

**UNIVERSIDAD DE CUENCA**



**Facultad de Ciencias Químicas  
Carrera de Ingeniería Química**

**“APLICACIÓN DEL SIMULADOR CHEMSEP PARA LA  
SEPARACIÓN DE LA MEZCLA ETANOL-AGUA EN LA UNIDAD  
DE DESTILACIÓN DISCONTINUA DEL LABORATORIO  
TECNOLÓGICO DE LA UNIVERSIDAD DE CUENCA”**

**Trabajo de Titulación Previo  
A la Obtención del Título de  
Ingeniero Químico**

**Autores:**

**Carlos Alfredo Yanza Quito**

**C.I. 0105083760**

**Jorge Israel Astudillo Zúñiga.**

**C.I. 0105451124**

**Director:**

**Mst. Juan José Vázquez Guillén**

**C.I. 0104053863**

**Cuenca-Ecuador**

**2018**



## RESUMEN.

El objetivo de esta investigación fue la aplicación del simulador ChemSep a la Unidad de Destilación Discontinua del laboratorio de operaciones unitarias de la Universidad de Cuenca, a través de la selección de la combinación termodinámica para el cálculo de: Los valores de K, ecuación de estado, coeficiente de actividad, presión de vapor y entalpía requeridos por ChemSep para la destilación de la mezcla etanol-agua.

La Simulación en ChemSep sigue estrictamente los datos de operación de la columna como composición de la alimentación, pérdidas de calor, relación de reflujo y configuración de la columna, obtenidos en el instante de tiempo de muestreo.

Para la determinación de la combinación adecuada se realizó una primera discriminación teórica para modelos que no cumplen las condiciones de trabajo de esta investigación, resultando 26 combinaciones para las condiciones de experimentación, luego se consideró a las 4 combinaciones de modelos termodinámicos que fueron evaluados a través de pruebas estadísticas como: coeficientes de determinación, pruebas F y pruebas de validación de hipótesis. Finalmente se seleccionó a la combinación termodinámica que mayor repetitividad de aprobación presentó a través del filtro estadístico al comparar individualmente las variables de equilibrio líquido-vapor.

La combinación de modelos termodinámicos que se ajustó con indicadores satisfactorios a los datos experimentales fue: GammaPhi – PredictiveSRK – Unifac – Antoine - Predictive SRK para resolver los valores de K – Ecuación de estado – Coeficiente de Actividad – Presión de Vapor – Entalpía, respectivamente; con un 95% de confianza y un 100% de aprobación en los casos de comparación.

**Palabras claves:** Simulación, ChemSep, Equilibrio Vapor-Líquido, Destilación, Modelos termodinámicos, Propiedades termodinámicas.



## ABSTRACT

The objective of this investigation was the application of the ChemSep simulator to the Discontinuous Distillation Unit of the unitary operations laboratory of the University of Cuenca, through the selection of the thermodynamic combination for the calculation of: The values of K, equation of state, coefficient of activity, vapor pressure and enthalpy required by ChemSep for the distillation of the ethanol-water mixture.

Simulation in ChemSep strictly follows the operation data of the column such as feed composition, heat losses, reflux ratio and column configuration, obtained at the time of sampling time.

For the determination of the appropriate combination, a first theoretical discrimination was performed for models that do not meet the working conditions of this investigation, resulting in 26 combinations for the experimental conditions, then the 4 combinations of thermodynamic models that were evaluated through of statistical tests such as: determination coefficients, F tests and hypothesis validation tests. Finally, the thermodynamic combination that showed the highest repeatability of approval through the statistical filter was selected by individually comparing the liquid-vapor equilibrium variables.

The combination of thermodynamic models that were adjusted with satisfactory indicators to the experimental data was: GammaPhi - PredictiveSRK - Unifac - Antoine - Predictive SRK to solve the values of K - State equation - Activity Coefficient - Steam Pressure - Enthalpy, respectively; with 95% confidence and 100% approval in comparison cases.

Keywords: Simulation, ChemSep, Vapour-Liquid Equilibria, Distillation, Thermodynamic models, Thermodynamic properties.



## Contenido

RESUMEN.....	2
Índice de tablas.....	6
Índice de Figuras.....	7
Clausulas.....	¡Error! Marcador no definido.
1. INTRODUCCIÓN.....	14
OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	14
Objetivo general.....	14
Objetivos específicos.....	15
2. CONTENIDO TEÓRICO.....	16
2.1. Destilación.....	16
2.1.1. Etanol.....	16
2.1.2. Relaciones de Equilibrio.....	17
2.1.3. Diagrama de Equilibrio.....	17
2.1.4. Tipos de destilación.....	19
2.1.5. Destilación continua.....	20
2.1.6. Eficiencia de la columna.....	25
2.1.7. Destilación Discontinua.....	28
2.2. Termodinámica de la destilación.....	31
2.2.1. Equilibrio vapor-liquido (EVL).....	31
2.2.2. Conceptos.....	32
2.2.3. Resolución de un sistema equilibrio vapor líquido.....	33
2.2.4. Modelos termodinámicos.....	35
2.3. Simulación de procesos.....	42
2.3.1. Simuladores de procesos químicos.....	42
2.3.2. ChemSep.....	43
2.3.3. Propiedades termodinámicas en ChemSep.....	43
3. METODOLOGÍA.....	51
3.1. Materiales, reactivos y métodos.....	52
3.1.1. Materiales.....	52
3.1.2. Reactivos.....	52
3.1.3. Métodos de medición.....	52



3.1.4. Métodos estadísticos ..... 53

Validación de hipótesis ..... 53

3.2. Extracción de datos Equilibrio Vapor-Líquido (EVL). ..... 56

3.3.1. Consideración de la unidad de destilación como continua. .... 56

3.3.2. Preparación de la carga..... 57

3.3.3. Introducción de la carga en la Unidad de Destilación Discontinua..... 58

3.3.4. Puesta en Marcha. .... 59

3.3.5. Determinación del flujo de entrada de la alimentación. .... 60

3.3.6. Condiciones de operación de la columna para la experimentación. .... 60

3.3.7. Extracción de muestras de la fase líquida..... 61

2.3.8. Caracterización de las muestras (Índice de refracción, densidad y temperatura).  
61

3.5. Proceso de simulación en ChemSep para las condiciones de operación de la unidad  
de destilación. .... 63

3.5.1. Componentes..... 64

3.5.2. Operación..... 65

3.5.3. Propiedades. .... 65

3.5.4. Alimentación. .... 66

3.5.5. Especificaciones. .... 67

3.5.6. Resultados de ChemSep..... 71

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... 72

4.1. Proceso 1: Discriminación teórica de modelos termodinámicos..... 72

4.1.1. Matriz de selección ..... 73

4.1.2. Modelos seleccionados y su abreviatura. .... 75

4.1.3. Combinaciones de modelos termodinámicos..... 76

4.2. Proceso 2: Uso de pruebas estadísticas para la selección de modelos  
termodinámicos. .... 77

4.2.1. Análisis del coeficiente R<sup>2</sup>..... 77

4.2.2. Pruebas F..... 84

4.2.3. Validación de hipótesis - Pruebas t de student..... 85

Discusión. .... 87

5. CONCLUSIONES ..... 90

6. RECOMENDACIONES ..... 91

7. BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS. .... 92

Anexo 1: Procedimiento medición índice de refracción. (Tomado de la norma NTC 3592) ..... 95

Anexo 3. Datos iniciales. .... 97



Anexo 4: Coeficientes de determinación R2..... 99  
Anexo 5: Valores de pruebas F y pruebas t..... 100

### Índice de tablas.

Tabla 1: Parámetros variables en ChemSep para el cálculo de exergía..... 49  
Tabla 2: Modelos disponibles en ChemSep para el cálculo de cada una de las propiedades termodinámicas. .... 50  
Tabla 3: Materiales..... 52  
Tabla 4: Reactivos ..... 52  
Tabla 5 Guía para la selección de pruebas estadísticas. .... 55  
Tabla 6: Cantidades de cada reactivo para las cargas iniciales..... 58  
Tabla 7 Volumen de alimentación consumido en 30 minutos..... 60  
Tabla 8 Configuración de operación de la unidad de destilación. .... 61  
Tabla 9 Constantes para el cálculo de pérdida de calor. .... 68  
Tabla 10: Matriz de discriminación teórica de modelos termodinámicos..... 73  
Tabla 11: Modelos seleccionados para cada variable termodinámica. .... 75  
Tabla 12: Combinaciones de los modelos termodinámicos discriminados teóricamente. .... 76  
Tabla 13 Concentraciones de los 10 ensayos llevados a cabo en la unidad de destilación..... 77  
Tabla 14: Combinaciones de modelos preseleccionados con mayor coeficiente de determinación..... 81  
Tabla 15: Combinaciones de modelos seleccionados a partir de coeficientes de determinación. .... 82  
Tabla 16: Combinaciones más frecuentes ..... 82  
Tabla 17: Análisis de varianza para las combinaciones de modelos preseleccionadas. .... 84  
Tabla 18: Resultados de aprobación de hipótesis..... 86  
Tabla 19: Combinaciones de modelos seleccionadas para modelar la unidad de destilación. .. 87



## Índice de Figuras

Figura 1: Ejemplo de curva de Equilibrio Líquido-Vapor de Etanol-Agua .....	19
Figura 2: Esquema general de una columna de destilación continua con platos. ....	21
Figura 3: Sección de estudio de una columna de destilación- .....	22
Figura 4: Sección de enriquecimiento de una columna de destilación. ....	23
Figura 5: Sección de agotamiento en una columna de destilación .....	24
Figura 6: Comportamiento de la columna en función de la eficiencia en ChemSep. ....	26
Figura 7: Eficiencia de Baur definida geoméricamente. ....	27
Figura 8: Caldera con columna de fraccionamiento. ....	28
Figura 9: Diagrama de McCabe-Thiele para una destilación discontinua.....	29
Figura 10 : Composición en la caldera para diversos valores de la composición de destilación a reflujo constante.....	30
Figura 11: Fundamentos para los enfoques de resolución de los sistemas Equilibrio Líquido-Vapor .....	34
Figura 12: Ebulómetro para bebidas alcohólicas. ....	48
Figura 13: Metodología general para la extracción de datos EVL tanto de la columna de destilación como de ChemSep. ....	51
Figura 14: Diagrama de McCabe Thiele para una columna continua a reflujo constante.....	56
Figura 15: Consideración de la unidad de destilación como continua. ....	57
Figura 16 Esquema de la unidad de destilación junto con sus especificaciones. ....	59
Figura 17: Curva de regresión Concentración etanol vs índice de refracción (nR).....	62
Figura 18 Interfaz inicial cuando abre ChemSep.....	63
Figura 19: Interfaz para la selección de componentes. a.- Interfaz principal. b.- propiedades físicas y coeficientes termodinámicos de los componentes.....	64
Figura 20 Interfaz para definir el tipo de operación. ....	65
Figura 21: Interfaz para la definición de las propiedades físicas químicas y reacción química del proceso de separación. ....	66
Figura 22: Interfaz para la definición del tipo de alimentación. ....	67
Figura 23: Interfaz para la definición de las especificaciones de la columna y torre como pérdidas de calor, eficiencias entre otras .....	70
Figura 24: Interfaz para la presentación de resultados por parte de ChemSep. ....	71
Figura 25: Procesos de selección de modelos termodinámicos. ....	72
Figura 26: Coeficientes de determinación más altos para concentración en fracción molar....	78
Figura 27: Coeficientes de determinación más altos para la densidad. ....	79
Figura 28: Coeficientes de determinación más altos para la temperatura. ....	80
Figura 29: Combinaciones de modelos para el conjunto de análisis. ....	83



Cláusula de licencia y autorización para publicación en el Repositorio  
Institucional

---

Yo, Jorge Israel Astudillo Zúñiga en calidad de autor y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación "APLICACIÓN DEL SIMULADOR CHEMSEP PARA LA SEPARACIÓN DE LA MEZCLA ETANOL-AGUA EN LA UNIDAD DE DESTILACIÓN DISCONTINUA DEL LABORATORIO TECNOLÓGICO DE LA UNIVERSIDAD DE CUENCA", de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el repositorio institucional, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca. 12 de Enero de 2018

Jorge Israel Astudillo Zúñiga

C.I: 0105451124



Cláusula de licencia y autorización para publicación en el Repositorio  
Institucional

---

Yo, Carlos Alfredo Yanza Quito en calidad de autor y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación "APLICACIÓN DEL SIMULADOR CHEMSEP PARA LA SEPARACIÓN DE LA MEZCLA ETANOL-AGUA EN LA UNIDAD DE DESTILACIÓN DISCONTINUA DEL LABORATORIO TECNOLÓGICO DE LA UNIVERSIDAD DE CUENCA", de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el repositorio institucional, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca. 12 de Enero de 2018

---

Carlos Alfredo Yanza Quito

C.I: 0105083760



### Cláusula de Propiedad Intelectual

---

Yo, Jorge Israel Astudillo Zúñiga, autor del trabajo de titulación "APLICACIÓN DEL SIMULADOR CHEMSEP PARA LA SEPARACIÓN DE LA MEZCLA ETANOL-AGUA EN LA UNIDAD DE DESTILACIÓN DISCONTINUA DEL LABORATORIO TECNOLÓGICO DE LA UNIVERSIDAD DE CUENCA", certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor.

Cuenca, 12 de Enero de 2018

Jorge Israel Astudillo Zúñiga

C.I: 0105451124



### Cláusula de Propiedad Intelectual

---

Yo, Carlos Alfredo Yanza Quito, autor del trabajo de titulación "APLICACIÓN DEL SIMULADOR CHEMSEP PARA LA SEPARACIÓN DE LA MEZCLA ETANOL-AGUA EN LA UNIDAD DE DESTILACIÓN DISCONTINUA DEL LABORATORIO TECNOLÓGICO DE LA UNIVERSIDAD DE CUENCA", certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor.

Cuenca, 12 de Enero de 2018

---

Carlos Alfredo Yanza Quito

C.I: 0105083760



## AGRADECIMIENTO

Yo, Israel Astudillo quiero agradecer primeramente a Dios por la oportunidad que me brinda de alcanzar mis metas, de igual manera a las personas que me han apoyado en todo este proceso académico en especial a mis padres por haberme impulsado a crecer académicamente, a las personas que se convirtieron en mis grandes amigos a través de este proceso, mi jorga JPJ, a mis abuelos, tíos y demás familiares por la confianza brindada además no podía faltar mi agradecimiento al personal docente, administrativo y de servicio de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Cuenca por la gran amistad y confianza que me han brindado a través de mi formación profesional y finalmente dedico este trabajo a mi **hija Mara** y mi **esposa Emma** que son mi motor para continuar y lo que más amo en este mundo.

*Gracias...*

*“HAZ LO QUE TE GUSTA IMPREGNALE PASIÓN  
Y HAZ QUE OTROS ADOPTEN ESA PASIÓN  
Y SIN DUDA ALCANZARAS EL ÉXITO”*

*Steve Jobs*



## AGRADECIMIENTO

Yo, Carlos Yanza agradezco de manera especial a mis padres y hermanos pues fueron los que más me han apoyado de manera incondicional durante mi vida académica, sin ustedes nada de esto hubiese sido posible.



# 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo tecnológico y productivo que conlleva el crecimiento de la industria del etanol en el Ecuador y el mundo implica un desafío, debido al incremento de demanda en el sector del transporte por el uso específico de mezcla con la gasolina de uso automotriz (MIPRO, 2017), así como a la producción licorera y farmacéutica. El Ingeniero Químico para contribuir con este desarrollo debe dominar herramientas que permitan, solución de problemas, control de procesos, de una manera eficiente.

Una de estas herramientas emergentes y novedosas es ChemSep, un software de código abierto que tiene la capacidad de simular procesos de separación etanol-agua, el mismo que calcula una serie de parámetros que en la práctica determinarlos tomaría tiempo considerable, sin embargo uno de los mayores inconvenientes de llevar a cabo las simulaciones es la selección de modelos termodinámicos que rijan el proceso, además de la adaptación de las condiciones reales del sistema a las de la simulación.

En el caso de ChemSep la elección de los modelos adecuados involucra la discriminación entre 50 modelos (agrupados en cinco conjuntos o propiedades termodinámicas) que con una combinación simple nos da una cantidad del orden de los miles de conjuntos de modelos.

La discriminación de modelos termodinámicos para la mezcla etanol –agua se basa en dos pilares: 1) la fundamentación teórica y 2) las pruebas inferenciales estadísticas como coeficientes de determinación  $R^2$ , pruebas F y pruebas t de student.

Al seleccionar la combinación de modelos termodinámicos adecuados permitirá establecer la condiciones de simulación que puedan predecir el comportamiento del proceso de destilación, las propiedades físico-químicas de las diferentes corrientes de flujo, la eficiencia del equipo entre otras variables que calcule ChemSep en relación a los valores reales que se presentan en la separación de la mezcla etanol-agua en la unidad de destilación discontinua para un determinado instante de tiempo.

## OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.

### Objetivo general



Aplicar el simulador CHEMSEP para la separación de la mezcla etanol-agua en la unidad de destilación discontinua del Laboratorio Tecnológico de la Universidad de Cuenca

### **Objetivos específicos**

- Realizar la destilación en la torre con valores correspondientes a las variables de concentración, presión, temperatura tanto en la alimentación y destilado.
- Simular la destilación en CHEMSEP manteniendo las condiciones de las destilaciones experimentales.
- Realizar una comparación de los valores obtenidos en la destilación tanto de la torre como del simulador y establecer sus resultados a través de las pruebas t student.
- Seleccionar un modelo termodinámico adecuado que se ajuste a los valores obtenidos experimentalmente.
- Determinar los factores de correlación entre los resultados emitidos por el software y la experimentación.



## 2. CONTENIDO TEÓRICO.

### 2.1. Destilación.

La destilación es la separación de los componentes de una mezcla líquida por vaporización parcial de la misma, de tal manera que la composición del vapor obtenido sea distinta de la composición del líquido de partida, resultando distinta también de la composición del líquido residual (Ocon & Tojo, 1967).

La mezcla líquida que se someterá al proceso de destilación en esta investigación será la de etanol-agua a concentraciones determinadas.

#### 2.1.1. Etanol.

El Etanol es un compuesto orgánico de fórmula  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , conocido como Alcohol Etilico. Es un líquido incoloro, límpido, volátil, inflamable, higroscópico y disolvente polar. Miscible con agua y con cloruro de metileno. Arde con llama azul, sin producir humo, posee una densidad de: 0,789 g/ml, su punto de ebullición es aproximadamente 78 °C (Acofarma, 2010).

##### 2.1.1.1. Aplicaciones del Etanol.

El alcohol etílico tiene su mayor relevancia en tres grandes industrias:

- **Industria Farmacéutica.** - Se utiliza como antiséptico con acción bactericida y desinfectante contra las formas vegetativas de los microorganismos. Es un excelente disolvente polar, el más usado para la preparación de soluciones patrón, en forma de solución hidroalcohólica (Acofarma, 2010).
- **Industria de Licores.** - En la industria alcohólica una gran parte de la producción de etanol está destinada para la elaboración de licores. Tradicionalmente para la industria de licores se utiliza alcohol disuelto con una pureza de 70% (Ortiz, 2014).
- **Desarrollo de biocombustibles.** - El consumo de etanol para combustibles es impulsado por gobiernos alrededor del mundo como mecanismo para reducir la dependencia frente a las importaciones de petróleo (Grupo Spurrier, 2013).



### 2.1.1.2. Producción y Comercialización de etanol en el Ecuador.

La producción de etanol hasta antes del 2010 en el Ecuador bordeaba los 160.000 litros de alcohol rectificado por día. Si embargo de acuerdo al objetivo del “Programa Nacional de Agroenergía”, considera el uso gasolina eco-país (gasolina que contiene un porcentaje de etanol anhidro), se prevé un incremento en la producción de hasta los 300.000 litros/día en los próximos años (Ortiz, 2014).

La comercialización internacional de alcohol en Ecuador se hace como alcohol etílico base rectificado. El mismo que ha impulsado la producción de licores en base a alcohol rectificado (Ortiz, 2014).

### 2.1.2. Relaciones de Equilibrio.

La relación de equilibrio entre las fases es una consideración primordial en los cálculos para operaciones de separación. En la separación de una mezcla líquida por destilación es condición necesaria que la composición del vapor producido debido a la ebullición de la mezcla sea diferente de la composición del líquido de partida; por ello, los casos en los que se lleva a cabo esta operación han de suministrar un íntimo contacto entre el vapor y el líquido, para que así en el límite entre ambas fases se produzca la transferencia de masa, además la temperatura y presión sean constantes en ambas fases, cuando se presentan estas condiciones en el sistema se considera que ha alcanzado el equilibrio (Ocon & Tojo, 1967).

### 2.1.3. Diagrama de Equilibrio.

En un diagrama de equilibrio que se muestra en la figura 1 se representan las composiciones del líquido frente a las de vapor en equilibrio, a presión constante.

La importancia del análisis del equilibrio líquido-vapor **se basa en la comprensión del comportamiento de los componentes de una mezcla en equilibrio**, que lleva a la elaboración de diagramas del sistema (Chasoy, 2012).

**2.1.3.1. Diagrama de equilibrio para soluciones ideales.**

Para la construcción de curvas de equilibrio liquido-vapor de soluciones se requiere tres condiciones de equilibrio: 1). la temperatura de las fases presentes en el sistema estudiado debe ser la misma; de no ser así, existiría un flujo irreversible de energía entre las fases hasta alcanzar la condición de equilibrio (Transferencia de calor). 2). es necesario la existencia de igualdad de presión en las fases presentes; por el contrario, esta situación originaría la compresión de alguna de las fases con el intercambio irreversible de energía (Desplazamiento de una interface). 3). Se debe mantener condiciones de equilibrio químico (Chasoy, 2012).

Matemáticamente las coordenadas de la fracción molar del componente más volátil en el líquido y el vapor ( $X$ ,  $Y$ ) se pueden calcular a partir de la ley de Raoult y la ley de Dalton. Resultando la siguiente ecuación para el cálculo de la fracción molar del componente más volátil en la fase líquida ( $x_1$ )

$$x_1 = \frac{P - P_2^0}{P_1^0 - P_2^0} \quad (1)$$

Y la ecuación para el cálculo del componente más volátil en la fase de vapor ( $y_1$ ).

$$y_1 = \frac{P_1^0 x_1}{P} \quad (2)$$

Donde:

- $x_1$ = Fracción molar del componente más volátil en la fase líquida.
- $y_1$ = Fracción molar del componente más volátil en la fase de vapor.
- $P$ = Presión total del sistema.
- $P_1^0$ = Presión de vapor del componente más volátil en estado puro.
- $P_2^0$ = Presión de vapor del componente menos volátil en estado puro.

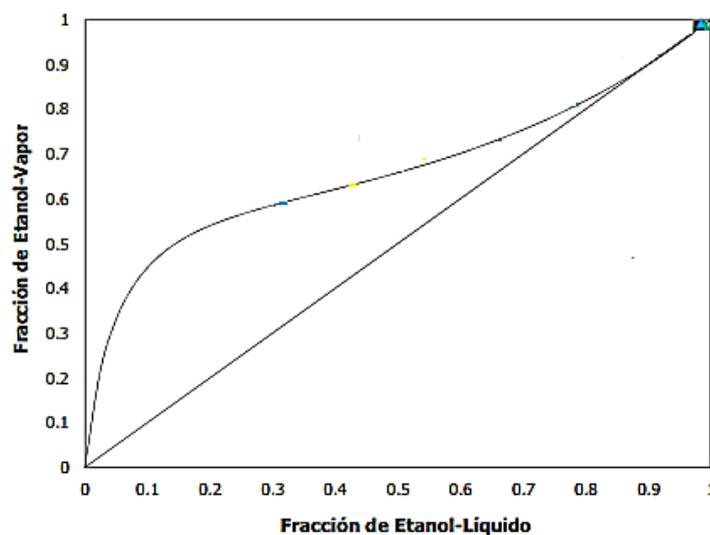
**2.1.3.2. D****Diagrama de****equilibrio para soluciones no ideales.**

Existen muchos sistemas binarios que no se comportan idealmente y obedecen la ley de Raoult sólo a concentraciones muy bajas.

Entre los métodos usados para la construcción de un diagrama de equilibrio para soluciones reales tenemos.

- A partir de datos de equilibrio vapor-líquido (EVL) que pueden ser medidos de forma isotérmica, isobárica tanto de la fase líquida como de la fase vapor.
- Datos EVL teóricos corregidos mediante coeficientes de actividad  $\gamma$ .
- Relacionar datos de presiones parciales con la concentración.

*Figura 1: Ejemplo de curva de Equilibrio Líquido-Vapor de Etanol-Agua*



Fuente: Chasoy, 2012

#### **2.1.4. Tipos de destilación.**

La destilación en la práctica puede llevarse cabo según dos métodos principales: con reflujo y sin reflujo. El primero se basa en que parte del condensado retorna a la columna en condiciones tales que se pone en contacto con los vapores que ascienden hacia el condensador. El segundo método no permite el retorno del condensado hacia la columna. Ambos métodos son posibles para procesos continuos o discontinuos (McCabe, Smith, & Harriot, 2002).

##### **a) Destilación simple.**

La destilación simple es una operación que lleva a cabo separaciones parciales de los componentes más volátiles de mezclas de líquidos miscibles. Normalmente, la mezcla



líquida es cargada en lotes y los vapores que se desprenden se eliminan continuamente, luego se condensan y se recolectan sin permitir que tenga lugar ninguna condensación parcial o retorno al recipiente (F. J. Guerra, C. Mallén, A. Struck, 2008)

### **b) Destilación continúa con reflujo.**

La destilación continua con reflujo se aplica para componentes de volatilidad comparable. En un plato por definición el líquido y vapor que salen del mismo se encuentran en equilibrio. Para obtener productos prácticamente puros, la alimentación debe ingresar por un plato ubicado en la parte central de la torre de destilación. Todos los platos que se encuentren sobre el plato de alimentación constituyen la zona de rectificación, mientras que, los que se encuentran debajo e incluyendo al plato de alimentación constituyen la zona de agotamiento (McCabe, Smith, Harriot, 2002).

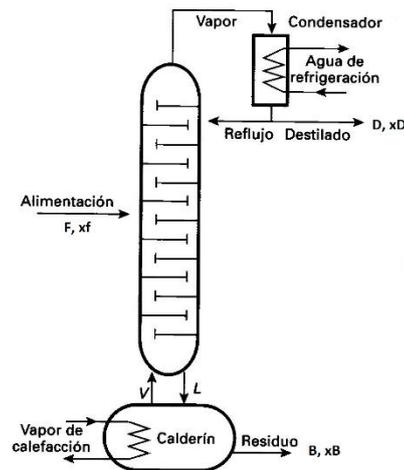
### **2.1.5. Destilación continua.**

La destilación continua se caracteriza porque su alimentación sea continua es decir que no sufre cambios ni de concentración ni de velocidad (McCabe et al., 2002).

#### **2.1.5.1. Balance de materia en una columna de platos continua.**

Una columna se alimenta con  $F \left(\frac{mol}{h}\right)$  de concentración  $x_f$ , y genera  $D \left(\frac{mol}{h}\right)$  de producto destilado de concentración  $x_D$  y  $B \left(\frac{mol}{h}\right)$  de producto residual de concentración  $x_B$  (ver Figura 2).

Figura 2: Esquema general de una columna de destilación continua con platos.



