



Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión

**Facultad de Ingeniería Química Y Metalúrgica
Escuela Profesional de Ingeniería Química**

Equilibrio líquido-vapor en condiciones no ideales

**Tesis
Para optar el Título Profesional de Ingeniero Químico**

Autor

Cristhian David Caveduque Vivanco

Asesor

**Ing. Juan Orlando Chuquilin Arbildo
CIP 48044**



Ing. Juan Orlando Chuquilin Arbildo
CIP. 43773
DNU. 014

**Huacho - Perú
2022**

Reglamento General De Grados Académicos Y Títulos Profesionales

ANEXO Nº 8

DECLARACION JURADA

(para constancia de antiplagio)

Yo, CAYEDO QUE VIVANCO, CRISTHIAN DAVID,
identificado con DNI N° 74996171, declaro bajo juramento que la Tesis y/o
Proyecto de Tesis que desarrollaré es:

Asesorado por el Ing. JUAN ORLANDO CHUQUILIN ARBILDO,
Titulado: Equilibrio Líquido-Vapor EN CONDICIONES NO IDEALES

para obtener el Título Profesional de INGENIERO es
UNICO, de no ser cierto acepto la anulación del mismo.

Firmo la presente, dando fe y conformidad del trabajo a realizar con título y contenido
INEDITO, en caso contrario acepto la nulidad si existiera. Tesis, Monografía y Trabajos de
Investigación igual o similar con el Título y/o contenido.

Huacho, 19 de JUNIO del 2018

Univ. Nac. José Faustino Sánchez Carrión

Juan Orlando Chuquilin Arbildo
Ing. Juan Orlando Chuquilin Arbildo

ASESOR

Firma y Post Firma Juan Orlando Chuquilin Arbildo
Reg. Colegiatura N° 43773
DNI N° 33577662

INTERESADO

Firma CAYEDO QUE VIVANCO, CRISTHIAN DAVID
DNI N° 74996171

DEDICATORIA

A mis padres por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad; muchos de mis logros se los debo a ustedes entre los que se incluye este. Me formaron con reglas y con algunas libertades, pero al final de cuentas, me motivaron constantemente para alcanzar mis anhelos.

Gracias madre y padre.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por haberme otorgado una familia maravillosa, quienes han creído en mí siempre, dándome ejemplo de superación, humildad y sacrificio; enseñándome a valorar todo lo que tengo. A todos ellos dedico el presente trabajo, porque han fomentado en mí, el deseo de superación y de triunfo en la vida. Lo que ha contribuido a la consecución de este logro. Espero contar siempre con su valioso e incondicional apoyo.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
ÍNDICE GENERAL	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABLAS	IX
RESUMEN	X
ABSTRACT	XI
INTRODUCCIÒN.....	XII
CAPITULO I: PLANTEAMIENTO DE PROBLEMA	1
1.1 Descripción de la realidad problemática.	1
1.2 Formulación de problema	2
1.2.1 Problema General	2
1.2.2 Problemas específicos	2
1.3 Objetivos	2
1.3.1 Objetivo general:	2
1.3.2 Objetivos específicos	2
1.4 Justificación de la investigación	3
1.5 Delimitación del estudio	3
1.6 Viabilidad del estudio	3
CAPITULO II: MARCO TEORICO.....	4

2.1 Aspectos termodinámicos de mezclas	4
2.1.1 Mezcla.....	4
2.1.2 Azeótropo	4
2.1.3 Presión de vapor	4
2.1.4 Punto de Ebullición.....	4
2.1.5 Punto de Burbuja.....	4
2.1.6 Punto de Rocío	5
2.1.7 La presión atmosférica	5
2.1.8 Entalpía de Mezcla	5
2.1.9 Fugacidad.....	5
2.1.10 Fugacidad y coeficiente de Fugacidad.	6
2.1.11 Determinación del coeficiente de fugacidad de una mezcla mediante ecuaciones generalizadas y ecuaciones cúbicas de estado.....	8
2.1.12 Actividad y coeficiente de actividad.....	13
2.1.12.4 UNIQUAC	15
2.1.13 Energía libre de Gibbs.....	15
2.1.14 Equilibrio Termodinámico.....	15
2.1.15 Equilibrio Líquido-Vapor	16
2.1.16 Equilibrio de fases a presiones bajas y moderadas.	21
2.1.17 Construcción de diagramas p vs. xy y t vs. xy para sistemas binarios utilizando la ley de Raoult modificada	22

CAPITULO III: METODOLOGIA	26
3.1 Sistema de destilación.....	26
3.1.1 Columna de Destilación con Reflujo (Columna de Rectificación)	26
3.1.2 Método Mc Cabe – Thiele.	28
3.2 Caso de aplicación: mezcla líquida: etanol (1)-agua (2).	36
3.2.1 Modelo termodinámico de equilibrio líquido vapor del sistema etanol (1)-agua (2).	36
3.2.2 Procedimiento de cálculo de las coordenadas X1, Y1 a P= 1,013 bar.....	38
CAPITULO IV: RESULTADOS	43
4.1 RESULTADOS.....	43
4.1.1 Aplicación Método gráfico McCabe-Thiele:	45
CAPITULO V: DISCUSION, CONCLUSION Y RECOMENDACION	52
5.1 Discusión	52
5.2 Conclusiones	52
5.3 Recomendaciones.....	53
CAPITULO VI: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54
ANEXO.....	56
1.1 Anexo 1.....	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N°2.1: Curva de rocío y de burbuja en función de la presión y la composición de etanol	26
Figura N°2.2: Curva de rocío y de burbuja en función de la Temperatura y la composición de etanol a Presion constante	28
Figura 3.1. Diagrama de una Columna de Destilación con sus partes	30
Figura 3.2. Balance masa sección	32
Figura 3.3. construcción línea	32
Figura 3.4: Sección agotamiento	34
Figura 3.5: Construcción etapas LOSA	34
Figura 3.6: determinación del número mínimo de etapas N_m	37
Figura 3.7: Determinación del reflujo mínimo	37
Figura N° 4.1: Diagrama de Flujo de cálculo de cada punto coordinado X_1, Y_1 a presión constante de $P= 1,013$ bar.	44
Figura N° 5.1: Curvas de equilibrio con datos experimentales y datos calculados con ecuación de Wilson- Antoine.	48
Figura N° 5.2: Esquema del destilador del problema de aplicación	49
Figura N° 5.3: Metodo de McCabe	53
Figura N° 5.4: Metodo de McCabe en el problema de aplicación desde la etapa 7 en la que ocurre una extracción lateral hasta el reboiler	54

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 4.1: constantes de Antoine para etanol y agua	41
Tabla N°4.2: Datos experimentales de ELV de mezcla de etanol-agua	45
Tabla N° 5.1: Valores calculados de Y1 para X1 a la temperatura de equilibrio correspondiente a presión total constante de 1,013 bar	46

RESUMEN

El presente estudio permitió afirmar que el modelo de Wilson asociado con la ecuación de Antoine para el cálculo de los coeficientes de actividad de mezclas líquidas etanol-agua en condiciones de equilibrio líquido-vapor a la presión de 1,013 bar (1 atm). El estudio se realizó combinando el modelo de Wilson con la ecuación de Antoine para el cálculo de la presión de vapor y la ecuación de Raoult modificada y calculando las composiciones de ambas fases en equilibrio mediante la formulación de un algoritmo de cálculo utilizando Excel.

La validación de los resultados del estudio se realizó comparando con resultados experimentales, encontrándose alta concordancia, no sólo en la curva de equilibrio; sino también en la aplicación del método de McCabe-Thiele para el cálculo del número de etapas de un destilador por etapas a 1 atm para una mezcla etanol-agua a 1 atm de presión.

Palabras clave: Equilibrio líquido-vapor, mezcla no ideal y destilación.

ABSTRACT

The present study allowed to affirm that the Wilson model associated with the Antoine equation for the calculation of the activity coefficients of ethanol-water liquid mixtures under liquid-vapor equilibrium conditions at a pressure of 1.013 bar (1 atm). The study was carried out combining the Wilson model with the Antoine equation for the calculation of the vapor pressure and the modified Raoult equation and calculating the compositions of both phases in equilibrium by formulating a calculation algorithm using Excel.

The validation of the results of the study was made comparing with experimental results, finding high agreement, not only in the equilibrium curve; but also in the application of the McCabe-Thiele method for the calculation of the number of stages of a distiller in stages at 1 atm for an ethanol-water mixture at 1 atm of pressure.

Keywords: Liquid-vapor balance, non-ideal mixing and distillation.

INTRODUCCIÓN

El presente estudio se realizó fundamentalmente para comprobar la eficacia de la ecuación de Wilson para mezclas binarias de etanol-agua a la presión normal ($P=1,013$ bar), para tal fin se aplicaron las leyes de equilibrio liquido- vapor manteniendo la presión de operación constante. Puesto que la presión es de 1 atm, el comportamiento de la fase vapor, se consideró de comportamiento ideal, es decir el coeficiente de fugacidad del etanol es aproximadamente 1; en cambio para la fase líquida el comportamiento es no ideal, por lo tanto, se calculó el coeficiente de fugacidad de cada componente con el modelo de Wilson. Se estableció la relación de equilibrio de fases para mezclas de concentraciones molares X_1, X_2, X_3, \dots de etanol, se evaluó las correspondiente concentraciones de los vapores, es decir Y_1, Y_2, Y_3, \dots , de este modo se construyó la curva de equilibrio liquido-vapor haciendo uso de la hoja de cálculo de Excel; encontrándose concordancia con información experimental obtenida de la literatura especializada. (Iral Maldonado, H., A., 2017), tal como se aprecia en la figura N° 11.

El trabajo se desarrolló en 7 capítulos, el primero contiene generalidades del tema, el segundo se refiere a aspectos termodinámicos requeridos, el tercero está orientado a describir el método de McCabe-Thiele para operaciones de destilación binaria, en el cual se requiere como condición básica el diagrama de equilibrio liquido-vapor de la mezcla en estudio a la presión de operación. El cuarto capítulo consiste en el desarrollo del equilibrio liquido-vapor de una mezcla de etanol-agua a la presión total de 1,013 bar. El quinto capítulo consistió en la obtención de los resultados y su validación comparándolo con datos experimentales. Los capítulos siguientes, conclusiones y recomendaciones, referencias bibliográficas y anexos permiten obtener el desarrollo del tema.

CAPITULO I: PLANTEAMIENTO DE PROBLEMA

1.1 Descripción de la realidad problemática.

En Ingeniería Química, muchas operaciones de separación ocurren en las fases Líquido-vapor, entre ellas la Destilación, operación ampliamente utilizada en procesos industriales donde el propósito principal es la separación de los componentes de una mezcla líquida, en bases las diferencias de las volatilidades de sus componentes (Ramirez, 2011). El sistema físico de la destilación a construir está sujeto a varios factores de diseño, el tipo de mezcla a procesar, la pureza del producto que se busca obtener, las condiciones operativas de presión y temperatura.

Hoy en día existen softwares que permite facilitar el análisis de las variables de diseño, deducir el resultado final y el comportamiento de las variables. Pero no reemplaza a la persona conocedor de la operación.

En la destilación del etanol de una mezcla de agua-etanol, frecuentemente se realiza en destiladores por etapas, equipos muy importantes por su funcionamiento en etapas de equilibrio. El diseño de estos destiladores, tal como lo mencionado líneas arriba, depende del tipo de solución que forma el etanol con el agua, es decir si la solución es ideal o no ideal; frecuentemente se aborda este tema como solución ideal, sin embargo, mayor aproximación de los cálculos se obtiene cuando el tratamiento corresponda al comportamiento más real de la solución, en tal caso los modelos a utilizar deben ser debidamente seleccionados, considerando la actividad de la fase líquida y la fugacidad de la fase vapor; en tal marco la problemática es termodinámica, cuyas herramientas se encuentran muy bien estudiadas.

1.2 Formulación de problema

1.2.1 Problema General

¿Cómo se define el equilibrio liquido-vapor de una mezcla no ideal?

1.2.2 Problemas específicos

- a. ¿En qué consiste el equilibrio liquido-vapor de una mezcla ideal?
- b. ¿En qué consiste una destilación de etapas de equilibrio?
- c. ¿En qué consiste el equilibrio liquido-vapor de una mezcla no ideal?
- d. ¿Cuáles son los modelos generales de equilibrio de un sistema liquido-vapor en un destilador de etapas?
- e. ¿Cuál es el modelo de equilibrio liquido-vapor del sistema etanol-agua de un destilador de etapas?

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general:

Estudiar el equilibrio liquido-vapor de una mezcla no ideal.

