferentes, desde la fase vapor ó desde la fase líquida²⁶, en la siguiente figura se muestra una representación esquemática de una sola etapa.

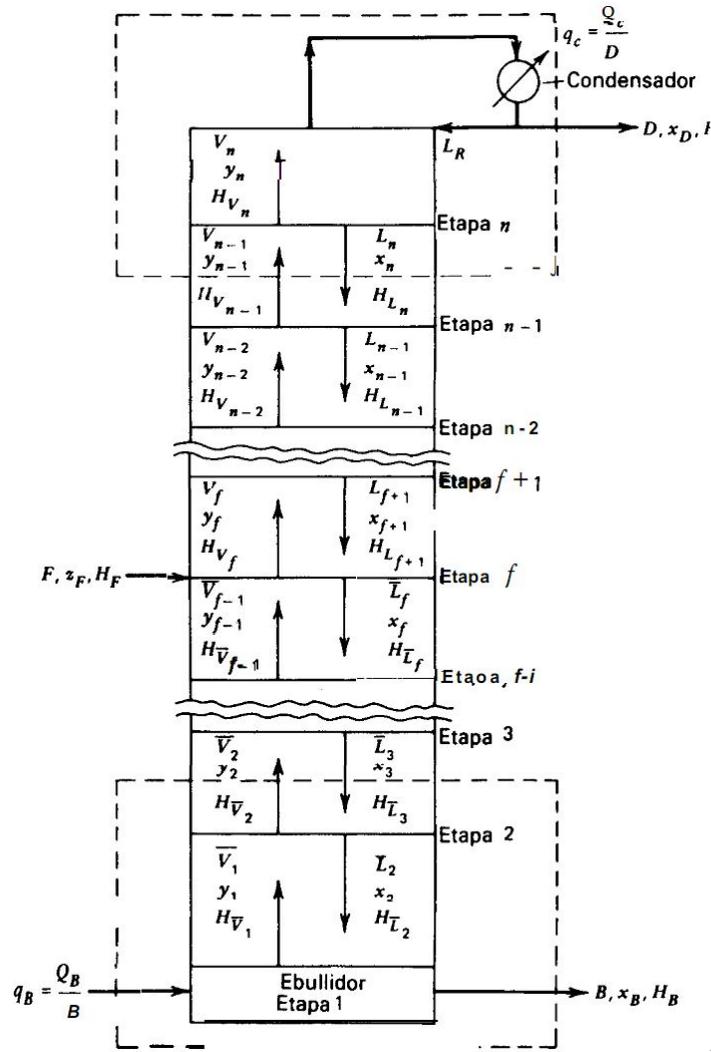


Contacto de fases en una sola etapa²⁷.

²⁶ (JUDSON, 1988) (E. J. HENLEY, 2000) (HOLLAND, 1981) (JUDSON, 1988) (PEDRO J., 2004) (SCENNA)

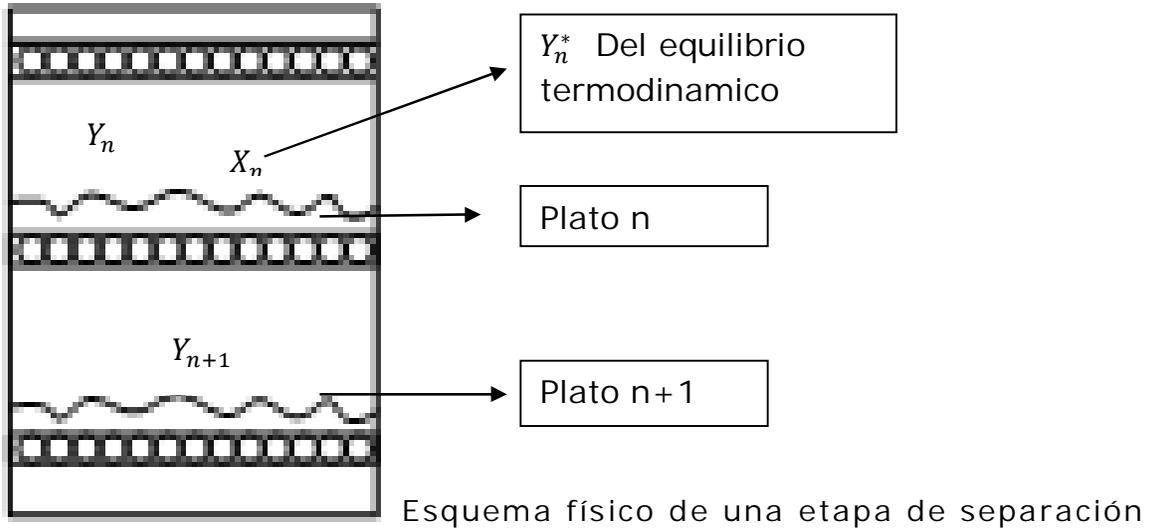
²⁷ (E. J. HENLEY, 2000)