Fuente: McCabe et al., 2002

Dentro del balance de masa se determina las siguientes ecuaciones:

- **Ecuación de balance general:**

$$F = D + B \quad (3)$$

- **Ecuación de balance del componente i:**

$$F x_F = D x_D + B x_B \quad (4)$$

- **Resolviendo el sistema eliminando B**

$$\frac{D}{F} = \frac{x_F - x_B}{x_D - x_B} \quad (5)$$

- **Resolviendo el sistema eliminando D**

$$\frac{B}{F} = \frac{x_D - x_F}{x_D - x_B} \quad (6)$$

Donde:

F= Flujo molar de alimentación en mol/h.

B= Flujo molar de colas en mol/h.

D= Flujo molar de destilado en mol/h.

$x_F$ = Concentración de molar de etanol de la alimentación.

$x_B$ = Concentración de molar de etanol de las colas.

$x_D$ = Concentración de molar de etanol del destilado.

Las ecuaciones (3) y (4) son aplicables para todos los valores de los flujos de vapor y líquido en el interior de la columna (McCabe, Smith, Harriot, 2002).

### 2.1.5.2. Diagrama McCabe-Thiele.

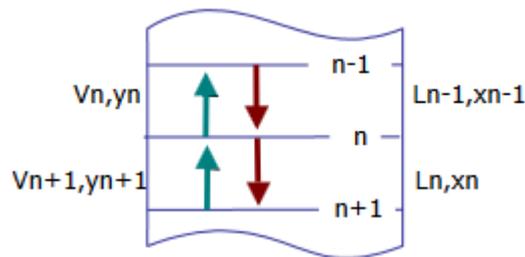
El método que usa el diagrama de McCabe-Thiele es un proceso matemático gráfico y de uso importante en el diseño de columnas además de los fines didácticos. Se utiliza para determinar el número de platos teóricos necesarios para la separación de una mezcla binaria determinada.

Este método emplea balance de materia con respecto a ciertas partes de la columna, produciendo líneas de operación y la curva de equilibrio y-x para el sistema.

El supuesto principal para la construcción del diagrama considera una distribución equimolar a través de columna, entre la entrada de la alimentación y el plato superior así como entre la entrada de la alimentación y el plato inferior (De Miranda, 2009).

En la figura 3 se puede observar que las corrientes V (vapor) y L (líquido) entran a un plato n, establecen su equilibrio y salen del mismo.

Figura 3: Sección de estudio de una columna de destilación-



Fuente: De Miranda, 2009

El balance de materia total en el plato n es:

$$V_{n+1} + L_{n-1} = V_n + L_n \quad (7)$$

Para el plato n un balance con respecto al componente más volátil (en este estudio es el etanol) resulta:

$$V_{n+1} * y_{n+1} + L_{n-1} * x_{n-1} = V_n * y_n + L_n * x_n \quad (8)$$

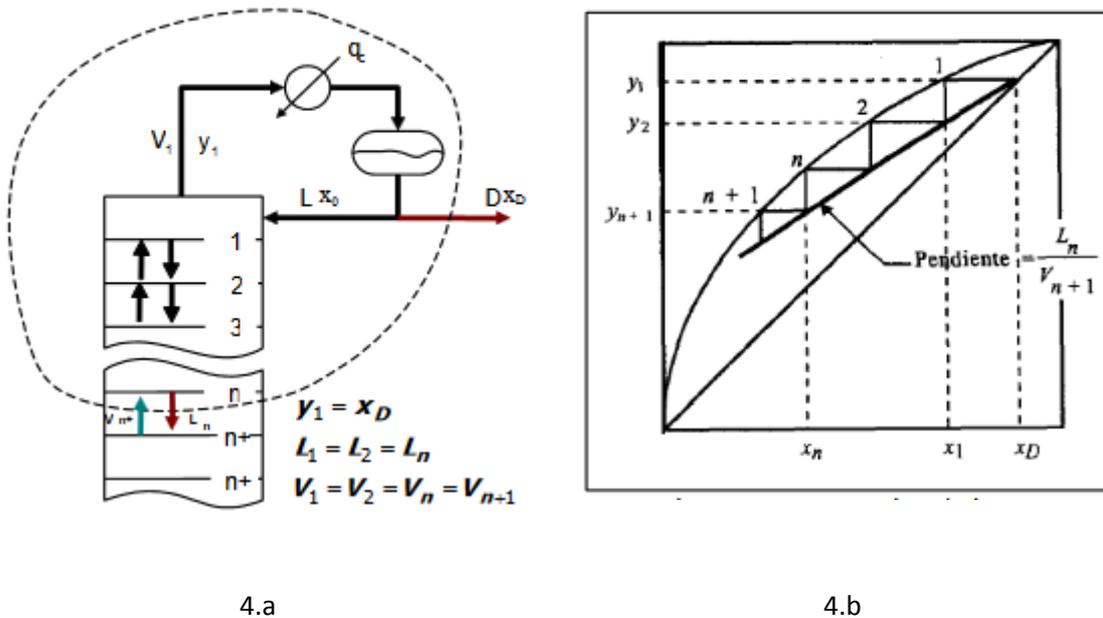
**Líneas de operación.**

En el diagrama McCabe-Thiele se encuentra dos líneas de operación: 1. La de enriquecimiento (LOE), que corresponde a la sección de la columna ubicada desde la entrada de la alimentación hasta el plato superior y 2. Agotamiento (LOA), que corresponde a la sección de la columna ubicada desde la entrada de la alimentación hasta el plato inferior.

**Sección de enriquecimiento:**

La figura 4.a representa la zona de enriquecimiento en la columna de destilación, referenciado el análisis al plato n. Mientras que la gráfica 4.b muestra el diagrama McCabe-Thiele para la zona antes mencionada empezando el escalonado desde  $x_n$  hasta  $x_n$  entre la línea de 45° y la curva de equilibrio

Figura 4: Sección de enriquecimiento de una columna de destilación.



Fuente: (McCabe et al., 2002)

Balance de materia:

$$V_{n+1} + L_{n-1} = V_n + L_n \quad (9)$$

Línea de operación de la sección de enriquecimiento:

$$y_{n+1} = \frac{Ln}{V_{n+1}}x_n + \frac{Dx_D}{V_{n+1}} \quad (10)$$

Línea de operación para la sección de enriquecimiento en función del reflujo:

Donde el reflujo R es  $R=L_n/D$  y  $V_{n+1}=L_n+D$

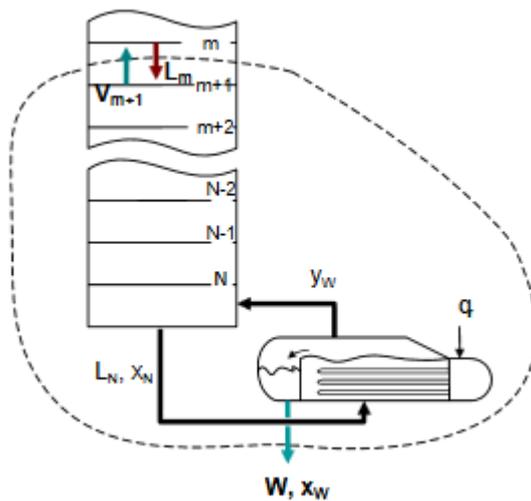
$$y_{n+1} = \frac{R}{R+1}x_n + \frac{x_D}{R+1} \quad (11)$$

En la gráfica 4.b se aprecian las etapas teóricas. Para determinarlas se empieza en  $x_D$  y escalonando el primer plato hasta  $x_1$ . Entonces  $y_2$  es la composición del vapor que pasa por el líquido  $x_1$ . Se procede de forma similar con el resto de los platos teóricos (McCabe et al., 2002).

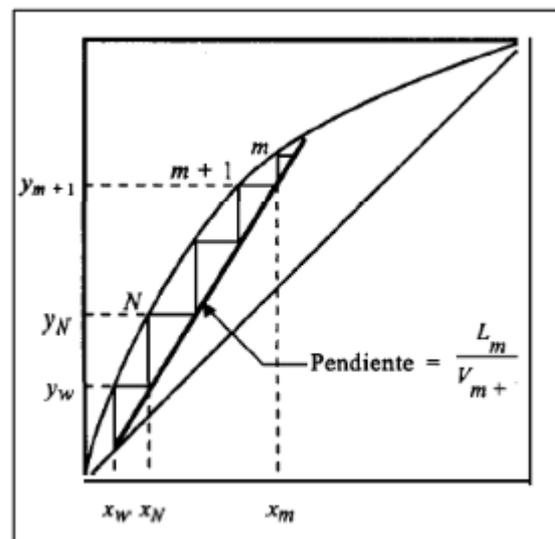
**Sección de agotamiento.**

En la figura 5.a se muestra la zona de la columna en donde se lleva a cabo el agotamiento con referencia a un plato  $m$ , esta zona se encuentra debajo del punto en donde entra la alimentación. Mientras que en la figura 5.b se muestra la línea de operación de la sección de agotamiento junto con la curva de equilibrio.

Figura 5: Sección de agotamiento en una columna de destilación



5.a



5.b

Fuente:McCabe et al., 2002



Balance de materia.

$$Lm = V_{m+1} + W \quad (12)$$

Donde

W = flujo de las colas.

Línea de operación para la sección de agotamiento:

$$y_{m+1} = \frac{Lm}{V_{m+1}} x_m - \frac{Wx_w}{V_{m+1}} \quad (13)$$

La figura 5.b muestra el escalonamiento de los platos para determinar las etapas teóricas desde  $x_w$  hasta  $x_n$ .

Una vez determinadas las etapas teóricas tanto para la sección de enriquecimiento como para la de agotamiento sumamos las dos y se conoce el número de etapas teóricas necesarias para tal proceso de separación (McCabe et al., 2002).

#### 2.1.6. Eficiencia de la columna

Dentro de una columna de equilibrio podemos considerar varios tipos de eficiencia y tenemos:

##### a) Eficiencia Global

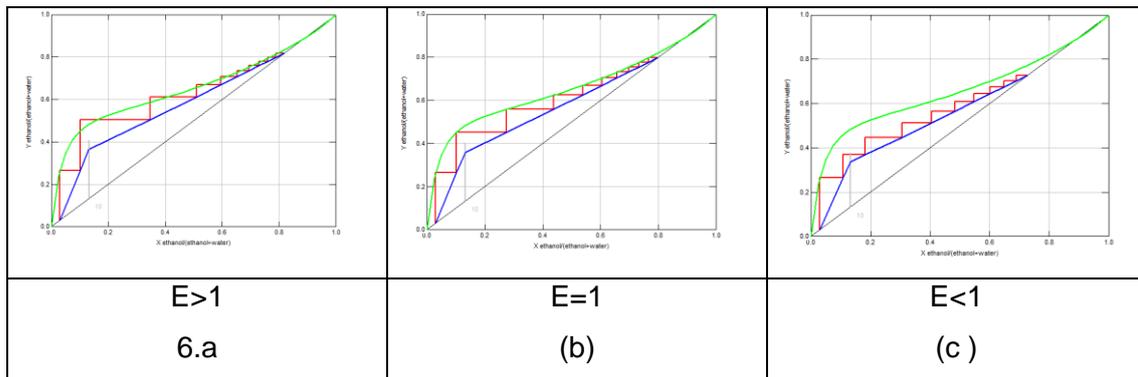
La eficiencia global en ChemSep es una medida del acercamiento de las etapas en un diagrama McCabe-Thiele a la curva de equilibrio. Es decir especifica que tan cerca está la columna y cada etapa de llegar al equilibrio. Y fue definido por Lewis mediante la siguiente ecuación (Taylor & Kooijman, 2006).

$$EO = \frac{N_{eq}}{N_{real}} \quad (14)$$

Donde  $N_{eq}$  es el número de plato en equilibrio y  $N_{real}$  es el número de platos reales en la columna.

. Así por ejemplo en la figura 6 tenemos los siguientes casos:

Figura 6: Comportamiento de la columna en función de la eficiencia en ChemSep.



La grafica 6.a a muestra el caso de eficiencias mayores a 1, válido solo para análisis teóricos en el cual se puede ver que las etapas sobresalen de la curva de equilibrio. La grafica 6.b muestra para el caso de eficiencias 1 en la cual vemos que las etapas cortan justamente con la curva de equilibrio, este caso se da para entradas de casos de diseño o para análisis puramente teóricos. Mientras que la mayoría de separaciones reales se comportan como muestra la figura 6.c en la cual las eficiencias son menores a 1.

### b) Eficiencia de Murphree.

Es la variación de la composición del vapor al pasar de un plato al siguiente, dividida entre la variación que tendría lugar si el vapor que sale, estuviese en equilibrio con el líquido que sale. En general, el líquido que sale no es igual al líquido promedio situado sobre el plato. Este tipo de eficiencia queda definida, de la siguiente manera:

$$\eta_M = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}} \quad (15)$$

Donde:

$y_n$  = concentración real promedio del vapor mezclado que sale del plato n

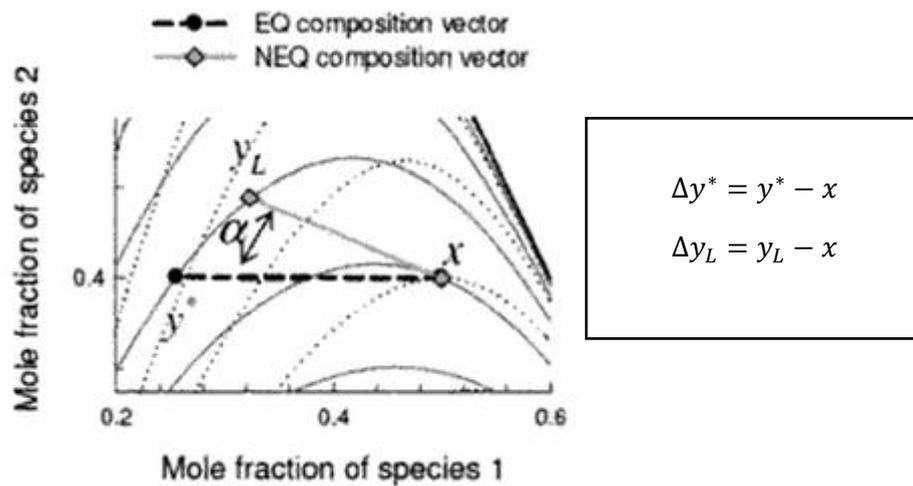
$y_{n+1}$  = concentración real promedio del vapor mezclado que entra al plato n

$y_n^*$  = concentración del vapor que estaría en equilibrio con el líquido del conducto de descenso de concentración  $X_n$  que sale del plato hacia abajo (McCabe et al., 2002).

**c) Eficiencia de Baur.**

La eficiencia de Baur: es la relación entre la longitud del perfil de composición real (en el espacio de fracción molar) y la longitud del perfil de composición teórica. Por esta razón, y en contraste con otras medidas de eficiencia, la eficiencia de Baur se aplica tanto a las columnas de platos como a las empacadas. Para una mezcla binaria en una columna de platos, la eficiencia de Baur es igual a la eficiencia de Murphree (Kooijman & Taylor, 2006).

Figura 7: Eficiencia de Baur definida geoméricamente.



Fuente: Distillation & absorption, 2006

$$\eta_B = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (\Delta y_{i,L})^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (\Delta y_i^*)^2}} \quad (16)$$

Donde

$y_i$  = Concentración de vapor en el plato i.

$y_i^*$  = Concentración de vapor en equilibrio del plato i.

EQ= en equilibrio.

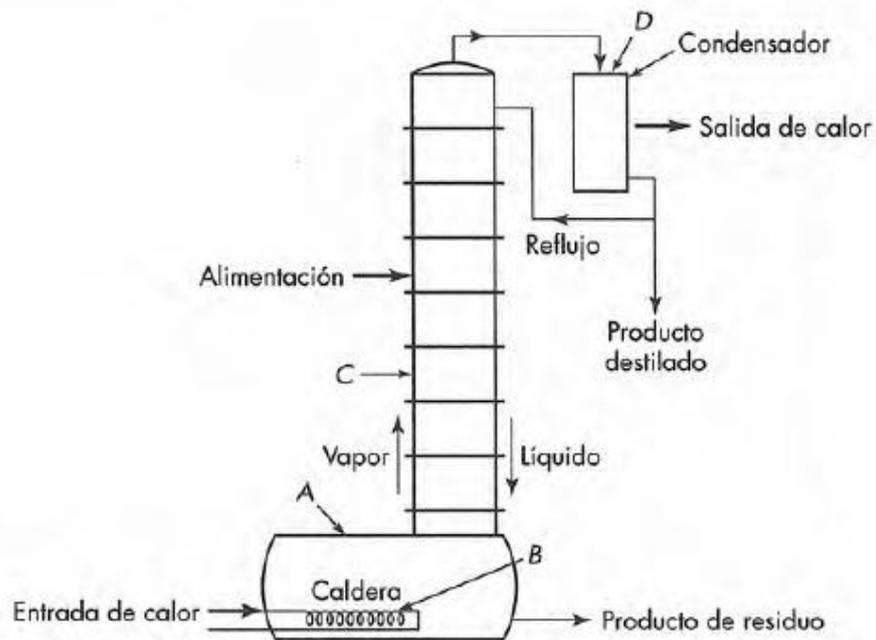
NEQ= no están en equilibrio.

En este estudio de separación binaria de una mezcla etanol-agua la eficiencia de Baur y Murphree son iguales (Taylor & Kooijman, 2006)

### 2.1.7. Destilación Discontinua.

En algunas plantas pequeñas, los productos volátiles se recuperan a partir de una solución líquida por destilación discontinua. La mezcla se carga en un destilador Figura 7 o hervidor y se le suministra calor por medio de un serpentín o a través de la pared del recipiente hasta que el líquido alcanza la temperatura de ebullición y se vaporiza entonces una parte de la carga. En muchos casos, se emplea una columna de rectificación con reflujo para mejorar la eficiencia de un destilador discontinuo., (McCabe, Smith, Harriot, 2002).

Figura 8: Caldera con columna de fraccionamiento.



Fuente: McCabe et al., 2002

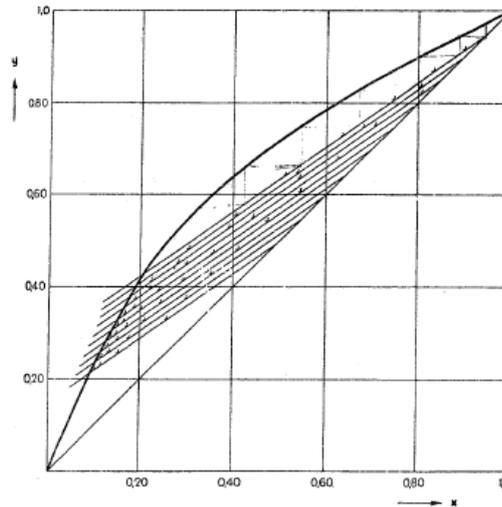
- A. caldera o reboiler.
- B. elemento calefactor de la caldera,
- C. columna,
- D. condensador

En la rectificación discontinua o por cargas, la mezcla a rectificar se carga de una vez en la caldera o reboiler, y a medida que transcurre el proceso de destilación la composición de la carga se modifica continuamente al ir separando del sistema un



Considerando la ecuación (11) para un intervalo  $x_D - x_w$ , al variar la concentración de destilado con el tiempo, en el diagrama McCabe-Thiele obtendremos rectas paralelas con diferentes cortes en  $x_D$  (Figura 11).

Figura 10 : Composición en la caldera para diversos valores de la composición de destilación a reflujo constante.



Fuente:(Ocon & Tojo, 1967)

### c. Reflujo Óptimo.

El reflujo óptimo ocurre en un punto donde la suma de los costos fijos y los costos de operacionales es un mínimo.

### d. Reflujo Mínimo

A medida que una columna de rectificación trabaja con reflujo mínimo, la recta de operación corta a la curva de equilibrio en algún sector de la columna. Esto supone que las corrientes que se cruzan en dicho punto se encuentran en equilibrio. Por ende, ha desaparecido la fuerza impulsora, no existe transferencia de masa, y por más etapas que se añadan, no se produce cambio en la composición. Es decir, la composición de ese punto no se puede rebasar, y se necesitan infinito número de platos para conseguir la separación deseada (Ocon & Tojo, 1967).

La relación de reflujo mínimo puede calcularse con la ecuación de Fenske.

$$R_{min} = \frac{1}{\alpha - 1} \left[ \frac{x_D}{x_F} - \frac{\alpha(1-x_D)}{(1-x_F)} \right] \quad (17)$$



Donde:

$R_{min}$  = reflujo mínimo.

$x_D$  = fracción molar del componente más volátil en el destilado.

$x_F$  = Fracción molar del componente más volátil en la alimentación.

$\alpha$  = volatilidad relativav

## 2.2. Termodinámica de la destilación.

La termodinámica es la rama de la ciencia que estudia los principios de transformación de la energía en sistemas macroscópicos. Estos cambios de energía en forma de calor y trabajo son productos de un proceso o transformación que sufre un sistema al ser desplazado de un estado de equilibrio inicial, los cambios de estado continúan hasta que sus propiedades alcancen los valores de un nuevo estado de equilibrio (Perry & Green, 2001). En este caso la mezcla etanol-agua se encuentra en un estado de equilibrio inicial antes de ser suministrado calor, una vez que inicia la operación de destilación, al suministrar calor al sistema se produce un desplazamiento del estado de equilibrio hacia otro estado de equilibrio, como el que se da en el reboiler o en los distintos platos de la columna de destilación.

### 2.2.1. Equilibrio vapor-liquido (EVL).

El EVL, como se mencionó anteriormente, es una condición estática en la cual no ocurren cambios a nivel macroscópico de un sistema. En la práctica de la ingeniería, la suposición del equilibrio está justificada cuando lleva a resultados de una exactitud satisfactoria. Por ejemplo, comúnmente en el reboiler y en los platos de la columna se supone el equilibrio entre fase líquida y de vapor, puesto que a velocidades finitas de vaporización no hay error significativo en los cálculos ingenieriles a pesar de ser solo una aproximación (Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, 1997).

Las relaciones de equilibrio vapor-líquido son necesarias para la solución de muchos problemas técnicos. Los datos requeridos pueden encontrarse experimentalmente, pero las mediciones a realizar pocas veces son sencillas, incluso para sistemas binarios. La medición se complica a medida que aumenta el número de especies. Por



ende hay un gran interés por aplicar la termodinámica al cálculo de las relaciones de equilibrio entre fases (Perry & Green, 2001).

La termodinámica de soluciones tiene como objetivo desarrollar una relación de propiedades fundamentales (Volumen, masa, temperatura presión), que se traducen posteriormente en ecuaciones algebraicas, para soluciones homogéneas de composición variable. De esta manera se introduce una nueva clase de propiedades termodinámicas conocidas como propiedades parciales y propiedades en exceso. Entre las parciales están por ejemplo el volumen molar parcial y el potencial químico. En cuanto a las propiedades de exceso están la energía de Gibbs y una relacionada a ella, denominada el coeficiente de actividad. Todas estas propiedades son fundamentales en la resolución de sistemas equilibrio vapor-líquido, que pueden ser medidas o determinadas por diferentes ecuaciones (Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, 1997).

Una vez establecida la importancia de la termodinámica en la solución de los sistemas vapor-líquido, se puede establecer los métodos para la resolución de un sistema EVL pero antes resulta necesario presentar el concepto de las propiedades termodinámicas usadas en esta investigación.

## 2.2.2. Conceptos.

### 2.2.2.1. Fugacidad.

La fugacidad aplicada a un líquido en contacto con un vapor es una medida de la velocidad con que pasan moléculas del líquido al vapor y viceversa. En equilibrio las dos velocidades deben ser iguales; de hecho, si hay más de un componente, las dos velocidades deben ser iguales para cada componente. En consecuencia, la fugacidad de cualquier componente en un sistema vapor-líquido en equilibrio debe ser la misma en ambas fases (Perry & Green, 2001).

### 2.2.2.2. Energía de Gibbs.

La energía de Gibbs ( $\Delta G^E$ ) es la diferencia de energía que se da cuando se mezclan dos o más líquidos puros. Y se describe con la Ecuación 15

$$\frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_i}_{T,\pi,n \neq i} = RT \ln \gamma_i \quad (18)$$



Donde:

- $\Delta G^E$  = Exceso de energía libre de Gibbs  
 $n \neq i$  = Todos los componentes excepto  $i$   
 $R$  = Constante universal de los gases  
 $T$  = Temperatura  
 $\gamma$  = Coeficiente de actividad

En consecuencia, si se conocen o pueden estimarse las relaciones de energía libre para un componente líquido mediante la ecuación 16 se podrá determinar los coeficientes de actividad de la fase líquida y viceversa (Hengstebeck, 1964).

En la mayoría de procesos reales el comportamiento de la solución líquida, de la mezcla de vapores o de ambas no es ideal como tal. Las desviaciones pueden provenir de varias causas (por ejemplo: asociación entre las moléculas de diferentes componentes). Sin importar la razón, las desviaciones se expresan en forma de "coeficientes de actividad" (Hengstebeck, 1964). Para cada componente tenemos en la ecuación 16:

$$K = \gamma K^\circ \quad (17)$$

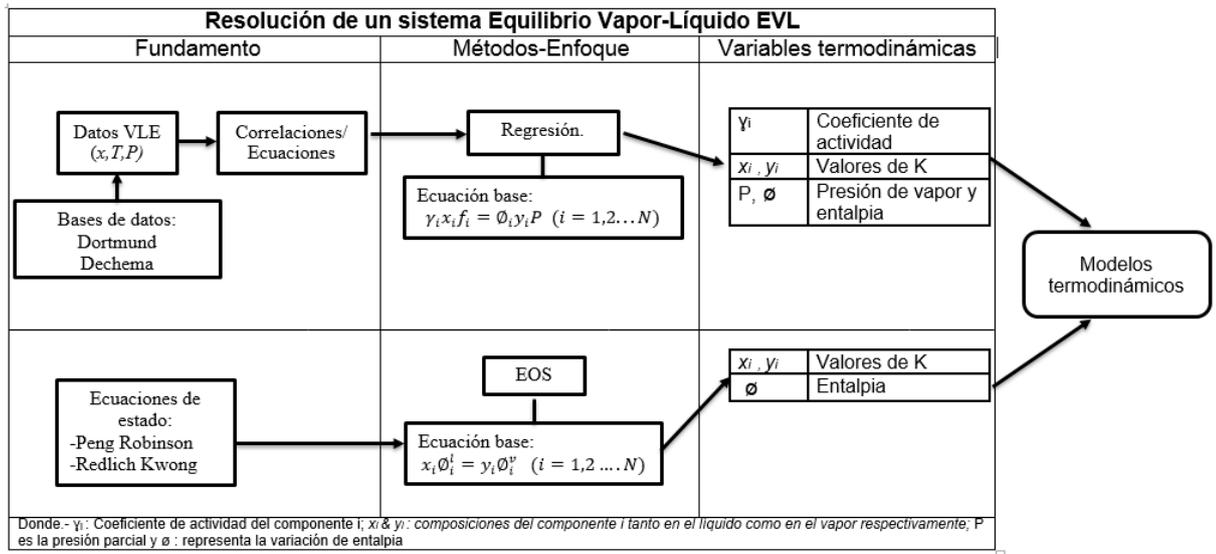
Donde  $K$  es la constante de equilibrio para un sistema real,  $\gamma$  es el coeficiente de actividad y  $K^\circ$  es la constante de equilibrio del sistema ideal. Una constante de equilibrio de un componente es por ejemplo, el cociente de la fugacidad de un líquido puro entre la fugacidad de un vapor puro.

