

MODELADO RIGUROSO DE UNA COLUMNA DE DESTILACION APLICANDO LA ECUACION DE ESTADO NO CUBICA PC-SAFT

P. Arce^(*), W. Loyola⁽²⁾, P. Robles⁽²⁾, S. Parrera⁽³⁾

(1) Fac. Ing. Química, Univ. Estatal de Campinas, P.O. Box 6066, 13083-970, Campinas-SP, Brasil

(2) Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Trujillo, Trujillo Perú

(3) Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional " José F. Sánchez Carrión", Huacho Perú

RESÚMEN

Tradicionalmente en la formación universitaria del futuro profesional de ingeniería química, el equilibrio termodinámico de fases en un proceso de destilación es enfocado mediante correlaciones de la constante de equilibrio (K) en función de la temperatura. Sin embargo, éste es un método aproximado y falla tremendamente cuando la presión tiende a aumentar o cuando los componentes tienen una marcada diferencia en su estructura química. Por lo que se presenta un estudio riguroso considerando el uso de la ecuación de estado no cúbica PC-SAFT para el cálculo del equilibrio usando el enfoque ϕ - ϕ para los sistemas n-pentano, n-hexano, n-heptano y n-octano; n-hexano, 2-metilpentano, 3-metilpentano y 2,2-dimetilbutano.

La ecuación de estado no cúbica PC-SAFT necesita de tres parámetros por componente puro, los cuales fueron calculados mediante regresión, usando datos de presión de vapor y de densidad de líquido saturado. Los resultados fueron comparados a iguales condiciones de operación tales como: número de etapas, presión en el tope, caída de presión entre platos, reflujo, composición de alimentación, etc. con el método riguroso modificado de Amundson-Pontinen y con los obtenidos mediante el simulador ChemCAD V.5.3. Se observa que con el método propuesto se obtiene similares resultados a los obtenidos con ChemCAD y muy diferentes a los obtenidos con el método de aproximación.

Palabras claves: equilibrio líquido-vapor, destilación, ecuación de estado no cúbica.

1. INTRODUCCIÓN

El diseño de una columna de etapa múltiple para la separación de mezclas multicomponentes requiere una determinación rigurosa de las temperaturas, presiones, flujos de las corrientes, composiciones y velocidades de transferencia de calor para cada etapa. Esta determinación se realiza resolviendo los balances de materia y energía (entalpía), y relaciones de equilibrio para cada etapa [1][2].

Cálculos como la densidad, presiones de vapor, entalpías, concentraciones en las fases, etc, requieren disponer de correlaciones exactas para el diseño de equipos de separación multicomponente. Su importancia está bien discutido en la literatura, por ejemplo el efecto del coeficiente de distribución K y de entalpía (H) sobre los requerimientos de calor en el reboiler (Q_R) y condensador (Q_C) ó el efecto de la correlación de la entalpía sobre el consumo de vapor de una columna para separar etano de una mezcla de hidrocarburos [2].

En el caso del comportamiento termodinámico del equilibrio de fases en un proceso de destilación, su enfoque tradicional ha estado centrado en el uso de correlaciones de la constante de equilibrio K. Sin embargo, este método suele usarse como calculo preliminar sobre todo cuando la presión tiende a aumentar o cuando los componentes tienen una marcada diferencia en su estructura química.

Para mezclas multicomponente y multietapa complejas, es más riguroso hacer uso de simplificados modelos suministrados por la *termodinámica clásica* ó mejor aún a partir de la *termodinámica* molecular, por ejemplo Peng Robinson y PC-SAFT, respectivamente [2][6][10].

A la fecha no hay investigación en el campo del equilibrio de fases y de procesos de separación, que deje de lado el modelado y la simulación, por lo que es imperativo que esta se implemente con métodos que reproduzcan datos altamente confiables para su validación final con la realidad del proceso [3].

En este trabajo usamos el método de Amundson-Pontinen, el cual pertenece a los llamados métodos de corrección simultánea; la idea es modelar una columna de destilación, inicialmente con compuestos de mediana complejidad en su estructura química. Posteriormente, afinaremos el método para modelar una columna de destilación como la que se usa en procesos de separación con fluidos supercríticos, en los

* Autor correspondiente: Tel. +55-19-37883962; fax: +55-19-37883965.
E-mail: parce@feq.unicamp.br (P. Arce).

cuales se aplica gases alrededor de su punto critico, como la extracción líquido-líquido o la absorción, haciendo uso de solventes [4][5].

En este estudio, la ecuación de estado Perturbed-Chain Statistical Fluid Theory, PC-SAFT [6] es usada para generar factores de separación y entalpías de mezclas de la fase líquida y vapor en el modelado de una columna de destilación de mezclas multicomponentes usando el método riguroso de Amundson-Pontinen [7]. Los resultados son comparados con los obtenidos por el simulador comercial ChemCAD V.5.3 [8].