1.3.2 Objetivos específicos

- a. Definir el equilibrio liquido-vapor de una mezcla ideal.
- b. Estudiar la destilación de etapas de equilibrio
- c. Definir el equilibrio liquido-vapor de una mezcla no ideal
- d. Estudiar los modelos generales de equilibrio de un sistema liquido-vapor en un destilador de etapas.
- e. Obtener el modelo de equilibrio liquido-vapor del sistema etanol-agua de un destilador de etapas

1.4 Justificación de la investigación

El presente estudio se justifica principalmente por la importancia que tiene el equilibrio liquido-vapor en la separación por destilación de los componentes de una mezcla líquida. Este conocimiento permite obtener el modelo que permite definir el equilibrio de un sistema liquido-vapor de una mezcla líquida específica a determinadas condiciones de presión y temperatura. En la óptica académica y profesional, es importante, porque permite comprender y desarrollar fundamentos termodinámicos de las mezclas no ideales para así obtener el modelo que controla el sistema en equilibrio.

1.5 Delimitación del estudio

La presente tesis se llevó a cabo en los ambientes de la Facultad de Ingeniería Química y Metalúrgica de la Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión, Huacho”, en 2019. Servirá como un modelo de aplicación para el estudio del equilibrio líquido-vapor para una determinada mezcla líquida etano-agua de comportamiento no ideal.

1.6 Viabilidad del estudio

El presente estudio es viable desde el punto de vista económico y académico por que el tesista cuenta con los suficientes recursos económicos para llevar a cabo la investigación, ya académicamente recibirá asesoramiento de expertos en el campo, y además se cuenta con el tiempo disponible para el desarrollo de la investigación.

CAPITULO II: MARCO TEORICO

2.1 Aspectos termodinámicos de mezclas

2.1.1 Mezcla

“Una mezcla se define como un sistema material formado por dos o más sustancias diferentes cuyas identidades se mantienen” (Chevalier, 2016).

2.1.2 Azeótropo

Smith (2013), afirma que un azeótropo es una mezcla de dos o más líquidos tal que la razón de su composición no puede ser cambiada por destilación simple. Esto ocurre porque cuando un azeótropo se hierbe el vapor resultante tiene la misma composición de sus constituyentes como en la mezcla original. Citado por (Chevalier, 2016,p. 27)

2.1.3 Presión de vapor

Presión de vapor o de equilibrio es la presión que ejerce un vapor en equilibrio termodinámico con sus fases condensadas (sólidos o líquidos) a una temperatura definida en un sistema cerrado. La presión de vapor es un indicador de la tasa de evaporación de la fase condensada. (Chevalier, 2016)

2.1.4 Punto de Ebullición

Es definida como similitud que presenta la presión de vapor frente a la presión del entorno. También se encuentra en función de la masa molecular y la fuerza intermolecular de la respectiva sustancia. (Smith y Van Ness, 1979)

2.1.5 Punto de Burbuja

Smith (2013) da a conocer que la formación de la primera burbuja de vapor es la llamada punto de burbuja, que se produce al calentar de 2 a más componentes líquidos.

Dado que el vapor probablemente tendrá una composición diferente que el líquido, el punto de burbuja a diferentes composiciones son datos útiles cuando diseñamos sistemas de destilación. Un punto de burbuja es un estado de mezcla líquida en el que, si la presión se reduce ligeramente, aparece una segunda fase, un vapor. (Chevalier, 2016)

2.1.6 Punto de Rocío

Smith (2013) afirma que el punto de rocío puede definirse como la temperatura a la que debe enfriarse una masa de aire saturado de vapor, de un componente puro o mezcla de dos o más componentes, a una presión barométrica constante, para que se forme la primera gota líquida.

2.1.7 La presión atmosférica

Se define como la presión ejercida sobre la superficie en la atmósfera de la Tierra. También se puede indicar que aproximadamente es igual a la presión hidrostática. La baja presión del área es directamente proporcional a una menor masa atmosférica y del mismo modo es cuando el área presenta una mayor presión. N/m^2 y Pa son las unidades de presión expresadas en SI. (Chevalier, 2016)

2.1.8 Entalpía de Mezcla

Atkins (2012) afirma que la entalpía de mezcla es el calor absorbido o liberado por una mezcla de dos sustancias químicas no reactantes. Convencionalmente, cuando la entalpía de mezcla es positiva es endotérmica, mientras que la entalpía de mezcla negativa significa que la mezcla es exotérmica.

2.1.9 Fugacidad

Sandler (1989) afirma que la fugacidad puede ser considerada como una presión corregida o efectiva de un gas real y de allí que es una medida del potencial químico de un

gas real. Fenomenológicamente la fugacidad de un componente en una fase, expresa su tendencia a cambiar de fase.

2.1.10 Fugacidad y coeficiente de Fugacidad.

(Smith J.M, Van Ness H.C, 1979, Balzhiser R.E., Samuels M.R., 1979; Chevalier Santivañez, M.F, 2016)

A partir de la relación fundamental de la termodinámica.

$$dG_i = V_i dP - S_i dT$$

Para un sistema a T constante

$$dG_i = V_i dP$$

Para un fluido ideal

$$V_i = \frac{RT}{P}$$

$$dG_i^{gi} = \frac{RT}{P} dP$$

Matemáticamente es equivalente a:

$$dG_i^{gi} = RT d \ln P$$

Para un comportamiento no ideal, P de un comportamiento ideal, se reemplaza por f (fugacidad):

$$dG_i = RT d \ln f_i$$

La diferencia de energías libres, del comportamiento no ideal y del ideal, se obtiene la denominada energía libre residual, del siguiente modo:

$$dG_i - dG_i^{gi} = RTd\ln\left(\frac{f_i}{P}\right)$$

$$d(G_i - G_i^{gi}) = RTd\ln\left(\frac{f_i}{P}\right)$$

$$d(G_i^R) = RTd\ln\left(\frac{f_i}{P}\right)$$

2.1.10.1 Coeficiente de Fugacidad

Smith J.M, y Van Ness H.C, (1979), indican que es una relación de fugacidad y presión del gas ideal específicamente del gas ideal, también es conocida con la corrección del estado ideal, donde los valores se encuentran dentro de un rango de 0 y 1.

Para una sustancia pura:

$$\phi_i = \frac{f_i}{P}$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{P} = \phi_i = 1$$

$$f_i = P$$

Para mezclas:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{p_i}$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{p_i} = \hat{\phi}_i = \hat{f}_i = p_i$$

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{p_i} \quad \lim_{P \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{p_i} = \hat{\phi}_i = \hat{f}_i = p_i$$

Volviendo a la definición de dG_i^R :

$$d(G_i^R) = RTd\ln\phi_i$$

$$G_i^R = RT \ln \phi_i + C$$

Calcular la constante de integración C con los valores Iniciales

En el estado inicial, $G_i^R = 0$ si

$$f_i^{gi} = P$$

$$\phi_i = 1$$

$$C = 0$$

$$\ln \phi_i = \frac{G_i^R}{RT}$$

Esta definición es válida tanto para un componente puro, así como también para un componente de una mezcla.

2.1.11 Determinación del coeficiente de fugacidad de una mezcla mediante ecuaciones generalizadas y ecuaciones cúbicas de estado.

(Smith J.M, Van Ness H.C, 1979; Balzhiser R.E., Samuels M.R., 1979).

De las propiedades residuales

$$G_i^R = \int_0^P \left[V_i - \frac{RT}{P} \right] dP$$

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \left(\frac{f_i}{P} \right) = \int_0^P \left[V_i - \frac{RT}{P} \right] dP$$

Se debe emplear una función explícita en volumen V

Para un gas real puro

$$V_i = \frac{Z_i RT}{P}$$

$$RT \ln \phi_i = \int_0^P (Z_i - 1) RT \frac{dP}{P}$$

$$\ln \phi_i = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P}$$

Los valores de Z_i pueden estimarse a través de EDE o correlaciones generalizadas.

2.1.11.1 Ecuación virial truncada en el 2do coeficiente (pitzer – curl)

2.1.11.1.1 Coeficiente de fugacidad de un componente puro

$$\ln \phi = \frac{BP}{RT}$$

2.1.11.1.2 Coeficiente de fugacidad de una mezcla.

El parámetro B se encontraría mediante las reglas de mezclado propuestas por Prausnitz. (Prausnitz, Lichtenthaler y Gomes, 1999).

$$B = \sum \sum y_i y_j B_{ij}$$

B_{ij} : Parámetros binarios cruzados

B_{ii} : Parámetro de un componente puro i

B_{jj} : Parámetro de un componente puro j

$$B_{ij} = B_{ji}$$

Las reglas de mezclado establecidas por Prausnitz son las siguientes

$$B_{ij} = \left(\frac{RT_{cij}}{P_{cij}} \right) (B_{ij}^0 + W_{ij} B_{ij}^1)$$

$$B_{ij}^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_{Rij}^{1.6}}$$

$$B_{ij}^1 = 1.139 - \frac{0.172}{T_{Rij}^{4.2}}$$

$$T_{Rij} = \frac{T}{T_{cij}}$$

$$T_{cij} = \sqrt{T_{ci} T_{cj} (1 - k_{ij})}$$

$$W_{ij} = \frac{W_i + W_j}{2}$$

$$Z_{cij} = \frac{Z_i + Z_j}{2}$$

$$V_{cij} = \left(\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2} \right)^3$$

$$P_{cij} = \frac{Z_{cij} R T_{cij}}{V_{cij}}$$

El parámetro k_{ij} es un parámetro empírico relacionado con el par molecular cuando

$i=j$, $k_{ij}=0$

Si no se conoce k_{ij} se toma como cero.

2.1.11.1.3 *Fugacidad y coeficiente de fugacidad de un componente en solución*

Si queremos evaluar el efecto de un solo componente en una mezcla recurrimos a las propiedades molares parciales.

$$d(\bar{G}_i^R) = RT \ln \hat{\phi}_i$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{\bar{G}_i^R}{RT}$$

Como el coeficiente de fugacidad es una propiedad molar parcial de \bar{G}_i^R podemos aplicar el teorema de Euler:

$$\ln \phi = \sum y_i \ln \hat{\phi}_i$$

Para una sustancia en Solución:

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P (\bar{Z}_i - 1) \frac{dP}{P}$$

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{Py_i}$$

Planteamiento de la Ecuación Virial truncada en el segundo coeficiente para sistemas multicomponentes:

$$\ln \hat{\phi}_k = \frac{P}{RT} \left\{ B_{kk} + \frac{1}{2} \left[\sum_i \sum_e y_i y_e (2\delta_{ik} - \delta_{ie}) \right] \right\}$$

$$\delta_{ik} = 2B_{ik} - B_{ii} - B_{kk}$$

$$\delta_{ie} = 2B_{ie} - B_{ii} - B_{ee}$$

$$\delta_{ii} = \delta_{ee} = \delta_{kk} = 0$$

$$\delta_{ik} = \delta_{ki}$$

Para mezclas de dos componentes, aplicando las reglas de mezclado de Prausnitz, la ecuación del virial truncada, para el coeficiente de fugacidad de cada componente, se expresa así:

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT} \{B_{11} + [y_2^2(\delta_{12})]\}$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT} \{B_{22} + [y_1^2(\delta_{12})]\}$$

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

2.1.11.2 Ecuación de REDLICH-KWONG.

(Smith y Van Ness, 1979; Balzhiser y Samuels, 1979; Prausnitz, Lichtenthaler, y Gomes, 1999).

Formas básicas:

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{\sqrt{T} \cdot V \cdot (V + b)}$$

$$a_i = \frac{0.42748 \cdot R^2 \cdot T_c^{2.5}}{P_c \cdot T^{0.5}}$$

$$b_i = \frac{0.08664 \cdot R^2 \cdot T_c^{2.5}}{P_c}$$

Forma polinómica:

$$v^3 - \left(\frac{R \cdot T}{P}\right) \cdot v^2 + \frac{1}{P} \cdot \left(\frac{a}{\sqrt{T}} - b \cdot R \cdot T - P \cdot b^2\right) \cdot v - \frac{ab}{P \cdot \sqrt{T}} = 0$$

$$Z^3 - Z^2 + (A^* - B^* - B^{*2})Z - A^*B^* = 0$$

$$A^* = \frac{aP}{R^2T^2} \quad B^* = \frac{bP}{RT}$$

Reglas de mezclado:

$$a_v = \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot (1 - k_{ij})$$

$$a = \sum \sum Y_1 Y_j \cdot a_{ij} \quad b = \sum Y_i \cdot b_i \quad k_{ij} = k_{ji}$$

2.1.11.2.1 *Coefficiente de fugacidad para sustancias puras y mezclas:*

$$\ln \phi = Z - 1(Z - B^*) - \frac{A^*}{B^*} \ln \left(1 + \frac{B^*}{Z} \right)$$

Coefficiente de fugacidad para componentes en solución:

$$\ln \hat{\phi}_1 = \ln \frac{\hat{f}_1}{y_1 P} = \frac{b_1}{b} (z - 1) - \ln(z - B^*) + \frac{A^*}{B^*} \left(\frac{b_1}{b} - \sigma_1 \right) \ln \frac{2z + 2B^*}{2z}$$

$$\sigma_i = \frac{2a_i^{1/2}}{a} \sum_j x_j a_j^{1/2} (1 - \bar{k}_{ij})$$

Cuando se desconoce el parámetro de interacción queda:

$$\sigma_i = 2 \left(\frac{a_i}{a} \right)^{1/2}$$

2.1.12 Actividad y coeficiente de actividad.

(Smith J.M, Van Ness H.C, 1979; Balzhiser R.E., Samuels M.R., 1979).

