

SIMULACIÓN DE UN PROCESO DE DESTILACIÓN SIMPLE EN UNA COLUMNA IDEAL PARA EL SISTEMA BENCENO+HEPTANO A PARTIR DE UNA MODELIZACIÓN MATEMÁTICA PREVIA

Juan Ortega, Fernando Espiau, Luis Fernández & Raúl J. Ríos

Laboratorio de Termodinámica y Físicoquímica de Fluidos, SIANI

Parque Científico-Tecnológico

Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Islas Canarias, España

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados de correlación multipropiedad para el sistema binario benceno+heptano, utilizando un modelo matemático empírico establecido para la función de Gibbs de exceso $g^E = \psi(p, T, x)$. La dependencia con la composición se realiza a través de la denominada fracción activa z_i , que está relacionada con la fracción molar x_i de los componentes de la solución. El modelo propuesto tiene la siguiente expresión genérica,

$$g^E(p, T, x) = z(x) [1 - z(x)] \sum_{i=0} g_i(p, T) z^i \quad \text{donde} \quad g_i(p, T) = g_{i1} + g_{i2} p^2 + g_{i3} p T + \frac{g_{i4}}{T} + g_{i5} T^2$$

Las otras cantidades termodinámicas de mezcla distintas de g^E se determinan por la derivación matemática considerando en el proceso correlativo valores experimentales en situaciones isobáricas o isotérmicas. Una correlación simultánea se lleva a cabo con varias de ellas para las que existen datos experimentales en la literatura del sistema benceno+heptano, en un amplio rango de temperaturas y presiones. La correlación global se considera aceptable. El modelo se implementa en una simulación parcial de una columna de destilación para separar la binaria indicada y los resultados se comparan con los estimados por dos software comerciales, el Aspen Plus© y el Distill©. Los resultados de estos paquetes son similares a los emitidos con el modelo propuesto, sin embargo, en ambos casos existen diferencias con las estimaciones del modelo UNIFAC.

Abstract

In this work the results obtained by a multiproperty correlation for the binary system benzene+heptane is presented, using an empirical mathematical model for the excess Gibbs function, $g^E = \psi(p, T, x)$. Dependence on the composition is achieved through the so-called active fraction, z_i , which, in turn, is related to the molar fraction x_i of the components of the solution. The model proposed for the excess Gibbs function adopts the following generic expression,

$$g^E(p, T, x) = z(x) [1 - z(x)] \sum_{i=0} g_i(p, T) z^i \quad \text{where} \quad g_i(p, T) = g_{i1} + g_{i2} p^2 + g_{i3} p T + \frac{g_{i4}}{T} + g_{i5} T^2$$

Other mixing thermodynamic quantities different to g^E are obtained via mathematical derivation considering the experimental values in the correlative process for two important situations, isobaric and isothermal. Then a simultaneous correlation is carried out on several of them for which experimental data for benzene+heptane system exist in literature and at a wide range of temperatures and pressures. The global correlation is acceptable. The model is implemented in a partial simulation of a distillation column for separate the binary above and the results are compared with those estimated by both Aspen-Plus[®] and Distill[®] commercial softwares. The results estimated by both packages are similar to those obtained by the proposed model, however, in both cases exist differences with the predictions calculated by UNIFAC.

1. Introducción

1.1. Aspectos fundamentales de un proceso de destilación

El papel que desempeñan las operaciones de separación en una planta química es destacado ya que, en muchos casos, las correspondientes unidades de proceso suponen un porcentaje superior al 50% del coste [1,2] total de la planta. El ingeniero debe asumir la tarea del correcto diseño de estas operaciones con el fin de lograr un funcionamiento óptimo de la instalación que proyecta. Un proceso de separación es aquel que transforma un flujo, compuesto por varios compuestos en dos o más corrientes, cuyas composiciones difieren de la primera, utilizando para ello un agente de separación. Por tanto, el esquema más simple de un proceso de separación sería el siguiente:



Figura 1. Esquema general de un proceso de separación

Uno de los procesos de separación más estudiados y empleados en el campo de la ingeniería química es la destilación. Si nos referimos al esquema de la Figura 1, la destilación se fundamenta en la evaporación que se provoca a un líquido (alimentación, A) mediante el suministro de energía (E) para formar una fase vapor (C), rica en los componentes más volátiles y un producto residual líquido (R) y, en los casos en los que pueda ser conveniente, varias corrientes de composición intermedia (X). Se generan así dos fases en equilibrio, con composiciones diferentes, que permiten una separación. Por tanto, el análisis riguroso del equilibrio líquido-vapor (ELV) en determinadas condiciones de presión y temperatura de una disolución de varios componentes, es básico en el diseño de una columna de destilación.

La práctica industrial de la mencionada operación se lleva a cabo en grandes torres alimentadas por el fluido a separar, ver Figuras 2 y 3(a). En el interior de la columna, Figura 3(b), los componentes se distribuyen en una fase vapor ascendente, que se genera por un medio calefactor situado en la parte inferior de la torre y una fase líquida descendente, de forma que por la parte superior de la columna se extrae un destilado, rico en los componentes más ligeros, mientras que por la parte inferior se extraen los

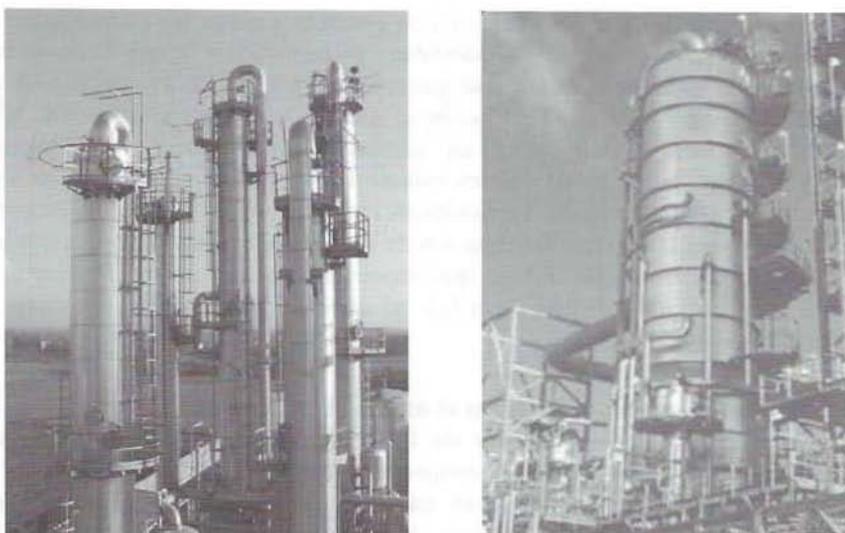


Figura 2. Torres de destilación en refinería

componentes más pesados [2]. El diseño de estas columnas de destilación, por tanto, debe basarse en el análisis del ELV de los componentes de la disolución a tratar o, dicho con otras palabras, de las composiciones límites que alcanzan la fase líquida y vapor de una mezcla tras permanecer en contacto un largo tiempo, a unas determinadas condiciones de temperatura y presión.

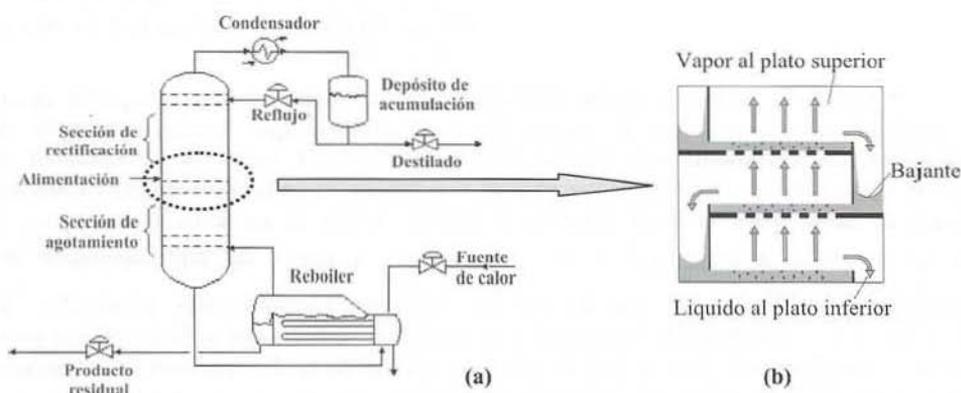


Figura 3. (a) Esquema de unidad de destilación y elementos auxiliares. (b) Detalle de platos en columna

Una dirección que puede tomar las investigaciones en este campo para llevar a cabo dicho análisis es la teórica, con modelos empíricos principalmente, o bien empleando fundamentos de dinámica molecular. Sin embargo, actualmente no existe

ningún procedimiento capaz de predecir con absoluta certeza las propiedades de un sistema fluido concreto, por errar en cuestiones primarias, por lo que la única manera fiable de llevar a cabo un estudio que garantice la validez de los resultados de un proceso de separación mediante destilación es utilizando la vía experimental. Aún así, los datos experimentales necesitan un adecuado procesamiento que permita la interpolación o extrapolación de valores cuando fuese necesario, evitando en algunos casos la costosa experimentación. La modelización puede ser extendida suficientemente con el fin de recoger la máxima información de los sistemas fluidos que son analizados. En esta vía se encamina este trabajo que supone una contribución al objetivo antes planteado, pero con un respaldo científico al emplear fundamentos rigurosos de la Termodinámica.