### 2.2.3. Resolución de un sistema equilibrio vapor líquido.

Para resolver un sistema EVL existen dos métodos o enfoques, el uno de regresión y el otro denominado EOS (del inglés Equations of state) que se basa en las diferentes ecuaciones de estado.

En la figura 11 se presenta un cuadro resumen en donde se explica los fundamentos y resultados de ambos enfoques.

Figura 11: Fundamentos para los enfoques de resolución de los sistemas Equilibrio Líquido-Vapor



Elaborado por los autores. Fuente:(Perry & Green, 2001)

El enfoque de regresión se basa principalmente en ecuaciones termodinámicas producto de la correlación de datos experimentales del EVL que se encuentran en bases de datos como DECHEMA y Dortmund. Entre estos métodos tenemos las ecuaciones de UNIFAC, UNIQUAC, NRTL entre otros (Ver sección 2.2.4). Las ecuaciones son capaces de correlacionar datos como composición, temperatura, energía de Gibbs y otros para de esta forma poder determinar las incógnitas deseadas. Entre las incógnitas principales se encuentran los coeficientes de actividad, fugacidades, valores k, que podrán ser determinados mediante la combinación de estas ecuaciones termodinámicas. Cada una de estas ecuaciones termodinámicas, que evolucionan con el tiempo debido la constante investigación se conoce como **modelos termodinámicos**.

De manera análoga ocurre con el método EOS solo que su fundamento no está en la correlación de datos experimentales sino en ecuaciones desarrolladas en base a la teoría de ecuaciones de estado como las desarrolladas por Peng Robinson, Redlich Kwong, Soave y otros. Para obtener los resultados requeridos de igual manera es necesario la combinación de ecuaciones. A estos conjuntos de ecuaciones se las conoce como combinación de modelos termodinámicos que de igual forma sufren una evolución constante (Perry & Green, 2001); (Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, 1997).



#### 2.2.4. Modelos termodinámicos.

Entre los modelos termodinámicos más usados y los seleccionados para usar en esta investigación están los siguientes:

##### i. Gamma-phi ( $\gamma$ - $\phi$ ).

El enfoque  $\gamma$ - $\phi$  se basa en el uso de una ecuación de estado (EOS), pero requiere que la no idealidad de fase de vapor se describa mediante el coeficiente de fugacidad, con un modelo de coeficiente de actividad. Este enfoque es ampliamente utilizado en la industria incluso para sistemas polares que exhiben un comportamiento altamente no ideal, también para mezclas de etanol de presiones bajas y altas. Usando este modelo, las fugacidades se expresan por (17) y (18) (Maddox R., 2004)

$$\text{Para la fase de vapor } f_i^v = y_i P \phi_i^v \quad (19)$$

$$\text{Para la fase líquida } f_i^L = x_i P_i^{sat} \gamma_i \phi_i^{sat} \quad (20)$$

Donde:

$f$  = Fugacidad.

sat= Como superíndice indica que está en el punto de saturación.

$\phi$ = Coeficiente de fugacidad.

$P$ = Es la presión del sistema.

Para que un equilibrio se cumpla las fugacidades del líquido como del vapor tienen que ser las mismas por lo tanto tenemos (21):

$$f_i^v = f_i^L \quad (21)$$

Reemplazando (19) y (20) en (21) tenemos:

$$y_i P \phi_i^v = x_i P_i^{sat} \gamma_i \phi_i^{sat} \quad \text{O} \quad K_i = \frac{P_i^{sat} \gamma_i \phi_i^{sat}}{P \phi_i^v} \quad (22)$$

Los coeficientes de actividad se calculan mediante un modelo de coeficiente de actividad como el de Wilson (ver sección iii) o el modelo NRTL (Non-Random Two Liquid). Para calcular los valores  $K$  por la ecuación 21, se necesitan las fracciones molares en ambas fases, además de la presión y la temperatura. Normalmente, no todas estas variables son conocidas (Maddox R., 2004).

##### ii. Dechema.

El modelo Dechema es usado en las compilaciones de DECHEMA (de ahí su nombre) y determina los valores de  $K$  gracias a una forma simplificada del modelo completo de



Gamma-Phi (sección i) en el cual se asume que el coeficiente de fugacidad en fase de vapor y el factor de corrección de Poynting (considera el efecto de la presión sobre la fugacidad) son iguales a la unidad (Kooijman & Taylor, 2006).

DECHEMA usa con frecuencia el modelo de Antoine (ver sección vii) para calcular la presión de vapor pero ChemSep permite al usuario escoger otro modelo si lo desea. Esta opción debe ser usada con mezclas de fluidos no ideales y no debe ser usada para separaciones a altas presiones. (Kooijman & Taylor, 2006)

### iii. Wilson.

El modelo de Wilson recibe el nombre gracias a su autor Grant M. Wilson que lo propuso en 1963. Fue desarrollado para representar de mejor manera el exceso de energía libre de una mezcla. La ventaja de este método es que un sistema de cualquier número de componentes  $n$ , puede probablemente ser ajustado con  $n(n-1)$  parámetros obtenidos de sistemas binarios (Wilson, 1963). Además es muy útil para disoluciones de componentes polares o asociados como los alcoholes (Prausnitz et al., 2000).

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln(1 - \sum_j x_j A_{i/j}) \quad (23)$$

Donde:

- $A_{i/j}$  = Parámetro Ajustable.
- $x_i$  = Fracción molar del componente  $i$ .
- $G^E$  = Energía de Gibbs.
- $R$  = Constante de los gases.
- $T$  = Temperatura del sistema.

Prausnitz y colaboradores demostraron que para cerca de 100 mezclas binarias miscibles, de naturaleza química diversa, los coeficientes de actividad se representaban bien por la ecuación de Wilson en prácticamente todos los casos, incluso mejor que con la ecuación de Margules y la de Van Laar.

### iv. SRK-UMR.

UMR (del término inglés "Universal Mixing Rules") son las reglas de mezcla universal cuyo objetivo principal es mejorar las capacidades predictivas del equilibrio vapor-líquido, principalmente de los modelos EOS. Estas mejoras son capaces de predecir



el VLE de mezclas multicomponentes altamente polares solo con el uso de un conjunto de parámetro de interacción binaria. (Benmekki & Mansoori, 1988). La ecuación mejorada por el método UMR es la SRK (Soave Redlich Kwong), y es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (24)$$

$$v = \tilde{v} - c \quad (24.a)$$

$$c = 0,40768 \frac{RT_c}{P_c} (0.29441 - z_c) \quad (24.b)$$

Donde:

- v= Volumen molar corregido.
- a= Parámetro de mezcla.
- b= Parámetro de volumen.
- T<sub>c</sub>= Temperatura crítica.
- P<sub>c</sub>= Presión crítica.
- z<sub>c</sub>= Factor de compresibilidad.
- y<sub>C</sub>= Factor de compresibilidad crítico.
- $\tilde{v}$  = Volumen molar.

La regla de mezclas propuesta por Michelsen (Voutsas, Magoulas, & Tassios, 2004); llamado regla de mezcla MHV1 y propone una nueva forma de calcular los parámetros a y b que son los parámetros de mezcla y volumen para una ecuación de estado. Voutsas y colaboradores (Voutsas et al., 2004) extienden más este tema y cuál es el modelo matemático seguido para la resolución de las ecuaciones.

Donde:

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (24.c)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (24.d)$$

## v. UNIFAC.

UNIFAC es un método de contribución grupal para la predicción de coeficientes de actividad en mezclas líquidas no electrolíticas. El método combina el concepto de solución de grupos funcionales es decir relaciona modelos en función de los grupos funcionales (-OH,-COOH,-CO-, etc.) de una molécula con una ecuación para determinar los coeficientes de actividad. Se ha demostrado que puede predecir



coeficientes de actividad de mezclas binarias y multicomponentes a menudo con buena precisión. Esto se demuestra para mezclas que contienen agua, hidrocarburos, alcoholes, aminas y otros fluidos orgánicos, en un rango de entre 275 y 400 °K (Fredenslund, Jones, & Prausnitz, 1975) .

La ecuación para el coeficiente de actividad se calcula usando dos términos: 1.- de combinación  $\gamma^C$ , el cual considera la forma y tamaño de cada grupo funcional, y 2.- residual  $\gamma^R$  que suma las interacciones estéricas entre todos los grupos presentes en el líquido.

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^C + \ln\gamma_i^R \quad (25)$$

Donde:

$$\ln\gamma_i^C = \ln\frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2}q_i\ln\frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i}\sum_j x_j l_j \quad (25.a)$$

$$\ln\gamma_i^R = q_i[1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji} - \sum_j (\theta_j \tau_{ij} / \sum_k \theta_k \tau_{kj}))] \quad (25.b)$$

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1); \quad z = 10 \quad (25.c)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}; \quad \varphi_i = \frac{\tau_i x_i}{\sum_j \tau_j x_j} \quad (25.d)$$

$$\tau_{ji} = \exp - \left[ \frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right] \quad (25.e)$$

Donde:

$X_i$ = Fracción molar del componente i.

$\theta_i$  = Fracción de área.

$\Phi_i$  = Fracción de segmento la cual es similar a la fracción de volumen.

$r_i$ = Volúmenes moleculares de Van der Waals.

$q_i$ = Áreas de superficie molecular.

$z$ = Factor de compresibilidad.

A pesar de que UNIFAC es una herramienta que ha dado resultados muy satisfactorios en problemas de modelado (Godoy, Rodríguez, & Scenna, 2008); según Godoy tiene algunas limitantes como son:

- La temperatura de mezcla no debe ser menor de 27 °C ni mayor de 152°C.
- No puede modelar sistemas inmiscibles.
- Da errores muy superiores al promedio cuando se utiliza bajas concentraciones.

**vi. ASOG.**

ASOG (Analítical Solution of Groups) es un modelo de solución denominado de grupo de contribución que usa la ecuación de Wilson (sección iii) para representar el grupo de coeficientes de actividad. Los coeficientes de actividad son dados por las siguientes ecuaciones (Tochigi, Tiegs, Gmehling, & Kojima, 1990).

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^C + \ln\gamma_i^R \quad (26)$$

$$\ln\gamma_i^C = 1 + \ln\left(\frac{v_i^C}{\sum_{j=1}^n x_j v_j^C}\right) - \frac{v_i^C}{\sum_{j=1}^n x_j v_j^C} \quad (26.a)$$

$$\ln\gamma_i^R = \sum v_{k,i} (\ln\Gamma_k - \ln\Gamma_k^{(i)}) \quad (26.b)$$

$$\ln\Gamma_k = 1 - \ln\left(\sum_l X_l a_{k/l}\right) - \sum_l \left\{ \frac{X_l a_{l/k}}{\sum_m X_l a_{l/m}} \right\} \quad (26.c)$$

$$X_k = \frac{\sum_{i=1}^n x_i v_{k,i}}{\sum_l \sum_{j=1}^n x_j v_{l,j}} \quad (26.d)$$

$$a_{k/l} = \exp\left(m_{k/l} + \frac{n_k}{T}\right) \quad (a_{k,l} \neq a_{l,k}) \quad (26.e)$$

Donde:

- $a_{k/l}$  = Parámetro de ASOG en función de la temperatura.
- $m_{k/l}$  = Parámetro de ASOG independiente de la temperatura.
- $n_{k/l}$  = Parámetro de ASOG independiente de la temperatura.
- $v_i^{FH}$  = número de átomos en la molécula i.
- $v_{k,i}$  = numero de átomos en grupos k de la molécula i.
- C= Función del tamaño de las moléculas.
- R= Función de los grupos funcionales.

**vii. Antoine.**

El modelo de Antoine es utilizado para obtener el valor de la presión de vapor de un sistema EVL en función de la temperatura para componentes puros, y se basa en la siguiente correlación (Gagarin, 2010).



$$\ln P = A - \frac{B}{(t+C)} \quad (27)$$

P = es la presión de vapor

t = es la temperatura

A, B y C = son las constantes empíricas.

Los valores de A, B y C dependen de las unidades utilizadas para la presión de vapor y de la temperatura. Y del rango de temperaturas a la cual se obtuvo la correlación. Así para un mismo componente se pueden obtener diferentes parámetros dependiendo del rango de temperatura. Los valores para A, B y C para diferentes compuestos están disponible en la bibliografía referente al tema (Brito, 2016).

#### viii. Predictive PR78.

El modelo Predictive PR78 fue mejorado en 1978 por Peng y Robinson a partir de otra ecuación de su misma autoría denominada PR76, esta ecuación de estado brinda resultados de presión más precisos que los obtenidos de la PR76 (Jaubert & Mutelet, 2004).

Para un componente puro la PR78 es:

$$P = \frac{RT}{v-b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v+b_i)+b_i(v-b_i)} \quad (28)$$

Donde:

$$b_i = 0,0777960739 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}f} \quad (28.a)$$

$$a_i = 0,457235529 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \left[ 1 - m_i \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}} \right) \right]^2 \quad (28.b)$$

Donde:

P	Presión
P <sub>c</sub>	Presión crítica
R	Constante de los gases
T	Temperatura del sistema
T <sub>c</sub>	Temperatura crítica.
a <sub>i1</sub> y b <sub>i1</sub>	Parámetro EOS
v	Volumen molar
m <sub>i1</sub>	factor acéntrico



El factor acéntrico se define como un parámetro necesario para calcular el factor de compresibilidad de un gas, éste mide la desviación en la presión de vapor de un compuesto, respecto a gases nobles como el criptón, xenón y argón (también llamados fluidos simples) para los cuales el factor acéntrico toma el valor de cero.

#### ix. Predictive SRK.

El modelo predictivo SRK (Predictive SRK) fue desarrollado por Wang & Gmehling (Wang & Gmehling, 1999) en 1999 como una evolución del modelo desarrollado por Redlich Kwong y Soave. La mejora de este método está orientada hacia una mejor predicción de las propiedades volumétricas a bajas presiones, desarrollando un término de relación en la cual el volumen dependa de la temperatura, para eso se usó los datos EVL de la base de datos Dortmund (Wang & Gmehling, 1999).

La ecuación Soave-Redlich-Kwong junto con la mejora es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (29)$$

Donde:

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (29.a)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (29.b)$$

$$v = \tilde{v} - c \quad (29.c)$$

$$c = 0,40768 \frac{RT_c}{P_c} (0.29441 - z_c) \quad (29.d)$$

Donde:

- v es el volumen molar corregido
- Z y c son factores de compresibilidad críticos
- R es la constante de los gases
- T<sub>c</sub> Temperatura crítica
- P<sub>c</sub> Presión crítica



### 2.3. Simulación de procesos.

La simulación de un proceso químico consiste en un conjunto de ecuaciones que caracterizan el comportamiento de las operaciones unitarias que lo componen. Estas ecuaciones tienen términos relacionados con las propiedades físicas y termodinámicas de las sustancias y/o mezclas que constituyen las corrientes del proceso. Para calcular estas propiedades se puede a partir de otras variables más simples como la temperatura, presión, composición, y ciertos parámetros empíricos para cada componente (Godoy et al., 2008).

La utilidad de estos métodos radica en su capacidad de estimar las propiedades tanto físicas como termodinámicas a partir de una ecuación funcional, con pocos parámetros experimentales, con un error aceptable (Godoy et al., 2008).

Según Martínez (Martínez, 2000) hay tres tipos de problemas fundamentales que puede resolver la simulación de procesos:

- Simulación de un problema: La determinación de las condiciones de las corrientes de salida de un proceso, sabiendo que para la simulación se debe especificar las condiciones de entrada y ciertos parámetros de los equipos.
- Diseño: Una vez conocidas las condiciones de entrada y salida, quedan como incógnitas las dimensiones y especificaciones de algunos parámetros de los equipos que la simulación permitirá conocer.
- Optimización: Busca la minimización de una función objetivo y para esto es necesario agregar una función de costo al modelo.

#### 2.3.1. Simuladores de procesos químicos.

Actualmente existe una gran variedad de simuladores, los cuales son poderosas herramientas de cálculo en procesos tecnológicos e industriales utilizados para cálculos y optimización de equipo de planta y para cálculo de propiedades termodinámicas. Algunos de los simuladores de procesos son: Aspen Plus y Speedup (de Aspen Technology, USA), Hysys (de Hyprotech, Canada), Chemcad (de Chemstation, USA) y Chemsep (de Cape Open technology, Países bajos).

Un aspecto muy importante en los simuladores de procesos, es la disponibilidad de propiedades termodinámicas y de transporte de las corrientes del proceso, estas



propiedades son fundamentales para el balance de materia y energía al grado de que si se tiene buenas correlaciones para las propiedades, entonces los resultados serán altamente confiables (Martínez, 2000).

Para Martínez los simuladores modernos deben permitir al usuario la selección de los modelos de propiedades termodinámicas adecuados para la naturaleza de los componentes químicos, estado de agregación y condiciones de operación. Esta condición la cumplen los simuladores antes mencionados (Martínez, 2000).

### **2.3.2. ChemSep.**

ChemSep es un simulador de columnas para operaciones de destilación, absorción y extracción. Combina el modelo clásico de columna en entera de equilibrio con un modelo de columna de no equilibrio en una interfaz fácil e intuitiva. El simulador empezó en 1988 en la Delft Technology de Delft en los países bajos, por Harry Kooijman y Ross Taylor desde ese momento han estado en constante desarrollo y evolución tanto así que ahora es posible utilizar el programa dentro de herramientas de diagramas de flujo tales como Aspe Plus, PRO/II y COCO (que son software capaces de modelar plantas industriales completas) (Kooijman & Taylor, 2006).

Algunas características de ChemSep.

- Su base de datos está compuesta de hasta 400 compuestos químicos, y se pueden resolver problemas con mezclas de hasta 40 componentes y 300 etapas de equilibrio (Kooijman & Taylor, 2017).
- Cuenta con una alta velocidad de cálculo incluso trabajando con decenas de compuestos (Kooijman & Taylor, 2017).
- Ofrece una amplia gama de opciones en los paquetes termodinámicos y de propiedades físicas.
- Ofrece datos de salida tanto en tablas o en graficas que pueden ser exportadas a hojas de Excel.
- Es un programa con una interfaz relativamente sencilla ideal para estudiantes e ingenieros que no estén muy relacionados con la simulación de procesos.
- Es un software libre lo que permite a los investigadores trabajar con el software sin restricciones vinculadas a los derechos de autor.

### **2.3.3. Propiedades termodinámicas en ChemSep.**



ChemSep establece cinco propiedades termodinámicas para la resolución de problemas: Valor de K, Ecuación de estado, Coeficiente de Actividad, Presión de vapor y Entalpía. Existe una serie de modelos termodinámicos escogidos por los creadores del software buscando englobar los modelos más completos y versátiles existentes (Kooijman & Taylor, 1988). Algunos de ellos, debido a su importancia y condiciones de operación, están descritos en la sección 2.2.4 Modelos termodinámicos.

Las propiedades termodinámicas son resueltas gracias a los modelos termodinámicos, puesto que no existe una única ecuación para describir el comportamiento del equilibrio entre fases para cualquier tipo de mezclas y con cualquier tipo de componentes, estos modelos son parciales que sólo pueden aplicarse a clases específicas de mezclas y componentes. Para tener una simulación exitosa, es indispensable seleccionar los modelos más adecuados según un criterio de selección establecido (Gómez, 2007).

Para la selección de modelos termodinámicos adecuados es necesario que el usuario que lleva a cabo este proceso disponga de bases teóricas y experticia sobre la termodinámica de soluciones así como del comportamiento de los modelos, es aquí donde radica el núcleo de esta investigación, puesto que se brinda una forma de discriminar los modelos basados en la teoría y en un análisis estadístico de los resultados experimentales comparándolo con los modelados. Existen simuladores como Chemcadht que disponen de un asistente para la selección de modelos termodinámicos (Gómez, 2007), sin embargo esto no ocurre en ChemSep, lo cual implica una limitante para el usuario.

A continuación se detallan las propiedades termodinámicas que ChemSep establece y los modelos termodinámicos disponibles para su resolución

### 2.3.3.1. Valores de K.

El valor de K resulta ser un coeficiente clave en el análisis del equilibrio líquido vapor debido a que muchas relaciones se expresan en forma compacta en términos de  $K_i$  pues este a su vez depende de la presión, temperatura y composición de las diferentes especies de una mezcla (Fattah, 2012).

K representa el cociente de los moles del componente  $i$  en el vapor ( $y_i$ ) sobre los moles del mismo componente en el líquido ( $x_i$ ).

$$K_i = y_i/x_i. (30)$$



K también puede caracterizar la ligereza de las especies constituyentes en la mezcla. Para una especie ligera que tiende a concentrarse en la fase de vapor,  $K > 1$ , mientras que para una pesada que tiende a concentrarse en la fase líquida,  $K < 1$  (Perry & Green, 2001).

Una de las relaciones que se puede determinar en función de K son las volatilidades relativas (Hengstebeck, 1964) tenemos:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i}{x_i} * \frac{x_j}{y_j} \quad (31)$$

Donde  $\alpha_{ij}$  es la volatilidad relativa del componente  $i$  respecto al componente  $j$ .

A lo largo de la historia se han desarrollado una gran variedad de métodos para la determinación de los valores de K, puesto que el cálculo del coeficiente resulta muy complejo para sistemas reales multicomponentes y cada vez estos métodos son mejorados, según (Habiballah, R.A.Startzman, & Barrufet, 1996) usualmente estos métodos para calcular los valores de K se dividen en explícitos e iterativos. Los métodos explícitos correlacionan valores de K con parámetros del componente (i.e., propiedades críticas) o parámetros de la mezcla (i.e., presión de convergencia) y los métodos iterativos se basan en la ecuación de estado (EOS) y se ajustan generalmente con parámetros binarios de la iteración. Los modelos que dispone ChemSep para el cálculo se muestran en la tabla 3 de resumen de modelos

### 2.3.3.2. Ecuación de estado.

Las ecuaciones de estado son ecuaciones o relaciones matemáticas, que se usan para determinar propiedades de un sistema o material en determinado estado (o en posición y tiempo determinados) a partir de los valores conocidos de otras propiedades (Rolle, 2006). Lo que busca la ecuación de estado es relacionar cuatro variables de estado de un sistema: presión, volumen, concentración y temperatura; puesto que ninguna de ellas puede variar independiente de las otras tres. Por lo que una ecuación de estado de PVT adecuada puede usarse para evaluar muchas propiedades importantes de las sustancias puras y mezclas como (Walas, 1985):

- Densidades de las fases de vapor y líquido.
- Presión de vapor.
- Propiedades críticas de una mezcla
- Relaciones de equilibrio vapor-líquido.



No existe una única ecuación de estado para todas las sustancias y mezclas por lo que a lo largo de la historia se han desarrollado un sinnúmero de EOS tanto para estados ideales como para reales. Los modelos que dispone ChemSep para el cálculo se muestran en la tabla 2 de resumen de modelos.

### 2.3.3.3. Coeficiente de actividad.

El coeficiente de actividad ( $\gamma$ ) mide o es una expresión de las desviaciones de la idealidad de un sistema de  $n$  componentes. Los sistemas vapor-líquido pueden desviarse de la idealidad debido a las irregularidades de la solución líquida, de la mezcla de vapores o de ambas. Las desviaciones pueden provenir de varias causas (por ejemplo: asociación entre las moléculas de diferentes componentes)” (Hengstebeck, 1964).

Este coeficiente toma en cuenta el cambio de ambiente de las moléculas de un compuesto puro cuando moléculas extrañas son agregadas a él. De esto se deduce que el coeficiente de actividad para un componente puro debe ser 1 y para la mayoría de sistemas no ideales tales desviaciones serán mayores de 1 (Hengstebeck, 1964).

Un coeficiente de actividad para cada componente se expresa de la siguiente manera:

$$\gamma = \frac{K}{K^{\circ}} \quad (32)$$

Donde

$K$  = para un sistema real.

$\gamma$  = el coeficiente de actividad.

$K^{\circ}$  = del sistema ideal.

O también se puede determinar en función de la energía libre de Gibbs:

$$RT \ln \gamma_i = \left( \frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_i} \right) \left( \frac{\partial \Delta G^E}{\partial n_i} \right)_{T, \pi, n \neq i} \quad (32.a)$$

Donde:

$\Delta G^E$  = representa el exceso de energía libre.



- $\gamma$  = es el coeficiente de actividad.  
 $\pi$  = es la presión ejercida sobre el sistema.  
 $R$  = es la constante general de los gases.  
 $T$  = es la temperatura.  
 $n \neq i$  = para todos los componentes excepto  $i$ .

El principal inconveniente de los coeficientes de actividad radica en que para determinar experimentalmente las relaciones completas entre vapor y líquido de un sistema real cualquiera, se requiere de una gran cantidad de datos puesto que  $\gamma$  cambia con respecto a la concentración. Para limitar esta cantidad de datos se han desarrollado modelos que relacionan los coeficientes de actividad con la composición, suponiendo que estas ecuaciones sean aplicable a cualquier sistema (Hengstebeck, 1964).

Debido a que las estructuras de los líquidos y vapores no se conocen con suficiente detalle no existe una ecuación general única para la no idealidad. Por ende existe una gran variedad de ecuaciones empíricas y semiempíricas que se han propuesto (según los diferentes tipos de sistemas) para expresar cuantitativamente las relaciones de la no idealidad (Hengstebeck, 1964).

Los modelos que dispone ChemSep para la determinación del coeficiente de actividad se listan en la tabla 3.

#### **2.3.3.4. Presión de vapor.**

La presión de vapor se define como la tendencia de una sustancia  $i$  en fase líquida a volatilizarse y es función de la temperatura  $P_{\text{vapi}} = f(T)$ . A mayor temperatura, mayor presión de vapor y mayor tendencia de la sustancia a volatilizarse. Cuando la presión de vapor de la sustancia es igual a la presión total del sistema, la sustancia comienza a hervir, es decir su velocidad de volatilización llega a su punto máximo (Federico, 2010).

Una de las formas de determinar o medir la presión de vapor es mediante ebullómetros, contruidos específicamente para operar sobre una gama de presiones a una temperatura especificada. (Walas, 1985)

Figura 12: Ebullómetro para bebidas alcohólicas.



Fuente: Boustens, 2017

Para el cálculo de la presión de vapor existen varios modelos termodinámicos, una de los más usados es el modelo de Antoine (Federico, 2010).

ChemSep integra algunos modelos para el cálculo de la presión de vapor listados en la tabla 3.

### 2.3.3.5. Entalpía.

La entalpía de vaporización, según Atkins, es una medida de la energía necesaria para separar las moléculas de sus moléculas vecinas en el estado líquido y llevarlas a un estado libre en el vapor (Jones, 2005).

Los datos de entalpía de vaporización son esenciales en las operaciones de separación de mezclas. Por ejemplo, para el diseño de equipo de destilación se requiere de las entalpías para calcular las cargas al condensador y hervidor, para determinar el modelo del flujo de vapor y líquido a través de la columna, también su uso permitiría simular y optimizar procesos de destilación (Hengstebeck, 1964).

La entalpía de vaporización se calcula utilizando ecuaciones de estado o de una manera más simple, por medio de correlaciones empíricas, algunas de las cuales solo requieren las propiedades del fluido como temperatura crítica, presión crítica, temperatura normal de ebullición, peso molecular, factor acéntrico (Kooijman & Taylor, 2006).

ChemSep integra algunos modelos más usados para determinar la entalpia ver tabla 3



### 2.3.3.6. Exergía.

La exergía se conoce como “disponibilidad”, indica el trabajo que se puede extraer (que se pierde de forma indirecta) de una corriente que se pone en equilibrio con su estado circundante. Por lo tanto, las exergías proporcionan información útil sobre la eficiencia termodinámica de los procesos (Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, 1997).