2.1.12.1 Actividad

En la interacción de las moléculas en el estado no ideal, la actividad permite medir la "concentración efectiva" de un componente en particular. Este factor es adimensional, pero con el uso de la fracción molar en el cálculo, se hace dimensional. También se debe indicar que depende de la composición, presión y temperatura. (McCarty, 2016)

Termodinámicamente, la actividad también se define como la razón de la fugacidad de un componente a su fugacidad al estado estándar.

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0}$$

2.1.12.2 Coeficiente de Actividad

Un coeficiente de actividad es un factor empleado en termodinámica para considerar las desviaciones del comportamiento ideal en una mezcla de sustancias químicas. En una mezcla ideal, las interacciones entre cada par de especies químicas son la misma (o más formalmente, la entalpía de mezcla es cero) y, como resultado, las propiedades de las mezclas pueden ser expresadas directamente en términos de simples concentraciones o presiones parciales de las sustancias presentes. Por ejemplo: La Ley de Raoult. Las desviaciones de la idealidad son corregidas modificando la concentración por un coeficiente de actividad.

Es la razón de la actividad de un componente en una mezcla a su fracción molar o su concentración en términos de moles por unidad de volumen:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i}{x_i f_i^0}$$

Dónde:

γ_i : es el coeficiente de actividad, a_i es la actividad y x_i es la fracción molar del i-ésimo componente en una solución.

2.1.12.3 Potencial Termodinámico

Un potencial es una función escalar usado para representar el estado termodinámico de un sistema. El concepto de potencial termodinámico fue introducido por Piere Duhem en

1886. Josiah Williard Gibbs en sus artículos usaba el término de funciones fundamentales. Un potencial termodinámico principal que tiene una interpretación física es la energía interna, U. (Smith y Van Ness, 1979)

2.1.12.4 UNIQUAC

El modelo es un denominado modelo enrejado y ha sido derivado de la aproximación de primer orden de la interacción de las superficies moleculares en estadística termodinámica. Es modelo es sin embargo no completamente termodinámicamente consistente, debido a su enfoque en una mezcla de solo dos líquidos.

2.1.13 Energía libre de Gibbs

La energía libre de Gibbs, también conocida como la entalpía libre para distinguirlo de la energía libre de Helmholtz) es un potencial termodinámico que mide el máximo trabajo reversible que puede ser realizado por un sistema termodinámico a una temperatura y presión constante (isotérmico, isobárico)

2.1.13.1 Potencial Químico

El potencial químico de un componente i (μ_i) en un sistema está definido como el cambio en la energía libre de Gibbs con el cambio en los moles del componente i cuando la temperatura T y la presión P y los moles de otros componentes permanecen constantes. Es una propiedad intensiva. Para una sustancia pura el potencial químico y la energía libre molar son iguales. (Smith y Van Ness, 1979)

$$\mu_i = Gn_i = \bar{G}_i$$

2.1.14 Equilibrio Termodinámico

En un sistema en equilibrio termodinámico los campos termodinámicos son uniformes. Para una mezcla de dos componentes, la condición de equilibrio termodinámico

significa que la temperatura T , la presión p , el potencial químico del componente 1 y el potencial químico del componente 2 deben tener el mismo valor en cualquier parte del sistema. En particular, para dos fases A y B en la coexistencia, la condición de equilibrio está dado por:

$$T_A = T_B$$

$$P_A = P_B$$

$$\mu_{1A} = \mu_{1B}$$

$$\mu_{2A} = \mu_{2B}$$

Donde:

T_A , P_A , μ_{1A} y μ_{2A} denotan los campos en la fase A y la T_B , P_B , μ_{1B} y μ_{2B} denotan los campos en la fase B.

2.1.15 Equilibrio Líquido-Vapor

Equilibrio líquido-vapor es una condición donde un líquido y su vapor (fase gaseosa) están en equilibrio una con otra, una condición o estado donde la velocidad de evaporación (líquido cambiando a vapor) iguala a la velocidad de condensación (vapor cambiando a líquido) a un nivel molecular en la que no hay interconversión líquido-vapor neta (total).

2.1.15.1 Modelos de correlación y actividad de la fase líquida

2.1.15.1.1 La Ecuación de Gibbs-Duhem.

“La ecuación de Gibbs-Duhem relaciona entre sí los potenciales químicos de los componentes de una mezcla” (Smith y Van Ness, 1979). Cuando se aplica a una fase líquida y escrito en términos de los coeficientes de actividad, la forma isotérmica-isobárica para un sistema binario es:

$$x_1 * d \ln \gamma_1 + x_2 * d \ln \gamma_2 = 0$$

Prausnitz, Lichtenthaler y Gomes, 1999) indica que para una solución binaria cuyos datos isotérmicos están disponibles para un componente y donde la presión es suficientemente baja para permitir la omisión del efecto de la presión sobre el coeficiente de actividad en fase líquida, la ecuación de Gibbs-Duhem puede expresarse:

$$x_1 * \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} - x_2 * \frac{d \ln \gamma_2}{dx_2} = 0$$

2.1.15.2 La ecuación de Redlich-Kister

La ecuación que sigue se conoce comúnmente como la expansión Redlich-Kister en términos de la energía libre en exceso, se expresa:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 + \dots]$$

La expansión Redlich-Kister proporciona una expresión algebraica flexible que representa energía molar de Gibbs en exceso de una mezcla líquida. El primer término de la expansión es simétrico en x y da una parábola en que G^E se representa frente a la composición molar de la fase líquida “x”.

Los términos de corrección de potencia impar [primero (B), tercero (D), ...] son asimétricos en x y por lo tanto tienden a sesgar la parábola o bien a la izquierda o la derecha. Los términos de corrección par [segundo (C), cuarto (E), ...] son simétricas en x y tienden a aplanar o afinar la parábola.

2.1.15.3 Modelo de Margules

Smith y Van Ness (1979) afirma:

“Cuando la serie de Redlich Kister se trunca en el segundo parámetro, la ecuación recibe el nombre de Ecuación de Margules” (Aldana, 2015, p.26)

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A_{21} x_1 + A_{12} x_2$$

“Al derivar G^E/RT con respecto a x_1 , se puede obtener la expresión para el coeficiente de actividad” (Aldana, 2015, p.20):

$$\frac{G^E}{RT} = (A_{21} x_1 + A_{12} x_2) x_1 x_2$$

$$\frac{nG^E}{RT} = (A_{21} n_1 + A_{12} n_2) \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2}$$

$$Ln\gamma_1 = \left[\frac{\partial \left(\frac{nG^E}{RT} \right)}{\partial n_1} \right]_{P,T,n_2} = X_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]$$

$$Ln\gamma_2 = \left[\frac{\partial \left(\frac{nG^E}{RT} \right)}{\partial n_2} \right]_{P,T,n_1} = X_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]$$

Los coeficientes de actividad a dilución infinita, se evalúan a las condiciones límite, de modo que:

$$Ln\gamma_1^\infty = A_{12} (x_1 = 0)$$

$$Ln\gamma_2^\infty = A_{21} (x_2 = 0)$$

2.1.15.4 Modelo de Van Laar

En 1913, Van Laar observó que el recíproco de G^E/RT mantiene una relación lineal con respecto a la fracción molar x_1 . (Smith J.M, Van Ness H.C, 1979). (Aldana, 2015, p.22)

$$\frac{x_1 x_2}{g^E/RT} = \frac{x_1}{A_{21}} + \frac{x_2}{A_{12}} = \frac{A_{12}x_1 + x_2 A_{21}}{A_{12}A_{21}}$$

Los coeficientes de actividad

$$\ln \gamma_1 = \frac{x_2^2 A_{12}}{\left[1 + \left(\frac{A_{12}}{A_{21}} - 1\right) x_1\right]^2} = \frac{A_{12}}{\left(1 + \frac{A_{12}x_1}{A_{21}x_2}\right)^2}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{x_1^2 A_{21}}{\left[1 + \left(\frac{A_{21}}{A_{12}} - 1\right) x_2\right]^2} = \frac{A_{21}}{\left(1 + \frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1}\right)^2}$$

La falta de información en modelos potenciales y a su vez no depende de la temperatura, dificulta en su resolución, pero con los nuevos datos que se obtengan lo pueden facilitar. (Aldana, 2015, p.26)

2.1.15.5 La Ecuación de Wilson

En 1964 Wilson sugirió que en el nivel molecular una solución dada, comprende tipos de células, así para una solución binaria, comprende dos tipos de células: (Tassios, D. P., 1993.), (Chevalier, 2016)

- ✓ Uno formado por las moléculas que rodean una molécula del componente 1;
- ✓ La otra, por los que rodean a otro del componente 2.

Además, debido a las diferencias en las fuerzas inter e intramoleculares, los parámetros de la energía potencial $\lambda_{12} = \lambda_{21}$, λ_{11} y λ_{22} son diferentes, lo que conduce a composiciones locales que no son los mismos que los generales. Si, por ejemplo, las interacciones 1-1 y 2-2 son más fuertes que los de 1-2, las moléculas

prefieren rodearse de su propia especie. Como resultado, las fracciones molares de células x_{ij} , a las que se refiere como fracciones molares "locales" con i representando la molécula del centro de la celda, no son los mismos que los generales.

Tassios (1993.) Indica que las expresiones de exceso de energía libre de Gibbs, coeficiente de actividad y la ecuación de Wilson, tiene sus orígenes en la definición de composiciones locales, del mismo modo también en las ecuaciones (RTL y UNIQUAC).

Sobre esta base de consideraciones moleculares Wilson presentó la siguiente expresión para la energía de Gibbs de exceso de una solución binaria. (Prausnitz, Lichtenthaler y Gomes, 1999)

Las ecuaciones correspondientes para este modelo son:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \sum_{i=1}^N x_i \ln \left(\sum_j X_j \Lambda_{ij} \right)$$

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln(X_1 + \Lambda_{12}X_2) + x_2 \ln(X_2 + \Lambda_{12}X_2)$$

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{x_1}{x_1 x_2} \ln(X_1 + \Lambda_{12}X_2) + \frac{x_2}{x_1 x_2} \ln(X_2 + \Lambda_{12}X_2)$$

Los coeficientes de actividad derivados de esta ecuación son:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(X_1 + \Lambda_{12}X_2) + X_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{X_1 + \Lambda_{12}X_2} - \frac{\Lambda_{21}}{X_2 + \Lambda_{21}X_1} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(X_2 + \Lambda_{21}X_1) + X_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{X_1 + \Lambda_{12}X_2} - \frac{\Lambda_{21}}{X_2 + \Lambda_{21}X_1} \right)$$

2.1.15.6 El Coeficiente de Actividad a Dilución Infinita

El procedimiento para determinar los parámetros en un modelo de coeficientes de actividad involucra el ajuste de los datos experimentales en un rango de composición líquida.

$$X_1 = 0 \quad \ln \gamma_1^\infty = -\ln(\Lambda_{12}) + (1 - \Lambda_{21})$$

$$X_2 = 0 \quad \ln \gamma_2^\infty = -\ln(\Lambda_{21}) + (1 - \Lambda_{12})$$

Estimación de los coeficientes de interacción binaria de Wilson:

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp - \frac{a_{ij}}{RT}$$

v_i, v_j = volúmenes molares a la T de los líquidos puros

a_{ij} = constante independiente de X_i y T

2.1.16 Equilibrio de fases a presiones bajas y moderadas.

(Smith J.M, Van Ness H.C, 1979), (Balzhiser R.E., Samuels M.R., 1979).