1.2. El papel de la función de Gibbs en el diseño de procesos de separación

Como se apuntó, la importancia de la destilación en la industria química ha provocado una enorme actividad investigadora para determinar los ELVs, y otras propiedades termodinámicas, para gran cantidad de sistemas de mayor o menor complejidad e interés industrial [3]. La información generada ha provocado el desarrollo de modelos matemáticos, o modificaciones de otros existentes, para afrontar la mejor representación de los equilibrios líquido-vapor de determinados sistemas y su posterior empleo en estudios y diseños de equipos de separación.

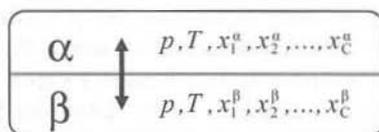


Figura 4. Equilibrio entre dos fases α y β

Cuando dos fases están en contacto, ver Figura 4, al alcanzarse el equilibrio cada una de ellas mantiene composiciones fijas de cada componente de la solución para valores constantes de presión y temperatura. Las variables que intervienen son claras y aparecen en el esquema, sin embargo, es preciso encontrar una ecuación que las relacione; la función que las liga es la de Gibbs.

Para que el problema quede perfectamente definido es preciso disponer de un número de ecuaciones con la restricción de equilibrio, que iguale al número de variables. La Termodinámica plantea dicha restricción a través de la igualdad de potenciales químicos (función molar parcial de Gibbs) para cada componente y cada dos fases, es decir, para el caso genérico planteado según el esquema de la Figura 4: $\mu_i^\alpha(p, T, x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_C^\alpha) = \mu_i^\beta(p, T, x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_C^\beta)$. Pero, a partir de aquí aparecen los verdaderos problemas, ya que es preciso encontrar las relaciones planteadas. Se introducen los conceptos de fugacidad y de actividad pero no son suficientes por parte de la Termodinámica clásica, por lo que la irrupción de la Termodinámica molecular aporta algunas soluciones. En cualquier caso, parece claro que los resultados numéricos que se precisan deben ser transformados con la utilización de las matemáticas a un lenguaje de realidad física. Aquí es donde este trabajo supone una aportación, en el que se establece un procedimiento donde una investigación sobre equilibrios de fases se proyecta a una realidad de prediseño para un proceso de separación.

La modelización del ELV se lleva a cabo mediante la correlación de cantidades relativas a cada componente de la mezcla, como los coeficientes de actividad γ_i , que

miden la desviación del sistema respecto a la ley de Raoult, propia de las disoluciones ideales. Así, el $\ln \gamma_i$ resulta ser la propiedad molar parcial de la función adimensional de Gibbs de exceso (g^E/RT), que se consigue a partir del proceso de mezcla [4] verificándose que $(g^E/RT) = \sum x_i \ln \gamma_i$. Entonces, la modelización de un sistema n -ario es posible a partir de la función de Gibbs obtenida vía coeficientes de actividad y su adecuada relación matemática. Sin embargo, la mayoría de los modelos existentes en la actualidad [5-8] no permiten relacionar de manera eficaz los coeficientes de actividad con todas las variables de las que aquellos depende ($p, T, x_1^a, x_2^a, \dots, x_c^a$), errando especialmente al obviar la presión lo que complica incluso su formato cuando se trata de analizar funciones derivadas.

La contribución de este trabajo se dirige hacia el campo de la simulación pero utilizando un modelo matemático [9-16] de gran capacidad correlativa que permite una representación aceptable de varias propiedades termodinámicas de manera simultánea cuya verificación se realiza previamente. El presente estudio se plantea en dos partes perfectamente diferenciadas que detallamos:

a) En primer lugar, en este trabajo se realiza un proceso de correlación multipropiedad para el sistema benceno+heptano, con una propuesta de modelo para la función de Gibbs elaborada por los autores [9]. El sistema elegido ha sido bastante estudiado por muchos investigadores, ya que, con frecuencia, dichos compuestos se encuentran formando parte de procesos petroquímicos relevantes, como el refinado de la nafta [17], o en el proceso Fischer-Tropsch [18], entre otros, siendo su modelización de gran interés industrial. Sus estudios han dado lugar a densas bases de datos para varias propiedades según veremos. La calidad obtenida en la descripción del modelo para las propiedades de mezcla existentes, permite calificar la utilidad del modelo para su uso posterior en la simulación de un proceso de separación.

b) Logrado el paso anterior, el modelo propuesto se utiliza en la simulación particular de un proceso de destilación para conseguir una separación definida de la mezcla benceno+heptano, utilizando para ello un método analítico clásico, el McCabe-Thiele, que defina el número de platos teóricos necesarios y las condiciones de operación de los mismos. La eficacia del modelo propuesto se contrasta al comparar los resultados con los emitidos por dos simuladores comerciales, el Aspen Plus© y el Distill©, analizando las diferencias que proporcionan uno u otro método en cuanto al diseño de la columna (número de etapas) y a los perfiles de composición y temperatura por plato/etapa de separación.

2. Modelización matemático-termodinámica

2.1. Fundamentos termodinámicos

La función de Gibbs [4], Williard J. Gibbs (1847-1903), se erige como una función potencial termodinámica que se presenta en función de las dos variables medibles directamente, como son la presión y la temperatura; para una sustancia pura se escribe la funcionalidad $G = G(p, T)$. Sin embargo, cuando se trata de disoluciones de varios componentes -el caso más común- dicha relación general puede ponerse como: $G = G(p, T, n_i)$ indicando con n_i al número de moles de cada una de las especies o sustancias que intervienen en un sistema multicomponente. La variación de la función de Gibbs, puede expresarse matemáticamente por:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n,j \neq i} dn_i \quad (1)$$

Pero como se cumple que $G=gn$, puede llevarse a cabo un desarrollo sencillo sobre la ecuación (1) para conseguir una nueva forma en función de cantidades intensivas. Las definiciones formales de la Termodinámica (ver ref [4]) permiten escribir:

$$dg = -sdT + vdp + \sum_i \bar{g}_i dx_i = -sdT + vdp + \sum_i \mu_i dx_i \quad (2)$$

Las ecuaciones (1) y (2) claramente relacionan a la función “g” con la presión p , la temperatura T , y la composición. El último sumando recoge la propiedad molar parcial correspondiente (o el potencial químico μ_i), pero para el trabajo con soluciones dicho término no resulta muy práctico. Por ello, para acercarnos al objetivo que se pretende, el último sumando se transforma como una función de la composición. La descripción se realizó en un trabajo previo [14].

Bajo un punto de vista matemático, esta ecuación puede asimilarse a la derivada de una función multivariable del tipo $g(p, T, x_1, x_2, \dots) = 0$ que surge al transformar la función extensiva “G” en intensiva considerando el número total de moles n .

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{p,x_j} dT + \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_{T,x_j} dp + \sum_{k=1}^{C-1} \left(\frac{\partial g}{\partial x_k} \right)_{p,T,x_j \neq k,C} dx_k \quad (3)$$

Apuntar que todo este planteamiento es aplicable a la correspondiente magnitud de exceso g^E , en cuyo análisis se concentran los estudios de equilibrio entre fases, por lo que también esta presentación debe dirigirse a las aplicaciones sobre dicha cantidad.

La energía de Gibbs molar de una solución multicomponente se expresa también en forma adimensional como: $g = G/RT = G^E/RT + G^{ideal}/RT = g^E + \sum x_i g_i + \sum x_i \ln x_i$ donde la cantidad de exceso juega un papel en la suma indicada y estos valores se obtienen por experimentación. Por ello, en la mayor parte de los estudios sobre disoluciones la modelización se aplica sobre las cantidades de exceso en lugar de sobre la función de Gibbs total, g .

Varias son las razones que justifican la elección de la función de Gibbs como cantidad/magnitud de referencia termodinámica. Por ello, en este momento parece conveniente plantear el estado del arte, conocer los antecedentes en este campo y lo que puede llevarse a cabo para, o bien modificar alguno de los modelos existentes, o aportar nuevas contribuciones. Es importante considerar la dependencia de la función de Gibbs con p , T y x_i , tal como se refleja en las ecuaciones anteriores (1-3). Sin embargo, la mayoría de los modelos actualmente empleados son independientes de la presión al considerar mínima la influencia de dicho parámetro sobre el estado líquido, pero ello no resulta suficiente cuando se pretende conseguir un modelo general para su implementación en simulación de procesos de separación.

