

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA

FACULTAD DE INGENIERIA

ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA

**CALCULO DE DESTILACION ESPONTANEA ISOTERMICA
EMPLEANDO LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO
CORREGIDA PARA LA COMPOSICION USANDO LA
ECUACION DE REDLICH-KWONG PARA OBTENER
EL COEFICIENTE DE FUGACIDAD Y LA ECUACION
DE HILDEBRAND-SCATCHARD PARA ESTIMAR EL
COEFICIENTE DE ACTIVIDAD**



TESIS

Presentada a la Junta Directiva de la

Facultad de Ingeniería

de la

Universidad de San Carlos de Guatemala

por:

CARLOS JACOBSTHAL R.

En el Acto de su Investidura de

INGENIERO QUIMICO

Guatemala, Agosto de 1967.

BIBLIOTECA CENTRAL
DEPOSITO
PROHIBIDO EL PRESTAMO EXTERNO

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA

Biblioteca

TZ(83)

JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERIA
DE LA
UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA

- Decano: Ing. Amando Vides T.
- Vocal Primero: Ing. Otto E. Becker M.
- Vocal Segundo: Ing. Francisco Ubieto
- Vocal Tercero: Ing. Leonel Pinot L.
- Vocal Cuarto: Br. Jaime Rousselin S.
- Vocal Quinto: Br. Francisco J. Godoy A.
- Secretario: Ing. José E. Massanet

TRIBUNAL QUE PRACTICO EL EXAMEN
GENERAL PRIVADO

- Decano: Lic. Ricardo Antillón
- Examinador: Ing. Ramiro Castillo
- Examinador: Ing. Mario Breuner
- Examinador: Ing. Marco A. Kopp
- Secretario: Lic. Rubén Mayorga

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR:

Submito a Vuestra Consideración mi Trabajo de Tesis y Espero
que sea de Vuestro Agrado.

AGRADECIMIENTO

Expreso por este medio mi más profundo agradecimiento a todas aquellas personas que dedicaron gran parte de su paciencia y saber para poder realizar esta obra.

En especial al Ingeniero Carlos Rolz, al Ingeniero Roberto Solfs, al Doctor Pedro Solé, a Rosalío Blanco y a mi Madre, Elisa Réti de Jacobsthal.

TESIS DE REFERENCIA

NO

SE PUEDE SACAR DE LA BIBLIOTECA
BIBLIOTECA CENTRAL - USAC.

INDICE

	Pág.
1) INTRODUCCION	11
1.1) Propósito General	11
1.2) Observaciones sobre el Tema	11
1.3) Aclaraciones sobre Limitaciones y Puntos Débiles en la Estructura	12
2) DISCUSION	13
2.1) Relaciones Fundamentales. Conceptos y Definiciones	13
2.2) El Problema Tratado	13
2.3) Derivación y Metodología de Cálculo	14
2.4) Criterio seguido	21
3) PRESENTACION DEL PROGRAMA	23
3.1) Bosquejo	23
3.2) Diagrama de Flujo	25
3.3) Programa Realizado	26
3.4) Comparación con Casos Conocidos	30
4) CONCLUSION	31
4.1) Resultados: Su Significado	31
4.2) Condición y Estado Actual del Programa	31
4.3) Crítica	32
4.4) Nota Brevis	32
5) Apéndice 1	33
6) BIBLIOGRAFIA	35

INTRODUCCIÓN

1.1) Propósito General:

En Noviembre de 1965, el Ingeniero Carlos Rolz nos presentó varios temas con propósitos didácticos y de investigación. El presente ensayo está comprendido en un Capítulo de la Ingeniería Química, el llamado "Vaporización Espontánea", además de su natural complemento en la rama física-química: El equilibrio Vapor - Líquido.

Deseando aprovechar los adelantos en la implementación de métodos numéricos de análisis se tuvo en mente el uso de la Computadora Digital IBM 1620 del Centro de Cálculo de la Facultad de Ingeniería, dado que su uso en la técnica actual ha adquirido gran auge en la resolución de problemas complejos, tal como el de "Prueba - Contraprueba" por el método de iteración. El tema presentado en este trabajo es un problema típico de esta área de análisis.

1.2) Observaciones sobre el Tema:

La Vaporización Espontánea se usa de preferencia en el procesamiento del Petróleo, siendo su objeto el enriquecer en varios componentes las distintas fracciones que comúnmente se encuentran en los procesos de refinación y petro-química.

El proceso en sí tiene la característica: Se trata de separar en una etapa única una gama de componentes, presentes en una sola fase, que se encuentran en una mezcla íntima, en un lapso razonable de tiempo, de manera de que se pueda considerar que dentro de la columna se encuentran en equilibrio las fases formadas, a las condiciones de temperatura y presión que rigen en la operación.

La separación por vaporización espontánea es el proceso más simple de equilibrio. El proceso involucra la regulación de un flujo de multi-componentes a la temperatura y presión deseada, una reducción de presión espontánea y finalmente la separación resultante entre el líquido y el vapor.

Usualmente la temperatura y la presión iniciales son controladas para mantener la alimentación en estado líquido. Una reducción de la presión a través de una válvula es la causa de que parte de la alimentación se vaporice espontáneamente. El proceso en si es adiabático; sin embargo, las consideraciones de temperatura y presión para el presente trabajo se tomaron únicamente en el tambor o columna de vaporización espontánea, asumiendo temperatura constante.