2.1.16.1 ley de *RAOULT* modificada

En el equilibrio Líquido – Vapor de un sistema de gas real liquido real las fugacidades de los componentes dentro de la mezcla quedan como sigue:

Vapor:

$$\hat{f}_i^V = \varphi * P * y_i$$

Líquido:

$$\hat{f}_i^L = \gamma * f_i^L * x_i$$

$$f_i^L = \phi_i^{sat} P_i^{sat} e^{\left[\frac{V_i^L(P - P_i^{sat})}{RT} \right]}$$

En el equilibrio:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L$$

$$\varphi * P * y_i = \gamma * \phi_i^{sat} e^{\left[\frac{V_i^L(P - P_i^{sat})}{RT} \right]} * x_i$$

$$\frac{\phi}{\phi_i^{sat} P_i^{sat}} e^{\left[\frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right]} * P * y_i = \gamma * P_i^{sat} * x_i$$

$$\Phi * P * y_i = \gamma * P_i^{sat} * x_i$$

A Presiones bajas y moderadas se puede tomar $\Phi=1$

$$P * y_i = \gamma * P_i^{sat} * x_i$$

2.1.17 Construcción de diagramas p vs. xy y t vs. xy para sistemas binarios utilizando la ley de Raoult modificada

a. Algoritmo para construir diagramas P vs. XY a T constante

- Como la T es constante calcular las P_i^{sat} de ambos componentes; puede calcularse mediante la ecuación de Antoine

$$\ln P_i^{sat} = A - \frac{B}{T + C}$$

- Asumir los valores de la composición de la fase líquida del componente más volátil x_1 entre 0 y 1.
- Calcular la P del sistema empleando la Ley de Raoult Modificada colocándola en función de x_1 .

$$y_1 P = x_1 P_1^{sat} \gamma_1 \qquad y_2 P = x_2 P_2^{sat} \gamma_2$$

Sumar miembro a miembro, sabiendo que $y_1 + y_2 = 1$:

$$P = x_1 P_1^{sat} \gamma_1 + x_2 P_2^{sat} \gamma_2$$

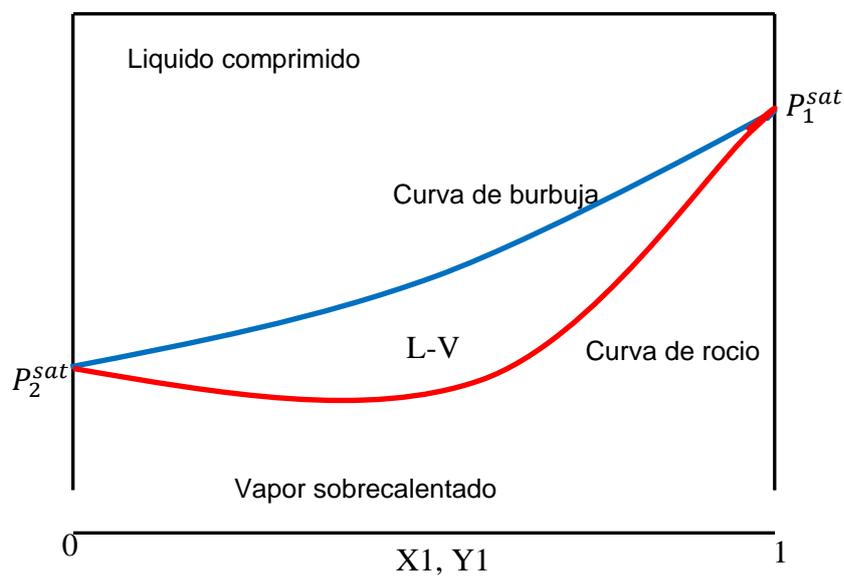
con cada valor de x_1 calcular la correspondiente presión

- La composición de la fase líquida se determina por Raoult.

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat} \gamma_1}{P}$$

Gráficamente, las curvas de rocío y de burbuja, se representan en el gráfico que sigue.

Figura N°1 Curva de rocío y de burbuja en función de la presión y la composición de etanol



b. Diagramas T vs. XY. Procedimiento para la elaboración de un diagrama T vs XY a P constante.

Dada una presión total P Calcular la T_i^{sat} para cada componente por Antoine.

$$T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i$$

- Con T_1^{sat} y T_2^{sat} calculados, asumir valores en ese rango.
- Con cada valor entre T_1^{sat} y T_2^{sat} , calcular P_1^{sat} y P_2^{sat} por Antoine

- Suponiendo válida la Ley de Raoult Modificada y estableciendo la relación de presión para 2 componentes:

$$P = x_1 P_1^{sat} \gamma_1 + x_2 P_2^{sat} \gamma_2$$

- Despejar x_1 y calcular esta para cada P_i^{sat}

$$x_1 = \frac{P - P_2^{sat} \gamma_2}{P_1^{sat} \gamma_1 - P_2^{sat} \gamma_2}$$

Conocidas todas las x_1 calcular y_1 por la ecuación de Raoult Modificada.

- Calcular todos los x_1 y calcular las y_1 por Raoult

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat} \gamma_1}{P}$$

Calcular y_1 a cada x_1 y P_1^{sat} con P constante.

Conocidas x_1 para cada T trazar la curva de burbuja.

Conocida y_1 para cada T trazar la curva de rocío.

Figura N°2:

Curva de rocío y de burbuja en función de la Temperatura y la composición de etanol a Presión constante

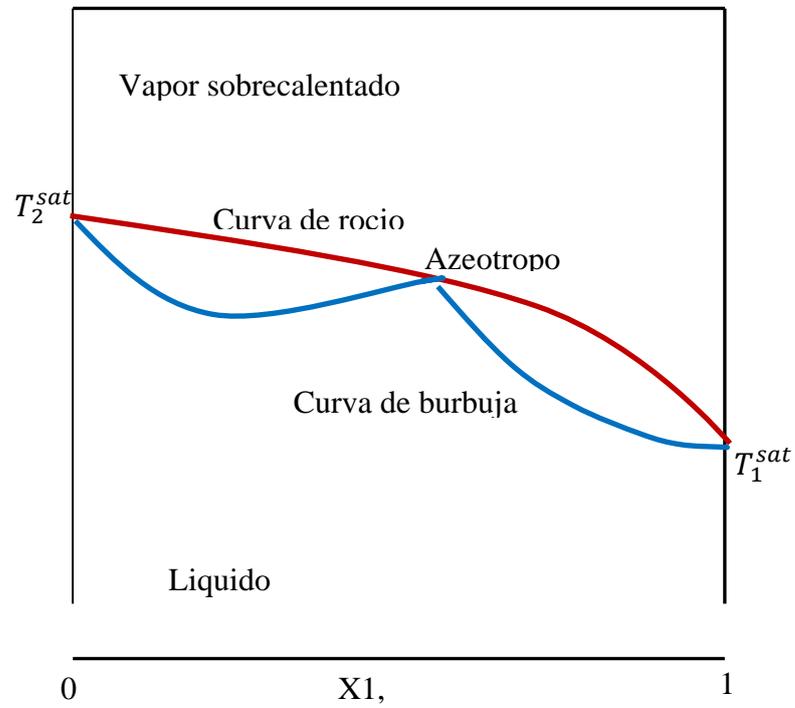


Figura N°2: Curva de rocío y de burbuja en función de la Temperatura y la composición de etanol a Presión constante.

CAPITULO III: METODOLOGIA

3.1 Sistema de destilación

La finalidad de este sistema es la separación de componentes y obteniendo la especie más volátil como producto. (Gomez, s.f) (Henley E.J-Seader J.D. , 2007)

En esta investigación se pretende separar etanol de agua en donde inicialmente se encuentra en una concentración del 20% Vol y se desea lograr una concentración de 94% Vol. Este sistema está elaborado de acero inoxidable, ya que soporta condiciones de operación altas. (Perry, 1963).

Al aislarle la tubería de corriente de vapor influye en la calidad de lo que se quiere obtener, para evitar la condensación prematura del mismo. La estructura del sistema de destilación simple lo conforman tres equipos individuales: (McCabe Smith, 1956)

3.1.1 Columna de Destilación con Reflujo (Columna de Rectificación)

Este equipo tiene la función de separar componentes de acuerdo a sus puntos de ebullición. Las condiciones para que ocurra la correcta separación de los componentes tiene que ser apropiadas ya sea la temperatura y presión, la transferencia de masa que existe entre el componente liviano y pesos van variando a lo largo de la operación. (McCabe y Smith, 1956)

Para la obtención del componente deseado, la mezcla líquida es calentada, con la finalidad de hacer volatilizar en componente con menor punto de ebullición, esta pasará de líquida a fase vapor, que posteriormente pasará por un condensador en donde el cambio de fase será inverso, es decir de vapor a líquido. La corriente de salida del condensador es dividida en 2, una corriente de reflujo y otra de destilado, el reflujo es fundamental para que

ocurra la transferencia de masa entre el vapor que asciende y el líquido del reflujo que desciende por la columna. Entre los productos que se obtiene después de la destilación se puede mencionar al producto de cola que es el componente o componentes que no se volatilizaron y el producto de cabeza que es componente deseado (Henley, 2007)

La corriente de entrada de la alimentación se encuentra en la parte media del equipo destilador, la sección que se encuentra por debajo del punto de alimentación se conoce como zona de empobrecimiento y la que se encuentra por arriba del punto de alimentación se le conoce zona de enriquecimiento. (Henley, 2007)

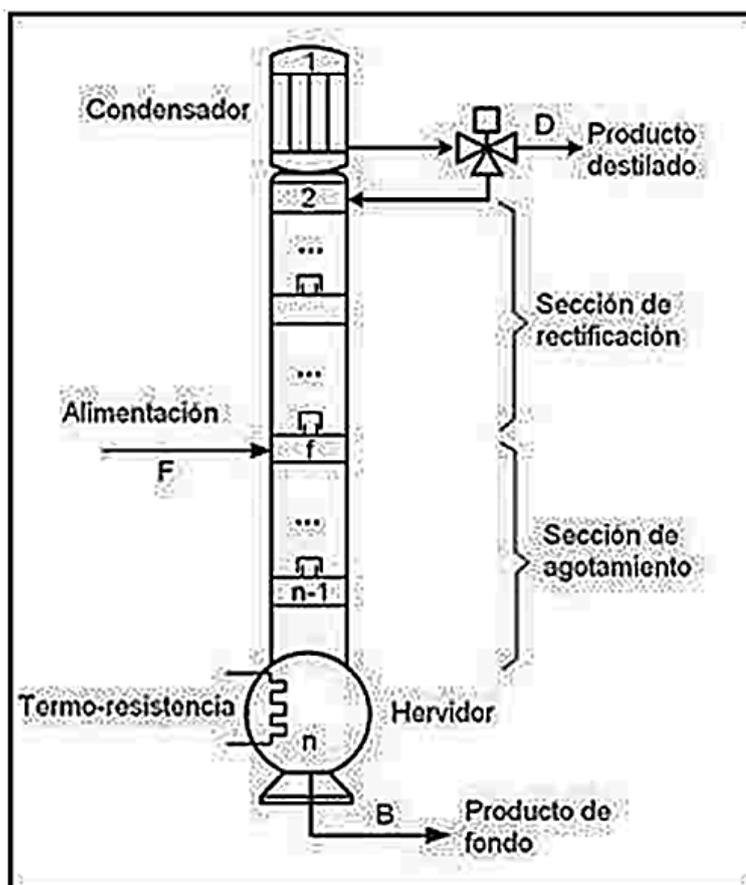


Figura 3: Diagrama de una Columna de Destilación con sus partes.

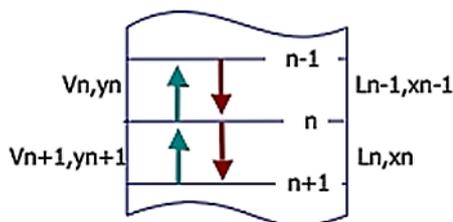
Existen diversos tipos de destilación, entre ellos se encuentra la destilación simple, cuyo funcionamiento se mencionó anteriormente y la destilación compleja que normalmente se utiliza para la separación cuando existe muchos componentes en separar. (Henley y Seader, 2007),

La utilización de empaques, platos y bandejas en la estructura del destilador simple, es para optimizar contacto del líquido y del vapor y en consecuencia aumentar la transferencia de masa de estas 2 fases. (Henley y Seader, 2007),

Se tiene que tomar en cuenta el balance de masa global en el diseño del destilador. Para el cálculo de numero de platos y a que altura de la columna de destilación se va encontrar la alimentación se hace uso del Método de McCabe – Thiele, con esto se puede graficar la curva de equilibrio. (Henley y Seader, 2007)

3.1.2 Método Mc Cabe – Thiele.

Fundamento: el método grafico que desarrollaron estos autores, permite la determinación de los platos teóricos en un destilador para la separación de 2 componentes, generando una línea de operación y una curva de equilibrio y-x. Cuando el líquido y el vapor ingresan al plato, alcanzan el equilibrio y salen de ella. (McCabe, Smith, 1956), (Henley y Seader, 2007), (Perry, 1963).



3.1.2.1 Determinación de las líneas de operación.

3.1.2.1.1 Sección de enriquecimiento.

La figura 3, es el equipo de destilación que opera de manera continua, la alimentación ingresa por parte media de la columna del destilador, la alimentación esta representada con la letra F, el destilado por D y el producto de cola por B.

El balance de materia total realizado en la columna es lo siguiente,

$$F = D + W$$

Y un balance global para el componente A,

$$F \cdot x_F = D \cdot x_D + B \cdot x_B$$

En la figura 7, se realiza un balance de materia total en el plato "n" lo cual resulta,

$$V_{n+1} + L_{n-1} = V_n + L_n$$

En este plato "n" un balance de componente respecto a A (más volátil) da,

$$V_{n+1} \cdot y_{n+1} + L_{n-1} \cdot x_{n-1} = V_n \cdot y_n + L_n \cdot x_n$$

En la figura 4 se observa el mecanismo de operación en el equipo, en ello se aprecia la salida del vapor por la parte superior, específicamente de un componente y1 que llega al condensador y pasa del vapor a líquido, a la salida del condensador la corriente es dividida en 2 corrientes, la del reflujo L y destilado D, cabe mencionar y1 y xD tiene la composición.