En el apéndice se recogen las expresiones de los modelos de Wilson [5] y NRTL [6], dos de los modelos más utilizados y conocidos por los investigadores en este campo y que también se encuentran implementados en los simuladores comerciales que se usaron este trabajo. Nuestra particular contribución es, como se indicó en la sección 1.2., evaluar la participación de un modelo que se detalla a continuación en la simulación de procesos de separación, analizando la eficiencia de su implementación.

2.2. Un modelo para la función de Gibbs

En trabajos anteriores [15,16] se propuso el desarrollo y empleo de un modelo matemático-termodinámico para la función de Gibbs de sistemas multicomponentes, válido también para sus funciones derivadas. Dicho modelo se relaciona con la composición, temperatura y presión, dando lugar a una expresión final con las tres variables intensivas indicadas; de esta forma, se consigue una expresión general $g(p, T, x_1, x_2, \dots) = 0$ que en la sección anterior se indicó como objetivo. El modelo propuesto para una binaria es:

$$g^E(p, T, x_1) = z_1(1 - z_1) \sum_{i=0}^m g_i(p, T) z_1^i \quad (4)$$

donde z_1 se refiere a la llamada "fracción activa" que es función de la fracción molar del primer componente de la mezcla x_1 , y de un parámetro k a determinar mediante:

$$z_1 = \frac{x_1}{x_1 + k(p, T)x_2} \equiv z \quad (5)$$

detalles particulares sobre el cálculo del parámetro $k(p, T)$ han sido expuestos en publicaciones anteriores [9,10]. Para simplificar, en este trabajo el parámetro se considerará independiente de p y T , y su valor se obtendrá para cada una de las propiedades como una variable más en el proceso de ajuste. Los parámetros $g_i(p, T)$ adoptaron una forma funcional que se consideró adecuada con la inclusión de p y T , a través de la relación:

$$g_i(p, T) = g_{i1} + g_{i2}p^2 + g_{i3}pT + \frac{g_{i4}}{T} + g_{i5}T^2 \quad (6)$$

Una de las ventajas del modelo, con la forma polinómica de sus expresiones (4) y (6), es que permite deducir otras cantidades derivadas, como son los coeficientes de actividad, entalpías, capacidades térmicas, etc. Cualquier obra de Termodinámica fundamental [4] muestra como la función de energía de Gibbs es capaz de generar las correspondientes para otras cantidades termodinámicas:

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad C_p = -T \left[\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right]_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T, \quad A = G - p \left[\frac{\partial G}{\partial p} \right]_T, \quad S = \frac{H}{T} - \frac{G}{T} = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (7)$$

estas relaciones son aplicables a las correspondientes cantidades de exceso. Así, teniendo en cuenta la función de Gibbs expuesta antes, las expresiones particulares para las cantidades de exceso como se indican en (7) son:

$$h^E = z(1 - z) \sum_{i=0}^m \left(g_{i1} + g_{i2}p^2 + \frac{2g_{i4}}{T} - g_{i5}T^2 \right) z^i \quad (8)$$

$$c_p^E = z(1 - z) \sum_{i=0}^m -2 \left(\frac{g_{i4}}{T^2} + g_{i5}T \right) z^i \quad (9)$$

$$v^E = z(1 - z) \sum_{i=0}^m (2g_{i2}p + g_{i3}T) z^i \quad (10)$$

$$a^E = z(1 - z) \sum_{i=0}^m \left[g_i - \left(\frac{dg_i}{dp} \right) \right] z^i \quad (11)$$

$$s^E = -z(1 - z) \sum_{i=0}^m \left(\frac{dg_i}{dT} \right) z^i \quad (12)$$

de estas cantidades, la función de Gibbs se consigue con valores experimentales directos sobre equilibrio entre fases, principalmente de los ELVs. Otras cantidades derivadas, las tres primeras del conjunto (8-12), también pueden ser obtenidas por experimentación, directa o indirecta, mientras que la función de Helmholtz y la de entropía son calculadas a partir de las anteriores. Además de las referenciadas arriba existen otras que no se han presentado para no alargar innecesariamente el artículo.

La propuesta de un nuevo modelo viene impulsada por el inconveniente que presentan los modelos clásicos [5,6] para conseguir correlaciones aceptables cuando se tratan varias propiedades de un mismo sistema. Dichos modelos sobre la función de Gibbs son reseñados en el apéndice y contienen a las variables composición y temperatura, pero las derivadas matemáticas dan lugar a expresiones muy complejas, disminuyendo claramente la capacidad regresora del modelo. Otro inconveniente de los modelos clásicos es que no contienen a la variable presión, no pudiendo obtenerse algunas de las expresiones mostradas antes (8-12).

3. El modelo propuesto en la correlación de datos de la binaria benceno+heptano

El modelo planteado antes tiene como uno de sus objetivos el empleo en simulación de un proceso de destilación. Tal como se menciona en la introducción, el camino para conseguirlo requiere dos pasos. El primero, dirigido a comprobar la utilidad del modelo en la correlación de las multipropiedades características de una determinada mezcla y que, lógicamente, están relacionadas a través de las correspondientes expresiones (8-10) que proporciona el formalismo termodinámico. El segundo paso se refiere a la implementación del modelo en la simulación teórica de una columna de destilación para conseguir una separación previamente establecida. Con el fin de provocar la mayor exigencia del modelo se necesita un sistema densamente experimentado. Se procede por tanto a una intensa búsqueda bibliográfica con el fin de escoger un sistema concreto, con una base de datos accesible, para analizar la capacidad del modelo propuesto. El resultado de la búsqueda se representa en la Figura 5, en un diagrama de barras en 3D con aquellos sistemas que ofrecen el mayor volumen de datos experimentales, todos ellos mezclas binarias con hidrocarburos aromáticos.

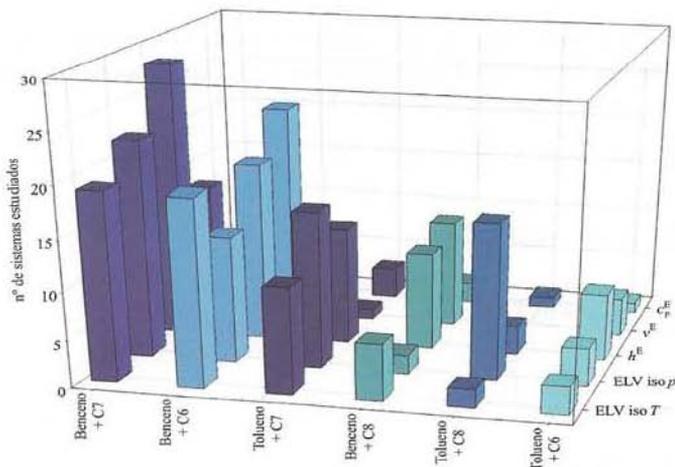


Figura 5. Representación en 3D de datos de propiedades con la mayor información de binarios

Se observa que el sistema benceno+heptano ofrece la mayor cantidad de datos de ELV (isotérmicos e isobáricos) y de entalpías, siendo por tanto el mejor candidato a la modelización que se pretende, con la correlación conjunta de las diferentes propiedades termodinámicas usando un modelo único. En la Tabla 1 se reflejan las referencias utilizadas en la generación de la base de datos del sistema benceno+heptano, como paso previo para desarrollar el procedimiento de correlación. Allí se indican las condiciones de operación (presión y temperatura), así como la propiedad termodinámica encontrada.

Para llevar a cabo la correlación simultánea de los datos extraídos de la literatura y el conjunto de ecuaciones (4-10), se empleó un algoritmo genético (AG) utilizando un procedimiento de mínimos-cuadrados. En todos los casos, el parámetro k se consideró distinto para cada una de las propiedades y se sometió en el algoritmo al mismo procedimiento de ajuste con el fin de minimizar las diferencias entre las estimaciones del modelo y los datos experimentales.

Tabla 1. Datos experimentales de diferentes propiedades termodinámicas encontradas en la literatura para el sistema binario benceno+heptano utilizados en procesos de correlación de este trabajo.