1.3) Aclaraciones sobre Limitaciones y Puntos Débiles

en la Estructura:

Antes de discutir a fondo el tema, es conveniente aclarar varios puntos: La destilación como operación unitaria se aplico en los procesos industriales con bastante frecuencia y éxito; sin embargo, la teoría de operación y diseño se basa en su mayoría en aproximaciones, reglas empíricas y observaciones prácticas que en algunos casos representan con exactitud al fenómeno. Para el enfoque del presente trabajo se buscaron expresiones tanto de consideración termodinámica exacta, como relaciones empíricas, con la condición de que los resultados fueran satisfactorios dentro de cierta tolerancia abarcando variaciones en la información o datos de diseño, siempre que las expresiones antes mencionadas conservaran su significado para un amplio número de subcasos.

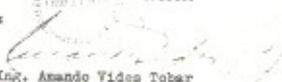
Existen en el programa desarrollado tres (3) limitaciones importantes: a) La primera es la condición variante de la vaporización, es decir, la operación isotérmica de la unidad; b) la segunda es de tipo funcional, sólo pueden obtenerse resultados aceptables cuando se manejan soluciones regulares, y c) por último es la capacidad nmótica de la computadora IBM 1620; no se puede alimentar un sistema mayor de siete (7) componentes.


(2) Carlos Jacobsthal


Vo.Bo.(f) Ing. Carlos Holz
Asesor


Vo.Bo.(f) Ing. Leonel Flores E.
Director

IMPRIMASE:


(2) Ing. Amando Vides Tobar
Decano

2) DISCUSION

2.1) Relaciones Fundamentales. Conceptos y Definiciones:

Se puede decir que cualquier trabajo de índole científico-técnico no puede extenuarse de conceptos y definiciones, pues precisamente en estas radica la esencia y base del tema.

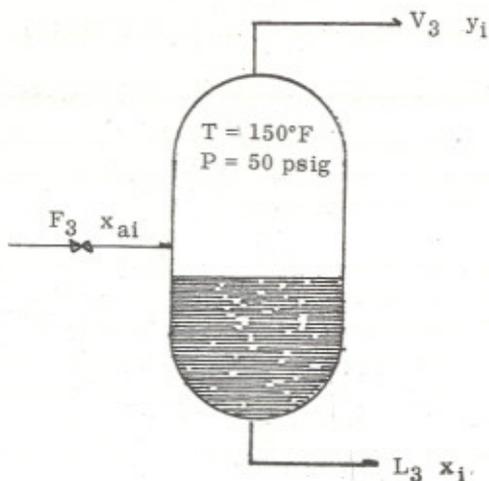
Se procurará en todo momento visualizar el problema desde un punto de vista elemental. Se da por sentado que expresiones tales como temperatura y presión absoluta, fracción molar, presión de saturación, peso molecular y volumen molar de líquido son ya parte del argot del lector. Las siguientes definiciones, sin embargo, son esenciales para el desarrollo: Condición de equilibrio, potencial químico, fugacidad, coeficiente de fugacidad, actividad, coeficiente de actividad, constante de equilibrio.

2.2) El Problema Tratado:

El proceso de vaporización espontánea que se trató fue el ejemplificado en la Figura 2,1 que consiste en que una alimentación líquida de cierta composición debe de separarse en líquido y vapor a ciertas condiciones de temperatura y presión. Esta separación se llevará a cabo si la temperatura especificada para la vaporización se encuentra entre la temperatura de burbuja y la temperatura de rocío de la alimentación, evaluadas estas últimas a la presión fijada a priori de la destilación.

Se tomó como ejemplo numérico el problema resuelto por Brown y colaboradores (4) y Holland (3) para satisfacer ipso facto, la condición antes mencionada. Cabe decir que las técnicas seguidas por los autores anteriores difieren radicalmente de las presentadas en este trabajo, principalmente en las relaciones termodinámicas de equilibrio y en el método de convergencia a la respuesta final. Se cree que los valores acá reportados son más fieles a los resultados reales.

Figura No. 2.1



$F = 1 \text{ mol}$

Componente	XFi
Etano0079
Propano1321
Isobutano.....	.0849
Butano2690
Isopentano.....	.0589
Pentano.....	.1321
Hexano.....	.3151

2.3) Derivación y Metodología de Cálculo:

Las relaciones que existen para estimar los parámetros termodinámicos necesarios pueden derivarse de la ecuación de equilibrio fundamental:

$$f_i^v = f_i^l \text{ ----- (2.1)}$$

en donde:

f_i^V = fugacidad del componente i en la fase gaseosa.

f_i^L = fugacidad del componente i en la fase líquida.

En términos de composiciones la ecuación (2.1) puede (1)* escribirse como:

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i f_i^{oL} \text{ ----- (2.2)}$$

en donde:

γ_i = coeficiente de actividad.

y_i = fracción molar de i en la fase gaseosa.

ϕ_i = coeficiente de fugacidad.

P = presión total.

x_i = fracción molar de i en la fase líquida

f_i^{oL} = fugacidad de i líquido puro.