Se realizó una suposición de un derrame equimolar, en las secciones las cantidades que permanecen constantes son la del líquido y vapor, $L_1 = L_2 = L_n$ y $V_1 = V_2 = V_n = V_{n+1}$.

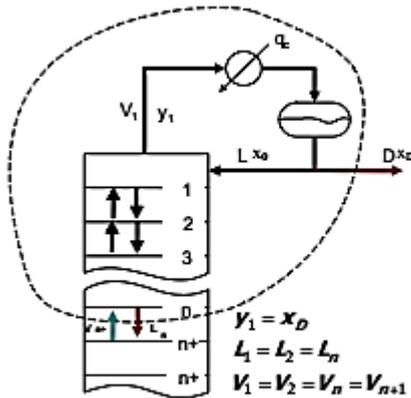


Figura 4: balance masa sección

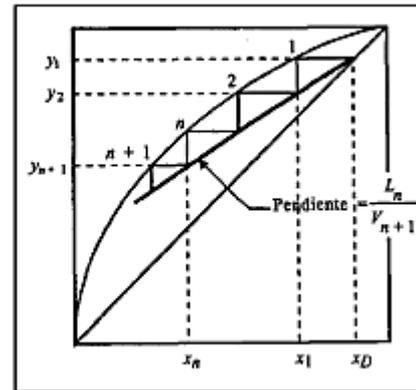


Figura 5: construcción línea

En esta sección (dentro de la línea punteada) un balance de materia total,

$$V_{n+1} = L_n + D$$

Y un balance de materia respecto al componente A,

$$V_{n+1} \cdot y_{n+1} = L_n \cdot x_n + D \cdot x_D$$

Al despejar la fracción molar del vapor y_{n+1} , se obtiene la línea de operación de la sección de enriquecimiento (LOSE),

$$y_{n+1} = \frac{L_n}{V_{n+1}} \cdot x_n + \frac{D \cdot x_D}{V_{n+1}}$$

En función a una relación de reflujo R (donde $R = L_n/D$),

Puesto que $V_{n+1} = L_n + D$:

$$\frac{L_n}{V_{n+1}} = \frac{L_n}{L_n + D} = \frac{L_n/D}{L_n/D + 1} = \frac{R}{R + 1}$$

$$\frac{D}{V_{n+1}} = \frac{D}{L_n + D} = \frac{D/D}{L_n/D + 1} = \frac{1}{R + 1}$$

De todo esto, la línea de operación en función de la relación de reflujo R se representa de la siguiente manera,

$$y_{n+1} = \frac{R}{R + 1} x_n + \frac{x_D}{R + 1}$$

El resultado de esta ecuación permite graficar y_{n+1} vs. x_n , obteniéndose una línea recta, en referencia a los componentes que se encuentran contacto.

Así, la pendiente es $R/(R+1)$ ó L_n/V_{n+1} .

Cuando $x = 0$, $y(0) = x_D/(R+1)$

Cuando $x = y$, $x = x_D$ (Punto de partida de la LOSE).

Para la determinación de las etapas teóricas se empieza de la fracción del destilado y escalonando el primer plato hasta x_1 (figura 3). Entonces, y_2 es la composición del vapor que pasa por el líquido x_1 . De esta manera se realiza para los otros platos de la sección de enriquecimiento, hasta llegar a alcanzar el plato por donde ingresa la alimentación.

3.1.2.2 Sección de agotamiento

Esta sección involucra a todo aquello que se encuentra por la parte debajo del ingreso de la alimentación.

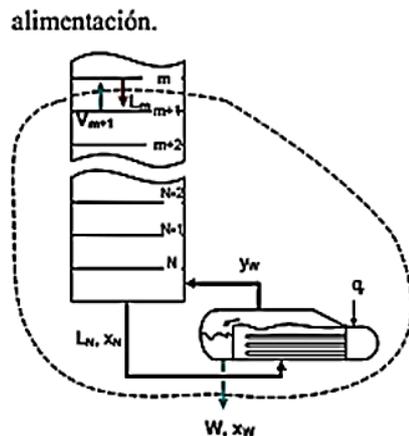


Figura 6

Sección agotamiento

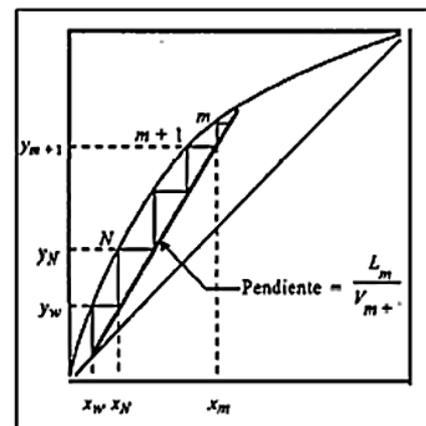


Figura 7

Construcción etapas LOSE

Para encontrar su línea de operación, se realiza un balance de materia total y del componente A (Figura 6). Un balance total de materia resulta, Y un balance de materia del componente A,

$$V_{m+1} \cdot y_{m+1} = L_m \cdot x_m - W \cdot x_W$$

Cuando despejamos y_{m+1} obtenemos la línea de operación de la sección de agotamiento (LOA),

$$y_{(m+1)} = \frac{L_m}{(V_{m+1})} x_n - \frac{(W x_w)}{(V_{m+1})}$$

Puesto que suponemos flujo equimolar, $L_m = L_N$ y $V_{m+1} = V_N$.

La pendiente de la LOSA es L_m/V_{m+1} .

Cuando $x = 0$: $y(0) = - (B x_B) / V_{(m+1)}$

Cuando $y = x$: $x = x_W$.

En la determinación de las etapas teóricas en este caso se comienza de x_W y consecutivamente hasta llegar x_N (figura 5). Entonces, y_W es la composición del vapor que pasa por el líquido x_N . De esta manera siguiendo el mismo procedimiento se aplica para los demás platos teóricos de la zona de enriquecimiento hasta alcanzar el plato por donde ingresa la alimentación.

3.1.2.2.1 Línea de alimentación:

La alimentación representa por F , presentan condiciones que permite la determinación de la relación V_m/V_n , donde V_m representa el vapor de zona de empobrecimiento y V_n representa el vapor de la zona de enriquecimiento, al igual también permite la determinación de la relación L_m/L_n en los líquidos.

La alimentación tiene condiciones que para cuestiones de cálculo, está representada por “ q ”, que viene a ser el calor necesario separar 1 mol de alimentación de acuerdo a las condiciones que tenga, entre el calor latente molar de vaporización de la alimentación.

En términos de entalpía la ecuación de q la podemos escribir,

$$q = (HV-hF)/(HV-hL)$$

Donde,

HV: entalpía de alimentación al punto de rocío

hF: entalpía de alimentación en condiciones de entrada

hL: entalpía de alimentación al punto de burbuja

También consideramos “ q ” como la relación entre los moles de líquido saturado en el plato de alimentación por cada mol alimentado a la columna.

En la figura 6 apreciamos como si la alimentación posee parte de vapor, se añadirá a V_m y da V_n ; si la alimentación posee parte de líquido, se agregará a L_n para dar L_m .

Se obtiene el punto de intersección entre las líneas de operación de agotamiento y enriquecimiento en una gráfica $y - x$ como sigue:

a) Escribimos las ecuaciones de las LOSE y LOSA omitiendo los subíndices de los platos,

$$\text{LOSE: } V_n.y = L_n.x + D.xD \quad (\text{III})$$

$$\text{LOSA: } V_m.y = L_m.x - B.xB \quad (\text{IV})$$

Donde “ x ” e “ y ” nos da el punto de intersección de las dos líneas de operación.

b) Restamos las ecuaciones (IV) – (III),

$$(V_m - V_n)y = (L_m - L_n)x - (B.xB + D.xD) \quad (\text{V})$$

c) Sustituyendo en la ecuación (V) a las ecuaciones (I), (II) así como el balance de materia para el componente A en la columna y reordenando,

$$\text{De la ec (I): } (L_m - L_n) = q.F$$

$$\text{De la ec (II): } (V_m - V_n) = (q-1) F$$

$$\text{Del balance de A en la columna: } F.xF = (B.xB + D.xD)$$

Para obtención del resultado operación de la alimentación se reemplaza y despeja ec, anterior,

$$\Rightarrow (q - 1) F \cdot y = q \cdot F \cdot x - F \cdot x_F$$

$$y = \frac{q}{(q-1)} x - \frac{x_F}{(q-1)}$$

$$\text{Pendiente: } \frac{q}{(q-1)}$$

$$\text{Cuando } y = x: x = x_F$$

3.1.2.2.2 Cálculo de la relación de reflujo.

Reflujo total.

Existe una dependencia entre la cantidad de platos ideales y las líneas de operación. La relación de reflujo $R = L_0/D$, sirve para la fijación de estas líneas que se encuentran en la parte superior de la columna.

Uno de los valores límites de esta relación de reflujo R es el de reflujo total o $R = \infty$.

Puesto que R depende de L_0 , entonces L_0 es muy grande lo cual significa que la pendiente de la LOSE: $R/(R+1)$ es uno (1) y que las líneas de operación de ambas secciones coinciden con la diagonal de 45° (línea $y = x$).

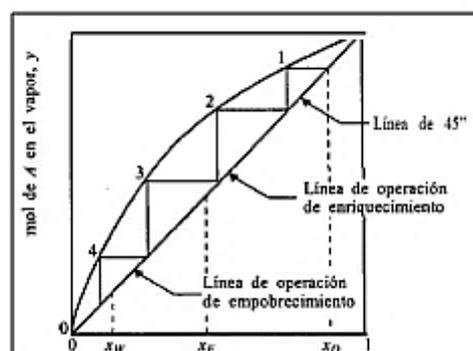


Figura 8: Determinación del número mínimo de etapas N_m

La obtención de las etapas teóricas se realiza a partir del escalonamiento de los platos de x_D a x_W (Figura 8). En este caso existe un mínimo de etapas (N_m) para la operación de separación.

En la interpretación de la condición de reflujo se puede mencionar como requisito el tamaño del condensador y el diámetro del destilador para conocer la velocidad con la cual se alimentará.

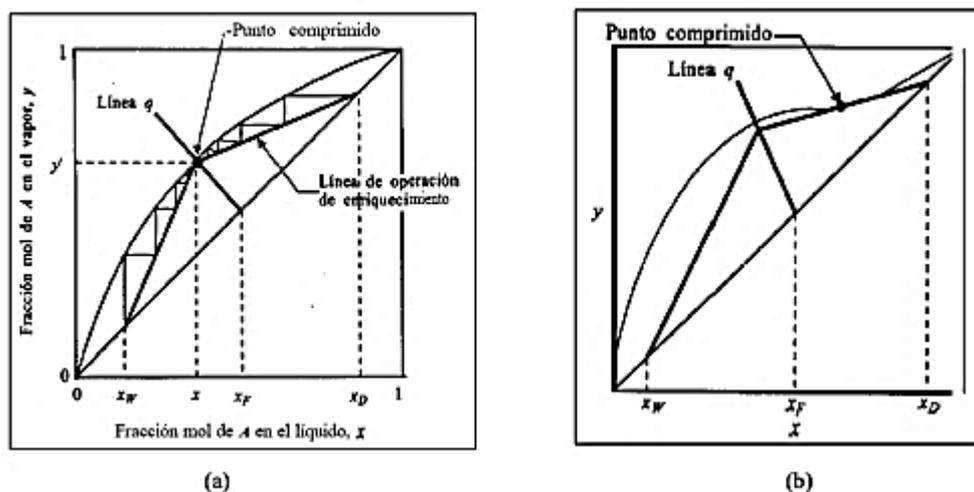


Figura 9: Determinación del reflujo mínimo

Reduciendo R la pendiente de la LOSE también se reduce y la intersección de la LOSE con la LOSA se aproxima a la curva de equilibrio, si en el caso llegue a juntarse la intersección con la línea de equilibrio, hace que se aumente el número de etapas y al igual también aumenta la cantidad de platos. (Figura 9(a)).

La pendiente de la LOSE será:

$$\frac{R_m}{R_m + 1} = \frac{x_D - y'}{x_D - x'}$$

Y el intercepto cuando $x = 0$: $y(0) = \frac{x_D}{R_m + 1}$

Si en caso la línea de equilibrio presenta una inflexión como se aprecia en la Figura 9(b), la línea de operación a reflujo mínimo será tangente a la línea de equilibrio, es decir, la presencia del punto comprimido se encontrará en el punto de inflexión. (McCABE, W.; SMITH, J., 1956), (Henley E.J-Seader J.D. , 2007).

Reflujo de operación.

La aplicación del reflujo de la operación está dada entre el límite del reflujo total (número mínimo de platos) y el límite de reflujo mínimo (número infinito de platos). En este caso un balance económico de todos los costos fijos del equipo y de la operación es muy importante para hacer la selección del valor de R.

