

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **DESARROLLO DE UN SOFTWARE DE SIMULACIÓN DEL PROCESO DE DESTILACIÓN REACTIVA UTILIZANDO EL MODELO DE CELDA FUERA DEL EQUILIBRIO**

Presentada ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por los Brs. Da Silva D. A., Francisco J.  
Villaruel P., Gustavo J.  
Para optar al título de  
Ingeniero Químico

Caracas, Junio de 2006

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **DESARROLLO DE UN SOFTWARE DE SIMULACIÓN DEL PROCESO DE DESTILACIÓN REACTIVA UTILIZANDO EL MODELO DE CELDA FUERA DEL EQUILIBRIO**

TUTORES ACADÉMICOS: Profa. Alejandra Meza  
Prof. Armando Vizcaya

Presentada ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por los Brs. Da Silva D. A., Francisco J.  
Villaruel P., Gustavo J.  
Para optar al título de  
Ingeniero Químico

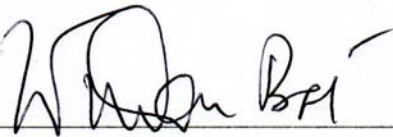
Caracas, Junio de 2006

Caracas, Junio de 2006

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el presente Trabajo Especial de Grado presentado por los Bachilleres Francisco J. Da Silva D. A. y Gustavo J. Villarroel P., titulado:

**“Desarrollo de un software de simulación del proceso de destilación reactiva  
utilizando el modelo de celda fuera del equilibrio”**

Consideran que cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran APROBADO.



Prof. Wadou Baré

Jurado



Prof. Francisco Yáñez

Jurado



Prof. Alejandra Meza

Tutor



Prof. Armando Vizcaya

Tutor

*Dedico este trabajo a mis padres, mis hermanos, Maria Daniela y el resto de mi familia que quiero, especialmente a aquellos que ya han partido... con mi mayor esfuerzo y dedicación.*

*Francisco J. Da Silva D. A.*

*Este trabajo es dedicado a mi madre, hermana, mi tía Margarita y en especial a mi querida y bella abuelita Carmen, espero que allá en el cielo puedas ver mi triunfo... te quiero es para ti.*

*Gustavo J. Villarroel P.*

## AGRADECIMIENTOS

*A la Ilustre Universidad Central de Venezuela, la casa que vence la sombra, por brindarnos la oportunidad de realizar nuestros estudios, darnos las bases y conocimientos, para llevar a cabo el presente trabajo especial de grado.*

*A nuestros tutores Profa. Alejandra Meza y Prof. Armando Vizcaya, por su orientación, darnos apoyo, por demostrar grandes cualidades desde el punto de vista humano, docente y profesional, y sobre todo por creer y confiar en nosotros.*

*Al prof. José Papa, que con su gran experiencia colaboró de manera importante a la elaboración del presente trabajo especial de grado, brindándonos su apoyo en el momentos más necesitados.*

*A los profesores Roberto Guillén, Humberto Kum, Andrés Rosales y José Hernández por su gran apoyo y consideración, durante la realización de este trabajo.*

*Finalmente y no menos importante, a todas aquellas personas que colaboraron directa o indirectamente a la realización de éste trabajo.*

*Francisco:*

*A mi Papá, Mamá, Mireya, Mariana, Fernando, Roberto, Adriana y Miguelito, gracias por todo su apoyo, sin ustedes no lo habría logrado. ¡Este triunfo no es sólo para mí, sino para todos!*

*A Maria Daniela, por acompañarme en lo académico, humano y espiritual, por ayudarme a lo largo de mi carrera y mi vida. ¡Ahora vienes tú!*

*A Gustavo, que más que un compañero de tesis es un gran amigo. Estoy muy orgulloso de nuestro trabajo. ¡Éxito Ingeniero!*

*A Rombet, gran amigo. Por cosas del destino no estarás conmigo en el acto. ¡Éxitos en Torino, Ingeniero!*

---

*A mis grandes amigos Luis y Alberto. ¡Lo logré!*

*A todos los profesores amigos de la universidad que me apoyaron José Francisco, Carlos, Anubis, Nólides, Armando, Roberto, Andrés, Kum y Wadou.*

*A todos mis compañeros y amigos de la universidad, por brindarme tan gratos momentos en mi segundo hogar. ¡La Universidad Central de Venezuela!*

*A todos los demás amigos y compañeros, que por no estar aquí no son menos importantes...*

*Gustavo:*

*A mi madre que con su apoyo, dedicación, paciencia y amor me acompañó en todos buenos y malos momentos que tuve en la ejecución de este trabajo. Gracias Mamá te quiero.*

*A mi padre que con sus motivaciones me ayudó en momentos claves.*

*A mi Tía Margarita!, gracias! por estar conmigo en todo momento....*

*A Juan que con su preocupación, apoyo y su motivación me ayudó en los momentos más duros.*

*A mi Fraquita por ser mi compañera, mi amiga, mi amor..... Gracias por haber estado conmigo en estos momentos grandes de mi vida!*

*A Yoice, Carlos y Regina que estuvieron pendientes de mi trabajo en todo momento.*

*A mi panísima Elío que ha sido un amigo incondicional.... Gracias Joe!*

*A mi pana Frank, mi compañero de tesis, gracias men de pana te destacaste!*

*A mis compañeros del Call: Gabo, Yeye, Julio, Alejo, Jean, Mariam, Carlos, Maryuri, Jean Paul, Mariana... gracias amigos por su preocupación y apoyo durante mis últimos días con mi tesis...*

*En general a todos mis amigas y amigos que siempre estuvieron pendientes de mi trabajo y me apoyaron incondicionalmente,*

---

**Da Silva D. A. Francisco J.**

**Villarroel P. Gustavo J.**

**DESARROLLO DE UN SOFTWARE DE SIMULACIÓN DEL  
PROCESO DE DESTILACIÓN REACTIVA UTILIZANDO EL  
MODELO DE CELDA FUERA DEL EQUILIBRIO**

**Tutores académicos: Profa. Alejandra Meza, Prof. Armando Vizcaya. Tesis.  
Caracas, U. C. V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año  
2006. 188 p.**

**Palabras Claves:** Destilación Reactiva, fuera del equilibrio, simulación, simulador  
DRSIMV

**Resumen.** La Destilación Reactiva constituye una operación donde se integran los conceptos de reacción y separación. El interés particular sobre este tipo de proceso se ha incrementando en los últimos tiempos, debido a los beneficios económicos que se pueden obtener, cuando la aplicación es adecuada. En este trabajo de investigación, se propuso la elaboración de un software de simulación para modelar el proceso de destilación reactiva, empleando el reciente modelo de *Celdas fuera del equilibrio*, desarrollado por los investigadores Higler, Taylor y Krishna en 1999.

Para desarrollar el programa de simulación, fue necesario establecer los fundamentos teóricos del proceso de destilación reactiva, así como también las bases del modelo utilizado para el programa. De esta manera fue posible determinar todas las especificaciones de entrada y salida que el programa contiene para realizar una simulación satisfactoria. El software fue elaborado en el ambiente de *Microsoft*® *Visual Basic 6.0* con aplicaciones para *Microsoft*® *Excel 2003*, siguiendo una serie

de criterios que permitieron establecer dicha selección. En función a esto, se logró realizar el algoritmo de cálculo que se implementó dentro del código de programación, destacando que fue el método de *Newton* para sistemas multivariados, el procedimiento base empleado para resolver el sistema de ecuaciones del modelo matemático. Las ecuaciones diferenciales asociadas al empleo de las relaciones de *Maxwell-Stefan* para la transferencia de masa, y las ecuaciones de transferencia de energía en las películas de líquido y vapor, fueron llevadas a ecuaciones no lineales, empleando la discretización como método de aproximación. Así mismo, se elaboró una interfase adecuada de fácil entendimiento, para promover la buena interacción entre el usuario y el programa de simulación, con el objetivo de facilitar los análisis de estos procesos de destilación con reacción.

El programa DRSIMV 1.0 (Destilación Reactiva – Simulaciones Venezolanas) fue el producto obtenido en este trabajo de grado. A esta primera versión se le realizó un proceso de validación, con el fin de poder garantizar el buen funcionamiento del software, comparando con los datos experimentales mostrados en el trabajo de Marek (1956), referente a una columna reactiva que se encuentra dentro del proceso de producción de anhídrido acético. Este caso de estudio fue también empleado en el trabajo de Higler, Taylor y Krishna (1999). Los resultados obtenidos fueron satisfactorios, consiguiendo una buena representación de los fenómenos que ocurren en estos procesos, al comparar los perfiles de composición, y analizar los perfiles obtenidos relacionados con los flujos internos, las temperaturas por plato, los flujos de transferencia de masa, entre otros. Se lograron alcanzar desviaciones menores al 5% en las representaciones del tope y fondo de la columna, siendo éstas mayores en la zona intermedia.

De esta manera se logró establecer a DRSIMV 1.0 como un simulador del proceso de destilación reactiva, que se puede emplear para cualquier tipo de estudio relacionado a estos equipos.



---

---

## ÍNDICE

<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>XIII</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS.....</b>	<b>XVI</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO I: FUNDAMENTO DE LA INVESTIGACIÓN.....</b>	<b>3</b>
I.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	3
I.2. OBJETIVOS .....	6
I.2.1. Objetivo General:.....	6
I.2.2. Objetivos específicos: .....	6
<b>CAPÍTULO II: MARCO REFERENCIAL.....</b>	<b>7</b>
II.1. DESTILACIÓN REACTIVA .....	7
II.1.1. USOS Y APLICACIONES DE LA DESTILACIÓN REACTIVA.....	11
II.1.2. CONSIDERACIONES PRÁCTICAS EN DESTILACIÓN REACTIVA .....	15
II.2. TRANSFERENCIA DE MASA Y ENERGÍA .....	18
II.3. FLUJO NO IDEAL .....	23
II.3.1. Canalización: .....	23
II.3.2. Flujo hacia atrás: .....	24
II.3.3. Retromezclado:.....	25
II.4. MODELAJE DE LA DESTILACIÓN REACTIVA.....	29
II.4.1. MODELO DE EQUILIBRIO.....	29
II.4.2. MODELO FUERA DEL EQUILIBRIO .....	31
II.4.3. MODELO DE CELDAS FUERA DEL EQUILIBRIO .....	34
II.4.3.1. Formulación del modelo (Higler, Krishna y Taylor 1999): .....	34
II.4.3.1.1 Ecuaciones en la etapa:.....	35
II.4.3.1.2. Ecuaciones de la celda:.....	39

---

II.4.3.1.3 Rehervidor y condensador:.....	50
II.4.3.2. Configuración de las celdas y el tipo de patrón de flujo (Higler, Krishna y Taylor, 1999):.....	53
II.4.3.3. Especificaciones para el cálculo (Higler, Krishna y Taylor 1999):..	55
II.4.3.3.1. Configuración:.....	55
II.4.3.3.2. Presión de operación: .....	55
II.4.3.3.3. Alimentación: .....	55
II.4.3.3.4. Propiedades físicas y modelo termodinámico:.....	56
II.4.3.3.5. Reacción: .....	56
II.4.3.3.6. Transferencia de masa y calor: .....	56
II.5. MÉTODO NUMÉRICO.....	57
II.5.1. Algoritmo de Newton- Raphson: .....	57
II.5.2. Eliminación Gaussiana: .....	62
II.5.3. Método de Thomas:.....	63
II.5.4. Diferencias finitas:.....	65
<b>CAPITULO III: MARCO METODOLÓGICO .....</b>	<b>67</b>
III.1. Establecimiento del estado del arte de la Destilación Reactiva: .....	67
III.1.1 Revisión bibliográfica:.....	67
III.1.2 Documentación: .....	68
III.1.3 Elaboración de bases teóricas: .....	68
III.2. Establecimiento de las especificaciones del modelo:.....	68
III.2.1 Identificación de las variables de entrada y salida: .....	69
III.2.2 Identificación de ecuaciones y variables auxiliares: .....	69
III.2.3 Establecimiento general del proceso de cálculo: .....	70
III.2.4 Selección de los métodos numéricos: .....	71
III.3. Diseño del programa de simulación:.....	72
III.3.1 Selección del lenguaje de programación:.....	72
III.3.2 Establecimiento de la interfase gráfica del Programa:.....	73
III.3. 3 Procedimiento de cálculo:.....	74

---

III.3.3.1 Procesamiento de datos de entrada: .....	74
III.3.3.2 Aplicación del algoritmo de solución: .....	75
III.3.3.3 Reporte de los datos de salida: .....	75
III.4. Validez del programa: .....	76
III.5. Culminación: .....	76
<b>CAPÍTULO IV: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS .....</b>	<b>77</b>
IV.1 Selección del lenguaje de programación: .....	77
IV.2 DEFINICIÓN DE LAS ESPECIFICACIONES DEL PROGRAMA: .....	80
IV.2.1 Variables especificadas: .....	80
IV.2.1.1 Reacción y componentes: .....	80
IV.2.1.2 Modelos termodinámicos: .....	81
IV.2.1.3 Alimentaciones: .....	82
IV.2.1.4 Diseño y operación de la columna: .....	82
IV.2.2 Análisis de los grados de libertad: .....	84
IV.2.3 Ecuaciones auxiliares: .....	91
IV.3 Algoritmo de Cálculo: .....	93
IV.4 Descripción del programa de simulación: .....	99
IV.3.1 Inicio: .....	99
IV.3.2 Especificaciones de la reacción: .....	101
IV.3.3 Especificaciones del Modelo Termodinámico: .....	102
IV.3.4 Especificaciones de las condiciones de la Alimentación: .....	103
IV.3.5 Especificaciones de la Columna Reactiva: .....	107
IV.3.6 Especificaciones de los resultados: .....	110
IV.5 validación del programa de simulación drsimv 1.0: .....	115
IV.6 SIMULACIONES CON EL programa drsimv 1.0: .....	142
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>153</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>155</b>

<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>157</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>160</b>
ANEXO I: DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS.....	160
ANEXO II: DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE TRANSFERENCIA DE MASA Y ENERGÍA.....	168
ANEXO III: ECUACIONES DE ESPECIFICACIÓN.....	174
ANEXO IV: MODELOS TERMODINÁMICOS. ....	179
ANEXO V: DATOS EXPERIMENTALES. ....	184
ANEXO VI: PARÁMETROS DE INTERACCIÓN BINARIAS. ....	186

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 1: Diagrama de bloques convencional de un proceso químico.....	7
Figura 2: Esquema del proceso convencional de una reacción genérica. ....	12
Figura 3: Esquema del proceso de DR de una reacción genérica .....	13
Figura 4: Patentes y publicaciones relacionadas con DR en las últimas décadas.....	14
Figura 5: Canalización .....	23
Figura 6: Flujo hacia atrás.....	24
Figura 7: Representación de flujo hacia atrás con mezclado transversal.....	25
Figura 8: Esquema representativo de los tipos de flujo no ideal .....	26
Figura 9: Modelo de la Etapa.....	35
Figura 10: Celda fuera del equilibrio .....	40
Figura 11: Trayectorias de flujo con vapor perfectamente mezclado en la etapa.....	53
Figura 12: Trayectorias de flujo mezclado cruzado de líquido y vapor.....	54
Figura 13: Esquema general del proceso de cálculo del simulador .....	71
Figura 14: Algoritmo General de Cálculo Implementado en el simulador.....	94
Figura 15: Esquema general de la matriz Tridiagonal .....	96
Figura 16: Interfase inicial de DRSIMV 1.0.....	99
Figura 17: Interfase de las especificaciones de la columna de DR.....	100
Figura 18: Interfase de la especificación de la reacción de la columna de DR en DRSIMV 1.0.....	101
Figura 19: Interfase de selección de modelo termodinámico de DRSIMV 1.0.....	102
Figura 20: Interfase de las especificaciones de la columna de DR en DRSIMV 1.0	104
Figura 21: Interfase de introducción de valores de los componentes.....	105
Figura 22: Interfase de la alimentación luego de introducir los datos de los componentes.....	106
Figura 23: Interfase de especificaciones generales de la columna de DR en DRSIMV 1.0.....	107
Figura 24: Interfase de especificación de las presiones de la columna de DR en DRSIMV 1.0.....	108

---

Figura 25: Interfase de especificaciones del proceso y diseño del plato de la columna de DR en DRSIMV 1.0 .....	109
Figura 26: Interfase de generación de resultados en DRSIMV 1.0.....	110
Figura 27: Reporte general de la columna de DR en DRVSIM 1.0.....	112
Figura 28: Interfase de generación de gráficas en DRSIMV 1.0 .....	113
Figura 29: Interfase para la generación de tablas en DRVSIM 1.0 .....	114
Figura 30: Comparación del perfil de composiciones del líquido experimental y el obtenido en DRSIMV 1.0 empleando Wilson/SRK .....	123
Figura 31: Comparación del perfil de composiciones del líquido experimental con los obtenidos en DRSIMV 1.0 empleando Wilson/SRK y el modelo Ideal.....	128
Figura 32. Perfil de flujo de masa transferido obtenido en DRVSIM 1.0 empleando Wilson/SRK .....	130
Figura 33: Perfil de consumo de Anhídrido Acético obtenido en DRSIMV 1.0 .....	133
Figura 34: Perfil de temperaturas obtenido en DRVSIM 1.0.....	134
Figura 35: Perfiles de flujo de líquido y vapor obtenidos en DRSIMV 1.0.....	136
Figura 36: Perfil de composiciones del líquido para diferentes volúmenes de reacción .....	137
Figura 37: Perfil de composiciones obtenido con DRSIMV 1.0 empleado diferentes parámetros de interacción binaria de Wilson.....	139
Figura 38: Variación del perfil de composiciones del líquido en función a cambios realizados en la presión de operación.....	143
Figura 39: Influencia de la presión de operación en el perfil de temperaturas. ....	144
Figura 40 : Variación del consumo de Anhídrido Acético, en función a cambios en la presión de operación de la columna reactiva. ....	145
Figura 41: Variación del perfil de composiciones de líquido ante cambios en la posición de alimentación a la columna reactiva.....	146
Figura 42: Influencia del cambio en la posición de la alimentación en el consumo de Anhídrido Acético.....	147
Figura 43: Perfil de composiciones de líquido en la columna reactiva a diferentes relaciones de reflujo.....	149

Figura 44: Comparación de los resultados obtenidos a través de los modelos SRK/Wilson y PR/Wilson..... 188

**ÍNDICE DE TABLAS**

Tabla 1: Aplicaciones industriales de la DR.....	15
Tabla 2: Cantidad de variables de la celda fuera del equilibrio.....	85
Tabla 3: Cantidad de ecuaciones independientes de la celda.....	86
Tabla 4: Cantidad de Variables de la etapa.....	87
Tabla 5: Cantidad de ecuaciones planteadas en el plato.....	87
Tabla 6: Variables involucradas en una etapa de equilibrio.....	88
Tabla 7: Ecuaciones planteadas para una etapa de equilibrio.....	89
Tabla 8: Variables para una columna de DR empleando el Modelo de Celdas fuera del equilibrio.....	89
Tabla 9: Cantidad de ecuaciones planteadas para una columna de DR empleando el modelo de Celdas fuera del equilibrio.....	90
Tabla 10: Diseño mecánico de la columna de DR.....	115
Tabla 11: Especificaciones de la columna de DR).....	116
Tabla 12: Condiciones de la Alimentación.....	116
Tabla 13: Parámetros de diseño del plato estimados.....	118
Tabla 14: Parámetro de interacción binaria de Wilson empleado en DRSIMV 1.0.....	119
Tabla 15: Resultados correspondientes al tope y fondo de la columna.....	120
Tabla 16: Resultados de la demanda energética del condensador y del rehervidor..	121
Tabla 17: Resultados de la conversión de Anhídrido Acético.....	122
Tabla 18: Desviaciones del perfil de composiciones de líquido obtenido por DRSIMV 1.0 por Wilson/SRK.....	124
Tabla 19: Resultados de la convergencia del Simulador DRSIMV 1.0.....	140
Tabla 20: Carga energética de los equipos de intercambio de calor en la columna reactiva.....	148
Tabla 21: Conversión de la columna de DR a diferentes relaciones de reflujo.....	150
Tabla 22: Carga energética de los equipos de intercambio de calor en la columna de DR para diferentes relaciones de reflujo.....	151



---

Tabla 23: Constantes de los componentes para la correlación de densidad del líquido. .....	160
Tabla 24: Constantes de los componentes para la correlación viscosidad del vapor. .....	161
Tabla 25: Constantes de los componentes para la correlación de viscosidad del líquido. .....	161
Tabla 26: Constantes de los componentes para la correlación de conductividad térmica del vapor.....	162
Tabla 27: Constantes de los componentes para la correlación de conductividad térmica del líquido.....	163
Tabla 28: Constantes de los componentes para la correlación de tensión superficial. .....	163
Tabla 29: Constantes de los componentes para la correlación de capacidad calorífica del gas ideal.....	164
Tabla 30: Constantes de los componentes para la correlación de capacidad calorífica del líquido. ....	164
Tabla 31: Constantes de los componentes para la correlación de calor latente de vaporización.....	165
Tabla 32: Constantes de los componentes para la ecuación de Antonine.....	166
Tabla 33: Flujos experimentales de la columna de DR. ....	184
Tabla 34: Composiciones de las corrientes de la columna de DR. ....	184
Tabla 35: Perfil de temperaturas experimentales.....	185
Tabla 36: Perfil de composiciones del líquido experimentales.....	185
Tabla 37: Parámetros de interacción binaria de Wilson obtenidos a través de la regresión de los datos de Marek (1956). ....	186
Tabla 38: Parámetros de interacción binaria obtenidos por Higler, Taylor y Krishna (1999). ....	186
Tabla 39: Datos obtenidos por Alejski (1991) empleado en la regresión de los parámetros de interacción binaria .....	187

## **INTRODUCCIÓN**

En los últimos años el concepto de integración ha cobrado una gran importancia dentro del diseño de procesos. En la búsqueda de un uso eficiente de las materias prima y energía, una reducción de emisiones de compuestos contaminantes, y una optimización de condiciones de operación; diversas tecnologías han sido innovadas en muchas áreas de la industria aplicando la integración de proceso.

La Destilación Reactiva (DR) es un ejemplo práctico en donde se integran dos operaciones unitarias; una asociada a la reacción y otra a la separación de especies. Aunque el concepto de combinar estas importantes funciones no es nuevo dentro del mundo de la Ingeniería Química, es en los últimos años donde el empleo de este tipo de columnas ha sido aplicado a nivel industrial. La implementación de estos procesos no sólo simplifica un equipo dentro del diagrama de procesos, sino que permite en muchos casos, que reacciones con indeseados equilibrios, alcancen conversiones elevadas y altas selectividades. Es importante tener en cuenta que la combinación de la destilación y la reacción es posible, por supuesto, sólo si las condiciones de ambos procesos pueden ser combinadas. Esto significa que la reacción tenga razonable conversión en unos niveles de temperatura y presión que sean compatibles con las condiciones de la destilación.

La DR representa una oportunidad clave para la mejora de la estructura de los procesos, sin embargo, los problemas de diseño y simulación en DR son mucho más complejos que en destilación convencional. Muchos estudios se han realizado para tratar de representar, con una buena aproximación, los fenómenos que intervienen en esta destilación particular.

Adicionalmente el análisis en las columnas de DR, involucra el conocimiento de diferentes disciplinas establecidas dentro de la Ingeniería Química. Principios de

termodinámica, fundamentos de transferencia de masa y energía, conocimiento de la cinética química y de la hidrodinámica de la columna, son ejemplos de la interacción de estas disciplinas para el modelado de las columnas de DR. A nivel académico estos estudios representan una oportunidad de poder entender e integrar conocimientos, para manejar procesos complejos.

Con la finalidad de proporcionar una comprensión de todos los fenómenos que pueden estar involucrados en estos equipos, además de promover el conocimiento en estas de columnas de destilación hacia futuras investigaciones en Venezuela, en el presente trabajo de investigación se desarrollará una herramienta computacional para abordar la simulación de las columnas de DR, empleando el modelo de celdas fuera del equilibrio (Taylor, Krishna y otros, 1999).

El programa para simular la DR, se elaborará en el ambiente de *Visual Basic 6.0* con aplicaciones para *Microsoft ® Excel 2003*, donde se proporcionará una interfaz interactiva que el usuario podrá manipular, para modificar ciertas condiciones de operación y de diseño, que le permitan realizar estudios del comportamiento de la columna ante cambios de alguna de sus especificaciones.

En cuanto al algoritmo a emplear, se usará el método de Newton-Raphson, con la finalidad de resolver todo el conjunto de ecuaciones no lineales presentes en el modelo matemático de la columna DR de manera simultánea. El algoritmo de Thomas, será el método empleado para resolver el sistema lineal de ecuaciones para cada iteración del algoritmo de Newton-Raphson. Las ecuaciones diferenciales se aproximarán a ecuaciones no lineales mediante el uso de las diferencias finitas.

Aplicar estos conocimientos para promover el desarrollo de la investigación de columnas de DR, es una contribución importante tanto a nivel educativo como a nivel industrial.

## **CAPÍTULO I: FUNDAMENTO DE LA INVESTIGACIÓN**

### **I.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

En la actualidad una importante parte del diseño y del desarrollo de procesos en ingeniería química es realizada empleando computadoras. Esto no es de extrañar, ya que el diseño y evaluación de la mayoría de los equipos encontrados en la industria, involucran un conjunto de ecuaciones que se deben resolver para cumplir con los criterios establecidos de diseño y de operación; y las computadoras representan una herramienta para poder manejar la solución de estos sistemas complejos. La importancia de que ahora se puede dejar todas las dificultades matemáticas al computador, es que se proporciona un acceso a un conjunto de valiosas herramientas para el diseño, optimización y operación, que anteriormente no se pudieron considerar. De esta manera el concepto de integración de proceso toma mayor relevancia, en la búsqueda de mejores condiciones en el proceso químico que proporcionen mejores beneficios económicos.

La Destilación Reactiva es un método que constituye la integración de un proceso de reacción y uno de destilación en un solo equipo. El creciente interés industrial en la destilación reactiva ha permitido un incremento del número de publicaciones que tratan de resolver el problema del modelaje de este proceso particular. Sin embargo en el modelaje de la DR, se encuentra involucrado un complejo sistema de ecuaciones no lineales relacionado con los modelos matemáticos que se establecen para la simulación. Estas condiciones indican que para obtener resultados confiables se debe contar con una buena calidad del modelo.

Cuando se desarrolla el modelo matemático para simular columnas de destilación, se hace necesario establecer ciertas suposiciones para poder simplificar el problema y

aplicar de una manera más sencilla las herramientas de resolución. Debido a estas restricciones, se han planteado diferentes modelos para la destilación, cuya intención es representar de forma más aproximada los fenómenos que ocurren en este proceso. Los modelos de etapas de equilibrio y de etapas fuera del equilibrio han sido aplicados para la resolución de este problema. Ambos poseen sus limitaciones: el modelo de equilibrio supone que existe equilibrio físico y químico, y que las fases involucradas en una etapa se encuentran perfectamente mezcladas. Y por otra parte el modelo fuera del equilibrio trabaja con los fundamentos de transferencia de masa y calor para de esta manera considerar que no se alcanzan condiciones de equilibrio en las etapas, sin embargo se establecen suposiciones en las ecuaciones que relacionan estas transferencias y se continúa con la suposición de mezclado perfecto en las etapas.

En las columnas de destilación de platos, independientemente si son reactivas o no, se presentan diferentes patrones de flujo que dependen de la geometría del plato y las condiciones de operación de la columna, como consecuencia de un mezclado que no es perfecto. Esto ocasiona que los modelos tradicionales que suponen un mezclado perfecto en cada etapa, sean menos exactos en la simulación de estos procesos. Para el caso de la Destilación Reactiva, este factor es más determinante ya que diferentes condiciones de flujo proporcionan diferentes conversiones.

La presencia de estos fenómenos de flujo no ideal, ha sido motivo de estudio durante muchos años. Gautreaux y O'Connell (1955), realizaron esfuerzos para establecer los efectos de las trayectorias no ideales a la eficiencia de los platos. En 1991 Alejski K. presentó un modelo para resolver columnas de Destilación Reactiva, empleando el concepto de celdas de equilibrio.

Con las ventajas del modelaje por computadora, todos estos conceptos se pueden aplicar en un modelo más completo que considere la no idealidad en equilibrio termodinámico y de las trayectorias de flujo, presentes en los platos de una columna

de Destilación Reactiva. Higler, Krishna y Taylor (1999), presentaron un modelo que hace las consideraciones establecidas anteriormente, cuando proponen el modelo de *Celdas Fuera del Equilibrio*. Mediante este modelo se puede representar los fenómenos de transferencia de masa y energía, aplicando los mismos fundamentos que se emplean en el modelo Fuera del Equilibrio junto con la fluidodinámica del plato, con la finalidad de representar las trayectorias de flujo no ideales presentes en la columna.

Tomando en cuenta todos los aspectos discutidos anteriormente, la intención del presente trabajo de investigación, es realizar una herramienta computacional que simule el proceso de Destilación Reactiva basado en el modelo de Celdas fuera del equilibrio. Esta herramienta busca tener una aplicación académica y posiblemente comercial. Desde el punto académico, permitirá la integración de diferentes áreas del conocimiento en la Ingeniería Química, tales como Transferencia de Masa y Energía, Termodinámica, Fluidodinámica, Cinética Química, entre otras; elevando la comprensión de procesos complejos donde interactúan diferentes fenómenos. Adicionalmente, se busca elevar el conocimiento y promover la investigación en el área de la Destilación Reactiva en Venezuela, ya que a nivel nacional son pocas o inexistentes las investigaciones en ésta área, a pesar de representar una gran alternativa en el aspecto económico. Desde el punto de vista comercial, permitirá crear una herramienta con una futura aplicación a nivel industrial, que pueda representar ingresos para la Universidad Central de Venezuela.

## **I.2. OBJETIVOS**

En función de los aspectos planteados anteriormente, se muestran a continuación tanto el objetivo general como los objetivos específicos del presente trabajo de investigación.

### **I.2.1. OBJETIVO GENERAL:**

Desarrollar una herramienta computacional de simulación basada en el proceso de DR utilizando el modelo de celda fuera del equilibrio.

### **I.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:**

- Establecer los fundamentos teóricos relacionados con la DR.
- Seleccionar el lenguaje de programación para la realización del simulador.
- Definir las especificaciones de entrada y salida que tendrá el programa de simulación de columnas de DR.
- Establecer el algoritmo de solución para la columna de DR.
- Seleccionar y aplicar los métodos de cálculo para la ejecución del algoritmo establecido.
- Establecer la interfaz gráfica adecuada que tendrá el software, tomando en cuenta el usuario destino.
- Validar el programa utilizando datos experimentales y de ser posible, otros paquetes comerciales utilizando un proceso seleccionado de la bibliografía.

## CAPÍTULO II: MARCO REFERENCIAL

### II.1. DESTILACIÓN REACTIVA

Los procesos químicos industriales generalmente se basan en la transformación de materias primas en productos elaborados y dicha transformación comúnmente incluye procesos de reacción donde bajo ciertas condiciones las materias primas (reactantes), sufren cambios en sus estructuras moleculares para convertirse en productos terminados o intermedios. Debido a que los reactantes no se consumen completamente por ciertas restricciones (p. e. el equilibrio químico), es una práctica común incluir unidades de separación al proceso para alcanzar cierto grado de pureza en los productos. Las heurísticas en Ingeniería Química indican que el proceso más empleado en separaciones es la destilación (Walas, 1990), por ello es frecuente que ambas operaciones de reacción y destilación se lleven a cabo dentro de un mismo proceso químico. La Figura 1, presenta el diagrama de bloques convencional de un proceso químico.

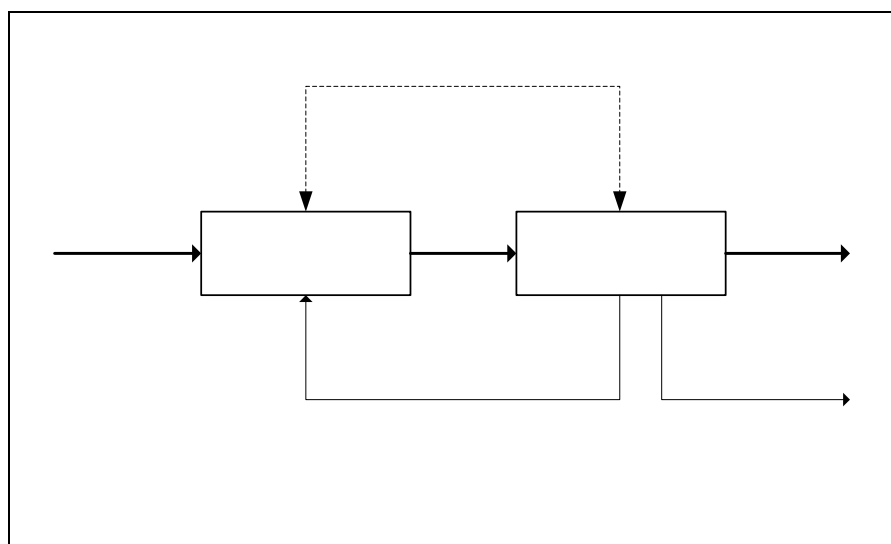


Figura 1: Diagrama de bloques convencional de un proceso químico



En los procesos químicos convencionales, las unidades de reacción y separación son necesarias para producir y separar el compuesto de interés, una manera de mejorar la economía del proceso es la utilización de corrientes de reciclo y sistemas de integración térmica, siempre y cuando su aplicación sea posible (Bessling B., Schembecker G. y Simmrock K. H., 1997). Es importante destacar que el uso de corrientes de reciclo dentro de un proceso, constituye una estrategia para aumentar la conversión de los reactantes, sin embargo esto conduce a equipos más voluminosos y mayores requisitos para transporte de fluidos, por lo tanto la implementación de recirculaciones dentro de un proceso debe ser una decisión tomada bajo un estudio económico.

En la actualidad, la optimización e integración de procesos juega un rol importante dentro de la economía de los mismos, continuas investigaciones son realizadas con el fin de reducir costos de inversión e incrementar la productividad. Estas investigaciones han propiciado el desarrollo de diversos procesos novedosos, entre los cuales está la Destilación Reactiva (DR), la cual consiste en la integración de procesos tan comunes como lo son la reacción y la destilación. La DR se puede definir como la combinación de procesos de reacción y separación, los cuales se llevan a cabo en un mismo equipo.

La DR puede aplicarse a reacciones irreversibles, reacciones reversibles, sistemas de múltiples reacciones, reacciones catalíticas (homogéneas y heterogéneas), entre otras, donde la configuración del equipo variará según las condiciones y tipo de reacción. El término de “Destilación Reactiva” aplica a todo tipo de reacciones en general, sin embargo, suele hablarse de “Destilación Catalítica”, que es un caso más específico en donde la reacción es catalizada por un sólido, generalmente soportado en un empaque. Mayores detalles acerca del diseño y configuración son presentados en secciones subsiguientes.

Hoy en día, existe un gran interés industrial y académico en el desarrollo de ésta tecnología, debido a que presenta grandes beneficios como lo mencionan Taylor y Krishna (2000):

- Reducción del costo de inversión, debido a que dos procesos importantes son llevados a cabo en una misma unidad. Tal integración conduce a menores costos en equipos, tuberías e instrumentación.
- Aumento significativo en la conversión de los reactantes, la cual se aproxima a un 100%. Este incremento trae como importante beneficio la disminución de costo relacionado con sistemas de recirculación y requerimiento de catalizadores.
- Mejora en la selectividad debido a la remoción de los productos de la mezcla de reacción. Esto es favorable, ya que la probabilidad de que se lleven a cabo reacciones colaterales se ve notablemente disminuida.
- Si la DR es aplicada a reacciones exotérmicas, el calor de reacción puede ser usado para la vaporización del líquido. Esto conduce a la disminución del costo energético, gracias a la disminución de la carga térmica del rehervidor.
- La máxima temperatura en la zona reactiva está limitada por el punto de ebullición de la mezcla de reacción, por lo que el riesgo de la formación de puntos calientes en el catalizador se ve reducido significativamente.
- Un beneficio característico de la DR es la posibilidad de romper azeótropos, sin embargo esto depende del sistema empleado.

Si bien la DR presenta grandes incentivos para su implementación industrial, evidentemente ésta presenta algunas desventajas y dificultades en su aplicación. Towler y Frey (2000) enumeraron algunas de las dificultades implícitas en las aplicaciones de procesos con DR:

- Volatilidad de los compuestos involucrados: Los reactantes y productos deben tener volatilidades tales que se puedan mantener altas concentraciones de reactantes y bajas concentraciones de productos en la zona reactiva.

- Tiempo de residencia para la reacción: Si la reacción posee un tiempo de residencia elevado, será necesario una columna de DR con una zona reactiva muy grande en el caso de reacciones heterogéneas, u operar con elevadas retenciones de líquido en los platos en el caso de reacciones homogéneas. En estos casos, un sistema conformado por reactores y columnas de destilación convencional representa una mejor opción.
- Escalamiento de la DR a grandes capacidades: Una dificultad que se presenta en el diseño y operación de la DR, está relacionado con la mala distribución de los flujos en columnas empacadas y su importante efecto en la conversión del proceso.
- El diseño y operación: Resulta ser significativamente más complejo el diseño y la operación de DR, comparados a los equipos de destilación convencional. La razón fundamental es que los equipos de DR cuentan con una mayor cantidad de parámetros de diseño.
- Modelaje y simulación: la combinación de reacción y destilación complica el fenómeno desde el punto de vista de modelaje, ya que efectos de transferencia de masa, transferencia de energía, hidrodinámica, conjuntamente con el efecto de la reacción química deben ser considerados de manera simultánea.
- Condiciones de proceso contrarias. En algunos procesos las condiciones óptimas de operación de temperatura y presión para la destilación, no coinciden con las condiciones óptimas de presión y temperatura para la reacción.

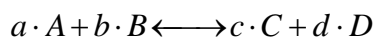
A pesar de que la DR presenta un importante interés económico, no todas las reacciones tienen las características necesarias para ser implementadas en un proceso de DR. Westerterp (1992), resumió una serie de condiciones para la posible aplicación de DR a una reacción:

- Los rangos de temperatura a los cuales se llevan a cabo la destilación, deben coincidir con los requeridos para la reacción.

- La reacción tiene que ser lo suficientemente rápida para que la conversión pueda ser alcanzada dentro del tiempo de residencia medio de la columna de destilación.
- La DR no es viable en reacciones con efectos térmicos extremos. En el caso de ser una reacción extremadamente exotérmica, la fase líquida vaporizará de manera más significativa, desfavoreciendo así la controlabilidad del proceso. En el caso de reacciones extremadamente endotérmicas, ocasionará un efecto contrario y adicionalmente, desfavorecerá a la reacción desde el punto del equilibrio químico. También puede producir un efecto negativo sobre el perfil de temperaturas a lo largo de la columna (ocasionando perfiles abruptos) y una elevada carga térmica en el rehervidor.
- El producto deseado debe ser el más o el menos volátil de la mezcla de reacción. Esto para que su recuperación pueda darse por el tope o por el fondo según sea el caso.
- En el caso de reacción empleado catalizadores sólidos, la actividad del mismo debe ser prolongada, evitando así constantes paradas para la regeneración y mantenimiento del mismo.

### II.1.1. USOS Y APLICACIONES DE LA DESTILACIÓN REACTIVA

Antes de exponer algunos casos emblemáticos de las aplicaciones de la DR y una breve reseña histórica de su desarrollo, se presentará un ejemplo para entender la física de proceso, para lo cual es necesario definir la siguiente reacción reversible, la cual cuenta con una estequiometría general:



Además se considerará el siguiente orden en la volatilidad: A, C, D y B, donde el primer componente es el más volátil (ligero) y el último el menos volátil (pesado). Nótese que ésta característica corresponde a uno de los requisitos de un proceso de

DR. Ahora bien, aplicando la filosofía convencional de los procesos químicos, se obtiene un diagrama de procesos tal como es presentado en la Figura 2. Es importante destacar que es posible plantear diversos esquemas de separación, no obstante, cualquier arreglo propuesto conducirá a la misma cantidad de columnas de destilación convencional. Adicionalmente, es necesario implantar corrientes de reciclo para una máximo aprovechamiento de los reactivos A y B.

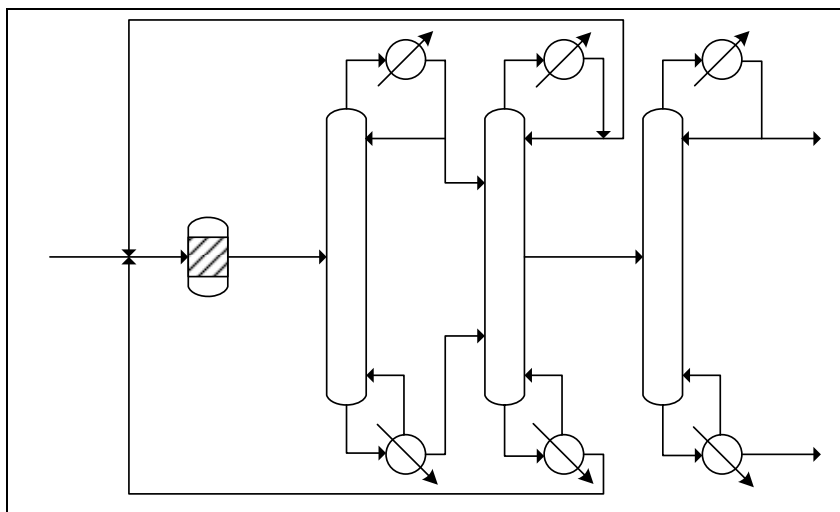
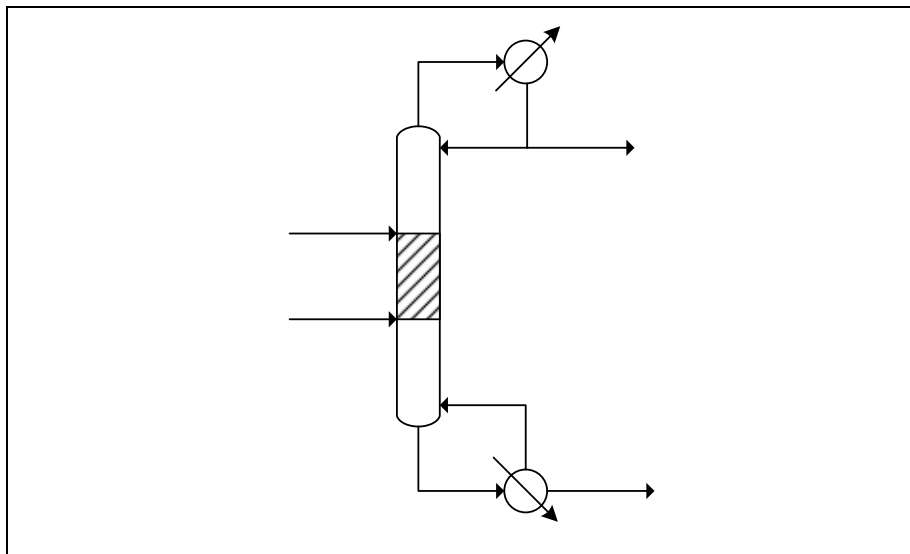


Figura 2: Esquema del proceso convencional de una reacción genérica.

Se puede apreciar que los reactivos A y B, son mezclados con las corrientes de reciclo y posteriormente son alimentados al reactor, donde se lleva a cabo la reacción a condiciones favorables para la misma. La corriente de salida, contiene los productos C y D conjuntamente con las cantidades de los reactivos A y B no convertidos, posteriormente, ésta corriente es alimentada al sistema de separación el cual tiene la finalidad de separar los componentes A, B, C y D. Es importante destacar que el sistema propuesto sólo representa una de las diferentes alternativas en la cual puede ser lograda la separación. Se resalta que este sistema podría ser mucho más complejo en el caso de la existencia de azeótropos en la mezcla de reactivos A, B, C, D.