La ecuación (2.2) generalmente se emplea para definir la constante de equilibrio, así:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i f_i^{oL}}{\phi_i P} \text{ (2.3)}$$

Para calcular el coeficiente de actividad (γ_i) se usó la ecuación siguiente:

$$\gamma_i = \exp \left[\frac{V_i (\delta_i - \bar{\delta})^2}{RT} \right] \text{ (2.4)}$$

en donde:

V_i = volumen molar del componente i .

δ_i = parámetro de solubilidad del componente i .

$\bar{\delta}$ = parámetro de solubilidad de la mezcla.

R = constante general de gases.

T = temperatura absoluta.

* Los números entre paréntesis indican la correspondiente referencia, que puede encontrarse en la sección de Bibliografía.

El parámetro de solubilidad se define como:

$$\delta = \left(\frac{\Delta E}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (2.5)$$

o sea la energía "cohesiva" por unidad de volumen (2).

El parámetro de solubilidad de la mezcla se estima así:

$$\bar{\delta} = \sum_{i=1}^n \xi_i \delta_i \dots\dots\dots (2.6)$$

$$\xi_i = \frac{x_i V_{li}}{\sum_{i=1}^n x_i V_{li}} \dots\dots\dots (2.7)$$

en donde:

- n = número total de componentes en la mezcla.
- ξ_i = fracción volumétrica.

Como puede observarse en las ecuaciones (2.4) a la (2.7) la teoría de "soluciones regulares" (2) permite evaluar, sin necesidad de algún dato experimental, los coeficientes de actividad de n componentes en una mezcla líquida. La ecuación (2.4) expresa γ en una función de la temperatura y composición de la mezcla líquida. Las ecuaciones (2.6) y (2.7) permiten evaluar el parámetro de solubilidad promedio conociendo únicamente el volumen molar, la fracción molar y el parámetro de solubilidad de cada componente.

Ahora bien, para poder calcular el coeficiente de fugacidad se debe conocer el número de moles que existen en el vapor; esto se logra por medio de un balance de materia efectuado con referencia a la Figura 2.1.

$$F_{x_{fi}} = V y_i + L x_i \dots\dots\dots (2.8)$$

en donde:

- F = Flujo molar de la alimentación al proceso.
- V = Flujo molar de vapor del proceso.
- L = Flujo molar del líquido del proceso.
- x_i = Fracción molar en el líquido que sale del proceso del componente i .
- y_i = Fracción molar en el vapor que sale del proceso del componente i .
- x_{Fi} = Fracción molar del componente i en la alimentación.

Como el proceso se considera que se encuentra en equilibrio:

$$y_i = K_i x_i \dots\dots\dots (2.9)$$

arreglando las ecuaciones (2.8) y (2.9)

$$x_i = \frac{x_{Fi}}{1 - \frac{V}{F} (1 - K_i)} = \frac{x_{Fi}}{1 - R_F (1 - K_i)} \dots\dots\dots (2.10)$$

En donde:

$$R_F = V/F$$

Debido a que la suma de las fracciones molares es siempre 1:

$$\sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n \frac{x_{Fi}}{1 + R_F (K_i - 1)} = 1 \dots\dots\dots (2.11)$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{x_{Fi}}{1 + R_F (K_i - 1)} - 1 = 0 \dots\dots\dots (2.12)$$

La ecuación (2.12) puede utilizarse para encontrar valores aproximados de las composiciones, de la siguiente manera:

La constante K_i se puede expresar en forma semi-ideal, (es de-

cir, $\gamma_i = \phi_i = 1$), como la relación entre la fugacidad del líquido puro y la presión absoluta, es decir:

$$K_i = \frac{f_i^{OL}}{P} \dots\dots\dots (2.13)$$

La fugacidad del líquido puro puede encontrarse (1) de la siguiente ecuación:

$$f_i^{ol} = P_i^s \exp. \left[\frac{V_{Li} (P - P_i^s)}{1000 RT} \right] \dots\dots\dots (2.14)$$

en donde:

P_i^s = Presión de saturación (o vapor) del componente i a la temperatura de la mezcla.

La presión de saturación se obtiene en función de la temperatura por diversas fórmulas. Se empleó una relación de tres (3) constantes de forma:

$$P_i^s = \frac{1}{760} \times 10^{[A_i - B_i / (C_i - t_c)]} \dots\dots\dots (2.15)$$

en donde:

A_i, B_i, C_i = Constantes del compuesto i .
 t_c = Temperatura mezcla en °C.

Enseguida se procede a calcular la relación de reflujo, en este caso V/F para así poder encontrar los valores de las distintas fracciones molares, en la ecuación 2.12.

El cálculo de la relación de reflujo se hace por el procedimiento de iteración de Newton - Raphson, (3), que matemáticamente se expresa así:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \dots\dots\dots (2.16)$$

Para este caso particular:

$$f(x_n) = \sum \frac{x_{Fi}}{1 + R_F (K_i - 1)} - 1 \dots\dots\dots (2.17)$$

$$f''(x_n) = \sum \frac{x_{Fi} (1 - K_i)}{[1 - R_F (K_i - 1)]^2} \dots\dots\dots (2.18)$$

Para los propósitos del cómputo actual se establecieron dos límites: $.9 > R_F > .1$, pues el valor de V/F difícilmente podría exceder los dos límites.