2. MODELADO DE UNA COLUMNA DE SEPARACIÓN

La solución de un problema de separación con múltiples etapas requiere de balances de masa, balances de energía y condiciones adecuadas de equilibrio en cada etapa del proceso. Las ecuaciones simples son a menudo básicas, pero la operación en contracorriente interconecta todas las etapas, originando un sistema de ecuaciones simultáneas no lineales [7] describieron el problema como la solución de un conjunto de ecuaciones simultáneas no lineales.

Para un sistema con N etapas y NC componentes, las expresiones matemáticas que describen los procesos de separación en contracorriente y múltiple etapa son derivados del balance de materiales y de energía alrededor del plato j^{th} del modelo (Figura 1). Se asume que en las etapas se ha alcanzado el equilibrio teórico, esto es:

M ecuaciones (balance de materiales)

$$M_{ij} = V_{j+1}y_{i,j+1} + L_{j-1}x_{i,j-1} - (V_j + SV_j)y_{i,j} - (L_j + SL_j)x_{i,j} + F_jz_{i,j} = 0 \quad (1)$$

E ecuaciones (relaciones de equilibrio)

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (2)$$

S ecuaciones (sumatorias de las fracciones molares)

$$S_j^x = \sum_{i=1}^{NC} x_{i,j} - 1 = 0 \quad (3)$$

$$S_j^y = \sum_{i=1}^{NC} y_{i,j} - 1 = 0 \quad (4)$$

H ecuaciones (balance de energía)

$$H_j = V_{j+1}H_{j+1} + L_{j-1}h_{j-1} - (V_j + SV_j)H_j - (L_j + SL_j)h_j + F_jH_j^F + Q_j = 0 \quad (5)$$

Estas ecuaciones son convencionalmente llamadas como ecuaciones MESH [9] donde $x_{i,j}$, $y_{i,j}$ and $z_{i,j}$ son las fracciones molares en las corrientes líquida, vapor y de alimentación, respectivamente; $K_{i,j}$ es el factor de separación del componente i en la etapa j , el cual es definido como [10]:

$$K_{i,j} = \frac{y_{i,j}}{x_{i,j}} = \frac{\hat{\phi}_{i,j}^L}{\hat{\phi}_{i,j}^V} \quad (6)$$

donde $\hat{\phi}$ es el coeficiente de fugacidad del componente i en la fase líquida (L) o de vapor (V) en la etapa j ; L_j , V_j , SL_j y SV_j son los velocidades de flujos de las corrientes del líquido, vapor, lateral del líquido y lateral del vapor dejando la etapa j ; y h_j , H_j y H_j^F son las entalpías del líquido, vapor y de la alimentación, respectivamente. Los coeficientes de fugacidad y las entalpías dependen de la temperatura (T_j), presión (N_j), composición de las corrientes del líquido ($x_{i,j}$) y del vapor ($y_{i,j}$) de la etapa j .