Propiedad	p/kPa	T/K	Nº datos	Referencia	Propiedad	p/kPa	T/K	Nº datos	Referencia
ELV	--	293.15	22	Ref.[19]	ELV	101.3	--	22	Ref.[28]
ELV	--	298.13	10	Ref.[20]	h^E	101.3	288.15	14	Ref.[29]
ELV	--	312.94	10	Ref.[20]	h^E	101.3	293.15	15	Ref.[30]
ELV	--	318.15	15	Ref.[21]	h^E	101.3	298.15	17	Ref.[30]
ELV	--	328.15	18	Ref.[22]	h^E	101.3	303.15	15	Ref.[30]
ELV	--	333.15	12	Ref.[23]	h^E	101.3	308.15	15	Ref.[30]
ELV	--	348.15	11	Ref.[24]	h^E	101.3	318.15	15	Ref.[30]
ELV	--	353.15	11	Ref.[25]	c_p^E	101.3	293.15	9	Ref.[31]
ELV	24.0	--	9	Ref.[26]	c_p^E	101.3	298.15	9	Ref.[31]
ELV	40.0	--	8	Ref.[27]	c_p^E	101.3	303.15	9	Ref.[31]
ELV	53.3	--	8	Ref.[28]	v^E	101.3	283.15	15	Ref.[32]
ELV	66.7	--	7	Ref.[27]	v^E	101.3	293.15	10	Ref.[33]
ELV	80.0	--	8	Ref.[27]	v^E	101.3	298.15	14	Ref.[33]
ELV	93.3	--	8	Ref.[27]	v^E	101.3	303.15	10	Ref.[33]
ELV	96.0	--	23	Ref.[28]	v^E	101.3	308.15	13	Ref.[32]
ELV	98.6	--	18	Ref.[28]	v^E	101.3	318.15	17	Ref.[32]

La función objetivo establecida para conseguir una óptima minimización fue:

$$FO(g_{ij}, k_g, k_h, k_c, k_v) = \sum_{n=1}^2 \sum_m \left(\frac{\gamma_{n,m}^{\text{exp}} - \gamma_{n,m}^{\text{cal}}}{\gamma_{n,m}^{\text{exp}}} \right)^2 + \sum_m \left(\frac{h_m^{\text{E,exp}} - h_m^{\text{E,cal}}}{h_m^{\text{E,exp}}} \right)^2 + \sum_m \left(\frac{c_{p,m}^{\text{E,exp}} - c_{p,m}^{\text{E,cal}}}{c_{p,m}^{\text{E,exp}}} \right)^2 + \sum_m \left(\frac{v_m^{\text{E,exp}} - v_m^{\text{E,cal}}}{v_m^{\text{E,exp}}} \right)^2 \quad (13)$$

La utilización de una potente herramienta matemática como es el AG viene aconsejada por algunas razones. En primer lugar, por el elevado número de parámetros que incluye el modelo propuesto, que también da lugar a un alto número de variables en la expresión (13), y la posibilidad de que ésta sea no-convexa con la presencia de varios extremos locales. Segundo, comentar que el empleo de algunos métodos numéricos

clásicos no siempre resulta adecuado, ya que en su propio procedimiento de regresión utilizan complejos sistemas de ecuaciones no lineales que complican la obtención de parámetros que proporcionen el mejor ajuste posible (mínimo global del error). Estos inconvenientes pueden resolverse, al menos parcialmente, empleando un AG elaborado expresamente y ya utilizado por los autores en un trabajo anterior [16]. Los resultados numéricos conseguidos en el ajuste se presentan en la Tabla 2.

Los valores de los errores estándar que se muestran en dicha Tabla 2, asociados al ajuste de cada una de las cantidades termodinámicas que en este trabajo se han representado genéricamente por Y^E , se han determinado mediante la expresión que establece la desviación estándar, ecuación (14), y donde n_Y representa al número de puntos experimentales de la propiedad considerada.

$$s(Y^E) = \left[\sum_{j=1}^{n_Y} (Y_{j,\text{exp}}^E - Y_{j,\text{cal}}^E)^2 / n_Y \right]^{1/2} \quad (14)$$

Nota: En todo el manuscrito se emplean minúsculas para representar las cantidades termodinámicas. Sin embargo, se ha escogido la letra Y para representar una función genérica de exceso en la ecuación (4), en lugar de y^E , para evitar confusiones con el símbolo de la composición en fase vapor muy utilizada en estudios de equilibrio entre fases.

Tabla 2. Valores de los parámetros del modelo (4-6) ajustado a los datos del ELV, isotérmico e isobárico, entalpías, capacidades térmicas, y volúmenes exceso, del sistema binario benceno+heptano, extraídos de referencias de tabla 1, junto a sus errores estándar.

	g_{0j}	g_{1j}	g_{2j}
$j = 1$	-633.9	-23.6	135.5
$j = 2$	8.09×10^{-9}	-1.07×10^{-8}	1.40×10^{-9}
$j = 3$	3.98×10^{-9}	3.79×10^{-9}	1.40×10^{-9}
$j = 4$	408687.1	445459.7	3829.9
$j = 5$	2.92×10^{-3}	-9.82×10^{-3}	5.84×10^{-3}
$s(g^E/RT)$	0.010		
$s(\gamma_i)$	0.049		$k_\gamma = 0.815$
$s(h^E)$	44		$k_h = 0.829$
$s(c_p^E)$	0.2		$k_c = 1.049$
$s(v^E)$	21		$k_v = 1.235$

Al mismo tiempo, toda la información resultante del tratamiento matemático se recoge en las figuras que se comentan a continuación. En las Figuras 6 (a-f) se muestra el grado de representación del modelo frente a los datos experimentales de diferentes cantidades de mezcla para el sistema estudiado, utilizando el conjunto de parámetros obtenidos. En general, los resultados conseguidos pueden considerarse aceptables y esta calificación se confirma más adelante cuando se comparan los resultados con los estimados mediante otros modelos. Las representaciones en las Figuras 6 (a-f) se han llevado a cabo en forma tridimensional con el fin de acoger la máxima información de distintos casos (diferentes condiciones) para una única propiedad. Específicamente, las tres primeras, Figuras 6(a-c) recogen la información de entalpías, capacidades térmicas y volúmenes de exceso, determinados a varias temperaturas, siendo bastante aceptable

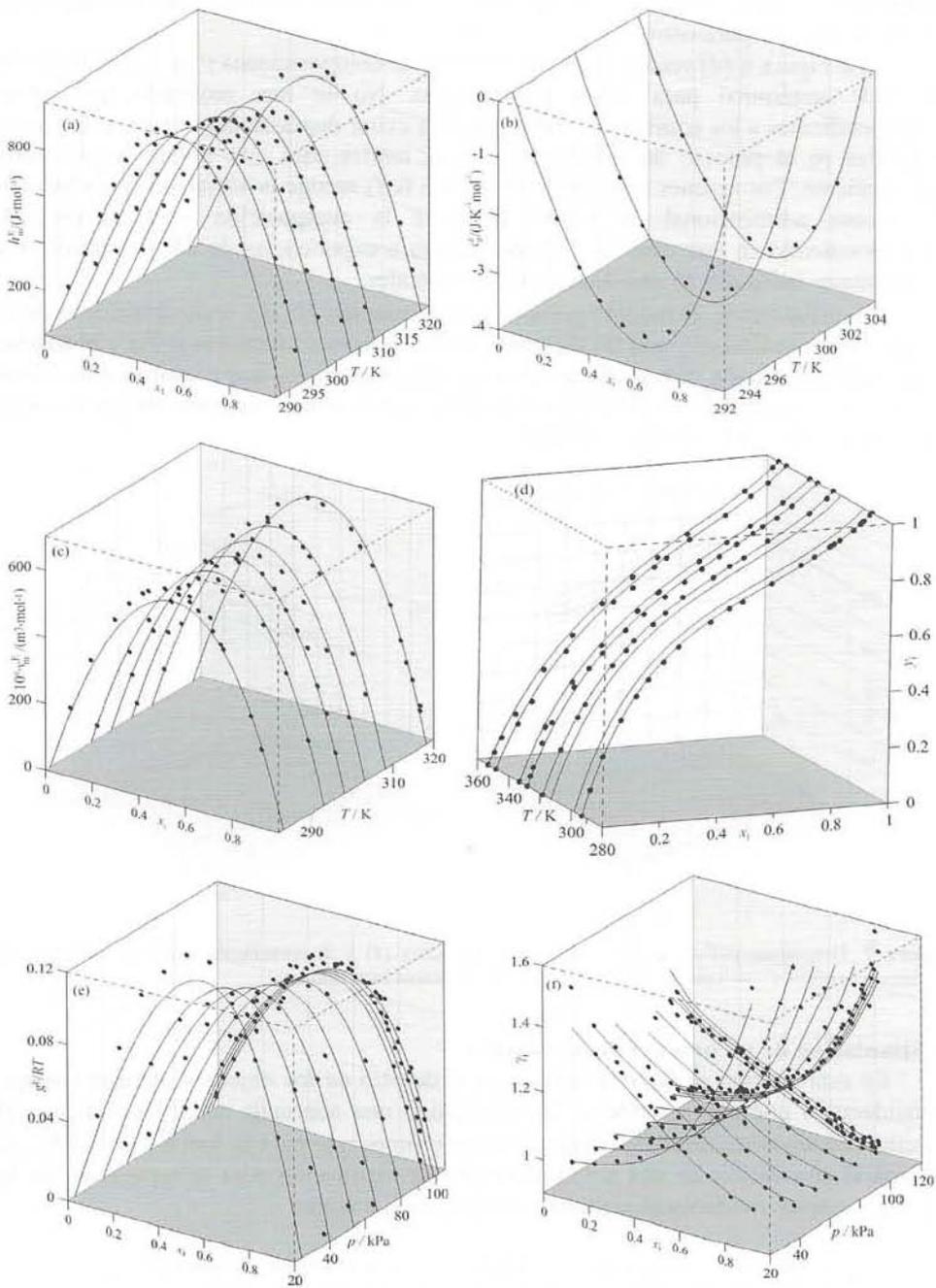


Figura 6. Representación de distintas propiedades de mezcla en 3D obtenidas para el sistema benceno+heptano, en función de la composición del aromático. Datos experimentales de la literatura (●), y (—) correlación obtenida mediante el modelo propuesto. (a) entalpías h^E a varias T (b) c_p^E a varias T , (c) v^E a varias T , (d) y vs x,y , a varias T , (e) (g^E/RT) a varias p , (f) χ a varias p .

la bondad del ajuste de todas ellas que han sido obtenidas con el mismo modelo y con un único juego de parámetros.