Una vez establecido un valor aproximado de V/F se procede a calcular las fracciones molares, pues

$$x_i = \frac{x_{Fi}}{1 + R_F (K_i - 1)} \quad (2.10); \quad y = K_i x_i \quad (2.9)$$

Es entonces cuando se entra de lleno en la computación de prueba y contraprueba, pues es aquí donde se calculan los valores de los coeficientes de actividad y fugacidad.

Para calcular el valor del coeficiente de fugacidad se usó (1) la siguiente expresión:

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,K_i} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln z \dots\dots (2.19)$$

que al integrar usando la ecuación de Redlich - Kwong (1):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{1/2} v(v+b)} \dots\dots\dots (2.20)$$

se obtuvo lo siguiente:

$$\phi_i = \frac{1}{Z} \exp \left[\ln \frac{V}{V-b_m} - \frac{b_i}{v-b_m} - \frac{b_i \sum_{i=1}^n y_i a_i}{R_T^{3/2} b_m^2} \left(\ln \left\{ \frac{v-b_m}{v} \right. \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \left. - \frac{b_m}{v+b_m} \right\} \right) \right. \\ \left. - \frac{\sum_{i=1}^n y_i a_i}{R_T^3 b_m} \right] \ln \frac{V}{V+T^{3/2} b_m} \dots \dots \dots (2.21)$$

En donde:

- n_i = número de moles del componente i .
- a y b = Constantes de la ecuación de Redlich-Kwong.
- Z = Factor de compresibilidad de la mezcla.

$$a_i = \frac{.4278 R^2 T_c^{5/2}}{P_c} \quad ; \quad b_i = \frac{.0867 R T_c}{P_c}$$

T_c = Temperatura crítica del compuesto.

P_c = Presión crítica del compuesto.

Y según la regla de mezclas para este caso:

$$a_m = \left\{ \sum_{i=1}^n y_i a_i^{1/2} \right\}^2 \quad ; \quad b_m = \sum_{i=1}^n y_i b_i \dots \dots (2.23)$$

Se necesita saber el valor del factor de compresibilidad, o sea

$$z = \frac{P_v}{RT} \dots \dots \dots (2.24)$$

para lo cual hay que hallar el valor del volumen molar de la mezcla, que en esta oportunidad se calcula por medio de la ecuación de Redlich - Kwong, usando una iteración del tipo "Regula Falsi" (3) matemáticamente expresado así:

$$x_{n+2} = \frac{x_n f(x_{n+1}) - x_{n+1} f(x_n)}{f(x_{n+1}) - f(x_n)} \dots\dots\dots (2.25)$$

donde la ecuación de Redlich - Kwong arreglada aparece así:

$$PT^{\frac{1}{2}}v^3 - RT^{\frac{3}{2}}v^2 + (a_m - RT^{\frac{3}{2}}b_m - PT^{\frac{1}{2}}b_m^2)v - ab = 0 \dots\dots (2.26)$$

la cual en el programa se encuentra acondicionada de la siguiente manera:

$$f(x_n) = PT^{\frac{1}{2}}v_o^3 - RT^{\frac{3}{2}}v_o^2 + (a_m - RT^{\frac{3}{2}}b_m - PT^{\frac{1}{2}}b_m^2)v_o - ab \dots\dots (2.27)$$

$$f(x_{n+1}) = PT^{\frac{1}{2}}v_u^3 - RT^{\frac{3}{2}}v_u^2 + (a_m - RT^{\frac{3}{2}}b_m - PT^{\frac{1}{2}}b_m^2)v_u - ab \dots\dots (2.28)$$

Debido a que la iteración "Regula Falsi" necesita de dos puntos iniciales para comenzar el proceso iterativo, se fijaron estos como el volumen molar ideal (calculado con la ley general de los gases) y el volumen igual a 3/4 el ideal, ya que en un proceso de vaporización espontánea la compresibilidad es menor que 1.

Una vez calculados los valores del factor de compresibilidad, coeficiente de fugacidad y coeficiente de actividad se calcula el valor de la constante K_i no ideal. Con esto se logra una corrección de los valores de las fracciones molares tanto en la fase líquida como en la del vapor. Al volverlas a calcular se sigue la misma metodología que se usó al principio y para comprobar el resultado se lleva a cabo la sumatoria de las fracciones molares respectivas, dando por terminado el cálculo si la suma es 1; sin embargo, al no cumplirse esta condición se vuelve a empezar el cómputo.

2.4) Criterio seguido:

Básicamente se puede decir que el programa en si se divide en dos (2) secciones: La primera de cálculos estimativos, semi-ideales,

sobre cuyos resultados se basa la segunda, que consiste en un refinamiento de los valores calculados que se obtuvieron en la primera parte.