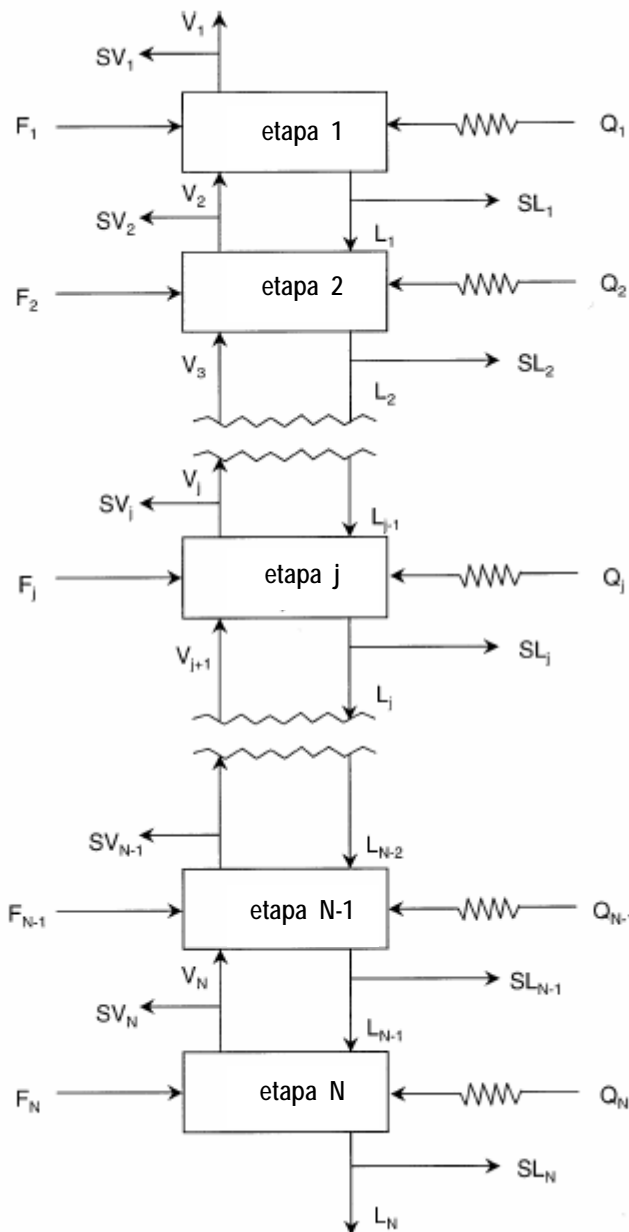


Figura 1. Representación esquemática de un proceso en contracorriente de N etapas

El conjunto de $N(2NC+3)$ ecuaciones (ecs. 1-5) deberían ser resueltas para las $n(2NC+3)$ incógnitas (L_j , V_j , T_j , $x_{i,j}$ y $y_{i,j}$). En la práctica común, existen 3 estrategias llamadas métodos de corrección simultáneos (CS) ([11][12]), método 2N ([13][14][15][16]) y métodos de desacoplamiento ([7][9][13][17]) (MD). El criterio para seleccionar el método a usar, está basado en el modelo termodinámico a ser aplicado antes que en los métodos numéricos. Cuando se trata de separaciones líquido-vapor que involucran mezclas fuertemente no ideales, el método CS combina la estabilidad y velocidad computacional más eficientemente. Para separaciones líquido-vapor de mezclas ideales o medianamente no ideales, el método 2N es efectivo para manipular mezclas que contienen componentes de diferentes características. Para separaciones líquido-vapor de mezclas ideales, donde los valores de los factores de separación casi no dependen de la composición, el método MD es una buena alternativa para acelerar los cálculos computacionales.

Por otro lado, para resolver el problema de la posibilidad de aumentos significativos en las variaciones de las densidades debido a pequeñas variaciones de temperatura, se requieren de factores importantes que pueden ser hallados considerando:

- Una buena rutina termodinámica para calcular los factores de separación K , así como también las respectivas entalpías en la fase vapor o líquida,
- Un modelo matemático que sea capaz de dar una solución rápida al sistema de ecuaciones MESH.

3. FUNDAMENTOS TERMODINÁMICOS

De la ec. (6), los coeficientes de fugacidad pueden ser calculados de acuerdo a la ec. (7):

$$\ln \hat{\phi}_i^\lambda = \frac{1}{RT} \int_{v^\lambda}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{i \neq j}} - \frac{RT}{v^\lambda} \right] dv - \ln Z^\lambda \quad (7)$$

donde $\lambda = V$ (fase vapor) o L (fase líquida), v es el volumen molar, n es el número de moles totales, n_i es el número de moles del componente i , y Z^λ es el factor de compresibilidad ($Z^\lambda = Pv^\lambda/RT$). La diferencial de la presión con respecto al número de moles puede calcularse a partir de una EdE [9]. La EdE PC-SAFT es una de la pocas ecuaciones teóricas que ha tenido éxito en calcular diferentes tipos de equilibrios como en el caso de sistemas complejos, donde las moléculas tienen una gran diferencia de tamaño, la forma y fuerzas intermoleculares y por tanto las interacciones molécula-molécula juegan un papel importante en el equilibrio de fases. Esta EdE fue creada a partir de la ecuación SAFT, la cual es computacionalmente muy difícil de programar. La PC-SAFT es más eficiente y más fácil de manejar. Por tanto, la EdE PC-SAFT es capaz de representar propiedades termodinámicas con mucha exactitud como es el caso del cálculo de las entalpías.

3.1. PERTURBED-CHAIN STATISTICAL ASSOCIATING FLUID THEORY, PC-SAFT

La EdE PC-SAFT [6] tiene dos términos, uno para la contribución de la cadena de esfera dura de referencia y otro relacionado con la perturbación o dispersión,

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{pert} \quad (8)$$

donde $\tilde{a} = A/NkT$ y T , A , N y k son la temperatura, energía libre de Helmholtz, número total de moléculas y la constante de Boltzmann, respectivamente.

La contribución de la esfera dura [18] esta basada en la teoría de la perturbación termodinámica de primer orden y es definida como:

$$\tilde{a}^{hc} - \tilde{a}^{ideal} = \bar{m} \cdot \tilde{a}^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) \cdot \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}) \quad (9)$$

donde x , m y g^{hs} son la fracción molar de las cadenas, número de segmentos en la cadena y la función de distribución par radial para segmentos. Los efectos del sistema de esfera dura incluyen el número de densidad total de moléculas y el diámetro de segmento dependiente de la temperatura.