REACTOR

El diagrama de procesos presentado en la Figura 3, corresponde a la aplicación de la tecnología de DR:



**Figura 3: Esquema del proceso de DR de una reacción genérica**

En este caso, los reactivos A y B, son alimentados a la zona reactiva de la columna de destilación, en la cual se lleva a cabo la reacción, donde los compuestos C y D son producidos. La zona por encima de la zona reactiva, tiene la finalidad de lograr la separación de los compuestos A y C. La zona por debajo de la zona reactiva, tiene la finalidad de lograr la separación de los compuestos B y D. Por el tope de la columna es obtenido principalmente el producto C y por el fondo el producto D.

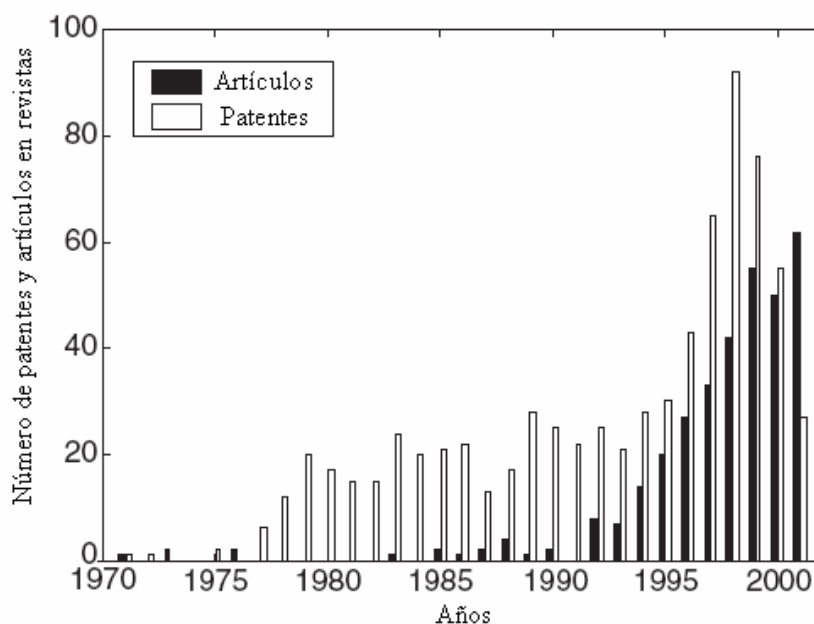
A

B

La idea de combinar los procesos de reacción y destilación no es nueva en el mundo de la Ingeniería Química, la recuperación de amoníaco en el clásico proceso Solvey aproximadamente en 1860, fue quizá la primera aplicación de la DR a nivel industrial. Posteriormente, patentes relacionadas con la aplicación de procesos de DR datan de los años 1920 (Backgaus, 1921, 1922, 1923a,b). Con respecto a artículos en revistas, los primeros relacionados con DR son publicados por Keyes (1932), Leyes and Othmer (1945a,b) Schniep, Dunning y Lathrop (1945), Breman, Melnychuk y Othmer (1948b) y Breman y otros (1948a). Todas las primeras publicaciones y

aplicaciones de la DR, fueron orientadas a reacciones homogéneas como el caso de la esterificaciones, transesterificaciones e hidrólisis. La DR aplicada a reacciones con catálisis heterogénea es más reciente, con la publicación de Spes en 1966.

A pesar de que la DR tiene sus inicios cerca de un siglo atrás, el interés en el diseño y operación de éste tipo de equipos se ha ido incrementando en los últimos años. Este hecho se puede apreciar en la Figura 4, donde el número de artículos y aplicaciones industriales se acrecentó a partir de mediados de la década los 70. La razón de este aumento se debió fundamentalmente a las exigencia de compuestos con propiedades antidetonantes empleados en la producción de combustibles, entre los cuales destacan el MTBE, TAME y ETBE, ya que la tecnología de DR representaba grandes beneficios en su aplicación.



**Figura 4: Patentes y publicaciones relacionadas con DR en las últimas décadas (Sundmacher y Klienle, 2003).**

A nivel industrial, son diversos los casos en los que procesos de DR son aplicados en la actualidad y a medida que transcurre el tiempo, nuevas aplicaciones de la DR son

implementadas. La Tabla 1 presenta un resumen de las aplicaciones industriales más comunes de la DR:

**Tabla 1: Aplicaciones industriales de la DR.**

<b>TIPO DE REACCIONES</b>	<b>EJEMPLOS</b>
Eterificación	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Producción de MTBE a partir de metanol e isobuteno.</li> <li>• Producción de TAME a partir de metanol e isoamileno.</li> <li>• Producción ETBE a partir de etanol y alcohol terbutílico.</li> </ul>
Esterificación	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Producción de Metil Acetato a partir de ácido acético y metanol.</li> <li>• Producción de Butil Acetato a partir de ácido acético y Butanol.</li> </ul>
Síntesis de Vinil Acetato	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Producción de Vinil Acetato a partir de acetaldehído y anhídrido acético.</li> </ul>
Transesterificación	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Producción de Vinil acetato a partir de vinil estearato y ácido acético.</li> </ul>
Condensación Aldólica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Producción de 2-Etilhexanal a partir de n-butiraldehído</li> </ul>
Hidratación/Deshidratación	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Producción de Etilenglicol a partir de óxido de etileno.</li> </ul>
Alquilación	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Producción de cumeno a partir de benceno y propileno.</li> </ul>
Isomerización	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Producción de 1-buteno a 2-buteno</li> </ul>

### **II.1.2. CONSIDERACIONES PRÁCTICAS EN DESTILACIÓN REACTIVA**

En el diseño de las columnas de DR, deben considerarse una cierta cantidad de parámetros de manera que su operación sea eficiente. Towler y Frey (2000) han



destacado algunos aspectos importantes en la implementación de procesos de DR a nivel industrial:

- Instalación, soporte y remoción del catalizador: es importante permitir una fácil instalación y remoción del catalizador en los equipos de DR. Si el catalizador sufre desactivación, la regeneración es más convenientemente realizada fuera de la columna, por lo cual se debe proveer un sistema de fácil retiro del catalizador. Adicionalmente, se debe considerar el efecto de desactivación del mismo, el cual puede ser manejado con la incorporación de catalizador en exceso.
- Contacto eficiente del líquido con las partículas del catalizador: debido a que la reacción se lleva a cabo en la fase líquida, es indispensable tener un contacto eficiente entre la fase líquida y el catalizador. Para lograrlo, se debe cumplir básicamente con los siguientes aspectos:
  - a) Una buena distribución del líquido y evitar efectos de canalización, esto afecta de manera importante la conversión en la columna de DR.
  - b) Una buena dispersión radial del líquido a través del lecho catalítico.
- Contacto líquido/vapor en la zona reactiva: si la reacción es rápida y está limitada por el equilibrio, entonces el tamaño de la zona reactiva está fuertemente influenciada por la efectividad de contacto entre las fases líquido y vapor. Generalmente, este aspecto no cobra relevancia en sistemas cuya velocidad de reacción es baja.
- Caída de presión a través de empaques catalíticos en la zona reactiva: La necesidad de usar pequeñas partículas del catalizador para evitar limitaciones por la transferencia de masa dentro de los mismos, generalmente conlleva a empaques que ofrecen altas caídas de presión. Sin embargo, esto debe ser evitado para disminuir problemas de inundación dentro de la columna y excesivas pérdidas de carga.
- Retención de líquido en la zona reactiva: debido a que la reacción se lleva a cabo en la fase líquida, la retención juega un papel importante dentro de la conversión y la selectividad del proceso, por ello el diseño de la columna debe tomar en

cuenta el tiempo de residencia medio de la fase líquida de manera tal de cumplir la conversión de la reacción. Esto contrasta con las prácticas de destilación convencional, en donde la retención de líquido y su tiempo de residencia medio generalmente tiene un efecto despreciable en la transferencia de masa, ya que la fase vapor es quien comúnmente controla el fenómeno.

## **II.2. TRANSFERENCIA DE MASA Y ENERGÍA**

A través de muchos años se han desarrollados diferentes modelos para describir fenómenos de transferencia de masa. Uno de estos modelos es la Ley de Fick, la cual fue definida haciendo analogías tanto con la ley de Fourier, aplicada a la transferencia de calor debido a un gradiente de temperatura, como con la ley de Newton de la viscosidad, aplicada para la transferencia de momento debido a un gradiente de velocidad (Hines y Maddox, 1985).

Fick estableció en su modelo que la densidad de flujo de transferencia de masa de cada componente, es proporcional al gradiente de concentración donde la especie difunde, con respecto a la mezcla, en la dirección decreciente de la fuerza impulsora (Bird, Steward y Lightfoot, 1992). En base a tales fundamentos, la aplicación de la Ley de Fick sólo es válida para los siguientes casos (Taylor y Krishna, 1993):

- Difusión de mezclas binarias.
- Difusión de especies diluidas.
- Ausencia de fuerzas electrostáticas o centrífugas.

Sin embargo, pese a las limitaciones que presenta la ley de Fick, se ha venido empleando para mezclas multicomponentes mediante la aplicación de factores de corrección. No obstante, su deducción no corresponde con la generalidad del proceso de transferencia de masa.

Un modelo aplicable a la transferencia de masa multicomponente, fue el desarrollado por físico escocés James Clerk Maxwell y el científico australiano Joseph Stefan (Maxwell, 1866, 1952; Stefan, 1871), quienes dedujeron una expresión para la fuerza impulsora a partir de la aplicación del principio de conservación de momento que se

lleva a cabo en los choques de las moléculas presentes en la mezcla. La ecuación Ec. 1, presenta la ecuación resultante de sus deducciones:

$$d_i = - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_i \cdot N_j - x_j \cdot N_i}{D_{ij}} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

$d_i$  : Fuerza impulsora de la especie  $i$  ( $mol/m^4$ )

$x_i$  : Fracción molar de la especie  $i$  (*adimensional*)

$x_j$  : Fracción molar de la especie  $j$  (*adimensional*)

$N_i$  : Densidad de flujo de transferencia de masa de la especie  $i$ . ( $mol/m^2 \cdot s$ )

$N_j$  : Densidad de flujo de transferencia de masa de la especie  $j$ . ( $mol/m^2 \cdot s$ )

$D_{ij}$  : Difusividad de Maxwell-Stefan de la especie  $i$  en la especie  $j$ . ( $m^2/s$ )

La transferencia de masa y la transferencia de calor están íntimamente relacionadas, por lo que el perfil de concentraciones y los perfiles de densidades de flujos de las especies se ven afectados por el perfil de temperaturas. Además, también se ha observado que la difusión de especies particulares está influenciada por la presencia de perfiles de presión e inclusive por la presencia de campos de fuerza, como por ejemplo los campos magnéticos. Estos efectos pueden ser considerados basándose en la termodinámica irreversible, mediante la teoría de Onsager (Hines y Maddox, 1985), con la cual se puede deducir la ecuación Ec. 2 para la fuerza impulsora:

$$c_T \cdot R \cdot T \cdot d_i \equiv c_i \cdot (\nabla \mu_i)_{P,T} + c_T \cdot R \cdot \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n x_i \cdot x_j \alpha_{ij} \cdot \nabla T + (\phi_i - \omega_i) \cdot \nabla P - \left( c_i \cdot F_i - \omega_i \cdot \sum_{j=1}^n c_j \cdot F_j \right) \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

$c_T$  : Concentración total de la mezcla ( $mol/m^3$ )

$R$  : Constante Universal de los gases ( $J/mol \cdot K$ )

$T$  : Temperatura ( $K$ )

$\mu_i$  : Potencial químico de la especie  $i$  ( $J/mol$ )

$c_i$  : Concentración de la especie  $i$  ( $mol/m^3$ )

$\alpha_{ij}$  : Factor de difusión térmica multicomponente ( $m^2/s$ )

$\phi_i$  : Fracción volumétrica de la especie  $i$  (*adimensional*)

$\omega_i$  : Fracción másica de la especie  $i$  (*adimensional*)

$P$  : Presión ( $Pa$ )

$F_i$  : Fuerza externa sobre la especie  $i$  ( $N$ )

$c_j$  : Concentración de la especie  $j$  ( $mol/m^3$ )

$F_j$  : Fuerza externa sobre la especie  $j$  ( $N$ )

El término del lado izquierdo de la ecuación Ec. 2, el cual incluye la fuerza impulsora ( $d_i$ ), puede interpretarse físicamente como la fuerza que actúa sobre la especie  $i$  por unidad de volumen de mezcla, que tiende a mover a la especie  $i$  de forma relativa a la solución (Taylor y Krishna, 1993). El primer término del lado derecho de la ecuación, representa el gradiente de potencial químico a presión y temperatura constante. El segundo término de la ecuación, representa la contribución del gradiente de temperatura a la transferencia de masa denominado *efecto Soret* (Hines y Maddox, 1985). El tercer término, representa la contribución del gradiente de presión, el cual es no nulo sólo cuando la fracción másica difiere de la fracción volumétrica (Taylor y Krishna, 1993). Finalmente, el último término de la ecuación, representa la contribución de fuerzas externas a la fuerza impulsora.

Generalmente y a fines de la presente investigación, se pueden despreciar la influencia del gradiente de presión, las fuerzas externas y el efecto Soret, adicionalmente sólo se considera difusión en la dirección de la coordenada  $z$ , sustituyendo la ecuación Ec. 1 en Ec. 2 y haciendo ciertas modificaciones, se obtiene

la ecuación Ec. 3, la cual relaciona la fuerza impulsora con la ecuación de Maxwell-Stefan:

$$\frac{x_i}{R \cdot T} \cdot \frac{d\mu_i}{dz} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_i \cdot N_j - x_j \cdot N_i}{c_i \cdot D_{ij}} \quad \text{Ec. 3}$$

Con respecto a la transferencia de energía, el flujo de energía depende básicamente del transporte debido a la conducción, el transporte debido a la convección y la influencia de la transferencia de masa (Bird, Steward y Lightfoot, 1992), lo cual está representado en la ecuación Ec. 4:

$$E = -\lambda \cdot \nabla T + \frac{1}{2} \cdot R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n x_i \cdot x_j \cdot \alpha_{ij} \cdot (u_i - u_j) + \sum_{i=1}^n N_i \cdot H_i \quad \text{Ec. 4}$$

Donde:

$E$  : Flujo de energía ( $J/m^2 \cdot s$ )

$\lambda$  : Conductividad térmica ( $W/m \cdot K$ )

$u_i$  : Velocidad de la especie  $i$  ( $m/s$ )

$u_j$  : Velocidad de la especie  $j$  ( $m/s$ )

$H_i$  : Entalpía de la especie  $i$  ( $J/mol$ )

El primer término del lado derecho de la ecuación Ec. 4, representa el flujo energía transferida por conducción representada por la *ley de Fourier*, el segundo término representa la contribución de los flujos de transferencia de masa al flujo de energía, lo que se denomina como el *efecto Dufour*, que corresponde al recíproco del *efecto Soret*. El tercer término de la ecuación representa el término de la convección en la transferencia de energía (Taylor y Krishna, 1993).

Aplicando suposiciones análogas a la ecuación generalizada de Maxwell-Stefan, donde se desprecia el efecto Dufour y sólo se considera la transferencia de energía en la coordenada  $z$ , la ecuación Ec. 5, se reduce a siguiente expresión:

$$E = -\lambda \cdot \frac{dT}{dz} + \sum_{i=1}^n N_i \cdot H_i \quad \text{Ec. 5}$$

### II.3. FLUJO NO IDEAL

Es comúnmente reconocido que el líquido que se encuentra en un plato, nunca está perfectamente mezclado. El líquido que entra al plato, recibe un sucesivo contacto con el vapor que asciende del plato inferior y la acción del vapor sobre este líquido ocasiona una alta agitación del mismo, pero a pesar de este efecto, el mezclado no es completo (Gautreaux y O'Connell, 1955).

Este fenómeno ocasiona una generación de perfiles de concentración presentes a lo largo de toda la trayectoria del líquido dentro del plato, bajo la influencia de la transferencia de masa. De manera similar en el vapor puede ocurrir que se presenten variaciones de las concentraciones en dirección horizontal. Estos fenómenos se describen como flujos no ideales.

Existe un número de formas de flujo no ideal que se discuten a continuación:

#### II.3.1. CANALIZACIÓN:

Es una forma de desviación del fluido ideal, en el cual los elementos del fluido toman trayectorias independientes, en el movimiento del fluido a través de un equipo. En la Figura 5 se muestra una representación de este tipo de flujo no ideal.

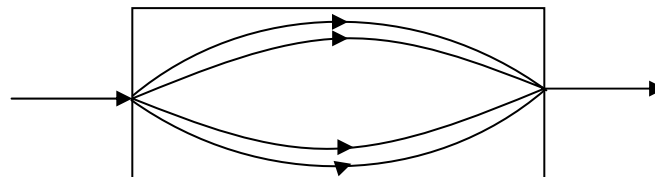


Figura 5: Canalización



### II.3.2. FLUJO HACIA ATRÁS:

Es un tipo de flujo no ideal donde los elementos además de tomar trayectorias independientes, pueden regresarse por ellos mismos; sin embargo conservan su propia identidad. El flujo hacia atrás difiere también de la canalización, ya que se pueden encontrar casos en donde las velocidades superan la velocidad neta promedio. Este fenómeno ocurre debido a que grandes velocidades en dirección hacia delante, pueden ser canceladas por velocidades posteriores grandes, dejando solamente una velocidad media delantera neta promedio. Por otra parte, para que la velocidad de un canal sea mayor a la velocidad neta promedio, se debe cumplir que las demás velocidades sean cercanas a cero, ya que para este tipo de flujo, sólo se tiene un flujo hacia delante.

En la Figura 6 se muestra una representación de este tipo de flujo no ideal.

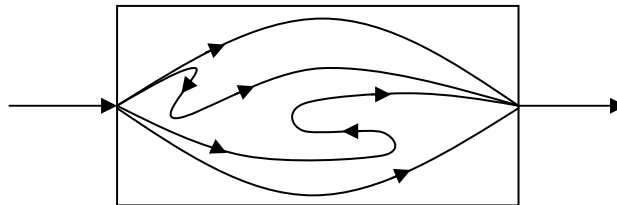


Figura 6: Flujo hacia atrás

Las formas de flujo no ideal estudiadas anteriormente, están presentes en condiciones de flujo segregado, es decir, cada elemento del fluido no se mezcla de forma transversal y por lo tanto conserva su identidad. Sin embargo se pueden ver casos donde existe mezclado transversal y los flujos anteriormente analizados, cambian sus identidades formando así otro tipo de patrones de flujo. Con una mezcla transversal completa, la canalización puede pasar a flujo pistón, de igual forma como en el flujo hacia atrás se puede tener este mismo comportamiento, si la cantidad de flujo hacia atrás es mucho menor a la cantidad de mezclado transversal. No obstante, al incrementar el mezclado transversal, también se incrementa el flujo hacia atrás. Si

existen las condiciones donde el flujo hacia atrás es mucho mayor al mezclado transversal, se tiene la condición de mezclado perfecto. Cuando entonces la cantidad de flujo hacia atrás y el mezclado transversal poseen el mismo orden de magnitud pero infinito, entonces nos encontramos en un patrón de flujo intermedio entre mezclado perfecto y flujo pistón y esto es lo que se conoce como Retromezclado.

A continuación se describe este tipo de flujo no ideal que es de interés en el análisis de los patrones de flujo en los platos de una columna de destilación.

### II.3.3. RETROMEZCLADO:

El retromezclado se define como una condición de flujo intermedia entre dos condiciones ideales de mezclado perfecto y flujo en pistón. Esta condición de patrón de flujo posee la propiedad que el material pueda fluir de manera contracorriente a la corriente principal, pero a diferencia al flujo hacia atrás, en el retromezclado no existen variaciones de las condiciones en la sección transversal normal a la corriente principal del fluido. El retromezclado es de alguna forma, un régimen idealizado de mezclado, donde el mezclado transversal nunca se alcanza en un 100%. En la Figura 7 se muestra la condición de retromezclado en un flujo de fluido (Mecklenburgh y Hartland, 1975).

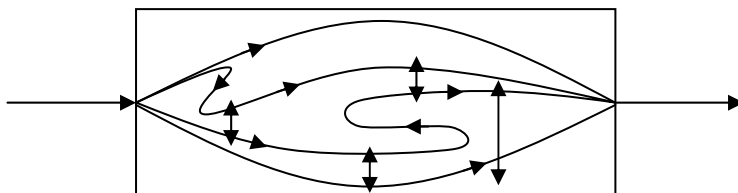
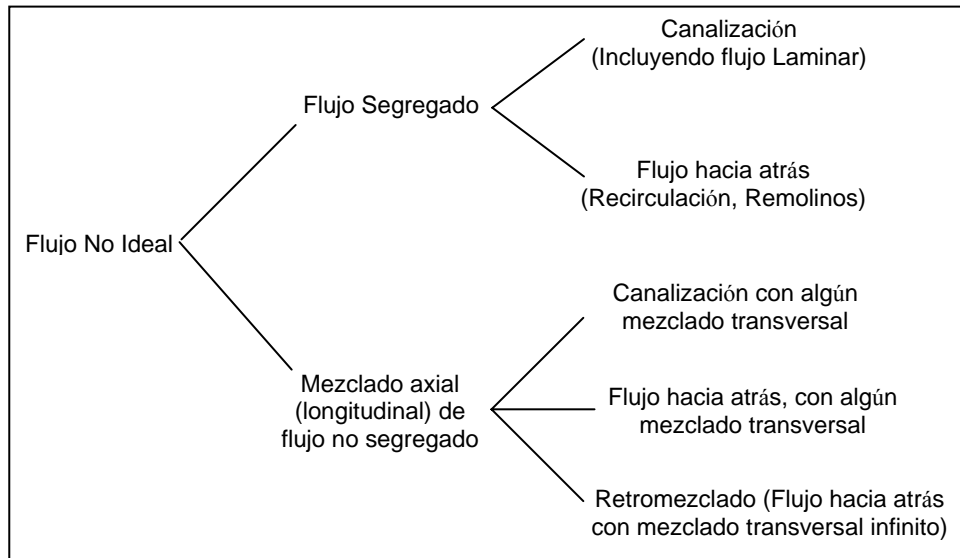


Figura 7: Representación de flujo hacia atrás con mezclado transversal (Retromezclado).

En la Figura 8 se muestra un esquema de los diferentes tipos de flujo no ideal, dependiendo si el flujo es segregado o no segregado.



**Figura 8: Esquema representativo de los tipos de flujo no ideal**

Como se puede apreciar en la figura anterior, existe una variedad de tipos de flujo no ideales. Para la realización de este trabajo de investigación, sólo se considerarán los efectos de retromezclado del líquido y vapor, en las columnas de destilación reactiva de platos.

Durante muchos años se ha intentado solucionar estos problemas dentro del modelaje de las columnas de destilación. Cuando existe una presencia de reacción química, el modelaje se hace más complejo ya que diferentes condiciones de mezclado causan diferentes conversiones de las especies. Los mayores esfuerzos se han dedicado a la influencia de estos flujos no ideales en la determinación de la eficiencia. Esto ha originado una gama de modelos sólo para describir las trayectorias de flujo no ideal en las columnas de destilación.

Un modelo clásico para representar el retromezclado, es el denominado Cascada de Piscina de Mezclado (*mixing pool*), este modelo aplica el concepto de que una trayectoria no ideal puede ser representada mediante una serie finita de celdas, que se encuentran perfectamente mezcladas. El primer trabajo referente a este tipo de modelo fue presentado por Kirschbaum (1948), quien comparó el flujo en los platos

de una columna con el flujo de una cascada de piscinas perfectamente mezclada. Gautreaux y O'Connell (1955) usó este concepto para derivar una expresión que relaciona la eficiencia puntual con la eficiencia del plato. Alejski (1991) presentó un modelo de equilibrio, en el cual la fase líquida es separada en pequeñas celdas de equilibrio mediante la trayectoria del líquido para tomar en cuenta los efectos de retromezclado en las columnas de destilación reactiva. La eficiencia puntual fue utilizada para tomar en cuenta los efectos de la transferencia de masa en las celdas de equilibrio.

En todos estos estudios el concepto de piscinas de mezclado es usado para determinar el efecto de la retención en la dirección del flujo de líquido. La cuantificación del Retromezclado es hecha principalmente a través de los modelos de difusión de remolino. Estos modelos asumen que la separación axial de una traza en la dirección del flujo de líquido ( $z$ ) en una columna de destilación puede ser descrita por la ecuación Ec. 6.

$$\frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} - \frac{\partial x}{\partial z} = 0 \quad \text{Ec. 6}$$

En donde  $x$  es la fracción molar de la traza y  $z$  es la coordenada axial. El número de Peclet ( $Pe$ ) está dado por la ecuación Ec. 7:

$$Pe = \frac{u^L \cdot l}{D_e} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde:

$D_e$  : Coeficiente de difusión de remolino ( $m^2/s$ ).

$l$  : Longitud de la trayectoria de flujo ( $m$ ).

$u^L$  : Velocidad superficial del líquido ( $m/s$ )

Es válido acotar que el modelo de difusión de remolino sólo es aplicable a líquidos con característica de flujo isotrópico, es decir, que dentro del flujo no existan gradientes de velocidad. Por lo tanto, no puede ser usado para la descripción de trayectorias circulares, por ejemplo, en las columnas de pared mojada o en la salida de bajante en el plato de una columna (Higler A., Krishna R. y Taylor R., 1999). Un resumen de métodos de estimación para el coeficiente de dispersión axial es proporcionado por Lockett (1986) y Bennett and Grima (1991). La mayoría de estos métodos son ajustes de unos datos experimentales, cuya dependencia funcional es asumida con respecto a parámetros tales como: flujo de vapor y líquido, retención de líquido.

El número de Peclet para el modelo de flujo de dispersión axial está relacionado con un número de piscinas de líquido perfectamente mezclado ( $N$ ) en la dirección del flujo de líquido mediante la siguiente ecuación.

$$\frac{1}{N} = \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe^2} \cdot (1 - e^{-Pe}) \quad \text{Ec. 8}$$

De esta manera se puede tener una estimación de la cantidad de celdas que se pueden establecer en la trayectoria de flujo del líquido, para así poder representar de forma más adecuada el flujo no ideal de líquido en el plato de la columna de destilación.

## II.4. MODELAJE DE LA DESTILACIÓN REACTIVA

La importancia del modelaje de la DR se ha incrementado en los últimos tiempos. Los avances tecnológicos en computación han permitido que el arte del modelaje de procesos bastantes complejos sea factible y confiable, promoviendo así a mejores análisis, diseños e innovación de procesos químicos. El modelaje de la destilación reactiva se puede dividir en dos categorías: Modelos de equilibrio y fuera del equilibrio. Ambos con sus restricciones y suposiciones buscan simular de forma más aproximada todos los fenómenos que ocurren en este tipo de procesos de interés en la industria. A continuación se presenta una descripción de los modelos utilizados en DR, para finalizar con la descripción del modelo previamente establecido en este trabajo de investigación, para simular este tipo de procesos.

### II.4.1. MODELO DE EQUILIBRIO

El desarrollo y la aplicación de los modelos de *Etapas de Equilibrio* para destilación convencional, ha sido objeto de estudio durante muchos años. Este método para resolver problemas de separación multicomponente, se fundamenta en suponer que los flujos de vapor y líquido que salen de cualquier etapa de la columna, se encuentran en equilibrio termodinámico. Ecuaciones de balances de masa por componentes, equilibrio de fases, ecuaciones auxiliares y de balances de energía, comúnmente conocidas como las ecuaciones *MESH* (del inglés *Mass, Equilibrium, Summation, Heat*), son resueltas usando una variedad de métodos para obtener perfiles de distribución de productos, temperaturas, flujos y otros. Henley y Seader (1981) presenta un desarrollo completo de las ecuaciones empleadas en el modelo, así como diferentes métodos para su resolución.

Aplicando las ecuaciones *MESH* a sistemas reactivos, se deben hacer modificaciones para incluir los efectos de la reacción en el equilibrio de fases. El esquema general de solución de estos problemas empleando el modelo de equilibrio, se basa en modificar las ecuaciones de balances por componentes de manera de incluir el término asociado a la reacción, considerando la estequiometría correspondiente. Las expresiones de equilibrio químico pocas veces son consideradas en conjunto con las ecuaciones de equilibrio de fases, dado a que el modelo tiende a ser más complejo (Taylor y Krishna, 2000). Sin embargo, existen trabajos donde se modela el sistema de forma más completa, la cual incluye ecuaciones que describen de manera más detallada el proceso (ej. ecuaciones de equilibrio químico, retención de líquido), con el fin de obtener resultados más aproximados al comportamiento real.

No obstante, en los procesos de separación a nivel industrial, los flujos a la salida de una etapa rara vez están en equilibrio termodinámico. Una de las maneras de enfrentar este problema, es empleando un término conocido como *eficiencia de la etapa* dentro de las ecuaciones del modelo. De esta forma, se pretende corregir la diferencia entre los datos experimentales y los datos obtenidos a partir del modelo de equilibrio. Sin embargo, la introducción del concepto de eficiencia, genera una serie de problemas que dificulta el buen modelaje de las columnas de destilación.

El primer problema que se presenta, es que existen muchas definiciones de este concepto, tales como las propuestas por Murphee (1925), Hausen (1953), Hausen generalizado (1965) y otras; y en la actualidad no existe un consenso en cuál definición es la más conveniente. En casos de mezclas multicomponentes, la extensión del concepto de eficiencia proporciona mayores complicaciones, ya que cada componente posee su propia eficiencia, la cual es función de la posición en la columna y puede alcanzar valores entre  $-\infty$  y  $+\infty$ . Los procesos de transporte difusionales simultáneos, entre todos los componentes de la mezcla hacen que exista variaciones en el valor de la eficiencia por componentes, que por supuesto, rara vez son iguales; debido a que las diferentes especies presentan distintas facilidades de

movimiento y por lo tanto, distintas facilidades para transferirse. Adicionalmente, la dependencia de la eficiencia con respecto a los efectos de la hidrodinámica del plato en la columna, puede generar inconvenientes al momento de su estimación.

Al aplicar el concepto de eficiencia para modelar sistemas de DR, se agregan dificultades adicionales para la simulación con el modelo de equilibrio, esto debido a que la presencia de la reacción, genera cambios importantes en la eficiencia a lo largo de las etapas en la columna.

Por las razones anteriormente expuestas, el uso del modelo de equilibrio utilizando el concepto de eficiencia, no representa una alternativa recomendada para modelar los procesos de destilación en los cuales se lleven a cabo una o varias reacciones químicas (Taylor y Krishna, 2000).

#### **II.4.2. MODELO FUERA DEL EQUILIBRIO**

Con la finalidad de evitar el problema del uso de la eficiencia de etapas para modelar la destilación, el modelo fuera del equilibrio, cuyas siglas NEQ provienen del inglés non-equilibrium model, fue presentado por Krishnamurthy y Taylor (1985). En general, el modelo NEQ consiste en un conjunto de ecuaciones de balances de masa y energía realizados para la fase de vapor y líquido, con una serie de relaciones de transporte para la evaluación de los flujos de transferencia de masa y energía. La suposición del equilibrio de fases, sólo se plantea en la interfase liquido-vapor.

Las ecuaciones de conservación de masa y energía son planteadas en cada fase y se conectan mediante los balances de masa y energía a través de la interfase. Adicionalmente, este proceso de transferencia de masa y calor simultánea, es modelado mediante ecuaciones que describen dicho proceso, empleado los coeficientes de transferencia de masa y energía asociados. Por lo tanto conceptos



abstractos de eficiencias y número de unidades de transferencia, son totalmente ignorados.

En el modelo, se supone que la resistencia total de la transferencia de masa y energía es ofrecida por películas adyacentes a la interfase, y que ambos senos de fluidos de cada fase están en la condición de mezclado perfecto, despreciando la resistencia a la transferencia de masa y energía que éstos ofrecen. Esto permite que ecuaciones de transferencia de masa y energía se puedan plantear de forma separada para cada fase. Los efectos interfaciales son ignorados en el desarrollo del modelo NEQ.

El desarrollo del modelo proporciona la flexibilidad de utilizar diferentes métodos para predecir la transferencia de masa y energía, donde diferentes métodos y modelos pueden ser empleados en el cálculo de coeficientes de transferencia o más específicamente, los flujos transferidos de una fase a la otra.

Los procedimientos que ofrecen mejores resultados para resolver las ecuaciones involucradas, consideran al sistema de manera simultánea, donde el comúnmente conocido método de Newton o cualquiera de sus modificaciones, ha ofrecido resultados aceptables tanto desde el punto de vista de convergencia, como de tiempo de cálculo (Krishnamurthy y Taylor 1985).

En los últimos años, han sido presentados varios modelos NEQ para resolver sistemas de destilación más complejas, en donde puede existir una o varias reacciones involucradas. Por supuesto, las ecuaciones del modelo original para estimar los flujos de transferencia de masa y calor se modifican, ya que para estos sistemas la utilización basada en modelos empíricos de coeficientes de transferencia y el promedio de la fuerza impulsora, proporciona buenos resultados en la predicción de los flujos transferidos. Para estos sistemas se debe recurrir a modelos más rigurosos. La ecuación generalizada de Maxwell-Stefan (M-S), resulta ser una alternativa para solucionar el problema, ya que estas ecuaciones consideran el flujo difusivo

multicomponente, considerando el efecto de la reacción química. Para los casos de mezclas binarias, a partir de las ecuaciones M-S se puede obtener la conocida Ley de Fick.

Trabajos para modelar columnas de DR utilizando las ecuaciones de M-S han sido desarrollados, Kreul y O'Connell (1999) modelaron el proceso de separación en presencia de una reacción homogénea para columnas empacadas usando M-S. En los capítulos posteriores se desarrollará más profundamente este proceso de transferencia de masa y calor.

Cuando se analizan columna de platos, uno de los principales problemas que se presentan es el grado de mezclado que existe entre el líquido y el vapor. Evidentemente en este tipo de columnas, el líquido no está perfectamente mezclado, lo que produce que se establezcan perfiles de concentración a lo largo de la trayectoria del flujo de líquido bajo la influencia de la transferencia de masa. En el caso de la fase vapor, si no existe un mezclado horizontal, también se originan perfiles de concentración dentro del flujo de vapor que abandona la etapa.

En general, para una etapa se presentan trayectorias no-ideales, causadas por efectos de retromezclado en el líquido, mezclado horizontal del vapor, flujo no uniforme de líquido en el plato, entre otros (ver sección II.3). En el desarrollo de los diferentes modelos NEQ, no se toman en cuenta estas consideraciones, constituyendo una desventaja para la simulación de la columna. Para los casos donde se lleva a cabo una reacción química, estas consideraciones son más determinantes ya que implicarían variaciones en la velocidad de reacción dentro de la etapa, las cuales no se estarían tomando en cuenta con el modelo anteriormente descrito.

No obstante el modelo de NEQ, representa una alternativa para resolver problemas más complejos con mayor aproximación, en comparación al modelo de Etapas en Equilibrio.

### II.4.3. MODELO DE CELDAS FUERA DEL EQUILIBRIO

Este modelo se ha desarrollado en los últimos años como una alternativa para poder simular los problemas de flujo no ideal que ocurre en las columnas de destilación. En el modelo de *celdas fuera del Equilibrio* (celdas NEQ), se toman en cuenta los efectos de los perfiles de concentración y temperatura que ocurren en la etapa como consecuencia de las imperfecciones en el mezclado del líquido y el vapor, ejemplos de estos fenómenos, como se explicó en la sección anterior, son: el retro-mezclado del líquido, flujo no uniforme en el plato tanto de líquido como de vapor, entre otros (Higler, Krishna y Taylor 1999).

Este modelo, es una modificación del modelo de celdas de equilibrio presentado por Alejski (1991), el cual consideraba los problemas de las trayectorias de flujo bajo la división de una etapa en celdas, sin embargo, supone que los flujos a la salida de cada celda se encuentran en equilibrio termodinámico, por lo que se utilizaban los términos de eficiencia para tomar en cuenta tanto la transferencia de masa como las desviaciones de equilibrio en cada celda. El modelo de celdas NEQ, corrige este problema y aplica todos los conceptos del modelo NEQ para una celda. Dentro de una etapa, se agrupan una serie de celdas que interactúan entre sí, representado las trayectorias no-ideales de flujo en el plato.

#### II.4.3.1. Formulación del modelo (Higler, Krishna y Taylor 1999):

En el desarrollo del modelo se utiliza el concepto de *piscina de mezclado* (*del inglés mixing pool, ver sección II.3*) para describir el problema integral de transferencia de masa, reacción y trayectorias de flujo. La Figura 9 muestra la distribución de las celdas dentro de una etapa genérica, en donde se puede apreciar que los flujos de vapor y líquido en la etapa se encuentran divididos en celdas de contacto, en las cuales se plantean las ecuaciones de balances de masa y energía, así como las

ecuaciones de transferencia de masa y energía, para describir el comportamiento completo en la etapa.

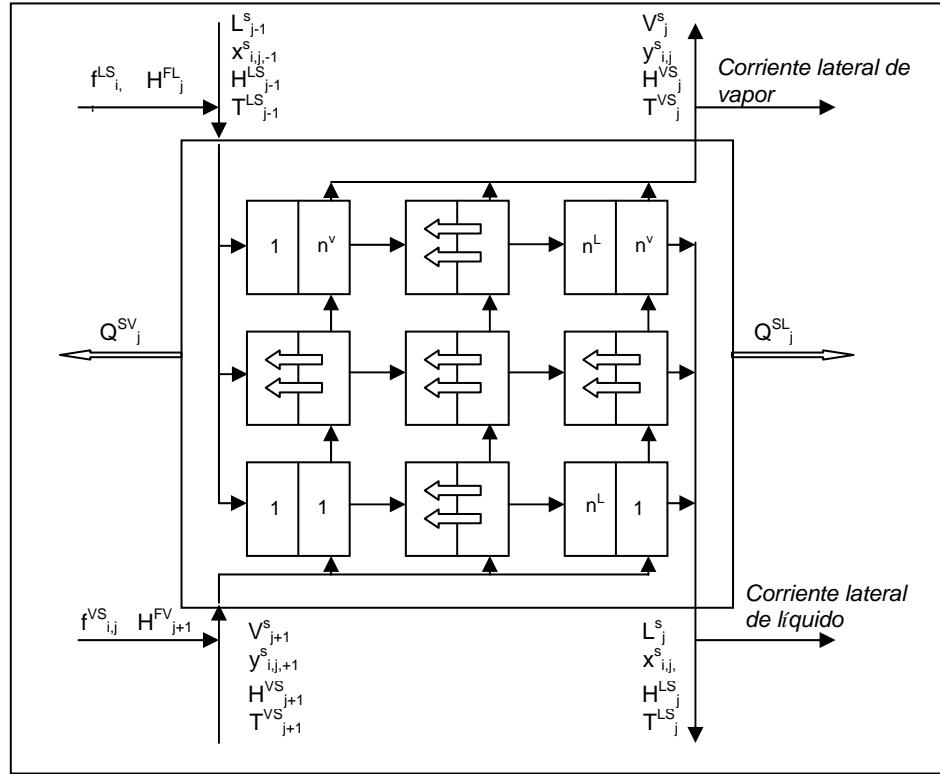


Figura 9: Modelo de la Etapa

La numeración de las celdas depende de la forma en que se desee representar las trayectorias de flujo para ambas fases,  $n^V$  representa el número de celdas para representar las trayectorias en el vapor y  $n^L$  para representar las del líquido.

II.4.3.1.1 Ecuaciones en la etapa:

A continuación se presentan los balances de masa y energía involucrados en la etapa, tanto para la fase líquida como para el vapor:

Balances de masa totales para cada fase:

Líquido:

$$(1 + r_j^L) \cdot L_j^S - \sum_{k=1}^{n^V} L_{(n^L, k)}^C - F_j^{LS} = 0 \quad \text{Ec. 9}$$

Donde:

$L_j^S$  : Flujo de salida de líquido de la etapa  $j$  ( $mol/s$ )

$F_j^{LS}$  : Flujo de líquido de alimentación a la etapa  $j$  ( $mol/s$ )

$r_j^L$  : Relación de la corriente lateral de líquido en la etapa  $j$  (*adimensional*)

Vapor:

$$(1 + r_j^V) \cdot V_j^S - \sum_{k=1}^{n^L} V_{(k, n^V)}^C - F_{j+1}^{VS} = 0 \quad \text{Ec. 10}$$

Donde:

$V_j^S$  : Flujo de salida de vapor de la etapa  $j$  ( $mol/s$ )

$F_{j+1}^{VS}$  : Flujo de vapor de alimentación proveniente de la etapa  $j+1$  ( $mol/s$ )

$r_j^V$  : Relación de la corriente lateral de vapor en la etapa  $j$  (*adimensional*)

Los términos  $\sum_{k=1}^{n^V} L_{(n^L, k)}^C$  y  $\sum_{k=1}^{n^L} V_{(k, n^V)}^C$  están referidos a la suma de todos los flujos que salen de las celdas involucradas en la etapa, tanto en la fase líquida como la de vapor.

Balances de masa por componentes para cada fase:

Líquido:

$$(1 + r_j^L) \cdot x_{i,j}^S \cdot L_j^S - \sum_{k=1}^{n^V} x_{i,(n^L,k)}^C \cdot L_{(n^L,k)}^C - f_{i,j}^{LS} = 0 \quad \text{Ec. 11}$$

Donde:

$x_{i,j}^S$  : Fracción molar del compuesto “i” en el flujo de salida de líquido de la etapa j (adimensional).

$f_{i,j}^{LS}$  : Flujo de líquido de alimentación del compuesto “i” a la etapa j (mol/s)

Vapor:

$$(1 + r_j^V) \cdot y_{i,j}^S \cdot V_j^S - \sum_{k=1}^{n^L} y_{i,(k,n^V)}^C \cdot V_{(k,n^V)}^C - f_{i,j+1}^{VS} = 0 \quad \text{Ec. 12}$$

Donde:

$y_{i,j}^S$  : Fracción molar del compuesto “i” en el flujo de salida de vapor de la celda k,m (adimensional)

$f_{i,j+1}^{VS}$  : Flujo de vapor de alimentación del compuesto “i” proveniente de la etapa j+1 (mol/s)

Los términos  $\sum_{k=1}^{n^V} x_{i,(n^L,k)}^C \cdot L_{(n^L,k)}^C$  y  $\sum_{k=1}^{n^L} y_{i,(k,n^V)}^C \cdot V_{(k,n^V)}^C$  están referidos a la suma de todos

los flujos de cada componente, que salen de las celdas involucradas en la etapa, tanto en la fase líquida como la de vapor.

Balances de energía para cada fase:

Líquido:

$$(1 - r_j^L) \cdot H_j^{LS} \cdot L_j^S - \sum_{k=1}^{n^V} H_{(n^L, k)}^{LC} \cdot L_{(n^L, k)}^C - H_j^{FL} \cdot F_j^{LS} + Q_j^{LS} = 0 \quad \text{Ec. 13}$$

Donde:

$H_j^{LS}$  : Entalpía de líquido de salida de la etapa  $j$  ( $J/mol$ )

$H_j^{FL}$  : Entalpía de líquido de alimentación a la etapa  $j$  ( $J/mol$ )

$Q_j^{LS}$  : Pérdidas de calor del líquido en la etapa  $j$  ( $J$ )

Vapor:

$$(1 + r_j^V) \cdot H_j^{VS} \cdot V_j^S - \sum_{k=1}^{n^L} H_{(k, n^V)}^{VC} \cdot V_{(k, n^V)}^C - H_{j+1}^{FV} \cdot F_{j+1}^{VS} + Q_j^{VS} = 0 \quad \text{Ec. 14}$$

Donde:

$H_j^{VS}$  : Entalpía de vapor de salida de la etapa  $j$  ( $J/mol$ )

$H_{j+1}^{FV}$  : Entalpía de líquido de alimentación proveniente de la etapa  $j+1$  ( $J/mol$ )

$Q_j^{VS}$  : Pérdidas de calor del líquido en la etapa  $j$  ( $J$ )

Los términos  $\sum_{k=1}^{n^V} H_{(n^L, k)}^{LC} \cdot L_{(n^L, k)}^C$  y  $\sum_{k=1}^{n^L} H_{(k, n^V)}^{VC} \cdot V_{(k, n^V)}^C$  están referidos a la suma de todas las entalpías, que salen de las celdas involucradas en la etapa, tanto en la fase líquida como la de vapor. En los términos  $Q_j^{LS}$  y  $Q_j^{VS}$ , se contabiliza las pérdidas de calor experimentadas en la etapa.