En la primera sección se postulan las ecuaciones de una manera que se le pueda llamar "elástica", es decir, visualizando el fenómeno de un punto de vista general en su objetivo y sin entrar a mayores sofisticaciones, haciendo caso omiso de la interrelación que pudiese existir entre los compuestos; no así en la segunda, es aquí donde la magia y la complejidad de las relaciones físico-químicas encuentran su lugar; sólo tomando el caso de la expresión para el coeficiente de fugacidad puede uno darse cuenta de tan extenso cálculo y que no puede manejarlo un hombre cuando entran en juego una gran gama de compuestos. Es en esta segunda sección donde la computadora luce su gala y ofrece gran oportunidad para cálculos consumados y complejos. Se puede decir que el afinamiento de los valores que han sido transportados de la primera a la segunda sección es asombroso y muy exacto, según se pudo comprobar.

3. PRESENTACION DEL PROGRAMA

3.1) Bosquejo:

En las secciones anteriores se ha dado una visión amplia pero no específica de lo que es el programa en sí. En seguida se tratará el programa de una manera más detallada.

En primer lugar se encuentran las dimensiones de los elementos presentes en el programa, siendo estas las siguientes:

- PHI = Coeficiente de fugacidad.
- GAM = Coeficiente de actividad.
- ARK = Constante de la ecuación Redlich - Kwong.
- BRK = Constante de la ecuación Redlich - Kwong.
- FUG = Fugacidad del líquido puro.
- SAP = Presión de saturación.
- REL = Constante de equilibrio entre líquido y vapor.
- SOL = Parámetro de solubilidad.
- VL = Volumen molar del líquido.
- PM = Peso molecular.
- XF = Fracción molar del compuesto en la alimentación.
- X = Fracción molar en el líquido.
- Y = Fracción molar en el vapor.
- TCR = Temperatura crítica absoluta.
- PCR = Presión crítica absoluta.
- A,B,C = Constantes de la ecuación para hallar la presión de saturación.
- ETA = Fracción molar volumétrica.

Es aquí donde empieza la computadora a leer los valores de varios de los parámetros que por definición permanecen constantes, tales como la constante de los gases, la temperatura en grados centígrados y absolutos, y presión a los que se encuentra el proceso, el valor de la alimentación y el número de componentes que formarán parte del cálculo. Con estos datos se lanza al cálculo de la presión de saturación y seguidamente la fugacidad para así hacer el primer cómputo estimativo de la constante de equilibrio.

Con estos datos es posible calcular la relación de reflujo para así encontrar los valores de las fracciones molares en el líquido y en el vapor. De súbito se entra en la segunda sección del programa, siendo los primeros cálculos unas sumatorias cuyos valores serán de utilidad para introducirlos en las relaciones posteriores (reglas de mezcla y términos semejantes).

El primer cálculo de mayor envergadura es el del volumen molar del vapor por el método de "regula falsi", usando la ecuación de Redlich - Kwong. Es de este valor que se desprende el cálculo del factor de compresibilidad. Todo ello viene a culminar en el cómputo del coeficiente de fugacidad.

Con menos complejidad, pero no así importancia, se calcula el valor del coeficiente de actividad, para que junto con el coeficiente de fugacidad se pueda encontrar un nuevo valor para la constante de equilibrio y por ende una nueva relación de reflujo más exacta, concluyendo con el valor de las fracciones molares, y así finalizando el cálculo.

3.2) Diagrama de Flujo:

Para la ayuda de la interpretación del diagrama de flujo se usaron símbolos estandarizados y aceptados:

Símbolos:



Significados:

— Declaración de introducción

— Declaración de resultado

— Declaración de sustitución

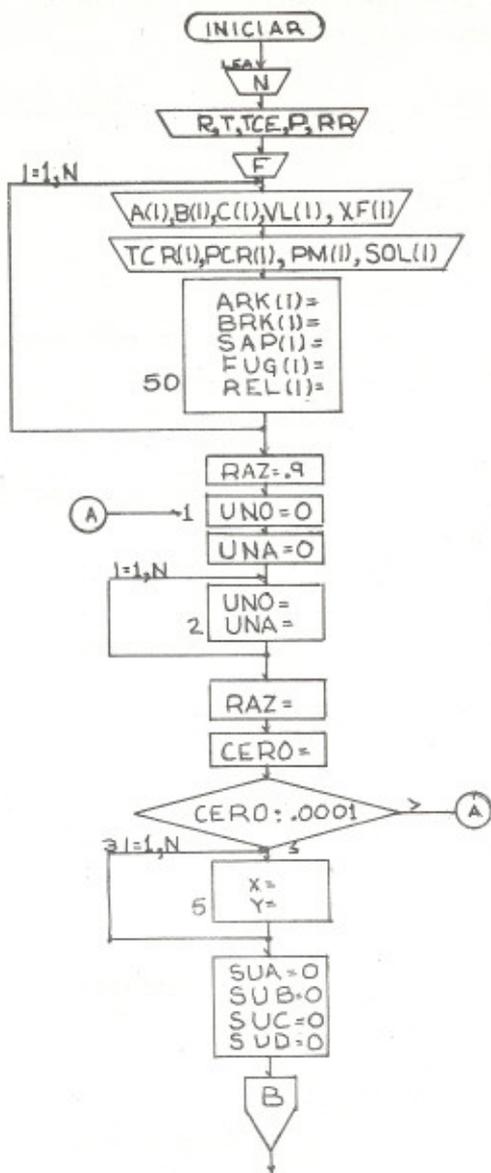
— Declaración condicional

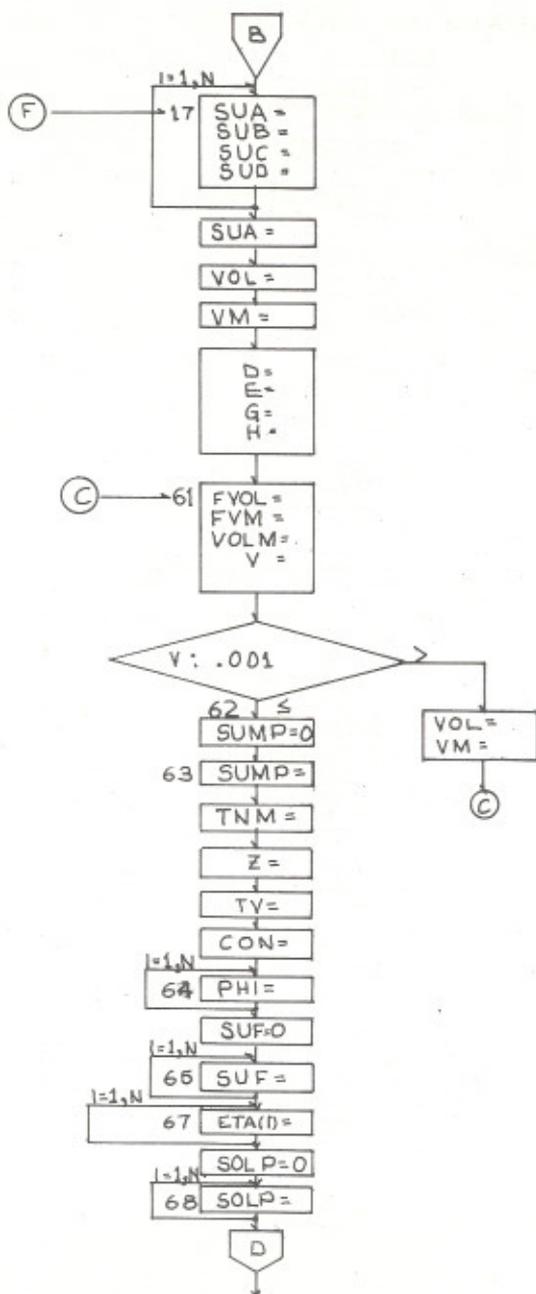
— Declaración incondicional de
transferencia