Con las demostraciones realizadas se puede indicar la relación de reflujo de operación se debe encontrar en el rango de 1,2 a 1,5 el valor de reflujo mínimo. (McCABE, W.; SMITH, J., 1956), (Henley E.J-Seader J.D., 2007), (PERRY, J. H., 1963.).

3.2 Caso de aplicación: mezcla líquida: etanol (1)-agua (2).

3.2.1 Modelo termodinámico de equilibrio líquido vapor del sistema etanol (1)-agua (2).

(Jimenez, M.C., Soto, J. y Villaescusa, M.A. , 2006).

Diagrama X1, Y1, a P=1,013 bar (1 atm):

Considerando comportamiento ideal de la fase vapor, esto debido a que se opera a baja presión, 1,013 bar (1 atmosfera), se puede tomar $\Phi=1$.

$$P * y_i = \gamma_i * P_i^{sat} * x_i \quad (1)$$

$$y_1 + y_2 = 1 \quad (2)$$

$$y_i = \frac{\gamma_i * P_i^{sat} * x_i}{P} \quad (3)$$

Entonces:

$$P = x_1 P_1^{sat} \gamma_1 + x_2 P_2^{sat} \gamma_2 \quad (4)$$

Presión de saturación de componentes puros; ecuación de Antoine:

$$\log P_i^{sat} = A - \frac{B}{T(^{\circ}C) + C} \quad (P_i^{sat} \text{ (bar)})$$

Cálculo de los coeficientes de actividad, mediante ecuación de Wilson:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(X_1 + \Lambda_{12} X_2) + X_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{X_1 + \Lambda_{12} X_2} - \frac{\Lambda_{21}}{X_2 + \Lambda_{21} X_1} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(X_2 + \Lambda_{21} X_1) + X_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{X_1 + \Lambda_{12} X_2} - \frac{\Lambda_{21}}{X_2 + \Lambda_{21} X_1} \right)$$

Estimación de Λ_{12} y Λ_{21} :

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp - \frac{a_{ij}}{RT}$$

$$a_{12} = (\lambda_{12} - \lambda_{11}), \text{ (cal/gmol).}$$

$$a_{21} = (\lambda_{21} - \lambda_{22}), \text{ (cal/gmol).}$$

$$v_1, \text{ (cm}^3\text{/mol).}$$

$$v_2, \text{ (cm}^3\text{/mol).}$$

v_i, v_j = volúmenes molares a la T de los líquidos puros

a_{ij} = constante de interacción energética, independiente de X_i y T, para cada par de sustancias.

$$y_1 = \frac{x_1 * P_1^{sat} * \gamma_1}{P}$$

$$y_2 = \frac{x_2 * P_2^{sat} * \gamma_2}{P}$$

3.2.2 Procedimiento de cálculo de las coordenadas X1, Y1 a P= 1,013 bar

- a. Obtener los parámetros de interacción energética molar, del etanol-agua, de Wilson. (Smith J.M, Van Ness H.C, 1979).

$$a_{12} = (\lambda_{12} - \lambda_{11}) = 382,3 \text{ (cal/gmol)}.$$

$$a_{21} = (\lambda_{21} - \lambda_{22}) = 955,45 \text{ (cal/gmol)}.$$

- b. Obtener los volúmenes molares del etanol y agua, (Horacio Correa, 2015)

$$v_1 = 23,01241 + 0,17621 * T - 0,00019 * T^2, \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

$$v_2 = 22,88689 - 0,03642 * T + 0,00007 * T^2, \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

- c. Aplicar la ecuación de Antoine para calcular las presiones de vapor del agua pura y del etanol puro a la temperatura (T°C) deseada. (Smith J.M, Van Ness H.C, 1979).

$$\log P_i^{sat} = A_i - B_i / (T(^{\circ}\text{C}) + C_i), \text{ bar}.$$

Tabla N° 1: constantes de Antoine para etanol y agua

CONSTANTES DE ANTOINE					
ETANOL(1)			AGUA(2)		
A1	B1	C1	A2	B2	C2
5,33675	1648,122	230,807	5,11564	1687,537	230,17

Fuente: (Smith y Van Ness, 1979).

$$\text{Log} P_1^{sat} = 5,33675 - 1648,122 / (T(^{\circ}\text{C}) + 230,807)$$

$$\text{Log} P_2^{sat} = 5,11564 - 1687,537 / (T(^{\circ}\text{C}) + 230,17)$$

$$P_1^{sat} = 10^{(5,33675 - 1648,122 / (T(^{\circ}\text{C}) + 230,807))}, \text{ bar}$$

$$P_2^{sat} = 10^{(5,11564 - 1687,537 / (T(^{\circ}\text{C}) + 230,17))}, \text{ bar}$$

- d. Estimar los coeficientes de actividad del etanol (1) y del agua (2), mediante el modelo de Wilson.

d.1. Estimación de Λ_{12} y Λ_{21} de Wilson:

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} * \text{EXP}((\lambda_{12} - \lambda_{11})/(R * T))$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_2}{v_1} * \text{EXP}(-(\lambda_{21} - \lambda_{22})/(R * T))$$

d.2. Aplicar el modelo de Wilson y calcular los coeficientes de actividad γ_1 γ_2 .

$$\text{Ln}\gamma_1 = -\text{Ln}(X_1 + \Lambda_{12}X_2) + X_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{X_1 + \Lambda_{12}X_2} - \frac{\Lambda_{21}}{X_2 + \Lambda_{21}X_1} \right)$$

$$\text{Ln}\gamma_2 = -\text{Ln}(X_2 + \Lambda_{21}X_1) + X_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{X_1 + \Lambda_{12}X_2} - \frac{\Lambda_{21}}{X_2 + \Lambda_{21}X_1} \right)$$

Entonces:

$$\gamma_1 = \text{EXP}(\text{Ln}\gamma_1)$$

$$\gamma_2 = \text{EXP}(\text{Ln}\gamma_2)$$

e. Calcular las constantes de equilibrio de fases de los componentes 1 y 2:

$$K_1 = \gamma_1 * P_1^{sat} / P$$

$$K_2 = \gamma_2 * P_2^{sat} / P$$

f. Obtener Y1, Y2

$$Y_1 = K_1 * X_1$$

$$Y_2 = K_2 * X_2$$

g. Determinar las temperaturas de ebullición normal (a 1,013 bar) del etanol (1) y del agua (2). (Smith J.M, Van Ness H.C, 1979):

$$T1(^{\circ}\text{C}) = 78,37$$

$$T2(^{\circ}\text{C}) = 100$$

h. Para una concentración definida de etanol, en el rango ($0 \leq X_1 \leq 1$), de una mezcla etanol-agua.

i. Asumir una temperatura T(^{\circ}\text{C}), en el rango de los puntos de ebullición normal del etanol y del agua, es decir: $78,37 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 100$, para cada X1 definida y

realizar la secuencia de cálculos hasta obtener Y_1 y Y_2 en la etapa f de este procedimiento.

- j. Calcular, $S=(Y_1 + Y_2)$; si esta suma es aproximadamente 1, entonces la temperatura $T_i(^{\circ}C)$ de equilibrio asumida para la mezcla líquida de composición X_1 , es correcta; de lo contrario, se corrige la temperatura asumida $T_{i+1}(^{\circ}C)=T_i(^{\circ}C)+\Delta T_i(^{\circ}C)$ y se vuelve a calcular hasta que la suma $S \cong 1$, entonces la temperatura que cumple tal condición será la temperatura de equilibrio de las fases líquido-vapor de la mezcla para tal composición de etanol; es decir las coordenadas X_1, Y_1 , cuyo diagrama de equilibrio utiliza el método de McCabe-Thiele.
- k. Los cálculos indicados en j, se realizan mediante la aplicación de una hoja de cálculo Excel, para todos los puntos que se presentan en anexos A1 y A2 donde se muestran los cálculos para dos puntos de la tabla.
- l. Con los datos obtenidos de los cálculos precedentes se construye la figura de la curva de equilibrio X_1, Y_1 obtenida por el procedimiento propuesto.
- m. Los valores obtenidos se validan con datos experimentales obtenidos de la literatura especializada. (Iral Maldonado, H.,A., 2017)

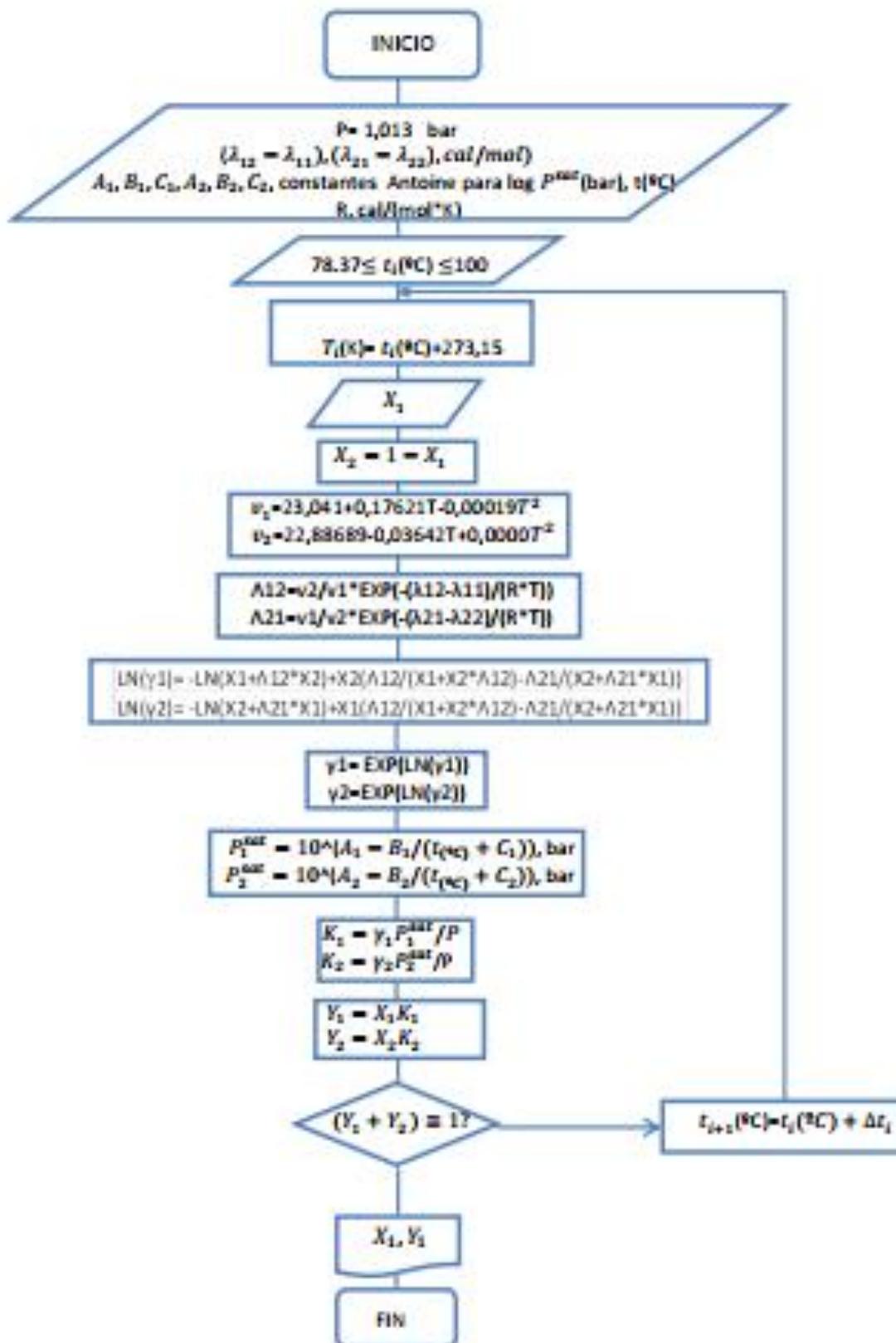


Figura N° 10: Diagrama de Flujo de cálculo de cada punto coordinado X1, Y1 a presión constante de P= 1,013 bar.

Presión Total, P= 1,013 bar

Tabla N°2: Datos experimentales de ELV de mezcla de etanol-agua

Fracción molar de Etanol en fase líquida X1 y en fase vapor Y1	
X1	Y1
0	0
0,019	0,170
0,0721	0,3891
0,0966	0,4375
0,1238	0,4704
0,1661	0,5089
0,2337	0,548
0,2608	0,558
0,3273	0,583
0,3965	0,6122
0,5079	0,6564
0,5198	0,6599
0,5732	0,6841
0,6763	0,7385
0,7472	0,7815
0,8954	0,8954
0,93	0,92
0,97	0,96
1,00	1,00

Fuente: (Iral, 2017).