Balance hidráulico:

$$p_j - p_{j-1} - \Delta p_{j-1} = 0 \quad \text{Ec. 15}$$

Donde:

$p_j$  : Presión en la etapa  $j$  (Pa)

$p_{j-1}$  : Presión en la etapa  $j-1$  (Pa)

$\Delta p_{j-1}$  : Caída de presión en la etapa  $j-1$  (Pa)

#### *II.4.3.1.2. Ecuaciones de la celda:*

Como se ha comentado anteriormente, la celda puede definirse como la unidad más elemental del modelo de celdas NEQ, y está representada por una fracción de la etapa dentro de una columna. Su importancia radica en que distintas configuraciones del arreglo e interconexión de las celdas, pueden dar como resultados la representación de diferentes patrones de flujo dentro del plato. En la celda se supone un mezclado perfecto.

A continuación se presentan las ecuaciones relacionadas con la celda tanto para la fase líquida como para el vapor. La razón de considerar los volúmenes de control por separado (líquido y vapor) es que de esta forma se puede tomar en cuenta la transferencia de masa que ocurre.

Una representación de la celda de contacto se encuentra en la Figura 10.





Balace de masa global para la fase líquida y vapor:

Líquido:

$$L_{(k,m)}^C - L_{(k-1,m)}^C - F_{(k,m)}^{LC} - N_{t,(k,m)}^L \cdot a + \sum_{l=1}^r \left( \sum_{i=1}^c \nu_{(i,l)} \right) \cdot R_{(k,m)}^l \cdot \varepsilon_{(k,m)} = 0 \quad \text{Ec. 16}$$

Donde:

$L_{(k,m)}^C$  : Flujo de salida de líquido de la celda  $k,m$  ( $mol/s$ )

$L_{(k-1,m)}^C$  : Flujo de entrada de líquido de la celda  $k,m$  ( $mol/s$ )

$N_{(k,m)}^L$  : Densidad de flujo de transferencia de masa total del líquido en la celda  $k,m$  ( $mol/s \cdot m^2$ )

$a$  : Área interfacial ( $m^2$ ).

$F_{(k,m)}^{LC}$  : Flujo de líquido de alimentación de la celda  $k,m$  ( $mol/s$ )

$\nu_{(i,j)}$  : Coeficiente estequiométrico de compuesto  $i$  en la reacción  $l$  (*adimensional*)

$R_{(k,m)}^l$  : Velocidad de reacción en la celda  $k,m$  para la reacción  $l$  ( $mol/s \cdot m^3$ )

$\varepsilon_{(k,m)}$  : Volumen de reacción de la celda  $k,m$  ( $m^3$ )

Vapor:

$$V_{(k,m)}^C - V_{(k,m-1)}^C - F_{(k,m)}^{VC} - N_{t,(k,m)}^V \cdot a = 0 \quad \text{Ec. 17}$$

Donde:

$V_{(k,m)}^C$  : Flujo de salida de vapor de la celda  $k,m$  ( $mol/s$ )

$V_{(k,m-1)}^C$  : Flujo de entrada de vapor de la celda  $k,m$  ( $mol/s$ )

$F_{(k,m)}^{VC}$  : Flujo de vapor de alimentación de la celda  $k,m$  ( $mol/s$ )

$N_{(k,m)}^V$  : Densidad de flujo de transferencia de masa total en el vapor en la celda  $k,m$  ( $mol/s \cdot m^2$ )

El término  $\sum_{l=1}^r \left( \sum_{i=1}^c \nu_{(i,l)} \right) \cdot R_{(k,m)}^l \cdot \varepsilon_{(k,m)}$  expresa las diferentes velocidades de reacción *totales* de todas las reacciones involucradas.  $N_{t,(k,m)}^L$  y  $N_{t,(k,m)}^V$  son los flujos de transferencia de masa *totales* para la fase líquida y vapor. Se determinan mediante las siguientes ecuaciones:

$$N_{t,(k,m)}^L = \sum_{i=1}^c N_{i(k,m)}^L \quad \text{Ec. 18}$$

Donde:

$N_i^L$ : Densidad de flujo de transferencia de masa de la especie  $i$  para la fase líquida ( $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$ )

$$N_{t,(k,m)}^V = \sum_{i=1}^c N_{i(k,m)}^V \quad \text{Ec. 19}$$

Donde:

$N_i^V$ : Densidad de flujo de transferencia de masa de la especie  $i$  para el fase vapor ( $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$ )

Balance de masa por componentes:

Líquido:

$$x_{i(k,m)}^C \cdot L_{(k,m)}^C - x_{i(k-1,m)}^C \cdot L_{(k-1,m)}^C - z_{i(k,m)}^{LC} \cdot F_{(k,m)}^{LC} - N_{i(k,m)}^L + \sum_{l=1}^r \nu_{(i,l)} \cdot R_{(k,m)}^l \cdot \varepsilon_{(k,m)} = 0 \quad \text{Ec. 20}$$

Donde:

$x_{i(k,m)}^C$ : Fracción molar del compuesto “ $i$ ” en el flujo de salida de líquido de la celda  $k,m$  (*adimensional*)

$x_{i(k-1,m)}^C$ : Fracción molar del compuesto “ $i$ ” en el flujo de entrada de líquido de la celda  $k,m$  (*adimensional*)

$z_{(k,m)}^{LC}$  : Fracción molar del compuesto “ $i$ ” en el flujo de alimentación de la celda  $k,m$  (*adimensional*)

Vapor:

$$y_{(k,m)}^C \cdot V_{(k,m)}^C - y_{(k,m-1)}^C \cdot V_{(k,m-1)}^C - z_{(k,m)}^{VC} \cdot F_{(k,m)}^{VC} + N_{i(k,m)}^V = 0 \quad \text{Ec. 21}$$

Donde:

$y_{(k,m)}^C$  : Fracción molar del compuesto “ $i$ ” en el flujo de salida de vapor de la celda  $k,m$  (*adimensional*)

$y_{(k,m-1)}^C$  : Fracción molar del compuesto “ $i$ ” en el flujo de entrada de vapor de la celda  $k,m$  (*adimensional*)

$z_{(k,m)}^{VC}$  : Fracción molar del compuesto “ $i$ ” en el flujo de vapor de alimentación de la celda  $k,m$  (*adimensional*)

El término  $\sum_{l=1}^r \nu_{(i,l)} \cdot R_{(k,m)}^l \cdot \mathcal{E}_{(k,m)}$  expresa la velocidad de reacción del compuesto  $i$  para cada una de las reacciones involucradas.

Balances de Energía:

El balance de energía se presentará por fases, para involucrar la transferencia de energía entre las fases.

Líquido:

$$H_{(k,m)}^{LC} \cdot L_{(k,m)}^C - H_{(k-1,m)}^{LC} \cdot L_{(k-1,m)}^C - H_{(k,m)}^{FL} \cdot F_{(k,m)}^{LC} + Q_{(k,m)}^{LC} - \xi_{(k,m)}^L \cdot a = 0 \quad \text{Ec. 22}$$

Donde:

$H_{(k,m)}^{LC}$  : Entalpía de líquido de salida de la celda  $k,m$  ( $J/mol$ )

$H_{(k-1,m)}^{LC}$  : Entalpía de líquido de entrada a la celda  $k,m$  ( $J/mol$ )

$H_{(k,m)}^{FL}$  : Entalpía de líquido de alimentación a la celda  $k,m$  ( $J/mol$ )

$Q_{(k,m)}^{LC}$  : Pérdidas de calor del líquido en la celda  $k,m$  ( $J$ )

$\xi_{(k,m)}^L$  : Densidad de flujo de transferencia de calor en el líquido en la celda  $k,m$   
( $J/s \cdot m^2$ )

Vapor:

$$H_{(k,m)}^{VC} \cdot V_{(k,m)}^C - H_{(k,m-1)}^{VC} \cdot V_{(k,m-1)}^C - H_{(k,m)}^{FV} \cdot F_{(k,m)}^{VC} + Q_{(k,m)}^{VC} + \xi_{(k,m)}^V \cdot a = 0 \quad \text{Ec. 23}$$

Donde:

$H_{(k,m)}^{VC}$  : Entalpía de vapor de salida de la celda  $k,m$  ( $J/mol$ )

$H_{(k,m-1)}^{VC}$  : Entalpía de vapor de entrada a la celda  $k,m$  ( $J/mol$ )

$H_{(k,m)}^{FV}$  : Entalpía de vapor de alimentación a la celda  $k,m$  ( $J/mol$ )

$Q_{(k,m)}^{VC}$  : Pérdidas de calor del vapor en la celda  $k,m$  ( $J$ )

$\xi_{(k,m)}^V$  : Densidad de flujo de transferencia de calor en el vapor en la celda  $k,m$  ( $J/s \cdot m^2$ )

### Transferencia de masa y calor:

Para representar el fenómeno de transferencia de masa en el vapor y líquido se necesitan ecuaciones que modelen estos fenómenos de transporte. Las ecuaciones de Maxwell-Stefan, surgen como una alternativa para determinar los perfiles de composiciones y temperaturas, así como también los flujos de transferencia de masa y energía involucrados tanto en la fase de vapor como en la fase líquida.

La razón de la escogencia de estas ecuaciones, está fundamentada en el hecho de que éstas modelan fenómenos de transferencia de masa en mezclas multicomponentes, dando resultados más precisos que los determinados por las aproximaciones

realizadas a través de la Ley de Fick (Higler, Krishna y Taylor, 1999). Aplicando la ecuación Ec. 3 para ambas fases, se obtienen las siguientes expresiones:

Para mezclas no ideales:

Líquido:

$$\frac{x_i}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \mu_i^L}{\partial z} = \sum_{j=1}^n \frac{x_i \cdot N_j^L - x_j \cdot N_i^L}{c_i^L \cdot D_{i,j}^L} \quad \text{Ec. 24}$$

Donde:

$\mu_i^L$  : Potencial químico del compuesto  $i$  en el líquido ( $J/mol$ )

$c_i^L$  : Concentración total del líquido ( $mol/m^3$ )

$D_{i,j}^L$  : Difusividad de M-S de la especie  $i$  en la especie  $j$  para la fase líquida ( $m^2/s$ )

$N_j^L$  : Densidad de flujo de transferencia de masa de la especie  $j$  para la fase líquida ( $mol/s \cdot m^2$ )

Vapor:

$$\frac{y_i}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \mu_i^V}{\partial z} = \sum_{j=1}^n \frac{y_i \cdot N_j^V - y_j \cdot N_i^V}{c_i^V \cdot D_{i,j}^V} \quad \text{Ec. 25}$$

Donde:

$\mu_i^V$  : Potencial químico del compuesto  $i$  en el vapor ( $J/mol$ )

$c_i^V$  : Concentración total del vapor ( $mol/m^3$ )

$D_{i,j}^V$  : Difusividad de M-S de la especie  $i$  en la especie  $j$  para la fase vapor ( $m^2/s$ )

$N_j^V$  : Densidad de flujo de transferencia de masa de la especie  $j$  para la fase vapor ( $mol/s \cdot m^2$ )

Para mezclas ideales se obtiene la siguiente simplificación:

Líquido:

$$\frac{\partial x_i}{\partial z} = \sum_{j=1}^n \frac{x_i \cdot N_j^L - x_j \cdot N_i^L}{c_t^L \cdot D_{i,j}^L} \quad \text{Ec. 26}$$

Vapor:

$$\frac{\partial y_i}{\partial z} = \sum_{j=1}^n \frac{y_i \cdot N_j^V - y_j \cdot N_i^V}{c_t^V \cdot D_{i,j}^V} \quad \text{Ec. 27}$$

Sólo n-1 ecuaciones de Maxwell-Stefan son ecuaciones independientes. Las fracciones molares del enésimo componente se obtienen con las ecuaciones de sumatorias.

Líquido:

$$\sum_{i=1}^c x_i - 1 = 0 \quad \text{Ec. 28}$$

Vapor:

$$\sum_{i=1}^c y_i - 1 = 0 \quad \text{Ec. 29}$$

Para sistemas homogéneos, el flujo de transferencia de masa dentro de la película, puede cambiar debido a la reacción química, según lo expresa la siguiente expresión derivada de la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial N_i^L}{\partial z} = \sum_{l=1}^r \nu_{i,l} \cdot R_l \quad \text{Ec. 30}$$

Para la mayoría de los sistemas de DR, este término tiende a ser despreciable, esto es debido a que las velocidades de reacción son relativamente bajas, causando sólo una pequeña variación en los gradientes de los flujos de transferencia de masa. Sin embargo este fenómeno no es general, debido a que no siempre se conoce el comportamiento de la etapa en operación, por lo tanto pueden existir casos en los cuales estos gradientes sean significativos (Taylor y otros, 1999).

En cuanto a la transferencia de energía, se consideran las contribuciones de la transferencia por conducción y convección. Para el líquido y el vapor se tienen las siguientes expresiones mediante la aplicación de la ecuación Ec. 5:

Líquido:

$$\xi_k^L = -\lambda^L \cdot \frac{\partial T^L}{\partial z} + \sum_{i=1}^c N_i^L \cdot H_i^L \quad \text{Ec. 31}$$

Donde:

$\lambda^L$  : Conductividad térmica de la fase líquida ( $J/m \cdot s \cdot K$ )

Vapor:

$$\xi_k^V = -\lambda^V \frac{\partial T^V}{\partial z} + \sum_{i=1}^c N_i^V \cdot H_i^V \quad \text{Ec. 32}$$

Donde:

$\lambda^V$  : Conductividad térmica de la fase vapor ( $J/m \cdot s \cdot K$ )



Ecuaciones de Equilibrio:

Las ecuaciones de equilibrio se establecen como consecuencia de la suposición que en la interfase las concentraciones entre el líquido y el vapor se encuentran en equilibrio, es decir, que en la interfase no existe resistencia para la transferencia de masa ni de energía, sólo en las capas límites adyacentes a la misma. A continuación se presentan las ecuaciones involucradas en la interfase:

$$y_i^I - K_i \cdot x_i^I = 0 \quad \text{Ec. 33}$$

Donde:

$y_i^I$  : Fracción molar de vapor del compuesto  $i$  en la interfase (*adimensional*).

$K_i$  : Coeficiente de reparto (*adimensional*).

$x_i^I$  : Fracción molar líquida del compuesto  $i$  en la interfase (*adimensional*).

El término  $K_i$  es la relación de equilibrio líquido/vapor para cada componente, de manera general, es función de la temperatura de interfase  $T^I$ , la presión de la etapa  $p_j$  y de las concentraciones en la interfase:

$$K_i = K_i(x_i^I, y_i^I, T^I, p_j) \quad \text{Ec. 34}$$

Adicionalmente es necesario que todas las composiciones para cada fase sumen la unidad.

Líquido:

$$\sum_{i=1}^c x_i^I - 1 = 0 \quad \text{Ec. 35}$$

Vapor:

$$\sum_{i=1}^c y_i^I - 1 = 0 \quad \text{Ec. 36}$$

En cuanto a la transferencia de masa y energía en la interfase, se establece que los flujos deben ser continuos a través de la interfase, es decir, en la misma no existe acumulación. Esta afirmación conlleva a las siguientes ecuaciones:

$$N_i^L|_I = N_i^V|_I \quad \text{Ec. 37}$$

Donde:

$N_i^L|_I$ : Densidad de flujo de transferencia de masa del líquido del compuesto  $i$  en la interfase ( $mol/s \cdot m^2$ ).

$N_i^V|_I$ : Densidad de flujo de transferencia de masa del vapor del compuesto  $i$  en la interfase ( $mol/s \cdot m^2$ ).

Para la transferencia de energía:

$$\xi^L|_I = \xi^V|_I \quad \text{Ec. 38}$$

Donde:

$\xi^L|_I$ : Densidad de flujo de transferencia de calor del líquido en la interfase ( $J/s \cdot m^2$ ).

$\xi^V|_I$ : Densidad de flujo de transferencia de calor del vapor en la interfase ( $J/s \cdot m^2$ ).

Estas ecuaciones juegan un rol muy importante en la determinación de los flujos de transferencia de masa y energía. Las ecuaciones M-S por si mismas son ecuaciones de soporte, ellas relacionan la fuerza impulsora de la transferencia de un componente

con la fuerza de fricción entre las diferentes especies. Entonces las ecuaciones anteriores, son requeridas para ajustar estas velocidades relativas. Esta ecuación es comúnmente referida al problema sin condiciones iniciales (del inglés Bootstrap condition; Krishna and Wesselingh, 1997; Taylor and Krishna, 1993).

#### II.4.3.1.3 Rehervidor y condensador:

El Rehervidor y condensador serán modelados como etapas de equilibrio. Para estas etapas se aplican las siguientes ecuaciones.

##### Balance de masa global:

$$L_j^S - L_{j-1}^S + V_j^S - V_{j+1}^S - F_j + \sum_{l=1}^r \left( \sum_{i=1}^c \nu_{(i,l)} \right) \cdot R_{l,j} \cdot \varepsilon_j = 0 \quad \text{Ec. 39}$$

Donde:

$L_{j-1}^S$  : Flujo de entrada de líquido a la etapa  $j$  ( $mol/s$ )

$V_{j+1}^S$  : Flujo de entrada de vapor a la etapa  $j$  ( $mol/s$ )

##### Balance de masa por componente:

$$x_{i,j}^S \cdot L_j^S - x_{i,j-1}^S \cdot L_{j-1}^S + y_{i,j}^S \cdot V_j^S - y_{i,j+1}^S \cdot V_{j+1}^S - z_{i,j}^S \cdot F_j + \sum_{m=1}^r \nu_{(i,m)} \cdot R_{m,j} \cdot \varepsilon_j = 0 \quad \text{Ec. 40}$$

Donde:

$y_{i,j+1}^S$  : Fracción molar de entrada de vapor a la etapa  $j$  ( $adimensional$ )

$x_{i,j-1}^S$  : Fracción molar de entrada de líquido a la etapa  $j$  ( $adimensional$ )

Balance de energía:

$$H_j^{LS} \cdot L_j^S - H_{j-1}^{LS} \cdot L_{j-1}^S + H_j^{VS} \cdot V_j^S - H_{j+1}^{VS} \cdot V_{j+1}^S - H_j^L \cdot F_j + Q_j = 0 \quad \text{Ec. 41}$$

Donde:

$H_{j+1}^{VS}$  : Entalpía de vapor de entrada a la etapa  $j$  ( $J/mol$ )

$H_{j-1}^{LS}$  : Entalpía de líquido de entrada a la etapa  $j$  ( $J/mol$ )

Ecuaciones de equilibrio:

$$y_{i,j}^S - K_{i,j} \cdot x_{i,j}^S = 0 \quad \text{Ec. 42}$$

Donde:

$y_{i,j}^S$  : Fracción molar de vapor del compuesto  $i$  en la etapa  $j$  (*adimensional*).

$x_{i,j}^S$  : Fracción molar líquida del compuesto  $i$  en la etapa  $j$  (*adimensional*).

Líquido:

$$\sum_{i=1}^c x_{i,j}^S - 1 = 0 \quad \text{Ec. 43}$$

Vapor:

$$\sum_{i=1}^c y_{i,j}^S - 1 = 0 \quad \text{Ec. 44}$$

Balance hidráulico:

El cálculo de la caída de presión para el condensador y el rehervidor de la columna de DR, se realiza de la misma forma que para un plato de la columna, la ecuación Ec. 15 es empleada en este caso:

$$p_j - p_{j-1} - \Delta p_{j-1} = 0 \quad \text{Ec. 15}$$

Adicionalmente, para el condensador se tiene la siguiente especificación:

$$p_1 - p_{spec} = 0 \quad \text{Ec. 45}$$

Donde:

$p_1$  : Presión de la primera etapa ( $Pa$ ).

$p_{spec}$  : Presión de operación de la columna ( $Pa$ ).

Las ecuaciones anteriormente presentadas, representan el modelo completo y general de las columnas de DR. Es importante destacar que este concepto es aplicable para otro tipo de separaciones y condiciones.

Utilizando el modelo de celdas de NEQ, se pueden representar diferentes condiciones de flujo. Con la suposición establecida de mezclado perfecto dentro de cada celda; cuando se utiliza una de ellas, se estaría modelando el comportamiento de una etapa, es decir, en el fondo correspondería al modelo NEQ original. A medida que se adicionen más celdas se considerarán efectos de trayectorias no ideales.

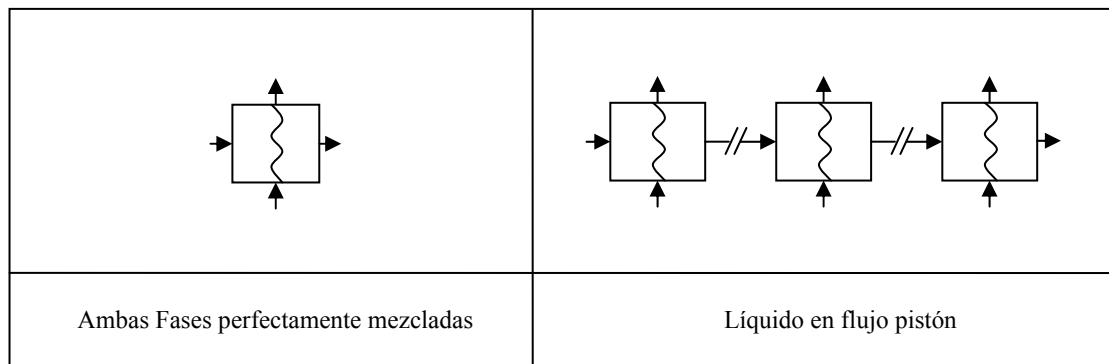
Diferentes configuraciones se han planteado: flujo en pistón en el vapor, flujo pistón para ambas fases, entre otros. La cantidad de celdas a utilizar depende del modelo que está bajo consideración. El número apropiado de celdas depende de la configuración y las condiciones de operación usadas. Una aproximación para estimar la cantidad de

celdas que se pueden emplear para la fase líquida, se hace utilizando las correlaciones para determinar los coeficientes de dispersión axial, los cuales se pueden obtener a través de la información de la hidrodinámica del plato. Para el caso del vapor, se considera normalmente que existe flujo pistón y como consecuencia para su modelo se pueden considerar al menos cinco (5) celdas en la dirección del flujo de vapor.

**II.4.3.2. Configuración de las celdas y el tipo de patrón de flujo (Higler, Krishna y Taylor, 1999):**

Existen diferentes maneras de poder realizar una estimación acerca de los fenómenos asociados a los flujos en los platos de una columna de destilación. El modelo de celdas constituye una forma de poder predecir las trayectorias de flujo presentes.

Cuando se supone una celda como representación de una etapa, esto describe la condición de mezclado perfecto en la etapa, mientras que un conjunto infinito de celdas en una misma dirección, representan un comportamiento de flujo en pistón de la fase que fluye en dicha dirección. En la Figura 11 se muestra de forma gráfica la configuración de las celdas adecuada para un mezclado perfecto tanto en el líquido como el vapor, así mismo es presentado un esquema representativo de un comportamiento flujo pistón para el líquido.



**Figura 11: Trayectorias de flujo con vapor perfectamente mezclado en la etapa.**

Como se puede observar en la Figura 11 el vapor en ambos casos se encuentra perfectamente mezclado en la etapa, y para el caso de la configuración de líquido en flujo pistón, el vapor se divide en corrientes paralelas de igual valor en cada celda, sin embargo, el vapor está completamente mezclado. Esta última configuración fue utilizada por Alejski (1991), en el desarrollo del modelo de celdas de equilibrio.

Por otra parte, también es un acuerdo general dentro del modelaje de columnas de destilación, suponer que el vapor ascienda a través del plato con un comportamiento de flujo en pistón. Se puede suponer que existe un mezclado perfecto en el líquido en dirección vertical, debido a la acción de burbujeo que promueve el vapor ascendente. Si en el plato se presentan cortas trayectorias de flujo, se puede suponer un mezclado perfecto completo en el líquido, como se muestra en el lado izquierdo de la Figura 12, de lo contrario se presenta una configuración general de varias celdas como se muestra en el lado derecho de la misma figura.

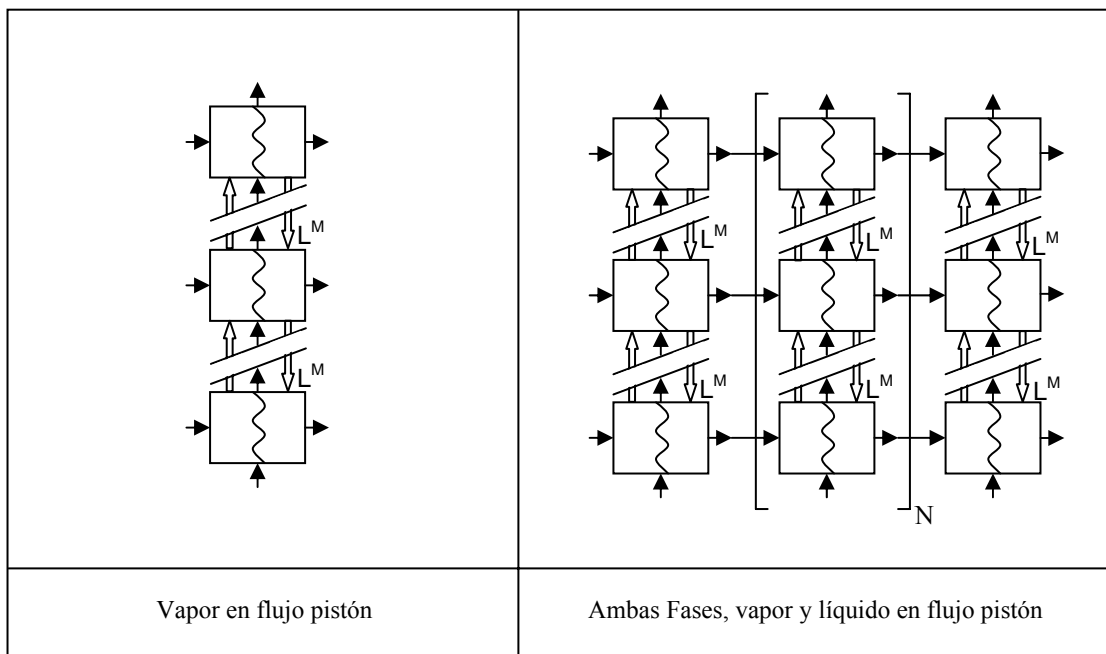


Figura 12: Trayectorias de flujo mezclado cruzado de líquido y vapor.

Dentro de estas configuraciones, se utiliza un flujo de líquido para el mezclado vertical denotado por  $L^M$  (ver Figura 12), con la finalidad de garantizar que la composición del seno de líquido en todas las celdas involucradas en la dirección del vapor sean iguales. Esta variable se introduce dentro de los balances de masa y energía en el líquido, y su valor puede ser de 3 a 4 veces la cantidad de flujo del líquido que pasa por la etapa.

#### **II.4.3.3. Especificaciones para el cálculo (Higler, Krishna y Taylor 1999):**

Para poder realizar el cálculo de la operación de DR, se deben realizar ciertas especificaciones de operación y diseño. A continuación se presentan dichas especificaciones:

##### *II.4.3.3.1. Configuración:*

Se deben especificar el número de platos, tipo de condensador y rehervidor. Número y localización de las entradas y/o salidas laterales y el valor de pérdidas de las etapas (calores externos).

##### *II.4.3.3.2. Presión de operación:*

Básicamente se requiere especificar la presión en el tope de la columna, y la caída de presión en la misma. Existen otras maneras equivalentes de suministrar dicha información. Es importante destacar que se puede despreciar la caída de presión en la columna.

##### *II.4.3.3.3. Alimentación:*

Se debe especificar el flujo total, las composiciones y el estado de la corriente (temperatura, presión y/o fracción vaporizada).



*II.4.3.3.4. Propiedades físicas y modelo termodinámico:*

Se deben especificar las ecuaciones para estimar ciertas propiedades físicas de interés, así como también el modelo termodinámico que será utilizado para calcular las relaciones de equilibrio, entre otros.

*II.4.3.3.5. Reacción:*

Se debe especificar la estequiometría, la expresión de la velocidad de reacción, información acerca de los parámetros cinéticos, así como también información para estimar el volumen de reacción.

*II.4.3.3.6. Transferencia de masa y calor:*

Se deben conocer las correlaciones y ecuaciones para estimar los coeficientes de transferencia de masa y calor, ya que estos parámetros están incluidos en las ecuaciones relacionadas con la transferencia de masa y calor que se utilizan en la resolución de la celda.

## II.5. MÉTODO NUMÉRICO

Dentro del modelo matemático que describe el comportamiento de columnas de DR utilizando el modelo de celda de NEQ, se cuenta con la presencia de sistemas de ecuaciones trascendentes y diferenciales, que provienen de los balances de masa, energía, ecuaciones de equilibrio y relaciones para la transferencia de masa y energía. Este conjunto de ecuaciones forma un sistema altamente no-lineal lo que trae como consecuencia la necesidad de utilizar las herramientas de los métodos numéricos para llegar a la solución deseada.

De manera general se empleará el comúnmente conocido método de Newton-Raphson, partiendo de la filosofía de resolver todo el conjunto de ecuaciones que se involucran en la columna de forma simultánea. Para resolver el problema de las ecuaciones diferenciales, se recurrirá a la utilización de las diferencias finitas, con la finalidad de convertir las ecuaciones diferenciales en ecuaciones algebraicas no lineales. A continuación se describe la estructura de los métodos numéricos y la forma en que se emplearán para la simulación de las columnas D-R.

### II.5.1. ALGORITMO DE NEWTON- RAPHSON:

Encontrar las soluciones o raíces de un conjunto de ecuaciones simultáneas, constituye uno de los problemas que se deben enfrentar cuando se intenta modelar sistemas complejos. El algoritmo de Newton-Raphson es una herramienta que permite hallar estas soluciones basándose en una serie de Taylor de múltiples variables, donde se toma en cuenta el hecho de que más de una variable independiente contribuye a la determinación de la raíz (Chapra, 2004). La ecuación Ec. 46 muestra la forma de la serie de Taylor de múltiples variables.

$$f_{k,i+1} = f_{k,i} + (x_{1,i+1} - x_{1,i}) \cdot \frac{\partial f_{k,i}}{\partial x_1} + (x_{2,i+1} - x_{2,i}) \cdot \frac{\partial f_{k,i}}{\partial x_2} + \dots + (x_{n,i+1} - x_{n,i}) \cdot \frac{\partial f_{k,i}}{\partial x_n} \quad \text{Ec. 46}$$

El primer subíndice, representa la ecuación ( $k$ ) o la incógnita ( $n$ ), y el segundo subíndice denota si el valor de la función en cuestión es el presente ( $i$ ) o el siguiente ( $i+1$ ). Cada una de las ecuaciones no lineales originales, se deben escribir de la forma de la ecuación anteriormente planteada, en otras palabras, las ecuaciones se debe linealizar mediante la aplicación de la serie de Taylor, truncada en la primera derivada. Luego se iguala a cero todos los términos  $f_{k,i+1}$  y la ecuación Ec. 46 se escribe como:

$$\begin{aligned} & -f_{k,i} + x_{1,i} \cdot \frac{\partial f_{k,i}}{\partial x_1} + x_{2,i} \cdot \frac{\partial f_{k,i}}{\partial x_2} + \dots + x_{n,i} \cdot \frac{\partial f_{k,i}}{\partial x_n} \\ & = x_{1,i+1} \cdot \frac{\partial f_{k,i}}{\partial x_1} + x_{2,i+1} \cdot \frac{\partial f_{k,i}}{\partial x_2} + \dots + x_{n,i+1} \cdot \frac{\partial f_{k,i}}{\partial x_n} \end{aligned} \quad \text{Ec. 47}$$

Las únicas incógnitas son los términos  $x_{k,i+1}$  del lado derecho. Todas las otras cantidades tienen su valor presente ( $i$ ) y, por lo tanto, son conocidas en cualquier iteración. En consecuencia el sistema de ecuaciones representado por la ecuación Ec. 47, constituye un sistema de ecuaciones lineales simultáneas que se pueden resolver con los métodos de eliminación Gaussiana.

Se puede emplear la notación matricial a la ecuación Ec. 47. Las derivadas parciales se expresan como la matriz Jacobiana (ecuación Ec. 48):

$$[J] = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_{1,i}}{\partial x_1} & \frac{\partial f_{1,i}}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_{1,i}}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_{2,i}}{\partial x_1} & \frac{\partial f_{2,i}}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_{2,i}}{\partial x_n} \\ \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ \frac{\partial f_{n,i}}{\partial x_1} & \frac{\partial f_{n,i}}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_{n,i}}{\partial x_n} \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 48}$$

Los valores inicial y final se expresan en forma vectorial como:

$$(x_i)^T = [x_{1,i}, x_{2,i}, \dots, x_{n,i}] \quad \text{Ec. 49}$$

y

$$(x_{i+1})^T = [x_{1,i+1}, x_{2,i+1}, \dots, x_{n,i+1}] \quad \text{Ec. 50}$$

Finalmente, los valores de la función en  $i$  se pueden expresar como se representa en la ecuación Ec. 51:

$$(F_i)^T = [f_{1,i}, f_{2,i}, \dots, f_{n,i}] \quad \text{Ec. 51}$$

Usando estas relaciones, la ecuación Ec. 52 se representa en forma concisa como:

$$[J] \cdot \{X_{i+1}\} = -\{F_i\} + [J] \cdot \{X_i\} \quad \text{Ec. 52}$$

La ecuación Ec. 52 se resuelve usando una técnica de eliminación Gaussiana. Este proceso se repite iterativamente para obtener una aproximación refinada. El proceso

iterativo culmina una vez que las diferencias de los valores de las incógnitas encontradas para una solución futura y las presentes, cumplan un nivel de tolerancia permitida.

Aplicando este método para resolver el sistema de ecuaciones presentes en una columna de destilación, se presentan ciertas modificaciones. El análisis se establece para cada etapa dentro de la columna, sin embargo, cada etapa presenta un conjunto de ecuaciones de balances de masa, energía, relaciones para la transferencia de masa y energía. Esto trae como consecuencia que cada elemento representado en la matriz Jacobiana, en los vectores de incógnitas y en las funciones, sea en realidad una matriz en la cual se involucra las ecuaciones características de la etapa.

$$(x)^T = \left[ (x_1)^T, (x_2)^T, \dots, (x_n)^T \right] \quad \text{Ec. 53}$$

Donde

$(x_n)^T$ : Representa el vector de las incógnitas relacionadas para la etapa  $n$ .

$$(F)^T = \left[ (F_1)^T, (F_2)^T, \dots, (F_n)^T \right] \quad \text{Ec. 54}$$

Donde

$(F_n)^T$ : Representa el vector de las ecuaciones del modelo relacionadas para la etapa  $n$ .

El algoritmo de Newton-Raphson se puede entonces representar mediante la siguiente ecuación:

$$[J] \cdot \Delta(x_i) = -(F(x_i)) \quad \text{Ec. 55}$$

Donde:

$$\Delta(x_i) = (x_{i+1}) - (x_i)$$

Se asume que el método tiende a converger cuando cada uno de los siguientes criterios es satisfecho:

$$\sqrt{\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{e_j} F_{ij}^2} < tol \quad \text{Ec. 56}$$

$$\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{e_j} \frac{|\Delta x_{ij}|}{x_{ij}} < tol \quad \text{Ec. 57}$$

Donde:

$N$  : Número de etapas

$e_j$  : Número de ecuaciones para la etapa  $j$ .

$tol$  : Es la tolerancia, comúnmente un número pequeño ( $tol = 10^{-3}$ ).

Se debe notar que el procedimiento anterior tiene dos desventajas importantes. Primero, a menudo no es fácil evaluar la ecuación Ec. 48. Para evitar este problema se ha desarrollado una variación del método de Newton-Raphson, empleando la *definición de Derivada* (Ec. 58), para calcular las derivadas parciales de la matriz Jacobiana. Un ejemplo se encuentra en las derivadas de las ecuaciones de entalpía con respecto a la temperatura; estas ecuaciones son difíciles de encontrar su derivada y por lo tanto se opta por hallarla a través de la aplicación de la diferenciación numérica.

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x_j} \right|_{x_i, i \neq j} = \frac{f(x_j + h) - f(x_j)}{h} \quad \text{Ec. 58}$$

Donde el  $h$  tiene un valor suficientemente pequeño para ser aproximado a la derivada.

La segunda desventaja del método de Newton-Raphson para sistemas múltiples, es que usualmente se requiere de excelentes valores iniciales para asegurar la convergencia.

Powers (1988), desarrolló algunas heurísticas para proporcionar un conjunto de semillas iniciales para el modelo de NEQ, con unas razonables semillas el método de Newton usualmente convergerá rápidamente. Sin embargo, es buena idea limitar el cambio de las variables calculadas por la ecuación Ec. 55.

- Los cambios de temperatura deberían ser restringidos a un rango de 10 K por cada iteración.
- El cambio de los flujos está limitado hasta un 50%.
- Los cambios en las composiciones que podrían causar que éstas se salgan del rango de 0 a 1, son multiplicados por un factor de 0,5.

### **II.5.2. ELIMINACIÓN GAUSSIANA:**

Cuando se emplea el Método de Newton-Raphson, las ecuaciones no lineales pertenecientes al sistema simultáneo se transforman a un sistema de ecuaciones lineales para cada iteración. La eliminación Gaussiana, o cualquiera de sus modificaciones, surgen como alternativa para resolver el sistema lineal de manera rápida y eficiente.

En general este método consiste en la combinación de las ecuaciones involucrada para eliminar progresivamente las incógnitas del sistema. Aunque éste es uno de los métodos más antiguos para resolver ecuaciones lineales simultáneas, continúa siendo uno de los algoritmos de mayor importancia, y es la base para resolver ecuaciones lineales en muchos paquetes de software (Chapra, 2004).

### II.5.3. MÉTODO DE THOMAS:

En el caso de la solución de las columnas de destilación de contacto por etapas, sin importar su particularidad (reactiva, extractiva, azeotrópica, convencional, entre otros); al aplicar el método de Newton, la matriz Jacobiana resultante tiene la característica de ser una matriz tridiagonal, que sólo posee valores en la banda central de la matriz, es decir, en la diagonal principal y las diagonales adyacentes; el resto de los elementos son ceros. Henley Seader (1981), Krishnamurthy y Taylor (1985), Higler, Krishna y Taylor (1999); muestran en sus trabajos la forma tridiagonal del sistema de ecuaciones, aplicado a los modelos de etapas de Equilibrio, NEQ y celdas NEQ respectivamente.

Un sistema de ecuaciones tridiagonal característico para columnas de destilación, se muestra en la ecuación Ec. 59.

$$\begin{pmatrix} [B_1] & [C_1] & 0 & 0 & 0 \\ [A_2] & [B_2] & [C_2] & 0 & 0 \\ 0 & [A_3] & [B_3] & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & [C_n] \\ 0 & 0 & 0 & [A_n] & [B_n] \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} (x_1)^T \\ (x_2)^T \\ (x_3)^T \\ \vdots \\ (x_n)^T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (F_1)^T \\ (F_2)^T \\ (F_3)^T \\ \vdots \\ (F_n)^T \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 59}$$

Donde:

$$[A_j] = \frac{\partial(F_j)}{\partial(x_{j-1})} \quad j = 2, 3, \dots, n$$

$$[B_j] = \frac{\partial(F_j)}{\partial(x_j)} \quad j = 1, 2, \dots, n$$

$$[C_j] = \frac{\partial(F_j)}{\partial(x_{j+1})} \quad j = 1, 2, \dots, n-1$$



Aunque la eliminación Gaussiana o la descomposición LU, se puede emplear para resolver este tipo de sistemas, ambas resultan ser ineficientes, debido a que si el pivoteo no es necesario, ninguno de los elementos fuera de la banda cambiará su valor original igual a cero, de esta manera se empleará tiempo y espacio innecesario para el manejo de estos ceros. Existen algoritmos capaces de simplificar el cálculo y ahorrar tiempo cuando se tienen estos sistemas especiales y no es necesario el pivoteo. El Método de Thomas es un ejemplo de estos algoritmos. Su uso requiere de tres pasos fundamentales: descomposición, sustitución hacia delante y sustitución hacia atrás. Henley y Seader (1981), presenta los pasos para aplicar este algoritmo para columnas de destilación por etapas de equilibrio.

Las ecuaciones involucradas para aplicar el algoritmo de Thomas son las siguientes:

$$(x_{i,j})^T = [q_j] - [p_j] \cdot (x_{i,j+1})^T \quad \text{Ec. 60}$$

Donde:

$$[q_j] = \frac{(F_j)^T - [A_j] \cdot [q_{j-1}]}{[B_j] - [A_j] \cdot [p_{j-1}]}$$

$$[p_j] = \frac{[C_j]}{[B_j] - [A_j] \cdot [p_{j-1}]}$$

Para la última etapa se tiene:

$$(x_{i,N})^T = [q_N] \quad \text{Ec. 61}$$

Todos los valores se calculan mediante la siguiente ecuación:

$$(x_{i,j-1})^T = [q_{j-1}] - [p_{j-1}] \cdot (x_{i,j})^T \quad \text{Ec. 62}$$

Es importante destacar que todos los elementos involucrados en las ecuaciones anteriores, son matrices y por lo tanto para resolver estas ecuaciones se requiere del empleo de las operaciones del álgebra matricial.

#### II.5.4. DIFERENCIAS FINITAS:

Debido a que en el conjunto de ecuaciones involucradas para una celda se encuentran ecuaciones diferenciales, para poder aplicar el método de Newton es necesario transformar estas ecuaciones diferenciales a ecuaciones no lineales. El método de diferencia finita dividida se emplea para realizar dicha transformación. Como existen diferentes formas de expresar las diferencias finitas, para efectos del algoritmo se empleará la diferencia finita hacia adelante, cuya ecuación se describe a continuación:

$$f'(x_i) = \frac{f(x_{i+1}) - f(x_i)}{x_{i+1} - x_i} + O(x_{i+1} - x_i) \quad \text{Ec. 63}$$

Donde:

$O(x_{i+1} - x_i)$ : Error de truncamiento y es proporcional al salto.

De esta manera se puede discretizar una ecuación diferencial en un conjunto de ecuaciones no lineales, acotado entre dos condiciones de borde propias de la ecuación diferencial.

Para evaluar las variables dentro de la ecuación transformada se plantea una interpolación lineal entre los puntos discretos como se expresa en la siguiente ecuación:

$$Y(x_{i+1/2}) = \frac{Y(x_{i+1}) + Y(x_i)}{2} \quad \text{Ec. 64}$$

Es importante resaltar que la cantidad de ecuaciones que se pueden plantear, es proporcional a la cantidad de puntos de discretización que se establezcan, y para obtener buenos resultados se deben de establecer una adecuada cantidad de puntos discretos. Sin embargo, no existe una regla general para establecer dicho salto, ya que depende de cada problema particular, por lo tanto se recomienda un análisis de sensibilidad de manera de determinar una cantidad de puntos discretos adecuados para la solucionar el problema.

## **CAPITULO III: MARCO METODOLÓGICO**

En este capítulo se hará una descripción detallada acerca de todos los pasos involucrados en la metodología, relacionada con la programación y desarrollo del software de simulación de la DR. En el desarrollo del presente capítulo se explicarán todas las etapas de elaboración del software, desde el establecimiento del estado del arte de la DR y el diseño propio del programa, hasta los pasos a seguir para la validación del simulador con datos experimentales encontrados en la bibliografía.

En la realización de este trabajo especial de grado, se cumplió con la siguiente metodología compuesta por cinco (5) etapas:

### **III.1. ESTABLECIMIENTO DEL ESTADO DEL ARTE DE LA DESTILACIÓN REACTIVA:**

Para poder desarrollar el programa, fue necesario conocer el funcionamiento del proceso que se lleva a cabo en las columnas de DR, así como también los modelos matemáticos que se pueden definir para la simulación correspondiente. Por estas razones, se planteó realizar una revisión bibliográfica de artículos y textos relacionados con el tema, con la finalidad de establecer todas las definiciones asociadas a la DR, los fenómenos que en dicho proceso ocurren, las ecuaciones involucradas en el modelo matemático y las suposiciones bajo las cuales fue desarrollado el modelo. A continuación se mostrará de manera más específica, los pasos que se llevaron a cabo en la realización del estado del arte de la DR:

#### **III.1.1 Revisión bibliográfica:**

En esta fase se realizó la búsqueda de información, que permitió el inicio del desarrollo de las bases teóricas del presente trabajo de investigación. Principalmente,

se analizaron todos los fundamentos básicos que involucran el modelado de los diferentes fenómenos que ocurren en una columna de DR. Fueron consultadas una gran cantidad de fuentes tales como libros, artículos científicos, entre otros; no obstante, la fuente fundamental de información relacionada con el tema fue encontrada en artículos de revistas científicas. Higler, Taylor y Krishna en 1999, presentaron el desarrollaron del modelo en el cual se basa el programa elaborado en el presente trabajo especial de grado.