La Figura 6 (d) recoge la representación de composiciones y vs x , obtenidas de un ELV isotérmico para varias temperaturas. No se han mostrado las curvas correspondientes a los equilibrios isobáricos para evitar duplicidades, ya que estas serán utilizadas en el proceso de simulación que se realiza para este trabajo y utilizadas seguidamente. Por razones análogas, la Figura 6 (e,f) recoge la variación de la función de exceso adimensional de Gibbs frente a la composición y a la presión, correspondiendo en este caso las distintas curvas a experiencias de ELVs isobáricos a las presiones indicadas en uno de los ejes horizontales.

Adicionalmente, el modelo permite la construcción 3D del comportamiento de la mezcla aquí considerada, con un diagrama de las variables intensivas p - T - x,y obtenidas en la experimentación directa. Se generan así unas superficies que engloban a los casos isobáricos e isotérmicos, si bien para una mejor visión se han separado ambos casos en las Figuras 7(a) y 7(b), respectivamente.

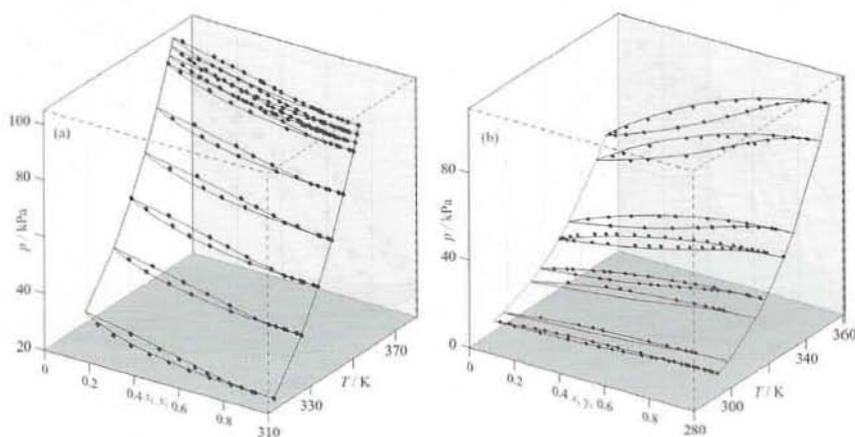


Figura 7. Diagramas p - T - x,y de los datos experimentales (●) y la correlación obtenida mediante el modelo propuesto (—) para: (a) casos isobáricos, (b) casos isotermos.

4. Simulación de un proceso de destilación

En esta sección se plantea la resolución de otro de los objetivos de este trabajo. Considerando que previamente se ha conseguido una adecuada modelización para el sistema benceno+heptano empleando el modelo propuesto para la función de Gibbs, se plantea la simulación de una columna simple de destilación para la separación de la binaria y con las condiciones siguientes impuestas al proceso.

- a) Alimentación de entrada con composición de 0,45 en fracción molar de benceno, en estado de líquido saturado y presión atmosférica.
- b) Despreciables pérdidas de presión a lo largo de la columna
- c) Eficacia del 100% para cada plato
- d) Valor de la relación de reflujo: 2,8, siendo 1,89 el valor mínimo.
- e) Una calidad para el destilado de 0,9 en fracción molar de benceno
- f) Composición de colas de 0,01 en fracción molar de benceno

La simulación termodinámico-matemática forma parte del diseño global de una columna de destilación (que incluye diseño geométrico, mecánico y económico) pero constituye un paso previo e imprescindible que consiste en definir el número de platos necesarios de la columna para lograr la separación planteada. En cada plato se establece una situación particular de equilibrio de fases líquido-vapor como el que se aprecia en el esquema de la Figura 3(b). Otras cuestiones adicionales que deben tenerse en cuenta a la hora del diseño/funcionamiento final de la columna son:

El destilado se recogerá en un condensador completo, recirculando la cantidad necesaria para cumplir con la relación de reflujo.

La experimentación de la mezcla muestra un estrechamiento de la curva $y-x$ en la zona rica en benceno que complica la separación en esta región, ya que limita la calidad del destilado impuesta en el apartado (e) de las condiciones.

Las colas de la columna se envían a un calderín tipo kettle, en el cual se alcanzan condiciones de equilibrio, considerándose una etapa de separación adicional.

Como método complementario al modelo se emplea un procedimiento gráfico conocido, muy útil en el campo de la ingeniería química, como es el de McCabe-Thiele [1,2]. El método, planteado analíticamente resulta simple de resolución y pertenece a los denominados *procedimientos de etapas de equilibrio* [34], los cuales, al contrario que los métodos de no-equilibrio, basados en velocidad de transferencia, se fundamentan en la tendencia natural de las fases presentes en cada plato a evolucionar hacia condiciones de equilibrio. Ello da lugar a una eficacia de cada plato que consiste en una relación que compara las composiciones reales que se alcanzan en el plato y las de equilibrio experimental. Más detalles del método pueden encontrarse en cualquier obra elemental de procesos de separación [2].

El resultado de la simulación llevada a cabo con la reproducción de los datos de ELV a $p=101.32$ kPa de la literatura [27] mediante el modelo (4-6) y con los parámetros de la Tabla 2, indica la necesidad de establecer 21 platos teóricos, siendo introducida la alimentación en el plato que ocupa el lugar 12. Las concentraciones de ambas fases y la temperatura en cada plato se recogen en la Tabla 3, en la que se ha señalado la posición del plato de alimentación.

La simulación también se realizó mediante el software comercial Distill© (ver A. 7.2.), el cual utiliza una versión analítica del método McCabe-Thiele. En dicho software se encuentran implementados varios modelos clásicos de correlación, incluyendo el de Wilson [5], ecuación (A.1) y NRTL [6], ecuación (A.4), los cuales han sido utilizados de manera independiente para reproducir los datos de ELV en el proceso de simulación. Los parámetros de estas expresiones, proporcionados por la base de datos del propio software, se muestran en la Tabla 4 junto a las desviaciones estándar determinadas mediante la expresión (14). Estas desviaciones, como era de esperar, resultan algo inferiores a las conseguidas con el modelo que aquí se ha propuesto, Tabla 2, pero es preciso tener en cuenta que los modelos de la Tabla 4 solo correlacionan datos de ELV isobáricos a 101.32 kPa por lo que, al contrario que el modelo propuesto en las ecuaciones (4-6), aquellos no tienen en consideración el resto de propiedades del sistema en estudio ni las condiciones de este trabajo. Los resultados de la simulación con estos modelos están reflejados en la Tabla 3 y dan lugar a un total de 21 platos teóricos, siendo el de alimentación el que ocupa el lugar 12. La Tabla 4 muestra los valores de los parámetros de cada uno de los modelos.

El software Distill© también permite el empleo del modelo de contribución grupal UNIFAC, versión de Weidlich y Gmehling [7], el cual predice valores del ELV del

sistema en cuestión en el rango completo de composiciones de ambas fases. El método UNIFAC estima la alimentación en el plato 13 y un total de 22 etapas para lograr la separación, con diferencias en las propiedades con respecto a los anteriores.

Tabla 3. Detalle del número de platos teóricos y la situación del plato de alimentación, con los valores de las composiciones de ambas fases y temperatura en cada etapa, obtenidos en el procedimiento de diseño de una columna de destilación para la separación de la mezcla benceno(1)+heptano(2) y empleando el método McCabe-Thiele. La correlación de datos experimentales de ELV de la literatura [27] se realiza mediante las ecs. (4-6) y con parámetros de la Tabla 2. También se expresan los resultados obtenidos con los modelos de Wilson y NRTL, con parámetros de la Tabla 4. Las tres últimas columnas recogen los resultados del modelo predictivo UNIFAC. La situación del plato de alimentación para cada caso se sombrea en la Tabla.