La contribución debido a la perturbación [19] está representada por,

$$\tilde{a}^{pert} = \tilde{a}_1 + \tilde{a}_2 \quad (10)$$

donde \tilde{a}_1 y \tilde{a}_2 contienen las relaciones adoptadas para las reglas de mezcla de un fluido del tipo VdW y extienden los términos de la perturbación a mezclas. Reglas de combinación convencionales son también usadas para determinar los términos de cruzamiento:

$$\sigma_{ij} = 1/2(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad , \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}(1 - k_{ij}) \quad (11)$$

donde σ , ε y k_{ij} son el diámetro del segmento, parámetro de atracción y el parámetro de interacción binario, respectivamente. Los parámetros de componente puro de la EdE PC-SAFT son m , σ y ε .

3.2. CÁLCULO DE LA ENTALPÍA

La entalpía molar residual \hat{h}^{res} es obtenida de la derivada de la energía libre de Helmholtz con respecto a la temperatura, de acuerdo a:

$$\frac{\hat{h}^{res}}{RT} = -T \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial T} \right)_{\rho, x_j} + (Z-1) \quad (12)$$

el término $(\partial \tilde{a}^{res} / \partial T)$ es calculado numéricamente, así por ejemplo:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial T} \right)_{\rho, x_j} = \frac{\tilde{a}^{res}|_{T+\Delta T} - \tilde{a}^{res}|_{T-\Delta T}}{2 * \Delta T} \quad \rho, x_j = \text{constantes} \quad (13)$$

pero de la definición de una función termodinámica residual [20]:

$$X_{(T,V,N)}^{res} = X_{(T,V,N)} - X_{(T,V,N)}^{id}$$

$$X_{(T,V,N)} = X_{(T,V,N)}^{res} + X_{(T,V,N)}^{id}$$

así, la entalpía puede ser calculada de la siguiente manera:

$$\tilde{h} = \tilde{h}^{res} - \tilde{h}^{id} \quad (14)$$

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este trabajo se estudia el modelado de una columna de destilación usando el método modificado de Amundson-Pontinen [7] para mezclas multicomponentes usando el modelo termodinámico PC-SAFT [6] para calcular las relaciones de equilibrio y las entalpías de la fase líquida y de la fase vapor. Los parámetros de componente puro para la EdE PC-SAFT de los componentes usados en este trabajo fueron calculados usando presiones de vapor y del volumen del líquido saturado obtenidos de la literatura [21], los cuales son presentados en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros óptimos de componente puro para el modelo PC-SAFT

Componente	PC-SAFT				
	m/PM (mol.g) ⁻¹	σ Å	ϵ/k K	ΔP	Δv
2,2-dimetilbutano	0.030169	4.0038	243.44	0.25	0.62
n-pentano	0.037215	3.7718	231.08	0.32	0.74
2-metilpentano	0.034004	3.8531	235.54	0.22	0.59
3-metilpentano	0.033462	3.8610	240.43	0.23	0.65
n-hexano	0.035492	3.7978	236.72	0.18	0.48
n-heptano	0.034742	3.8029	238.08	0.29	0.63
n-octano	0.033408	3.8354	242.42	0.33	0.74

Las desviaciones porcentuales en la presión de vapor (ΔP) y del volumen (Δv) del líquido saturado para calcular los parámetros de componente puro de la EdE PC-SAFT, fueron calculadas usando el siguiente criterio:

$$\Delta P = \frac{1}{Np} \sum_i^{Np} \left| \frac{P_{exp,i}^{sat} - P_{calc,i}^{sat}}{P_{exp,i}^{sat}} \right| * 100 \quad (15)$$

$$\Delta v = \frac{1}{Np} \sum_i^{Np} \left| \frac{v_{exp,i}^{sat} - v_{calc,i}^{sat}}{v_{exp,i}^{sat}} \right| * 100 \quad (16)$$

donde Np representa el número de datos experimentales de la presión de vapor y de volumen del líquido saturado.