### **III.1.2 Documentación:**

Luego de recabar la información que conforman las bases teóricas del presente trabajo de investigación, se realizó una documentación bibliográfica desarrollando las definiciones, conceptos, suposiciones y ecuaciones involucradas en el modelado de la DR.

### **III.1.3 Elaboración de bases teóricas:**

La documentación anteriormente desarrollada, permitió que se realizara la redacción y compilación de los fundamentos teóricos que son la base del presente trabajo especial de grado, los cuales fueron expuestos en la capítulo II, concerniente al marco referencial.

## **III.2. ESTABLECIMIENTO DE LAS ESPECIFICACIONES DEL MODELO:**

Una vez recopilada la información relacionada con la DR, se prosiguió a definir todas las especificaciones que deben establecerse en el modelo, para simular la columna de destilación. Al iniciar este proceso, se buscó identificar todas las variables de entrada (datos y/o especificaciones) y salida (resultados), las cuales permitieron identificar las variables que se necesitan suministrar al modelo para que éste pueda realizar una

simulación exitosa; también permitió identificar las variables que se deben mostrar en función del interés del usuario, luego de haber realizado la simulación.

Por otra parte, se identificaron las ecuaciones auxiliares y constantes necesarias en el modelo matemático, tales como ecuaciones para el cálculo de propiedades físicas, modelos termodinámicos, correlaciones para el cálculo entalpías y demás parámetros involucrados en el modelo, con la finalidad de tener todas las ecuaciones necesarias para cumplir con los grados de libertad del modelo. Con las variables y ecuaciones ya establecidas, se desarrolló de manera general el algoritmo de cálculo, seguido de una selección de los métodos numéricos involucrados para la solución del sistema. A continuación se mostrará de forma más específica, cómo se establecieron las especificaciones del modelo:

### **III.2.1 Identificación de las variables de entrada y salida:**

En este paso se realizó un estudio de las variables que son necesarias especificar de manera de poder resolver el modelo, según la información encontrada dentro de la revisión bibliográfica. De forma simultánea, se establecieron todas las variables que son proporcionadas como resultados luego del cálculo realizado. Entre las variables principales que se muestran como resultados del programa de simulación destacan: temperaturas, presiones, flujos y composiciones a lo largo de todas las etapas especificadas por el usuario. Adicionalmente, resultados asociados al condensador y rehervidor también son mostrados en el programa, como es el caso de las demandas energéticas de estos equipos.

### **III.2.2 Identificación de ecuaciones y variables auxiliares:**

Como complemento se establecieron las ecuaciones auxiliares asociadas con el cálculo de propiedades físicas, estimación de constantes cinéticas y parámetros asociados a la transferencia de masa y energía. Así mismo se estableció cuáles

constantes se deben suministrar en el modelo. Entre dichas constantes destacan las especificaciones del plato: diámetro, altura del vertedero, área activa y demás constantes que son especificadas antes de realizar la simulación.

### **III.2.3 Establecimiento general del proceso de cálculo:**

Con todas las variables, ecuaciones y constantes ya identificadas, se pudo establecer un esquema de solución para comprender los fundamentos del cálculo de la DR. El esquema de solución se inició con las especificaciones de entrada, hasta las respuestas que proporciona el simulador de DR. En la Figura 13, se muestra el esquema general realizado.

El esquema está dividido básicamente en 3 grandes partes, la primera de ellas está relacionada con la lectura de las variables de entrada, donde se debe especificar la reacción en estudio, el modelo termodinámico a emplear, las condiciones de la alimentación y finalmente, las especificaciones y detalles de la columna de DR.

La segunda parte, está relacionada directamente con el simulador en sí, en el cual se dispone que las variables de entrada sean procesadas antes y después de módulo de cálculo, esto se hace para facilitar el manejo de los datos desde la entrada, a lo largo del proceso de cálculo y finalmente para su presentación.

La última parte de este esquema está comprendida por las variables de salida, donde los perfiles de composición, flujos, temperaturas, presiones y otros resultados involucrados en la simulación, deben ser presentados para los posteriores análisis del usuario.

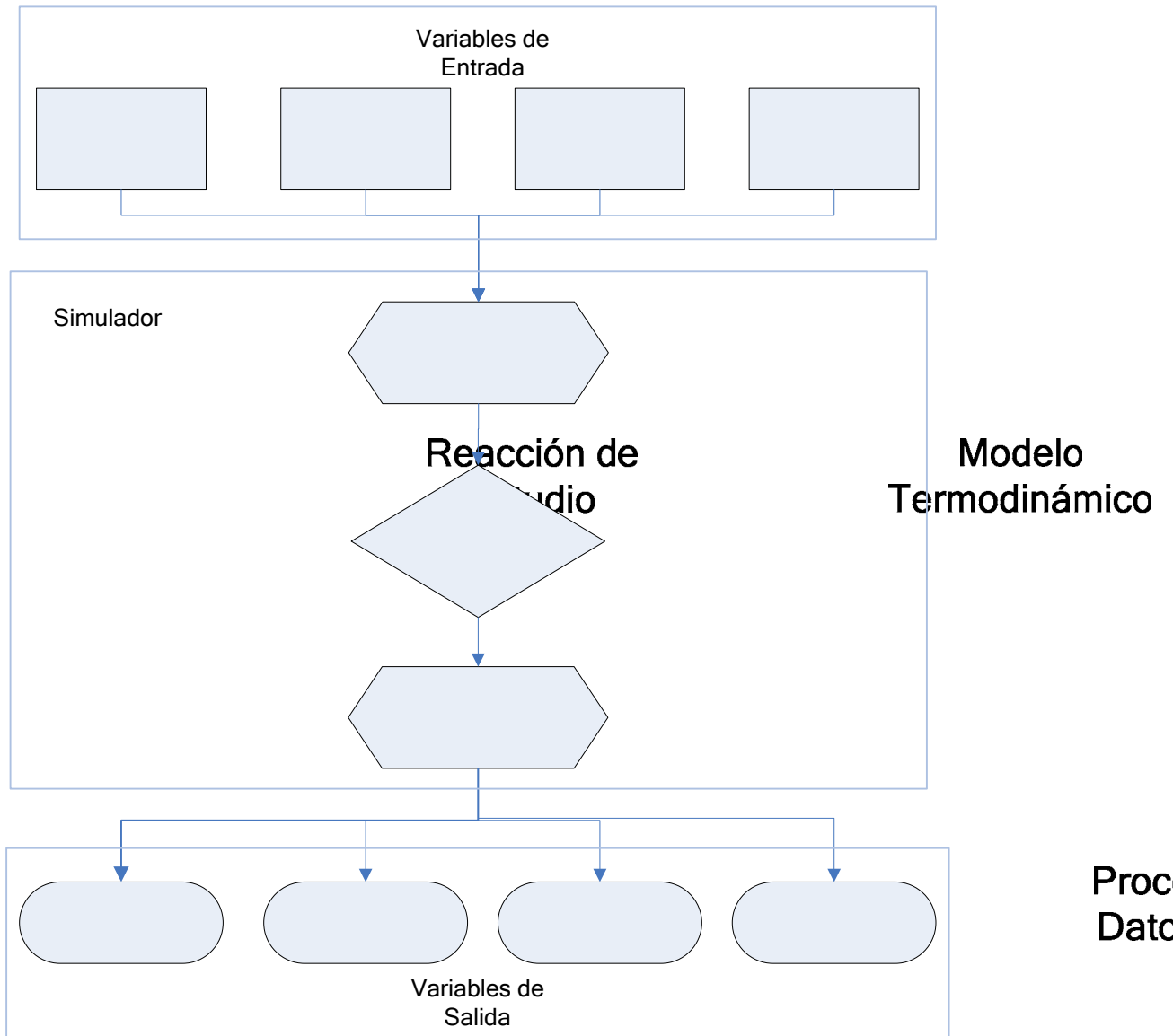


Figura 13: Esquema general del proceso de cálculo del simulador

### III.2.4 Selección de los métodos numéricos:

El establecimiento de las ecuaciones, variables y esquema de solución, permitió la selección del conjunto de métodos numéricos que fueron utilizados como herramientas para encontrar las soluciones de las ecuaciones involucradas en el modelaje de la DR. Dentro del capítulo IV de Discusión y Resultados, se profundiza el análisis en la selección de estos métodos empleados.



### **III.3. DISEÑO DEL PROGRAMA DE SIMULACIÓN:**

En esta etapa, el objetivo principal es establecer la estrategia a seguir para la solución numérica del modelo. Para cumplir este propósito se cumplieron los siguientes aspectos:

#### **III.3.1 Selección del lenguaje de programación:**

Existe una gran gama de lenguajes de programación que pueden ser seleccionados para el diseño del software de simulación, por ello se deben establecer unos criterios que consideran ciertos factores con la finalidad de proporcionar facilidades tanto en el proceso de diseño y programación, como para el usuario que utilice el simulador. Por ello se considera que el lenguaje de programación adecuado, debe cumplir las siguientes características:

- Facilidad y versatilidad para la creación de tablas y gráficos de resultados.
- Capacidad para crear interfases gráficas amigables, con un fácil manejo de las herramientas del lenguaje para cumplir este propósito.
- Velocidad de procesamiento adecuada.
- Poseer funciones predeterminadas de operaciones básicas que faciliten la programación del algoritmo de cómputo.

Con los comandos adecuados, empleando el lenguaje apropiado y proporcionando una interfaz amigable e interactiva, se puede lograr una rápida familiarización del usuario con el programa, facilitando de esta manera, el proceso de interpretación de datos y relación entre las variables, obteniendo así un análisis más efectivo.

### III.3.2 Establecimiento de la interfase gráfica del Programa:

La interfase gráfica juega un papel importante en la interacción entre simulador y el usuario, ya que permitirá introducir todos los datos necesarios para realizar una simulación y presentará todos los resultados requeridos para el análisis del usuario. Por ello, es importante establecer criterios para desarrollar una interfase grafica adecuada para cumplir eficientemente su objetivo, para ellos fueron establecidos los siguientes criterios:

- El programa debe ser completamente amigable al usuario, evitando dificultades en su manipulación.
- Evitar al máximo posibles errores en la introducción de los datos, realizado advertencia en la introducción de valores fuera de rango lógico.
- Presentar los resultados en forma de reporte general, tablas y gráficos.

En la interfase gráfica se introducen los datos de entrada y las especificaciones de la columna de DR a simular. Se considera cambiar el tipo de reacción que se lleva en la columna, con opciones ya establecidas de reacciones que se han empleado en la industria. De igual forma se cuenta con ventanas que especifican el modelo termodinámico que se puede emplear para la simulación, las condiciones de alimentación y las especificaciones de la columna reactiva. Los resultados podrán ser mostrados dentro de esta interfase luego que el programa haya alcanzado una solución exitosa.

Para mostrar todas las opciones mencionadas anteriormente, se consideró el uso de las siguientes herramientas del lenguaje de programación, tales como:

- Formularios: Esta herramienta permite crear ventanas personalizadas por parte del programador. Estos formularios se emplean principalmente para especificar datos de entrada y de salida.

- Botones de eventos: Con el uso de esta herramienta se buscó darle al usuario la libertad de decisión en uso del programa, como cancelar o aceptar una operación del simulador.
- Listas desplegables: Permite poder seleccionar una opción de una variable específica dentro de un conjunto de variables.
- Cuadros de textos: Usados para poder introducir datos requeridos en el programa de simulación.

En la sección IV.4 del capítulo IV, se presenta la interfase gráfica elaborada para el simulador, así mismo se discuten los aspectos relacionados a la interfase de programa de simulación.

### **III.3. 3 Procedimiento de cálculo:**

El procedimiento de cálculo consiste en establecer todos los pasos que debe seguir el programa para procesar la información desde la entrada, pasando por las acciones impartidas en el algoritmo de solución, hasta los comandos que tomará para reportar los resultados obtenidos. De esta manera se clasificó este procedimiento en tres (3) secciones, las cuales se describen a continuación de manera detallada:

#### *III.3.3.1 Procesamiento de datos de entrada:*

De manera general, el programa procesa todas las especificaciones de entrada necesarias para poder realizar la simulación. Se tiene una configuración predeterminada a fin de proporcionar facilidades al usuario en caso de querer cambiar sólo algunas especificaciones.

En cuanto al código del programa, se establecieron módulos que sólo se dedican a la lectura y almacenaje de los datos de entrada. Se utilizan varios tipos de variables

dependiendo de su uso y ciertos arreglos para almacenar en conjunto determinadas variables.

#### III.3.3.2 Aplicación del algoritmo de solución:

Al aplicar el algoritmo de solución, inicialmente el programa realiza la estimación de todas las primeras semillas de todas las variables desconocidas. Para ello se cuenta con un módulo exclusivo, que realiza la estimación de las variables clasificándolas en dos grupos. El primer grupo lo constituyen el conjunto de variables principales como temperaturas, composiciones y flujos; siendo estas incógnitas halladas a partir de los métodos usados para estimar las semillas para el Modelo de Equilibrio. El otro grupo de variables son las secundarias, que son las que se pueden hallar a partir de las variables principales como lo son los flujos de masa y energía transferidos, y los perfiles de composiciones y temperaturas en cada celda de cada etapa.

Posteriormente, se aplica el método numérico principal seleccionado para resolver todo el conjunto de ecuaciones involucradas dentro de la columna de DR. En la sección IV.3 del capítulo IV, se analiza el procedimiento de cálculo del programa de simulación.

#### III.3.3.3 Reporte de los datos de salida:

Posterior al proceso de cálculo, todos los resultados se presentan en un reporte general. Adicionalmente, valores calculados mediante el algoritmo de solución son presentados por etapa en una interfase adicional en forma de tablas y/o gráficas. El usuario tiene la opción a escoger cuáles resultados desea que se presenten, en un reporte personalizado, el cual se activa mediante una opción en la parte de resultados, contando con opciones de gráficos que el usuario puede manipular con facilidad.

A nivel de programación, dentro del código se cuenta con un módulo específicamente diseñado para procesar y manipular todos los resultados deseados, y así poder presentarlos en forma de reportes, gráficos y/o tablas.

#### **III.4. VALIDEZ DEL PROGRAMA:**

Se seleccionó un proceso de la bibliografía para el cual fueron comparados los resultados de la simulación con los datos experimentales. Durante el proceso de validación, se seleccionaron variables en función a la disposición de los datos encontrados, para este particular los perfiles de composición en el líquido, perfiles de flujos transferidos de una fase a otra, fueron las variables empleadas para poder verificar el buen funcionamiento del software.

En el capítulo IV de Discusión y Resultados, se profundiza estas comparaciones empleando cálculos de desviaciones relativas de las variables identificadas.

#### **III.5. CULMINACIÓN:**

Durante esta etapa de culminación, se desarrolló la documentación relacionada con el respaldo del programa, en otras palabras, la ayuda del software. En el proceso de elaboración de la ayuda, se tomó en cuenta la descripción de los fundamentos del software, los requerimientos de sistema para su utilización, los principales comandos del programa, el modo de funcionamiento, y la descripción detallada de los pasos a seguir para una corrida.

Cumplida la metodología expuesta anteriormente, se finalizó el presente trabajo especial de grado.

## **CAPÍTULO IV: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS**

En esta sección del presente trabajo especial de grado, se exponen todos los análisis y la discusión de los resultados obtenidos en el proceso de elaboración y validación del simulador de columnas de DR. Para comenzar se analizará la estrategia planteada en la selección de lenguaje de programación, con el cual fue elaborado el software. Posteriormente se establecen las discusiones de las especificaciones que posee el programa, seguido del algoritmo completo de solución que utiliza para llegar a determinados resultados.

Adicionalmente se discuten todas las ventanas de interfase, las cuales permiten especificar todas las variables de entrada y salida del programa de simulación. Luego de realizado el análisis de las generalidades del software, se establecen las discusiones relacionadas con la validación del programa frente a determinados datos experimentales que se ubicaron en la bibliografía.

A continuación se presentan las discusiones relacionadas con la selección del lenguaje de programación.

### **IV.1 SELECCIÓN DEL LENGUAJE DE PROGRAMACIÓN:**

En el mercado actual de la informática y la programación, existe una innumerable cantidad de lenguajes de programación con los cuales se pueden elaborar distintos tipos de software, que van desde aplicaciones simples hasta programas de una alta complejidad en su programación y manejo.

Con el objeto de realizar una acertada selección, fue necesario establecer una determinada cantidad de requisitos que el lenguaje debía cumplir, para la programación del simulador de columnas de DR. Éstas características se

establecieron en función de poder realizar un simulador versátil que manejara una interfase gráfica de fácil manejo por parte de los usuarios; así mismo proporcionara ventajas en la presentación de los resultados, facilidades en la codificación dentro del lenguaje, además proporcionara paquetes de funciones predeterminadas con operaciones básicas, y pudiera contar con la suficiente precisión para que el simulador reportara resultados confiables en un intervalo de tiempo de cálculo adecuado.

Bajo los criterios anteriormente establecidos, se seleccionó como lenguaje de programación *Microsoft® Visual Basic 6.0* con aplicaciones para *Microsoft® Excel 2003*. Cabe destacar que *Microsoft® Excel 2003* no es un lenguaje propio de programación, es un software basado en hojas de cálculo de amplio uso dentro muchas disciplinas de ingeniería, y que dentro de sus herramientas, tiene una aplicación para desarrollar códigos en el lenguaje de *Microsoft® Visual Basic*, cuyo nombre es *Microsoft® Visual Basic 6.0 for Applications*. Esta aplicación permite relacionar las ventanas de hojas de cálculos y funciones de *Microsoft® Excel 2003* junto con los recursos que contiene *Microsoft® Visual Basic 6.0*, como la creación de formularios, funciones y procedimientos propios de un lenguaje de programación.

Como se expresó anteriormente, *Microsoft® Visual Basic 6.0 for Applications* es un lenguaje basado en *Microsoft® Visual Basic 6.0*, con la particularidad de que contiene vínculos con las aplicaciones del *Microsoft® Office 2003* (*Word, Excel, PowerPoint, y demás paquetes de Office*). *Microsoft® Visual Basic 6.0*, es posiblemente, la manera más rápida y sencilla de crear aplicaciones para computadores que emplean el sistema operativo *Microsoft® Windows XP*, y proporciona un completo conjunto de herramientas que facilitan el desarrollo rápido de aplicaciones. Éste lenguaje, es ideal tanto para principiantes como para profesionales debido a la facilidad y flexibilidad para realizar pequeñas aplicaciones, o acometer proyectos más complejos con una alta garantía de éxito.

La combinación de las ventajas proporcionadas por la aplicación del lenguaje de *Microsoft® Visual Basic 6.0* y el amplio uso de las hojas de cálculo desarrolladas en *Microsoft® Excel 2003* fundamenta la selección del lenguaje. Las facilidades en la elaboración de gráficas y tablas mediante las hojas de cálculo de *Microsoft® Excel 2003*, permiten un mejor manejo de los resultados, siendo éste factor un criterio tomado en cuenta en dicha selección. Con la presencia de funciones y asistentes destinados para esos propósitos, se puede flexibilizar la elaboración de demás gráficas que no estén predeterminadas por el simulador. Ésta versatilidad permitirá al usuario desenvolverse en el simulador de manera más rápida y sencilla, permitiendo un análisis más eficaz de las interacciones de las variables en la DR.

Un factor importante es la precisión del lenguaje, *Microsoft® Visual Basic 6.0* es un programa de 16 bits, es decir, que el tipo de dato de mayor precisión (denominado de doble precisión), garantiza los primeros 16 dígitos como certeros, siendo los restantes un valor aproximado. En la actualidad existen lenguajes que ofrecen mayor precisión, como por ejemplo lenguajes de 32 y 64 bits, sin embargo en el momento de la selección, se realizó un cuidadoso manejo y estudio de las variables que permitieron establecer, que a pesar de la falta de precisión que pueda tener *Microsoft® Visual Basic 6.0* frente a otros lenguajes, *Microsoft® Visual Basic 6.0* es un lenguaje apto que cumple con las expectativas de desviaciones error y por lo tanto puede ser utilizado como herramienta de cálculo para la solución del complejo sistema de ecuaciones planteado para el modelaje de la DR. En las secciones posteriores se realiza un proceso de validación que desarrolla este tópico de importancia en la simulación.

A continuación se muestran las ecuaciones, variables auxiliares y constantes que fueron necesarias emplear para el desarrollo del programa de simulación.



## **IV.2 DEFINICIÓN DE LAS ESPECIFICACIONES DEL PROGRAMA:**

En esta sección del presente capítulo, se pretende hacer una descripción de todas las especificaciones que deben considerarse en la simulación; además presentar el análisis de grados de libertad y finalmente, mostrar todas las ecuaciones auxiliares que se emplearon dentro del algoritmo de solución.

### **IV.2.1 Variables especificadas:**

Existen diferentes variables que deben ser especificadas dentro del simulador para lograr una corrida exitosa del programa, la mayoría de éstas son especificadas por el usuario, ya que corresponden a los datos de entrada del caso de estudio, sin embargo existen otras que deben ser suministradas por el programador en el proceso de elaboración del software. De manera de ilustrar de forma práctica las variables especificadas, a continuación se presentan en las siguientes categorías:

#### *IV.2.1.1 Reacción y componentes:*

Generalmente en los simuladores cuando se representa una reacción en una operación unitaria, primero se selecciona la cantidad de componentes presentes en la simulación, y con esta información se introduce los datos de estequiometría y cinética (de ser necesario) relacionados con la reacción. Esta manera de introducir la información presenta ciertas complejidades desde el punto de vista de programación.

Con la finalidad de simplificar este problema, se optó que el usuario debe especificar la reacción dentro de un conjunto de reacciones predeterminadas. Al seleccionar la reacción de estudio, se estarían especificando indirectamente todos los componentes involucrados, todas las constantes y ecuaciones relacionadas con la estimación de propiedades de dichos compuestos y la expresión cinética asociada.

Sin embargo esta manera de introducir los datos, posee limitantes en cuanto a los componentes que puedan estar presentes y se comporten como inertes a la reacción. No obstante, en futuras versiones se pueden efectuar mejoras desarrollando procedimientos, bien sea para adaptar la especificación de estos datos de forma análoga como se hace en los simuladores convencionales, o bien proporcionando información adicional para especificar componentes inertes seleccionándolos a partir de una base de datos dentro del simulador.

#### *IV.2.1.2 Modelos termodinámicos:*

La termodinámica es un aspecto importante dentro del modelaje, ya que ecuaciones que relacionan las variables de estado son empleadas dentro del proceso de cálculo, por ésta razón el usuario debe seleccionar el modelo termodinámico a emplear en la simulación. En el desarrollo del programa se estableció que los modelos termodinámicos sólo se emplean para la determinación del equilibrio líquido/vapor en la interfase dentro de las ecuaciones de la celda, y en las ecuaciones de equilibrio en el condensador y rehervidor. Es válido acortar que los posibles efectos que puede tener la reacción en el equilibrio de fases, no son considerados dentro del desarrollo del software.

Para efectos de flexibilidad del programa, se consideró el empleo de diferentes ecuaciones que estiman el comportamiento de las mezclas multicomponentes para el diseño del programa. Independientemente del modelo termodinámico, ciertos datos deben ser considerados al seleccionar el modelo, el empleo de temperaturas críticas, presiones críticas y parámetros de interacción binaria, constituyen algunos ejemplos que el programa debe contener dentro de una base de datos.

#### IV.2.1.3 Alimentaciones:

Otro conjunto de especificaciones de entrada que deben ser suministradas por el usuario, son los datos relacionados con la alimentación, donde se debe introducir información de las variables tales como flujo, temperatura, presión, composición y plato de alimentación, para la cantidad de corrientes que se especifiquen.

#### IV.2.1.4 Diseño y operación de la columna:

Para realizar una simulación con el software desarrollado, es necesario especificar cierta cantidad de variables relacionadas con la configuración y diseño mecánico de la columna de DR. Es importante destacar que en comparación con otros modelos más simplificados, el modelo de Celda fuera del equilibrio requiere un mayor grado de detalle respecto al diseño de la columna, los parámetros requeridos son presentados a continuación:

- Tipo de Condensador: el vapor de tope de la columna puede ser condensado total o parcialmente, por esta razón es necesario especificar el tipo de condensador, para que el simulador adapte el proceso de cálculo a esta información, y proporcione los resultados adecuados.
- Número de Platos: para el modelo implementado en el simulador, debe suministrarse la cantidad de platos reales que posee la columna de DR, ya que de esta manera el programa podrá adecuar el sistema de ecuaciones en función a esta información.
- Diseño de los Platos: para la determinación de ciertos parámetros involucrados con la transferencia de masa y energía, tales como los espesores de las capas límites del líquido y el vapor, área interfacial y volumen de reacción, es necesario tener información acerca de los detalles de diseño de los platos, tales como el tipo

de plato, el diámetro de la columna, la altura del vertedero, el área activa, la longitud de la trayectoria del líquido entre otros.

- Perfil de Presión: el perfil de presiones dentro de la columna de DR, se considera una especificación de entrada para el programa desarrollado en este trabajo de investigación. Se identificó que la presión de tope debe ser siempre especificada por el usuario, además de información relacionada con la caída de presión en la columna. Es válido acotar que se supone un valor constante para la caída de presión en cada plato a lo largo de toda la columna, y no se considera el uso de ninguna correlación para estimarla. De esta manera el programa antes de realizar el cálculo correspondiente de todas las variables, deberá determinar todo el perfil de presiones con la información suministrada.
  
- Especificaciones suministradas por el usuario: estas especificaciones son suministradas para terminar de cumplir la consistencia matemática en la simulación de columnas de DR con condensador y rehervidor. Inicialmente se debería proporcionar información acerca de la carga térmica de los equipos de intercambio de calor, sin embargo generalmente no se posee esta información, por lo cual es útil poder suministrar otras especificaciones relacionadas con las variables del proceso. En el caso del condensador se poseen las siguientes opciones:
  1. Relación de Reflujo.
  2. Flujo del destilado.
  3. Flujo de un componente en el destilado.
  4. Fracción molar de un componente en el destilado.
  5. Porcentaje de recuperación de un componente en el destilado.
  6. Porcentaje de recuperación del destilado.
  7. Flujo del Reflujo.
  8. Temperatura del destilado.

Y en el caso del rehervidor se cuenta con las siguientes especificaciones:

1. Relación de Reflujo de fondo.
2. Flujo de fondo.
3. Flujo de un componente de fondo.
4. Fracción molar de un componente en el fondo.
5. Porcentaje de recuperación de un componente en el fondo.
6. Porcentaje de recuperación del fondo.
7. Temperatura de fondo.

#### **IV.2.2 Análisis de los grados de libertad:**

El análisis de grados de libertad consiste básicamente en contabilizar la cantidad de incógnitas y ecuaciones que conforman el modelo matemático, para demostrar la consistencia del conjunto de ecuaciones planteadas en la simulación de columnas de DR. Es importante destacar que en este análisis se consideran como datos todas las variables relacionadas con las especificaciones de entrada mencionadas anteriormente.

En el presente análisis de grados de libertad, se empleará la siguiente notación:

$N_C$  : Cantidad de componentes (*Adimensional*)

$N_{PLATOS}$  : Número de platos (*Adimensional*)

$N_{CELDA}$  : Número de celdas (*Adimensional*)

$N_D$  : Número de discretizaciones (*Adimensional*)

El análisis de grados de libertad, se iniciará contabilizando las variables de la unidad fundamental del modelo, la cual está representada por la celda. Para este elemento de control (ver Figura 10) se tienen como variables de salida, los flujos de vapor y líquido, los perfiles de composición y temperaturas dentro de la películas adyacentes

a la interfase, y además los flujos de masa y energía transferidos. Es importante acotar que no se consideró las pérdidas de calor asociadas a los platos de la columna, en otras palabras los platos se modelan de forma adiabática. La Tabla 2 presenta el sumario de las variables presentes en la celda fuera del equilibrio:

**Tabla 2: Cantidad de variables de la celda fuera del equilibrio.**

<b>Variable</b>	<b>Cantidad</b>
Flujo máscopicos de vapor y líquido	2
Fracciones molares en el seno del vapor	$N_C$
Fracciones molares del vapor en los puntos discretos	$N_C \cdot N_D$
Fracciones molares del vapor en la interfase	$N_C$
Fracciones molares del líquido en la interfase	$N_C$
Fracciones molares del líquido en los puntos discretos	$N_C \cdot N_D$
Fracciones molares en el seno del líquido	$N_C$
Temperatura en el seno del vapor	1
Temperatura del vapor en los puntos discretos	$N_D$
Temperatura de la interfase	1
Temperatura del líquido en los puntos discretos	$N_D$
Temperatura del seno del vapor	1
Flujos de transferencia de masa del vapor	$N_C$
Flujo de transferencia de masa del líquido	$N_C \cdot (N_D + 2)$
Flujo de transferencia de energía del vapor	1
Flujo de transferencia de energía del líquido	1
<b>Total de variables</b>	$7 \cdot N_C + 2 \cdot N_D + 3 \cdot N_C \cdot N_D + 7$

Luego de contabilizar la cantidad de variables presente en la celda, se presentará la cantidad de ecuaciones independientes que pueden ser planteadas para tal volumen de control, la cual se muestra en la Tabla 3.

**Tabla 3: Cantidad de ecuaciones independientes de la celda.**

Nombre	Ecuación	Cantidad
Balance de Masa por componentes del Vapor	Ec. 21	$N_C$
Balance de Masa por componentes del Líquido	Ec. 20	$N_C$
Balance de Energía del Vapor	Ec. 23	1
Balance de Energía del Líquido	Ec. 22	1
Continuidad de la transferencia de masa en la interfase	Ec. 37	$N_C$
Continuidad de la transferencia de energía en la interfase	Ec. 38	1
Ecuación de equilibrio en la interfase	Ec. 33	$N_C$
Sumatorias de las composiciones del vapor	Ec. 36	$N_D + 2$
Sumatorias de las composiciones del líquido	Ec. 35	$N_D + 2$
Ecuación de transferencia de masa en el vapor	Ec. 25	$(N_C - 1) \cdot (N_D + 1)$
Ecuación de transferencia de masa en el líquido	Ec. 24	$(N_C - 1) \cdot (N_D + 1)$
Ecuación de Continuidad del Líquido	Ec. 30	$N_C \cdot (N_D + 1)$
Transferencia de energía en el vapor	Ec. 32	$N_D + 1$
Transferencia de energía en el líquido	Ec. 31	$N_D + 1$
<b>Total</b>		$7 \cdot N_C + 2 \cdot N_D + 3 \cdot N_C \cdot N_D + 7$

Tomando en cuenta la etapa como un conjunto de celdas (ver Figura 9), la cantidad total de variables en la misma, estará constituida por la suma de todas las variables de las celdas involucradas, más las variables globales de las corrientes de salida (líquido y vapor) de la etapa. A continuación se presenta la Tabla 4, que contabiliza todas las variables involucradas en la etapa:

**Tabla 4: Cantidad de Variables de la etapa.**

<b>Variables</b>	<b>Cantidad</b>
Celdas	$N_{CELDA} \cdot (7 \cdot N_C + 2 \cdot N_D + 3 \cdot N_C \cdot N_D + 7)$
Flujos Totales de Vapor y Líquido de salida de la etapa	2
Temperaturas del Vapor y del Líquido de salida de la etapa	2
Fracciones molares del vapor de salida de la etapa	$N_C$
Fracciones de Líquido de salida de la etapa	$N_C$
Total Variables de la etapa	$2 \cdot N_C + 4 + N_{CELDA} \cdot (7 \cdot N_C + 2 \cdot N_D + 3 \cdot N_C \cdot N_D + 7)$

De manera análoga a las variables contabilizadas en las etapas, las ecuaciones involucradas están constituidas por las ecuaciones de todas las celdas, y las ecuaciones empleadas en la determinación de los flujos, composiciones y temperaturas de las corrientes de vapor y líquido que salen en la etapa. La Tabla 5 presenta el sumario de las ecuaciones planteadas en el plato.

**Tabla 5: Cantidad de ecuaciones planteadas en el plato.**

<b>Nombre</b>	<b>Ecuación</b>	<b>Cantidad</b>
Ecuaciones de la celda	Tabla 3	$N_{CELDA} \cdot (7 \cdot N_C + 2 \cdot N_D + 3 \cdot N_C \cdot N_D + 7)$



**Tabla 5: Cantidad de ecuaciones planteadas en el plato. (Continuación)**

Balance de masa global del vapor	Ec. 10	1
Balance de masa global del líquido	Ec. 9	1
Balance de masa por componentes en el vapor	Ec. 12	$N_C$
Balance de masa por componentes en el líquido	Ec. 11	$N_C$
Balance de energía en el vapor	Ec. 14	1
Balance de energía en el líquido	Ec. 13	1
Total ecuaciones de la etapa	$2 \cdot N_C + 4 + N_{CELDA} \cdot (7 \cdot N_C + 2 \cdot N_D + 3 \cdot N_C \cdot N_D + 7)$	

Para finalizar el análisis de grados de libertad de la columna completa, deben contabilizarse todas las variables y ecuaciones asociadas a los platos, conjuntamente con las variables y ecuaciones presentes en el condensador y el rehervidor. Siendo éstos representados mediante el modelo de equilibrio. La Tabla 6 se muestra el sumario de variables en una etapa de equilibrio.

**Tabla 6: Variables involucradas en una etapa de equilibrio.**

Variable	Cantidad
Flujo de Vapor	1
Flujo de Líquido	1
Fracciones molares del vapor	$N_C$
Fracciones molares del líquido	$N_C$

**Tabla 6: Variables involucradas en una etapa de equilibrio. (Continuación)**

Temperatura de la etapa de equilibrio	1
<b>Total de Variables</b>	$2 \cdot N_C + 3$

Seguidamente, se presenta la Tabla 7 la cual contiene la cantidad de las ecuaciones planteadas para modelar el comportamiento tanto en el condensador como en el rehervidor.

**Tabla 7: Ecuaciones planteadas para una etapa de equilibrio.**

Nombre	Ecuación	Cantidad
Balance de masa por componentes	Ec. 40	$N_C$
Ecuaciones de equilibrio	Ec. 42	$N_C$
Sumatoria de la fracciones molares de vapor	Ec. 44	1
Sumatoria de las fracciones molares del líquido	Ec. 43	1
Balance de Energía	Ec. 41	1
<b>Total de ecuaciones</b>		$2 \cdot N_C + 3$

A continuación se presenta la Tabla 8, la cual contiene la cantidad de las variables presentes en una columna de DR, empleado el modelo de celdas fuera del equilibrio.

**Tabla 8: Variables para una columna de DR empleando el Modelo de Celdas fuera del equilibrio.**

Variabes	Cantidad
Variabes de los platos	$N_{PLATOS} \cdot [2 \cdot N_C + 4 + N_{CELDA} \cdot (7 \cdot N_C + 2 \cdot N_D + 3 \cdot N_C \cdot N_D + 7)]$

**Tabla 8: Variables para una columna de DR empleando el Modelo de Celdas fuera del equilibrio. (Continuación)**

Variables en el condensador	$2 \cdot N_C + 3$
Variables en el rehervidor	$2 \cdot N_C + 3$
<b>Total Variables en la Columna</b>	$4 \cdot N_C + 6 + N_{PLATOS} \cdot [2 \cdot N_C + 4 + N_{CELDA} \cdot (7 \cdot N_C + 2 \cdot N_D + 3 \cdot N_C \cdot N_D + 7)]$

Seguidamente se presenta la Tabla 9, la cual contiene la cantidad de las ecuaciones planteadas para una columna de DR empleando el modelo de Celda fuera del equilibrio.

**Tabla 9: Cantidad de ecuaciones planteadas para una columna de DR empleando el modelo de Celdas fuera del equilibrio.**

Nombre	Ecuación	Cantidad
Ecuaciones de los Platos	Tabla 5	$N_{PLATOS} \cdot [2 \cdot N_C + 4 + N_{CELDA} \cdot (7 \cdot N_C + 2 \cdot N_D + 3 \cdot N_C \cdot N_D + 7)]$
Ecuaciones del condensador	Tabla 7	$2 \cdot N_C + 3$
Ecuaciones del rehervidor	Tabla 7	$2 \cdot N_C + 3$
<b>Total Ecuaciones de la Columna</b>		$4 \cdot N_C + 6 + N_{PLATOS} \cdot [2 \cdot N_C + 4 + N_{CELDA} \cdot (7 \cdot N_C + 2 \cdot N_D + 3 \cdot N_C \cdot N_D + 7)]$

La diferencia entre las variables involucradas en la columna de DR y el total de ecuaciones sugeridas por el modelo de Celda fuera del equilibrio, tiene un valor igual a cero, indicando que la columna se encuentra completamente especificada. Es importante destacar que el análisis anterior está dado cuando especifica los calores del rehervidor y condensador, sin embargo como se dijo en la sección precedente,

usualmente se necesita especificar otra condición del proceso, esto implica que para mantener la consistencia, se requiere de otras ecuaciones para cumplir con las especificaciones deseadas. Dicha consistencia se logra sustituyendo el balance de energía, por la ecuación de especificación correspondiente dentro del sistema de ecuaciones. En estos casos, el balance de energía se emplea luego de alcanzada la convergencia para determinar las cargas térmicas.

### **I.V.2.3 Ecuaciones auxiliares:**

Adicionales a las ecuaciones de modelo de Celda fuera del equilibrio, es necesario plantear una cierta cantidad de ecuaciones auxiliares, las cuales complementan el proceso de cálculo del simulador. Estas ecuaciones son planteadas para la determinación de una cierta cantidad de parámetros, que se clasifican a continuación:

- **Propiedades físicas:** están comprendidas por todas las ecuaciones que permiten la determinación de propiedades físicas requeridas en las ecuaciones de modelo. Fueron aplicados diferentes métodos de estimación, entre lo cuales destaca el uso de correlaciones empíricas, ecuación semi-empíricas y modelos teóricos.

Entra las correlaciones empíricas empleadas en el software, se encuentran las siguientes: densidad líquido, viscosidad del líquido y del vapor, conductividad térmica del líquido y del vapor, capacidad calorífica del líquido, tensión superficial y calor latente de vaporización.

En cuanto a las ecuaciones semi-empíricas destacan las siguientes: la capacidad calorífica del vapor, la difusividad del vapor, la difusividad del líquido y la presión de vapor.

Las entalpías del líquido y vapor, fueron calculadas a partir de las respectivas capacidades caloríficas y el calor latente de vaporización. La densidad del vapor fue determinada a partir de la ecuación del gas ideal.

Todas las ecuaciones relacionadas con estas propiedades físicas, se encuentra en el Anexo I: Determinación de propiedades físicas.

- Transferencia de masa y energía: entre los parámetros requeridos en la transferencia de masa y energía, se encuentra el área interfacial, el volumen de reacción y los espesores de las películas del líquido y vapor adyacentes a la interfase. El manual AIChE Bubble Tray Manual (AIChE, 1958), presenta las correlaciones para la determinación de los parámetros anteriormente mencionados. En el Anexo II: Determinación de parámetros de transferencia de masa y energía, se presentan todas las ecuaciones relacionada con éstos cálculos.
- Especificaciones por el usuario: constituyen otras ecuaciones incluidas en el modelo que permiten cumplir con los grados de libertad de la columna de DR. Todas las ecuaciones asociadas a las especificaciones mencionadas anteriormente (ver IV.2.1.4 Diseño y operación de la columna), son presentadas en Anexos III: Ecuación de especificación.
- Modelos termodinámicos: ecuaciones para modelar el equilibrio líquido/vapor son necesarias dentro del modelo de celda fuera del equilibrio. En el simulador de DR se emplean tanto el modelo ideal, como el modelo Gamma/Phi representado por la Ec. 65, el cual es utilizado para modelar el comportamiento no ideal de las mezclas multicomponentes que están involucradas.

$$K_i = \frac{\gamma_i(x_i, y_i, T, P) \cdot P_{vap}(T)}{\phi_i(x_i, y_i, T, P) \cdot P} \quad \text{Ec. 65}$$

Donde:

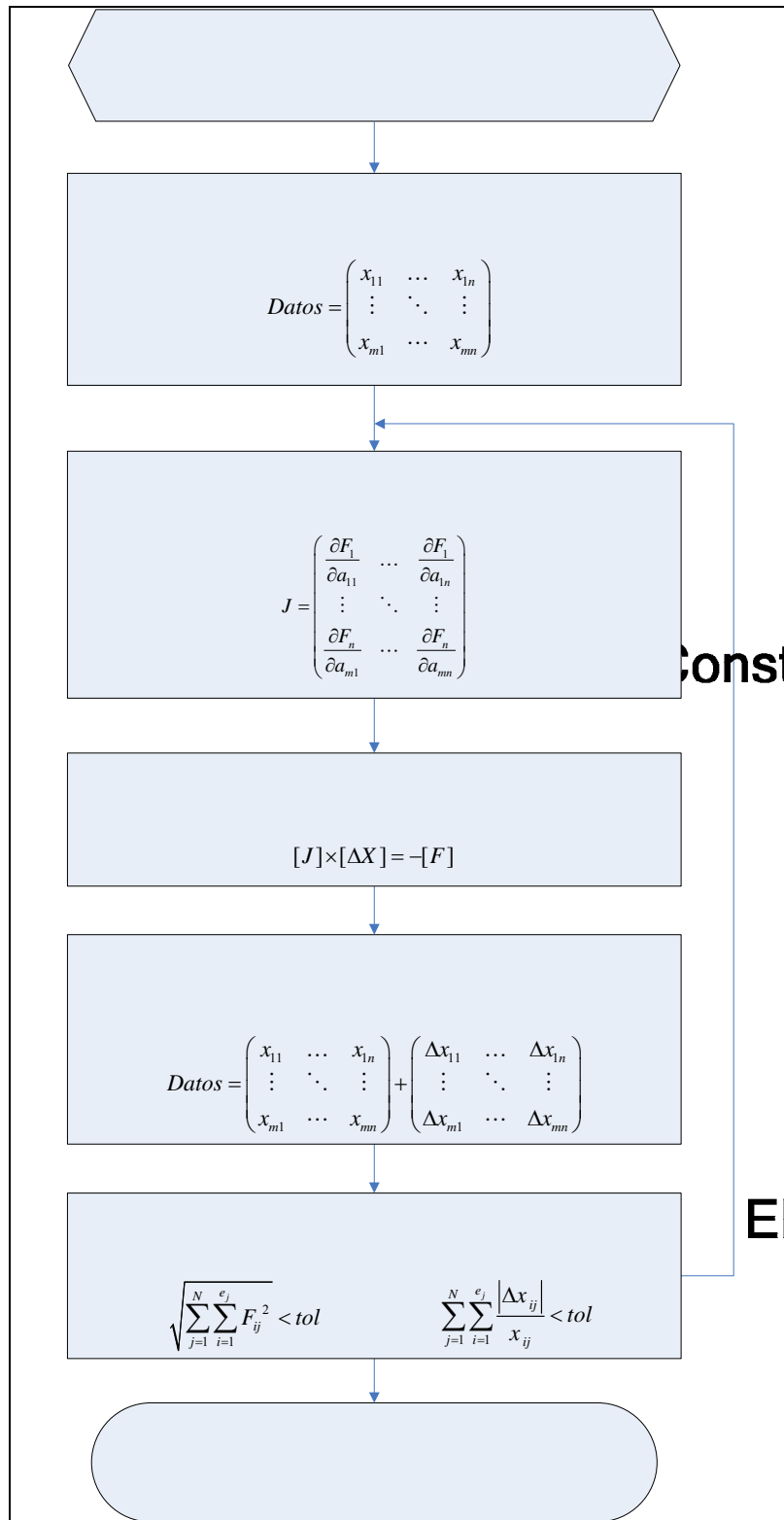
$\gamma_i$  : Coeficiente de Actividad del compuesto  $i$  (*adim*).