En la tabla 3 se detallan las variables con las que ChemSep trabaja para determinar la eficiencia termodinámica.

Tabla 1: Parámetros variables en ChemSep para el cálculo de exergía.

Parámetro	Función	Variables
<b>Estado de referencia (Reference state)</b>	En esta sección se puede referenciar los cálculos ya sea al estado líquido o al vapor además de poder escoger la temperatura de referencia que por lo general es 298.15 K	Vapor Líquido Temperatura
<b>Calor de formación (Heat of formation)</b>	Ya que no existe una reacción química en la destilación el calor de formación es despreciable. (Kooijman & Taylor, 2006)	Excluded Included
<b>Temperatura del alrededor (Sorroundings T)</b>	Es la temperatura de los alrededores del sistema, ChemSep elige por defecto una temperatura de 298,15 k	Temperatura
<b>Capacidad calorífica Gas Ideal (Heat capacity IG)</b>	Es una medida que indica la capacidad que tiene una sustancia de mantener el calor y que se calcula primero como para un gas ideal	T correlation Reid- Prausnitz- Poling
<b>Capacidad calorífica Líquido (Heat capacity L)</b>	Es la capacidad que tiene una sustancia de mantener el calor, calculada para un líquido	Promedio Ideal + RK excess De la entalpía



Fuente: Chemsep

**2.3.3.7. Modelos termodinámicos disponibles en ChemSep.**

La tabla 3 indica los modelos termodinámicos que dispone ChemSep para calcular cada una de las propiedades termodinámicas. Recae sobre el usuario la selección del modelo adecuado.

*Tabla 2: Modelos disponibles en ChemSep para el cálculo de cada una de las propiedades termodinámicas.*

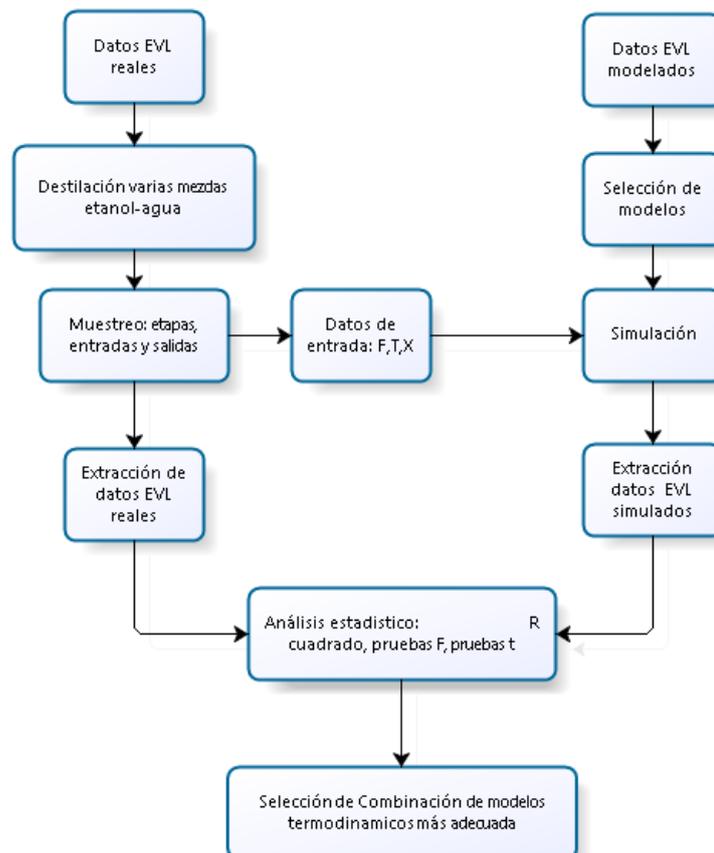
Valores de K	EOS	Coefficiente de actividad	Presión de vapor	Entalpia
Ley de Raoult.	Ideal gas law	Solución ideal	Antoine.	None
Ecuación de Estado (EOS).g	Hayden O'Connell	Solución regular	Antoine extendida	Excess
Gamma-Phi.	TSonopolous	Margules	Correlación T	Soave-RK
Dechema.	Chemical theory	Van Laar	Lee Kesler	API-SRK
Chao-Seader.	Redlich-Kwong	Wilson	Riedel	Peng-Robinson 76
Polinomial K.	Soave-RK	NRTL	Twu	SRK-UMR
Líquido-líquido (Gamma).	API-SRK	UNIQUAC		PR-UMR
Prausnitz.	Peng-Robinson 76	UNIQUAC Q'		Peng-Robinson 78
Wilson.	SRK-UMR	UNIFAC		Predictive PR 78
Volatilidad relativa.	PR-UMR	ASOG		Predictive SRK
	Peng-Robinson 78	UNIFAC modificada (D)		Polynomial H
	Predictive PR78			
	Predictive SRK			

Fuente: ChemSep

### 3. METODOLOGÍA.

En la figura 13 se ilustra de manera general la metodología que se llevó a cabo en esta investigación, partiendo de la extracción de datos hasta su evaluación estadística y selección de las combinaciones de modelos termodinámicos con mejores resultados.

Figura 13: Metodología general para la extracción de datos EVL tanto de la columna de destilación como de ChemSep.



Donde:  
F= flujo de alimentación.  
T= temperatura de alimentación.



X= fracción molar de la alimentación.

### 3.1. Materiales, reactivos y métodos.

#### 3.1.1. Materiales.

La Tabla 4 nos muestra la lista de materiales, cantidades y especificaciones.

Tabla 3: Materiales.

Materiales	Cantidad	Especificación
Unidad de Destilación Discontinua	1	Anexo 5
Multímetro	1	En sección 3.1.3.c.
Refractómetro de Abbe	1	En sección 3.1.3.a.
Probeta	1	Capacidad 1000 ml
Alcoholímetro	1	De GL
Jeringas	30	Capacidad 10 ml
Picnómetro	1	Capacidad 2 ml
Balanza analítica	1	Tolerancia $\pm 2$ mg

#### 3.1.2. Reactivos.

Para esta investigación únicamente se trabajó con dos reactivos, el alcohol etílico es de la concentración más alta disponible en el mercado con el fin de evitar desviaciones por contaminación de sustancias ajenas al proceso. En la tabla 5 se listan los reactivos junto con su especificación.

Tabla 4: Reactivos

Reactivo	Cantidad	Especificación
Alcohol Etílico	15 L	Alcohol Absoluto de concentración 99,6%
Agua Destilada	100 L	4 micro siemens

#### 3.1.3. Métodos de medición.

##### a) Método del Refractómetro.

El método del refractómetro mide el índice de refracción de sustancias líquidas o sólidas y se utilizan en la determinación cuantitativa de compuestos para determinar su concentración en una mezcla (Metas, 2008).



Se usó un refractómetro de abbe de la marca Atago serie 11600, con un rango de medición para el índice de refracción de 1,3000 a 1,7000, que trabaja únicamente a temperatura ambiente (25°C).

El procedimiento de medición del índice de refracción se basó en la norma técnica colombiana NTC 3952 para medición de índice de refracción en muestras alcohólicas (Ver Anexo 1).

#### **b) Método del picnómetro.**

Este método basa su análisis en que la muestra se dispone en un recipiente de volumen exacto. Como el volumen ya es conocido, mediante una balanza analítica se determina la masa de la muestra y de esta manera se conocerá la densidad.

El procedimiento de medición está basado en la norma INEN 0349 para determinación de densidad en bebidas alcohólicas (Ver Anexo 2).

#### **c) Método del termopar.**

El método se basa en la sensibilidad que tiene un termopar (unión de dos metales en un extremo) cuando está sometido a una fuente de calor y que puede ser traducida a un diferencial eléctrico, en este caso el equipo traductor es un multímetro.

El multímetro digital usado para determinar la densidad es uno de marca Digital Multímetro con un rango de medición de -20 a 370 C y una exactitud de  $\pm 3\%$ .

### **3.1.4. Métodos estadísticos.**

Para saber cuál de las combinaciones de modelos termodinámicos describe adecuadamente la unidad de destilación realizaremos pruebas de hipótesis, para esto se seguirá el siguiente proceso de validación recomendado por (D. García, 2013).

#### **Validación de hipótesis**

Pasos:

##### **1. Planteamiento de la hipótesis.**

**Hipótesis nula  $H_0$**  = No existe una diferencia significativa entre los datos de concentración, temperatura y densidad de cada una de las etapas dados por ChemSep y los datos experimentales que se extraen de la unidad de destilación.



**Hipótesis alternativa  $H_1$** = Existe una diferencia significativa entre los datos de concentración, temperatura y densidad de cada una de las etapas dados por ChemSep y los datos experimentales que se extraen de la unidad de destilación.

## 2. Determinación del nivel alfa o nivel de confianza.

$\alpha=5\%= 0,05$  valor que se considera por ser un trabajo de investigación.

García (D. García, 2013) recomienda los siguientes niveles de confianza:

0.05 para proyectos de investigación.

0.01 para aseguramiento de calidad.

0.10 para encuestas de mercadotecnia y políticas.

## 3. Elección de la prueba estadística.

La tabla 6 es una guía para la selección de una prueba estadística adecuada, la cual parte del tipo de estudio y sus grupos vs el tipo de variable aleatoria. En este caso se tiene:

- Un estudio transversal, puesto que los datos son extraídos al mismo instante de tiempo y los métodos de extracción no tienen ningún tipo de relación entre ellos por lo tanto son muestras independientes.
- Son dos grupos de muestras: aquellas experimentales obtenidas en la columna y las que nos brinda ChemSep.
- La variable aleatoria (datos EVL) son numéricos.
- La guía nos recomienda usar, las pruebas t student.



Tabla 5 Guía para la selección de pruebas estadísticas.

Tipo de estudio/grupos		Variable aleatoria			
		Nominal Dicotómica	Nominal Politémica	Ordinal	Numérica
Estudio transversal. Muestras independientes	Un grupo	Bondad de ajuste	Bondad de ajuste	Bondad de ajuste	T student (una muestra)
	Dos grupos	Test exacto de Fisher	X <sup>2</sup> de homogeneidad	U. Mann Witthner	T student (muestras independientes)
	Más de dos grupos	Bondad de ajuste	Bondad de ajuste	H Kruskal-Wallis	ANOVA
Estudio longitudinal Muestras independientes.	Dos medias	Mc Nemar	Q de Cochran	Willcoxon	T student (muestras relacionadas)
	Más de dos medidas	Q de Cochran	Q de Cochran	Friedman	ANOVA para medias repetidas.

Fuente: (Varela, 2013)

### Coeficiente de determinación R<sup>2</sup>

El coeficiente de determinación R<sup>2</sup> es usado para determinar las combinaciones de modelos que se ajusten de manera correcta hacia la tendencia de los datos reales.

Las combinaciones de modelos escogidas serán aquellas que tiene el mayor valor del coeficiente R<sup>2</sup>.

### Pruebas F.

Las pruebas F son un paso necesario antes de realizar las pruebas t, puesto que, un requisito necesario para dichas pruebas es que las varianzas de los dos grupos de datos sean iguales, para esto la herramienta estadística de Excel permite el desarrollo de las pruebas F. Las muestras tienen una varianza similar solo cuando: el valor F sea menor al valor crítico de varianza y el valor p sea mayor al error de 0,05 (error establecido por los autores). La figura 15 muestra resaltados los tres coeficientes necesarios para este análisis

### Pruebas t student.

La herramienta t estudent de Excel para dos muestras independientes de varianzas iguales nos ayuda a aprobar o desaprobar la hipótesis nula para ello el valor del coeficiente p de dos colas debe ser mayor al error establecido previamente por los autores en este caso 0,05 (Gómez Gómez, Danglot Banck, & Vega Franco, 2013).

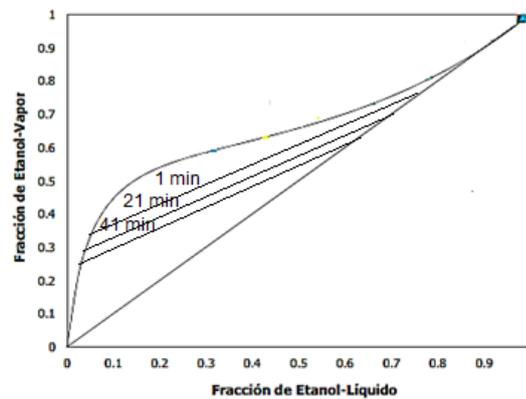
Esta prueba procede solo si es que las muestras pasaron las pruebas F.

### 3.2. Extracción de datos Equilibrio Vapor-líquido (EVL).

#### 3.3.1. Consideración de la unidad de destilación como continua.

En la Figura 14 se muestra el diagrama McCabe-Thiele para una columna de rectificación discontinua (descripción en la sección. (2.1.6.b) a reflujo constante donde las líneas de operación son rectas paralelas, cada línea tiene datos a concentración de alimentación y destilado diferentes a las otras líneas. Cada una de estas rectas paralelas es una nueva línea de operación para la zona de rectificación en esta investigación. Por ende si cada línea corresponde a un tiempo  $t$  se convierte en una nueva línea de operación para una destilación contigua considerando así la unidad de destilación discontinua como continua. Los tiempos determinados por los autores para esta investigación son  $t_1=1\text{min}$ ,  $t_2=21\text{min}$  y  $t_3=41$ ,  $t_0=0$  es el momento en que cae la primera gota de producto en la recepción.

Figura 14: Diagrama de McCabe Thiele para una columna continua a reflujo constante.



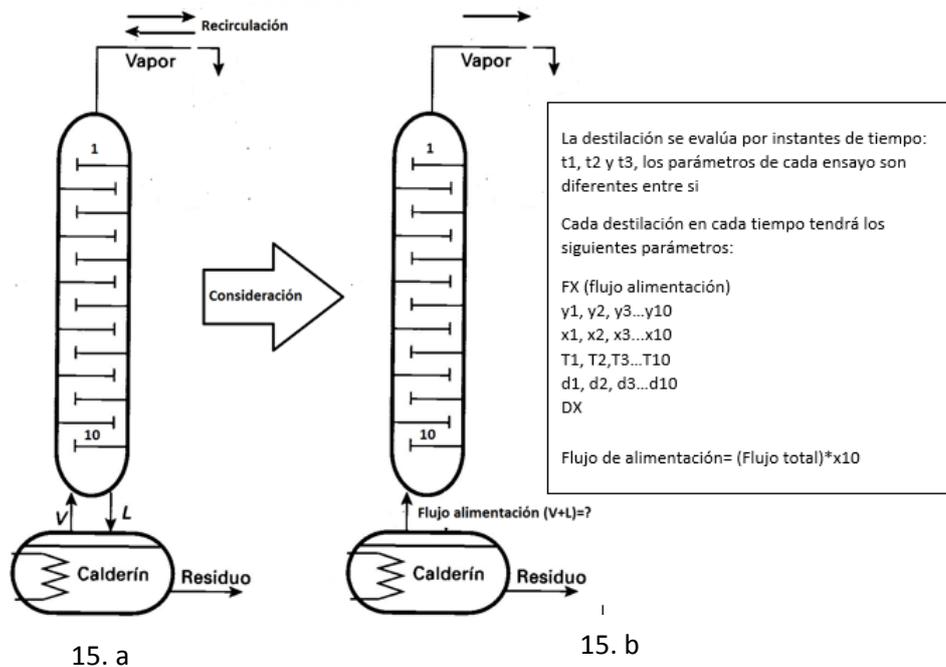
Fuente: autores.

La figura 17.a nos muestra la configuración de la columna original en donde existen dos flujos en contracorriente de vapor y líquido debido a la recirculación y además no se conoce el flujo de entrada de alimentación del rehervidor a la columna.

Para que se considere como continua en la figura 17.b primero se trabaja sin recirculación quedando un solo flujo en sentido de (plato 1- plato10), en donde sí se

puede determinar un flujo de alimentación por medición directa, además se realiza ensayos independientes por unidad de tiempo en el cual se obtiene parámetros diferentes de alimentación, producto y operación de la columna (concentraciones, temperaturas, densidad en cada plato).

Figura 15: Consideración de la unidad de destilación como continua.



### 3.3.2. Preparación de la carga.

Preparar cuatro cargas de 20 litros con soluciones de etanol-agua, dos de 13 °GL y dos de 28 °GL. Cada carga pertenece a un ensayo diferente el cual nos brindara un conjunto de datos EVL.

No se puede elegir mezclas de concentraciones menores a 9 °GL puesto que en este caso el número de iteraciones del simulador se hace infinito y no arroja resultados, es decir el simulador no puede trabajar en estas condiciones de alimentación, por esto se opta trabajar con cargas superiores al límite inferior. Por otra parte en cuanto a concentraciones superiores, es decir entre 9°GL y el 99,6% no existe ningún límite de aplicación por lo que se optó por carga de 28 GL, que son concentraciones con que normalmente se trabajan en la industria de rectificación del etanol.



En un recipiente de 20 litros se deberá agregar las cantidades que manifiestan la tabla 3 calculados con la ecuación 33 y 34

$$V_E = \frac{20(x_{GL})}{100} \quad (33)$$

$$V_W = 20 - V_E \quad (34)$$

**Donde:**

$V_E$  y  $V_W$  = son los volúmenes en litros (L) a medir de etanol y agua respectivamente para la preparación.

$X_{GL}$  es la concentración en grados Gay Lussac.

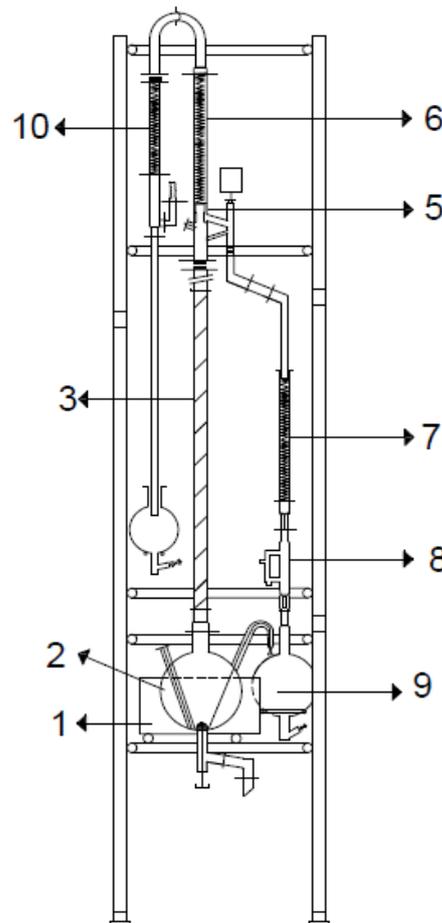
*Tabla 6: Cantidades de cada reactivo para las cargas iniciales.*

Carga	$X_{GL}$	$V_E$	$V_W$
1	13 °GL	2,6 L	17,4 L
2	28 °GL	5,6 L	14,4 L

### 3.3.3. Introducción de la carga en la Unidad de Destilación Discontinua

- i. Cerrar válvulas de descarga, luego abrir la válvula del reboiler o hervidor (ver figura 16) y cargar la mezcla en el hervidor de la torre de destilación, cerrar válvula.
- ii. Alimentar el condensador 6 y el enfriador 7 (ver figura 16)

Figura 16 Esquema de la unidad de destilación junto con sus especificaciones.



Rep	Designaciones	DN	Materias	Observaciones
1	Calentador de balón			Calentamiento eléctrico 220-380 v. tri. 60 Hz
2	Hervidor	20 L	Vidrio	Cop. Utile: 21L, col DN80 Tubo de alimentación DN 40 con grifo de trasiego tubo de válvula Vaciado Dw40 con válvula foncto de recipiente
3	Columna de fraccionamiento con relleno raschig	DN 50	Vidrio	Empaques raschig de vidrio 7 x7 con Placas PTFE de retención
4	Columna de fraccionamiento con relleno "mutiknit"	DN 50	Vidrio/ inox	Empaques multiknit de inox lg 150x10
5	Cabeza de reflujo	DN 50	Vidrio	Comando eléctrico, magnético y timer
6	Condensador S = 0.3 m <sup>2</sup>	DN 50	Vidrio	Intercambiador con serpentinos QmLiq= 1300 Kg/h
7	Enfriador S = 0.2 m	DN 50	Vidrio	-----Idem-----Idem-----= 750 kg/h
8	Separador graduado	DN 25	Vidrio	Capacidad 100 ml graduado
9	Recipiente	10 L	Vidrio	Balón tipo B, col DN 40 grifo de trasiego DN 40 -
10	Circuito de vacío			Condensador trempa DN 40 S= 0,2 m <sup>2</sup> et Balón 5L tipo "B"
11	Columna de fraccionamiento - con 10 platos de borboteo	∅ 50	PTFE	BE 5266A

Fuente: laboratorio de operaciones unitarias Universidad de Cuenca

### 3.3.4. Puesta en Marcha.

- i. Poner el Interruptor general en marcha
- ii. Poner los interruptores de calentamiento, arriba, abajo en marcha.



- iii. Ajustar las perillas de temperatura 1 y 2 a 95 °C y 80 °C respectivamente
- iv. Poner los dos pulsadores de la recirculación en marcha
- v. Fijar una relación de reflujo-recepción 70-35 (Reflu/recep=2) respectivamente para evitar inundaciones o poca eficiencia de la torre

### 3.3.5. Determinación del flujo de entrada de la alimentación.

Con el fin de considerar la columna de destilación continua, se establece condiciones diferenciales por unidad de tiempo, en el cual a un determinado tiempo  $t$  se establece que la columna está trabajando como continua para esto se deberá extraer todas las muestras requeridas de alimentación, etapas y producto en el tiempo establecido. Para esto se requiere de un flujo de entrada que será calculado siguiendo las siguientes consideraciones.

- La columna de etapas recibirá la alimentación que proviene del rehervidor ubicado en la base del equipo por la etapa 10, que se encuentra entre el rehervidor y la columna de etapas.(ver Figura 16)
- Apagando la válvula de reflujo, de tal manera que no haya reflujo, se midió cuanto volumen de alimentación se consume en 30 minutos. Se establece un promedio de flujo de entrada en la etapa de diez en mililitros/segundo.

Tabla 7 Volumen de alimentación consumido en 30 minutos.

Ensayo	Vc/30min
1	3.335
2	3.45
3	3
4	2.855
5	3.01
6	3.295
<b>Promedio</b>	<b>3.1075</b>

- Con el fin de facilitar el cálculo se considera que se consumió un total de 3 litros en 30 minutos, que corresponde a un flujo volumétrico de 6 l/h o **1,667 ml/s**

### 3.3.6. Condiciones de operación de la columna para la experimentación.



En la tabla 9 se presentan los parámetros básicos de operación de la unidad de destilación los cuales serán siempre fijos para todos los experimentos.

Tabla 8 Configuración de operación de la unidad de destilación.

Parámetro	Valor
Volumen de carga inicial	20 L
Temperatura níquelinas base	95 °C
Temperatura níquelinas 2	80 °C
Reflujo	Reflujo: 70 s    Producto: 35s
Flujo de alimentación	1,667 ml/s

### 3.3.7. Extracción de muestras de la fase líquida.

- i. En el puerto de muestreo líquido de cada plato se introduce una aguja hipodérmica con jeringa de capacidad 10 ml. En el muestreo se extrae aproximadamente 5 ml de muestra de la fase líquida de cada plato en el minuto 1', 21', 41' desde que la primera gota de destilado cae en la recepción.
- ii. La extracción de las muestras debe realizarse al mismo tiempo en todos los platos y las colas.
- iii. La toma de muestras se realizará por triplicado en el menor tiempo posible. En total por cada ensayo se extrae 108 muestras, que serán caracterizados por refractometría, medición de temperatura, y método del picnómetro

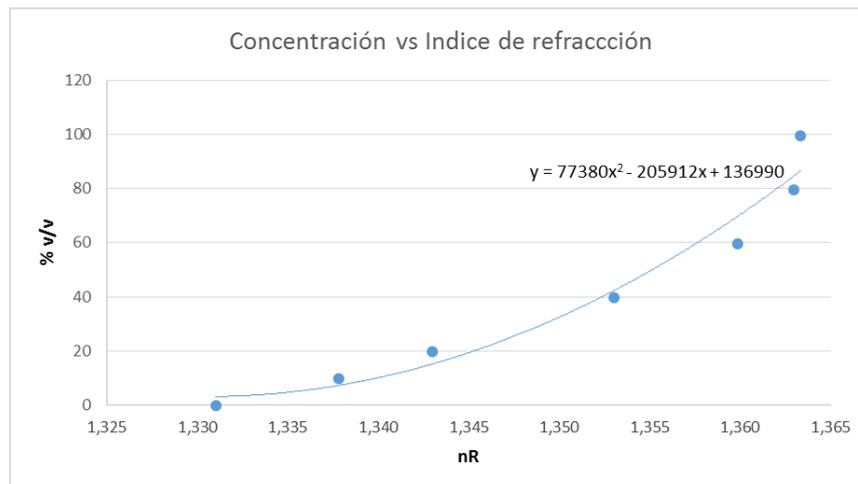
### 2.3.8. Caracterización de las muestras (Índice de refracción, densidad y temperatura).

#### 2.3.8.1. Índice de refracción- Curva de calibración.

La refractometría como método de caracterización de la cantidad de etanol en las muestras, presenta como resultados el índice de refracción, el cual debe ser relacionado con la concentración en %v/v mediante curvas de calibración.

La construcción de la curva de calibración (Ver Figura 17) se debe realizar mediante soluciones patrón de etanol.

Figura 17: Curva de regresión Concentración etanol vs índice de refracción (nR)



La figura 17 muestra la curva de calibración, la misma que tiene un ajuste polinomial de grado 2 con un valor de R cuadrado de 0,9586 y con la siguiente ecuación.

$$y = 77380x^2 - 205912x + 136990 \quad (35)$$

### 2.3.8.2. Cálculo de la concentración (%v/v) de etanol en los platos.

- Se promediaron los índices de refracción (Ecuación 36), extraídos en el triplicado de la toma de muestras de cada plato en los diferentes instantes de tiempo.

$$n\bar{R} = \frac{nR1+nR2+nR3}{3} \quad (36)$$

- El resultado del promedio sustituir en la abscisa de la ecuación de la curva de calibración (35) y determinar la concentración. La concentración esta expresada en %v/v y podrá ser expresado en porcentaje másico %m/m o en fracción molar según las necesidades.