Y en la siguiente imagen se aprecian diferentes platos de una columna de fraccionamiento:



28

Para comprender mejor el concepto de etapa, y de cómo se obtienen datos experimentales de la columna de platos perforados, se realizaron los siguientes esquemas, en los cuales se muestra de donde provienen los datos para los cálculos de la eficiencia de plato:



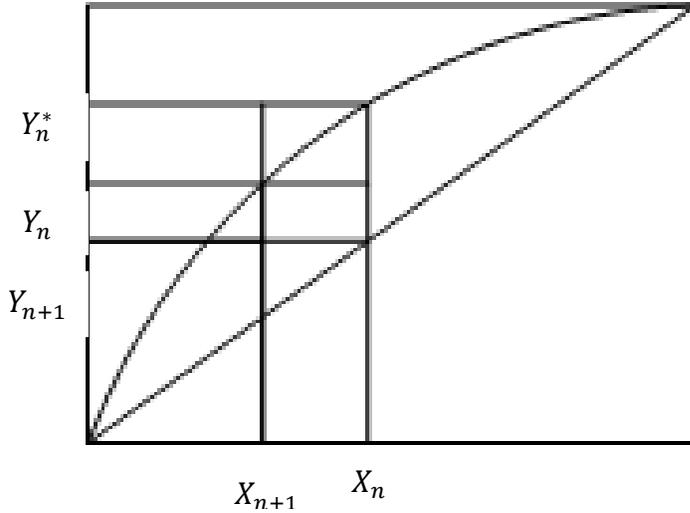
En el esquema anterior se aprecia una etapa de equilibrio vista desde la columna, se puede ver como coexisten las diferentes composiciones en la etapa n, la Y_n con su X_n y a su vez con la Y_{n+1} y claro de la X_n se puede leer la Y_n^* de equilibrio, de la siguiente manera:

Se lee la composición de vapor que hay en el plato n+1, esta va a ser nuestra Y_{n+1}

A continuación se hace lo mismo solo que ahora con el plato n, esta composición será nuestra Y_n

Después en la composición Y_{n+1} , se traza una línea paralela al eje x hasta llegar con la línea de reflujo total, de este punto se traza una línea paralela al eje Y hacia ambos extremos, esta línea corta con el eje X en la composición del líquido en el plato n, es decir, X_n . A su vez también corta con la línea de equilibrio, aquí se traza una línea paralela al eje X con dirección al eje Y, el punto que se lee en

el cruce es la composición Y_n^* la cual es la composición del vapor en equilibrio del plato n.



ESQUEMA DE UN PLATO DE SEPARACIÓN, EN EL DIAGRAMA X VS Y

En el esquema se ve como de nuestra X_n se lee la Y_n^* simplemente se ubica en el diagrama de equilibrio y se lee su correspondiente en el equilibrio subiendo en la recta, el valor que cruza con la línea de equilibrio.

Eficiencia partiendo de datos del líquido:

La composición x_n^* corresponde al líquido hipotético que saldría de la etapa en equilibrio con la composición promedio del vapor que sale realmente de la etapa.

Las eficiencias de etapa de Murphree pueden exceder de 1.0 cuando existen condiciones cercanas al equilibrio en todos los puntos de la etapa.

Con la cual se calcula la eficiencia solo tomando en cuenta la fase líquida.