$\phi_i$  : Coeficiente de Fugacidad del compuesto  $i$  (*adim*).

Las ecuaciones de estado son usadas para el cálculo de los coeficientes de fugacidad en la fase de vapor, y en la fase líquida se emplean modelos para la determinación de coeficiente de actividad. En el Anexo IV: Modelos termodinámicos, se presentan todas las ecuaciones relacionadas con el cálculo de estos coeficientes.

### **IV.3 ALGORITMO DE CÁLCULO:**

El programa de simulación desarrollado en el presente trabajo de grado, contiene una estructura organizada de cálculo que se emplea para resolver el complejo sistema de ecuaciones. Con estos procedimientos se lograron modelar los fenómenos que ocurren en una columna de DR. El algoritmo de cálculo se presenta de forma general mediante el diagrama de flujo mostrado en la Figura 14.



Datos de

Construcción de la M

Elaboración de la

Figura 14: Algoritmo General de Cálculo Implementado en el simulador

El procedimiento cálculo descrito en el diagrama de flujos anterior, es el que implementa el programa para la simulación del proceso de DR, comenzando con el procesamiento de los datos de entrada. Como se estableció en la sección IV.2.1, el usuario establece un conjunto de especificaciones que son requeridas para realizar un modelaje adecuado. Por esta razón dentro del algoritmo de cálculo se necesita procesar y almacenar esta información. Las rutinas relacionadas con estas especificaciones, son ejecutadas dentro del bloque *Datos de Entrada*.

Luego del reconocimiento de los datos de entrada, el software de simulación comienza a realizar las estimaciones de las semillas que serán utilizadas en la primera iteración. Este proceso se realiza en dos etapas; el primer cálculo está relacionado con la estimación de las variables principales: flujos, composiciones y temperaturas; donde el simulador automáticamente calcula estos perfiles con base a la información de las especificaciones de la columna, procesadas en el bloque anterior. Posteriormente se estiman las demás variables, flujos de transferencia de masa y energía, perfiles en los puntos discretos e interfase. Finalizando esta etapa se organizan todas estas variables dentro de una matriz general de datos, que será empleada en toda la resolución. Estos procedimientos se realizan en el bloque *Construcción de la Matriz de Datos Iniciales*.

*Elaboración de la Matriz Tridiagonal* es el siguiente paso dentro del algoritmo de cálculo. El software utiliza el conocido método de *Newton* para sistemas multivariados. Por esta razón se construye una matriz de derivadas parciales, que como se explicó en el capítulo II (ver sección II.5.3), tiene la particularidad de ser una matriz tridiagonal. Dentro del software se utilizan diferentes procedimientos para poder formar la estructura particular de esta matriz. En la Figura 15 se muestra la configuración de la matriz tridiagonal.



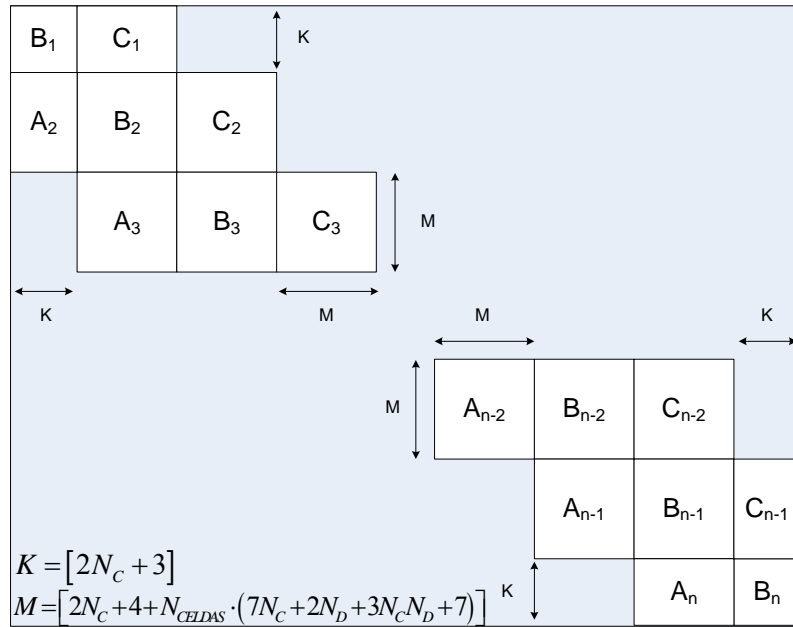


Figura 15: Esquema general de la matriz Tridiagonal

En la figura anterior se puede apreciar la estructura tridiagonal de la matriz jacobiana para una columna de destilación con condensador y rehervidor. Además se puede observar que cada componente de esta matriz, es a su vez una matriz que representa todas las variables y ecuaciones relacionadas en una etapa.

Cada matriz interna es una matriz cuadrada con dimensiones de  $[(2N_C + 3) \times (2N_C + 3)]$  para las etapas relacionadas con el condensador y rehervidor, y  $[(2N_C + 4 + N_{CELDAS} (7N_C + 3N_D \cdot N_C + 2N_D + 7)) \times (2N_C + 4 + N_{CELDAS} (7N_C + 3N_D \cdot N_C + 2N_D + 7))]$  para el resto de la columna. Las matrices  $[C_1]$ ,  $[A_2]$ ,  $[C_{n-1}]$ ,  $[A_n]$  conforman una excepción ya que son matrices rectangulares, que relacionan las variables o ecuaciones asociadas con el establecimiento del modelo de equilibrio (condensador y rehervidor), con las ecuaciones o variables asociadas con el modelo de celdas NEQ.

Las dimensiones de estas matrices rectangulares están representadas por los valores de  $[(2N_c + 3) \times (2N_c + 4 + N_{CELDA} (7N_c + 3N_d \cdot N_c + 2N_d + 7))]$  o por el caso contrario de  $[(2N_c + 4 + N_{CELDA} (7N_c + 3N_d \cdot N_c + 2N_d + 7)) \times (2N_c + 3)]$  como se indica en la Figura 15. Es válido acotar que la presencia de estas matrices rectangulares, no influyen en la operación del método numérico empleado para resolver el sistema.

La construcción de la matriz de derivadas tiene la finalidad de linealizar el sistema de ecuaciones no lineales. En el paso de *Aplicación del Método de Thomas* se realizan las operaciones de este método para resolver el sistema resultante del proceso de linealización. Como se mencionó en el capítulo II (ver sección II.5.3), el Método de Thomas es un tipo de eliminación gaussiana que trata sistemas caracterizados por tener una estructura tridiagonal. Con sus operaciones particulares, simplifica la resolución de estos sistemas. Las ecuaciones de este método se presentaron en el capítulo II (ver ecuaciones Ec. 60, Ec. 61, y Ec. 62), sin embargo es válido acotar que en la solución de las columnas de DR estas ecuaciones involucran operaciones matriciales.

$$(x_{i,j})^T = [q_j] - [p_j] \cdot (x_{i,j+1})^T \quad \text{Ec. 60}$$

$$(x_{i,N})^T = [q_N] \quad \text{Ec. 61}$$

$$(x_{i,j-1})^T = [q_{j-1}] - [p_{j-1}] \cdot (x_{i,j})^T \quad \text{Ec. 62}$$

En el bloque *Estimación de Nuevos Valores*, se realizan las operaciones necesarias para generar los nuevos valores de la matriz de datos que se emplearán en la siguiente iteración. En este bloque se realizan ciertas consideraciones con el objetivo de limitar el cambio de los valores de las variables dentro de cada iteración en caso de ser necesario, y de esta manera restringir que determinadas variables se salgan fuera de

rango, evitando así que el método sea inestable. En el capítulo II (ver sección II.5.1) se establecen ciertos criterios limitando el cambio de las variables de composiciones, temperaturas y flujos, según las recomendaciones presentadas por Powers (1988). En el caso de las composiciones, al salir fuera rango, se limita el paso a la mitad. Los cambios en temperatura se restringen a un máximo de 10 K y en los flujos de ambas fases, se limitan a valores no mayores de  $\pm 50\%$ . Adicionalmente en este trabajo de grado, se implementó otro criterio en función de garantizar que todas las composiciones se encontraran dentro del rango de 0 y 1; esto se logró realizando una renormalización de todas las composiciones involucradas en los cálculos.

Todas estas restricciones son empleadas para cualquier tipo de especificación realizada en el condensador y rehervidor, pero tienen mayor importancia cuando se realizan especificaciones donde no se puedan hallar los flujos internos en la columna, como por ejemplo, especificaciones de composiciones y temperaturas.

El paso de comprobación se realiza en el bloque *Verificación de los criterios de convergencia*. El primer criterio (ver Ec. 56) básicamente establece que la suma de los valores absolutos de los errores relativos de todas las variables involucradas, sea menor a una tolerancia fijada. El segundo criterio (ver Ec. 57) determina que la suma en valor absoluto de todas las funciones evaluadas en los valores recalculados, sea menor también a dicha tolerancia. Si no se verifica el cumplimiento de los criterios de convergencia, los valores calculados pasan a ser valores semillas de la próxima iteración, de lo contrario el procedimiento finaliza. Es válido acotar que el simulador posee un límite de iteraciones que en caso de no llegar a una solución acertada, finaliza el proceso de cálculo y se muestra un aviso de no convergencia para la especificaciones establecidas.

A continuación se presenta la sección relacionada con la descripción del programa realizado en este trabajo de grado.

#### IV.4 DESCRIPCIÓN DEL PROGRAMA DE SIMULACIÓN:

DRSIMV 1.0 (Destilación Reactiva - Simulaciones Venezolanas) es el programa de simulación de la DR que se realizó en el presente trabajo de grado. El software tiene varias ventanas que cumplen con el objetivo de que el usuario pueda suministrar la información necesaria, para ejecutar los comandos asociados a la simulación y el reporte de resultados, de esta manera a continuación se describen las diferentes interfases creadas en DRSIMV 1.0.

##### IV.3.1 Inicio:

Para comenzar la aplicación se debe buscar el archivo de *Microsoft® Excel 2003* denominado “**DRSIMV 1.0**” y ejecutarlo. En el momento de la apertura del archivo se desplegará la primera ventana realizada del programa. En la Figura 16 se puede apreciar la interfase inicial.

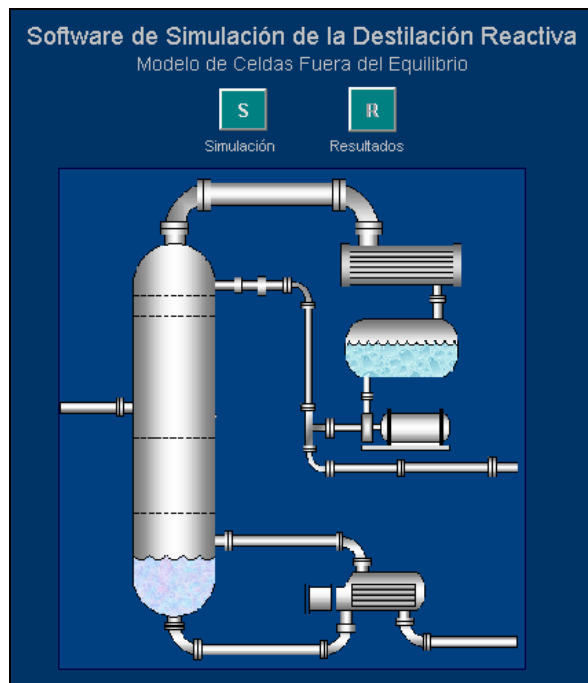
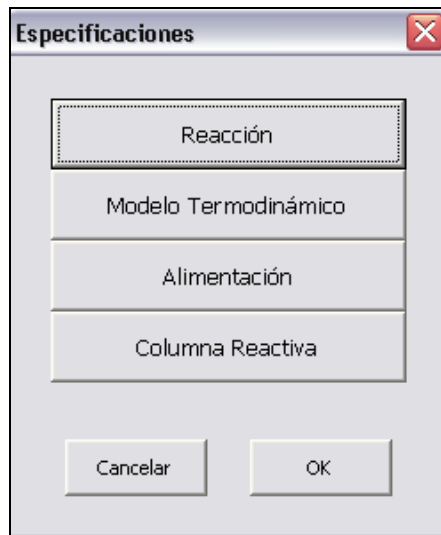


Figura 16: Interfase inicial de DRSIMV 1.0

En esta ventana se encuentran los principales comandos de DRSIMV 1.0. En la parte superior se localizan dos botones de eventos, relacionados con la simulación y reporte de los resultados. En el inicio del programa estos botones se encuentran desactivados, debido que el software no posee los datos necesarios para la simulación. El botón asociado al reporte de los resultados se habilita únicamente cuando el programa haya realizado el modelaje de la columna DR, según las especificaciones proporcionadas por el usuario.

Adicionalmente en la parte central de la hoja de *Microsoft® Excel 2003*, se tiene una figura de una columna de destilación. Esta figura tiene comandos asociados que permiten desplegar las ventanas de las especificaciones de los datos. En la Figura 17 se muestra una representación de la interfase asociada al menú principal de las especificaciones de las entradas al programa.



**Figura 17: Interfase de las especificaciones de la columna de DR.**

La ventana consta de cuatro (4) botones de eventos, asociados a las especificaciones de reacción, modelo termodinámico, alimentación y de la columna reactiva. Al presionar alguno de los botones otra ventana se desplegará con la finalidad de colocar la información requerida para esa especificación seleccionada.

Adicionalmente la interfase contiene los botones “OK” y “Cancelar” para darle la opción al usuario de cancelar la operación o guardar la información de entrada suministrada para la simulación. Es válido acotar que si no se especifican todas las opciones presentadas en la ventana, la simulación no se podrá efectuar; por esta razón, el usuario deberá proporcionar todos los datos para continuar con el proceso de simulación, de lo contrario aparecerá un mensaje que reflejará la necesidad de especificar toda la información requerida y la ventana no se cerrará.

### IV.3.2 Especificaciones de la reacción:

Al presionar el botón de eventos “Reacción” en el menú principal (Ver Figura 17), se desplegará otra ventana, donde se pueden especificar las diferentes reacciones que tiene el simulador DRSIMV 1.0. En la Figura 18 se muestra la interfase relacionada con la especificación de la reacción.

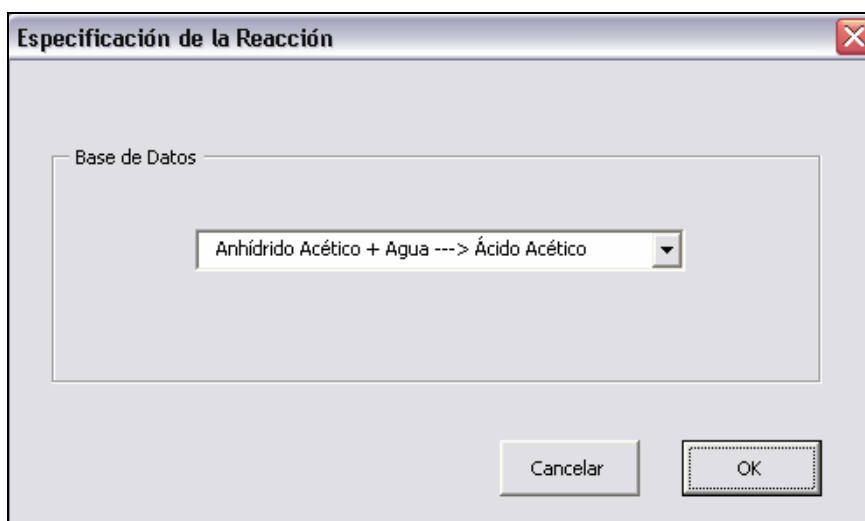


Figura 18: Interfase de la especificación de la reacción de la columna de DR en DRSIMV 1.0.

En la figura anterior se muestra una lista desplegable, en la cual se encuentra una cierta cantidad de reacciones que pueden ser seleccionadas para realizar diferentes casos de estudio. En esta versión de DRSIMV 1.0, sólo se cuenta con una reacción,

la cual se utiliza para la validación del programa. Sin embargo el código posee la flexibilidad de incrementar la cantidad de reacciones, aunque se deberá tener la información suficiente para poder añadirla al código de programación. Como se dijo en sección IV.2.1.1 la información referente a los componentes queda especificada cuando se selecciona la reacción.

De igual forma como la ventana anterior de menú principal, esta interfase contiene los botones “OK” y “Cancelar” para darle la opción al usuario de cancelar la operación o resguardar la información de entrada suministrada para la simulación.

### IV.3.3 Especificaciones del Modelo Termodinámico:

Luego de haber especificado el tipo de reacción a emplear en la simulación, el siguiente paso es establecer el modelo termodinámico que empleará DRSIMV 1.0 para calcular el equilibrio de fases entre el líquido y el vapor. En la Figura 19 se presenta la ventana relacionada a esta especificación.

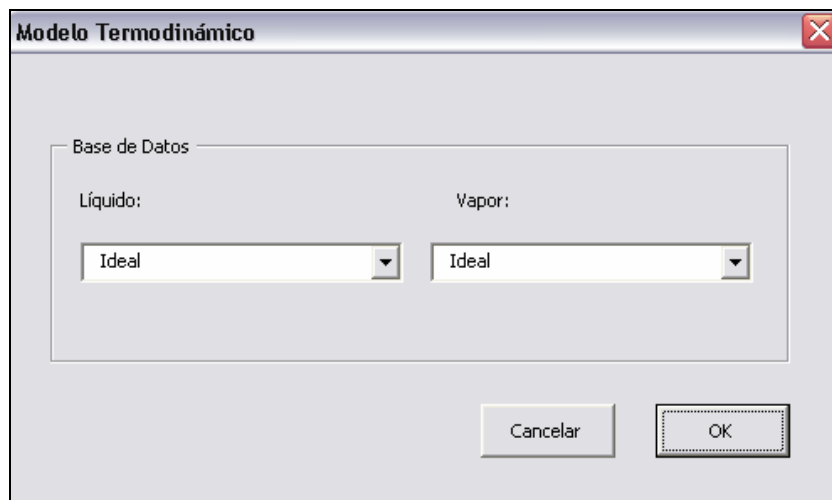


Figura 19: Interfase de selección de modelo termodinámico de DRSIMV 1.0

En la interfase se tienen dos listas desplegables que contienen los modelos termodinámicos que maneja el simulador tanto para el líquido como para el vapor.

Como se conoce, existe una variedad de modelos termodinámicos basados en ecuaciones de estado y coeficientes de actividad. DRSIMV 1.0 contiene los modelos de coeficientes de actividad para estimar el comportamiento no ideal de las mezclas en la fase líquida y los modelos basados en ecuaciones de estado para el cálculo de la fugacidad en la fase de vapor.

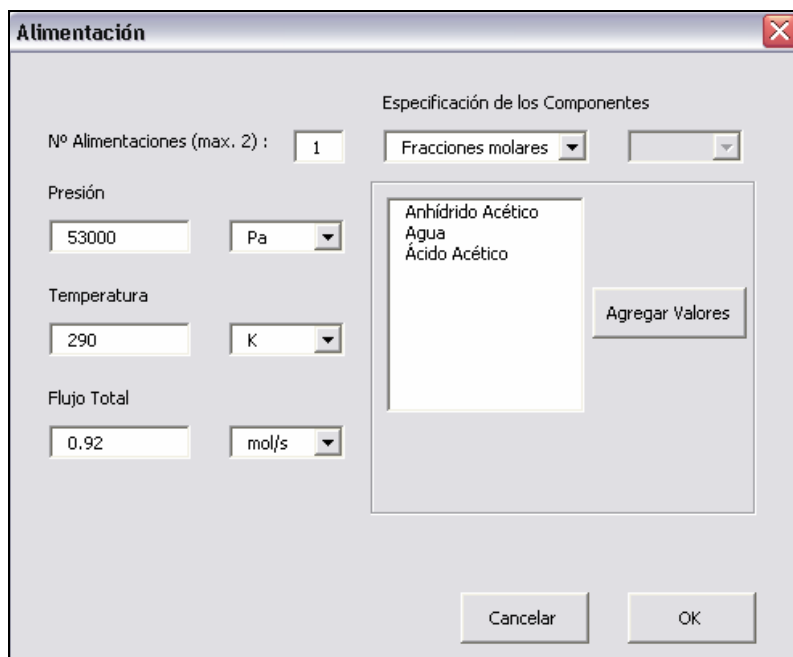
A través de la ventana se pueden especificar diferentes combinaciones de modelos para ambas fases, incrementando la flexibilidad del programa. En esta versión 1.0 los modelos ideales y de Wilson están habilitados para la fase líquida, y para la fase vapor se tienen las ecuaciones de Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong junto al modelo ideal. Además el código posee la flexibilidad de poder suministrar más modelos termodinámicos, sin embargo se necesitan informaciones completas del modelo que se desee agregar.

De igual forma como las ventanas anteriores, esta interfase contiene los botones “OK” y “Cancelar” para darle la opción al usuario de cancelar la operación o resguardar la información de entrada suministrada para la simulación.

#### **IV.3.4 Especificaciones de las condiciones de la Alimentación:**

Una vez establecido el modelo termodinámico para la simulación, se procede a especificar las condiciones de la alimentación. En la Figura 20 se presenta la interfase destinada para introducir esta información.





**Figura 20: Interfase de las especificaciones de la columna de DR en DRSIMV 1.0**

El formulario posee varias opciones para especificar lo relacionado con las condiciones de presión, temperatura, flujos y composiciones de la alimentación. Para ello se cuenta con cuadros de textos para colocar la información de presión, temperatura y flujo total. Al momento de introducir las especificaciones de los componentes se tiene una lista desplegable en la parte superior del formulario, que permite poder especificar bien sea composiciones molares, máscas o flujos por componentes. Si se especifican flujos por componentes, el cuadro de texto relacionado con el flujo total, se deshabilitará.

Al momento de desplegar esta ventana, aparecerán predeterminados los compuestos asociados a la reacción seleccionada. Para introducir los valores iniciales se debe presionar el botón “Agregar valores”. Una vez presionado el botón se desplegará una ventana asociada a los componentes donde se podrá introducir los datos requeridos (ver Figura 21).

Componente	Valor
Anhídrido Acético	0.161
Agua	0.484
Ácido Acético	0.355
Suma	0

**Figura 21: Interfase de introducción de valores de los componentes.**

En la ventana aparecen los nombres de los compuestos seleccionados a partir de la reacción, y mediante los cuadros de textos se podrán especificar la información asociada. En la parte inferior se calcula la suma de los valores introducidos, que para el caso de especificar composiciones, la suma deberá ser igual a la unidad, de lo contrario aparecerá una advertencia y la ventana no se cerrará.

Luego de haber indicado la información correspondiente, al presionar el botón “OK”, aparecerá de nuevo la ventana anterior de la alimentación, pero con la diferencia que se encontrarán reportados los datos suministrados. En caso de querer modificar esos valores, se cuenta ahora con el botón “Modificar” cuya función es volver mostrar la ventana de especificación de los componentes. En la Figura 22 se muestra la ventana de la alimentación modificada.

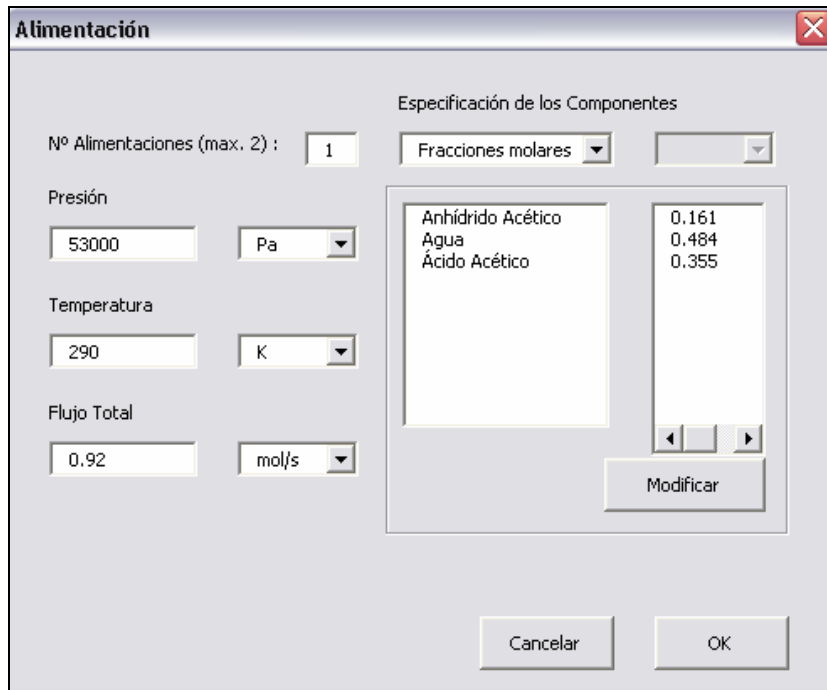


Figura 22: Interfase de la alimentación luego de introducir los datos de los componentes.

Como complemento, esta ventana posee una opción que especifica el número de alimentaciones. En el caso de tener un valor mayor a la unidad, el procedimiento anterior se repetirá según el número de alimentaciones; es decir volverá a aparecer el primer formulario sin ninguna información. En DRSIMV 1.0 sólo se trabaja con un máximo de dos (2) alimentaciones, esta opción se puede extender para futuras versiones. Adicionalmente se tiene la opción de introducir el valor de las variables en diferentes unidades proporcionando mayor flexibilidad en cuanto al manejo de la información.

Todas las interfases relacionadas con la alimentación, contienen los botones “OK” y “Cancelar” para darle la opción al usuario de cancelar la operación o resguardar la información de entrada suministrada para la simulación.

### IV.3.5 Especificaciones de la Columna Reactiva:

Luego de especificadas las condiciones de la alimentación, se procede a proporcionar la información referente a la columna de DR. La especificación está clasificada en tres secciones de acuerdo al tipo de información que se suministra. La primera está relacionada con los datos generales que se pueden proporcionar a la columna. En la Figura 23 se muestra la ventana desplegada en esta sección.

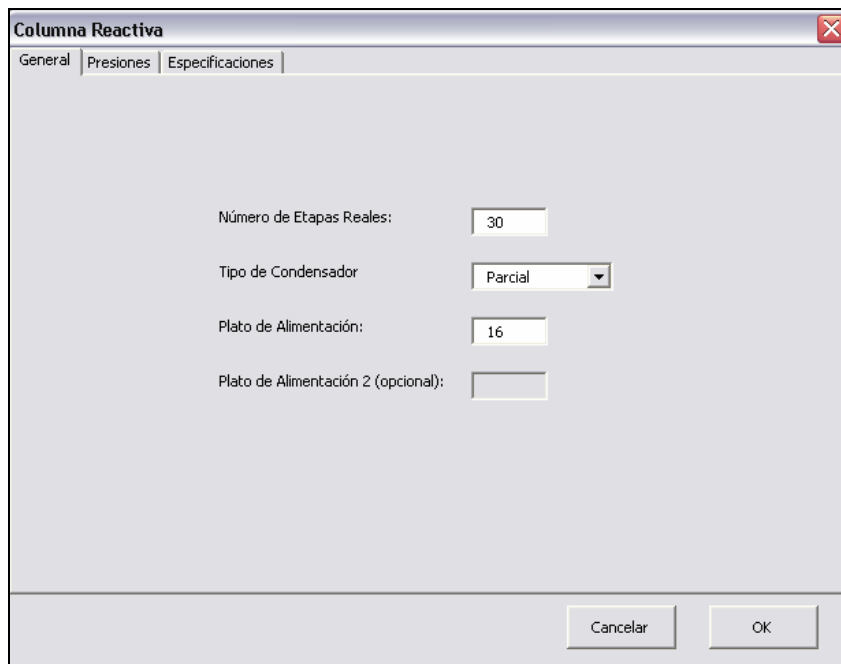


Figura 23: Interfase de especificaciones generales de la columna de DR en DRSIMV 1.0

En esta primera parte se requiere la información asociada con el número de platos reales, tipo de condensador (total o parcial), y platos de alimentación en la columna. Para suministrar estos datos se cuenta con cuadros de texto y una lista desplegable. Si anteriormente se había especificado más de una alimentación, automáticamente se activa la opción “Plato de Alimentación 2 (opcional)”, de manera de proporcionar la ubicación de esa segunda alimentación.

La segunda sección requiere la información relacionada con el perfil de presiones de la columna DR. En la Figura 24 se aprecia la ventana desplegada en esta sección.

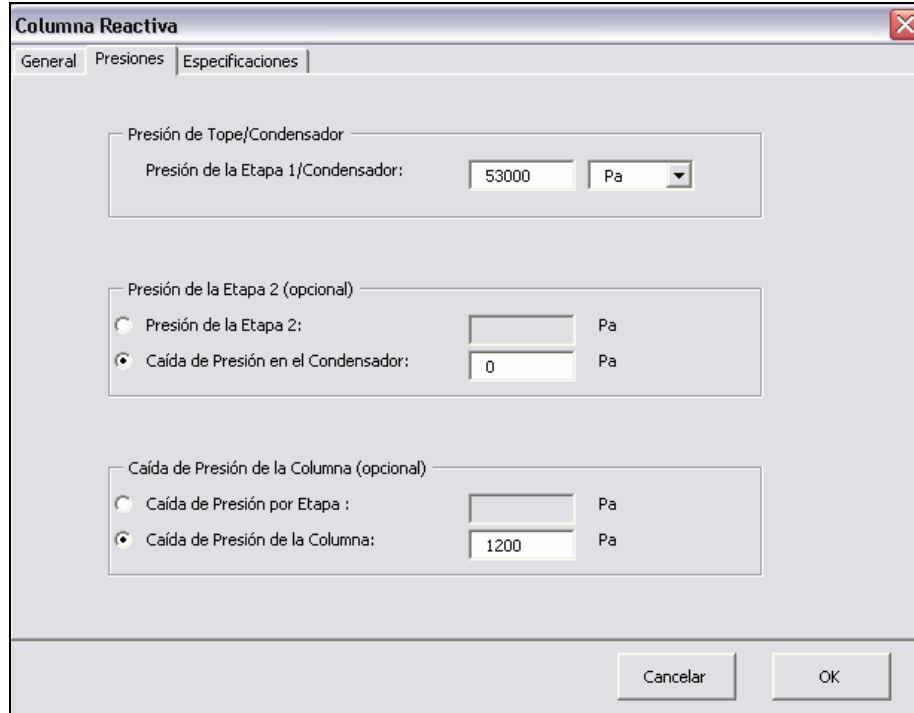


Figura 24: Interfase de especificación de las presiones de la columna de DR en DRSIMV 1.0

Como se puede observar en la figura anterior, el perfil de presiones se especifica comenzando con la solicitud de la presión asociada al tope de la columna donde se encuentra el condensador. Existen opciones para especificar la caída de presión en el condensador de tope, bien sea proporcionando esta información o especificando la presión en el primer plato de la columna DR.

Para introducir la información de la presión asociada a cada etapa, se tienen opciones de especificar la caída de presión por etapa o la caída de presión total de la columna. En este último caso el programa calcula la caída de presión por etapa y completa el perfil de presiones. Es válido acotar que no se tiene la opción para especificar la caída de presión del rehervidor, y por defecto tiene predeterminado cero (0).

Continuando con la clasificación de las especificaciones de la columna DR, se presenta la sección de especificaciones del proceso, en función a los requerimientos del mismo y adicionalmente especificaciones asociadas a los datos de diseño de la columna, las cuales se presentan en la Figura 25.

The screenshot shows a software window titled 'Columna Reactiva' with three tabs: 'General', 'Presiones', and 'Especificaciones'. The 'Especificaciones' tab is active. It is divided into two main sections: 'Proceso' and 'Columna'.  
In the 'Proceso' section, there are two sub-sections: 'Tope' and 'Fondo'.  
- 'Tope': A dropdown menu is set to 'Relación de reflujo', with a text box containing '5.18'.  
- 'Fondo': A dropdown menu is set to 'Flujo de Fondo', with a text box containing '0.43' and a unit dropdown set to 'mol/s'.  
In the 'Columna' section, there are five rows of parameters, each with a text box and a unit 'm':  
- 'Diámetro (D):' with value '0.6'  
- 'Altura del Vertedero (hw):' with value '0.051'  
- 'Área activa (Ab):' with value '0.206'  
- 'Longitud del Patrón de Flujo (Z):' with value '0.368'  
- 'Longitud del Vertedero (W):' with value '0.474'  
At the bottom right of the window are 'Cancelar' and 'OK' buttons.

**Figura 25: Interfase de especificaciones del proceso y diseño del plato de la columna de DR en DRSIMV 1.0**

Las especificaciones del proceso se pueden realizar con el empleo de las listas desplegables que se usan tanto para el tope y fondo, indicando el valor en los cuadros de textos respectivos ubicados a la derecha de esas listas. Dependiendo del tipo de especificación, las listas desplegables ubicadas en la parte derecha de la ventana, se activarán obedeciendo a que el usuario pueda decir el tipo de unidad a utilizar y el tipo de componente a establecer, en caso de que aplique el concepto.

Con respecto al establecimiento de los datos de la columna diseñada, en esta versión DRSIMV 1.0 se pueden especificar sólo los datos requeridos para realizar las

estimaciones de los parámetros empleados en los modelos de transferencia de masa y energía, como por ejemplo las áreas interfaciales y los espesores de capa límite.

De igual forma esta interfase contiene los botones “OK” y “Cancelar” para darle la opción al usuario de cancelar la operación o guardar la información suministrada para la simulación.

#### IV.3.6 Especificaciones de los resultados:

Realizada la simulación el botón de eventos “R”, que se encuentra en la parte superior derecha de la interfase inicial, se habilitará permitiendo acceder a una ventana que presenta las diferentes opciones que tiene el usuario para poder ver y estudiar los resultados proporcionados por DRSIMV 1.0. En Figura 26 se muestra la ventana relacionada con estas especificaciones de resultados.



Figura 26: Interfase de generación de resultados en DRSIMV 1.0

Como puede apreciar en la figura anterior, se tienen tres (3) opciones principales para presentar los resultados obtenidos mediante la simulación de la columna de DR. Se cuenta con tres botones de selección múltiple, para activar las diferentes formas en que los resultados pueden ser presentados, según el usuario lo requiera.

El reporte general indica los datos principales de la columna; proporciona un resumen del cumplimiento de los criterios de convergencia del sistema, y demás información relevante asociada a los cálculos. Adicionalmente muestra las condiciones más importantes de las corrientes de alimentación, destilado y fondo, como temperaturas, flujos, composiciones, presiones y demás propiedades de interés. De igual manera, muestra resultados asociados a la columna, como las cargas energéticas del condensador y rehervidor.

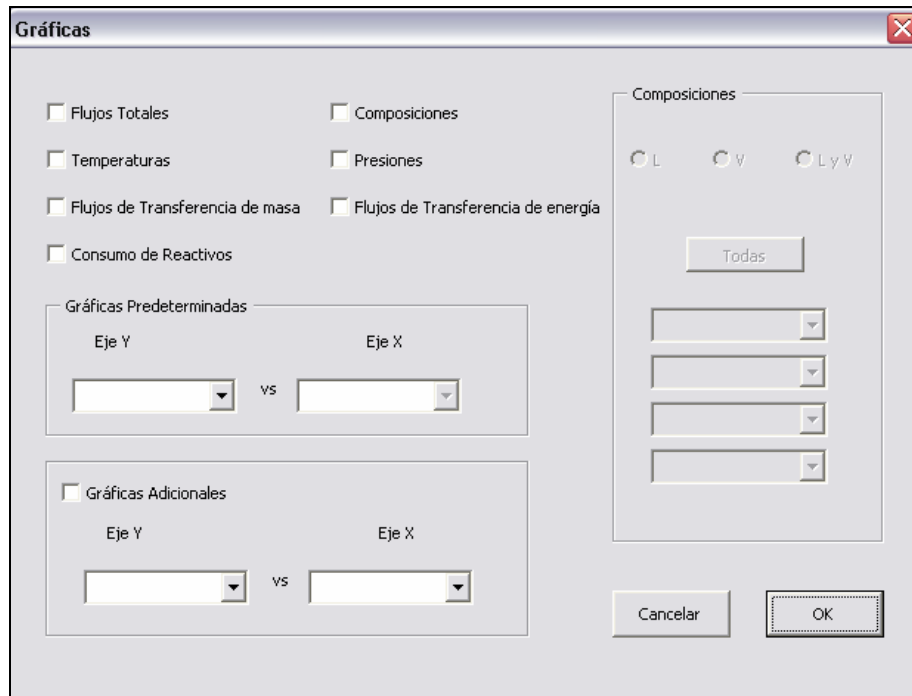
En la Figura 27 se puede apreciar la forma del reporte general que presenta DRSIMV 1.0.



<b>Universidad Central de Venezuela</b> <b>Facultad de Ingeniería</b> <b>Escuela de Ingeniería Química</b> <b>Programa de Simulación: DRSIMY</b> <b>Elaborado por: Villarroel G./ Da Silva F.</b>			
<b>Reporte de Simulación</b>			
<b>Criterios de Convergencia</b>			
Número de iteraciones	9		
Tolerancia relativa	1.00E-04		
Error relativo	7.96E-05		
<b>Resultados Columna Reactiva</b>			
Condensador	-1000 KJ/h		
Rehervidor	430 KJ/h		
Conversión total	0.58		
Relación de reflujo	5.18		
Especificación Tope	5.18		
Especificación Fondo	0.43 mol/s		
<b>Alimentación</b>			
<b>1ra Alimentación</b>		<b>2da Alimentación</b>	
Fujo total	0.92 mol/s	Fujo total	mol/s
Temperatura	290 K	Temperatura	K
Presión	53000 Pa	Presión	Pa
Estado	Líquido	Estado	
Composiciones		Composiciones	
Anhidrido Acético	0.161		
Agua	0.484		
Acido Acético	0.355		
<b>Destilado</b>		<b>Fondo</b>	
Fujo total	0.49 mol/s	Fujo total	0.43 mol/s
Temperatura	360.6 K	Temperatura	373.3 K
Presión	53000 Pa	Presión	54200 Pa
Estado	Líquido	Estado	Líquido
Composiciones		Composiciones	
Anhidrido Acético	1.02E-07	Anhidrido Ac	0.137
Agua	0.605	Agua	8.07E-05
Acido Acético	0.395	Acido Acético	0.863

Figura 27: Reporte general de la columna de DR en DRVSIM 1.0

Con respecto a las gráficas, en el momento de la selección de la opción de gráficas en el menú de resultados, se desplegará otra ventana relacionada con las especificaciones de los datos requeridos para realizar las gráficas. En la Figura 28 se presenta la interfase desarrollada para este propósito.



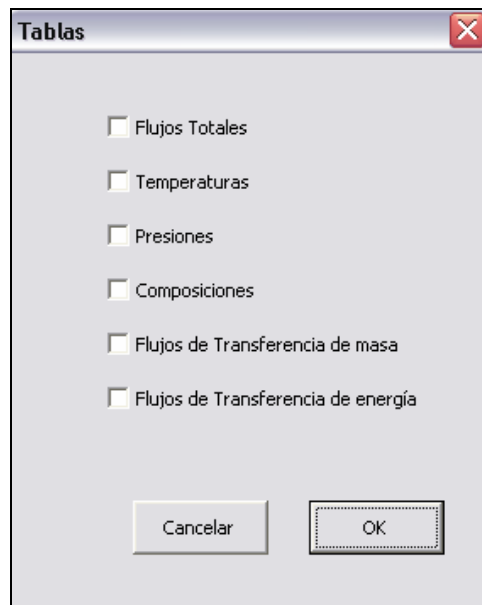
**Figura 28: Interfase de generación de gráficas en DRSIMV 1.0**

Como se observa en la Figura 28, existen diferentes opciones que permiten al usuario poder graficar algunas variables comunes en las columnas de destilación en función de las etapas. De forma general se pueden especificar los perfiles de flujos para el líquido y vapor, perfiles de temperatura, perfiles de presión, perfiles de flujos de transferencia de masa y energía; mediante el uso de la opción de selección múltiple presentada en la interfase. En DRSIMV 1.0 se tiene la opción de especificar el perfil de composiciones del líquido y/o vapor, se tiene la posibilidad de graficar todas las composiciones de los componentes o seleccionar los compuestos que se desean incluir en los perfiles. Adicionalmente en la interfase de generación de gráficas, se cuenta con una opción de poder colocar la variable dependiente en función de las etapas o viceversa, sólo seleccionando la variable deseada en el eje correspondiente.

Además se cuenta con opciones de gráficas adicionales, que permiten al usuario poder representar la relación entre un par de variables según sus necesidades. Esta

opción permite una mayor flexibilidad para el usuario, de modo que puede graficar en función al arreglo que considere más cómodo para su análisis.

Finalmente se encuentra la opción de las tablas, la cual se habilita en el menú de resultados. En la Figura 29 se muestra la interfase asociada al reporte en forma de tablas.



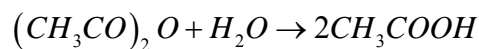
**Figura 29: Interfase para la generación de tablas en DRVSIM 1.0**

La opción de reportar tablas de resultados de las variables en la columna, se realiza con la finalidad de que el usuario tenga la alternativa de poder interpretar los valores numéricos de estas variables. Adicionalmente, esta opción permite que se realicen estudios de sensibilidad debido a que se puede almacenar la información de varias simulaciones, y poder evaluar los resultados obtenidos ante cambios de parámetros de entrada de la columna de DR. En la ventana de generación de tablas, el usuario tiene la posibilidad de elegir las variables que desea presentar en forma de tablas, mediante el uso de las opciones de selección múltiple.

A continuación se presentan las discusiones relacionadas con la validación de DRSIMV 1.0 como programa de simulación de columnas de destilación reactiva.

#### IV.5 VALIDACIÓN DEL PROGRAMA DE SIMULACIÓN DRSIMV 1.0:

El proceso de producción de anhídrido acético, fue el caso de estudio seleccionado para realizar la validación del programa de simulación DRSIMV 1.0. En este proceso se cuenta con una columna de destilación cuya finalidad es la separación del anhídrido acético del agua y demás impurezas, buscando disminuir la hidrólisis del anhídrido acético a ácido acético. La columna opera a condición de vacío, con el objetivo de disminuir las temperaturas, provocando una menor velocidad de reacción y así una menor pérdida del producto de interés. No obstante, la reacción no se evita completamente, generando que dentro del proceso de destilación, se lleve a cabo también la reacción. La estequiometría de la hidrólisis del anhídrido acético es la siguiente:



Este caso de estudio fue analizado anteriormente por Marek (1956), Alejski (1991) y recientemente por Higler, Taylor y Krishna (1999), donde emplearon diferentes modelos para representar los fenómenos que ocurren en esta columna de DR.

Los datos del diseño mecánico de la columna se presentan en la Tabla 10.

**Tabla 10: Diseño mecánico de la columna de DR (Marek, 1956).**

Diámetro de la Columna ( <i>m</i> )	0,60
Altura ( <i>m</i> )	10,0
Tipo de Plato	Casquetes de Burbujeo
Cantidad de Platos	30

**Tabla 10: Diseño mecánico de la columna de DR (Marek, 1956). (Continuación)**

Tipo de Condensador	Total
Tipo de Rehervidor	Parcial

Las especificaciones de la columna de Destilación Reactiva se muestran a continuación en la Tabla 11.

**Tabla 11: Especificaciones de la columna de DR (Marek, 1956).**

Presión de Operación ( <i>Pa</i> )	53000
Caída de Presión de la Columna ( <i>Pa</i> )	1200
Relación de reflujo ( <i>adim</i> )	5,18
Flujo de Fondo ( <i>mol / s</i> )	0,43

En la Tabla 12 se presentan las condiciones de alimentación a la columna de destilación de estudio.

**Tabla 12: Condiciones de la Alimentación (Marek, 1956).**

Presión de Alimentación ( <i>Pa</i> )	53610
Temperatura de Alimentación ( <i>K</i> )	290
Flujo de Alimentación ( <i>mol / s</i> )	0,92
Composiciones ( <i>adim</i> ):	
Anhídrido Acético	0.161
Agua	0.484
Ácido Acético	0.355

Toda la información relacionada con la cinética de la hidrólisis del anhídrido acético es presentada en el trabajo de Marek (1956). Esta cinética de estudio se expresa mediante la Ec. 66.

$$r = k_C (T) \cdot x_{(CH_3CO)_2O} \cdot x_{H_2O} \cdot (C_t^L)^2 \quad \text{Ec. 66}$$

Donde:

$r$  : Velocidad de reacción ( $mol / s \cdot m^3$ ).