Plato	Ecuaciones (4-6)			Wilson			NRTL			UNIFAC		
	x_1	y_1	T/K	x_1	y_1	T/K	x_1	y_1	T/K	x_1	y_1	T/K
1	0.875	0.900	353.78	0.874	0.900	353.86	0.874	0.900	353.89	0.881	0.900	353.60
2	0.849	0.882	353.96	0.847	0.881	354.06	0.846	0.881	354.09	0.861	0.886	353.71
3	0.821	0.863	354.16	0.817	0.861	354.29	0.816	0.860	354.33	0.839	0.871	353.83
4	0.789	0.842	354.42	0.783	0.839	354.58	0.782	0.838	354.62	0.816	0.856	353.99
5	0.754	0.818	354.73	0.745	0.814	354.94	0.742	0.813	354.99	0.789	0.838	354.19
6	0.713	0.792	355.12	0.701	0.786	355.39	0.698	0.784	355.45	0.758	0.818	354.45
7	0.667	0.762	355.62	0.653	0.754	355.96	0.647	0.751	356.04	0.721	0.795	354.78
8	0.616	0.728	356.23	0.599	0.718	356.64	0.593	0.714	356.74	0.678	0.768	355.21
9	0.562	0.691	356.96	0.544	0.678	357.43	0.536	0.673	357.56	0.629	0.737	355.77
10	0.508	0.651	357.77	0.491	0.638	358.28	0.482	0.632	358.44	0.575	0.700	356.47
11	0.459	0.611	358.60	0.443	0.599	359.13	0.433	0.592	359.32	0.517	0.660	357.30
12	0.415	0.574	359.38	0.402	0.563	359.91	0.392	0.556	360.11	0.462	0.618	358.21
13	0.361	0.524	360.47	0.343	0.508	361.15	0.329	0.495	361.46	0.412	0.577	359.13
14	0.294	0.455	361.94	0.274	0.433	362.80	0.257	0.415	363.23	0.350	0.521	360.42
15	0.222	0.371	363.73	0.202	0.345	364.74	0.185	0.324	365.88	0.275	0.442	362.24
16	0.155	0.279	365.61	0.138	0.253	366.70	0.124	0.233	367.15	0.196	0.346	364.44
17	0.099	0.194	367.36	0.088	0.173	368.38	0.078	0.155	368.75	0.129	0.247	366.64
18	0.059	0.123	368.76	0.054	0.109	369.65	0.047	0.097	369.92	0.079	0.161	368.49
19	0.033	0.072	369.76	0.031	0.066	370.52	0.027	0.057	370.70	0.045	0.097	369.83
20	0.017	0.039	370.40	0.017	0.037	371.08	0.015	0.031	371.18	0.025	0.055	370.70
21	0.008	0.019	370.79	0.009	0.019	371.43	0.007	0.016	371.50	0.013	0.029	371.22
22										0.006	0.014	371.53

Tabla 4. Valores de los parámetros de los modelos de Wilson [5], ec. (A.1), y NRTL [6], ec. (A.2.), obtenidos en la correlación de los datos del ELV isobárico del sistema benceno+heptano de la literatura [27], utilizados en la simulación de la columna de destilación realizada mediante los software comerciales Distill y Aspen Plus, junto a sus errores estándar.

	Distill©		Aspen Plus©	
	Wilson	NRTL	Wilson	NRTL
a_{12}	213.88	-360.94	0.500	0.0
b_{12}	0.0	0.0	-75.48	404.43
a_{21}	162.94	762.59	-0.500	0.0
b_{21}	0.0	0.0	-117.22	-195.03
α		0.302		0.300
$s(g^E/RT)$	0.0061	0.0065	0.0043	0.0043
$s(\gamma_i)$	0.043	0.046	0.032	0.035

Para contrastar relativamente los resultados se recurrió también a una simulación del mismo proceso utilizando ahora otro software comercial, el Aspen Plus©, que emplea un procedimiento de cálculo más riguroso, el RadFrac, más preciso que el de

McCabe-Thiele. Dicho procedimiento se enmarca dentro de los de etapas de equilibrio aunque, al contrario que el Distill© realiza un menor número de suposiciones, obteniendo resultados más próximos a la realidad a cambio de un mayor esfuerzo computacional. En ocasiones la escasez de datos experimentales hace que los modelos deban recurrir a métodos predictivos poco fiables que desvirtúan las posibilidades de “*cálculos rigurosos*”. Los procedimientos de esta naturaleza no suelen aportar resultados muy diferentes a los de los métodos aproximados, siempre y cuando estos se apliquen en el rango de validez de las simplificaciones realizadas, sin embargo, son fundamentales su empleo cuando se pretende conseguir resultados en mezclas multicomponentes. En cualquier caso, siempre aportan una información más precisa del proceso que se diseña. Para este trabajo se emplearon los parámetros proporcionados por el propio software de los modelos de correlación, ver Tabla 4.

Tabla 5. Platos teóricos (incluido el de alimentación), composiciones de líquido y vapor, y temperaturas, obtenidas en la simulación de una columna de destilación para la separación de la mezcla benceno+heptano mediante el método RadFrac del software Aspen Plus © con la correlación de datos de ELV [27] utilizando los modelos de Wilson y NRTL con parámetros de la Tabla 4, y el modelo predictivo UNIFAC. El plato de alimentación para cada caso es el que se encuentra sombreado.

Plato	Wilson			NRTL			UNIFAC		
	x_1	y_1	T/K	x_1	y_1	T/K	x_1	y_1	T/K
1	0.900	0.920	353.71	0.899	0.919	353.72	0.900	0.913	353.47
2	0.871	0.900	353.90	0.871	0.899	353.91	0.883	0.900	353.55
3	0.839	0.879	354.14	0.840	0.879	354.14	0.865	0.887	353.65
4	0.803	0.855	354.44	0.805	0.856	354.43	0.845	0.874	353.75
5	0.761	0.828	354.84	0.764	0.830	354.80	0.824	0.860	353.89
6	0.712	0.798	355.34	0.717	0.800	355.28	0.801	0.844	354.05
7	0.658	0.762	355.97	0.663	0.765	355.90	0.774	0.827	354.25
8	0.599	0.723	356.74	0.604	0.726	356.65	0.743	0.807	354.51
9	0.541	0.680	357.60	0.544	0.683	357.53	0.707	0.784	354.84
10	0.486	0.637	358.51	0.487	0.639	358.46	0.665	0.758	355.27
11	0.438	0.597	359.37	0.437	0.598	359.35	0.617	0.727	355.81
12	0.399	0.562	360.12	0.397	0.562	360.14	0.566	0.693	356.48
13	0.341	0.506	361.34	0.337	0.504	361.42	0.514	0.655	357.24
14	0.273	0.432	362.93	0.268	0.428	363.06	0.463	0.617	358.07
15	0.203	0.346	364.76	0.199	0.340	364.92	0.427	0.588	358.71
16	0.141	0.257	366.59	0.138	0.251	366.74	0.375	0.542	359.75
17	0.092	0.177	368.18	0.090	0.173	368.29	0.307	0.476	361.26
18	0.057	0.115	369.40	0.056	0.112	369.47	0.231	0.389	363.22
19	0.034	0.070	370.25	0.033	0.068	370.29	0.160	0.293	365.39
20	0.019	0.040	370.80	0.019	0.039	370.82	0.102	0.202	367.38
21	0.010	0.022	371.15	0.010	0.021	371.16	0.061	0.128	368.94
22							0.035	0.076	370.02
23							0.019	0.042	370.71
24							0.009	0.021	371.12

En el caso de los dos modelos de correlación empleados (Wilson, NRTL) con Aspen-Plus©, se obtuvieron diseños de la columna idénticos al caso anterior, estimándose un total de 21 etapas teóricas, alimentadas en el plato 12. Respecto a la simulación con UNIFAC, el software aumenta el número de platos hasta un total de 24, con la alimentación en el plato 14. En la Tabla 5 se muestra el detalle de los resultados obtenidos con este software. Una valoración gráfica con la comparación de resultados, estimados con el modelo aquí propuesto y los conseguidos con el Aspen Plus© se muestra en la Figura 8.

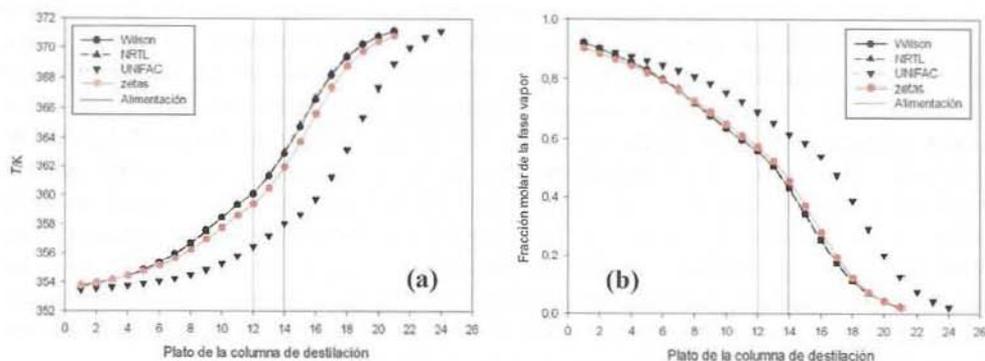


Figura 8. Perfiles de temperatura (a) y composición de la fase vapor (b) a lo largo de la columna, obtenidas en la simulación con el modelo propuesto y con el simulador Aspen Plus © (utilizando Wilson, NRTL y UNIFAC) en cada uno de los platos/etapas de equilibrio de una columna de destilación para la separación de la mezcla benceno+heptano y con las condiciones de operación fijadas.