La composición x_n^* corresponde al líquido hipotético que saldría de la etapa en equilibrio con la composición promedio del vapor que sale realmente de la etapa.

$$E_L = \frac{x_{n-1} - x_n}{x_{n-1} - x_n^*}$$

Eficiencia partiendo de datos del vapor:

El término y_n^* es la composición hipotética de vapor que estaría en equilibrio con el líquido que sale de la etapa real. Como se muestra en la siguiente figura, el punto (x_n, y_n^*) está situado en la curva de equilibrio, donde x_n es la composición del líquido que sale de la etapa real.

$$E_V = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}}$$

Correlaciones teóricas para obtener la eficiencia de plato en una columna de platos perforados:

Para obtener la eficiencia de plato de casi cualquier mezcla se obtuvieron mediante experimentación correlaciones que involucran la viscosidad de los componentes de la mezcla así como algunas medidas del plato del cual se quiere obtener la eficiencia, estas correlaciones ayudan a los ingenieros químicos a tener una idea de la eficiencia real de plato, la cual solamente se puede obtener mediante una toma experimental de datos.

Es muy grande el número de correlaciones publicadas para el cálculo de la eficiencia de plato, entre ellas están:

Correlación eficiencia de plato Dickamer, (1943)

$$\text{Eficiencia plato} = 0.17 - 0.616 \ln \sum_{i=1}^n X_{if} * \left(\frac{\mu_L}{\mu_w} \right)$$

Donde:

X_{if} : Es la fracción molar de componente i en la alimentación

μ_L : es la viscosidad dinámica de los componentes a la temperatura promedio de la torre

μ_w : es la viscosidad dinámica del agua a 293 K.

Se tienen los siguientes datos de los componentes de la mezcla para el primer plato, calcular la eficiencia de plato.

Viscosidad metanol a T media de torre	
0,329585783	
Viscosidad agua a T media de torre	
0,418358491	
Viscosidad agua a 293K	
1,021258278	

Primer corrida			
	Vapor		Líquido
	Y real	Y ideal	X real
Plato1	0,91	0,94	0,960

Substituyendo en la ecuación los valores obtendríamos:

Eficiencia Primer plato	0,852
-------------------------------	-------

Correlación de Bakowski²⁹:

$$E_M = \frac{1}{1 + \frac{m PM}{a h \rho_L RT}}$$

m: es la constante de equilibrio en el plato.

PM es el peso molecular del líquido.

a = 0.0033 para CO₂ en H₂O

$\rho_L = \text{g} / \text{cm}^3$

$$R = 82 \frac{\text{cm}^3 \text{ atm}}{\text{kgmol}}$$

h = sumergencia de la ranura en cm

²⁹ BAKOWSKY , S- A NEW METHOD FOR PREDICTING THE PLATE EFFICIENCY OF BUBBLE CAPS COLUMNS- CHEM. ENG. SCI. – 195172, 1, 266.

T en K

Correlación de Mac Farland:

$$E_M = 7(N_{Dg})^{0.14} (N_{Sc})^{0.25} (N_{Re})^{0.08}$$

En donde:

N_{Dg} es el número de la tensión superficial

$$N_{Dg} = \frac{\sigma_L}{\mu_L U_V}$$

σ_L = tensión superficial en dinas /cm

μ_L = viscosidad del líquido.

U_V = velocidad del vapor.

N_{Sc} es el número de Smidt

$$N_{Sc} = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{LR}}$$

ρ_L = densidad del líquido.

D_{LR} = difusividad del líquido R en el líquido L

N_{Re} = Número de Reynolds modificado.

$$N_{Re} = \frac{hw U_V \rho_V}{\mu_L (FA)}$$

ρ_V = densidad del vapor.

FA = área libre fraccional

Correlación de Walter y Sherwood

De acuerdo con Walter y Sherwood, la eficiencia de plato viene dada por la fórmula.

$$E_{MV} = 1 - e^{-\beta}$$

Donde:

E_{MV} es la eficiencia de Murphree.

$$\beta = \frac{h}{\left(4.67 + \frac{1.11}{HP}\right) \mu_L^{0.68} w_r^{0.33}}$$

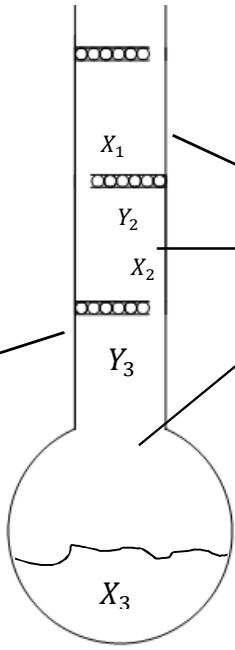
h = Altura efectiva del líquido en cm.; H pendiente de equilibrio kgmol/m³/atm;
 P = atm, μ_L = cps; w_r = anchura de la ranura en cm.