$k_C(T)$  : Velocidad de reacción específica ( $m^3 / s \cdot mol$ ).

$x_{(CH_3CO)_2O}$  : Fracción molar de líquido de Anhídrido Acético (*adimensional*)

$x_{H_2O}$  : Fracción molar de líquido de Agua (*adimensional*)

La velocidad de reacción específica se presenta en la Ec. 67.

$$\log(k_C) = 11.65611 - \frac{2991.3}{T} \quad \text{Ec. 67}$$

Como se comenta en la sección IV.2.1.4, el modelo de celdas fuera del equilibrio, requiere datos específicos acerca del detalle y diseño de los platos, esto debido a que se necesitan estimar parámetros asociados a la transferencia de masa y energía por etapa. La información contenida en los trabajos anteriores acerca del proceso de producción de anhídrido acético, no precisan estos tipos de datos específicos de los platos. Para solucionar este problema, se realizó una estimación de las variables aplicando una rutina de diseño de platos, para determinar un arreglo aproximado. Esta rutina de diseño se realizó empleando un simulador comercial, donde se especificaron todas las condiciones proporcionadas por Marek (1956) a una columna de destilación modelada en el simulador. De esta manera se obtuvieron unos resultados que arrojan una aproximación de las dimensiones posibles del plato con casquetes de burbujeo para un diámetro de columna de 0,6 m.

Es importante acotar que los internos hallados por la rutina de diseño pueden diferir de los internos de la columna donde se registraron los datos experimentales. El parámetro más importante en lo que a esto respecta es la altura del vertedero, ya que este factor desempeña un rol importante en la determinación de la cantidad de líquido en los platos de la columna, y por supuesto, en la determinación de los volúmenes de reacción, ocasionando incertidumbre en los resultados de la simulación.

A continuación se presenta la Tabla 13 que muestra los parámetros estimados relacionados con el diseño del plato.

**Tabla 13: Parámetros de diseño del plato estimados**

Altura del vertedero ( $m$ )	0,051
Área Activa del plato( $m^2$ )	0,206
Longitud del patrón de flujo ( $m$ )	0,368
Longitud del vertedero ( $m$ )	0,474

El simulador DRSIMV 1.0 como se explicó anteriormente, cuenta con un conjunto de modelos termodinámicos, sin embargo los resultados empleados en la validación corresponden a la utilización del modelo de Wilson, para el cálculo del coeficiente de actividad, y la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong. El motivo de la selección específica de estos modelos, consiste en tratar de representar el comportamiento no ideal presente en la mezcla multicomponente. Recuérdese que los compuestos involucrados son polares, y sus interacciones inducen a considerar estos modelos.

Como se conoce, la ecuación de Wilson posee parámetros de interacción binaria que dependen de los datos experimentales, y por esta razón se necesita introducir estos datos al modelo. En la búsqueda de unos mejores resultados, se emplearon diferentes parámetros de interacción binaria, los cuales se obtuvieron a partir de distintas regresiones de datos de equilibrio del proceso en estudio, y de los parámetros proporcionados en el trabajo de Higler, Taylor y Krishna (1999). En la sección de Anexo VI: Parámetros de Interacción Binaria, se encuentra disponible la información referente a los demás parámetros empleados, así como de los datos utilizados en las regresiones.

Los resultados de estas regresiones demostraron que las mejores aproximaciones fueron alcanzadas con los parámetros mostrados en la Tabla 14, los cuales se

obtuvieron a partir de los datos presentados por Alejski (1991) y son aplicados por defecto en DRSMV 1.0.

**Tabla 14: Parámetro de interacción binaria de Wilson empleado en DRSIMV 1.0**

Componente i	Componente j	$a_{ij}$ (J/mol)	$a_{ji}$ (J/mol)
Anhídrido acético	Agua	12667,2	1631,8
Anhídrido acético	Ácido acético	2534,0	304,9
Agua	Ácido acético	2377,6	-310,8

En la primera versión del simulador DRSIMV 1.0, se consideró el uso de una sola celda de contacto, representando un mezclado perfecto por etapa en la columna. La razón de esta consideración estriba sólo en cumplir con la meta de crear un software que emplee un algoritmo de solución para los procesos de destilación reactiva y comprobar su funcionamiento. El desarrollo de metodologías para el manejo de las celdas, es un complemento para mejorar las simulaciones que en futuras versiones se puede emplear. El código de simulador está formulado con la flexibilidad para que el concepto pueda ser extendido a múltiples celdas partiendo de esta primera versión.

También en esta versión del simulador, se ha implementado sólo un punto de discretización en las ecuaciones de transferencia de masa y energía, esto quiere decir, que los perfiles de composiciones en la celda, están compuestos por tres puntos, que son el punto en la interfase, el punto discreto y el punto del seno del líquido o del vapor según sea el caso. Es importante destacar, que los perfiles dentro de la celda generalmente poseen pocas variaciones, lo que reafirma el hecho de que con pocos puntos de discretización, es posible obtener resultados ajustados a los datos experimentales; esto también es planteado en el trabajo de Higler, Taylor y Krishna (1999).

Otra consideración establecida, es el hecho de que dentro del conjunto de ecuaciones de transferencia de masa planteadas, se ha despreciado la influencia de la velocidad



de la reacción en la transferencia de masa, lo que quiere decir que la variación de los flujos de transferencia de masa por efectos de la reacción dentro de la película de líquido adyacente a la interfase se considera despreciable, provocando que estos flujos en dicha película sean aproximadamente constantes. Para este sistema reactivo Higler, Taylor y Krishna (1999), aplican la misma consideración en su trabajo de investigación.

Con todas las variables anteriormente especificadas, se pudo realizar la simulación con DRSIMV 1.0, lográndose obtener resultados satisfactorios. A continuación se muestra la Tabla 15 en donde se establecen las desviaciones de los resultados del destilado y fondo de la columna con respecto a los datos experimentales proporcionados por Marek (1956).

**Tabla 15: Resultados correspondientes al tope y fondo de la columna**

Variables	Valor Experimental	Valor Calculado	Porcentaje de Desviación
Destilado:			
Flujo total (mol/s)	0,46	0,46	0,0
Flujo de Reflujo (mol/s)	2,575	2,538	1,4
Temperatura (K)	356,6	356,3	0,1
Fondo:			
Flujo de Fondo (mol/s)	0,43	0,43	0,0
Temperatura (K)	374,6	372,0	0,7

Como se puede apreciar en la Tabla 15, los resultados obtenidos por DRSIMV 1.0 con respecto a los flujos y temperaturas de tope y fondo de la columna de DR, son satisfactorios, debido a que éstos presentan desviaciones menores al 1,5% con respecto a los valores experimentales. Estos resultados indican el buen modelaje del programa para reproducir los valores que son presentados por Marek (1956).

Se puede observar que no existen desviaciones para los flujos totales de destilado y fondo, esto se debe a que el flujo de fondo es una especificación en la simulación, y como el destilado se calcula para cumplir el balance de masa global de la torre, los resultados corresponden exactamente a los valores experimentales. Sin embargo para el flujo de reflujo se pueden apreciar pequeñas diferencias, debido a los errores de redondeo presentados en el trabajo de Marek (1956), ya que en la simulación se especificó la relación de reflujo proporcionada por el mismo autor. Las desviaciones de la temperatura en el tope y fondo son despreciables, lo cual es un indicativo de que el perfil dentro de la columna está siendo modelado de forma correcta.

A continuación se muestra la Tabla 16, la cual presenta los valores experimentales y calculados por DRSIMV 1.0 para la columna de DR.

**Tabla 16: Resultados de la demanda energética del condensador y del rehervidor.**

Equipo	Valor experimental ( $J/s$ )	Valor Calculado ( $J/s$ )	Porcentaje de Desviación
Condensador	-124800	-115294	7,6
Rehervidor	93300	123110	24,2

Las desviaciones presentadas en las demandas son menores al 25%. A pesar del grado de desviación que presentan los valores calculados, éstos se encuentran en el mismo orden de magnitud, permitiendo obtener un valor aproximado. Es importante destacar que los valores experimentales fueron estimados a partir de los datos del servicio del condensador y del rehervidor, según la información que se proporciona en el trabajo de Marek (1956), la cual podría estar afectando la determinación de las cargas energéticas asociados a los equipos de intercambio de calor en el tope y fondo de la columna reactiva. Por otra parte, estos resultados calculados por DRSIMV 1.0 pueden estar afectados por las correlaciones que se emplean en el simulador para estimar las propiedades relacionadas con la energía. Como se expresó anteriormente algunas de estas propiedades se determinan mediante el empleo del modelo ideal, y por lo tanto

influyen en los resultados obtenidos. No obstante, las desviaciones se consideran aceptables, indicando que DRSIMV 1.0 estima satisfactoriamente estas magnitudes.

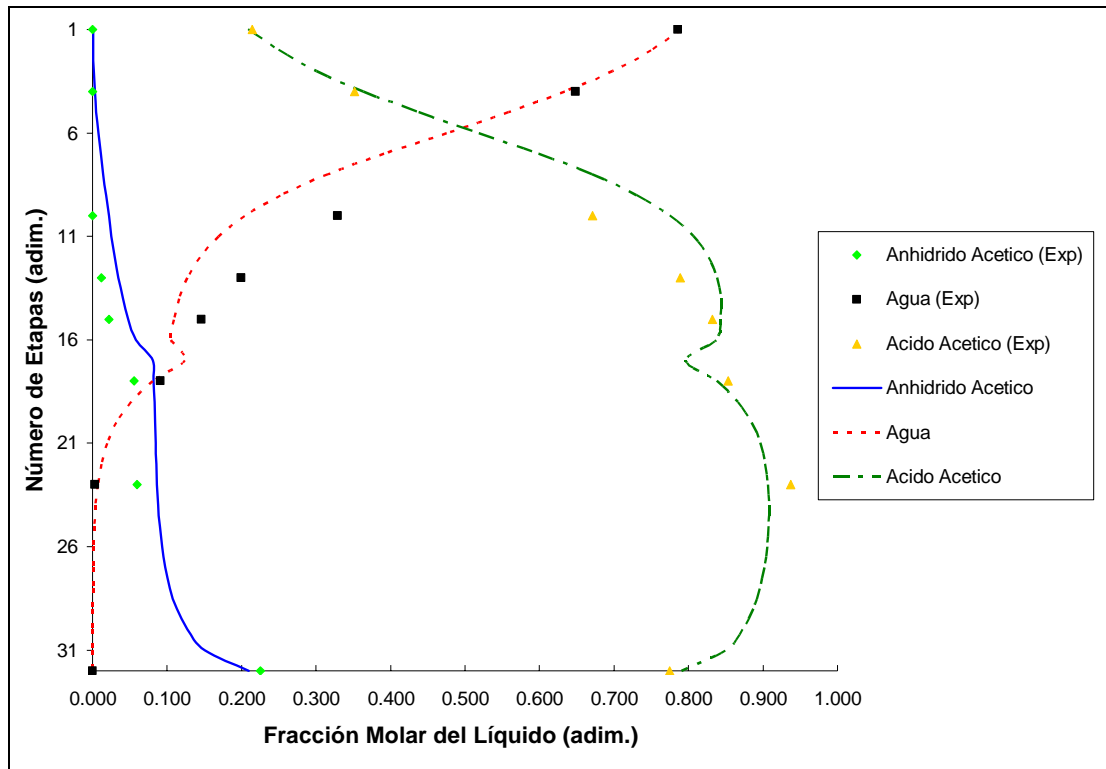
En el trabajo presentado por Marek (1956), se muestran los datos suficientes para realizar el cálculo de la conversión total de anhídrido acético en la columna reactiva. Por esta razón se pudo establecer la comparación entre la conversión calculada por los datos experimentales, y la conversión hallada por DRSIMV 1.0. En la Tabla 17 se muestra la desviación que tiene de esta variable.

**Tabla 17: Resultados de la conversión de Anhídrido Acético**

Valor experimental	Valor Calculado	Porcentaje de Desviación
0,379	0,398	5,2

Como se aprecia en la tabla anterior, la desviación del valor calculado de conversión se encuentra alrededor del 5%. Este resultado satisfactorio es un indicativo de la buena predicción del programa con respecto al consumo del producto de interés. No obstante, la desviación existente se atribuye principalmente a los parámetros imprecisos dentro del cálculo con el simulador. La incertidumbre asociada a la correcta predicción del volumen de reacción por la estimación de la altura del líquido claro, representa un factor de importancia en todos los resultados que se obtienen por DRSIMV 1.0, y por lo tanto en la conversión total.

A continuación en la Figura 30 se presenta el perfil de composiciones de líquido de la columna de DR, empleando los modelos de Soave-Redlinch-Kwong y Wilson.



**Figura 30: Comparación del perfil de composiciones del líquido experimental y el obtenido en DRSIMV 1.0 empleando Wilson/SRK**

En el gráfico anterior se realiza la comparación de los perfiles obtenidos por la simulación con DRSIMV 1.0 y los datos experimentales presentados en el trabajo de Marek (1956). De manera general los resultados proporcionados por el simulador poseen una buena aproximación con respecto a los datos experimentales, teniendo que las mayores diferencias se encuentran en los platos intermedios, específicamente entre el plato 13 y 23 de la columna reactiva.

La gráfica muestra la coherencia de los resultados obtenidos referente a la distribución de componentes a lo largo de la columna. Como se puede apreciar, en el tope es donde se encuentra mayor cantidad de agua y menor de anhídrido acético; y en el fondo se presenta lo contrario, es decir mayor cantidad de anhídrido acético y la menor cantidad de agua. Con respecto al ácido acético, éste posee la volatilidad intermedia y por lo tanto se espera su presencia a lo largo de la columna, teniendo

valores máximos de composición en la zona media. A lo largo de la columna la cantidad de agua va disminuyendo desde el tope al fondo, ocurriendo lo contrario para el anhídrido acético. Estas tendencias son las esperadas, ya que el agua es el compuesto más volátil y el anhídrido acético el de menor volatilidad.

Realizando un análisis cuantitativo, en la Tabla 18 se muestran las desviaciones de este perfil de composiciones del líquido.

**Tabla 18: Desviaciones del perfil de composiciones de líquido obtenido por DRSIMV 1.0 por Wilson/SRK**

Etapa	Anhídrido Acético			Agua			Ácido Acético		
	Valor calculado	Valor Exp.	% Desv.	Valor calculado	Valor Exp.	% Desv.	Valor calculado	Valor Exp.	% Desv.
1	0,0007	0,0000	----	0,7907	0,786	0,6	0,209	0,214	2,3
4	0,0029	0,0000	----	0,648	0,634	2,2	0,352	0,363	3,1
10	0,012	0,0000	----	0,204	0,329	38	0,775	0,671	13,4
13	0,035	0,012	----	0,127	0,199	56,7	0,839	0,789	6,3
15	0,048	0,022	----	0,109	0,146	25,3	0,843	0,832	1,3
18	0,080	0,056	42,9	0,080	0,091	12,1	0,838	0,853	1,8
23	0,086	0,060	43,3	0,007	0,003	----	0,906	0,937	3,3
32	0,209	0,225	7,1	0,000	0,000	0,0	0,791	0,775	2,1

En la tabla anterior se aprecia que las mayores desviaciones efectivamente corresponden al rango comprendido entre los platos 13 y 23. Para el anhídrido acético los errores son elevados alcanzando desviaciones mayores al 100%. Sin embargo estas altas desviaciones se atribuyen entre otros detalles importantes de cálculo, a las magnitudes que poseen las composiciones en determinado platos. Para el caso del agua, las aproximaciones son buenas para los platos del tope, donde se tiene mayor cantidad de agua, sin embargo se puede apreciar que en el plato 23 la desviación se hace mayor, y es precisamente donde casi no existe agua. Las diferencias en el ácido acético son menores al 14%, indicando una buena proximidad en la estimación de esta composición.

En general se puede establecer que DRSIMV 1.0 representa de manera satisfactoria el perfil de composiciones, a pesar de que algunos de los resultados mostrados anteriormente poseen ciertas desviaciones significativas. No obstante, se deben establecer algunas consideraciones que indudablemente afectan los resultados hallados por el simulador.

Para comenzar se tiene incertidumbre asociada a las especificaciones de diseño del plato de la columna de DR; además las correlaciones encontradas en el método de AIChe (1958), utilizadas para la estimación de los parámetros relacionados con la transferencia de masa y energía no son adecuadas, debido a que las condiciones en que se opera la columna con que se está realizando la comparación, salen fuera del rango de aplicabilidad de estas correlaciones. Como explicó Higler, Taylor y Krishna (1999) en su trabajo, por la falta de disposición de otras correlaciones, estos investigadores ajustaron estas ecuaciones con ciertos factores de corrección en función de los datos experimentales que se disponían. Por supuesto esto trae como consecuencia una incertidumbre asociada a los cálculos de estimación de volúmenes de reacción, áreas interfaciales, coeficientes de transferencia de masa y energía, que indudablemente afectan los resultados.

En el presente trabajo de grado se realizó también un ajuste de las correlaciones encontradas en el método de AIChe (1958), en función de los datos experimentales que se tienen del trabajo de Marek (1956), sin embargo no se corrige por completo la falta de correlaciones que puedan estimar correctamente estos parámetros necesarios para los modelos de transferencia de masa y energía. Más adelante se muestra un análisis de sensibilidad relacionado con la variación del volumen de reacción y su influencia en el perfil de composiciones, con lo que se pretenderá demostrar el efecto que tiene esta variable sobre los resultados.

Otro factor de importancia, son los parámetros de interacción binaria (del inglés BIP's) que son necesarios para la predicción de los coeficientes de actividad para la mezclas en la fase líquida. Como se expresa anteriormente, estos BIP's dependen de información experimental, sin embargo los datos presentes en el trabajo de Marek (1956) son insuficientes como para realizar una buena regresión y obtener unos BIP's que se ajusten a esos datos; esta falta de información es comentada en el trabajo de Higler, Taylor y Krishna (1999), donde realizan una regresión con la poca información disponible, y hacen alusión a que esos parámetros que estimaron pueden tener una incertidumbre asociada.

En DRSIMV 1.0 se trabajó con 3 conjuntos de parámetros de interacción binaria diferentes, como se esperaba los BIP's proporcionados en el trabajo de Higler, Taylor y Krishna (1999) no representaron adecuadamente los resultados y por lo tanto se realizaron diferentes regresiones con los datos disponibles, y se encontró una combinación de parámetros que representa una buena aproximación al modelo, los cuales son mostrados en la parte de especificaciones de la columna. No obstante, la falta de información en la estimación de los BIP's constituye un factor de importancia y que influye significativamente en los resultados. Para ilustrar la influencia de los BIP's en los resultados de la simulación, más adelante se analizará los perfiles obtenidos por diferentes parámetros de interacción binaria.

Con relación a las limitaciones de DRSIMV 1.0, por ser la primera versión de este tipo de simuladores, sólo se trabajó con el modelaje con una celda fuera del equilibrio, como se mencionó anteriormente. Esta limitante puede afectar también los resultados ya que se está representando un mezclado perfecto en el plato, caso que responde a una condición ideal; sin embargo es claro que a medida que se realicen simulaciones incorporando mayor cantidad de celdas para representar los patrones de flujo no ideal, los resultados deberán mejorar significativamente.

Como se estableció en la sección IV.2.3, en los cálculos con DRSIMV 1.0 no se considera la influencia de la reacción en el equilibrio de fase y de las asociaciones que se pueden presentar para el ácido acético y el agua. Varios estudios han determinado que la reacción influye en el equilibrio de fases, produciendo modificaciones en los perfiles, y hasta en algunos casos las apariciones de puntos azeotrópicos, llamados azeótropos reactivos, o las desapariciones de azeótropos que se encuentran en las mezclas multicomponentes, antes de la presencia de una reacción.

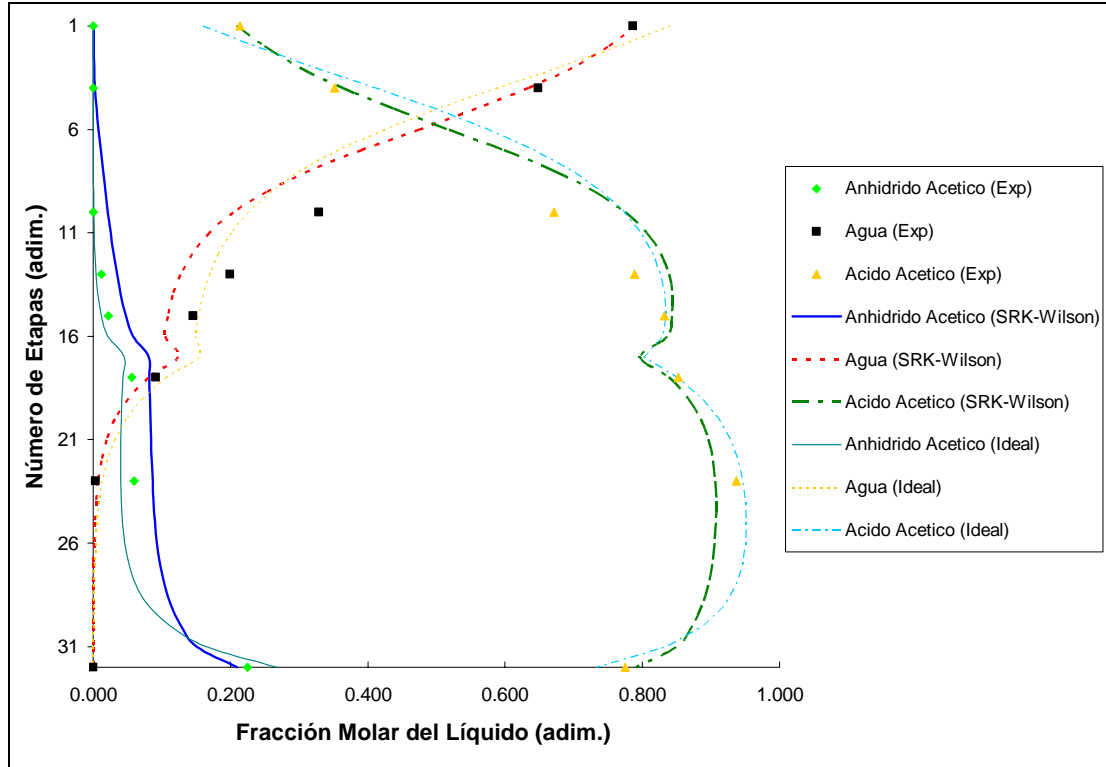
En el trabajo de Ung y Doherty (1994), establecen correcciones a las ecuaciones de equilibrio de fases para considerar sistema de múltiples reacciones. Además la presencia de ácido acético y agua en la mezcla de reacción puede traer como consecuencia asociaciones en la fase vapor, por lo que podría explicar las desviaciones alrededor del 57% de Agua en los platos intermedios. En el trabajo de Jenkins y Robinson (1977), se estudia la asociación del ácido acético con otros componentes que posee el grupo funcional Oxidrilo (OH), recordando que dicho fenómeno es un tipo de reacción que se lleva a cabo, donde ácidos carboxílicos polimerizan en presencia del agua u otros ácidos orgánicos que puedan estar presentes.

Con estas consideraciones se concluye que pese a la falta de modelos más robustos en la predicción del equilibrio de fase con la influencia de la reacción, la falta de datos y correlaciones para las estimaciones de los parámetros relacionados con la transferencia de masa y energía; los resultados que se obtuvieron son satisfactorios y pueden ser más precisos considerando las recomendaciones expuestas en el presente trabajo.

Seguidamente se muestra la Figura 31, la cual presenta el perfil de composiciones del líquido experimental, los resultados obtenidos empleando el modelo de Wilson para



el coeficiente de actividad, y la ecuación de estado de Soave-Relich-Kwong y los resultados obtenidos mediante el modelo ideal.



**Figura 31: Comparación del perfil de composiciones del líquido experimental con los obtenidos en DRSIMV 1.0 empleando Wilson/SRK y el modelo Ideal**

En la Figura 31, se observan las tendencias de los resultados obtenidos por DRSIMV 1.0 empleando el modelo ideal y el Wilson/SRK. Con ambos modelos se tiene una buena aproximación de los resultados. De manera cualitativa ambas simulaciones con los diferentes modelos poseen características similares, mostrando la consistencia esperada con relación a la distribución de compuestos a lo largo de la columna, como se discutió anteriormente. Con el modelo ideal se obtiene nuevamente una mayor concentración de anhídrido acético en el fondo de la columna, en el caso del agua su máxima composición es alcanzada en la zona del tope; para el ácido acético se tiene su presencia a lo largo de la columna, por ser el compuesto de volatilidad intermedia.

Sin embargo, pese a la similitud en la forma de las tendencias, se puede apreciar ciertas discrepancias entre el uso de los diferentes modelos, cuando DRSIMV 1.0 utiliza el modelo ideal para el cálculo, las desviaciones se incrementan en el tope y fondo, donde se puede apreciar la poca exactitud comparándolo con respecto a la estimación realizada con Wilson/SRK. En los platos intermedios las desviaciones del modelo ideal son similares a las presentadas por Wilson/SRK.

En general se aprecia una menor exactitud del modelo ideal con respecto al modelo Wilson/SRK, al utilizarlos para la estimación de los perfiles de composición de la columna reactiva. Es preciso resaltar que el modelo ideal, es menos exacto y tiende a proporcionar errores de aproximación o estimación cuando el comportamiento de los compuestos involucrados interaccionan de una forma irregular y no ideal; por esta razón se espera que la predicción sea menos exacta que cuando se utiliza un modelo más riguroso. Es importante resaltar una vez más, que si no se poseen unos parámetros de interacción binaria adecuados, así se utilice un modelo más completo, éste puede fallar e inclusive tener mayores desviaciones que cuando se emplea un modelo ideal; he aquí la importancia de estos parámetros que dependen de data experimental. DRSIMV 1.0 cuenta también con la ecuación de estado de Peng-Robinson. No obstante, los resultados obtenidos mediante este modelo y la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong son muy similares, razón por la cual los resultados con Peng-Robinson no son presentados en esta sección. En la sección ANEXOS VII: COMPARACIÓN DE LOS MODELOS SKR/WILSON Y PR/WILSON, se presenta la Figura 44, la cual presenta la comparación entre los modelos SKR/Wilson y PR/Wilson con respecto a los resultados experimentales.

A continuación se presenta la Figura 32, la cual muestra los perfiles de flujos de masa transferidos de todos los componentes que fueron obtenidos mediante el simulador DRSIMV 1.0. El modelo termodinámico empleado en esta simulación, corresponde la combinación de la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong para el coeficiente de fugacidad, y la ecuación de Wilson para el coeficiente de actividad.

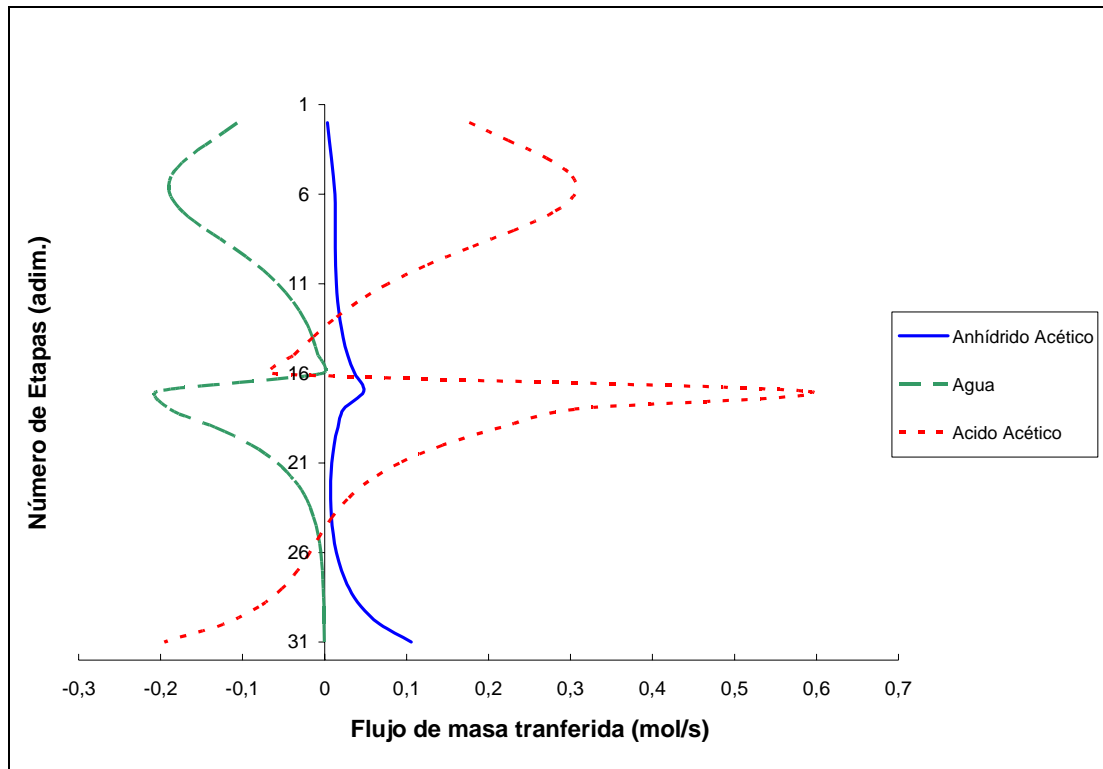


Figura 32. Perfil de flujo de masa transferido obtenido en DRVSIM 1.0 empleando Wilson/SRK

En la Figura 32, se puede apreciar que en la zona de rectificación de la columna, existe una considerable transferencia de masa del agua y el ácido acético que son los componentes en mayor cantidad en ésta zona de la columna. Por convención se estableció el signo positivo para el flujo de transferencia de masa desde la fase vapor a la fase líquida, por lo tanto los resultados mostrados en la figura anterior, corresponde a lo esperado teóricamente, debido a que el agua como componente más volátil de la mezcla, se espera que su transferencia sea del líquido al vapor, y para el ácido acético (siendo menos volátil) se transfiera del vapor al líquido. Para el anhídrido acético por ser el componente de menor volatilidad, su flujo de transferencia es bajo, sin embargo se mantiene la consistencia de su valor positivo, ya que este compuesto tiende a estar en el líquido.

A medida que aumenta la composición del anhídrido acético incrementa su flujo de transferencia, caso contrario ocurre para el flujo de agua y ácido acético que

disminuyen en cada etapa, la razón es básicamente por variaciones en el gradiente del potencial químico de los componentes, el cual representa la fuerza impulsora de la transferencia de masa; que para el anhídrido acético aumenta y en el caso del agua y el ácido acético ocurre una disminución. Este comportamiento es observado de manera general exceptuando los platos adyacentes a la alimentación.

En la etapa de alimentación ocurre un comportamiento particular, debido a que la corriente de alimentación influye en el perfil de flujo de transferencia; el fenómeno que ocurre origina un aumento considerable en todos estos flujos, debido a que existe un incremento de la fuerza impulsora, pero en este caso de manera abrupta. El fenómeno se representa por los mayores picos mostrados en la figura anterior.

En platos por debajo de la alimentación se puede apreciar la disminución del flujo de agua, básicamente porque la composición de ésta va disminuyendo en el fondo de la columna. Con respecto al anhídrido acético, se aprecia su aumento y corresponde al incremento de su composición en la zona de agotamiento de la columna. Para el ácido acético puede apreciarse un cambio de sentido en la transferencia de masa, esto ocurre básicamente a que las temperaturas del fondo propician la evaporación, este comportamiento es propio de productos de volatilidad intermedia en procesos de destilación multicomponentes.

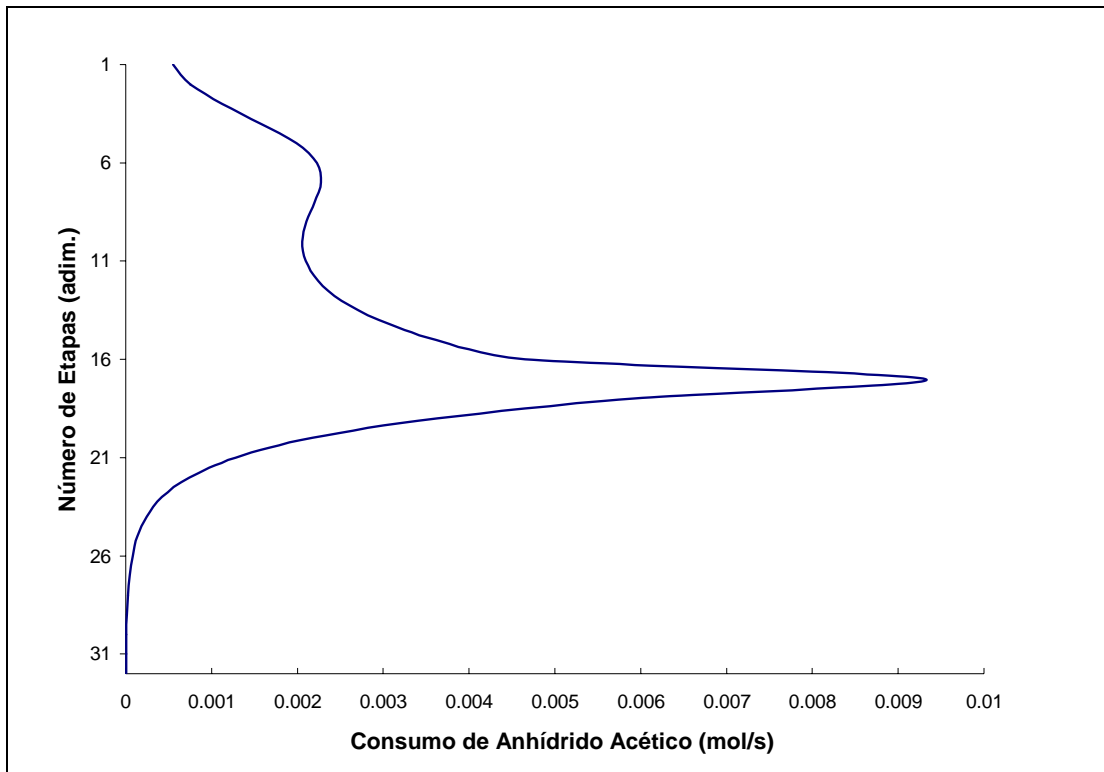
Es válido acotar que las estimaciones de los perfiles dentro de la capa límite realizadas por DRSIMV 1.0 están limitadas a una aproximación de diferencias finitas de un punto discreto. Esto quiere decir que el perfil dentro de la capa límite se está modelando con dos líneas que unen el seno del líquido o vapor con el punto discreto y la interfase. Sin embargo, no es un objetivo determinar con exactitud este perfil dentro de esta capa límite, sino evaluar el efecto integral de los perfiles por etapas. Se realizó un análisis y se determinó que la diferencia de magnitud de las variables dentro del perfil de la capa límite, eran despreciables y se estableció, siguiendo las

recomendaciones de Higler, Taylor y Krishna (1999), que con pocos puntos discretos, es suficiente para modelar el comportamiento dentro de esta capa límite.

Otro aspecto importante que debe considerarse en esta discusión es el efecto de la reacción en la película de líquido, en este caso en particular se tiene que este sistema reactivo tiene una baja velocidad de reacción, por lo cual el efecto que tiene la reacción sobre los flujo de transferencia de masa es despreciable. Desde el punto de vista matemático, esto implica que los flujos de transferencia de masa son constantes a lo largo de la película de líquido. Estas consideraciones fueron también establecidas por Higler, Taylor y Krishna (1999) en su trabajo de investigación.

Pese a estas consideraciones, en general se mantiene la consistencia de la representación de los flujos transferidos determinados por DRSIMV 1.0, y de hecho los resultados presentados por Higler, Taylor y Krishna (1999), presentan las mismas tendencias.

Seguidamente se presenta la Figura 33, la cual contiene el consumo de anhídrido acético a lo largo de la columna reactiva calculado mediante el simulador DRSIMV 1.0.



**Figura 33: Perfil de consumo de Anhídrido Acético obtenido en DRSIMV 1.0**

Como se puede apreciar en la Figura 33, el consumo de anhídrido acético varía de manera importante a lo largo de la columna. Este análisis está íntimamente relacionado con el perfil de composiciones del líquido en la columna (ver Figura 30), debido a que éstas afectan directamente a la velocidad de reacción, mediante la expresión cinética.

En la gráfica se aprecia un máximo justo en la etapa de alimentación, y esto se debe a las altas composiciones de agua y de anhídrido acético, las cuales en su condición de reactantes aceleran de manera importante la reacción. A partir del plato 5, se puede apreciar que existe un consumo de anhídrido acético, esto se debe a las altas concentraciones de agua, y además a partir de este plato la composición de anhídrido acético deja de ser despreciable.

En la zona de agotamiento se tienen bajas concentraciones de agua y prácticamente es despreciable por debajo del plato 22, factor que influye en la caída del consumo de anhídrido acético. Los trabajos realizados por Higler, Taylor y Krishna (1999), presentan tendencias similares a los resultados obtenidos en el presente trabajo especial de grado.

A continuación se presenta la Figura 34, la cual muestra el perfil de temperaturas obtenidos por el simulador DRVSIMV 1.0.

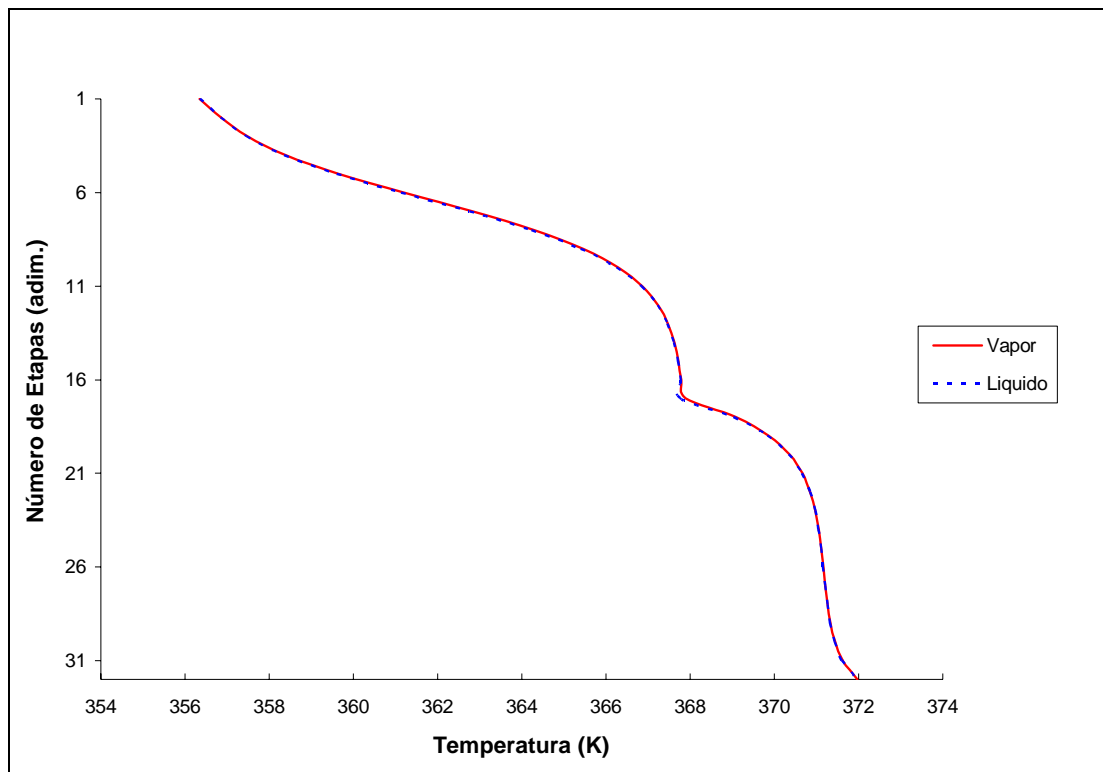


Figura 34: Perfil de temperaturas obtenido en DRVSIM 1.0

Con respecto a los datos experimentales, son pocos los datos presentados en los trabajos de Marek (1956) relacionados con el perfil de temperaturas, sin embargo existen criterios que permiten establecer una validación de estos resultados. Como se puede apreciar en la Figura 34, la tendencia guarda coherencia desde el punto de vista teórico, debido a que las más altas temperaturas se presentan en el fondo, y las más

bajas en el tope; constituyendo un resultado con características propias de una destilación multicomponente. Se puede notar que la etapa de alimentación, presenta un cambio abrupto en el perfil, esto tiene su explicación en el estado térmico de la alimentación, la cual entra a la columna con un grado de subenfriamiento de 74 K.

También se puede apreciar que la temperatura en la zona de agotamiento a partir del plato 21, presenta pequeñas variaciones lo cual está íntimamente relacionado con el perfil de composiciones, ya que justamente a partir de este plato, las variaciones de la composición son pequeñas.

Con respecto a la predicción de los resultados, las máximas desviaciones del perfil de temperatura son menores al 0,8% tal como se muestra en la Tabla 15, lo cual denota una adecuada precisión en los cálculos realizados por DRSIMV 1.0.

Las pequeñas desviaciones presentadas en los resultados, pueden estar relacionadas principalmente con el modelaje del equilibrio de fases, ya que anteriormente se demostró que los resultados obtenidos son sensibles a los cálculos del equilibrio de fases. Adicionalmente, se puede atribuir una cierta influencia a la determinación de algunas propiedades como la entalpía, la cual posee errores asociados tal como se discutió anteriormente.

Otro punto a discutir, está relacionado con la determinación de los flujos molares de líquido y vapor a lo largo de toda la columna, en la Figura 35 se muestra estos perfiles obtenidos mediante la simulación en el programa DRSIMV 1.0.