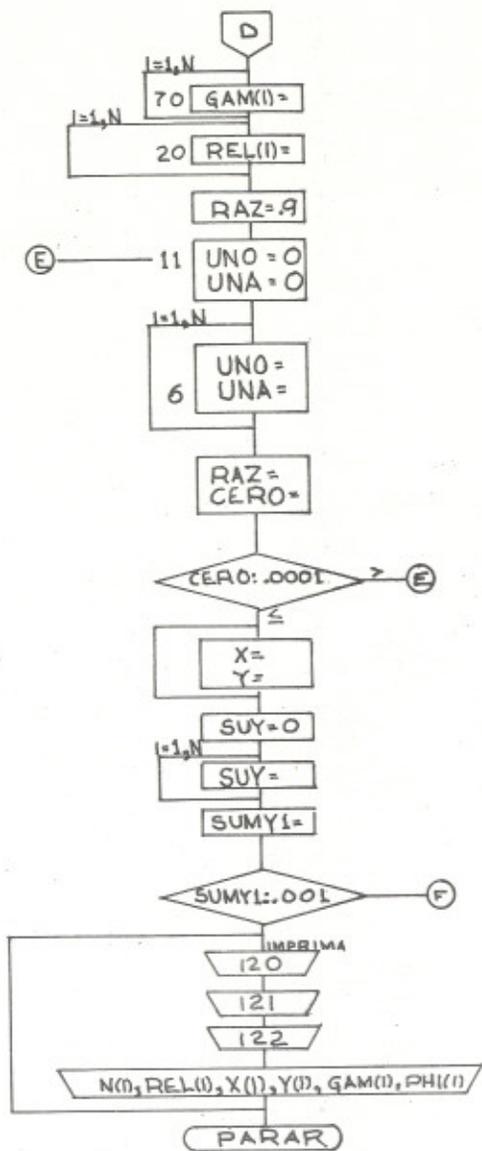
— Declaración de iteración

— Declaración de continuación

DIAGRAMA EN BLOQUES







```

J0552      66 VOL=VM
J0564      VM=VOLM
J0576      GO TO 61
J0584      62 SUMP=C
J0620      DO 63 I=1,N
J0632      63 SUMP=SUMP+PM(I)*XF(I)
J0764      TNM=F/SUMP
J0800      Z=P*VOLM/(R*T)
J0884      TV=TNM*VOLM
J0920      CON=LOG((TV-SUB)/TV) -SUB/(SUB+TV)
J1052      DO 64 I=1,N
J1064      PHI(I)=LOG(TV/(TV-SUB))-BRK(I)/(TV-SUB)
      1244 PHI(I)=PHI(I)-(BRK(I)*SUC/(SUB**2*R*T**1.5))*CON
J1496      PHI(I)=PHI(I)-(SUD/(R*T**3*SUB))*LOG(TV/(TV+SUB*T**1.5))
J1736      64 PHI(I)=(1.0/Z)*EXP(PHI(I))
J1892      SUF=C
J1928      DO 65 I=1,N
J1940      65 SUF =SUF +X(I)*VL(I)
J2072      DO 67 I=1,N
J2084      67 ETA(I)=X(I)*VL(I)/SUF
J2240      SOLP=C
J2276      DO 68 I=1,N
J2288      68 SOLP=SOLP+ETA(I)*SOL(I)
J2420      DO 70 I=1,N
J2432      70 GAM(I)=EXP(VL(I)*(SOL(I)-SOLP)**2/(RR*T))
J2660      DO 20 I=1,N
J2672      20 REL(I) =GAM(I)*FUG(I)/(P*PHI(I))
J2888      RAZ=C.9
J2900      11 UNO=C
J2936      UNA=C
J2972      DO 6 I=1,N
      2984 UNO=UNO+XF(I)/(1.0-RAZ*(1.0-REL(I)))
J3128      6 UNA=UNA+XF(I)*(1.0-REL(I))/(1.0-RAZ*(1.0-REL(I)))**2
J3392      RAZ=RAZ-(UNO-1.0)/UNA
J3464      CERO=ABS(1.0-UNO)
J3512      IF(CERO-0.0001) 7,7,11
J3580      7 DO 9 I=1,N
J3592      X(I)=XF(I)/(RAZ*(REL(I)-1.0)+1.0)
J3736      9 Y(I)=REL(I)*X(I)
J3880      SUY=C
J3916      DO 32 I=1,N
J3928      32 SUY =SUY +Y(I)
J4024      SUMY1=ABS(SUY-1.0)
J4072      IF(SUMY1-0.001) 35,35,17
J4140      END TRACE
J4140      35 DO 36 I=1,N
J4152      PRINT 120
J4164      PRINT 121
J4176      PRINT 122
J4188      36 PRINT 152,N(I),REL(I),X(I),Y(I),GAM(I),PHI(I)
J4200      STOP

```

FDQ FORTRAN C2

```

START
-6600 C   CALCULO DE DESTILACION ESPONTANEA ISOTERMICA EMPLEANDO LA CONS
-6600 C   TANTE DE EQUILIBRIO CORREGIDA PARA LA COMPOSICION USANDO LA ECUA
-6600 C   CION DE REDLICH KWONG PARA OBTENER EL COEFICIENTE DE FUGACIDAD Y
-6600 C   LA ECUACION DE HILDEBRANT SCATCHARD PARA ESTIMAR EL COEFICIENTE
-6600 C   DE ACTIVIDAD
-6600 C   JACOBSTHAL Y ROLZ
-6600 C   DIMENSION PHI(7),GAM(7),ARK(7),ETA(7)
-6600 C   DIMENSION A(7),B(7),C(7),FUG(7),SAP(7),XF(7),X(7),Y(7),REL(7)
-6600 C   DIMENSION TCR(7),PCR(7),PM(7),BRK(7),VL(7),SOL(7)
-6600 C   READ 101,N
-6624 C   READ 103,R,T,TCE,P,RR
-6696 C   READ 131,F
-6720 C   BEGIN TRACE
-6720 C   DO 50 I=1,N
-6732 C   READ 102,A(1),B(1),C(1),VL(1),XF(1)
-6924 C   READ 102,TCR(1),PCR(1),PM(1),SOL(1)
-7080 C   ARK(1)=C.4278*R**2*TCR(1)**2.5/PCR(1)
-7260 C   BRK(1)=C.0867*R*TCR(1)/PCR(1)
-7392 C   SAP(1)=(1.0/760.0)*10.0*(A(1)-B(1)/(C(1)+TCE))
-7632 C   FUG(1)=SAP(1)*EXP(VL(1)*(P-SAP(1))/(1000.0*R*T))
-7860 C   50 REL(1)=FUG(1)/P
-7980 C   RAZ=C.9
-7992 C   1 UNO=C
-8028 C   UNA=C
-8064 C   DO 2 I=1,N
-8076 C   UNO=UNO+XF(1)/(1.0-RAZ*(1.0-REL(1)))
-8220 C   2 UNA=UNA+XF(1)*(1.0-REL(1))/(1.0-RAZ*(1.0-REL(1)))**2
-8484 C   RAZ=RAZ-(UNO-1.0)/UNA
-8556 C   CERO=ABS(1.0-UNO)
-8604 C   IF(CERO-0.0001) 3,3,1
-8672 C   3 DO 5 I=1,N
-8684 C   X(I)=XF(I)/(RAZ*(REL(I)-1.0)+1.0)
-8828 C   5 Y(I)=REL(I)*X(I)
-8972 C   17 SUA=C
-9008 C   SUB=C
-9044 C   SUC=C
-9080 C   SUD=C
-9116 C   DO 60 I=1,N
-9128 C   SUA =SUA +Y(I)*ARK(I)**0.5
-9236 C   SUB =SUB +Y(I)*BRK(I)
-9332 C   SUC =SUC +Y(I)**2*ARK(I)
-9440 C   60 SUD =SUD +Y(I)*ARK(I)
-9572 C   SUA=SUA**2
-9608 C   VOL=R*T/P
-9656 C   VM=3.0*VOL/4.0
-9704 C   D=P*T**0.5
-9752 C   E=R*T**1.5
-9800 C   G=SUA-E*SUB-D*SUB**2
-9920 C   H=SUA*SUB
-9956 C   61 FVOL=D*VOL**3-E*VOL**2+G*VOL-H
J0124 C   FVM=D*VM**3-E*VM**2+G*VM-H
J0292 C   VOLM=(VOL*FVM-VM*FVOL)/(FVM-FVOL)
J0436 C   V=ABS(VOLM-VM)
J0484 C   IF(V-0.001) 62,62,66