5. Conclusiones

Se proyectó realizar un trabajo incluyendo las diferentes etapas que se representan en el esquema de la Figura 9. La implementación completa requiere de una última etapa referente al diseño de cuestiones de tipo mecánica y fluido-dinámica de la columna de destilación. Por ello, en el esquema se ha remarcado con línea discontinua aquellas etapas que se han resuelto en éste trabajo, dejando para un trabajo futuro la correspondiente al “desarrollo” del sistema completo. Dicho de otra forma solo se ha llevado a cabo las partes reseñadas como objetivos iniciales de este trabajo.

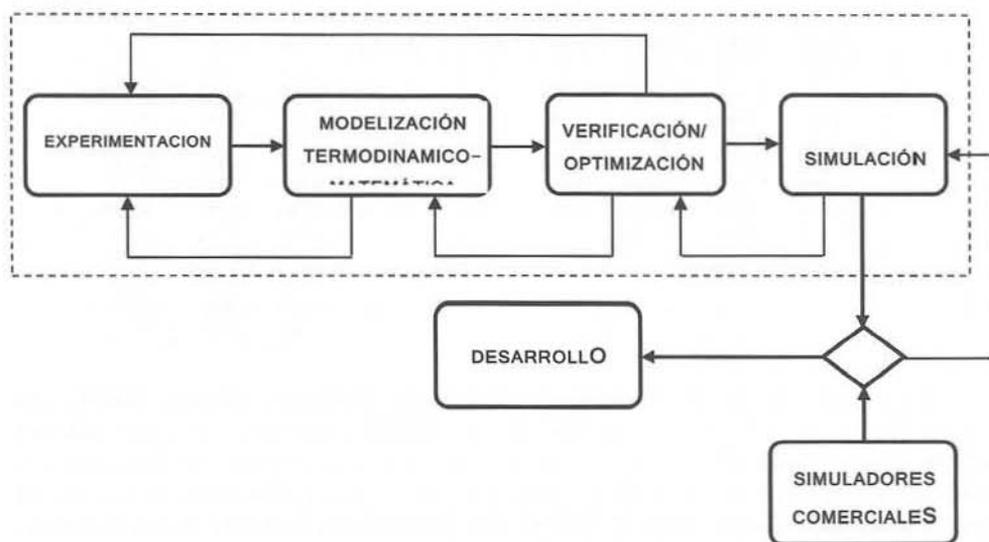


Figura 9. Esquema de las etapas seguidas en este trabajo para la simulación de una columna de destilación

El resumen del trabajo se concluye en los siguientes comentarios. Se ha implementado un modelo de naturaleza polinómica para la función de Gibbs, con parámetros dependientes de la presión y la temperatura, para la correlación conjunta de propiedades termodinámicas de mezcla. Se realiza una aplicación práctica para el sistema binario benceno+heptano, el cual se presenta en la literatura con una base de datos amplia sobre diversas cantidades obtenidas en condiciones diferentes de operación. La bondad de la correlación multipropiedad realizada por el modelo propuesto resulta aceptable, lográndose con este modelo una buena reproducción de todas las cantidades correlacionadas. Se ha recurrido a dos modelos clásicos (Wilson y NRTL) para comparar la calidad del ajuste del ELV a 101,32 kPa, valorándose la capacidad de representación del modelo. Los resultados aconsejan la utilidad del modelo para su uso en procedimientos de simulación de torres de destilación. En la siguiente etapa, se implementa el modelo para resolver la separación de la binaria benceno+heptano (por ser el sistema más estudiado) con unas condiciones de contorno establecidas previamente. La simulación se realiza con el método McCabe-Thiele, método tradicional conocido en el campo de la ingeniería química, que determina el número de platos/etapas teóricas necesarias para separar los componentes hasta las composiciones fijadas. Los resultados de la simulación proyectada con el modelo se valoran llevando a cabo una comparación con los obtenidos mediante dos software comerciales, Distill© y Apen-Plus© (ver Apéndice 7.2). El primero utiliza el mismo método de McCabe-Thiele y el segundo el método RadFrac, más elaborado pero de mayor precisión. Ambos software permiten la estimación del número de platos y la caracterización de los equilibrios en cada etapa mediante el método de contribución de grupos UNIFAC, cuyos resultados también se presentan.

Los diferentes resultados con el modelo propuesto se comparan con los de los dos software indicados, mediante el análisis de los perfiles de temperatura y composición en cada etapa/plato de equilibrio. La observación gráfica y analítica indica que el modelo reproduce bien la simulación de la columna proyectada si los resultados se comparan con los estimados empleando modelos clásicos de correlación (Wilson y NRTL), sin embargo se alejan de aquellos estimados por UNIFAC, que impone un mayor número de platos (24 frente a 21, implicando un mayor coste para el mismo objetivo) y diferencias en los gradientes de composición y térmico a lo largo de la columna.

De este trabajo se obtiene una importante conclusión, como es la utilidad del modelo y del procedimiento propuesto, que presenta la ventaja sobre otros de representar varias de las propiedades de un determinado sistema y de su adecuación a la simulación de procesos de separación que impliquen estudios previos de equilibrio entre fases y de otras cantidades termodinámicas. Por ello, y en este mismo sentido un objetivo inmediato sería su implementación con el procedimiento RadFrac para conseguir una optimización de la simulación pretendida.

6. Literatura citada

- [1] Sinnott, R. K. *Chemical Engineering Design*. Coulson & Richardson's Chemical Engineering Series, Volume 6, 4th Ed., Elsevier (2005).
- [2] Wankat, P. C. *Ingeniería de los procesos de separación*. 2th. Ed., Prentice-Hall. (2008).

- [3] Gmehling, J.; Onken, U.; Arlt, W.; Grenzheuser, P.; Rarey, J.; Weidlich, U. *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection: Chemistry Data Series*; DECHEMA: Frankfurt, 1977, Parts 1-8.
- [4] Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 7th Ed., McGraw-Hill, Inc. (2005).
- [5] Wilson, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *J. Am. Chem. Soc.* 86, 127-130 (1964).
- [6] Renon, H.; Prausnitz, M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* 14: 135-144 (1968).
- [7] Weidlich, U.; Gmehling, J. A Modified UNIFAC Model. I. Prediction of VLE, h^E , γ . *Ind. Eng. Chem. Res.* 26: 1372-1381 (1987).
- [8] Fredenslund, Aa.; Gmehling, J.; Rasmussen, P. *Vapor-liquid Equilibria Using UNIFAC. A Group Contribution Method*. Elsevier: Amsterdam, 1977.
- [9] Pacheco, J. M.; Ortega, J. Desarrollo de un modelo simple para correlacionar cantidades termodinámicas de sistemas multicomponentes, I. Aplicación a volúmenes. *Rev. Acad. Canar. Cienc.* XIII (1-2-3): 115-135 (2001).
- [10] Ortega, J.; Espiau, F.; Saavedra, P.; Gonzalez, C. Implementación de un algoritmo genético en cálculos de equilibrio líquido-vapor. *Rev. Acad. Canar. Cienc.* XIII: 137-145 (2001).
- [11] Ortega, J.; Espiau, F.; Pacheco, J. M.; Toledo, F. J. Desarrollo de un modelo simple para correlacionar cantidades termodinámicas de sistemas multicomponentes, II. Aplicación a entalpías. *Rev. Acad. Canar. Cienc.* XVI: 91-110 (2004).
- [12] Ortega, J.; Espiau, F. Un modelo simple para correlacionar cantidades termodinámicas de sistemas multicomponentes, III. La función de energía de Gibbs en sistemas isobáricos. *Rev. Acad. Canar. Cienc.* XVII(3): 9-30 (2005).
- [13] Ortega, J.; Espiau, F. Un modelo simple para correlacionar cantidades termodinámicas de sistemas multicomponentes, IV. La función de energía de Gibbs con la presión. *Rev. Acad. Canar. Cienc.* XVIII(3-4): 143-159 (2006).
- [14] Ortega, J.; Espiau, F. Un modelo simple para correlacionar cantidades termodinámicas de sistemas multicomponentes, IV. La función de energía de Gibbs con la presión. *Rev. Acad. Canar. Cienc.* XVIII(3-4): 143-159 (2006).
- [15] Ortega, J.; Espiau, F.; Wisniak, J. Modelo empírico para correlacionar propiedades termodinámicas de soluciones binarias de sustancias no-reactivas. *Rev. Acad. Canar. Cienc.* XXI(3): 115-144 (2008).
- [16] Ortega, J.; Espiau, J.; Wisniak, J. New Parametric Model to Correlate the Gibbs Excess Function and Other Thermodynamic Properties of Multicomponent Systems. Application to Binary Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49: 406-421 (2010).
- [17] Stuart, B. Composition of shale naphtha. *J. Soc. Chem. Ind. London* 19: 989-989 (1900).
- [18] Koch, H.; Filfert, W. Breaking down and building up of hydrocarbons under hydrogenating conditions over the cobalt catalyst used in Fisher-Tropsch synthesis. *Brennst.-Chem.* 30: 213-218 (1949).
- [19] Werner, G.; Schubert, H. Equilibrium between liquid phases in the system benzene +n-heptane-acetonitrile as well as the equilibria between vapor and liquid phases of the corresponding binary systems at 20°C. *J. Prakt. Chem.* 31: 225-239 (1966).
- [20] Jain, D.V.S.; Gupta, V.K.; Lark, B.S. Thermodynamics of n-alkane mixtures. V. Vapor pressures and excess Gibbs energies of n-heptane+benzene and n-octane+benzene. *J. Chem. Thermodyn.* 5: 451-454 (1973).