Se consideran dos ejemplos en este trabajo para mezclas de 4 componentes. En un caso, mezcla de isómeros y en el otro se presenta una mezcla de hidrocarburos lineales, a determinadas condiciones de

presión (en un ejemplo la presión tendiendo al vacío y en el otro la columna opera a presiones alrededor de la atmosférica) y temperatura determinadas. La eficiencia en cada etapa se ha considerado ser de 100.00%. En cada ejemplo también se ha considerado que el valor del parámetro de interacción binario (k_{ij}) que usa la EdE PC-SAFT sea igual a cero, esto por que la forma y tamaño de las moléculas que se usan para el modelado en cada ejemplo son muy semejantes unas a otras. En el caso de que las moléculas difieran mucho en tamaño y forma, el k_{ij} tendría que calcularse separadamente para cada sistema binario usando sus respectivos datos experimentales. El modelo termodinámico usado en el software comercial del ChemCAD fue la EdE Peng-Robinson (PR-ChemCAD)

4.1. PRIMER EJEMPLO NUMÉRICO

La columna de destilación propuesta en este ejemplo, consta de 49 platos teóricos ($N = 49$), siendo que el alimento entra en el plato 21 ($M = 21$) y que este consta de 4 componentes ($N_c = 4$) cuya composición (z_F) es presentada en la Tabla 2. La presión de tope en la columna (T_{opp}) es de 100.0 mmHg y se supone que en cada etapa hay una caída de presión (PDPTR) de 7.0 mmHg. Se pretende obtener un destilado (Top) de 26.0 lbmol/h y un producto de fondos (Bott) de 74.0 lbmol/h, haciendo que la velocidad de alimentación a la columna (F) sea de 100.0 lbmol/h, a una temperatura (T_{FEED}) de 100.0 °F teniendo una entalpía (H_{FEED}) de 5963.8 BTU/lbmol.

Tabla 2. Fracciones molares en el alimento para la mezcla propuesta en el ejemplo 1.

	Componente	z_F
1	n-hexano	0.25
2	2-metilpentano	0.25
3	3-metilpentano	0.25
4	2,2-dimetilbutano	0.25

La Tabla 3 muestra los factores de separación obtenidos en el plato de tope y en plato de fondo, obtenidos usando la EdE PC-SAFT en combinación con el método de Amundson-Pontinen y los obtenidos también con el software comercial ChemCAD. Se puede notar la semejanza en los valores obtenidos de estas relaciones para cada componente en ambas etapas de la columna. La Figura 2, presenta en forma gráfica una comparación entre los perfiles de temperatura obtenidos en cada etapa por la EdE PC-SAFT aplicando el método de Amundson-Pontinen y por el PR-ChemCAD. Se puede apreciar la misma tendencia que sigue el perfil de temperaturas en función del número de etapas. Iguales resultados se obtienen cuando se comparan las presiones ejercidas en cada etapa.

Tabla 3. Factores de separación ($K = y / x$) obtenidos por el PR-ChemCAD y por la EdE PC-SAFT para la primera y última etapa de la columna de destilación, según los datos del ejemplo 1.

Componente	$K = y / x$			
	PR-ChemCAD		PC-SAFT	
	Etapas	Etapas	Etapas	Etapas
	1	50	1	50
n-hexano	0.5700	0.7976	0.5145	0.7970
2-metilpentano	0.8136	1.0532	0.7187	1.0637
3-metilpentano	0.7220	0.9554	0.6433	0.9670
2,2-dimetilbutano	1.3028	1.4877	1.1854	1.5196

4.2. SEGUNDO EJEMPLO NUMÉRICO

En este segundo ejemplo, la columna tiene 18 etapas teóricas ($N = 18$) siendo que el alimento entra a la columna en la etapa 10 ($M = 10$) y también, el número de componentes es 4 ($N_c = 4$) Las condiciones de operación de la columna son las siguientes: La presión en el primer plato (T_{opp}) es de 760.0 mmHg, siendo que la caída de presión entre cada etapa (PDPTR) es 10.0 mmHg. El alimento entra con un flujo (F) de 100.0 lbmol/h a una temperatura (T_{FEED}) de 80.0 °F y con una composición mostrada en la Tabla 4. El flujo de destilado (Top) a obtener es de 50.25 lbmol/h y productos de fondos (Bott) de 49.75 lbmol/h operando a un reflujo (Reflux) de 0.99. La Tabla 5 reporta los factores de separación por componente obtenidos en la primera y última etapa tanto como para el modelo PC-SAFT con el método de Amundson-Pontinen como los obtenidos por el PR-ChemCAD. Hay una ligera variación entre los valores de estos factores de separación

entre los dos métodos, muy probablemente derivado del método usado por el ChemCAD así como por las propiedades físicas de los componentes que usa este paquete comercial.