CAPITULO IV: RESULTADOS

4.1 RESULTADOS

Aplicando el procedimiento precedente y planteado en la figura N° 10, para mezclas de las concentraciones indicadas en la tabla que sigue, se calculó la temperatura de equilibrio correspondiente (columna 1 de la tabla siguiente), luego se obtuvo el valor respectivo de Y1 y por ende de Y2 con una aproximación de 0,001, obteniéndose la tabla que sigue. En anexo se muestra el cálculo para $X_1 = 0,1$, encontrándose que Y1 de equilibrio es 0,44992419, para la suma de $Y_1 + Y_2$ es 0,99914917 con una aproximación a 1 de 0,00085083, por lo que se acepta el valor de la temperatura de 86,9°C.

Del mismo modo se calcularon los otros Y, para cada valor de X, obteniéndose la temperatura de equilibrio de la primera columna de la tabla, los respectivos valores de Y1 y la aproximación a la unidad en la última columna de la tabla que sigue.

Tabla N° 3: Valores calculados de Y1 para X1 a la temperatura de equilibrio correspondiente a presión total constante de 1,013 bar.

P= 1,013 bar (1 atm)					
T (°C)	X1	Y1	Y2	Y1+Y2	(1-(Y1+Y2))
100	0	0	0,99750497	0,99750497	0,00249503
90,4	0,05	0,33769092	0,668224052	1,00591497	-0,00591497
86,9	0,1	0,44992419	0,54922498	0,99914917	0,00085083
85	0,2	0,56620349	0,43643917	1,00264266	-0,00264266
84,5	0,3	0,58400192	0,41453513	0,99853705	-0,00763705
84,5	0,4	0,6122176	0,38578206	0,99799966	0,00200034
84,3	0,5	0,65784043	0,3392614	0,99710183	0,00289817

83,65	0,67	0,73114257	0,26856583	0,9997084	0,0002916
83	0,74	0,78999416	0,20702314	0,9970173	0,0029827
80,4	0,8954	0,8964975	0,09019451	0,98669201	0,01330799
78,7	0,95	0,9399543	0,0600357	0,99999	1E-05
78,35	1	1,00027874	0	1,00027874	-0,00027874

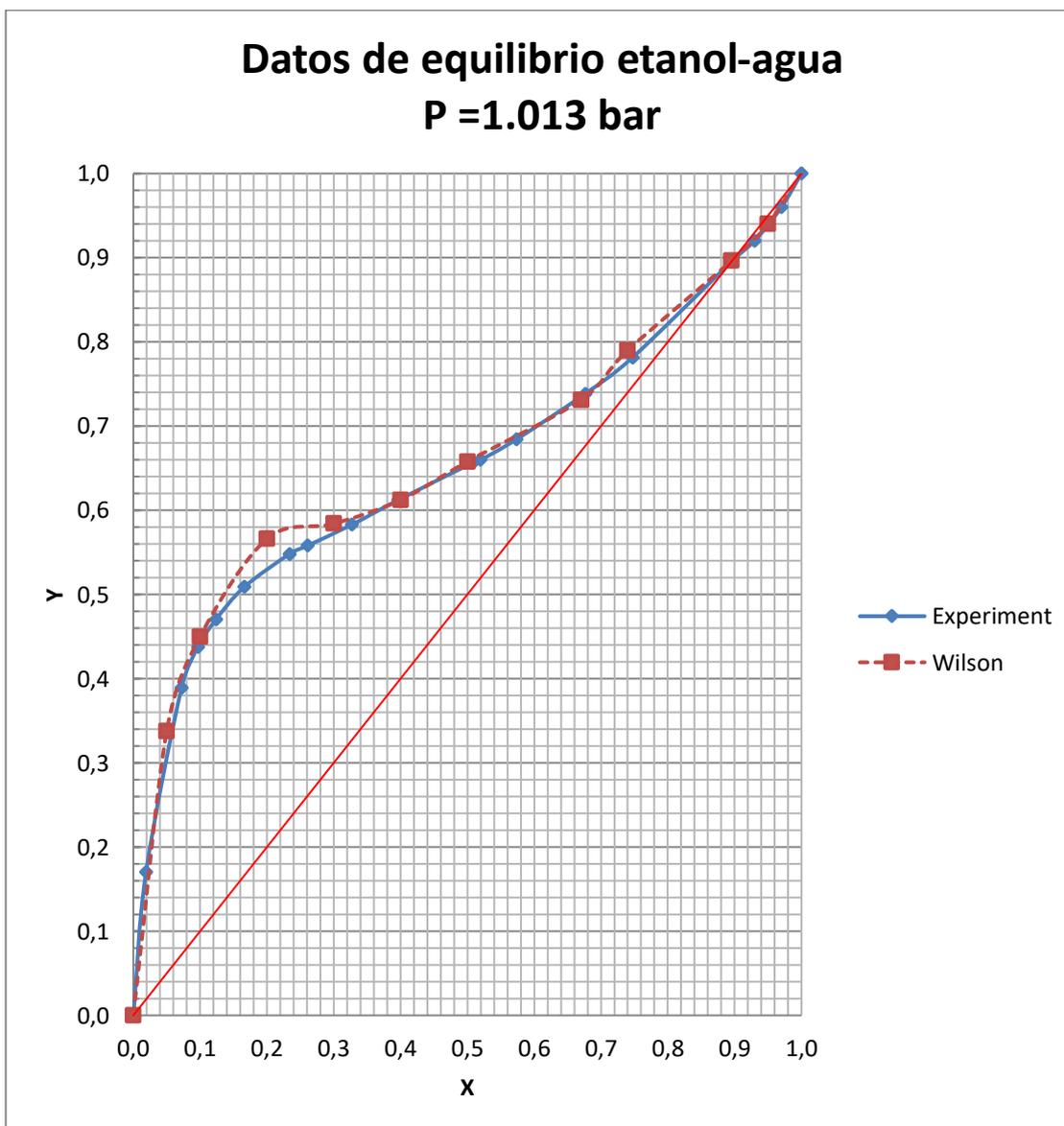


Figura N° 11: Curvas de equilibrio con datos experimentales y datos calculados con ecuación de Wilson- Antoine.

4.1.1 Aplicación Método gráfico McCabe-Thiele:

En una industria dedicada a la destilación se trata grandes cantidades de volumen en donde el etanol constituye el 18% y la otra parte de agua.

Si se quiere obtener etanol al 80% mol teniendo un reflujo interno de 0.818 y en la parte inferior de 2% de peso del etanol, las condiciones como la presión es de 1 atm.

La salida del producto de colas se realiza mediante una corriente que se encuentra en la parte inferior de la columna. La determinación de los platos teóricos es muy importante en el diseño del equipo de destilación, por eso se plantea la pregunta ¿cuántos platos teóricos se requieren? (Valiente, 2010)

Datos

- a. Concentraciones en fracciones molares, X_1 , Y_1 , a 1,013 bar (1atm),
experimentales tabla N°...2. y calculados tabla N°3.
- b. Esquema del destilador:

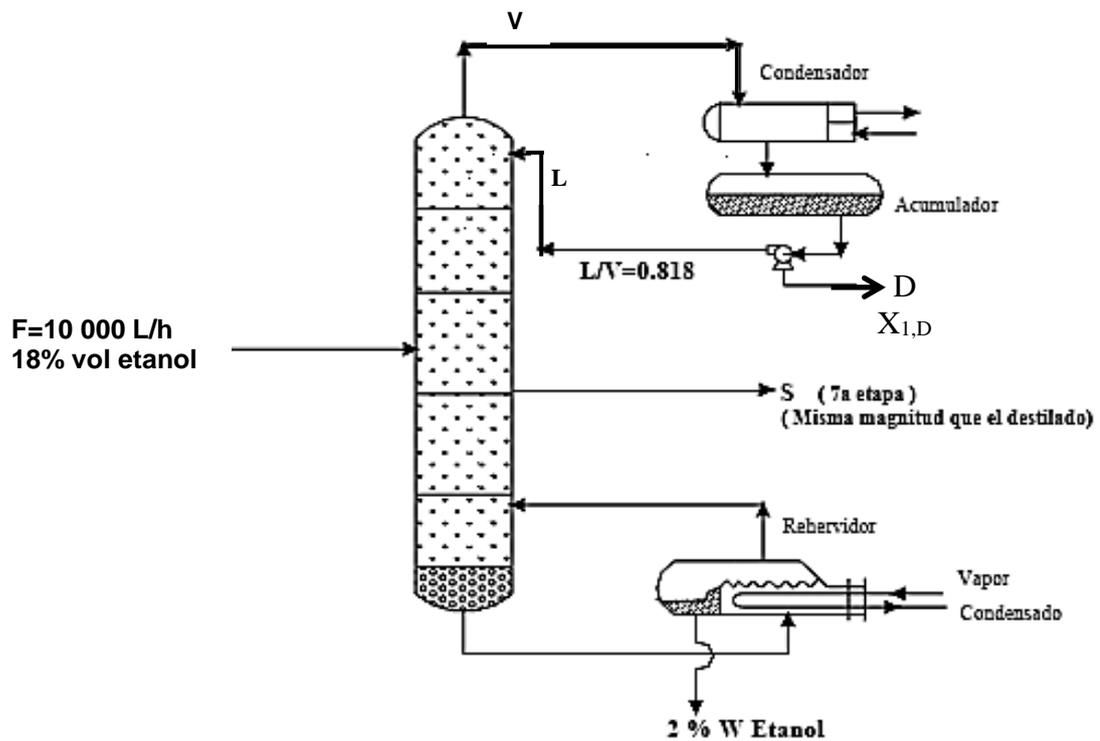


Figura N° 12: Esquema del destilador del problema de aplicación

c. Curva de equilibrio: la curva con datos calculados y con datos experimentales se aprecia en la figura N°.....

d. Línea de rectificación:

$$Y = \frac{R}{R+1}X - \frac{XD}{R+1}$$

e. Línea de agotamiento

$$y_{(m+1)} = L_{m+1}/(V_{m+1}) * x_n - (W * x_w)/(V_{m+1}), \text{ o:}$$

$$Y = \frac{L}{V}x - \frac{W * X_w}{V+1}$$

f. Línea de alimentación:

$$Y = \frac{q}{q-1} * X - \frac{X_F}{q-1}$$

g. Reflujo Externo

$$R = L/D$$

$$R = \frac{L}{D} = \frac{1}{\left[\frac{L}{V}\right] - 1}$$

$$R = \frac{L}{D} = \frac{1}{\left[\frac{1}{0,818}\right] - 1} = 4,494$$

$$\frac{x_D}{R + 1} = \frac{0,8}{4,494 + 1} = 0,145$$

La densidad de una solución al 18% volumen, medida a 15°C es de 0,97794 kg/L (y que el porcentaje en masa de alcohol es de 12,85%). (Perry, J. H, 1963).

Alimentación:

F= 1000 L/h de mezcla etanol-agua

F= 1000 L/h*0,97794 kg/h=9779,4 kg/h

F= 9779,4 kg/h* 0,1285/46 + 9779,4*0,8715) /18 = 500,804 kgmol/h

Composición:

$$X_{1,F} = \frac{9779,4 * 0,1285/46}{500,804} = 0,054$$

$$x_{1, en W} = \frac{\frac{2}{46}}{\left(\frac{2}{46}\right) + \left(\frac{98}{18}\right)} = 0,008$$

Balance material:

Balance global

$$F = D + S + W$$

Sustituyendo valores y considerando que S=D:

$$500.804 = 2D + W \quad (a)$$

El método gráfico de destilación binaria de McCabe-Thiele, se basa en la curva de equilibrio liquido-vapor de los componentes de la solución binaria, en este caso, del etanol-agua, a 1 atm de presión; y las líneas de operación de enriquecimiento, de agotamiento y de alimentación, en el plano X_1, Y_1 .

La curva de equilibrio, X_1, Y_1 , se obtiene con los datos experimentales de la tabla N°

Las líneas de enriquecimiento, de agotamiento, se obtienen mediante balances de materia y la de alimentación, se obtiene de acuerdo a las condiciones del alimento.