La ecuación anterior también puede usarse para destilación sabiendo que:

$$HP = \frac{\rho}{\alpha PM} \quad ; \text{ Densidad y peso molecular del líquido.}$$

A continuación se presentan composiciones obtenidas de la columna de platos perforados con la mezcla Metanol-Agua a 0.78Bar.

Para obtener la Y ideal se obtiene la X real de cada plato y se lee su Y ideal, su respectiva Y la cual está sobre la línea de equilibrio



Primer corrida		
	Vapor	
	Y real	Y ideal
Plato1	0.91	0.94
Plato2	0.85	0.9
Calderin (plato3)	0.7	0.72

Una vez teniendo estos datos, se obtiene la eficiencia de plato por el lado de vapor, aplicando la ecuación:

$$E_v = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}}$$

Primer corrida		
	Vapor	
	Y real	Y ideal
Plato1	0.91	0.94
Plato2	0.84	0.9
Calderin (plato3)	0.7	0.72

$$E_{V1} = \frac{0.91 - 0.84}{0.94 - 0.84} = 0.7 \quad E_{V2} = \frac{0.84 - 0.7}{0.9 - 0.84} = 0.7$$

Estas son las eficiencias de plato correspondientes a la primer corrida de datos.

A continuación se muestran todos los datos obtenidos de las siguientes tomas de valores con sus eficiencias las cuales se calcularon de la misma forma que la primer corrida:

Segunda corrida			
	Vapor		
	Y real	Y ideal	Eficiencia
	0.87	0.91	0.73
	0.76	0.79	0.70
Caldera	0.69		

Tercer corrida			
	Vapor		
	Y real	Y ideal	Eficiencia
	0.9	0.93	0.77
	0.8	0.86	0.67
Calderin	0.68		

Cuarta corrida			
	Vapor		
	Y real	Y ideal	Eficiencia
	0.89	0.93	0.733
	0.78	0.84	0.600
Calderin	0.69	0.72	

Con estos datos se comprueba que la eficiencia de plato para la mezcla metanol-agua a 0.78Bar con una concentración equimolar en la mezcla es de alrededor de 0.70

Dado que la mezcla no es ideal y el método de McCabe-Thiele tiene limitaciones, es necesario recurrir a otro método para analizar el comportamiento de la mezcla de metanol-agua a 0.78 Bar, un método más acertado es el método de Ponchon-Savarit.

Método de Ponchon-Savarit.

La aplicación de este método conlleva un cálculo más preciso que con el método de McCabe-Thiele, incluyen cálculos rigurosos con las entalpías tanto por el lado del líquido como por el lado del vapor y la entalpía de mezcla.

Dado que es un método muy completo no se abordará como tal en la presente tesis, el artículo del que proviene la información es:

Destilación Binaria por el método de Ponchon-Savarit

Dr. Antonio Valiente Barderas

Facultad de Química, U.N.A.M., C.U. 2010

Capítulo 7

Resultados y conclusiones.

Eficiencia global de columna.

De acuerdo al capítulo 5 se determinó la eficiencia global de platos perforados de acuerdo a la ecuación:

$$E_o = \frac{N_T}{N_R}$$

Dónde: N_T : Número de Etapas teóricas (Número mínimo de etapas)

N_R : Número de platos reales.

E_o : Eficiencia global de la torre.

Se obtuvo el número de etapas teóricas con los métodos de McCabe-Thiele y con la ecuación de Fenske, las cuales son 3.

Teniendo en cuenta que el número de platos reales es 9, se sustituyen los valores en la ecuación de eficiencia global y se obtiene:

$$E_o = \frac{3}{9} = 0.33$$

Teniendo como eficiencia global un 33%.

Eficiencia de plato.

Se obtuvo un aproximado de la eficiencia de plato usando las correlaciones para la predicción de la eficiencia de plato vistas en el capítulo 6, se obtuvo un estimado de eficiencia de 85%.