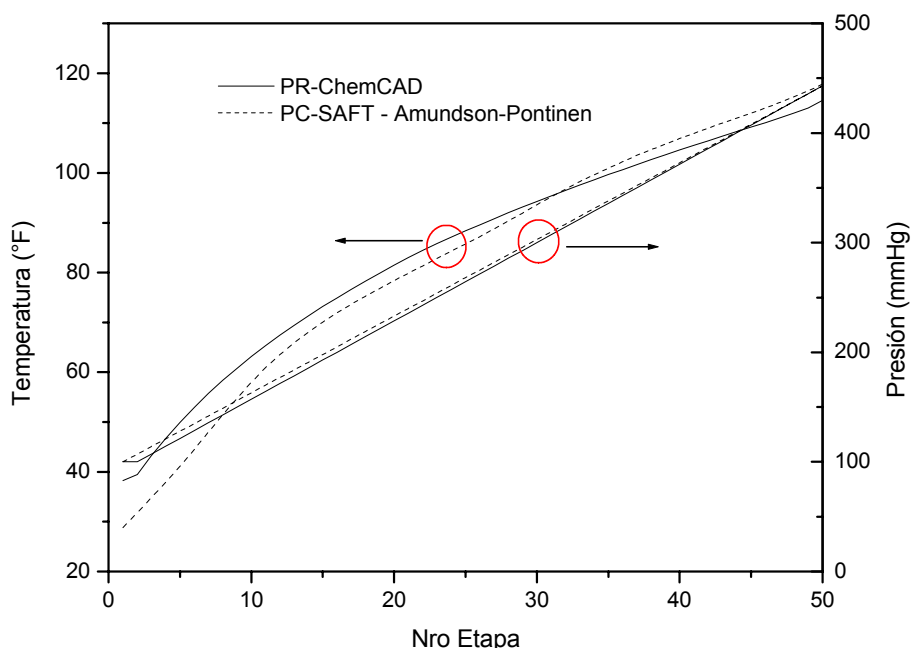


Figura 2. Perfil de temperaturas y presiones en función del número de etapas obtenidos con el PR-ChemCAD y con la EdE PC-SAFT para los datos del ejemplo 1.

Tabla 4. Fracciones molares en el alimento para la mezcla propuesta en el ejemplo 2.

	Componente	Z_F
1	n-pentano	0.15
2	n-hexano	0.35
3	n-heptano	0.40
4	n-octano	0.10

Tabla 5. Factores de separación ($K = y / x$) obtenidos por el PR-ChemCAD y por la EdE PC-SAFT para la primera y última etapa de la columna de destilación, según los datos del ejemplo 2.

Componente	$K = y / x$			
	PR- ChemCAD		PC-SAFT	
	Etapa	Etapa	Etapa	Etapa
	1	18	1	18
n-pentano	0.9462	2.0896	1.1128	2.5714
n-hexano	2.5275	5.0338	2.6490	4.7413
n-heptano	0.3623	1.0246	0.3323	0.9838
n-octano	0.1549	0.4863	0.1452	0.4627

La Figura 3 muestra en forma cualitativa, el perfil de temperaturas y presiones en función del número de etapas teóricas, obtenidas por la EdE Pc-SAFT en combinación con el método de Amundson-Pontinen y por el PR-ChemCAD. Se percibe que la tendencia de las temperaturas obtenidas por el ChemCAD son similares al comportamiento que presentan las temperaturas obtenidas por la EdE PC-SAFT y Amundson-Pontinen. En cuanto el comportamiento de las presiones en cada etapa es ligeramente diferente uno de otro método.

La Tabla 6 muestra los resultados finales referidos al balance de calor, obtenidos en el condensador (Q_C) y en el reboiler (Q_R). Los resultados obtenidos en el balance de calor con la EdE PC-SAFT confirman que además de ser importante para el equilibrio líquido-vapor a bajas y altas presiones, es capaz de calcular con gran efectividad las entalpías de mezclas líquidas o gaseosas a condiciones reales de operación.