```

3.4) Comparación con Casos Conocidos:

Para comprobar la exactitud del cálculo efectuado se han comparado los resultados obtenidos con los valores detallados en el texto de Holland (3). (Vea apéndice I).

4. CONCLUSION

4.1) Resultados: Su significado.

De lo hasta aquí comprobado se puede ver que la eficiencia del programa es satisfactoria. Es peligroso tratar de introducir relaciones físico-químicas cuya exactitud, por su generalidad, pudiere alejar los resultados un tanto de la realidad; sin embargo, con esta tara en mente se ha tratado en todo momento de permanecer muy entre los límites de operación que estas ecuaciones proyectan. Los sofismas empíricos de que hacen uso los operadores de más experiencia se han mantenido alejados por dos razones: La primera consiste en la índole del trabajo, este ha sido orientado con fines didácticos o de consulta para el estudiante; la segunda, la poca experiencia del autor.

4.2) Condición y Estado Actual del Programa:

a) Conjeturas:

La realización de un proyecto de este género fue una conjetura desde el principio. Se trató de ver el problema desde muchos ángulos, habiendo llegado a la conclusión de que tratar un solo punto de la gran variedad que se pueden encontrar en la destilación de multi-componentes era lo más sensato.

De aquí se parte para decir que este programa puede ser ampliado según la necesidad, la voluntad o el capricho de los futuros usuarios. También se puede decir que la apariencia prometedora del programa puede ser falaz, si no se toma en cuenta cada uno de los detalles que forman parte de este programa. Sin embargo, puede tener gran utilidad para la comprensión de la aplicación de la teoría físico-química en las operaciones unitarias de ingeniería química.

b) Posibles mejoras:

Es indudable que el trabajo sufre de varios defectos, puesto que el autor no es un programador consumado. Como se dará cuenta el lector perspicaz cuando haya estudiado el programa, una subrutina en

lugar de la segunda sección del programa, hubiera resultado en una programación de tipo más funcional y elástico, puesto que de tal manera con un simple cambio de sub-rutinas se podría haber abarcado un mayor número de casos.

Es posible también que en el futuro se encuentren relaciones más generales que eviten el tedio de limitarse únicamente a problemas tales como soluciones regulares o molestias similares.

4.3) Crítica:

En un principio se imaginó que un programa de esta especie no iba a obligar al autor a circunscribirse a un solo capítulo del fenómeno de destilación. En el curso del trabajo, sin embargo, las circunstancias obligaron a tomar esta decisión; es por ello que aún se cree que sea posible visualizar el problema de una manera más amplia y generalizada; por otro lado, es satisfactorio haber podido contribuir con un pequeño legado al Alma Mater para que se haga con este trabajo lo que se juzgue más conveniente.

4.4) Nota Brevis:

Vale la pena decir que la culminación de este trabajo se logró por la cooperación desinteresada de muchas personas, a quienes les agradezco sus esfuerzos y contribuciones.

Apéndice I

Los resultados del ejemplo aprovechado por el autor para comprobar el programa se encuentran en la columna "A"; los resultados computados por la máquina se encuentran en la columna "B"; la desviación por ciento en comparación con la columna "A" se encuentran en la columna "C".

"Comparación de Resultados"

K_i			y_i		
A	B	C	A	B	C
16.20	19.50	20.40	.014	.015	7.1
5.20	6.20	1.90	.207	.224	8.4
2.60	2.60	---	.117	.121	3.6
1.98	1.95	1.5	.346	.353	2.3
.91	.84	7.1	.056	.054	3.8
.72	.67	7.6	.112	.106	5.7
.28	.25	9.8	.146	.126	11.3

Se puede observar que la desviación en los resultados fluctúa desde un 20.4% a 1.5%, siendo todos de la misma magnitud y orden, siempre dentro de un límite razonable.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Van Ness, H.C. "Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions" The McMillan Co. New York, 1964.
- 2) Hildebrand, F. and R. Scott: "Regular Solutions", Prentice Hall Inc. New Jersey, 1962.
- 3) Holland, C.D. "Multicomponent Distillation", Prentice Hall Inc. New Jersey, 1963.
- 4) Lange, N.A. "Handbook of Chemistry", McGraw Hill Book Co. Inc., New York, 1961.
- 5) Brown & Associates: "Unit Operations". John Wiley & Sons Inc. New York/London, 1960.
- 6) K.C.Chao and J.D. Seader: "General Corralation of Vapor/ Liquid Equilibria in Hydrocarbon Mixtures". A.I.Ch.E. Journal, Dic. 1961.