Para calcular la eficiencia de platos real, se obtuvieron las composiciones de los platos de la columna, obteniendo las siguientes composiciones y de acuerdo al capítulo 6 se calcularon también las eficiencias de acuerdo a la ecuación:

$$E_v = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}}$$

Primer corrida				
	Vapor		Liquido	Eficiencia
	Y real	Y ideal	X real	
Plato1	0.91	0.94	0.960	0.7
Plato2	0.84	0.9	0.660	0.7
Calderin (plato3)	0.7	0.72	0.330	

Segunda corrida				
	Vapor		Liquido	Eficiencia
	Y real	Y ideal	X real	
Plato1	0.87	0.91	0.7	0.73
Plato2	0.76	0.79	0.42	0.70
Caldera	0.69	0.71	0.33	

Tercer corrida				
	Vapor		Liquido	Eficiencia
	Y real	Y ideal	X real	
Plato1	0.9	0.93	0.73	0.77
Plato2	0.8	0.86	0.53	0.67
Calderin	0.68	0.71	0.33	

Cuarta corrida				
	Vapor		Liquido	
	Y real	Y ideal	X real	Eficiencia
Plato1	0.89	0.93	0.73	0.733
Plato2	0.78	0.84	0.63	0.600
Calderin	0.69	0.72	0.32	

Y con esto se determinó la eficiencia de plato por el lado de vapor con la ecuación de Murphee, obteniendo una eficiencia alrededor de 0.7 en cada plato.

Conclusiones:

Se rehabilito con éxito la columna de platos perforados, lo cual era un propósito implícito de la tesis, ya que tenía alrededor de 20 años sin usarse y fue despojada en el transcurso de los años de algunos de sus accesorios.

Se obtuvo con éxito la eficiencia global de columna para la mezcla propuesta, la cual fue Metano-Agua con una que composición equimolar, se comprobó que la columna esta sobrada para la mezcla propuesta a la presión de la ciudad de México la cual es 0.78Bar.

La eficiencia de plato se obtuvo con buenos resultados, dado que se repitió la toma de muestras 4 veces y se confirmó que la eficiencia esta alrededor de 0.7 ó 70%.

Con esto concluyo la rehabilitación de la columna de platos perforados, la puesta en marcha y las pruebas de eficiencia global y eficiencia de platos.

Bibliografía:

Kesler Engineering Inc. (1981). Shortcut program for multicomponent distillation. In M. Kesler.

DECHEMA "GESELLSCHAFT FUR CHEMISCHE TECHNICK UND BIOTECHNOLOGIE". (2000). GESELLSCHAFT FUR CHEMISCHE TECHNICK UND BIOTECHNOLOGIE. DUSSELDORF.

E. J. Henley, J. D. (2000). operaciones de separacion por etapas de equilibrio en ingenieria quimica . Reverte.

Holland, C. D. (1981). Fundamentos y modelos de procesos de separacion. Prentice hall Internacional.

J. M. Smith, H. C. (1996). Introduccion a la termodinamica en ingenieria quimica. (5ta ed.). Mc Graw-Hill.

Judson, C. (1988). Procesos de separacion . Repla S.A.

Moore, W. J. (1986). Fisicoquimica Basica. Prentice Hall.

Olaf A. Hougen, K. M. (1982). Principios de los procesos quimicos: Termodinamica (segunda ed., Vol. Parte II). Reverte.

Otiniamo, M. (2008). Calculos en destilacion continua para sistemas binarios utilizando una hoja de calculo de excel. Lima, Lima, Peru: Facultad de quimica e ingenieria quimica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

- Pedro J., M. d. (2004). Operaciones de separacion en ingenieria quimica, Metodos de calculo. Pearson Prentice Hall.
- Prutton, M. y. (1984). Fundamentos de fisicoquimica. Limusa.
- R.H., P. (n.d.). Manual del ingeniero quimico. Graw Mc Hill.
- Rios A. I Luis Guillermo Scientia et technica. (2000). Modelos termodinamicos para el equilibrio Vapor-Liquido a bajas presiones. Pereira ,Universidad tecnologica num. 13 .
- Robert C. Reid, J. M. (n.d.). The properties of gases and liquids.
- Scenna, N. J. (n.d.). Modelado simulacion y optimizacion de procesos quimicos.
- Tomas Alonso, F. (1993). Termodinamica quimica (segunda ed.). (S. d. publicaciones, Ed.) Universidad de Murcia.
- Treybal, R. (2000). Operaciones de transferencia de masa. (S. edicion, Ed.) Mc illGraw H.
- Valiente Barderas, A. (2010). Destilacion Binaria por el metodo de Ponchon-Savarit. Faculta de quimica, UNAM , CU, 125.
- Wilson., G. M. (January 20, 1964). Vapor-Liquid equilibrium a new expresion for the excess free energy of mixing. Journal of american chemical society, 86.