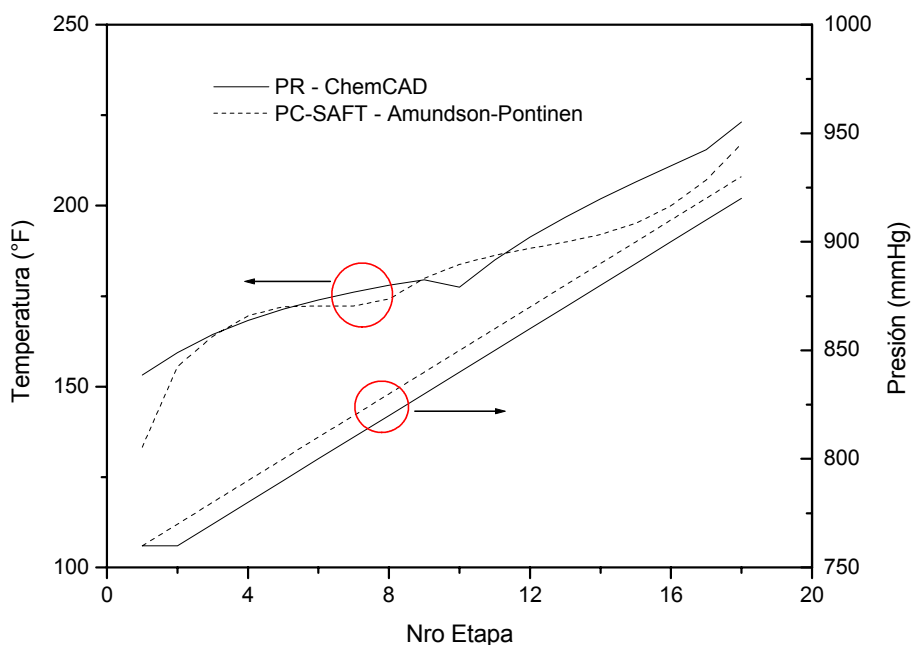


Figura 3. Perfil de temperaturas y presiones en función del número de etapas obtenidos con el PR-ChemCAD y con la EdE PC-SAFT para los datos del ejemplo 2.

Tabla 6. Resultados obtenidos por el PR-ChemCAD y por la EdE PC-SAFT en el balance de energía en el condensador y en reboiler (BTU/h) para cada ejemplo propuesto.

Ejemplo	PR-ChemCAD		PC-SAFT	
	Q_R (Btu/h)	Q_C (Btu/h)	Q_R (Btu/h)	Q_C (Btu/h)
1	0.399486E06	0.133814E07	0.105185E06	0.127089E7
2	0.17401E07	0.654526E06	0.146166E07	0.801046E6

5. CONCLUSIONES

En este trabajo fue aplicado un modelado riguroso a una columna de destilación usando una EdE no cúbica (PC-SAFT) en combinación con el método modificado de Amundson-Pontinen. Los resultados fueron comparados con aquellos obtenidos con el modelo termodinámico de Peng Robinson del simulador comercial ChemCAD y estos corroboran la alta eficiencia de la EdE PC-SAFT, ya aplicada con éxito en el equilibrio de fases a bajas y altas presiones. La EdE PC-SAFT también se muestra eficiente en el cálculo de las entalpías tanto del líquido saturado como del vapor saturado a condiciones reales de operación de la columna.

6. ETAPAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

Tal como se dijo anteriormente, este trabajo forma parte de una investigación concatenada. El objetivo final es el modelado riguroso de una columna de destilación o de extracción, usando fluidos supercríticos para la extracción de solutos que pueden ser productos naturales, quiere decir que la columna de separación tendrá que operar a altas presiones y temperaturas. Trabajos previos en la literatura [22][23], muestran la alta eficiencia de la EdE PC-SAFT, no solamente en el campo del equilibrio de fases de compuestos con

pesos moleculares relativamente bajos, sino también de compuestos con peso molecular alto como es el caso de polímeros y copolímeros [24][25][26]. Asimismo, la EdE PC-SAFT ha sido poco usada en la separación de productos naturales y aún nadie la usó en la implementación de una columna de separación.

Lista de símbolos

\tilde{a}	: Energía libre de Helmholtz, adimensional
Bott	: moles en el fondo de la columna (W)
F	: moles en la alimentación
H	: entalpía de la corriente de vapor
H_{FEED}	: entalpía de alimentación
h	: entalpía de la corriente del líquido
K	: constante de distribución
k	: constante de Boltzmann
k_{ij}	: parámetro de interacción binario
L	: flujo molar del líquido
M	: número de etapas debajo del plato de alimentación
m	: número de segmentos
\bar{m}	: promedio del número de segmentos
N	: número total de etapas; número total de moléculas
n	: número de moles
Nc	: número de componentes
Np	: número de puntos experimentales
P	: presión del sistema
PDPTR	: caída de presión en cada plato
PM	: peso molecular
Q_C	: calor removido en el condensador
Q_R	: calor cedido en el reboiler
R	: constante general de los gases ideales
Reflux	: relación de reflujo
T_{FEED}	: temperatura de la alimentación
Top	: moles en el destilado (D)
Topp	: presión de tope
V	: flujo molar del vapor
v	: volumen molar
x	: fracción molar en la fase líquida
y	: fracción molar en la fase vapor
Z	: factor de compresibilidad
z_F	: fracción molar en la alimentación

Letras griegas

ϵ	: parámetro de interacción de energía
η	: densidad reducida
ρ	: densidad total del número de moléculas
σ	: diámetro del segmento
Δ	: incremento
$\hat{\phi}$: coeficiente de fugacidad parcial

Superíndices

hc	: cadeia dura (hard chain)
hs	: esfera dura (hard sphere)
id	: ideal
pert	: perturbación
res	: residual