### 2.3.9. Densidad-Procedimiento.

Una vez determinado los datos de densidad según el procedimiento de Anexo 2 se procedió a registrar los mismos en la base de datos de la investigación

### 2.3.10. Temperatura.

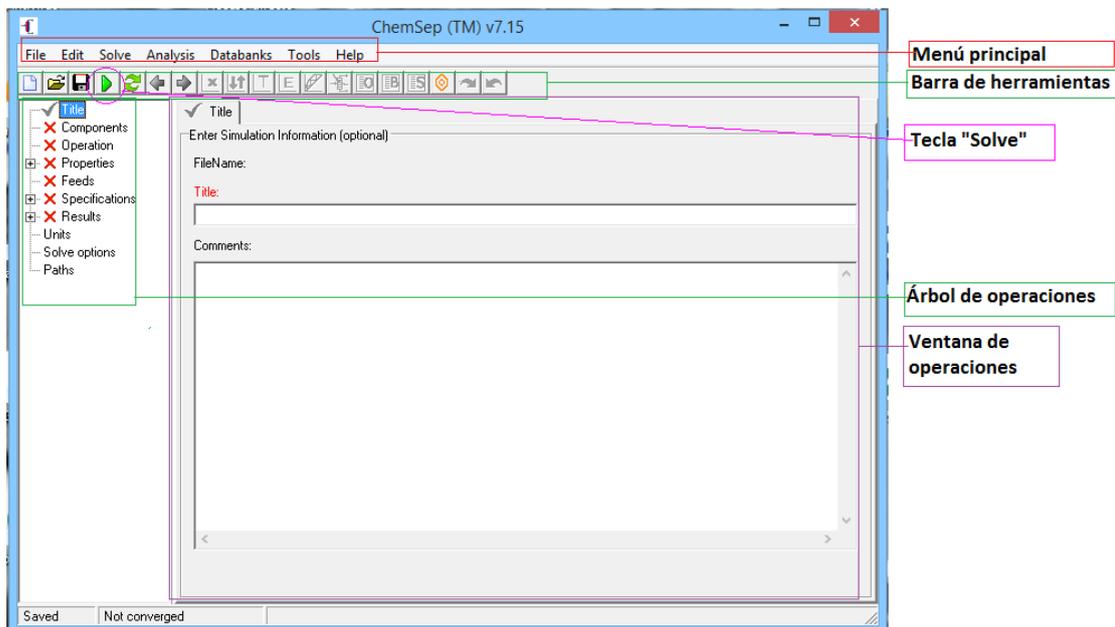
El proceso fue el siguiente:

- i. Conectar el termopar al multímetro.
- ii. Configurar la opción de medición de temperatura en el multímetro.
- iii. La parte que no está asilada del termopar, es decir la parte que recibe la señal, será introducida en cada uno de los puertos de medición de cada etapa.
- iv. Tomar las muestras por triplicado y sacar un promedio.

### 3.5. Proceso de simulación en ChemSep para las condiciones de operación de la unidad de destilación.

La interfaz de usuario se divide en (ver figura 18): un menú principal, una barra de herramientas, una lista de entradas al lado izquierdo de la interfaz denominada árbol de operaciones, mientras que al lado derecho se encuentra la ventana de operaciones que está en función del árbol de operaciones. En esta ventana se habilitarán ciertas entradas de datos según como avance la simulación y el proceso lo requiera.

Figura 18 Interfaz inicial cuando abre ChemSep.



Fuente: ChemSep

Las opciones del árbol de operaciones están precedidas por una equis roja en el caso de requerir una acción y de un “check” verde en el caso de no requerir ninguna acción adicional y por ende está listo para continuar con el proceso siguiente.

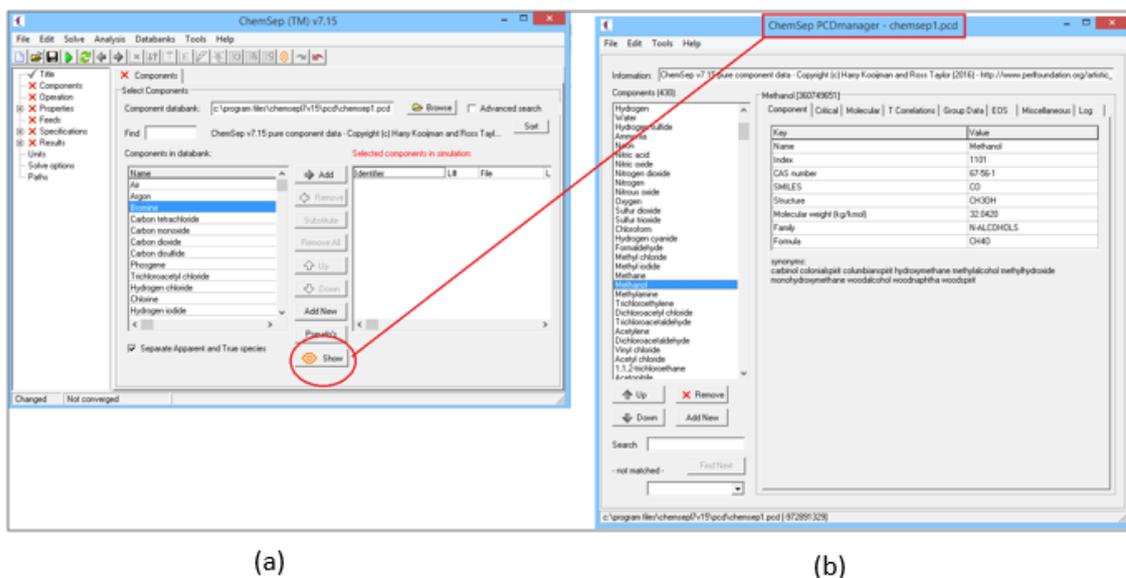
Una vez definido el título y algún comentario se procede con las siguientes etapas, cabe recalcar que todas las especificaciones en cada operación tienen como objetivo apearse lo más estrictamente que se pueda a las condiciones de la unidad de destilación.

### 3.5.1. Componentes.

Se seleccionaron los compuestos etanol y agua, cuyas características fisicoquímicas se encuentran en la base de datos de ChemSep. Para seleccionar los componentes se puede hacer de dos formas: buscándolo por su nombre en la opción “Find” (Figura 19) o ir directamente al “databank” y seleccionar el componente una vez que se lo haya identificado.

Si se desea acceder a las características fisicoquímicas de los componentes se debe seleccionar en componente en la ventana de operaciones y hacer clic en el botón “show” inmediatamente se mostrarán las características de dicho componente.

Figura 19: Interfaz para la selección de componentes. a.- Interfaz principal. b.- propiedades físicas y coeficientes termodinámicos de los componentes



Fuente: ChemSep

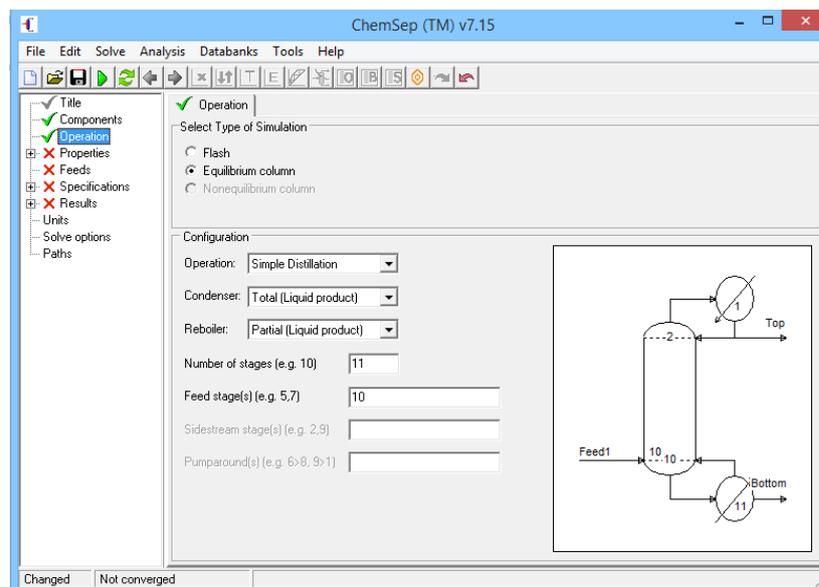
### 3.5.2. Operación.

En la interfaz de operación se selecciona lo siguiente (Figura 20)

- Tipo de simulación: Columna de equilibrio.
- Operación: destilación simple.
- Condensador: total
- Reboiler: parcial
- Numero de etapas: 11 (incluido el rehervidor, ChemSep lo asume como una etapa más)
- Etapa de alimentación: 10

Todas las selecciones están de acuerdo a la configuración de la unidad de destilación, con el único fin de modelar de la forma más cercana la columna.

Figura 20 Interfaz para definir el tipo de operación.



Fuente: ChemSep

### 3.5.3. Propiedades.

El enfoque de este estudio está principalmente en esta sección, puesto que resulta importante la definición de combinaciones de modelos termodinámicos adecuados para la destilación de mezclas etanol-agua.

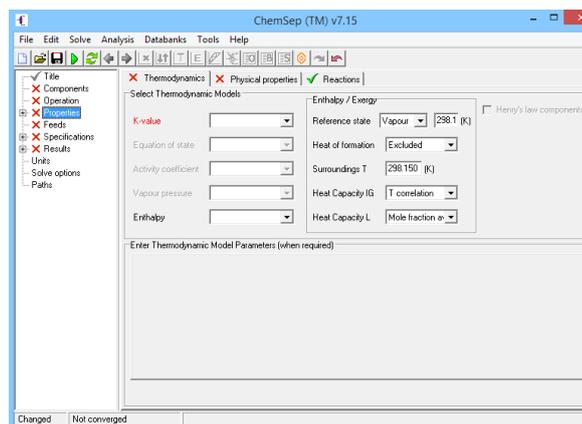
La ventana cuenta con tres principales pestañas: una para propiedades termodinámicas, otra para físicas y la última para reacciones químicas (si es que se da el caso).

Existen seis **propiedades termodinámicas** que deben ser calculadas con diferentes modelos los cuales deben ser seleccionados por el usuario, estas propiedades son (Figura 21) Valores de K, Ecuación de estado, Coeficiente de actividad, Presión de vapor, entalpía y entalpía/exergy.

En cuanto a las **propiedades físicas** se puede trabajar con los modelos establecidos por el programa (por default) o se puede seleccionar un método para cada propiedad física.

Si es que existe **reacción química** la base de datos deberá ser cargada al software.

Figura 21: Interfaz para la definición de las propiedades físicas químicas y reacción química del proceso de separación.



Fuente: ChemSep

#### 3.5.4. Alimentación.

En la etapa de alimentación (Figura 22) los datos fijos para todos los modelos serán:

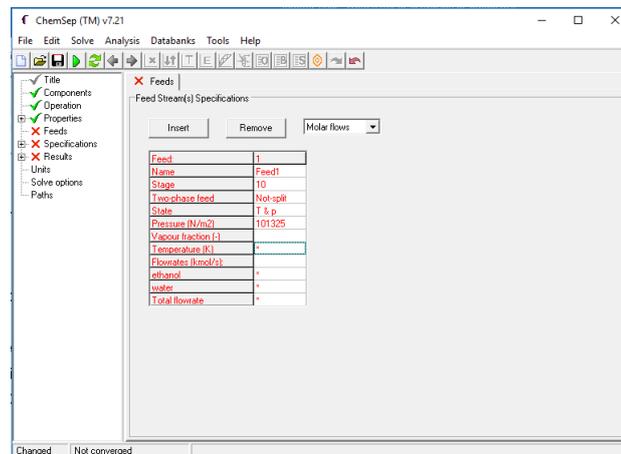
- Definición de la etapa de alimentación: 10
- División de la alimentación: Dividida (puesto que en el reboiler ya se presentan dos fases: vapor y líquida)
- Variables que definen el estado: Presión y temperatura.
- Presión: atmosférica 101325 (El simulador no acepta trabajar con presiones menores a la atmosférica)

Mientras que las entradas que dependerán de la concentración de la carga inicial y de las condiciones que se dan en la columna de destilación, serán:

- Temperatura.
- Flujo molar etanol.
- Flujo molar de agua.

Nota: los flujos molares se calculan en función del flujo volumétrico de 1,667 mol/s y de la concentración determinada en la etapa 10.

Figura 22: Interfaz para la definición del tipo de alimentación.



Fuente: ChemSep.

### 3.5.5. Especificaciones.

La etapa de especificaciones se compone de cinco pestañas principales las cuales a su vez se desglosan en varios ítems por especificar ya sea con entradas numéricas o variables textuales predefinidas por ChemSep.

Estas pestañas son (Figura 23): Análisis, Presiones, Calentadores/Enfriadores, Eficiencias, Especificaciones de Columna.

**Análisis.** - Indica los requisitos que deben estar cumplidos previamente en las anteriores hojas de cálculo y en las siguientes pestañas. También indica los grados de libertad con que se lleva a cabo la operación.

**Presiones.** - en esta etapa se definió lo siguiente:

- Presión del condensador: 101325 N/m<sup>2</sup> (atmosférica)
- Presión columna: Presión constante.
- Presión del fondo: 101325 N/m<sup>2</sup>



**Calentadores/ Enfriadores:** en esta opción se debe definir la pérdida de calor de la columna.

### Cálculo de las pérdidas de calor en la unidad de destilación.

Para el cálculo de las pérdidas de calor se puede considerar la columna como un tubo de transporte en donde se utiliza la ecuación combinada de pérdida por convección y radiación.

$$Q = \frac{\pi(T_v - T_\infty)}{\frac{2.3}{2K} \log \frac{D_o}{D_i} + \frac{1}{h_t \cdot D_o}} \quad (37)$$

Donde:

- Q son las pérdidas de calor a través de la torre.
- K es conductividad térmica del material en este caso vidrio Pírex.
- $T_\infty$  representa la temperatura ambiente.
- $T_v$  representa la temperatura del fluido en el interior de la torre.
- $T_s$  representa la temperatura de la superficie de la mezcla.
- $D_o$  representa el diámetro externo de la torre.
- $D_i$  representa diámetro interno de la torre.
- $h_t$  representa el coeficiente combinado de transferencia de calor por convección y radiación..

Los datos para el cálculo se reflejan la tabla 3 de constantes para el cálculo de perdida de calor.

Tabla 9 Constantes para el cálculo de pérdida de calor.

Parámetro	Valor	Unidades	Fuente
K	1.2	W.m <sup>-1</sup> .°K <sup>-1</sup>	(Vidrasa, 2008)
L	3.5	M	Anexo 1
$T_v$	69	°C	Medido
$T_s$	40	°C	Medido
$T_\infty$	20	°C	Medida
$\varepsilon$	0.95	-	Anexo 4

Elaborado por los autores.

Calculo de  $h_t$

$$h_t = h_r + h_o \quad (37. 1)$$



Donde  $h_r$  es el coeficiente de radiación y  $h_o$  es el coeficiente de convección de la superficie

- Calculo de  $h_o$

$$h_o = 0,5 \left[ \frac{T_s - T_\infty}{D_o} \right] \quad (37.2)$$

La ecuación 37.2 representa el coeficiente de convección de la superficie en [BTU/h ft<sup>2</sup> °F]

- Calculo de  $h_r$

$$h_r = \frac{0.173\epsilon \left[ \left( \frac{T_s}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_\infty}{100} \right)^4 \right]}{T_s - T_\infty} \quad (37.3)$$

Donde  $h_r$  se obtiene en [BTU/h ft<sup>2</sup> °F]

Realizando la sustitución de los datos y las respectivas conversiones se obtiene:

$$Q = 0.4738 \text{ J/s}$$

Las ecuaciones 37.1, 37.2 y 37.3 se obtiene de: (Millan, Guzman, & Struck, 2008)

**Eficiencias:** Se estableció trabajar con una eficiencia global del 100% o 1, recomendación como dato de entrada de ChemSep(Taylor & Kooijman, 2006). Esta eficiencia no es exacta de la columna ya que en primera instancia no se conoce este valor, así que la suposición del 100% global significa que todos los platos han llegado al equilibrio durante la operación. Posteriormente con esta suposición el simulador calculara la eficiencia de Baur (igual a la de Murphree para dos componentes) para cada etapa, la cual es una medida del acercamiento del comportamiento real en cada plato al equilibrio.

#### **Especificaciones de columna:**

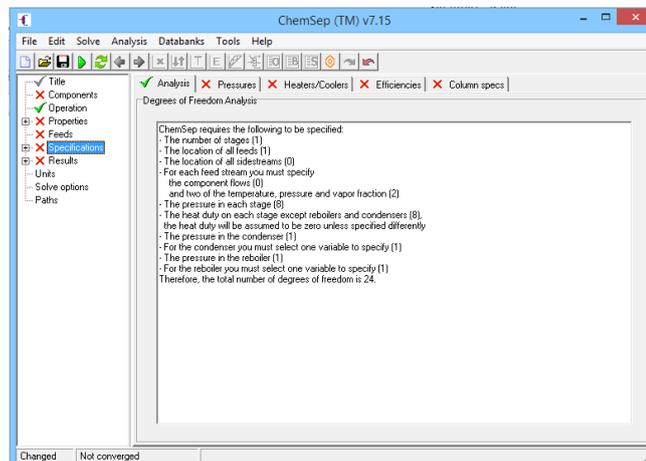
Las especificaciones de columna (figura 23) tratan acerca de las especificaciones del producto de la columna (flujos que salen tanto por la parte superior como por el fondo). Se debe definir dos variables que pueden ser medidas en los diferentes flujos, una para el fondo y otra en la parte superior de la columna. Una vez definida que variables se va a considerar se debe ingresar el valor numérico correspondiente.

En esta etapa se definió lo siguiente, en función de la facilidad y rapidez de obtener los valores. Para todos los ensayos tenemos:

- Especificación de la parte superior de la columna: Ratio de reflujo que se estableció inicialmente en 2 (Tiempo de reflujo/tiempo de recepción de producto).
- Especificaciones del fondo de la columna: Temperatura del reboiler que es 92°C.

En cada pestaña el título estará precedido de un check de color verde en el caso de que todos los requisitos hayan sido cumplidos caso contrario aparecerá una “x” de color rojo.

Figura 23: Interfaz para la definición de las especificaciones de la columna y torre como pérdidas de calor, eficiencias entre otras



Fuente: ChemSep

Después de que se establecieron las especificaciones de la columna, todas las x rojas en la lista de entrada (lado izquierdo de la ventana de trabajo) se convirtieron en “checks” verdes, lo que significa que se ha completado con éxito la especificación de entrada y se puede seguir con la resolución de la columna. Para que el simulador resuelva el problema se pulso la tecla “solve” ubicada en la barra de herramientas (ver figura 18). Al presionar la tecla “solve” también verificará nuestras entradas y si algo impide que la simulación se lleve a cabo (datos de entrada incorrectos), ChemSep indicará en qué etapa se requiere más datos o donde hay un problema con las especificaciones.

También existe la opción para guardar el problema resuelto en el formato que requiere ChemSep junto con los otros ejemplos de la base de datos.

Durante el proceso de resolución una ventana muestra el progreso de los cálculos en forma de mensajes y mientras se resuelve, una suma de errores para cada iteración. Cuando el error es lo suficientemente pequeño, el proceso termina. Haga clic en la ventana con el botón "Done" y procede a la presentación de resultados. (Kooijman & Taylor, 2006)

### 3.5.6. Resultados de ChemSep.

La etapa de resultados presenta cuatro opciones o formas en las que se puede encontrar los datos de salida y son (Figura 24): Tablas, gráficos, Diagrama de McCabe- Thiele y el análisis FUG, este último acrónimo de Fenske-Underwood-Gilliland. En cuanto a las tablas se pueden encontrar entre otras cosas los balances de masa y energía, las composiciones de vapor y líquido en las corrientes, valores de Temperatura, Presión, etc. Entre la gran variedad de graficas presentadas por ChemSep podemos encontrar: Perfiles de presión, temperatura, flujos; entalpias, entropías y algunas propiedades físicas como densidad, viscosidad etc. Todas estas opciones se pueden elegir con la ayuda del menú desplegable ubicado en la superior de cada pestaña.

Figura 24: Interfaz para la presentación de resultados por parte de ChemSep.

The screenshot shows the ChemSep software interface with the 'Tables' tab selected. The table displays data for three streams: Feed1, Top, and Bottom. The data includes Stage, Pressure, Vapour fraction, Temperature, Enthalpy, Entropy, Total molar flow, Total mass flow, Vapour and Liquid standard volume flows, Mole flows for Water and Ethanol, Mole fractions for Water and Ethanol, and Mass flows for Water.

Stream	Feed1	Top	Bottom
Stage	5	1	10
Pressure (atm)	1.00000	1.00000	1.00000
Vapour fraction (-)	0.000000	0.000000	0.000000
Temperature (C)	25.0000	78.4267	90.0000
Enthalpy (J/kmol)	-4.360E+07	-3.655E+07	-3.876E+07
Entropy (J/kmol/K)	-61849.1	-45323.1	-60915.0
Total molar flow (kmol/s)	100.000	31.3372	68.6628
Total mass flow (kg/s)	2502.85	1182.52	1320.33
Vapour std.vol. flow (m3/s)	2.80358	1.44441	1.35917
Liquid std.vol. flow (m3/s)			
Mole flows (kmol/s)			
Water	75.0000	9.30897	65.6911
Ethanol	25.0000	22.0282	2.97175
Mole fractions (-)			
Water	0.750000	0.297058	0.956720
Ethanol	0.250000	0.702942	0.0432803
Mass flows (kg/s)			
Water	1351.13	167.701	1183.42

Fuente: ChemSep.

Caber recalcar que ChemSep brinda la opción de poder exportar las tablas hacia Microsoft Excel o también la opción de imprimir directamente las gráficas sin exportarlas a otro formato.

Como objeto de estudio y comparación con datos obtenidos de los ensayos se escogieron los siguientes:

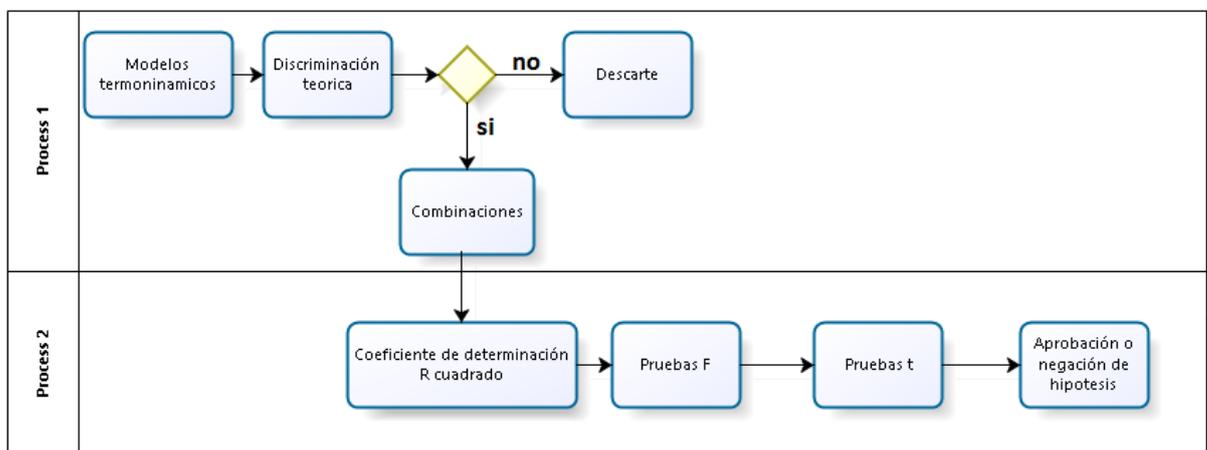
- Fracción molar del etanol en la fase líquida por etapas
- Densidad de la fase líquida por etapas.
- Temperatura en cada una de las etapas.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados se obtuvieron a partir de dos procesos de discriminación (figura 25):

- Proceso 1: Discriminación teórica de modelos.
- Proceso 2: Selección de modelos en base a pruebas estadísticas.

Figura 25: Procesos de selección de modelos termodinámicos.



Los resultados de ambos procesos son detallados a continuación.

### 4.1. Proceso 1: Discriminación teórica de modelos termodinámicos.

A continuación se detalla las consideraciones necesarias y las matrices para la selección del modelo termodinámico adecuado para la destilación de una mezcla etanol-agua.

#### Consideraciones previas.

- a) La discriminación empezará con los modelos termodinámicos que ofrece ChemSep para calcular K.
- b) Una vez establecido los modelos para calcular K se procede a determinar el resto de modelos. (se debe seguir el orden establecido por ChemSep).



- c) Los modelos que requieran datos adicionales (definido por las siglas DA), no serán considerados, puesto que según ChemSep son modelos antiguos y sus versiones mejoradas que también están (que si son consideradas) son más potentes
- d) Los modelos que hayan sido desarrollados para hidrocarburos (Modelos desarrollados únicamente para la industria petrolera) y para los no polares tampoco serán considerados. Los modelos serán marcados con un numero 0.
- e) Los modelos de los que no se encuentre suficiente sustentación bibliográfica tampoco serán usados. Los modelos serán marcados con un número cero
- f) Existen tres modelos termodinámicos (SRK-UMR, Predictive PR78, Predictive SRK) para calcular la entalpía que están enlazados estrictamente con modelos para calcular la ecuación de estado es decir ChemSep no permite otra combinación. (Kooijman & Taylor, 1988)
- g) El caso de modelo “Modified UNIFAC (D)” para calcular el coeficiente de actividad no se considera puesto que es una versión modificada de UNIFAC (modelo ya seleccionado) únicamente para: sistemas a dilución infinita, presiones altas y temperaturas altas.(Weidlich & Gmehling, 1987)
- h) Todos modelos que estén marcados con uno o más “0” no serán considerados.
- i) Los modelos que estén marcados con un número “1” son los modelos con los que se llevaran a cabo las predicciones en ChemSep.

#### 4.1.1. Matriz de selección

En la tabla 10 se presenta la matriz de selección en cual siguiendo las consideraciones de la sección 4.1 se resaltan los modelos que no fueron eliminados por sus condiciones de operación, por lo tanto, son los seleccionados para conformar las combinaciones de modelos y extraer los datos EVL de ChemSep usando estas combinaciones para la parte de modelos termodinámicos.

Tabla 10: Matriz de discriminación teórica de modelos termodinámicos.

Modelo	Valores de K							
	DA	Ideal	H Carb.	No Polar	Bajo uso	Enlazado	Aprueba	Ref.
Ley de Raoult		0						[3]
EOS		0	0	0				[1]
Gamma-Phi							1	[3]
Dechema							1	
Chao-Seader			0					[2]
Polinomial K	0				0			[1]
Prausnitz	0				0			[1]
Wilson							1	
Volatilidad relativa							1	



Ecuación de Estado								
Modelo	DA	Ideal	H Carb.	No Polar	Bajo uso	Enlazado	Aprueba	Ref.
Ideal gas law		0						[1]
Hayden O'Connell	0				0			[1]
Tsonopolous	0				0			[1]
Chemica theory	0							[1]
Redlich-kwong	0							[1]
Soave-RK	0				0			[1]
API-SRK	0							[1]
Peng-Robinson 76	0							[1]
SRK-UMR							1	[7]
Peng-Robinson 78	0							[1]
Predictive PR78							1	[4]
Predictive SRK							1	[5]

Coeficiente de actividad								
Modelo	DA	Ideal	H Carb.	No Polar	Bajo uso	Enlazado	Aprueba	Ref.
Ideal solution		0						[1]
Regular solution					0			
Margules	0							[1]
Van Laar	0							[1]
Wilson	0							[1]
NRTL	0							[1]
UNIQUAC	0					0		[1]
UNIQUAC Q'	0					0		[1]
UNIFAC							1	[8]
ASOG							1	
Modifie UNIFAC (D)								[9]

Presión de vapor								
Modelo	DA	Ideal	H Carb.	No Polar	Bajo uso	Enlazado	Aprueba	Ref.
Antoine							1	
Extended Antoine	0							[1]
T correlation							1	
Lee Kesler			0					[6]
Riedel				0				[1]
Twu			0					[6]



Entalpia								
Modelo	DA	Ideal	H Carb.	No Polar	Bajo uso	Enlazado	Aprueba	Ref.
None								[1]
Ideal		0						[1]
Excess							1	
Soave-RK	0				0			[1]
API-SRK	0				0			[1]
Peng Robinson 76	0				0			[1]
SRK-UMR						EOS	1	[1]
PR-UMR							1	
Peng Robinson 78	0							[1]
Predictive PR78						EOS	1	[1]
Predictive SRK						EOS	1	[1]
Polynomial H	0							[1]

Referencias:	[1]:(Kooijman & Taylor, 1988); [2]: (Godoy et al., 2008); [3]:(Maddox R., 2004); [4](Jaubert & Mutelet, 2004); [5]:(Wang & Gmehling, 1999); [6]:(Twu, Coon, & Cunningham, 1994); [7]:(Voutsas, Louli, Boukouvalas, Magoulas, & Tassios, 2006); [8]:(Fredenslund et al., 1975); [9]: (Weidlich & Gmehling, 1987)
--------------	---

#### 4.1.2. Modelos seleccionados y su abreviatura.

En la tabla 11 se listan todos los modelos termodinámicos seleccionados para para cada variable en función del análisis llevado a cabo en la matriz de la tabla 10, que, posteriormente se traducirá en 26 combinaciones diferentes para llevar a cabo las simulaciones con los mismos datos de inicio de una serie de destilaciones experimentales. Para facilitar la lectura cada modelo tendrá su abreviatura detallada en la tabla 11.