Líneas de Operación:

Balance de soluto X_1 :

$$F \cdot X_1 = D \cdot X_1 + S \cdot X_1 + W \cdot X_1$$

De la gráfica precedente se lee que $X_1, S = 0,34$

Sustituyendo valores:

$$500.804(0.054) = 0.8D + 0.34S + 0.008W$$

Si $S = D$ (de la misma magnitud)

$$27.043 = 1.14D + 0.008W \quad (b)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones (a), (b):

$$D = 20,495 \text{ kgmol/h}$$

$$S = 20,495 \text{ kgmol/h}$$

$$W = 459,814 \text{ kgmol/h}$$

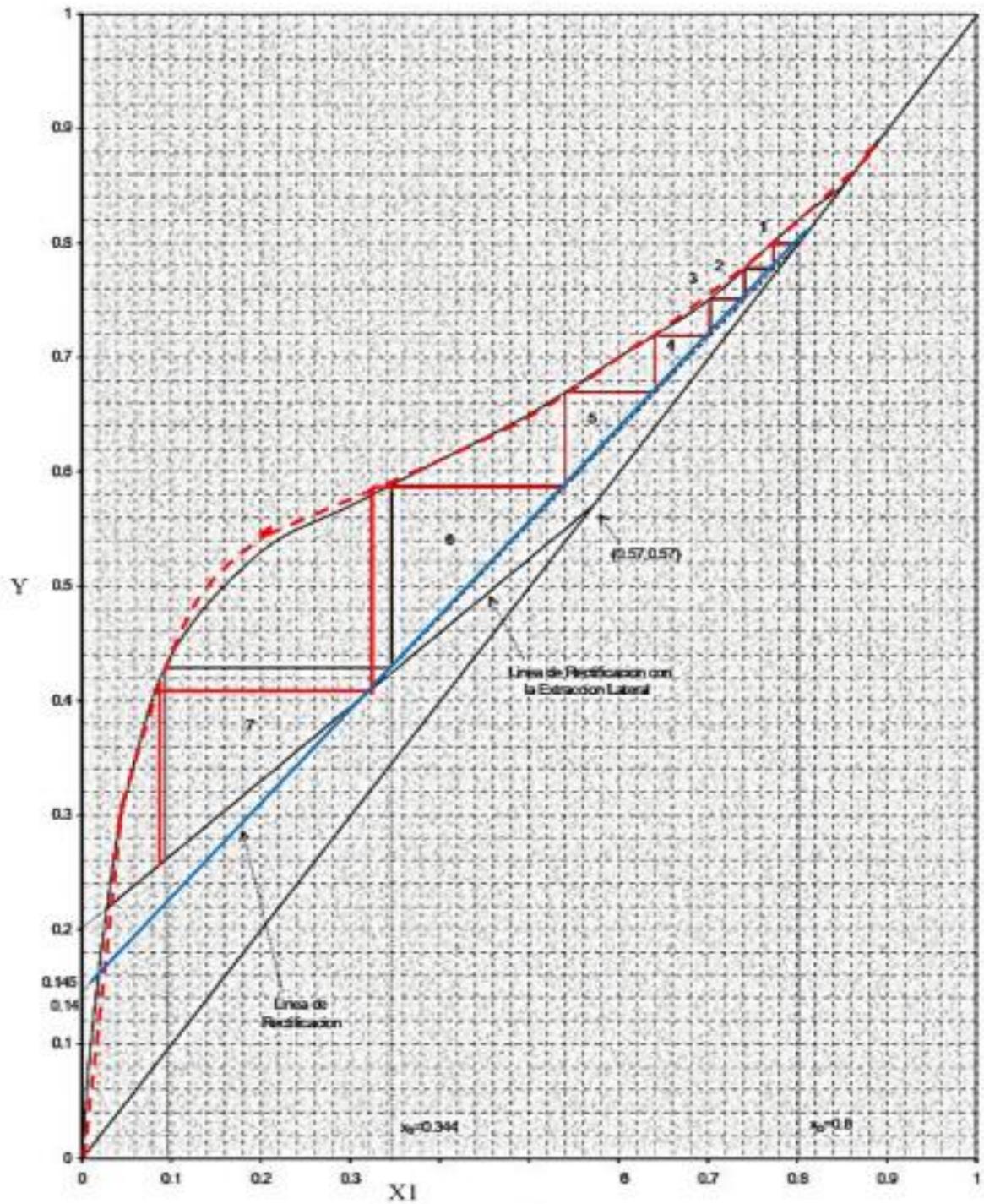


Figura N° 13: Método de McCabe en el problema de aplicación hasta la etapa 7 en la que ocurre una extracción lateral. En la curva de equilibrio y trazado de etapas: Color rojo, valores experimentales. Color negro, valores experimentales.

Coordenadas sobre la diagonal de 45°:

$$X_1 = Y_1 = \frac{20,495 * 0,34 + 20,495 * 0,8}{2 * 20,495}$$

$$X_1 = 0,57$$

$$Y_1 = 0,57$$

Para localizar la otra intersección con el eje "Y1" de la nueva línea de rectificación

$$\frac{L}{D} = 4,494$$

$$L = D * 4,494$$

$S = 20,495 = D$, entonces:

$$L = 20,495 * 4,494$$

$$L = 92,104 \text{ kgmol/h}$$

$$\frac{L}{D} = 0,818$$

$$V = \frac{L}{\left(\frac{L}{D}\right)}$$

$$V = \frac{92,104}{0,818}$$

$$V = 112,596 \text{ kgmol/h}$$

Luego

$$\frac{D * X_{1,D} * S * X_{1,S}}{V} = \frac{(20,495 * 0,8) + (20,195 * 0,34)}{112,596} = 0,207$$

Entonces el otro punto de la nueva línea de enriquecimiento es (0, 0.207)

CAPITULO V: DISCUSION, CONCLUSION Y RECOMENDACION

5.1 Discusión

De acuerdo con la figura N° 14 Se requieren 9 etapas teóricas o ideales y un rehervidor.

Los resultados obtenidos con el modelo de cálculo, son concordantes con los datos experimentales, tanto en la curva de equilibrio como en la aplicación del método McCabe-Thiele.

En lo relacionado con la curva de equilibrio, se presentan ciertas desviaciones en la parte más distante de la curva de equilibrio de la línea de 45°, esto reduce la posibilidad de incremento de número de etapas por el método de McCabe, puesto que, para el método, mientras más alejadas estén estas curvas el número de etapas es menor, por tal razón se obtiene prácticamente el mismo número de etapas teóricas con ambos tipos de datos, los experimentales y los calculados. Esto se puede corroborar en los gráficos de las figuras N°.13. y N°.14.

Los resultados de la aplicación del algoritmo diseñado para estudiar el equilibrio liquido-vapor de una mezcla de etanol-agua, a 1 atmósfera de presión, se compararon gráficamente con valores experimentales, tabla N° 2, (Iral Maldonado, H.,A., 2017), obteniéndose concordancia inclusive en la región de comportamiento azeotrópico de la mezcla tal como se muestra en la figura N°.11.

5.2 Conclusiones

- El número de etapas de un destilador por etapas para una mezcla binaria a 1 atm de presión, es pronosticado aceptablemente por el método gráfico McCabe-Thiele. Se simplifica considerablemente a esta presión, porque la fase vapor de

los componentes 1 y 2, presentan un comportamiento aproximadamente ideal ($\phi_i \cong 1$).

- El comportamiento termodinámico de la fase líquida en equilibrio, calculada con el modelo de Wilson asociado al de Antoine, ofrece resultados concordantes con los datos experimentales.
- La curva de equilibrio, calculada en este estudio es concordante en alto grado con la correspondiente con datos experimentales; esto abona en favor del modelo utilizado para dicho cálculo.
- El modelo utilizado para el cálculo de la curva de equilibrio, también permite visualizar el punto de azeotropía de la mezcla etanol-agua a 1 atm de presión, tal como se aprecia en la figura N° 14.

5.3 Recomendaciones

- Realizar el estudio del equilibrio con otros modelos termodinámicos; principalmente para el coeficiente de actividad de la fase líquida.
- Realizar el estudio en otras condiciones de presión.

CAPITULO VI: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- Atkins, Peter. . (2012). Principios de Química. . Quinta Edición. Editorial Médica panamericana. España. .
- Balzhiser R.E., Samuels M.R. (1979). Termodinámica Química para Ingenieros. Madrid.: Ed.Prentice/Hall Internacional.
- CHEVALIER SANTIVÁÑEZ, M.,F. (2016). EVALUACIÓN DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA CLOROFOMO-PROPAÑOL. HUANCAYO - PERÚ.
- CHEVALIER SANTIVÁÑEZ, M.,F. (s.f.). Evaluacio del equilibrio liquido-vapor del sistema cloroformo-propañol. HUANCAYO - PERÚ.
- Henley E.J-Seader J.D. . (2007). Operaciones de separación. Barcelona España.: Editorial Reverte SA. .
- Horacio Correa. (01 de 06 de 2015). Recuperado el 20 de 03 de 2019, de <http://ambiente.usach.cl/jromero/imagenes/Tabla%2019%20anexos%20texto%20Horacio%20Correa%20-%202001-06-2015%2021-28.pdf>
- Iral Maldonado, H.,A. (19 de 07 de 2017). Recuperado el 21 de 03 de 2019, de <https://es.scribd.com/document/354132683/Curvas-de-Equilibrio>
- Jimenez, M.C., Soto, J. y Villaescusa, M.A. . (2006). “Química Física para Ingenieros Químicos”. Valencia. España.: Editorial de la UPV. .
- McCABE, W.; SMITH, J. (1956). Unit. Operations of Chemical Engineering. N.Y. USA: McGraw Hill.
- PERRY, J. H. (1963.). Chemical Engineers Handbook, . N. Y. USA: 4th Ed., McGraw Hill.

- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., & Gomes, E. d. . (1999). Molecular Thermodynamic Fluid-Phase Equilibria. New Jersey.USA: 3° ed.|Prentice Hall PTR.
- Sandler, S.I. (1989). Chemical and Engineering Thermodynamics, . N.Y: Ed. John Wiley & Sons, 2nd ed.
- Smith J.M., Van Ness H.C. (1979). Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. Ed. Mc. Graw Hill, 5ta Ed.España.
- Smith, J. M. (2013). Estudy Guide for Introduction to Chemical Engineering. California. USA: Contents Technologies.
- Tassios, D. P. (1993.). Applied Chemical Engineering Thermodynamics. New York, USA: Springer-Verlaq Berlin Heidelberg.
- Valiente Barderas, A. (2010). Destilación por el metodo McCabe-Thiele. UNAM, C.U.: UNAM, Mexico D.F.

ANEXO

1.1 Anexo 1

CALCULO DE LA TEMPERATURA DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR A

$P_{TOTAL}=1,013 \text{ BAR}$ Y PARA ETANOL A $X_1=0,10$.

Libro1 wilson - Microsoft Excel

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
1	Ecuacion Wilson para el sistema etanol-agua															
2		T(°C)	T(K)	X1	X2											
3		86,9	360,05	0,1	0,9											
4	P(bar)	($\lambda_{12}-\lambda_{11}$) (cal/gmol)	($\lambda_{21}-\lambda_{22}$) (cal/gmol)	R(cal/gmol*K)												
5		1,013	382,3	955,45	1,987											
6																
7	v1 (cm3/gmol)	v2(cm3/gmol)														
8	23,01241+0,17621*T-0,00019*T^2	22,88689-0,03642*T+0,00007*T^2														
9	61,82598003	18,84838918														
10	A12	A21														
11	v2/v1*EXP(-(A12- λ_{11})/(R*T))	v1/v2*EXP(-(A21- λ_{22})/(R*T))														
12	0,178660466	0,862763892														
13																
14																
15		$\ln(\gamma_1) = -\ln(X_1+A_{12}X_2) - X_2(A_{12}/(X_1+X_2A_{12}) - A_{21}/(X_2+A_{21}X_1))$														
16		$\ln(\gamma_2) = -\ln(X_2+A_{21}X_1) - X_1(A_{12}/(X_1+X_2A_{12}) - A_{21}/(X_2+A_{21}X_1))$														
17																
18	LN(γ_1)	LN(γ_2)														
19	1,173287068	-0,00515199														
20																
21	$\gamma_1 = \text{EXP}(\text{LN}(\gamma_1))$	$\gamma_2 = \text{EXP}(\text{LN}(\gamma_2))$														
22	3,232600973	0,99486126														
23																
24																

Libro1 wilson - Microsoft Excel

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
20																
21	$\gamma_1 = \text{EXP}(\text{LN}(\gamma_1))$	$\gamma_2 = \text{EXP}(\text{LN}(\gamma_2))$														
22	3,232600973	0,99486126														
23																
24																
25	$\text{LOG}(P1SAT) = A - B / (T(^{\circ}\text{C}) \text{LOG}(P2SAT) = A - B / (T(^{\circ}\text{C}) + C)$															
26	$P1SAT = 10^{A1 - B1 / (T(^{\circ}\text{C}) + C1)}$ $P2SAT = 10^{A2 - B2 / (T(^{\circ}\text{C}) + C2)}$															
27																
28	A1	B1	C1	A2	B2	C2										
29	5,33675	1648,122	230,807	5,11564	1687,537	230,17										
30																
31	P1SAT	P2SAT														
32	1,4099272	0,6213763														
33																
34	$K1 = \gamma_1 P1SAT / P$	$K2 = \gamma_2 P2SAT / P$														
35	4,4992419	0,61025														
36																
37	$\gamma_1 = X_1 K_1$	$\gamma_2 = X_2 K_2$	SUM Yi	aproximación												
38	0,4499242	0,549225	0,9991492	0,0008508												
39																

EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR EN CONDICIONES NO IDEALES

ASESOR Y MIEMBROS DEL JURADO

PRESIDENTE

Dr. Ruiz Sánchez, Berardo Beder

SECRETARIO

M(o). Coca Ramírez, Víctor Raúl

VOCAL

Ing. Torres Corcino, Edelmira

ASESOR

Ing. Chuquilín Arbildo, Juan Orlando