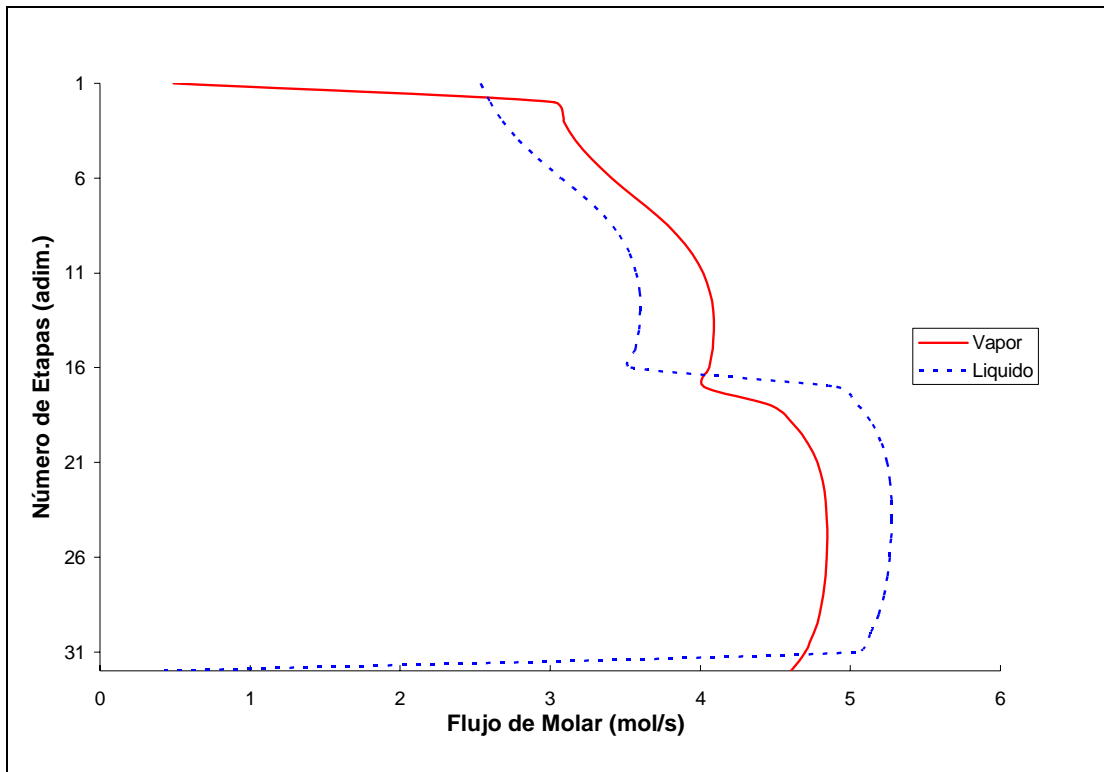


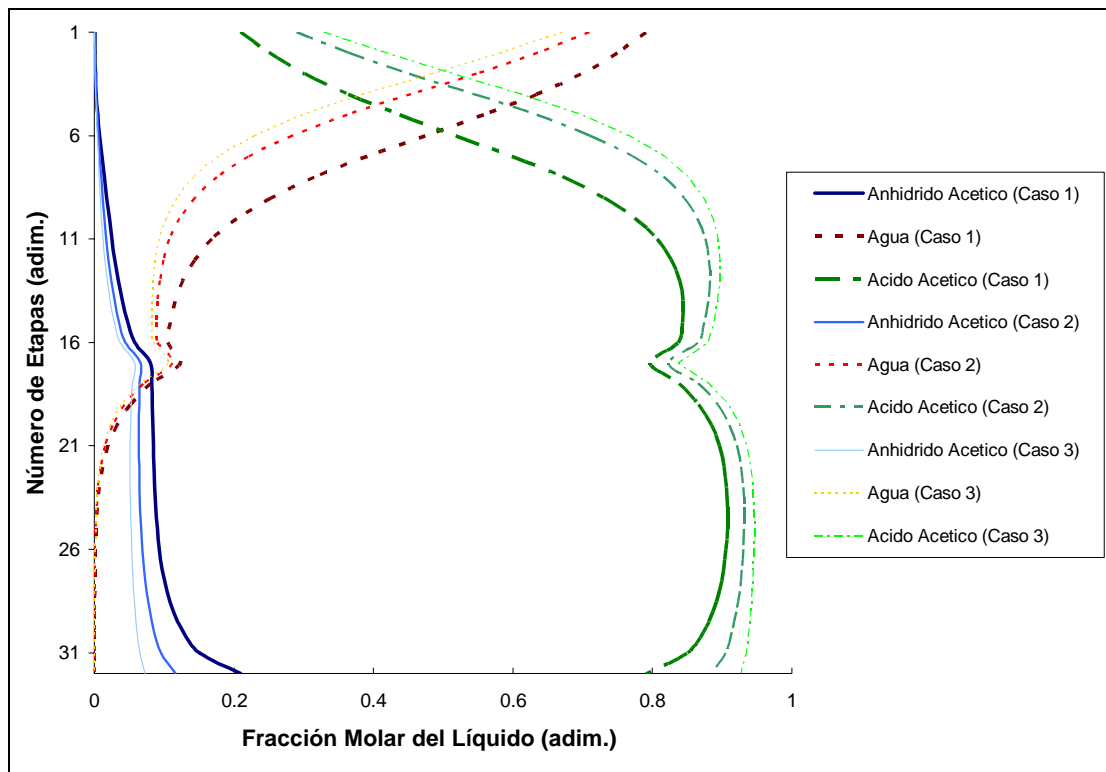
Figura 35: Perfiles de flujo de líquido y vapor obtenidos en DRSIMV 1.0

Con respecto a los perfiles de flujos, se puede apreciar claramente el efecto de la alimentación, ya que el flujo de líquido dentro de la columna aumenta de manera importante, y esto se debe básicamente a que la alimentación entra como líquido. Con respecto al flujo de vapor, se puede apreciar una disminución del vapor que pasa de la zona de agotamiento a la zona de rectificación, lo cual es consecuencia del subenfriamiento de la alimentación, ya que por esta condición el líquido condensa parte del vapor, provocando la disminución del mismo dentro de la columna.

El comportamiento observado en los resultados obtenidos por DRSIMV 1.0, responde a la lógica del proceso de destilación, se puede apreciar que el líquido que entra por el tope de la columna como corriente de reflujo a la columna, va aumentando progresivamente en la zona de rectificación, y el vapor como es de esperar, va disminuyendo su flujo a medida que asciende por esta zona. Estas variaciones indican un flujo neto de transferencia de masa del vapor al líquido, lo cual se aprecia de

manera evidente en la Figura 32. En la zona de agotamiento, se puede apreciar que el flujo de líquido presenta un máximo, esto es indica que luego de un plato en particular el flujo neto transferido se invierte, lo cual se aprecia claramente en la Figura 32.

En función de presentar un análisis relacionado con la influencia del cambio de los valores del volumen reacción con el perfil de concentraciones, a continuación se presenta la Figura 36, se muestran tres casos de estudio con volúmenes diferentes.



**Figura 36: Perfil de composiciones del líquido para diferentes volúmenes de reacción**

En la Figura 36, se puede apreciar tres (3) casos diferentes perfiles de composiciones del líquido. El primer caso, muestra el perfil con una altura de líquido claro que representa un 30% del valor estimado por la correlación de Bennett (1983). El segundo caso, se tiene un valor de un 60% del valor de la altura de líquido claro calculado por dicha correlación. Y en el tercer caso, se emplea el 100% del valor

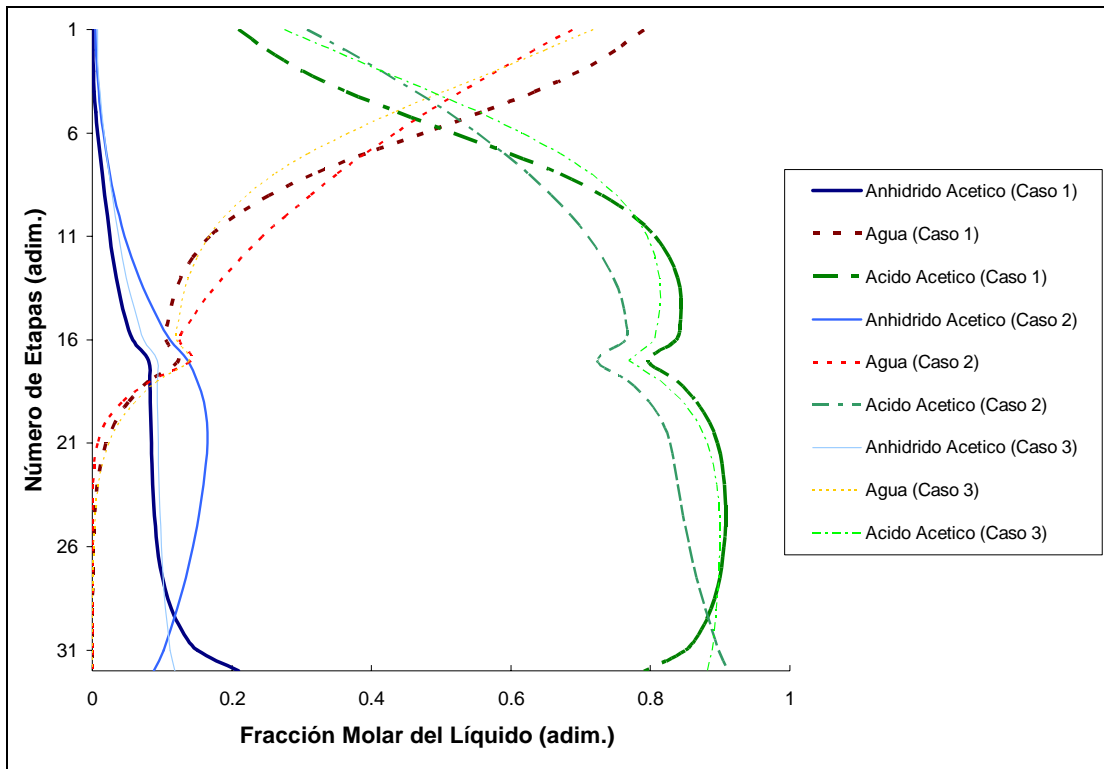
calculado. Es importante acotar que el volumen de reacción se estima por la multiplicación del área activa del plato por la altura del líquido claro, por lo tanto una modificación en dicha altura afecta directamente al volumen de reacción.

De manera general en la Figura 36 se puede observar que a medida que disminuye el valor estimado de la altura de líquido claro, también lo hace el volumen de reacción, originando como era de esperarse, que disminuya la conversión dentro de la columna. Además se observa que el perfil sufre cambios asociados a estas variaciones, siguiendo un patrón que a medida que disminuye la altura de líquido claro, la composición de anhídrido acético y agua aumenta, y la de ácido acético es menor.

La influencia que tiene la altura de líquido claro sobre el perfil es clara, indicando que es necesario tener una buena estimación de este parámetro si se desea obtener resultados satisfactorios.

Como se mencionó anteriormente, en el trabajo de Higler, Taylor y Krishna (1999), se realizó un ajuste del valor de la altura de líquido claro en función a los datos experimentales mostrados en Marek (1956), determinando que un 40% del valor estimado de la altura de líquido claro por la correlación de Bennett (1983), es el adecuado para ajustar estos datos experimentales. Aplicando este mismo concepto, en el presente trabajo especial de grado, se determinó que un 30% del valor calculado de la altura de líquido claro, es un valor que aproxima mejor los resultados y por lo tanto se usó para realizar todos los cálculos que emplea DRSIMV 1.0.

Continuando estos análisis de sensibilidad, en la Figura 37 se muestra la influencia de los BIP's en el perfil de composiciones de la columna reactiva.



**Figura 37: Perfil de composiciones obtenido con DRSIMV 1.0 empleado diferentes parámetros de interacción binaria de Wilson**

En la Figura 37 se puede observar los diferentes perfiles de composiciones de líquido, para diferentes parámetros de interacción binaria utilizados en la ecuación de Wilson. El primer caso está relacionado con los BIP's que son mostrados en las especificaciones de la columna. El segundo caso corresponde a otra regresión de los datos experimentales mostrados en los trabajos realizados por Marek (1956). El último caso, son los resultados obtenidos al usar los parámetros de interacción binaria mostrados en el trabajo de Higler, Taylor y Krishna (1999). Toda esta información es presentada en el Anexo IV: Parámetros de Interacción Binaria.

Se puede apreciar que los perfiles de composición tienden a ser diferentes al emplear distintos BIP's, la influencia de estos parámetros es más apreciable que la del volumen de reacción, pudiendo cambiar completamente la forma del perfil de resultados obtenidos. Estas tendencias son las esperadas, debido a la importancia de

los parámetros binarios en la estimación de los coeficientes de actividad, considerando que si no se tiene una buena información experimental, las predicciones que puede realizar cualquier modelo para estimar coeficientes de actividad, tendrá desviaciones cada vez más considerables.

Con estos análisis de sensibilidad lo que se pretende resaltar es la importancia que tiene la estimación correcta de los parámetros en el modelaje de la columna reactiva, empleando el modelo de celdas fuera del equilibrio, y advertir al usuario que aunque el modelo esté bien desarrollado, obtener resultados satisfactorios dependerá de manera importante de los parámetros de diseño, parámetros asociados a la transferencia de masa y energía, y los empleados en los modelos termodinámicos.

Para finalizar la validación de los resultados proporcionados por DRSIMV 1.0, se presenta la Tabla 19 que muestra la información relacionada con la convergencia del programa.

**Tabla 19: Resultados de la convergencia del Simulador DRSIMV 1.0**

Número de Iteraciones	13
Tolerancia de las variables (Ec. 56)	$7,8 \cdot 10^{-7}$
Tolerancia de las funciones (Ec.57)	$3,5 \cdot 10^{-5}$

Como se aprecia en la tabla anterior el programa de simulación DRSIMV 1.0, cumple con los criterios de tolerancias establecidos para la convergencia en un número aceptable de iteraciones. Recuérdese que dentro de los criterios de convergencia, se encuentra un tolerancia asociada a la suma de todos los errores relativos de cada variable (Ec. 56) y al valor de las suma de las funciones (Ec. 57). Para el caso en estudio los errores absolutos de cada variable están alrededor de  $10^{-10}$ , con un total de 1008 variables que se están calculando simultáneamente. El tiempo estimado para esta simulación está alrededor de 25 segundos, pudiendo variar al modificar

características como la cantidad de etapas de la columna y la cantidad de puntos de discretización que se empleen para modelar los perfiles en la capa límite.

Con estos resultados se comprueba que el lenguaje de programación seleccionado para la elaboración de DRSIMV 1.0 ha sido certero, demostrando que a pesar de que *Microsoft*® *Visual Basic 6.0* no posee mucha exactitud con respecto a otros lenguajes, es suficiente para realizar simulaciones de columnas reactivas con el modelo de celdas fuera del equilibrio.

Es importante resaltar que las validaciones del programa de simulación DRSIMV 1.0 presentadas anteriormente, se realizaron en función de los datos experimentales presentados en el trabajo de Marek (1956). No se realizó ningún tipo de comparaciones cuantitativas con el trabajo de Higler, Taylor y Krishna (1999), a pesar de que fueron los autores del modelo usado para el desarrollo del software. La razón fundamental es que en sus publicaciones presentaron mucha incertidumbre en cuanto a los datos de entrada, tal es el caso de los parámetros de interacción binaria del modelo de Wilson, los factores de corrección para ajustar los parámetros asociados a las ecuaciones de transferencia de masa, al diseño detallado de los platos, entre otras aproximaciones. Estas incertidumbres ocasionan desviaciones, que en algunos casos pueden tener un valor apreciable, a pesar que las tendencias entre los resultados de DRSIMV 1.0 con los presentados en ese trabajo sean similares.

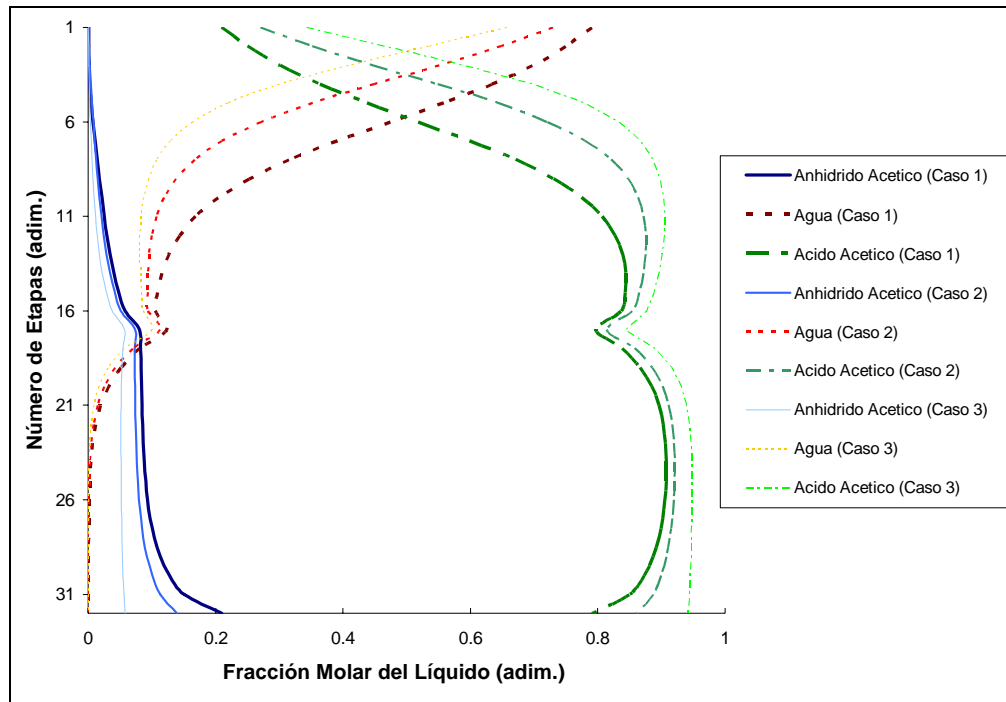
Adicional a este problema, la poca información mostrada en ese trabajo para realizar diferentes comparaciones, llevó a limitar el análisis a los datos de campo directamente presentados en Marek (1956), sin menos preciar todas las consideraciones realizadas en ese trabajo de investigación de Higler, Taylor y Krishna (1999).

#### **IV.6 SIMULACIONES CON EL PROGRAMA DRSIMV 1.0:**

Luego de la validación de DRSIMV 1.0, ahora en esta sección se pretende mostrar parte de las flexibilidades que posee el programa para simular el caso de estudio anterior, especificando diferentes condiciones de entrada y analizando los resultados obtenidos.

El primer estudio planteado, es la influencia de cambios de la presión de operación de la columna. En el primer caso se empleó la presión de operación predeterminada de la columna reactiva cuyo valor es 53000 *Pa*. En el segundo caso, se especificó una presión de operación de 101325 *Pa* (1 *atm*), y en el último caso se consideró una presión alrededor de 202650 *Pa*.

A continuación se presenta la Figura 38, la cual muestra la influencia de cambios de la presión de operación de la columna, sobre al perfil de composiciones del líquido en la columna de DR.

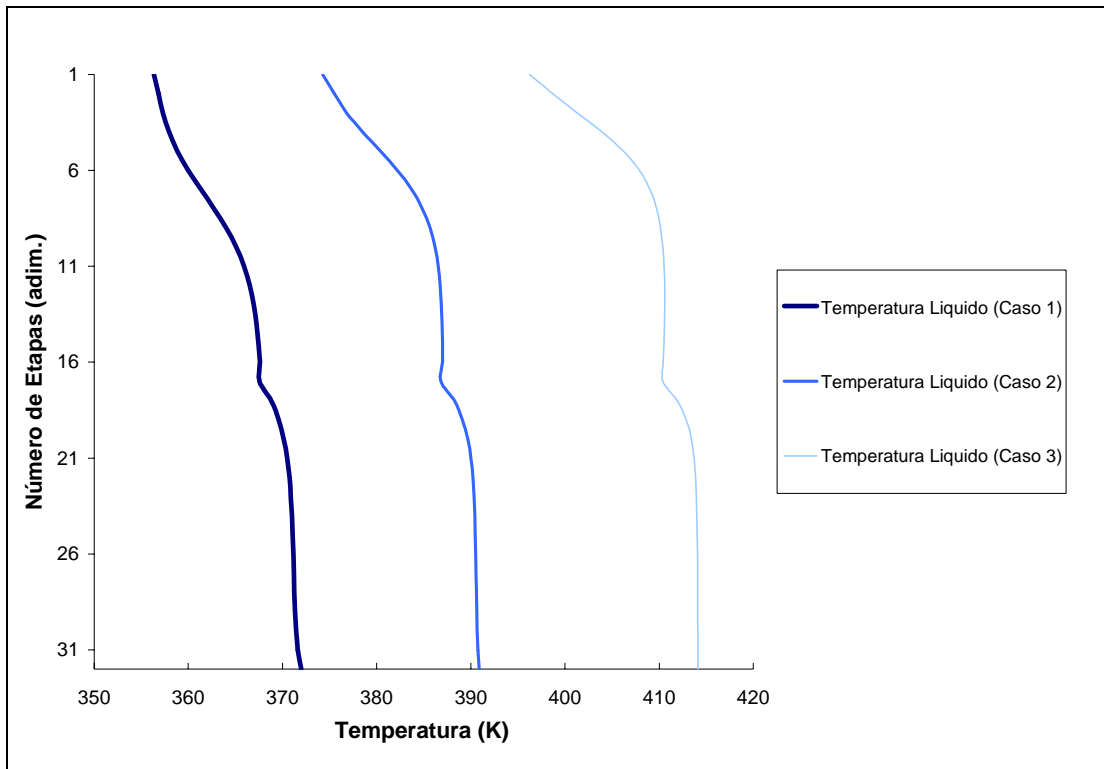


**Figura 38: Variación del perfil de composiciones del líquido en función a cambios realizados en la presión de operación.**

Como se puede apreciar en la figura anterior, los perfiles de composiciones mantienen tendencias similares, mostrando consistencia en la distribución de los compuestos en la columna, sin embargo existen diferencias observando que estos perfiles se ven afectados significativamente conforme la columna opera a distintas condiciones de presión. La composición en el tope de agua va disminuyendo mientras que en el fondo decrece la de anhídrido acético. El ácido acético presenta un incremento notable en toda la columna.

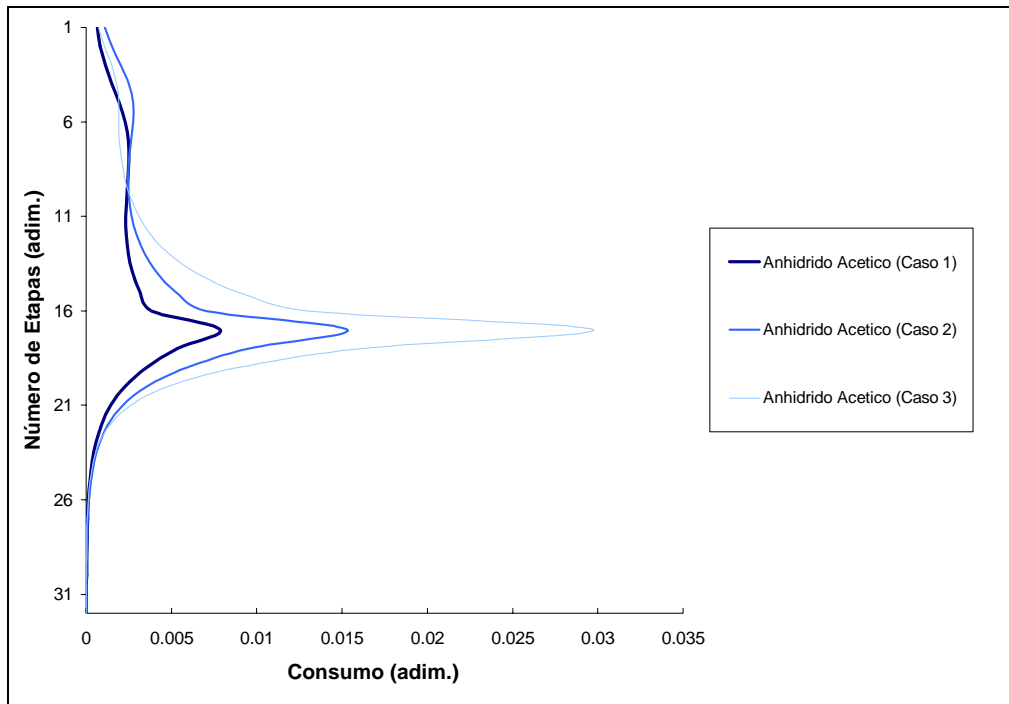
Estos resultados corresponden al comportamiento esperado, ya que todas las variables están íntimamente relacionadas con el equilibrio de fases y la reacción que ocurre, notándose que a medida que aumenta la presión de operación la temperatura se ve aumentada como se muestra en la Figura 39.





**Figura 39: Influencia de la presión de operación en el perfil de temperaturas.**

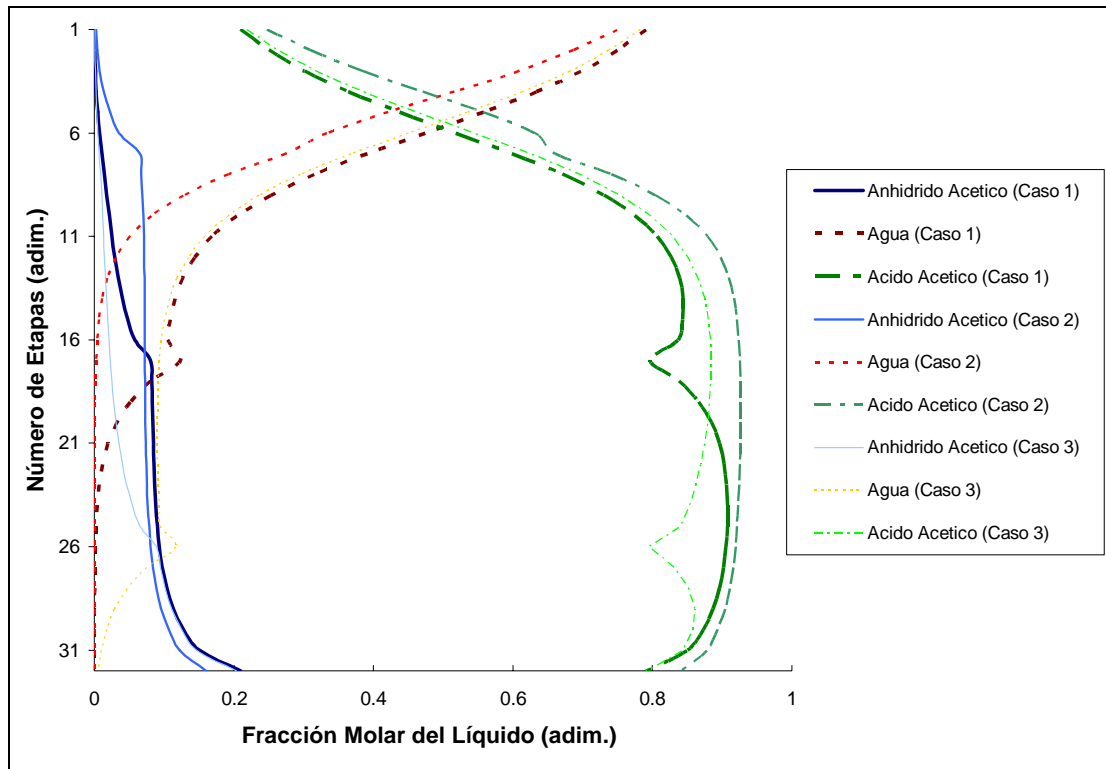
Donde se aprecia que las magnitudes cambian considerablemente para los diferentes casos de estudios. Un aumento en la temperatura produce que la velocidad de reacción también se incremente, ocasionando una mayor conversión de anhídrido acético en comparación con el estado inicial base ( $P=53000 Pa$ ). En la Figura 40, se aprecia el cambio en el consumo de este reactivo para las presiones empleadas en el caso de estudio.



**Figura 40 : Variación del consumo de Anhídrido Acético, en función a cambios en la presión de operación de la columna reactiva.**

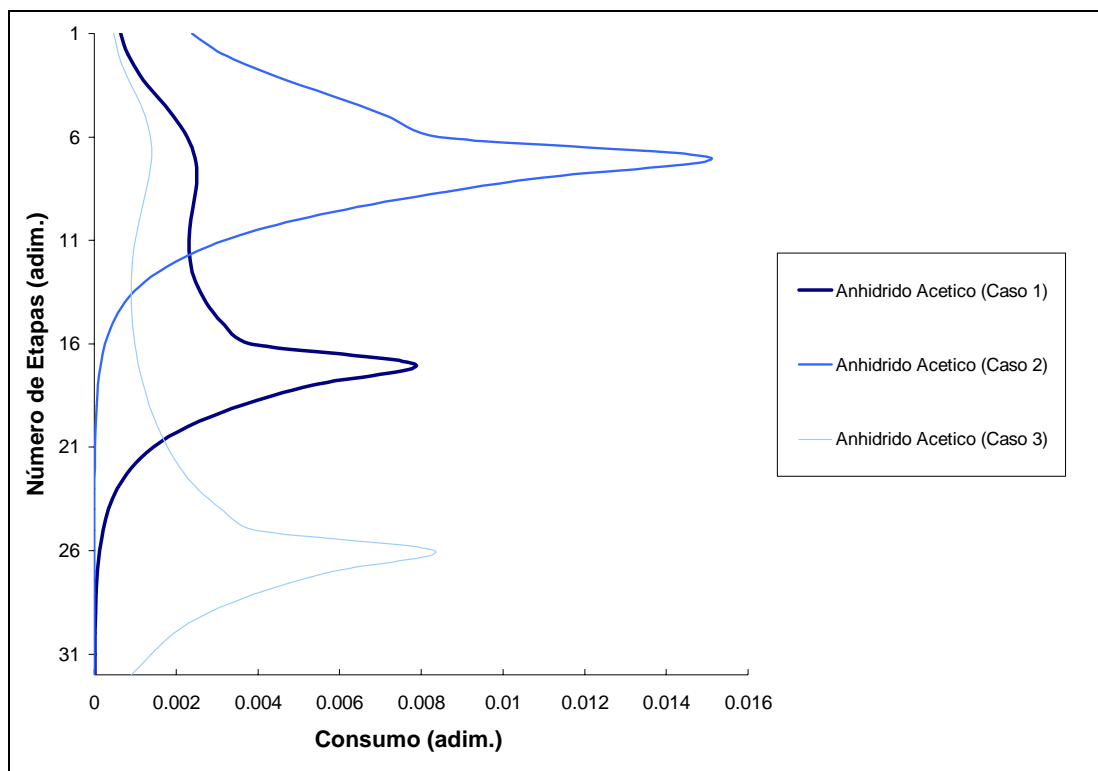
Como se observa en la Figura 40, el consumo de anhídrido acético se ve acrecentado si se aumenta las condiciones de presión de la columna. Trabajar a condición de alta presión no favorece al objetivo planteado del proceso, razón por la cual la columna donde se recopilaron los datos experimentales opera a condiciones de vacío.

Continuando con el análisis de la flexibilidad del simulador DRSIMV 1.0, se presenta la Figura 41, la cual muestra la variación del perfil de composiciones del líquido en la columna, a distintas posiciones de la alimentación. Para el primer caso se trabajó con la posición de la alimentación original de la columna, el segundo caso corresponde a la alimentación en el plato 6, y para el último caso en el plato 25.



**Figura 41: Variación del perfil de composiciones de líquido ante cambios en la posición de alimentación a la columna reactiva.**

Como se aprecia en la figura anterior, el perfil de composiciones del líquido se ajusta de acuerdo a la alimentación, observando que los saltos son más pronunciados conforme la posición de la alimentación se aproxima al fondo. La alimentación en el plato 6 conlleva a resultados que originan menores composiciones de agua en el tope y de anhídrido acético en el fondo, indicando que se está originando mayor consumo de reactivos, es decir, se está favoreciendo la reacción. Esto se puede visualizar en la Figura 42, donde se presenta la variación del consumo de anhídrido acético en función a la posición de la alimentación.



**Figura 42: Influencia del cambio en la posición de la alimentación en el consumo de Anhídrido Acético.**

En la figura se observa que el mayor consumo de anhídrido acético se lleva a cabo con la alimentación cerca del tope de la columna, seguido de la alimentación en el plato 25 y por último en el plato 16. Estos resultados indican que el consumo se ve afectado por la posición de la alimentación, y que de acuerdo a la posición se tendrá una mayor o menor producción de ácido acético.

Estos resultados eran de esperarse, debido a que cuando se alimenta en la zona del tope, se está introduciendo el anhídrido acético en la zona donde sólo existe prácticamente el agua y ácido acético, y al introducir la alimentación se concentra la cantidad de los reactivos y de esta manera se favorece a la reacción. Si se alimenta en platos cercanos al fondo, un efecto similar ocurre, ya que en esta zona la cantidad de agua es muy baja y si se introduce agua de la alimentación, indudablemente aumenta la velocidad de reacción, y por ende aumenta el consumo.

Desde el punto de vista de evitar la reacción, alimentar en el plato 16 favorece a disminuir la conversión del producto de interés (anhídrido acético). En cuanto a la carga energética relacionada con la posición de la alimentación, se presenta la tabla Tabla 20, que muestra el valor de los calores asociados al condensador y rehervidor, para las diferentes posiciones de alimentación analizadas.

**Tabla 20: Carga energética de los equipos de intercambio de calor en la columna reactiva**

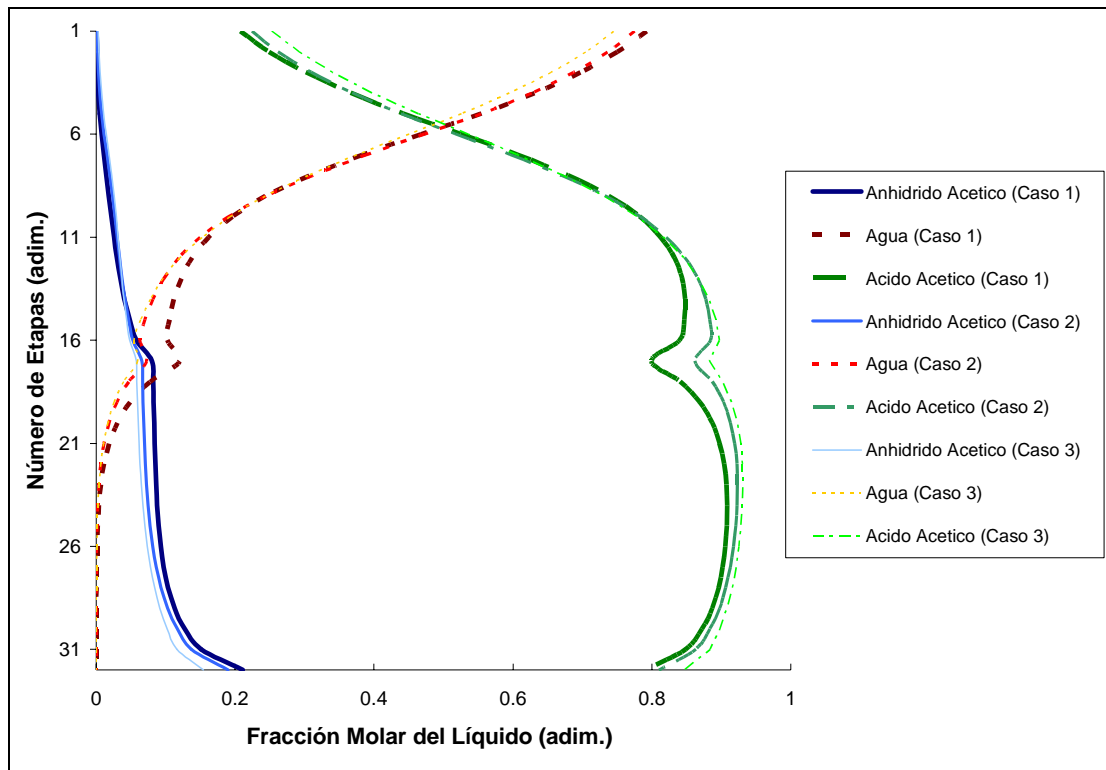
Equipo	Plato de alimentación a la columna		
	Plato 6	Plato 16	Plato 25
Condensador (W)	-95029	-96641	-96232
Rehervidor (W)	121295	123110	122540

Como se aprecia en la tabla anterior, las cargas de energía varía de acuerdo a la posición en donde se alimenta, este factor está relacionado íntimamente con la alimentación óptima de la columna. Recuérdese que la alimentación óptima tiene la característica de proporcionar las menores cargas térmicas en el condensador y rehervidor, debido a que se alimenta en una zona de la columna donde genera menores impactos en los perfiles de temperaturas y de composiciones. De esta manera se puede apreciar cuando se alimenta en el plato 6 los calores son menores, indicando que la alimentación en esta zona puede estar próxima a la etapa óptima para realizar la alimentación, en la Figura 42 se observa que el perfil de composiciones presenta un cambio menos abrupto cuando se alimenta en este plato.

A pesar de que alimentar en el plato 16 no representa una mejor opción desde el punto de vista energético, es en esta zona donde se disminuye la conversión de anhídrido acético a ácido acético. De esta manera se concluye que la alimentación en este plato, proporciona una buena opción para cumplir el propósito de generar menores pérdidas del producto de interés.

Otro análisis incluido en el estudio de flexibilidad, es la respuesta de la columna de DR a cambios en el reflujo. En este estudio se realizaron tres simulaciones empleado el programa DRSIMV 1.0. La primera de ella corresponde a la simulación del caso original, en el cual la relación de reflujo es de 5.18. Para la segunda y tercera simulación, se empleó el doble y el triple de la relación de reflujo inicial, respectivamente.

La Figura 43, presenta los tres perfiles de composiciones del líquido para la columna reactiva obtenido mediante la simulación en DRSIMV 1.0, a diferentes relaciones de reflujo.



**Figura 43: Perfil de composiciones de líquido en la columna reactiva a diferentes relaciones de reflujo.**

El aumento de la relación de reflujo en un proceso de destilación convencional, traería como efecto una mayor separación. Sin embargo, se debe considerar que existe un límite en cuanto a la separación de los componentes y además un límite

relacionado con el diseño de la columna, ya que se puede incurrir en condiciones de inundación. Por esta razón se debe tener cuidado en el momento de realizar estos análisis, ya que se puede estudiar comportamientos fuera de algún significado físico.

En el perfil de composiciones de la columna mostrado en la figura anterior, se aprecia que a medida que se aumenta la relación de reflujo, la fracción molar de agua en la columna disminuye, principalmente en los platos intermedios. La composición de ácido acético aumenta conforme a esta variación del reflujo, notándose mayores cambios en la zona intermedia. Para el anhídrido acético, su fracción molar disminuye principalmente en la zona del fondo de la columna.

Estos comportamientos indican una mayor conversión de las especies dentro de la columna. En la Tabla 21, se muestra la conversión total de la columna DR, aplicada a los tres casos de la variación en la relación de reflujo.

**Tabla 21: Conversión de la columna de DR a diferentes relaciones de reflujo.**

<b>Caso</b>	<b>Relación de Reflujo</b>	<b>Conversión</b>
1	5,18	0,390
2	10,36	0,449
3	15,54	0,548

Los resultados presentados en la Tabla 21, confirman lo anteriormente expuesto, ya que fácilmente se puede apreciar el aumento de la conversión conforme se incrementa la relación de reflujo. Este fenómeno se puede entender si se considera que el aumento de esta relación, conlleva a un incremento de los flujos totales de líquido y vapor dentro de la columna, promoviendo a un mayor volumen de reacción dentro del plato. Por supuesto, esta condición ayuda a que la reacción se lleve a cabo en mayor cantidad, originando el comportamiento presente. Sin embargo se debe tener en cuenta que en el presente análisis, no se consideró la condición de inundación, que

indudablemente puede generar que ciertos resultados que pueden desviarse del comportamiento real.

El incremento en las cantidades de flujo dentro de la columna, afecto a las cargas térmicas asociadas a los equipos de intercambio de calor, por esta razón se presenta la Tabla 22 la cual muestra los calores tanto del rehervidor como del condensador, que fueron calculados para los diferentes casos de relación reflujo establecidos en el presente análisis.

**Tabla 22: Carga energética de los equipos de intercambio de calor en la columna de DR para diferentes relaciones de reflujo**

Equipo	Relación de reflujo		
	5,16	10,36	15,54
Condensador (W)	-115293	-210372	-302375
Rehervidor (W)	123110	218149	310341

Se puede apreciar claramente que la respuesta de los calores de los equipos de transferencia de calor en la columna, presenta un comportamiento esperado con respecto a la variación de la relación de reflujo, debido a que cuanto mayor sea la esta variación, la columna reactiva manejará mayor cantidad de flujos internos tanto de líquido como vapor, por lo tanto al condensador y al rehervidor se les alimentará mayor cantidad de vapor y líquido respectivamente, lo cual evidentemente produce un aumento de la demanda energética de estos equipos.

Todos los estudios presentados se pudieron realizar con las simulaciones en DRSIMV 1.0. Es importante acortar que el simulador posee otras opciones de especificación para realizar más análisis de acuerdo a lo que se requiera. Con estas simulaciones se prueba la estabilidad del programa para llegar a una solución a diferentes condiciones especificadas. En general, el programa converge si se proporciona una información



consistente, es decir que cumpla con las leyes fundamentales de masa y energía, junto a las demás ecuaciones utilizadas en el modelo.

El programa puede funcionar en condiciones extremas de presión, flujo de reflujo, temperaturas, entre otras variables, sin embargo es necesario resaltar que existen correlaciones de estimación de propiedades válidas para un cierto rango de condiciones de temperatura. Adicionalmente, como la columna se encuentra diseñada, existen ciertas restricciones mecánicas en cuanto al manejo de flujos de vapor y líquido, esto trae como consecuencia que si se especifican condiciones que puedan causar malas estimaciones de propiedades o bien sea condiciones de inundación de la columna, los resultados que se puedan obtener con el simulador carecerán de significado físico.

Es importante destacar que el simulador en esta primera versión no posee correlaciones de estimación las condiciones límites de operación de la columna, como por ejemplo el punto de inundación.

## CONCLUSIONES

Luego de presentar los resultados de las simulaciones con el programa DRSIMV 1.0, para el modelaje del proceso de DR, empleando el modelo de celdas fuera del equilibrio, a continuación se muestran las conclusiones relacionadas con el presente trabajo especial de grado:

1. El uso de DRSIMV 1.0, como programa de simulación del proceso de DR responde de manera satisfactoria al modelar todos los fenómenos involucrados en este proceso.
2. El modelo de celdas fuera del equilibrio desarrollado por Higler, Taylor y Krishna (1999), predice los resultados experimentales bajo cierto porcentaje de desviación aceptable.
3. La selección de *Microsoft*® *Visual Basic 6.0* con aplicaciones para *Microsoft Excel 2003*, como lenguaje de programación del software DRSIMV 1.0, ha sido acertada, mostrando resultados satisfactorios.
4. La concepción del simulador DRSIMV 1.0 en cuanto a su interfaz gráfica, resulta ser amigable al usuario, pudiendo ser empleado de manera educativa en la Universidad Central de Venezuela y otras instituciones con fines académicos.
5. El modelo de cálculo implementado en el simulador DRSIMV 1.0, responde de manera eficiente en cuanto a resultados obtenidos, estabilidad y número de iteraciones.

6. El simulador DRSIMV 1.0, presenta una gran flexibilidad con respecto a las variables de diseño de la columna de DR y así como también a las variables de este proceso.
7. La información relacionada con las dimensiones de la columna, constituye uno de los factores importantes que pueden llevar a resultados errados si no se especifican correctamente.
8. Las correlaciones para realizar estimaciones de los parámetros relacionados con las ecuaciones de transferencia de masa, forman parte de los aspectos fundamentales para generar resultados satisfactorios.
9. El empleo de parámetros de interacción binaria, para los modelos termodinámicos que representan la no idealidad de las mezclas multicomponentes, también constituyen factores que pueden afectar de manera considerable las simulaciones con DRSIMV 1.0.

## RECOMENDACIONES

En la búsqueda de realizar futuras mejoras al programa de simulación del proceso de DR desarrollado, DRSIMV 1.0, desarrollado en el presente trabajo especial de grado, se presentan las siguientes recomendaciones que pueden ser empleadas en las próximas versiones de este tipo de simuladores:

1. Múltiples celdas: Dentro de las mejoras que se pueden implementar, se encuentra la generalización del modelo para el empleo de múltiples celdas fuera del equilibrio. Dentro de la interfase se debería colocar opciones para especificar la cantidad de celdas tanto para el líquido como para el vapor, que el simulador va a emplear para realizar el modelaje. En el código se deberán crear procedimientos generales que puedan ajustar las matrices a la cantidad de celdas especificada.
2. Reacciones: Especificar un conjunto de reacciones empleadas a escala industrial, flexibilizaría el simulador y proporcionaría mayor rango de aplicabilidad.
3. Modelos Termodinámicos: La introducción de otros modelos termodinámicos para representar el comportamiento no ideal de las mezclas involucradas en la simulación con DRSIMV, ayudaría a que el simulador sea más robusto y su rango de aplicación sea mayor, ya que el usuario podrá elegir el modelo termodinámico más adecuado para una simulación específica. Es válido acotar que se debe considerar el uso de una base de datos para incluir conjuntos de parámetros de interacción binaria asociadas a los compuestos que estén involucrados en la simulación.
4. Correlaciones: Las correlaciones son importantes para realizar las estimaciones de algunos parámetros necesarios en los modelos de transferencia de masa y energía. Si se introducen más correlaciones asociadas a diferentes configuraciones de los

internos de la columna, se tendrá mejores aproximaciones y por lo tanto mejores resultados.