Tabla 11: Modelos seleccionados para cada variable termodinámica.

Variable	Modelo seleccionado	Abreviatura
----------	------------------------	-------------



	Gamma-Phi	GP
<b>Valores de K</b>	Dechema	DC
	Wilson	WN
	Volatilidad relativa	VR
<b>Ecuación de estado</b>	SRK-UMR	SU
	Predictive PR78	PP
	Predictive SRK	PS
<b>Coefficiente de actividad</b>	UNIFAC	UF
	ASOG	AG
<b>Presión de vapor</b>	Antoine	AT
	T Correlation	TC
<b>Entalpía</b>	Excess	EX
	SRK-UMR	SUH
	PR-UMR	PU
	Predictive PR78	PPH
	Predictive SRK	PSH

#### 4.1.3. Combinaciones de modelos termodinámicos.

Las siguientes 26 combinaciones de modelos termodinámicos son las que quedan establecidas para llevar a cabo la simulación en ChemSep y de esta manera realizar la extracción de datos VLE para su posterior comparación con los datos experimentales. Cada uno de estas combinaciones llevara un código que empieza con las letras CM seguido de un número (entre 1 y 26).

Tabla 12: Combinaciones de los modelos termodinámicos discriminados teóricamente.

Combinaciones de modelos			
Código	Modelos	Código	Modelos
CM1	GP-SU-UF-AT-SUH	CM14	DC-xx-UF-AT-PU
CM2	GP-SU-UF-TC-SUH	CM15	DC-xx-UF-TC-EX
CM3	GP-SU-AG-AT-SUH	CM16	DC-xx-UF-TC-PU



CM4	GP-SU-AG-TC-SUH	CM17	DC-xx-AG-AT-EX
CM5	GP-PP-UF-AT-PPH	CM18	DC-xx-AG-AT-PU
CM6	GP-PP-UF-TC-PPH	CM19	DC-xx-AG-TC-EX
CM7	GP-PP-AG-AT-PPH	CM20	DC-xx-AG-TC-PU
CM8	GP-PP-AG-TC-PPH	CM21	WN-xx-xx-xx-EX
CM9	GP-PS-UF-AT-PSH	CM22	WN-xx-xx-xx-PU
CM10	GP-PS-UF-TC-PSH	CM23	VR-xx-xx-AT-EX
CM11	GP-PS-AG-AT-PSH	CM24	VR-xx-xx-AT-PU
CM12	GP-PS-AG-TC-PSH	CM25	VR-xx-xx-TC-EX
CM13	DC-xx-UF-AT-EX	CM26	VR-xx-xx-TC-PU

Elaborado por los autores.

#### 4.2. Proceso 2: Uso de pruebas estadísticas para la selección de modelos termodinámicos.

Al considerar a la columna como continua se obtienen las siguientes concentraciones de alimentación en el plato 10 para cada carga inicial de 13GL y 28 GL de los minutos de muestreo 1', 21' y 41' partir del minuto cero que es cuando se da la caída la primera gota en la recepción.

Tabla 13 Concentraciones de los 10 ensayos llevados a cabo en la unidad de destilación.

Carga1=13 GL	Carga 2= 28 GL
10,1 %v/v	22,2 %v/v
9,2 %v/v	22,9 %v/v
9,6 %v/v	33,2 %v/v
9,8 %v/v	33,8 %v/v
7,54%v/v	46,6 %v/v
7,55%v/v	47,1 %v/v

En total se obtienen 12 experimentos, sin embargo para concentraciones menores a 9 no hay datos por parte de ChemSep por lo tanto se obvia los experimentos 7,54% y 7,55%

Los datos iniciales se detallan en el Anexo 1.

##### 4.2.1. Análisis del coeficiente R2.

a. Análisis para la concentración. (Los datos de las respectivas graficas se encuentran en el Anexo 4).

En la figura 26 (del "a" a la "j") se grafican los modelos que poseen el coeficiente de determinación más alto para cada ensayo.



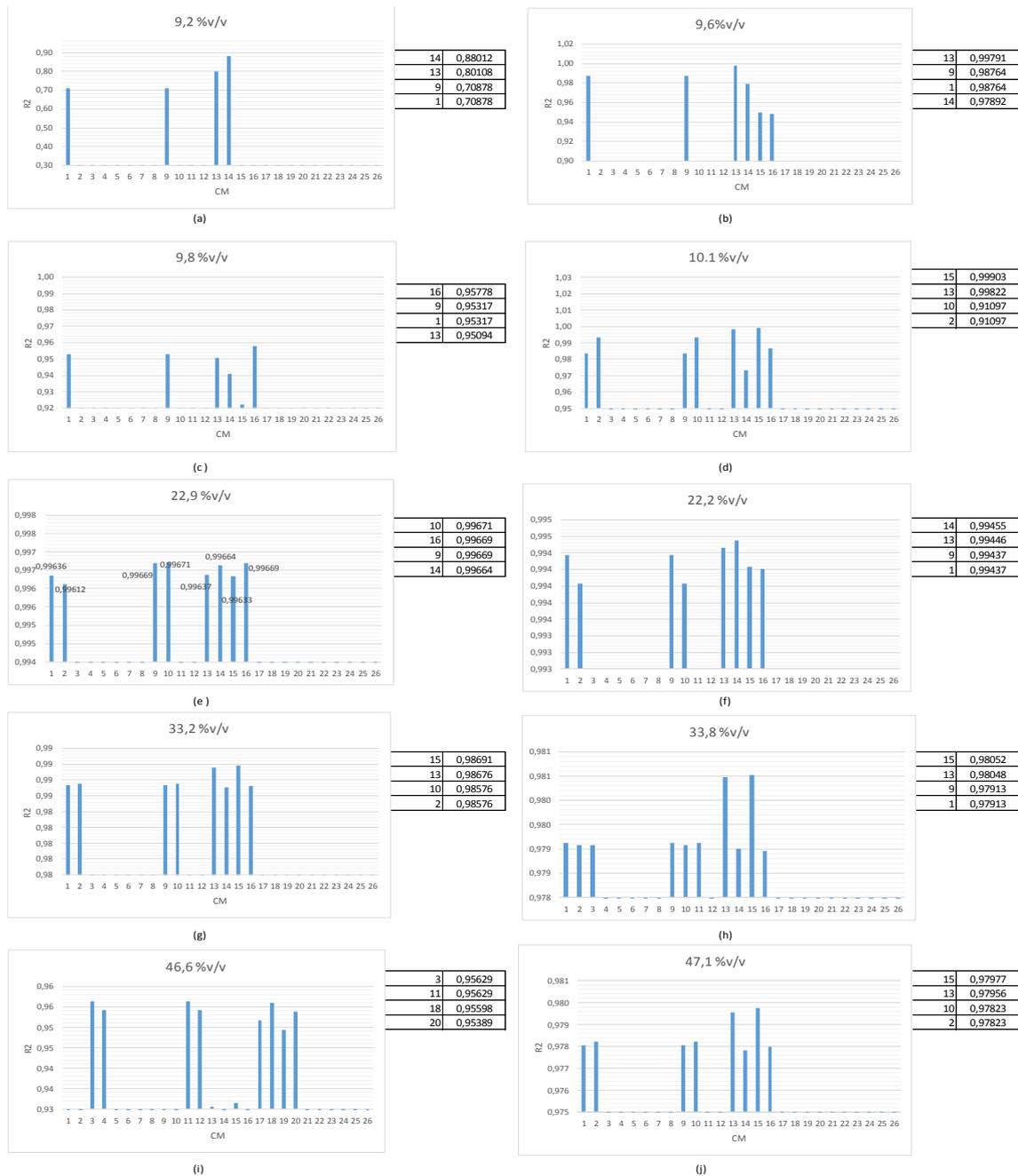
Figura 26: Coeficientes de determinación más altos para concentración en fracción molar



**b. Análisis para la densidad. (Los datos de las respectivas graficas se encuentran en el Anexo 4).**

En la figura 27 (del a al j) se grafican los modelos que poseen el coeficiente de determinación más alto para cada ensayo.

Figura 27: Coeficientes de determinación más altos para la densidad.



**c. Análisis para la temperatura. (Los datos de las respectivas graficas se encuentran en el Anexo 4).**

En la figura 28 (del a al j) se grafican los modelos que poseen el coeficiente de determinación más alto para cada ensayo.

Figura 28: Coeficientes de determinación más altos para la temperatura.



**d. Cuadro resumen de las combinaciones de modelos termodinámicos con los coeficientes de determinación más altos.**

De la figura 26, 27 y 28 se presenta un resumen en la tabla 14 de las combinaciones de modelos termodinámicos que presentaron los mayores coeficientes de determinación  $R^2$  para cada análisis tanto para concentración, temperatura y densidad.



Los que se encuentran resaltados son aquellas combinaciones que presentan mayor frecuencia de tener los R<sup>2</sup> cercanos a uno en función de cada tipo de ensayo. (Los tipos de ensayo se distinguen por la concentración de alimentación expresada en porcentaje volumen/volumen)

Tabla 14: Combinaciones de modelos preseleccionados con mayor coeficiente de determinación

Concentración											
CoMod/F%v/v	9,2 %v/v	9,6 %v/v	9,8 %v/v	10,1 %v/v	22,2 %v/v	22,9 %v/v	33,2 %v/v	33,8 %v/v	46,6 %v/v	47,1 %v/v	Frecuencia
CM14	↑ 0,94693	↑ 0,92920	↑ 0,95459	↑ 0,95178	↑ 0,91285	↑ 0,97662	↑ 0,96119	↑ 0,95406	↑ 0,96750	0,90983	10
CM01	↓ 0,85173	0,91654	0,93178	0,94046	↓ 0,91226		0,96088	0,95372	0,96729	0,90963	9
CM09	0,85173	0,91654	0,93178	0,94046		0,97628	0,96088	0,95372	0,96729		8
CM13	0,91215	↓ 0,88865			0,91280	0,97648	↓ 0,96065			↑ 0,91055	6
CM15					0,91257	↓ 0,97622				↓ 0,91009	3
CM16			↓ 0,87629	↓ 0,93605					↓ 0,96693		3
CM11								↓ 0,95372			1

Densidad											
CoMod/F%v/v	9,2 %v/v	9,6 %v/v	9,8 %v/v	10,1 %v/v	22,2 %v/v	22,9 %v/v	33,2 %v/v	33,8 %v/v	46,6 %v/v	47,1 %v/v	Frecuencia
CM13	0,80108	↑ 0,99791	↓ 0,95094	↑ 0,99822	0,99446		0,98676	↑ 0,98048		0,97956	8
CM09	0,70878	0,98764	0,95317		0,99437	0,99669		↓ 0,97913			7
CM01	↓ 0,70878	0,98764	0,95317		↓ 0,99437			0,97913			5
CM14	↑ 0,88012	↓ 0,97892			↑ 0,99455	↓ 0,99664					4
CM15				0,99903			↑ 0,98691	0,98052		↑ 0,97977	4
CM10				0,91097		↑ 0,99671	↓ 0,98576			0,97823	4
CM02				↓ 0,91097			0,98576			↓ 0,97823	3
CM16			↑ 0,95778			0,99669					2
CM03									↑ 0,95629		1
CM11									0,95629		1
CM18									0,95598		1
CM20									↓ 0,95389		1

Temperatura											
CM	9,2 %v/v	9,6 %v/v	9,8 %v/v	10,1 %v/v	22,2 %v/v	22,9 %v/v	33,2 %v/v	33,8 %v/v	46,6 %v/v	47,1 %v/v	Frecuencia
CM18					0,97329		↑ 0,69825		↑ 0,90714	0,96157	4
CM03						0,95569	0,69667		0,90707	↑ 0,96169	4
CM11						↓ 0,95500	0,69667		↓ 0,90707	0,96169	4
CM14	↑ 0,61622	↑ 0,62861	↑ 0,55654	↑ 0,74540							4
CM09	↓ 0,49285	0,61869	0,52873	0,73198							4
CM01	↓ 0,49285	0,61869	0,52873	0,73198							4
CM20					↑ 0,97357		↓ 0,69657			↓ 0,96014	3
CM04					0,97226			0,97568			2
CM12					↓ 0,97226			↓ 0,97568			2
CM17						↑ 0,95703		↑ 0,97602			2
CM19						0,95570		0,97601			2
CM13	0,55819	↓ 0,60049									2
CM15									0,90712		1
CM02			↓ 0,47904								1
CM16				↓ 0,72868							1

Los marcadores indican lo siguiente para cada ensayo: R<sup>2</sup> más alto R<sup>2</sup> mas bajo



La tabla 14 resalta las combinaciones con mayores coeficientes de determinación, sin embargo, solo algunas de estas se repiten para otros análisis, como por ejemplo el CM1 que presenta  $R^2$  altos tanto para Temperatura, Concentración y densidad, mientras que para el caso de CM15 y CM18 presenta coeficientes altos solo para su grupo de análisis en este caso densidad y temperatura respectivamente.

En la tabla 15 se presentan las combinaciones de modelos termodinámicos con los mayores valores de  $R^2$  para cada uno los tres análisis. Se puede observar que algunos de ellos se repiten en dos o tres análisis como es el caso de CM01, CM09, CM13 y CM14. Por otra parte hay combinaciones propias de un único grupo, por ejemplo, el CM18 o CM15 que son únicos para densidad y temperatura respectivamente.

Tabla 15: Combinaciones de modelos seleccionados a partir de coeficientes de determinación.

Concentración	Temperatura	Densidad.
CM01	CM01	CM01
CM09	CM09	CM03
CM13	CM10	CM09
CM14	CM13	CM11
	CM14	CM14
	CM15	CM18

El considerar combinaciones propias de un solo tipo de análisis puede acarrear errores de interpretación ya que se busca una combinación de modelos para los tres análisis y no uno en particular. Las combinaciones que son propias de un solo análisis pero que representan  $R^2$  muy bajos para otros análisis se muestran en la tabla 16 y figura 29, la tabla 16 marca con un "x" si es que presenta buenos resultados para ese tipo de análisis.

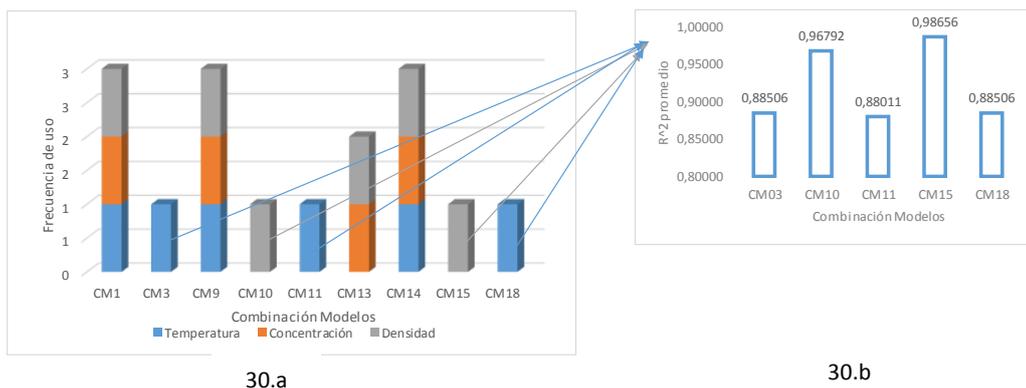
Tabla 16: Combinaciones más frecuentes

Tipo Analisis	CM1	CM3	CM9	CM10	CM11	CM13	CM14	CM15	CM18
Temperatura	x	x	x		x		x		x
Concentración	x		x			x	x		
Densidad	x		x	x		x	x	x	

Mientras que la figura 29.a nos grafica las combinaciones más usadas (es decir que se repiten para cada uno de los tres análisis) que en este caso son la CM1, CM9, CM13 y CM14.

Sin embargo, no se puede descartar las otras combinaciones que a pesar de ser únicas de un solo análisis presentan buenos resultados para cada uno de estos ( $R^2$  cercano a 1). Por ende la gráfica 29.b nos presenta el  $R^2$  promedio de cada combinación tomados de la tabla 17, los que dan mejores resultados son el CM10 y CM15, sin embargo estos dos son para el análisis de densidad y no está representado equitativamente el análisis de temperatura, de esta forma se opta por seleccionar el CM18 que si bien presenta un  $R^2$  medio menor a CM10 aún sigue siendo alto con respecto al CM11 y presenta valores mayor cantidad de valores máximos con respecto a CM03 (ver tabla 14).

Figura 29: Combinaciones de modelos para el conjunto de análisis.



De esta manera las combinaciones de modelos seleccionadas para ser sometidos a la validación de hipótesis y tienen mayores  $R^2$  tanto para concentración, densidad y temperatura son:

- CM1
- CM9
- CM13
- CM14
- CM15
- CM18



**4.2.2. Pruebas F.**

En la tabla 17 se muestran los resultados de las pruebas F y solo aquellas combinaciones que cumplan la condición de varianzas similares o iguales (marcados con “f”) podrán ser sometidas a las pruebas t.

Los datos numéricos de F, vc (valor crítico), p de una cola son presentados en el anexo 5.

Tabla 17: Análisis de varianza para las combinaciones de modelos preseleccionadas.

Pruebas F							
	Feed	CM1	CM9	CM13	CM14	CM15	CM18
X	9,20%	f	f	f	f	sv	sv
	9,60%	f	f	f	f	f	sv
	9,80%	x	x	x	x	x	sv
	10,10%	f	f	f	f	f	sv
	22,20%	f	f	f	x	f	f
	22,90%	f	f	f	f	f	f
	33,20%	f	f	f	x	f	f
	33,80%	x	x	x	f	x	x
	46,60%	f	f	f	f	f	f
	47,10%	f	f	f	f	f	f
T (°C)	9,20%	x	x	x	f	sv	sv
	9,60%	f	f	f	f	x	sv
	9,80%	f	f	f	f	f	sv
	10,10%	f	f	f	f	x	sv
	22,20%	f	f	f	f	x	x
	22,90%	x	f	x	x	x	f
	33,20%	f	f	f	f	f	f
	33,80%	f	f	f	f	f	f
	46,60%	f	f	f	f	f	f
	47,10%	f	x	f	f	f	f
D (kg/m3)	9,20%	x	x	x	x	sv	sv
	9,60%	x	x	x	x	f	sv
	9,80%	x	x	x	x	x	sv
	10,10%	x	x	x	x	f	sv
	22,20%	f	f	f	f	f	sv
	22,90%	f	x	x	x	x	x
	33,20%	f	f	f	f	f	f
	33,80%	f	f	f	f	f	x
	46,60%	f	f	f	x	f	x
	47,10%	f	f	f	f	f	f

Las pruebas F nos indica que para los conjuntos de datos resaltados tanto para ensayos (horizontal) y combinaciones (vertical) no se cumplen las condiciones



requeridas ya sea  $F < V_c$  y/o  $p > 0,05$ . Por lo tanto, para las pruebas t, pasan únicamente las combinaciones: CM1, CM9, CM13 y CM14.

Los experimentos 9,8 % y 46,6% de alimentación en el plato 10, para el análisis de concentración no serán considerados puesto que comparando las muestras con todos los datos simulados las varianzas no son iguales.

El experimento de 9,2% de alimentación en el plato 10 no se considera puesto que no pasan las pruebas F.

Los experimentos 9,2%; 9,6%; 9,8%, 10,1% y 22,9% de alimentación en plato 10 para el análisis de densidad también son excluidos del análisis ya que las varianzas de los dos conjuntos de datos no son iguales. Si se analiza los datos de densidad dados por ChemSep (ver Anexo 5), para estos experimentos vemos que para los platos inferiores (9 y 10) las densidad superan el valor de 1000 kg/m<sup>3</sup>, esto resulta ser una predicción imprecisa por parte del simulador puesto que así fuera solo agua a 4°C no se llegaría a una densidad de esas magnitudes, cabe recalcar que estos platos siempre estarán a temperaturas cercanas a los 90°C por estar próximo al reboiler, por tanto siempre existirá etanol ya que es la etapa de alimentación en consecuencia estas predicciones del simulador serán también desechadas.

De esta manera tenemos las pruebas t para la validación de la hipótesis nula para los ensayos y modelos mostrados en la tabla 21:

#### **4.2.3. Validación de hipótesis - Pruebas t de student.**

La tabla 21 dispone los resultados de la validación de hipótesis en la cual “aprueba” significa que la hipótesis nula ha sido aprobada y H1 significa que se rechazó la hipótesis nula y por ende se aprueba la hipótesis alternativa H1.

Los coeficientes numéricos para la prueba estadística t que indica que si solo  $p < 0,025$  se aprueba la hipótesis se pueden ver en el Anexo 5.

En el ensayo de alimentación 22,9% v/v para el análisis de temperatura aprueba la hipótesis nula en un solo caso.

Mientras que si se analiza de manera vertical la tabla 18 se puede observar que todos los modelos cumplen en un alto porcentaje la hipótesis nula, siendo el CM9 el que cumple la hipótesis nula en un 100% de los casos analizados y el que menor porcentaje tiene es el CM14 con un 76%



Tabla 18: Resultados de aprobación de hipótesis

Valores de p de dos colas					
	Feed	CM1	CM9	CM13	CM14
<b>X</b>	9,20%	0,430	0,430	0,635	0,840
	9,60%	0,966	0,966	0,876	0,996
	10,10%	0,878	0,878	0,755	0,920
	22,20%	0,548	0,548	0,549	H1
	22,90%	0,912	0,907	0,905	0,913
	33,20%	0,815	0,815	0,823	H1
	46,60%	0,171	0,171	0,167	0,175
	47,10%	0,902	0,902	0,892	0,912
	9,60%	0,033	0,033	0,039	0,031
	9,80%	0,027	0,027	0,047	0,022
	10,10%	0,128	0,128	0,157	0,119
	22,20%	0,065	0,065	0,066	0,066
	22,90%	H1	0,528	H1	H1
	33,20%	0,544	0,544	0,548	0,549
	33,80%	0,803	0,803	0,803	0,800
	46,60%	0,279	0,279	0,284	0,281
47,10%	0,395	0,947	0,397	0,397	
<b>D (kg/m3)</b>	22,20%	0,147	0,147	0,146	0,148
	33,20%	0,037	0,037	0,037	0,037
	33,80%	0,054	0,054	0,054	0,054
	46,60%	0,041	0,041	0,042	H1
	47,10%	0,034	0,034	0,034	0,034
<b>%</b>		<b>95%</b>	<b>100%</b>	<b>95%</b>	<b>76%</b>

Las combinaciones de modelos en las cuales se acepta la hipótesis nula son los siguientes

En la tabla 19 se presentan las combinaciones de modelos termodinámicos que aprueban la hipótesis nula, es decir que sus medias de datos EVL están dentro del rango de confianza con las medias de datos EVL obtenidos experimentalmente de la unidad de destilación del laboratorio de operaciones unitarias de la Universidad de Cuenca.

Las combinaciones más fuertes son CM9 seguidas por CM1 y CM13, mientras que la combinación que cumple en menor porcentaje la hipótesis nula es la CM14



Tabla 19: Combinaciones de modelos seleccionadas para modelar la unidad de destilación.

Código	Modelos	Porcentaje
CM01	GammaPhi – SRKUMR – Unifac – Antoine - SRKUMR	95%
CM09	GammaPhi – PredictiveSRK – Unifac – Antoine - Predictive SRK	100%
CM13	Dechema – xx – Unifac – Antoine - Exceso	95%
CM14	Dechema – xx – Unifac – Antoine - PRUMR	76%

Por último, una vez especificadas las combinaciones más fuertes podemos ver que los modelos termodinámicos que se repiten en las combinaciones y modelan la unidad de destilación son Dechema, Gamma Phi, Unifac, Antoine, las variaciones de SRK ya sea Predictiva o mejorada por las reglas de mezcla universal (UMR).

### Discusión.

Dentro de la búsqueda bibliográfica que se realizó para esta investigación no se encontraron estudios en los cuales se aplique simuladores de procesos de destilación continuos a torres discontinuas por lo que para la investigación se debió adaptar las condiciones de estos dos procesos basados en la teoría de la sección 2.1.6.b donde se puede observar a través del diagrama McCabe-Thiele que para un proceso discontinuo a reflujo constante se comporta para cada instante de tiempo como procesos continuos, razón por la cual se puede realizar la simulación. Según (Oisiovici & Cruz, 2000) mencionan que la mayoría de los estudios relacionados con la aplicación de métodos de estimación de estado a sistemas de destilación están dedicados a columnas de destilación continua, por tanto los resultado obtenidos en la simulación serán para el instante de tiempo en el que se presentan las condiciones de trabajo y las de entrada al plato que se considere de alimentación de la torre y no para todo el proceso de destilación.

Para realizar la simulación se debieron establecer condiciones de trabajo como concentración de la carga, la temperatura del reboiler, relación de reflujo además de calcular los parámetros de entrada a través de las condiciones de experimentación como perdida de calor de la torre, concentración de la alimentación en el plato 10, flujos molares, temperaturas y también se debió considerar parámetros de entrada



predeterminados por el simulador como presión y la eficiencia ya que al realizar previas simulaciones se obtienen dificultades como:

En concentraciones de alimentaciones menores al 7,8% v/v para el plato 10 el simulador genera un número infinito de iteraciones de cálculo y por ende no presenta, por esto se determinó que la carga mínima en la bomba de la unidad de destilación debe ser superior a 10°GL y mientras la concentración sea más baja existen menos combinaciones capaces de modelar el proceso.

La temperatura de la torre y la relación de reflujo por recomendaciones del simulador y condiciones de trabajo de la torre se establecieron de 92 °C y una relación de 2 respectivamente dando muy buenos resultados, en un principio se consideró trabajar con una relación de reflujo 1.5 obteniendo malos resultados en simulaciones previas.

Para las pérdidas de calor de la torre se consideraron perdidas por radiación y convección, en ChemSep se puede considerar las pérdidas de calor predeterminadas como cero para simulaciones de problemas teóricos pero al realizar pre-pruebas se determinó que el flujo de pérdida de calor a través de la torre afecta de forma radical los resultados de la simulación.

En cuanto a la presión se considera atmosférica ya que ChemSep no corre con presiones menores a los 0.8 atm y con menores a 1atm da malos resultados para la Unidad de Destilación Discontinua.

La eficiencia global con la que se trabaja como dato de entrada es del 100% o 1 puesto que estamos asumiendo que todos los platos en algún momento llegan al equilibrio, cabe recalcar que posteriormente ChemSep presenta datos de eficiencia de Baur para el experimento deseado.

Considerando todas estas limitaciones se puede deducir que el programa tiene una serie de limitaciones al momento de aplicarlo sobre una unidad de destilación real.