- [21] Palmer, D.A.; Smith, B.D. Thermodynamic excess property measurements for acetonitrile-benzene-n-heptane system at 45°C. *J. Chem. Eng. Data.* 17: 71-76 (1972).
- [22] Kudryavtseva, L.S.; Viit, A.; Eisen, O. Vapor-liquid equilibrium in 1-heptene-heptane, 1-heptene-octane, heptane-octane, benzene-thiophene, benzene-heptane, and thiophene-heptane binary systems at 55.deg. *Eesti NSV Tead. Akad. Toim. Keem. Geol.* 20: 292-296 (1971).
- [23] Brown, I.; Ewald, A.H. Liquid-vapor equilibria II. The systems benzene-heptane. *Aust. J. Sci. Res. A4*: 198-212 (1951).
- [24] Fu, S. J.; Lu, B.-C.Y. Binary vapor-liquid equilibriums. *J. Appl. Chem.* 16: 324-326 (1966).
- [25] Nielsen, R.; Weber, J.H. Vapor-Liquid Equilibria at Subatmospheric Pressures. Binary and Ternary Systems Containing Ethyl Alcohol, Benzene, and n-Heptane. *J. Chem. Eng. Data.* 4: 145-151 (1951).
- [26] Sieg, L. Vapor-liquid equilibria in binary systems of hydrocarbons of various types. *Chem. -Ing. -Tech.* 22: 322-326 (1950).
- [27] Hlousek, K.; Hala, E. Liquid-vapor equilibrium. XLIII. System benzene+n-heptane at 720, 740, and 760 mm Hg. *Coll. Czech. Chem. Commun.* 35: 1030-1040 (1970).
- [28] Michishita, T.; Arai, Y.; Saito, S. Vapor-liquid equilibriums of hydrocarbons at atmospheric pressure. *Kagaku Kogaku.* 35: 111-116 (1971).
- [29] Vileu, R.; Stanciu, F. Excess thermodynamic functions from calorimetric data. *Rev. Roum. Chim.* 11: 175-182 (1966).
- [30] Battler, J. T.; Rowley, R. L. Excess enthalpies between 293 and 323 K for constituent binaries of ternary mixtures exhibiting partial miscibility. *J. Chem. Thermodyn.* 17: 719-732 (1985).
- [31] Tanaka, R. Excess heat capacities for mixture of benzene with n-heptane at 293.15, 298.15, and 303.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 32: 176-177 (1987).
- [32] Letcher, T.M. Excess volumes of (benzene+a cycloalkane) and of (benzene + an n-alkane) at two temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* 16: 805-810 (1984).
- [33] Takenaka, M.; Tanaka, R.; Murakami, S. Molar excess volumes of (benzene+n-heptane) between 293.15 and 303.15 K by use of a vibrating densimeter. *J. Chem. Thermodyn.* 14: 399-401 (1982).
- [34] Green, D. W.; Perry, R. H. Perry's Chemical Engineer's Handbook. 8th edition. McGraw Hill, Inc., 2008.
- [35] Gen, M.; Cheng, R. Genetic Algorithms and Engineering Design, John Wiley & Sons: New York, 1997.
- [36] Goldberg, D.E. Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning: Addison-Wesley: New York, 1989.

7. APENDICE

7.1. Modelos clásicos para la función de Gibbs

Wilson (1964), introdujo una expresión semiempírica para expresar la función de Gibbs de exceso, obtenida a partir de la ecuación de Flory-Huggins.

$$\frac{g^E}{RT}(x_1, T) = -x_1 \ln [x_1 + x_2 A_{12}(T)] - x_2 \ln [(x_1 A_{21}(T) + x_2)] \quad (\text{A.1})$$

El parámetro A_{ij} se define de forma diferente en cada uno de los simuladores comerciales. En Aspen Plus© dicho parámetro se expresa en forma logarítmica,

$$\ln \Lambda_{ij}(T) = \frac{\Delta \lambda_{ij}}{RT} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (\text{A.2})$$

Mientras que en Distill© se relaciona de forma lineal,

$$\Lambda_{ij}(T) = \Delta \lambda_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (\text{A.3})$$

Renon y Prausnitz (1968) postularon el modelo NRTL (Non Random Two Liquids), basándose en el modelo de Wilson anterior, que utiliza el concepto de composición local. Considera una distribución no-aleatoria de la posición de las moléculas, situándolas por el contrario en posiciones adecuadas. La expresión final para el modelo tiene la forma:

$$\frac{g^E}{RT}(x_1, T) = x_1 x_2 \left[\tau_{21}(T) \frac{G_{21}(T)}{x_1 + x_2 G_{21}(T)} + \tau_{12}(T) \frac{G_{12}(T)}{x_1 G_{12}(T) + x_2} \right] \quad (\text{A.4})$$

donde: $G_{ij}(T) = \exp[-\alpha \tau_{ij}(T)]$

Igual que en el caso anterior, el parámetro τ_{ij} se define de forma diferente en cada simulador comercial, siendo la forma en Aspen Plus© y Distill©, respectivamente,

$$\tau_{ij}(T) = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}, \quad \tau_{ij}(T) = \Delta g_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (\text{A.5})$$

7.2. Simuladores comerciales

Las aplicaciones informáticas empleadas para realizar la comparación de los resultados obtenidos con el modelo propuesto fueron, el modulo Distill 5.0© del simulador Hysys, desarrollado por Hyprotech y el Aspen Plus V7.0© de Aspentech Inc. Actualmente, esta última empresa ha absorbido a la primera y ahora, tanto el Aspen Plus como el Hysys se constituyen como un modulo del ApenOne V7©. Por tanto, la versión de Distill© empleada es anterior a esa incidencia.

El Distill 5.0© es un módulo desarrollado exclusivamente para el diseño de operaciones de destilación para sistemas binarios o ternarios, incluyendo la posibilidad de establecer varias etapas de destilación. En el caso de los sistemas binarios, Distill 5.0© emplea un algoritmo basado en el método gráfico de McCabe-Thiele [1,2]. Sin embargo, este software no incluye un método de cálculo riguroso de las etapas de equilibrio, ni siquiera para el diseño estructural de las columnas, por lo que su aplicación se limita exclusivamente a establecer el número de etapas preliminares del procedimiento global de diseño.

El Aspen Plus V7.0© constituye la última versión de uno de los más populares simuladores de procesos químicos, con aplicaciones a varias operaciones de separación, reacciones químicas y sistemas de bombeo. El software incluye bases de datos y varios modelos termodinámicos para estimar las propiedades de los compuestos. Particularmente, para la operación de destilación, Aspen Plus V7.0© contiene tres métodos diferentes: el método de Winn-Underwood-Gilliland, el método Edmister y el método RadFrac. Este último, utilizado para este trabajo, permite un cálculo riguroso de la columna si bien no realiza su optimización, la cual se lleva a cabo de forma iterativa.

7.3. Algoritmo genético

Los métodos numéricos convencionales a veces no resultan adecuados para minimizar la función objetivo FO planteada en la ecuación (13), por lo que en este trabajo se ha utilizado un algoritmo genético (AG), cuyos principios son establecidos en la literatura especializada [35,36]. Los AG están basados en los mecanismos genéticos de reproducción y de selección natural. El AG se inicia a partir de un conjunto de posibles soluciones aleatorias cuyo tamaño elige el investigador. Cada individuo de esas poblaciones es un cromosoma y representa una solución del problema de optimización a resolver, que en nuestro caso coincide con una colección particular de parámetros del modelo adoptado. Estos cromosomas son sometidos en el AG a operaciones de cruzamiento y mutación, dando lugar a cromosomas descendientes (otras soluciones) que son evaluados para ser aptos, hasta converger en la mejor solución.

A.8. Esquema de la columna de destilación para benceno+heptano