5. Efectos de la reacción: La reacción influye en el equilibrio de fases, y en algunos casos en la transferencia de masa generando perfiles de flujos de transferencia. La introducción de estas ecuaciones que representen estas influencias proporcionarán que el programa sea más robusto y mejore las estimaciones de los fenómenos que interaccionan en una columna de destilación con reacción.
6. Estimación de propiedades: con respecto a nuevas mejoras para el simulador DRSIMV 1.0, se puede incluir la estimación de propiedades a partir de modelos más completos y que presenten una mayor flexibilidad y mejor precisión respecto al comportamiento no ideal de la mezclas multicomponentes.
7. Programación: Con el objetivo de crear un mejor software a nivel educativo, la introducción de mayores advertencias que ayuden al usuario a suministrar correctamente los datos de especificaciones de entrada, puede mejorar la interacción entre el usuario y el programa.
8. Cálculos hidrodinámicos: DRSIMV 1.0 no posee herramientas para la estimación de ciertos parámetros hidráulicos de una columna de destilación, como ejemplo las condiciones de inundación. Una mejora sustancial es incluir módulos de cálculo con estas herramientas, de manera de tener un programa más completo que permita hallar condiciones extremas de operación.
9. Otras configuraciones: DRSIMV 1.0 está destinado a simulaciones de columnas de destilación, particularmente reactivas, sin embargo en futuras versiones se puede ampliar el concepto e introducir otras operaciones unitarias, como por ejemplo equipos de absorción, desorción, agotadores, rectificadores que involucren una reacción.

## BIBLIOGRAFÍA

Alejski K. (1991). Computation of the Reaction Distillation Column using a Liquid Mixing Model on the Plates. *Computers. Chem.. Engng.* 15, 313-323.

AIChE. (1958). *Bubble Tray Design Manual: Prediction of Fractionation Efficiency.* New York, USA. AIChE.

Bennett D. L., Agrawal R, y Cook P. J. (1983) New Pressure Drop Correlation for sieve tray distillation columns. *AICHE Journal.* 29, 434-442.

Bennett D. L. y Grimm H. J. (1991). Eddy Difusivity for Distillation Sieve Trays. *AICHE Journal.* 37, 589-596.

Bird R. B., Steward W. E. y Lightfoot E. N. (1992) *Fenómenos de Transporte, Un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia, energía y cantidad de movimiento.* Barcelona, España: Editorial Reverté S.A. 843 p.

Chapra S y Canale R.(2004). *Métodos Numéricos para Ingenieros: con programas de aplicación.* Mexico D.F, Mexico: Editorial Mc Graw Hill. 243p.

Gautreaux M. F. y O'Connell H.E. (1955). Effect of length of liquid path on plate efficiency. *Chemical Engineering Progress.* 51, 232-237.

Henley E. J y Seader J. D (1981). *Operaciones de Separación por etapas de Equilibrio en Ingeniería Química.* España: Editorial Reverté S.A 611p.

Higler A., Krishna R. y Taylor R. (1999). Nonequilibrium Cell Model for Multicomponent (Reactive) Separation Processes. *AICHE Journal.* 45, 2357-2370.

Hines A. y Maddox R. (1985) Mass Transfer, Fundamentals and Aplicaciones. New Jersey, USA: Prentice Hall PTR. 542 p.

Jenkins J. D. y Gibson-Robinson M. (1977). Vapour-Liquid Equilibrium in System with Association in Both Phase. The Simultaneous Evaluation of Liquid Phase Models and Thermodynamics Consistency Testing for System Acetic Acid-Toluene. Chemical Engineering Science. 32, 931-938.

Krishnamurthy R. y Taylor R. (1985). A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes. AIChE Journal. 31, 449-465.

Lockett M. J. (1986). Distillation tray Fundamentals. Cambridge, USA: Prensa de la Universidad de Cambridge.

Marek J. (1956). Rectification with a chemical reaction: II. Plant Rectification of Water-Acetic Acid-Acetic Anhydride Mixture. Coll. Czech. Chem. Commun. 21, 1560-1568.

Maxwell J. C. (1866). On the dynamical theory of gases. Phil. Trans. Roy. Soc. 157, 49-88.

Maxwell J. C. (1952). The Scientific Papers of James Clerk Maxwell. New York, USA: Niven, W. D.

Mecklenburgh J.C. y Hartland S. (1975). The Theory of Backmixing. New York, USA: Editorial Wiley. 137-145 pp.

Peng D. Y. y Robinson D. B. (1976). A New Two-Constant Equation of State. Ind. Eng. Chem., Fundam. 15, 59-64.

Perry, R. H. (1997). "Perry's Chemical Engineers' Handbook". Séptima Edición. Editorial Mc Graw-Hill. USA.

Stefan J. (1871). Über das Gleichgewicht und die Bewegung, Insbesondere die Diffusion von Gasmenguen. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. 63, 63-124.

Soave G. (1972). Equilibrium constant from a modied Redlich-Kwong equation of state. Chemical Engineering Science. 27, 1197-1203.

Sundmacher K y Klienle A. (2003). Reactive Distillation: Status and Future Directions. Magdeburg, Alemania: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. 287 p.

Taylor R. y Krishna R. (1993) Multicomponent Mass Transfer. New York, USA: John Wiley & Sons, Inc. 579 p.

Taylor R. y Krishna R. (2000) Modelling reactive distillation: Review. Chemical Engineering Science. 55, 5183-5229.

Towler G. y Frey S. (2000). Reactive distillation. In S. Kulprathipanja, Reactive separation Processes. Philadenphia, USA.

Ung S. y Doherty M. F. (1995). Vapor-Liquid Phase Equilibrium in System With Multiple Chemical Reactions. Chemical Engineering Science. 50, 23-48.

Walas S. (1990). Chemical Process Equipment: Selection and Design. Washington, USA: Butterworth-Heinemann. 775 p.

Westerterp, K. R. (1992), Multifuncional Reactors. Chemical Engineering Science. 47, 2195-2206



## ANEXOS

### ANEXO I: DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS.

En esta sección del capítulo de anexos, se presentan todas las correlaciones y ecuaciones empleadas para la determinación de propiedades físicas de los compuestos involucrados en las simulaciones realizadas con DRSIMV 1.0. Todas estas ecuaciones fueron tomadas a partir de la base de datos del simulador comercial PRO/II 7.1, desarrollado por Simulation Sciences Inc.

#### DENSIDAD DEL LÍQUIDO:

$$\rho^L = \frac{A}{B \left[ 1 + \left( \frac{T}{C} \right)^D \right]} \quad \text{Ec. 68}$$

Donde:

$\rho^L$  : Densidad del líquido. ( $kg/m^3$ )

**Tabla 23: Constantes de los componentes para la correlación de densidad del líquido.**

Constante	Anhídrido Acético	Agua	Ácido Acético
<i>A</i>	0,86852	5,459	1,4486
<i>B</i>	0,25187	0,30542	0,25892
<i>C</i>	606,00	647,13	591,95
<i>D</i>	0,31172	0,081	0,2529
$T_{MIN}$ (K)	200,15	273,15	289,81
$T_{MÁX}$ (K)	606,00	435,24	591,95

**VISCOSIDAD DEL VAPOR:**

$$\mu^V = \frac{A \cdot T^B}{\left(1 + \frac{C}{T} + \frac{D}{T^2}\right)} \quad \text{Ec. 69}$$

Donde:

$\mu^V$  : Viscosidad del Vapor. ( Pa · s )

**Tabla 24: Constantes de los componentes para la correlación viscosidad del vapor.**

Constante	Anhídrido Acético	Agua	Ácido Acético
A	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$2,6986 \cdot 10^{-6}$	$2,7449 \cdot 10^{-8}$
B	0,7915	0,489	1,0123
C	105,3	1257,7	7,4948
D	0,0	-19570	0,0
$T_{MIN}$ (K)	200,15	373,15	298,81
$T_{MAX}$ (K)	993,15	1073,15	800,0

**VISCOSIDAD DEL LÍQUIDO:**

$$\mu^L = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T^E\right) \quad \text{Ec. 70}$$

Donde:

$\mu^L$  : Viscosidad del líquido. ( Pa · s )

**Tabla 25: Constantes de los componentes para la correlación de viscosidad del líquido.**

Constante	Anhídrido Acético	Agua	Ácido Acético
A	-14,164	-51,694	-9,03
B	1350,3	3670,6	1212,3
C	0,4492	5,7331	-0,322

**Tabla 25: Constantes de los componentes para la correlación de viscosidad del líquido.**  
(Continuación)

$D$	0,0	0,0	0
$E$	0,0	10	0
$T_{MIN} (K)$	200,15	273,15	289,81
$T_{MÁX} (K)$	412,7	643,15	391,05

### CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DEL VAPOR:

$$\lambda^v = \frac{A \cdot T^B}{\left(1 + \frac{C}{T} + \frac{D}{T^2}\right)} \quad \text{Ec. 71}$$

Donde:

$\lambda^v$  : Conductividad térmica del vapor. ( $W/m \cdot K$ )

**Tabla 26: Constantes de los componentes para la correlación de conductividad térmica del vapor.**

Constante	Anhídrido Acético	Agua	Ácido Acético
$A$	0,00042	$6,977 \cdot 10^{-5}$	$1,691 \cdot 10^{-6}$
$B$	0,8066	1,1243	1,6692
$C$	439,37	844,9	658
$D$	1426,20	-148850	-98400
$T_{MIN} (K)$	412,7	373,15	294,7
$T_{MÁX} (K)$	1000	1073,1	686,88

### CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DEL LÍQUIDO:

$$\lambda^L = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4 \quad \text{Ec. 72}$$

Donde:

$\lambda^L$  : Conductividad térmica del líquido. ( $W/m \cdot K$ )

**Tabla 27: Constantes de los componentes para la correlación de conductividad térmica del líquido.**

Constante	Anhídrido Acético	Agua	Ácido Acético
<i>A</i>	0,23638	-0,4267	0,214
<i>B</i>	$-2,4263 \cdot 10^{-4}$	$5,69 \cdot 10^{-3}$	$1,834 \cdot 10^{-4}$
<i>C</i>	0,0	$8,0065 \cdot 10^{-6}$	0,0
<i>D</i>	0,0	$1,815 \cdot 10^{-9}$	0,0
<i>E</i>	0,0	0,0	0,0
$T_{MIN}$ (K)	200,15	273,15	289,81
$T_{MÁX}$ (K)	412,7	633,15	391,05

#### TENSIÓN SUPERFICIAL:

$$\sigma = A \cdot (1 - T_R)^{(B + C \cdot T_R + D \cdot T_R^2 + E \cdot T_R^3)}$$

Donde:

$\sigma$  : Tensión superficial. ( $N \cdot m$ )

**Tabla 28: Constantes de los componentes para la correlación de tensión superficial.**

Constante	Anhídrido Acético	Agua	Ácido Acético
<i>A</i>	0,0843	0,1855	0,057502
<i>B</i>	1,432	2,717	1,0769
<i>C</i>	0,0	-3,554	0,0
<i>D</i>	0,0	2,047	0,0
<i>E</i>	0,0	0,0	0,0
$T_{MIN}$ (K)	200,15	273,15	289,81
$T_{MÁX}$ (K)	606,0	647,35	591,95

**CAPACIDAD CALORÍFICA DEL GAS IDEAL:**

$$Cp^V = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4 \quad \text{Ec. 73}$$

Donde:

$Cp^V$  : Capacidad calorífica del gas ideal. ( $J/mol \cdot K$ )

**Tabla 29: Constantes de los componentes para la correlación de capacidad calorífica del gas ideal.**

Constante	Anhídrido Acético	Agua	Ácido Acético
<i>A</i>	-23,13	31,94	4,84
<i>B</i>	0,5087	$1,436 \cdot 10^{-3}$	0,2549
<i>C</i>	$-3,58 \cdot 10^{-4}$	$3,58 \cdot 10^{-4}$	$-1,753 \cdot 10^{-4}$
<i>D</i>	$9,835 \cdot 10^{-8}$	$1,176 \cdot 10^{-8}$	$4,949 \cdot 10^{-8}$
<i>E</i>	0,0	0,0	0,0
$T_{MIN} (K)$			
$T_{MAX} (K)$			

**CAPACIDAD CALORÍFICA DEL LÍQUIDO:**

$$Cp^L = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4 \quad \text{Ec. 74}$$

Donde:

$Cp^L$  : Capacidad calorífica del líquido. ( $J/mol \cdot K$ ).

**Tabla 30: Constantes de los componentes para la correlación de capacidad calorífica del líquido.**

Constante	Anhídrido Acético	Agua	Ácido Acético
<i>A</i>	36600	276370	139640
<i>B</i>	511	-2090,1	-320,8
<i>C</i>	0,0	8,125	0,8985
<i>D</i>	0,0	-0,014116	0,0

**Tabla 30: Constantes de los componentes para la correlación de capacidad calorífica del líquido.**  
(Continuación)

$E$	0,0	$9,3701 \cdot 10^{-6}$	0,0
$T_{MIN} (K)$	250	273,15	298,81
$T_{MÁX} (K)$	350	533,15	391,05

### CALOR LATENTE DE VAPORIZACIÓN:

$$\Delta H_{VAP} = A \cdot (1 - T_R)^{(B + C \cdot T_R + D \cdot T_R^2 + E \cdot T_R^3)} \quad \text{Ec. 75}$$

Donde:

$\Delta H_{VAP}$  : Calor latente de vaporización. (  $J/mol$  ).

**Tabla 31: Constantes de los componentes para la correlación de calor latente de vaporización.**

Constante	Anhídrido Acético	Agua	Ácido Acético
$A$	$6,352 \cdot 10^7$	$5,2053 \cdot 10^7$	$4,0179 \cdot 10^7$
$B$	0,3986	0,3199	2,6037
$C$	0,0	0,212	-5,0031
$D$	0,0	0,258	2,7069
$E$	0,0	0,0	0,0
$T_{MIN} (K)$	200,15	273,15	289,81
$T_{MÁX} (K)$	606,00	647,35	591,95

### PRESIÓN DE VAPOR:

La presión de vapor fue calculada a partir de la ecuación de Antoine (Perry, 1997).

$$P^{VAP} = \exp \left( A - \frac{B}{T + C} \right) \quad \text{Ec. 76}$$

Donde:

$P^{VAP}$  : Presión de Vapor. ( Pa ).

**Tabla 32: Constantes de los componentes para la ecuación de Antonine.**

Constante	Anhídrido Acético	Agua	Ácido Acético
$A$	16,3982	18,3036	16,808
$B$	3287,56	3816,56	3405,57
$C$	-75,11	-46,13	-56,34
$T_{MIN} (K)$	308,00	284,00	290,00
$T_{MÁX} (K)$	437,00	441,00	430,00

### DIFUSIVIDAD DE GASES:

La difusividad de los gases fue calculada a partir de la ecuación de Fuller (Taylor y Krishna, 1997).

$$D_{ij}^V = \left( 0,02199 - 0,00507 \cdot \sqrt{(M_i + M_j)/M_i \cdot M_j} \right) \cdot T^{1,75} \cdot \frac{\sqrt{(M_i + M_j)/M_i \cdot M_j}}{P \cdot \left( \sqrt[3]{V_i} + \sqrt[3]{V_j} \right)^2} \quad \text{Ec. 77}$$

Donde:

$M_i$  : Peso molecular de la especie  $i$ . ( g/mol ).

$M_j$  : Peso molecular de la especie  $j$ . ( g/mol ).

$V_i$  : Volumen molecular de difusión de la especie  $i$ . (adimensional).

$V_j$  : Volumen molecular de difusión de la especie  $j$ . (adimensional).

### DIFUSIVIDAD DE LÍQUIDOS:

La difusividad de los líquidos fue calculada a partir de la ecuación de Siddiqui-Lucas (Taylor y Krishna, 1997).

---

---

$$D_{ij}^{L,\infty} = 9,89 \cdot 10^{-8} \cdot (\mu_j^L)^{-0,907} \cdot (\hat{V}_i)^{-0,45} \cdot (\hat{V}_j)^{0,265} \cdot T \quad \text{Ec. 78}$$

Donde:

$D_{ij}^{L,\infty}$  : Difusividad del líquido a dilución infinita. ( $cm^2/s$ )

$\mu_j^L$  : Viscosidad del líquido de la especie  $i$ . ( $cP$ ).

$M_j$  : Peso molecular de la especie  $j$ . ( $g/mol$ ).

$\hat{V}_i$  : Volumen molar en el punto normal de ebullición de la especie  $i$ . ( $cm^3/mol$ ).

$\hat{V}_j$  : Volumen molar en el punto normal de ebullición de la especie  $j$ . ( $cm^3/mol$ ).



## ANEXO II: DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE TRANSFERENCIA DE MASA Y ENERGÍA.

En esta sección de los anexos, se presentan todas las correlaciones empleadas en la determinación de todos los parámetros relacionadas con la transferencia e masa y energía. Todas las correlaciones presentadas en esta sección son tomadas del manual *Bubble Tray Design Manual* elaborado por la AIChE en 1958.

### NÚMERO DE SCHMIDT DEL VAPOR:

$$Sc^V = \frac{\mu^V}{\rho^V \cdot D^V} \quad \text{Ec. 79}$$

Donde:

$Sc^V$  : Número de Schmidt del vapor (*adimensional*).

$D^V$  : Difusividad promedio del vapor ( $m^2/s$ ).

### VELOCIDAD DEL GAS:

$$u_s = \frac{V}{A_B \cdot c_t^V} \quad \text{Ec. 80}$$

Donde:

$u_s$  : Velocidad del gas ( $m/s$ ).

$A_B$  : Área activa de plato ( $m$ ).

$V$  : Flujo molar de vapor ( $mol/s$ ).

**FACTOR DE VELOCIDAD:**

$$F_s = u_s \cdot \sqrt{\rho^V} \quad \text{Ec. 81}$$

Donde:

$F_s$  : Factor de Velocidad  $((m/s) \cdot (kg/m^3)^{0,5})$ .

**CAUDAL DE LÍQUIDO:**

$$Q^L = \frac{L \cdot M^L}{\rho^L} \quad \text{Ec. 82}$$

Donde:

$Q^L$  : Caudal de líquido  $(m^3/s)$ .

$M^L$  : Peso molecular promedio del líquido  $(g/mol)$ .

$L$  : Flujo molar de líquido  $(mol/s)$ .

**NÚMERO DE UNIDADES DE TRANSFERENCIA DEL VAPOR:**

$$\mathbb{N}^V = \left( 0,776 + 4,57 \cdot h_w - 0,238 \cdot F_s + 104,8 \cdot \frac{Q_L}{W} \right) \cdot Sc^{-0,5} \quad \text{Ec. 83}$$

Donde:

$\mathbb{N}^V$  : Número de unidades de transferencia del vapor  $(adimensional)$ .

$h_w$  : Altura del vertedero del plato  $(m)$ .

$W$  : Longitud del vertedero de plato  $(m)$ .

**FRACCIÓN DE ESPUMA:**

$$\alpha_e = \exp \left[ -12,55 \cdot \left( u_s \cdot \left( \frac{\rho^V}{\rho^L - \rho^V} \right)^{0,5} \right)^{0,91} \right] \quad \text{Ec. 84}$$

Donde:

$\alpha_e$  : Fracción de espuma (*adimensional*).

**FACTOR C:**

$$C = 0,50 + 0,438 \cdot \exp(-137,8 \cdot h_w) \quad \text{Ec. 85}$$

Donde:

$C$  : Factor C (*Adimensional*).

**ALTURA DEL LÍQUIDO:**

$$h_f = h_w + C \cdot \left( \frac{Q_L}{W \cdot \alpha_e} \right)^{0,67} \quad \text{Ec. 86}$$

Donde:

$h_f$  : Altura del líquido (*m*).

**ALTURA DEL LÍQUIDO CLARO:**

$$h_L = \alpha_e \cdot h_f \quad \text{Ec. 87}$$

Donde:

$h_L$  : Altura del líquido claro (*m*).

**TIEMPO DE RESIDENCIA DEL LÍQUIDO:**

$$\tau_L = \frac{h_L \cdot Z \cdot W}{Q_L} \quad \text{Ec. 88}$$

Donde:

$\tau_L$  : Tiempo de residencia del líquido (s).

$Z$  : Longitud del paso del líquido (m).

**NÚMERO DE UNIDADES DE TRANSFERENCIA DE LÍQUIDO:**

$$\mathbb{N}^L = 19700 \cdot (D^L)^{0,5} \cdot (0,4 \cdot F_s + 0,17) \cdot \tau_L \quad \text{Ec. 89}$$

Donde:

$\mathbb{N}^L$  : Número de unidades de transferencia de líquido (s).

$D^L$  : Difusividad promedio del líquido ( $m^2/s$ ).

**PARÁMETRO DE FLUJO:**

$$F_p = \left( \frac{L \cdot M^L}{V \cdot M^V} \right) \cdot \left( \frac{\rho^V}{\rho^L} \right)^{0,5} \quad \text{Ec. 90}$$

Donde:

$F_p$  : Parámetro de flujo (*adimensional*).

**FRACCIÓN DEL ÁREA LIBRE DEL PLATO:**

$$\phi = \frac{A_h}{A_B} \quad \text{Ec. 91}$$

Donde:

$\phi$ : Fracción del área libre del plato (*adimensional*).

$A_h$ : Área de los huecos ( $m^2$ ).

### DENSIDAD ÁREA INTERFACIAL:

Para régimen spray ( $F_p > 3 \cdot W \cdot h_L / A_B$ ):

$$\hat{a} = \frac{40}{\phi^{0,3} \cdot h_f} \cdot \left( \frac{u_s^2 \cdot \rho^V \cdot h_L \cdot F_p}{\sigma} \right)^{0,37} \quad \text{Ec. 92}$$

Para régimen mezcla emulsión-espuma ( $F_p < 3 \cdot W \cdot h_L / A_B$ ):

$$\hat{a} = \frac{43}{\phi^{0,3} \cdot h_f} \cdot \left( \frac{u_s^2 \cdot \rho^V \cdot h_L \cdot F_p}{\sigma} \right)^{0,53} \quad \text{Ec. 93}$$

Donde

$\hat{a}$ : Densidad de área interfacial ( $m^{-1}$ ).

### COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA DEL VAPOR:

$$k^V = \frac{N^V \cdot u_s}{\hat{a} \cdot h_f} \quad \text{Ec. 94}$$

Donde

$k^V$ : Coeficiente de transferencia de masa del vapor ( $m/s$ ).

### COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA DEL LÍQUIDO:

$$k^L = \frac{N^L \cdot Q^L}{W \cdot Z \cdot \hat{a} \cdot h_f} \quad \text{Ec. 95}$$

Donde:

$k^L$ : Coeficiente de transferencia de masa del líquido ( $m/s$ ).

**VOLUMEN DE REACCIÓN EN EL PLATO:**

$$\varepsilon = A_B \cdot h_L \quad \text{Ec. 96}$$

Donde:

$\varepsilon$  : Volumen de reacción ( $m^3$ ).

**ÁREA INTERFACIAL:**

$$a = \hat{a} \cdot \varepsilon \quad \text{Ec. 97}$$

Donde:

$a$  : Parámetro de flujo ( $m^2$ ).

**ESPESOR DE LA PELÍCULA DE VAPOR:**

$$\delta^V = \frac{D^V}{k^V} \quad \text{Ec. 98}$$

Donde:

$\delta^V$  : Espesor de la película de vapor ( $m$ ).

**ESPESOR DE LA PELÍCULA DE LÍQUIDO:**

$$\delta^L = \frac{D^L}{k^L} \quad \text{Ec. 99}$$

Donde:

$F_p$  : Parámetro de flujo (*adimensional*).

### ANEXO III: ECUACIONES DE ESPECIFICACIÓN.

En esta sección se presenta el conjunto de ecuaciones empleadas en la especificación de variables del proceso de DR. Estas ecuaciones están implementadas dentro del código de DRSIMV 1.0, y su uso depende de las variables especificadas por el usuario.

#### ESPECIFICACIÓN DEL TOPE:

Dependiendo el tipo de especificación en el tope, una de las siguientes ecuaciones de será empleada dentro del sistema de ecuaciones del modelo.

- **Relación de reflujo:**

$$E_{TOPE} = L_1 - \hat{R} \cdot D \quad \text{Ec. 100}$$

Donde:

$L_1$  : Flujo del reflujo ( $mol/s$ ).

$D$  : Flujo del destilado ( $mol/s$ ).

$\hat{R}$  : Relación de reflujo especificada (*adimensional*).

- **Flujo de destilado:**

$$E_{TOPE} = D - \hat{D} \quad \text{Ec. 101}$$

Donde:

$\hat{D}$  : Flujo de destilado especificado ( $mol/s$ ).

- **Flujo de un componente en el destilado:**

$$E_{TOPE} = D \cdot z_i^D - \hat{D}_i \quad \text{Ec. 102}$$

Donde:

$z_i^D$  : Fracción molar del componente  $i$  en el destilado (*adimensional*).

$\hat{D}_i$  : Flujo un componente en el destilado especificado (*mol/s*).

- **Fracción molar de un componente en el destilado:**

$$E_{TOPE} = z_i^D - \hat{z}_i \quad \text{Ec. 103}$$

Donde:

$\hat{z}_i$  : Fracción molar del componente  $i$  en el destilado especificada (*adimensional*).

- **Porcentaje de recuperación de un componente en el destilado:**

$$E_{TOPE} = \frac{z_i^D \cdot D}{\sum_{k=1}^{NA} z_{i,k}^F \cdot F_k} \cdot 100 - \%REC_i \quad \text{Ec. 104}$$

Donde:

$\hat{z}_{i,k}^F$  : Fracción molar del componente  $i$  en la alimentación  $k$  (*adimensional*).

$F_k$  : Flujo molar de la alimentación  $k$  (*mol/s*).

$NA$  : Número de alimentaciones (*adimensional*).

$\%REC_i$  : Porcentaje de recuperación de un componente en el destilado especificado (*adimensional*).



- **Porcentaje de recuperación del destilado:**

$$E_{TOPE} = \frac{D}{\sum_{k=1}^{NA} F_k} \cdot 100 - \%REC \quad \text{Ec. 105}$$

Donde:

$\%REC$  : Porcentaje de recuperación del destilado especificado (*adimensional*).

- **Flujo del reflujo:**

$$E_{TOPE} = L_1 - \hat{L}_1 \quad \text{Ec. 106}$$

Donde:

$\hat{L}_1$  : Flujo del reflujo especificado (*mol/s*).

- **Temperatura del destilado:**

$$E_{TOPE} = T_D - \hat{T}_D \quad \text{Ec. 107}$$

Donde

$T_D$  : Temperatura del destilado (*K*).

$\hat{T}_D$  : Temperatura del destilado especificada (*K*).

### **ESPECIFICACIÓN DEL FONDO:**

Dependiendo el tipo de especificación en el fondo, una de las siguientes ecuaciones de será empleada dentro del sistema de ecuaciones del modelo.

- **Relación de reflujo de fondo:**

$$E_{FONDO} = V_N - \hat{R}_F \cdot B \quad \text{Ec. 108}$$

Donde:

$V_N$ : Flujo del reflujo de fondo ( $mol/s$ ).

$B$ : Flujo del fondo ( $mol/s$ ).

$\hat{R}_F$ : Relación de reflujo de fondo especificada (*adimensional*).

- **Flujo de fondo:**

$$E_{FONDO} = B - \hat{B} \quad \text{Ec. 109}$$

Donde:

$\hat{B}$ : Flujo de fondo especificado ( $mol/s$ ).

- **Flujo de fondo de un componente:**

$$E_{FONDO} = B \cdot z_i^B - \hat{B}_i \quad \text{Ec. 110}$$

Donde:

$z_i^B$ : Fracción molar del componente  $i$  en el fondo (*adimensional*).

$\hat{B}_i$ : Flujo un componente en el fondo especificado ( $mol/s$ ).

- **Fracción molar de un componente en el fondo:**

$$E_{FONDO} = z_i^B - \hat{z}_i^B \quad \text{Ec. 111}$$

Donde:

$\hat{z}_i^B$ : Fracción molar del componente  $i$  en el fondo especificada (*adimensional*).

- **Porcentaje de recuperación de un componente en el fondo:**

$$E_{FONDO} = \frac{z_i^B \cdot B}{\sum_{k=1}^{NA} z_{i,k}^F \cdot F_k} \cdot 100 - \%REC_i^B \quad \text{Ec. 112}$$

Donde:

$\hat{z}_{i,k}^F$  : Fracción molar del componente  $i$  en la alimentación  $k$  (*adimensional*).

$F_k$  : Flujo molar de la alimentación  $k$  (*mol/s*).

$NA$  : Número de alimentaciones (*adimensional*).

$\%REC_i^B$  : Porcentaje de recuperación de un componente en el fondo especificado (*adimensional*).

- **Porcentaje de recuperación del fondo:**

$$E_{FONDO} = \frac{B}{\sum_{k=1}^{NA} F_k} \cdot 100 - \%REC^B \quad \text{Ec. 113}$$

Donde:

$\%REC^B$  : Porcentaje de recuperación del fondo especificado (*adimensional*).

- **Temperatura del fondo:**

$$E_{FONDO} = T_B - \hat{T}_B \quad \text{Ec. 114}$$

Donde:

$T_B$  : Temperatura del fondo (*K*).

$\hat{T}_B$  : Temperatura del fondo especificada (*K*).

## ANEXO IV: MODELOS TERMODINÁMICOS.

En esta sección de los anexos, se presentan todas las ecuaciones relacionadas con los modelos termodinámicos con la determinación del equilibrio líquido/vapor.

### CONSTANTE CARACTERÍSTICA:

- **Ecuación de Estado de Peng-Robinson (1976):**

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \quad \text{Ec. 115}$$

Donde:

$\kappa$ : Constante característica (*adimensional*).

$\omega$ : Factor acéntrico (*adimensional*).

- **Ecuación de Estado de Soave-Redlich-Kwong (1972):**

$$\kappa = 0,480 + 1,574 \cdot \omega - 0,176 \cdot \omega^2 \quad \text{Ec. 116}$$

### FACTOR DE ESCALAMIENTO:

$$\alpha = \sqrt{1 + \kappa(1 - \sqrt{T_R})} \quad \text{Ec. 117}$$

Donde:

$\alpha$ : Factor de escalamiento (*adimensional*).

## PARÁMETRO DE ATRACCIÓN:

- **Ecuación de Estado de Peng-Robinson (1976):**

$$a'_i = 0,45724 \cdot \frac{\alpha \cdot R^2 \cdot T_{C,i}^2}{P_{C,i}} \quad \text{Ec. 118}$$

Donde:

$a'_i$ : Parámetro de atracción del compuesto  $i$  ( $Pa \cdot m^6/mol^2$ ).

$T_{C,i}$ : Temperatura crítica del compuesto  $i$  (K).

$P_{C,i}$ : Presión crítica del compuesto  $i$  (Pa).

$$a'_{ij} = (1 - \delta_{ij}) \cdot \sqrt{a_i \cdot a_j} \quad \text{Ec. 119}$$

Donde:

$\delta_{ij}$ : Parámetro de interacción binaria de Peng-Robinson (*adimensional*).

$a_{ij}$ : Parámetro de atracción del compuesto  $i$  respecto al compuesto  $j$  ( $Pa \cdot m^6/mol^2$ ).

$$a' = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C x_i \cdot x_j \cdot a'_{ij} \quad \text{Ec. 120}$$

Donde:

$a'$ : Parámetro de atracción de la mezcla ( $Pa \cdot m^6/mol^2$ ).

- **Ecuación de Estado de Soave-Redlich-Kwong (1972):**

$$a'_i = 0,42747 \cdot \frac{\alpha \cdot R^2 \cdot T_{C,i}^2}{P_{C,i}} \quad \text{Ec. 121}$$

$$a' = \left( \sum_{i=1}^c x_j \cdot \sqrt{a'_i} \right)^2 \quad \text{Ec. 122}$$

### COVOLUMEN DE VAN DER WAALS:

- **Ecuación de Estado de Peng-Robinson (1976):**

$$b_i = 0,07780 \cdot \frac{R \cdot T_{C,i}}{P_{C,i}} \quad \text{Ec. 123}$$

Donde:

$b_i$  : Covolumen de Van de Waals del compuesto  $i$  ( $m^3$ ).

- **Ecuación de Estado de Soave-Redlich-Kwong (1972):**

$$b_i = 0,08664 \cdot \frac{R \cdot T_{C,i}}{P_{C,i}} \quad \text{Ec. 124}$$

Donde:

$b_i$  : Covolumen de Van de Waals del compuesto  $i$  ( $m^3$ ).

$$b = \sum_{i=1}^c x_i \cdot b_i \quad \text{Ec. 125}$$

Donde:

$b$  : Covolumen de Van de Waals de la mezcla ( $m^3$ ).

### CONSTANTE A:

$$A = \frac{a' \cdot P}{R^2 \cdot T^2} \quad \text{Ec. 126}$$

$A$  : Constante A (*adimensional*).

**CONSTANTE B:**

$$B = \frac{b' \cdot P}{R \cdot T} \quad \text{Ec. 127}$$

$B$ : Constante B (*adimensional*).

**FACTOR DE COMPRESIBILIDAD:**

- **Ecuación de Estado de Peng-Robinson (1976):**

$$Z^3 - (1-B) \cdot Z^2 + (A-3 \cdot B^2 - 2 \cdot B) \cdot Z - (A \cdot B - B^2 - B^3) = 0 \quad \text{Ec. 128}$$

Donde:

$Z$ : Factor de compresibilidad (*adimensional*).

- **Ecuación de Estado de Soave-Redlich-Kwong (1972):**

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2) \cdot Z - (A \cdot B) = 0 \quad \text{Ec. 129}$$

**COEFICIENTE DE FUGACIDAD DEL VAPOR:**

- **Ecuación de Estado de Peng-Robinson (1976):**

$$\phi_i = \exp \left[ \frac{b_i}{b} \cdot (1 - Z^V) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot B} \cdot \left( \frac{2 \cdot \sum_{k=1}^C x_j \cdot a_{ki}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \cdot \ln \left( \frac{Z^V + 0,2414 \cdot B}{Z^V - 0,414 \cdot B} \right) \right] \quad \text{Ec. 130}$$

Donde:

$\phi_i$ : Coeficiente de fugacidad del compuesto  $i$ . (*adimensional*)

- **Ecuación de Estado de Soave-Redlich-Kwong (1972):**

$$\phi_i = \exp \left[ \frac{b_i}{b} \cdot (1 - Z^v) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \cdot \left( \sqrt{\frac{a'_i}{a'}} - \frac{b_i}{b} \right) \cdot \ln \left( 1 + \frac{B}{Z} \right) \right] \quad \text{Ec. 131}$$

### CONSTANTES DE INTERACCIÓN BINARIA:

$$\Lambda_{ij} = \left( \frac{V'_i}{V'_j} \right) \cdot \exp \left( -\frac{a''_{ij}}{RT} \right) \quad \text{Ec. 132}$$

Donde:

$\Lambda_{ij}$ : Constante de interacción binaria del compuesto  $i$  con respecto al compuesto  $j$  (*adimensional*).

$V'_i$ : Volumen de Wilson del compuesto  $i$  ( $m^3$ ).

$V'_j$ : Volumen de Wilson del compuesto  $j$  ( $m^3$ ).

$a''_{ij}$ : Constante de interacción binaria de Wilson del compuesto  $i$  con respecto al compuesto  $j$  ( $J/mol$ ).

### COEFICIENTE DE ACTIVIDAD:

$$\gamma_i = \exp \left[ 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^c x_j \cdot \Lambda_{ij} \right) - \frac{\sum_{j=1}^c x_j \cdot \Lambda_{ji}}{\sum_{k=1}^c x_k \cdot \Lambda_{jk}} \right]$$

Donde:

$\gamma_i$ : Coeficiente de actividad del compuesto  $i$  (*adimensional*).



## ANEXO V: DATOS EXPERIMENTALES.

En esta sección de los anexo se presenta los el conjunto de datos experimentales que s muestran en el trabajo de Marek (1956), los cuales fueron empleados en el proceso de validación del simulador DRSIMV 1.0.

Primero se presenta la Tabla 33, la cual presenta los flujos molares involucrados en el proceso realizado en el trabajo de Marek (1956).

**Tabla 33: Flujos experimentales de la columna de DR.**

	Flujo Molar ( <i>mol/s</i> )
Alimentación	0,920
Fondo	0,433
Destilado	0,497
Reflujo	2,575

Seguidamente, se presenta la Tabla 34 la cual contiene la información relacionada con las composiciones de las corrientes involucradas en el proceso de DR.

**Tabla 34: Composiciones de las corrientes de la columna de DR.**

	Fracciones molares		
	Anhídrido Acético	Agua	Ácido Acético
Alimentación	0,161	0,484	0,355
Fondo	0,225	0,000	0,775
Destilado	0,000	0,786	0,214
Reflujo	0,000	0,786	0,214

A continuación se presenta la Tabla 35, la cual contiene la información relacionada con el perfil de temperaturas experimental del proceso de DR empleado en la validación:

**Tabla 35: Perfil de temperaturas experimentales.**

Etapa	Temperatura (K)
2	362.95
16	370.55
31	380.55

Finalmente, se presenta la Tabla 36 la cual contiene el perfil de composiciones del líquido experimentales del proceso de DR empleado en la validación.

**Tabla 36: Perfil de composiciones del líquido experimentales.**

Etapa	Fracciones molares ( <i>adimensional</i> )		
	Anhídrido Acético	Agua	Ácido Acético
1	0.000	0.786	0.214
3	0.000	0.648	0.352
9	0.000	0.329	0.671
12	0.012	0.199	0.789
14	0.022	0.146	0.832
17	0.056	0.091	0.853
22	0.060	0.003	0.937
32	0.225	0.000	0.775

## ANEXO VI: PARÁMETROS DE INTERACCIÓN BINARIAS.

En esta sección de los anexos, se presenta la información relacionada con los parámetros de interacción binaria de Wilson empleados en las diferentes simulaciones realizadas con DRSIMV 1.0.

La Tabla 37, presenta los parámetros de interacción binaria de Wilson, los cuales fueron obtenidos a partir de una regresión realizada en un simulador comercial, empleado los datos obtenidos en el trabajo de Marek (1956).

**Tabla 37: Parámetros de interacción binaria de Wilson obtenidos a través de la regresión de los datos de Marek (1956).**

Componente i	Componente j	$a_{ij}$ (J/mol)	$a_{ji}$ (J/mol)
anhídrido acético	agua	-3984,74	11729,35
anhídrido acético	ácido acético	-1529,95	11608,61
agua	ácido acético	9260,67	-5768,79

A continuación se presenta la Tabla 38, la cual presenta los parámetros de interacción binaria de Wilson, los cuales fueron obtenidos por Higler, Taylor y Krishna (1999), a partir de los resultados experimentales de Marek (1956).

**Tabla 38: Parámetros de interacción binaria obtenidos por Higler, Taylor y Krishna (1999).**

Componente i	Componente j	$a_{ij}$ (J/mol)	$a_{ji}$ (J/mol)
anhídrido acético	agua	2414,3	4714,4
anhídrido acético	ácido acético	-407,2	3323,7
agua	ácido acético	5024,6	-4062,78

Finalmente, se presenta la Tabla 39, la cual contiene los resultados obtenidos por Alejski (1991), los cuales fueron empleados la regresión mediante un simulador comercial, para determinar los parámetros de interacción binaria de Wilson.

**Tabla 39: Datos obtenidos por Alejski (1991) empleado en la regresión de los parámetros de interacción binaria**

Temperatura (K)	Fracción molar del líquido			Fracción molar del vapor		
	anhídrido acético	agua	ácido acético	anhídrido acético	agua	ácido acético
353,4	0,000	0,773	0,773	0,227	0,000	0,853
353,2	0,000	0,721	0,721	0,279	0,000	0,811
353,4	0,000	0,669	0,669	0,331	0,000	0,772
353,7	0,000	0,610	0,610	0,390	0,000	0,728
345,3	0,000	0,550	0,550	0,450	0,000	0,679
354,9	0,000	0,498	0,498	0,502	0,000	0,634
355,7	0,000	0,443	0,443	0,557	0,000	0,590
356,5	0,001	0,397	0,397	0,602	0,001	0,539
357,4	0,002	0,354	0,354	0,644	0,001	0,501
358,2	0,004	0,318	0,318	0,678	0,002	0,456
359,0	0,007	0,283	0,283	0,710	0,003	0,430
359,8	0,011	0,259	0,259	0,730	0,004	0,392
360,5	0,019	0,237	0,237	0,744	0,007	0,371
361,1	0,030	0,218	0,218	0,752	0,012	0,346
362,3	0,042	0,185	0,185	0,773	0,019	0,332
363,2	0,060	0,162	0,162	0,778	0,030	0,315
365,1	0,060	0,122	0,122	0,278	0,030	0,245
366,3	0,059	0,083	0,083	0,858	0,030	0,177
367,2	0,059	0,060	0,060	0,881	0,031	0,132
368,4	0,059	0,039	0,039	0,902	0,032	0,091
369,0	0,060	0,028	0,028	0,912	0,032	0,076
369,6	0,060	0,018	0,018	0,922	0,033	0,043
369,9	0,061	0,013	0,013	0,926	0,034	0,032
370,1	0,061	0,008	0,008	0,931	0,034	0,019
370,2	0,062	0,005	0,005	0,933	0,035	0,015
370,3	0,064	0,003	0,003	0,933	0,036	0,009
370,3	0,068	0,003	0,003	0,929	0,038	0,007
370,3	0,074	0,002	0,002	0,924	0,041	0,004
370,1	0,087	0,002	0,002	0,911	0,046	0,003
370,0	0,104	0,001	0,001	0,895	0,052	0,002
369,7	0,238	0,000	0,000	0,762	0,085	0,001

## ANEXO VII: COMPARACIÓN ENTRE LOS MODELOS SRK/WILSON Y PR/WILSON.

En esta sección de los anexos se presenta la Figura 44, la cual muestra la comparación de los resultados experimentales con los obtenidos a través de DRSIMV 1.0 para los modelos de SRK/Wilson y PR/Wilson.

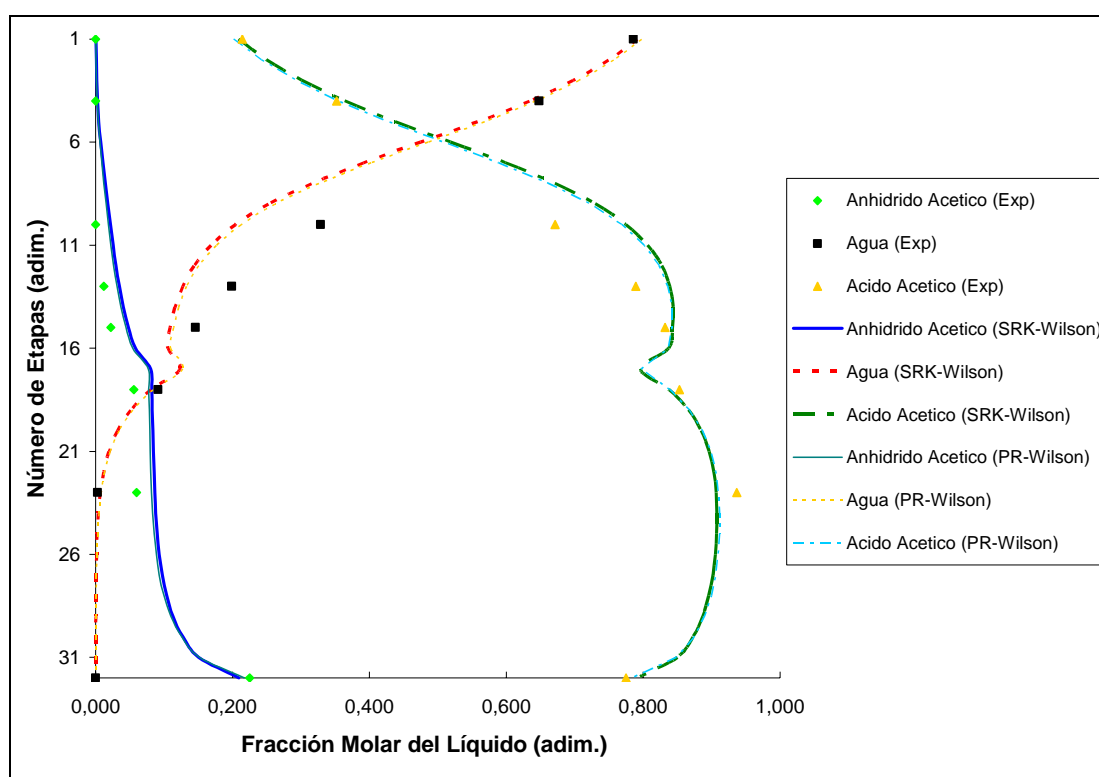


Figura 44: Comparación de los resultados obtenidos a través de los modelos SRK/Wilson y PR/Wilson