Dentro de las limitaciones más complejas del proceso de simulación fue el escoger de las 102.960 posibles combinaciones la combinación adecuada, necesariamente se debía discriminar de forma teórica los modelos que no se aplican para este caso de estudio, este proceso redujo a 26 posibles combinaciones de modelos apropiadas para las condiciones de trabajo y a través del filtro estadístico se determinó 6 combinaciones de modelos utilizados para cálculo de separación de etanol-agua. Dentro de los resultados se manifiesta una gran adaptación de los modelos Gama-phi y Dechema que matemáticamente son muy similares según, ya que la diferencia



radica en que Dechema considera el factor fugacidad como 1, además en el análisis de la ecuación de estado se presenta el modelo SKR-UMR y SKR-PREDICTIVE para CM1 y CM9 respectivamente donde contiene las mismas ecuaciones de cálculo pero el segundo es una versión mejorada por considerar la variación del volumen con la temperatura, en cuanto al cálculo del coeficiente de actividad y la presión de vapor las 4 combinaciones de modelos utilizan UNIFAC y ANTOINE respectivamente, en cuanto al cálculo de la entalpía CM1 y CM9 consideran las ecuaciones de estado respectivas, considerando que DECHEMA y GAMMA-PHI son modelos parecidos en investigaciones como (Mendes, 2013) se compara la aplicación de un modelo termodinámico para la ruptura de un azeótropo de mezcla etanol-agua con la variación de la relación glicerina/etanol-agua predefiniendo la comparación de datos experimentales obtenidos de Lee y Pahl con el modelo de simulación de Dechema-Antoine-Ideal, donde según el autor se puede ver que los valores predichos tuvieron un error no más alto al 7%. En el presente caso como se evalúa en la sección 4.2.3 coinciden en la aplicación de Dechema y Antoine con una confiabilidad del 95%.

Toda esta secuencia de pruebas estadísticas ( $R^2$  + Pruebas t) lo que hace es fortalecer las pruebas llegando así a determinar que existe una combinación de modelos termodinámicos que cumple en un 100% de los experimentos la hipótesis nula, es decir que las medias experimentales son similares a las medias modeladas. Este modelo es el CM09 (GammaPhi – PredictiveSRK – Unifac – Antoine - Predictive SRK). También se presentan otros modelos con una aprobación del 95% de los experimentos de la hipótesis nula y son el CM01 (GammaPhi – SRKUMR – Unifac – Antoine – SRKUMR) y CM13 (Dechema – xx – Unifac – Antoine – Exceso)



## 5. CONCLUSIONES

La aplicación del simulador ChemSep para la separación de la mezcla etanol-agua a la Unidad de Destilación Discontinua del Laboratorio Operaciones Unitarias de la Universidad de Cuenca se llevó a cabo con éxito siguiendo las siguientes consideraciones: para cargas de 13 °GL y 28 °GL en los instantes de tiempo 1', 21' y 41' minutos después de la caída la primera gota en la recepción, considerando condiciones de entrada y flujo molar de alimentación que entra por el plato 10, relación de reflujo de 2 temperatura de reboiler 92 °C, presión atmosférica, pérdidas de calor de 0.4738 J/s y eficiencia predeterminada 1.

Se establece que la combinación de modelos termodinámico adecuada para la determinación de los valores de  $K$  -- ecuación de estado, coeficiente de actividad, presión de vapor y entalpía respectivamente es la combinación CM9, GammaPhi – PredictiveSRK – Unifac – Antoine - Predictive SRK. Este modelo tiene altos índices de  $R^2$  y cumple en todos los casos analizados la hipótesis nula de que no existe diferencia significativa entre ambos conjuntos de datos EVL.

La aplicación de las pruebas t student manifiestan que con la combinación CM9 muestra una confiabilidad del 95% de que los datos experimentales son iguales a los arrojados en el simulador para las variables de concentración, temperatura y densidad.

En los experimentos que representa un de coeficiente de correlacion ( $R^2$ ) alto, generalmente superiores a 0,8, entre los conjuntos de datos experimental y modelado no es suficiente este parámetro para establecer resultados finales y requieren ser reforzados con otra prueba estadística, en este caso las pruebas t de student.



## 6. RECOMENDACIONES

Siempre es deseable trabajar con técnicas de caracterización más exactas, si se desea continuar la línea de investigación de este trabajo, por ende se recomienda para determinar la concentración trabajar con cromatografía gas-líquido CGL, que es un método recomendado por la FAO, de igual manera para la densidad trabajar con densímetros digitales y así evitar errores de medición por temperatura, mientras que la medición de la temperatura se puede mejorar trabajando con termopares fijos en cada puerto y aislados eficientemente.

Para fortalecer la aplicabilidad de ChemSep a la columna se puede insertar una variable de investigación más, esto es cambiando la relación de recirculación, pues este parámetro tiene gran incidencia en eficiencia del proceso de destilación.

Por cuestiones de seguridad se recomienda no trabajar en la columna de destilación en tiempos mayores a la hora y media puesto que el volumen de alimentación del reboiler puede reducirse tanto que el material que lo compone no resistiría un aumento grande de temperatura y podría terminar sufriendo algún tipo de rotura o fraccionamiento.

Para evitar el aumento innecesario de temperatura en el reboiler es recomendable bajar unos 20°C la temperatura de las niquelinas que calientan la alimentación.

Evitar trabajar con alimentaciones menores a 9GL pues en estas concentraciones el simulador no presenta resultados.



## 7. BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS.

- Acofarma, E. (2010). Fichas de información técnica. *Acofarma*.
- Benmekki, E.-H., & Mansoori, G. A. (1988). The role of mixing rules and three-body forces in the phase behavior of mixtures: simultaneous VLE and VLLE calculations, *41*, 43–57.
- Brito, L. E. (2016). Ecuación de Antoine – Luis E Brito Rodríguez. Retrieved November 21, 2017.
- Chasoy, A. (2012). *Determinación experimental del equilibrio líquido-vapor del sistema etanol-agua-gliserina*. Universidad Nacional de Colombia.
- De Miranda, F. (2009). Destilación Fraccionada, 10. Retrieved from <https://reaccionesunefm.files.wordpress.com/>
- F. J. Guerra, C. Mallén, A. Struck, T. V. (2008). *Destilación Simple*. Mexico.
- Fattah, K. A. (2012). K-value program for crude oil components at high pressures based on PVT laboratory data and genetic programming. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, *24*(2), 141–149.
- Federico, S. G. (2010). Determinación de Puntos de Rocío y de Burbuja Parte 1. Guatemala. R
- Fredenslund, A., Jones, R. L., & Prausnitz, J. M. (1975). Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, *21*(6), 1086–1099. <https://doi.org/10.1002/aic.690210607>
- Gagarin, S. G. (2010). Temperature dependence of the vapor pressure of methyl-substituted naphthalene derivatives. *Coke and Chemistry*, *53*(4), 154–162. <https://doi.org/10.3103/S1068364X1004006X>
- García, D. (2013). *Distribución “t” de student*. Peru. Retrieved from <https://es.slideshare.net/torimatcordova/distribucion-t-de-student-28545004>
- Godoy, S., Rodríguez, N., & Scenna, N. (2008). Propiedades Termodinámicas de Equilibrio. Determinación de estado de equilibrio de fases.
- Gómez, S. A. (2007). Base de datos de Chemcad. In *Simulación y diseño de procesos industriales por ordenador* (pp. 62–77). Alicante.
- Gómez Gómez, M., Danglot Banck, C., & Vega Franco, L. (2013). Como seleccionar una prueba estadística (Primera de dos partes). *Revista Mexicana*, *80*(1), 30–34.
- Grupo Spurrier. (2013). *Biocombustibles*. Ecuador.
- Habiballah, W. A., R.A.Startzman, & Barrufet, M. A. (1996). Use of Neural Networks for Prediction of Vapor / Liquid Equilibrium K Values for Light Hydrocarbon Mixtures. *SPE*



- Reservoir Engineering* - 28597, 11(May), 121–126.
- Hengstebeck, R. J. (1964). *Destilación: Principios y métodos de diseño*. (Primera). Indiana: Compañía Editorial Continental, S.A.
- Jaubert, J. N., & Mutelet, F. (2004). VLE predictions with the Peng-Robinson equation of state and temperature dependent kij calculated through a group contribution method. *Fluid Phase Equilibria*, 224(2), 285–304. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.06.059>
- Jones, A. (2005). *Principios de Química* (Tercera). New York: Editorial Panamericana. Retrieved from <https://books.google.com.ec/>
- Kooijman, H. A., & Taylo, R. (2017). ChemSep: Program - Overview. Retrieved July 13, 2017, from <http://www.chemsep.org/program/index.html>
- Kooijman, H. A., & Taylor, R. (1988). Technical Documentation of Chemsep. The Netherlands. Retrieved from <http://www.chemsep.org/downloads/docs/book.htm>
- Kooijman, H. A., & Taylor, R. (2006). *The ChemSep Book*. *Chempsep*. Retrieved from Taylor - Chempsep - 2006 - The ChemSep Book Second Edition.pdf
- Maddox R., A.-S. A. (2004). Calculating and Applying K-Values Department of Chemical Engineering. New Jersey. Retrieved from
- Martínez, V. H. (2000). *Simulación de procesos en ingeniería química*. Plaza y Valdés.
- McCabe, Smith, & Harriot. (2002). *OPERACIONES UNITARIAS*. (McGraw & Hill, Eds.) (6ta ed.). Mexico.
- Mendes, M. (2013). Vapor – liquid equilibrium of the ( water + ethanol + glycerol ) system : Experimental and modelling data at normal ... Experimental and modelling data at normal pressure. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 67(December), 106–111. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.07.012>
- Metas. (2008). Metrología de Refracción. In *La guía MetAs* (Vol. 12, pp. 1–10). Metrologos y asociados. Retrieved from <http://www.metas.com.mx/guiametas/La-Guia-MetAs-08-12-refraccion.pdf>
- Millan, F., Guzman, B., & Struck, G. (2008). Reporte Post-Laboratorio Practica 2.
- Narváez, A., Zavala, J., Rocha, A., & Rubio, C. (2013, December). MÉTODO CORTO PARA LA DESTILACIÓN DISCONTINUA MULTICOMPONENTE CONSIDERANDO UNA POLÍTICA DE REFLUJO VARIABLE, 621–637.
- Ocon, J., & Tojo, G. (1967). 15585434-Ocon-Tojo-Destilacion.pdf. In *PROBLEMA DE INGENIERIA QUIMICA* (pp. 281–370).
- Oisiovici, R. M., & Cruz, S. L. (2000). State estimation of batch distillation columns using an extended Kalman " lter, 55, 4667–4680.
- Ortiz, A. (2014). *DESARROLLO DE LICORES MACERADOS DE FRUTA, CON UN SISTEMA DE COMERCIALIZACIÓN NO TRADICIONAL CON MEJORA DE PROCESOS EN LA EMPRESA RON CATÁN*. Universidad de las Americas. <https://doi.org/UDLA-EC-TIAG-2014-12.pdf>
- Perry, R. H., & Green, D. W. (2001). *Manual del Ingeniero Químico de Perry*. (A. García, Ed.) (Séptima). Madrid: McGraw-Hill, Inc.
- Prausnitz, J. M., Linchtenthaler, R. N., & A, G. D. A. (2000). *Termodinámica Molecular De Los*



- Equilibrios De Fases. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450780222>
- Rolle, K. C. (2006). *Termodinámica* (Sexta). Mexico: Pearson Educación de México, S.A.
- Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. (1997). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química* (Quinta). Mexico: McGraw-Hill Companies.
- Taylor, R., & Kooijman, H. (2006). ChemSep Tutorial : Eficiencias. *Chempsep*, 1, 1–4.
- Tochigi, K., Tiegs, D., Gmehling, J., & Kojima, K. (1990). Determination of new asog parameters. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. <https://doi.org/10.1252/jcej.23.453>
- Twu, C. H., Coon, J. E., & Cunningham, J. R. (1994). A generalized vapor pressure equation for heavy hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria*, 96(C), 19–31. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(94\)80085-5](https://doi.org/10.1016/0378-3812(94)80085-5)
- Vidrasa. (2008). Tubos, capilares y varillas de vidrio borosilicato 3.3.
- Voutsas, E., Louli, V., Boukouvalas, C., Magoulas, K., & Tassios, D. (2006). Thermodynamic property calculations with the universal mixing rule for EoS/GE models: Results with the Peng-Robinson EoS and a UNIFAC model. *Fluid Phase Equilibria*, 241(1–2), 216–228. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.12.028>
- Voutsas, E., Magoulas, K., & Tassios, D. (2004). Universal Mixing Rule for Cubic Equations of State Applicable to Symmetric and Asymmetric Systems : Results with the Peng - Robinson Equation of State, 6238–6246.
- Walas, S. M. (1985). *Phase Equilibria in Chemicals Engineering* (1st ed.). Kansas: Butterworth. Retrieved from <https://books.google.com.ec>
- Wang, L. S., & Gmehling, J. (1999). Improvement of the SRK equation of state for representing volumetric properties of petroleum fluids using Dortmund Data Bank. *Chemical Engineering Science*, 54(17), 3885–3892. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00025-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00025-1)
- Weidlich, U., & Gmehling, J. (1987). A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, hE, and  ${}^3\infty$ . *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 26(7), 1372–1381. <https://doi.org/10.1021/ie00067a018>
- Wilson, G. M. (1963). A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing., (2).

## **Anexo 1: Procedimiento medición índice de refracción. (Tomado de la norma NTC 3592)**

- Se ajusta la fuente de luz del refractómetro para lograr el máximo contraste entre el campo oscuro y el iluminado del instrumento. Entonces se ajusta el compensador de color hasta que la línea de división sea nítida y libre de color. Se enfoca el instrumento hasta que se obtenga la forma de la línea. En este momento el refractómetro está listo para hacer las medidas.
- Se vierte la muestra en las cubetas, evitando la formación de espuma o de burbujas. (Si
- Las cubetas con las muestras de cerveza junto con la cubeta con agua (reactivo a) se colocan en un baño de agua y se ajusta el baño a  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,05\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- Después de 10 min a 15 min, cuando las muestras han alcanzado la temperatura correcta, se coloca el prisma del refractómetro en la cubeta con agua destilada por 10 min para para igualar la temperatura del prisma.
- El prisma del refractómetro se debe enjuagar con el agua destilada (reactivo a) y posteriormente se seca completamente con un paño suave antes y después de la inmersión en el agua o en la muestra.
- Se toman cinco lecturas refractométricas con agua destilada, en un período de 10 min. Las lecturas se promedian, el promedio se designa como Ragua. Las lecturas del agua se deben tomar al menos una vez al día al comenzar la serie de ensayos.
- Para realizar las lecturas de muestra alcohólica, se transfiere el prisma a la cubeta con muestra y se espera al menos un minuto para que el prisma llegue a un equilibrio termico antes de tomar la serie de medidas. El promedio de las lecturas se designa como muestra.

### **Anexo 2.**

#### **Procedimiento para medición de densidad en muestras alcohólicas. (Tomado de la norma INEN 0349)**

- La determinación debe efectuarse por duplicado sobre la misma muestra preparada.
- Lavar el picnómetro con agua corriente y luego, en forma rápida, con la mezcla sulfocrómica. Después, lavar varias veces con agua destilada y finalmente con etanol y éter etílico;
- Dejar escurrir el picnómetro y secarlo mediante una corriente de aire seco; exteriormente debe secarse con un papel filtro y luego taparlo.
- Pesar el picnómetro limpio y seco con aproximación al 0,1 mg.
- Colocar cuidadosamente la muestra en el picnómetro hasta la marca respectiva, evitando la formación de burbujas de aire y luego taparla
- Sumergir el picnómetro en el baño de agua a  $20^{\circ} \pm 0,2^{\circ}\text{ C}$  durante 30 min, comprobando al final que el nivel del producto alcance exactamente la marca.
- Retirar el picnómetro del baño, secar exteriormente con papel filtro y pesar con aproximación al 0,1 mg.
- Vaciar el picnómetro y limpiar como se indica en 7.2; secarlo interiormente con una corriente de aire seco y poner agua destilada hasta la marca respectiva, evitando la formación de burbujas de aire. Tapar el picnómetro.



- Sumergir el picnómetro en el baño de agua a  $20^{\circ} \pm 0,2^{\circ}$  C durante 30 min, comprobando al final que el nivel del agua alcance, exactamente la marca.
- Retirar el picnómetro del baño, secar exteriormente con papel filtro y pesar con aproximación al 0,1 mg.

Cálculos.

$$\rho_d = \frac{m_{p+d} - m_p}{m_{p+w} - m_p} \rho_w$$

Donde

$\rho_d$ = Densidad de la muestra kg/m<sup>3</sup>

$m_{p+d}$ = Masa picnómetro más muestra Kg

$m_p$ = Masa del picnómetro kg

$m_{p+w}$ = Masa del picnómetro más agua kg

$\rho_w$ = Densidad del agua kg/m<sup>3</sup>



## Anexo 3. Datos iniciales.

Carga inicial		13 Gl		Minuto		21							
Alimentación		9,21 %v/v											
PLATO	Índice de refracción				Temperatura (°C)				Peso (g)				
	nR	nR	nR	nR media	t	t	t	t media	pp+m	pp+m	pp+m	p media	
1	1,3642	1,3642	1,3642	1,3642	62	62	60	61,33	8,3644	8,3643	8,303	8,34390	
2	1,3642	1,3640	1,3640	1,3641	65	64	66	65,00	8,3886	8,3815	8,3849	8,38500	
3	1,3640	1,3630	1,3630	1,3633	70	72	74	72,00	8,4281	8,4126	8,4136	8,41810	
4	1,3600	1,3600	1,3600	1,3600	77	79	78	78,00	8,4805	8,4783	8,4797	8,47950	
5	1,3590	1,3590	1,3570	1,3583	81	81	82	81,33	8,5102	8,513	8,5172	8,51347	
6	1,3560	1,3565	1,3550	1,3558	82	83	84	83,00	8,6307	8,6358	8,6218	8,62943	
7	1,3500	1,3500	1,3480	1,3493	85	85	84	84,67	8,6535	8,6552	8,6544	8,65437	
8	1,3400	1,3390	1,3480	1,3423	86	85	84	85,00	8,6783	8,6653	8,6725	8,67203	
9	1,3390	1,3380	1,3380	1,3383	87	88	89	88,00	8,6756	8,67	8,6712	8,67227	
10	1,3390	1,3380	1,3380	1,3383	88	90	89	89,00	8,6792	8,6882	8,6879	8,68510	

Carga inicial		13 Gl		Minuto		1							
Alimentación		9,6 %v/v											
PLATO	Índice de refracción				Temperatura (°C)				Peso (g)				
	nR	nR	nR	nR media	t	t	t	t media	pp+m	pp+m	pp+m	p media	
1	1,3645	1,365	1,3645	1,3647	60	61	64	61,67	8,2695	8,2498	8,2563	8,25853	
2	1,3646	1,3649	1,3641	1,3645	62	63	65	63,33	8,2869	8,2875	8,2869	8,28810	
3	1,3641	1,364	1,364	1,3640	66	68	67	67,00	8,309	8,2861	8,2943	8,29647	
4	1,3645	1,3639	1,3635	1,3640	73	73	72	72,67	8,3054	8,3271	8,3126	8,31503	
5	1,3635	1,362	1,3595	1,3617	75	74	75	74,67	8,3342	8,3381	8,3324	8,33490	
6	1,3571	1,352	1,3481	1,3524	80	81	80	80,33	8,3726	8,3751	8,3708	8,37283	
7	1,3441	1,3421	1,3409	1,3424	82	83	83	82,67	8,4562	8,4576	8,4494	8,45440	
8	1,34	1,3399	1,339	1,3396	77	79	80	78,67	8,5804	8,5931	8,5918	8,58843	
9	1,3391	1,3389	1,3389	1,3390	83	84	83	83,33	8,6605	8,6597	8,6546	8,65827	
10	1,3389	1,3385	1,3385	1,3386	86	87	86	86,33	8,6654	8,6623	8,6718	8,66650	

Carga inicial		13 Gl		Minuto		21							
Alimentación		9,8 %v/v											
PLATO	Índice de refracción				Temperatura (°C)				Peso (g)				
	nR	nR	nR	nR media	t	t	t	t media	pp+m	pp+m	pp+m	p media	
1	1,3642	1,3640	1,3640	1,3641	63	64	65	64,00	8,3878	8,3897	8,3904	8,38930	
2	1,3625	1,3625	1,3625	1,3625	67	68	67	67,33	8,4251	8,3997	8,4226	8,41580	
3	1,3620	1,3610	1,3600	1,3610	70	71	72	71,00	8,4428	8,4494	8,4445	8,44557	
4	1,3600	1,3600	1,3600	1,3600	74	75	74	74,33	8,4951	8,5067	8,5074	8,50307	
5	1,3535	1,3530	1,3528	1,3531	79	80	82	80,33	8,5104	8,5116	8,5092	8,51040	
6	1,3400	1,3395	1,3390	1,3395	82	81	82	81,67	8,5405	8,5408	8,547	8,54277	
7	1,3375	1,3375	1,3375	1,3375	82	82	82	82,00	8,6234	8,629	8,6126	8,62167	
8	1,3375	1,3375	1,3375	1,3375	75	75	74	74,67	8,657	8,6335	8,6376	8,64270	
9	1,3390	1,3390	1,3350	1,3377	83	84	84	83,67	8,6617	8,6705	8,6784	8,67020	
10	1,3390	1,3392	1,3390	1,3391	87	88	88	87,67	8,6717	8,6685	8,6884	8,67620	

Carga inicial		13 Gl		Minuto		1							
Alimentación		10,1 %v/v											
PLATO	Índice de refracción				Temperatura (°C)				Peso (g)				
	nR	nR	nR	nR media	t	t	t	t media	pp+m	pp+m	pp+m	p media	
1	1,3648	1,3642	1,3642	1,3644	61	64	63	62,67	8,2595	8,2598	8,2563	8,25853	
2	1,3640	1,3640	1,3640	1,3640	68	66	65	66,33	8,2869	8,2875	8,2899	8,28810	
3	1,3640	1,3640	1,3638	1,3639	71	74	72	72,33	8,299	8,2961	8,2943	8,29647	
4	1,3640	1,3637	1,3610	1,3629	76	74	75	75,00	8,3154	8,3171	8,3126	8,31503	
5	1,3632	1,3630	1,3570	1,3611	76	77	78	77,00	8,3342	8,3381	8,3324	8,33490	
6	1,3610	1,3550	1,3440	1,3533	79	78	82	79,67	8,3726	8,3751	8,3708	8,37283	
7	1,3525	1,3442	1,3410	1,3459	83	82	81	82,00	8,4562	8,4576	8,4494	8,45440	
8	1,3430	1,3410	1,3400	1,3413	85	84	85	84,67	8,5804	8,593	8,5918	8,58840	
9	1,3410	1,3392	1,3392	1,3398	88	87	86	87,00	8,661	8,6597	8,6546	8,65843	
10	1,3390	1,3392	1,3390	1,3391	88	87	89	88,00	8,6654	8,6623	8,6718	8,66650	

Carga inicial		28 Gl		Minuto		41							
Alimentación		22,9 %v/v											
PLATO	Índice de refracción				Temperatura (°C)				Peso (g)				
	nR	nR	nR	nR media	t	t	t	t media	pp+m	pp+m	pp+m	p media	
1	1,3649	1,3641	1,3640	1,3643	77	76	75	76,00	8,3122	8,3195	8,3249	8,31887	
2	1,3645	1,3640	1,3640	1,3642	78	79	76	77,67	8,3193	8,3196	8,3345	8,32447	
3	1,3645	1,3642	1,3640	1,3642	79	75	79	77,67	8,3386	8,3302	8,3392	8,33600	
4	1,3645	1,3641	1,3632	1,3639	80	79	81	80,00	8,3402	8,3405	8,3442	8,34163	
5	1,3645	1,3640	1,3621	1,3635	81	80	79	80,00	8,3453	8,3413	8,362	8,34953	
6	1,3641	1,3630	1,3581	1,3617	80	82	80	80,67	8,3646	8,3632	8,3605	8,36277	
7	1,3621	1,3600	1,3585	1,3602	82	83	82	82,33	8,3813	8,3894	8,3883	8,38633	
8	1,3572	1,3570	1,3570	1,3571	85	86	80	83,67	8,4232	8,4666	8,4589	8,44957	
9	1,3539	1,3492	1,3475	1,3502	87	86	89	87,33	8,5567	8,5516	8,5462	8,55150	
10	1,3491	1,3456	1,3432	1,3460	89	89	90	89,33	8,6255	8,6348	8,6374	8,63257	



Carga inicial		28Gl	Minuto	41								
Alimentación		22,2 %v/v										
PLATO	Indice de refracción				Temperatura (°C)				Peso (g)			
	nR	nR	nR	nR media	t	t	t	t media	pp+m	pp+m	pp+m	p media
1	1,3639	1,3631	1,3630	1,3633	76	77	79	77	8,2746	8,2805	8,2745	8,27653
2	1,3635	1,3630	1,3630	1,3632	76	79	78	78	8,2753	8,2869	8,2889	8,28370
3	1,3635	1,3632	1,3630	1,3632	79	80	79	79	8,2896	8,2962	8,2868	8,29087
4	1,3635	1,3631	1,3620	1,3629	80	81	79	80	8,3065	8,2964	8,3009	8,30127
5	1,3635	1,3630	1,3620	1,3628	80	82	81	81	8,3102	8,3203	8,3197	8,31673
6	1,3630	1,3620	1,3590	1,3613	83	82	81	82	8,3211	8,3262	8,3285	8,32527
7	1,3600	1,3590	1,3500	1,3563	85	85	83	84	8,3553	8,3554	8,3563	8,35567
8	1,3575	1,3505	1,3475	1,3518	85	85	85	85	8,4132	8,4166	8,4189	8,41623
9	1,3525	1,3500	1,3475	1,3500	85	84	86	85	8,5163	8,5246	8,5162	8,51903
10	1,3470	1,3450	1,3450	1,3457	87	86	87	87	8,6155	8,5978	8,5974	8,60357

Carga inicial		28 Gl	Minuto	21								
Alimentación		33,2%v/v										
PLATO	Indice de refracción				Temperatura (°C)				Peso (g)			
	nR	nR	nR	nR media	t	t	t	t media	pp+m	pp+m	pp+m	p media
1	1,364	1,364	1,364	1,3640	77	77	79	78	8,2715	8,2758	8,3104	8,28590
2	1,3638	1,3638	1,3638	1,3638	76	77	79	77	8,2972	8,2889	8,2973	8,29447
3	1,3635	1,363	1,3628	1,3631	79	79	80	79	8,3174	8,3166	8,2927	8,30890
4	1,363	1,363	1,363	1,3630	79	77	78	78	8,3202	8,3186	8,3245	8,32110
5	1,363	1,363	1,363	1,3630	79	79	80	79	8,332	8,3111	8,3459	8,32967
6	1,363	1,363	1,363	1,3630	78	77	80	78	8,3425	8,332	8,3495	8,34133
7	1,363	1,3605	1,361	1,3615	80	82	81	81	8,3595	8,3818	8,3605	8,36727
8	1,362	1,355	1,3585	1,3585	84	85	85	85	8,445	8,3411	8,3863	8,39080
9	1,361	1,3495	1,348	1,3528	87	86	87	87	8,4418	8,484	8,4731	8,46630
10	1,353	1,3512	1,3452	1,3498	80	80	88	83	8,5809	8,5733	8,5729	8,57570