Subíndices

i,j	componente
-----	------------

AGRADECIMIENTOS

PA agradece el apoyo económico de la *Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo*, FAPESP (Brasil), a través de la beca de estudios 01/13822-1.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ROSENDO, M., LOPERENA; Simulation of Multicomponent Multistage Vapor – Liquid Separations. An Improved Algorithm Using the Wang-Henke Tridiagonal Matrix Method. *Ind Eng. Chem Res.* V. 42, p.175-182, 2003
- [2] HENLEY, E.J. y SEADER, J.D. Operaciones de Separación por Etapas de Equilibrio en Ingeniería Química, Ed. Repla, S.A., México 1990.
- [3] KISTER, H.Z., BELLO NEVES, S., SILES, R.C. y DA COSTA LIMA, R. Does your distillation simulation reflect the real world?. *Hydrocarbon Process.*, v.76, p. 103, 1997.
- [4] COLUSSI, I.E., FERMEGLIA, M., GALLO, V. y KIKIC, I. Supercritical multistaged multicomponent separation processes: Process simulation. *Computer Chem. Engng.*, v. 16 (1), p. 211-224, 1992.
- [5] BRUNNER, G. Gas extraction. An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes. Steinkopfl. Darmstadt: Springer, New York, 1994.
- [6] GROSS, J. y SADOWSKI, G. Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains. *Fluid Phase Equil.*, v. 168, p. 183-199, 2000.
- [7] AMUNDSON, N.R. y PONTINEN, A.J. Multicomponent distillation. Calculations on a large scale computer. *Ind. Eng. Chem.*, v. 50, p. 730, 1958.
- [8] ChemCAD 5.1.3 Professional, Chemstations, Inc, Texas, 2001.
- [9] WANG, J.C. y HENKE, G.E. Tridiagonal matrix for distillation. *Hydrocarbon Process.*, v. 45 (8), p. 155, 1966.
- [10] BRUNNER, G. Industrial process development. Countercurrent multistage gas extraction (SFE) processes. *J. of Supercritical Fluids*, v. 13, p. 283-301, 1998
- [11] NAPHTHALI, I.M. y SANDHOLM, D.P. Multicomponent separations calculations by linearization. *AIChE J.*, v. 17, p.148,171.
- [12] GOLDSTEIN, R.P. y STANFIELD, R.B. Flexible method for the solution of distillation design problem using the Newton-Raphson technique. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, v. 9, p. 78, 1970.
- [13] FRIDAY, J.R. y SMITH, B.D. An analysis of the equilibrium stage separation problem – Formulation and convergence. *AIChE J.*, v. 10, p. 698, 1964.
- [14] TOMICH, J.F. A new simulation method for equilibrium stage processes. *AIChE J.*, v. 16, p. 229, 1970.
- [15] ORBACH, O., CROWE, C.M. y JOHNSON, A. Multicomponent separations calculations by the modified form of Newton's method. *Chem. Eng. J.* v. 3, p. 176, 1972.
- [16] BOSTON, J.F. y SULLIVAN, S.L. A new class of solution methods for multicomponent multistage separation processes. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 52, p. 52, 1974.
- [17] BURNINGHAM, D.W. y OTTO, F.D. Which computer design for absorbers?. *Hydrocarbon Process.*, v. 46 (10), p. 163, 1967.
- [18] CHAPMAN, W. G.; GUBBINS, K. E.; JACKSON, G. y RADOSZ, M. SAFT-equation of state solution model for associating fluids. *Fluid Phase Equil.*, v. 52, p. 31-38, 1989.
- [19] BARKER, J. A. y HENDERSON, D. Perturbation theory and equation-of-state for fluids: the square-well potential. *J. Chem. Phys.*, v. 47, p. 2856-2861, 1967.
- [20] PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTHALER, R.N. y GOMES DE AZEVEDO, E. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. Third edition, Prentice Hall, NJ, 1999.
- [21] DIPPR Information and Data Evaluation Manager. Version 1.2.0, 2000.
- [22] GROSS, J. y SADOWSKI, G.. Perturbed-Chain SAFT: An equation of state based on a Perturbation Theory for chain molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 1244-1260, 2001.
- [23] GROSS, J. y SADOWSKI, G.. Application of the Perturbed-Chain SAFT equation of state to associating systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 5510-5515, 2002.
- [24] GROSS, J. y SADOWSKI, G. Modeling Polymer Systems Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 1084-1093, 2002.
- [25] GROSS, J., SPUHL, O., TUMAKAKA, F. y SADOWSKI, G. Modeling copolymer systems using the Perturbed-Chain SAFT. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 1266-1274, 2003.
- [26] ARCE, P. y AZNAR, M. Vapor-liquid phase equilibrium of copolymer-solvent mixtures using the PC-SAFT EoS. Sometido a *Fluid Phase Equilibria*, 2005