Carga inicial		28Gl	Minuto	21								
Alimentación		33,8%v/v										
PLATO	Indice de refracción				Temperatura (°C)				Peso (g)			
	nR	nR	nR	nR media	t	t	t	t media	pp+m	pp+m	pp+m	p media
1	1,3630	1,3630	1,3630	1,3630	75	74	73	74	8,2813	8,2843	8,2701	8,27857
2	1,3625	1,3625	1,3625	1,3625	76	77	76	76	8,3004	8,2532	8,2999	8,28450
3	1,3625	1,3620	1,3620	1,3622	77	76	78	77	8,3074	8,3165	8,2637	8,29587
4	1,3620	1,3620	1,3620	1,3620	77	77	78	77	8,3114	8,3186	8,3145	8,31483
5	1,3620	1,3620	1,3620	1,3620	78	79	80	79	8,3102	8,3241	8,3252	8,31983
6	1,3620	1,3620	1,3620	1,3620	82	81	82	82	8,3425	8,332	8,3495	8,34133
7	1,3620	1,3610	1,3600	1,3610	81	81	81	81	8,3445	8,3418	8,3695	8,35193
8	1,3610	1,3550	1,3575	1,3578	82	84	83	83	8,4489	8,33711	8,3653	8,38377
9	1,3600	1,3500	1,3475	1,3525	84	85	84	84	8,4618	8,464	8,4631	8,46297
10	1,3550	1,3500	1,3450	1,3500	87	86	85	86	8,5809	8,5833	8,5129	8,55903

Carga inicial		28 Gl	Minuto	1								
Alimentación		46,6 %v/v										
PLATO	Indice de refracción				Temperatura (°C)				Peso (g)			
	nR	nR	nR	nR media	t	t	t	t media	pp+m	pp+m	pp+m	p media
1	1,3652	1,365	1,365	1,3651	77	78	77	77	8,2737	8,2429	8,2766	8,26440
2	1,3652	1,365	1,365	1,3651	78	77	78	78	8,2658	8,2656	8,2949	8,27543
3	1,3652	1,365	1,365	1,3651	79	80	78	79	8,276	8,2833	8,3285	8,29593
4	1,3651	1,365	1,365	1,3650	79	79	80	79	8,2821	8,3173	8,2946	8,29800
5	1,365	1,3651	1,3649	1,3650	79	79	78	79	8,338	8,3118	8,2916	8,31380
6	1,3649	1,3649	1,3639	1,3646	80	81	80	80	8,3316	8,3169	8,3191	8,32253
7	1,3643	1,364	1,362	1,3634	80	82	81	81	8,351	8,3501	8,3473	8,34947
8	1,3628	1,362	1,362	1,3623	82	82	83	82	8,3831	8,3414	8,3713	8,36527
9	1,36	1,3598	1,359	1,3596	85	84	86	85	8,4256	8,4339	8,4656	8,44170
10	1,3565	1,3521	1,353	1,3539	87	86	87	87	8,448	8,5278	8,5079	8,49457

Carga inicial		28Gl	Minuto	1								
Alimentación		47,1%v/v										
PLATO	Indice de refracción				Temperatura (°C)				Peso (g)			
	nR	nR	nR	nR media	t	t	t	t media	pp+m	pp+m	pp+m	p media
1	1,3640	1,3640	1,3642	1,3641	75	74	78	76	8,3137	8,2429	8,2766	8,27773
2	1,3640	1,3641	1,3640	1,3640	76	77	79	77	8,2858	8,2956	8,2949	8,29210
3	1,3642	1,3641	1,3641	1,3641	79	79	78	79	8,2905	8,2941	8,3062	8,29693
4	1,3641	1,3641	1,3641	1,3641	79	79	80	79	8,3134	8,3174	8,3012	8,31067
5	1,3640	1,3641	1,3639	1,3640	80	78	79	79	8,3105	8,3218	8,3216	8,31797
6	1,3639	1,3635	1,3629	1,3634	80	81	80	80	8,3316	8,3169	8,3191	8,32253
7	1,3630	1,3620	1,3590	1,3613	82	82	82	82	8,3318	8,3312	8,3473	8,33677
8	1,3618	1,3590	1,3575	1,3594	82	83	83	83	8,3931	8,3514	8,3413	8,36193
9	1,3550	1,3550	1,3525	1,3542	83	84	83	83	8,4334	8,4483	8,4456	8,44243
10	1,3560	1,3550	1,3510	1,3540	86	87	86	86	8,5208	8,5278	8,5279	8,52550



## Anexo 4: Coeficientes de determinación R2.

R <sup>2</sup> para concentración.											
Combinación modelos.	9,2 %w/v	9,6 %w/v	9,8 %w/v	10,1 %w/v	22,2 %w/v	22,9 %w/v	33,2 %w/v	33,8 %w/v	46,6 %w/v	47,1 %w/v	
CM01	GP-SU-UF-AT-SUH	0,85173	0,91654	0,93178	0,94046	0,91226	0,97589	0,96088	0,95372	0,96729	0,90963
CM02	GP-SU-UF-TC-SUH	0	0	0,76740	0,92294	0,84392	0,97550	0,96015	0,95286	0,96672	0,90912
CM03	GP-SU-AG-AT-SUH	0	0	0	0	0,84392	0,86098	0,81323	0,78046	0,74053	0,77545
CM04	GP-SU-AG-TC-SUH	0	0	0	0	0,84315	0,85943	0,81134	0,77846	0,73717	0,77229
CM05	GP-PP-UF-AT-PPH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CM06	GP-PP-UF-TC-PPH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CM07	GP-PP-AG-AT-PPH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CM08	GP-PP-AG-TC-PPH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CM09	GP-PS-UF-AT-PSH	0,85173	0,91654	0,93178	0,94046	0,91226	0,97628	0,96088	0,95372	0,96729	0,90963
CM10	GP-PS-UF-TC-PSH	0	0	0,76740	0,92294	0,91167	0,97589	0,96015	0,95286	0,96672	0,90912
CM11	GP-PS-AG-AT-PSH	0	0	0	0	0,84392	0,85979	0,81323	0,95372	0,74053	0,77545
CM12	GP-PS-AG-TC-PSH	0	0	0	0	0,84315	0,85943	0,81134	0,77846	0,78394	0,77229
CM13	DC-xx-UF-AT-EX	0,91215	0,88865	0,84231	0,90717	0,91289	0,97648	0,96065	0,95294	0,96585	0,91055
CM14	DC-xx-UF-AT-PU	0,94693	0,92920	0,95459	0,95178	0,91285	0,97662	0,96119	0,95406	0,96750	0,90983
CM15	DC-xx-UF-TC-EX	0	0,76694	0,78512	0,89987	0,91257	0,97622	0,95999	0,95214	0,96525	0,91009
CM16	DC-xx-UF-TC-PU	0	0,47072	0,87629	0,93605	0,91220	0,85870	0,96046	0,95320	0,96693	0,81190
CM17	DC-xx-AG-AT-EX	0	0	0	0	0,84130	0,85870	0,80638	0,77319	0,72999	0,76576
CM18	DC-xx-AG-AT-PU	0	0	0	0	0,84162	0,85638	0,81182	0,77892	0,74007	0,77562
CM19	DC-xx-AG-TC-EX	0	0	0	0	0,84015	0,85782	0,80431	0,77892	0,72645	0,76247
CM20	DC-xx-AG-TC-PU	0	0	0	0	0,84096	0,85620	0,80990	0,77689	0,73666	0,77240
CM21	WN-xx-xx-xx-EX	0	0	0	0	0	0	0	0	0,27992	0,30647
CM22	WN-xx-xx-xx-PU	0	0	0	0	0	0	0	0	0,27840	0,30462
CM23	VR-xx-xx-AT-EX	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CM24	VR-xx-xx-AT-PU	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CM25	VR-xx-xx-TC-EX	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CM26	VR-xx-xx-TC-PU	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

R <sup>2</sup> para Densidad											
Combinación modelos.	9,2 %w/v	9,6 %w/v	9,8 %w/v	10,1 %w/v	22,2 %w/v	22,9 %w/v	33,2 %w/v	33,8 %w/v	46,6 %w/v	47,1 %w/v	
CM01	GP-SU-UF-AT-SUH	0,70878	0,98764	0,95317	0,98359	0,99437	0,99636	0,98567	0,97913	0,92720	0,97806
CM02	GP-SU-UF-TC-SUH	0	0	0,91097	0,99359	0,99403	0,99612	0,98576	0,97907	0,92801	0,97823
CM03	GP-SU-AG-AT-SUH	0	0	0	0	0,87583	0,86786	0,91103	0,97907	0,95629	0,89271
CM04	GP-SU-AG-TC-SUH	0	0	0	0	0,87724	0,81779	0,90981	0,92090	0,95422	0,88945
CM05	GP-PP-UF-AT-PPH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CM06	GP-PP-UF-TC-PPH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CM07	GP-PP-AG-AT-PPH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CM08	GP-PP-AG-TC-PPH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CM09	GP-PS-UF-AT-PSH	0,70878	0,98764	0,95317	0,98359	0,99437	0,99669	0,98567	0,97913	0,92720	0,97806
CM10	GP-PS-UF-TC-PSH	0	0	0,91097	0,99359	0,99403	0,99671	0,98576	0,97907	0,92801	0,97823
CM11	GP-PS-AG-AT-PSH	0	0	0	0	0,87583	0,81680	0,91103	0,97913	0,95629	0,89271
CM12	GP-PS-AG-TC-PSH	0	0	0	0	0,87724	0,81779	0,90981	0,92090	0,95422	0,88945
CM13	DC-xx-UF-AT-EX	0,80108	0,99791	0,95094	0,99822	0,99446	0,99637	0,98676	0,98048	0,93056	0,97956
CM14	DC-xx-UF-AT-PU	0,88012	0,97892	0,94100	0,97317	0,99455	0,99664	0,98552	0,97901	0,92660	0,97783
CM15	DC-xx-UF-TC-EX	0	0,95014	0,92199	0,99903	0,99423	0,99633	0,98691	0,98052	0,93146	0,97977
CM16	DC-xx-UF-TC-PU	0	0,94846	0,95778	0,98678	0,99421	0,99669	0,98561	0,97895	0,92742	0,97800
CM17	DC-xx-AG-AT-EX	0	0	0	0	0,88201	0,82135	0,90749	0,91861	0,95163	0,88540
CM18	DC-xx-AG-AT-PU	0	0	0	0	0,86918	0,81019	0,90893	0,92038	0,95598	0,89205
CM19	DC-xx-AG-TC-EX	0	0	0	0	0,88227	0,82132	0,90591	0,91696	0,94931	0,88185
CM20	DC-xx-AG-TC-PU	0	0	0	0	0,87109	0,81159	0,90774	0,91909	0,95389	0,88877
CM21	WN-xx-xx-xx-EX	0	0	0	0	0	0	0	0	0,49625	0,38077
CM22	WN-xx-xx-xx-PU	0	0	0	0	0	0	0	0	0,49370	0,37826
CM23	VR-xx-xx-AT-EX	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CM24	VR-xx-xx-AT-PU	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CM25	VR-xx-xx-TC-EX	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CM26	VR-xx-xx-TC-PU	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

R <sup>2</sup> para Temperatura.											
Combinación modelos.	9,2 %w/v	9,6 %w/v	9,8 %w/v	10,1 %w/v	22,2 %w/v	22,9 %w/v	33,2 %w/v	33,8 %w/v	46,6 %w/v	47,1 %w/v	
CM01	GP-SU-UF-AT-SUH	0,70878	0,98764	0,95317	0,98359	0,65215	0,86073	0,44504	0,70791	0,89927	0,81487
CM02	GP-SU-UF-TC-SUH	0,00000	0,00000	0,91097	0,99359	0,65534	0,86255	0,45029	0,71240	0,90304	0,81932
CM03	GP-SU-AG-AT-SUH	0	0	0	0	0,97208	0,95569	0,69667	0,97550	0,90707	0,96169
CM04	GP-SU-AG-TC-SUH	0	0	0	0	0,97226	0,95396	0,69475	0,97568	0,90311	0,96055
CM05	GP-PP-UF-AT-PPH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CM06	GP-PP-UF-TC-PPH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CM07	GP-PP-AG-AT-PPH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CM08	GP-PP-AG-TC-PPH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CM09	GP-PS-UF-AT-PSH	0,70878	0,98764	0,95317	0,98359	0,65215	0,86094	0,44504	0,70791	0,89927	0,81487
CM10	GP-PS-UF-TC-PSH	0	0	0,91097	0,99359	0,65534	0,86297	0,45029	0,71240	0,90304	0,81932
CM11	GP-PS-AG-AT-PSH	0	0	0	0	0,97208	0,95500	0,69667	0,97091	0,90707	0,96169
CM12	GP-PS-AG-TC-PSH	0	0	0	0	0,97226	0,95396	0,69475	0,97568	0,90311	0,96055
CM13	DC-xx-UF-AT-EX	0,80108	0,99791	0,95094	0,99822	0,65488	0,86222	0,45058	0,71383	0,90364	0,82097
CM14	DC-xx-UF-AT-PU	0,88012	0,97892	0,94100	0,97317	0,65282	0,86228	0,44395	0,70719	0,89830	0,81478
CM15	DC-xx-UF-TC-EX	0	0,95014	0,92199	0,99903	0,65824	0,86440	0,45532	0,71784	0,90712	0,82472
CM16	DC-xx-UF-TC-PU	0	0,94846	0,95778	0,98678	0,65522	0,86369	0,44920	0,71086	0,90238	0,81793
CM17	DC-xx-AG-AT-EX	0	0	0	0	0,97111	0,95703	0,69279	0,97602	0,90101	0,95974
CM18	DC-xx-AG-AT-PU	0	0	0	0	0,97329	0,95231	0,69825	0,97536	0,90714	0,96157
CM19	DC-xx-AG-TC-EX	0	0	0	0	0,97147	0,95570	0,69113	0,97601	0,89650	0,95873
CM20	DC-xx-AG-TC-PU	0	0	0	0	0,97357	0,95163	0,69657	0,97574	0,90337	0,96014
CM21	WN-xx-xx-xx-EX	0	0	0	0	0	0	0	0	0,46952	0,65203
CM22	WN-xx-xx-xx-PU	0	0	0	0	0	0	0	0	0,46809	0,65065
CM23	VR-xx-xx-AT-EX	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CM24	VR-xx-xx-AT-PU	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CM25	VR-xx-xx-TC-EX	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CM26	VR-xx-xx-TC-PU	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0



# Anexo 5: Valores de pruebas F y pruebas t

Pruebas F: estadístico F, Vc (valor crítico), y p de una cola para concentración, temperatura y densidad  
Pruebas t de student: estadístico t y p de dos colas.

## Concentración X en fracción molar.

9,8 % v/v							
Etapa	Xm	CM1	CM9	CM13	CM14	CM15	CM18
1	0,77029	0,75241	0,75241	0,76693	0,74945	0,77408	
2	0,61208	0,69497	0,69497	0,71764	0,68850	0,72911	
3	0,49976	0,62755	0,62755	0,66189	0,61579	0,67922	
4	0,43959	0,53964	0,53964	0,59346	0,51868	0,61951	
5	0,19504	0,40825	0,40825	0,50043	0,36832	0,54130	
6	0,03585	0,19801	0,19801	0,35565	0,14966	0,42597	
7	0,02710	0,06445	0,06445	0,14886	0,05240	0,23733	
8	0,02710	0,03797	0,03797	0,05376	0,03622	0,07968	
9	0,02774	0,03423	0,03423	0,03624	0,03403	0,04030	
10	0,03265	0,03367	0,03367	0,03358	0,03368	0,03394	
F		0,93019	0,93019	0,92615	0,93453	0,94559	
vc		0,31457	0,31457	0,31457	0,31457	0,31457	
p		0,45796	0,45796	0,45544	0,46066	0,46748	
t		x	x	x	x	x	sv
pdcc							
		H1	H1	H1	H1	H1	H1

22,2 % v/v							
Etapa	Xm	CM1	CM9	CM13	CM14	CM15	CM18
1	0,68979	0,79080	0,79080	0,79177	0,79271	0,79186	0,77309
2	0,67318	0,75658	0,75658	0,75701	0,75846	0,75706	0,68071
3	0,67975	0,72059	0,72059	0,72038	0,72239	0,72038	0,59606
4	0,64468	0,68051	0,68051	0,67962	0,68218	0,67960	0,51778
5	0,64161	0,63304	0,63304	0,63150	0,63450	0,63149	0,44427
6	0,52218	0,57260	0,57260	0,57059	0,57372	0,57071	0,37373
7	0,28273	0,48821	0,48821	0,48625	0,48873	0,48678	0,30431
8	0,16875	0,35506	0,35506	0,35461	0,35438	0,35639	0,23467
9	0,13660	0,15941	0,15941	0,16172	0,15778	0,16493	0,16673
10	0,08125	0,06012	0,06012	0,06064	0,05982	0,06211	0,11153
F		1,00104	1,00104	1,00459	0,99206	1,01194	1,31200
vc		3,17889	3,17889	3,17889	0,31457	3,17889	3,17889
p		0,49939	0,49939	0,49734	0,49536	0,49309	0,34620
t		f	f	f	x	f	f
pdcc		-0,61294	-0,61294	-0,61100		-0,61849	0,29777008
		0,54758	0,54758	0,54884	0,54400	0,54884	0,76928294
		Aprueba	Aprueba	Aprueba	H1	Aprueba	Aprueba

33,2 % v/v							
Etapa	Xm	CM1	CM9	CM13	CM14	CM15	CM18
1	0,76242	0,79597	0,79597	0,79683	0,79791	0,79696	0,77252
2	0,73952	0,76448	0,76448	0,76475	0,76639	0,76486	0,67993
3	0,66670	0,73182	0,73182	0,73142	0,73368	0,73150	0,59508
4	0,65713	0,69614	0,69614	0,69501	0,69792	0,69509	0,51662
5	0,65713	0,65495	0,65495	0,65308	0,65659	0,65320	0,44290
6	0,65713	0,60433	0,60433	0,60177	0,60575	0,60202	0,37213
7	0,53388	0,53714	0,53714	0,53412	0,53820	0,53471	0,30244
8	0,36536	0,43833	0,43833	0,43552	0,43875	0,43700	0,23250
9	0,18919	0,27593	0,27593	0,27520	0,27511	0,27894	0,16447
10	0,13346	0,10310	0,10310	0,10416	0,10233	0,10725	0,10980
F		1,00850	1,00850	1,00897	0,99921	1,02028	1,04516
vc		3,17889	3,17889	3,17889	0,31457	3,17889	3,17889
p		0,49508	0,49508	0,49480	0,49954	0,48831	0,47431
t		f	f	f	x	f	f
pdcc		-0,23682	-0,23682	-0,22664		-0,23683	1,16683285
		0,81547	0,81547	0,82326		0,81546	0,25850438
		Aprueba	Aprueba	Aprueba	H1	Aprueba	Aprueba

46,6 % v/v							
Etapa	Xm	CM1	CM9	CM13	CM14	CM15	CM18
1	0,90415	0,79859	0,79859	0,79941	0,80053	0,79957	0,78458
2	0,90415	0,76842	0,76842	0,76866	0,77036	0,76881	0,69648
3	0,90415	0,73737	0,73737	0,73694	0,73927	0,73708	0,61576
4	0,89915	0,70378	0,70378	0,70261	0,70561	0,70278	0,54131
5	0,89419	0,66548	0,66548	0,66356	0,66720	0,66378	0,47180
6	0,83324	0,61919	0,61919	0,61655	0,62075	0,61692	0,40575
7	0,70003	0,55918	0,55918	0,55598	0,56047	0,55668	0,34160
8	0,59251	0,47393	0,47393	0,47063	0,47477	0,47213	0,27791
9	0,41810	0,33753	0,33753	0,33545	0,33749	0,33902	0,21410
10	0,21289	0,14653	0,14653	0,14741	0,14576	0,15201	0,15357
F		1,38658	1,38658	1,38440	1,37434	1,40516	1,96816
vc		3,17889	3,17889	3,17889	3,17889	3,17889	3,17889
p		0,31710	0,31710	0,31791	0,32169	0,31026	0,32403
t		f	f	f	f	f	f
pdcc		1,42731	1,42731	1,43941	1,41267	1,43247	2,70409072
		0,17061	0,17061	0,16720	0,17481	0,16915	0,0145249
		Aprueba	Aprueba	Aprueba	Aprueba	Aprueba	H1

10,1 % v/v							
Etapa	Xm	CM1	CM9	CM13	CM14	CM15	CM18
1	0,81144	0,77112	0,77112	0,77701	0,77119	0,77807	
2	0,76242	0,72568	0,72568	0,73389	0,72455	0,73547	
3	0,75467	0,67515	0,67515	0,67515	0,68651	0,67233	0,68881
4	0,64776	0,61435	0,61435	0,63069	0,60893	0,63402	
5	0,50414	0,53398	0,53398	0,55930	0,52405	0,56432	
6	0,20031	0,41375	0,41375	0,45773	0,39472	0,46597	
7	0,08364	0,21811	0,21811	0,29345	0,18993	0,30816	
8	0,04618	0,07336	0,07336	0,10770	0,06468	0,11736	
9	0,03738	0,04093	0,04093	0,04648	0,03978	0,04864	
10	0,03374	0,03613	0,03613	0,03604	0,03622	0,03653	
F		1,31188	1,31188	1,35081	1,29323	1,36228	
vc		3,17889	3,17889	3,17889	3,17889	3,17889	
p		0,34625	0,34625	0,33072	0,35395	0,32628	
t		f	f	f	f	f	sv
pdcc		-0,15568	-0,15568	-0,31712	-0,10166	-0,35218	
		0,87802	0,87802	0,75480	0,92015	0,72879	
		Aprueba	Aprueba	Aprueba	Aprueba	Aprueba	H1

22,9 % v/v							
Etapa	Xm	CM1	CM9	CM13	CM14	CM15	CM18
1	0,80296	0,79115	0,79102	0,79199	0,79294	0,79208	0,74937
2	0,78230	0,75713	0,75693	0,75735	0,75881	0,75739	0,64819
3	0,79047	0,72137	0,72109	0,72086	0,72290	0,72086	0,55532
4	0,75467	0,68160	0,68122	0,68031	0,68290	0,68028	0,46880
5	0,71050	0,63459	0,63406	0,63249	0,63553	0,63248	0,38627
6	0,55086	0,57488	0,57414	0,57208	0,57528	0,57220	0,30518
7	0,45085	0,49181	0,49072	0,48867	0,49127	0,48918	0,22364
8	0,30803	0,36136	0,35958	0,35893	0,35897	0,36067	0,14599
9	0,13981	0,16606	0,16429	0,16648	0,16266	0,16973	0,09108
10	0,08433	0,06182	0,06143	0,06198	0,06111	0,06350	0,06645
F		1,21237	1,20877	1,21287	1,19788	1,22192	1,36057
vc		3,17889	3,17889	3,17889	3,17889	3,17889	3,17889
p		0,38945	0,39111	0,38922	0,39618	0,38508	0,32694
t		f	f	f	f	f	f
pdcc		0,11203	0,11808	0,12099	0,11122	0,11509	1,49812294
		0,91204	0,90731	0,90504	0,91267	0,90965	0,15143353
		Aprueba	Aprueba	Aprueba	Aprueba	Aprueba	Aprueba

33,8 % v/v							
Etapa	Xm	CM1	CM9	CM13	CM14	CM15	CM18
1	0,65713	0,79610	0,79610	0,79695	0,79804	0,79709	0,74826
2	0,61208	0,76467	0,76467	0,76494	0,76659	0,76505	0,64667
3	0,58438	0,73209	0,73209	0,73169	0,73396	0,73178	0,55340
4	0,57117	0,69652	0,69652	0,69539	0,69830	0,69547	0,46645
5	0,57117	0,65548	0,65548	0,65360	0,65712	0,65372	0,38341
6	0,57117	0,60507	0,60507	0,60251	0,60650	0,60276	0,30166
7	0,49976	0,53825	0,53825	0,53522	0,53932	0,53582	0,21938
8	0,33727	0,44017	0,44017	0,43732	0,44060	0,43880	0,14164
9	0,18212	0,27904	0,27904	0,27824	0,27825	0,28198	0,08824
10	0,13660	0,10480	0,10480	0,10586	0,10402	0,10901	0,06504
F		0,68008	0,68008	0,68035	1,20939	0,68807	0,60610
vc		0,31457	0,31457	0,31457	3,38813	0,31457	0,31457
p		0,28746	0,28746	0,28765	0,39964	0,29325	0,23365
t		x	x	x	f	x	x
pdcc					-0,97049		
					0,34466		
		H1	H1	H1	Aprueba	H1	H1

47,1 % v/v							
Etapa	Xm	CM1	CM9	CM13	CM14	CM15	CM18
1	0,77029	0,79842	0,79842	0,79924	0,80036	0,79941	0,78376
2	0,76634	0,76817	0,76817	0,76841	0,77010	0,76856	0,69535
3	0,77827	0,73702	0,73702	0,73659	0,73891	0,73673	0,61435
4	0,77426	0,70329	0,70329	0,70213	0,70512	0,70228	0,53963
5	0,76242	0,66481	0,66481	0,66289	0,66653	0,66311	0,46984
6	0,70003	0,61825	0,61825	0,61562	0,61980	0,61598	0,40348
7	0,52218	0,55781	0,55781	0,55462	0,55909	0,55531	0,33897
8	0,40954	0,47176	0,47176	0,46848	0,47257	0,46997	0,27486
9	0,22031	0,33374	0,33374	0,33314	0,33365	0,33532	0,21067
10	0,21616	0,14315	0,14315	0,14406	0,14236	0,14855	0,15019
F		1,23544	1,23544	1,23370			



Temperatura.

Table with 8 columns: Etapa, Xm, CM1, CM9, CM13, CM14, CM15, CM18. Row 1: 1, 61.33, 78.10, 78.10, 78.15, 78.18, 78.18, 78.18. Row 10: 89.00, 91.51, 91.51, 91.46, 91.41, 91.41, 91.41, 91.41.

Table with 8 columns: Etapa, Xm, CM1, CM9, CM13, CM14, CM15, CM18. Row 1: 1, 61.67, 78.14, 78.14, 78.15, 78.16, 78.16, 78.49. Row 10: 86.33, 91.12, 91.12, 91.08, 91.08, 91.01, 91.01, 91.34.

Table with 8 columns: Etapa, Xm, CM1, CM9, CM13, CM14, CM15, CM18. Row 1: 1, 64.00, 78.21, 78.21, 78.18, 78.24, 78.54, 78.54. Row 10: 87.67, 91.43, 91.43, 91.37, 91.36, 91.65, 91.65, 91.65.

Table with 8 columns: Etapa, Xm, CM1, CM9, CM13, CM14, CM15, CM18. Row 1: 1, 62.67, 78.14, 78.14, 78.15, 78.16, 78.16, 78.53. Row 10: 88.00, 91.05, 91.05, 91.05, 90.99, 90.97, 90.97, 91.26.

Table with 8 columns: Etapa, Xm, CM1, CM9, CM13, CM14, CM15, CM18. Row 1: 1, 77.33, 78.07, 78.07, 78.08, 78.08, 78.47, 80.45. Row 10: 86.67, 84.09, 84.09, 84.03, 84.08, 84.30, 84.30, 90.5.

Table with 8 columns: Etapa, Xm, CM1, CM9, CM13, CM14, CM15, CM18. Row 1: 1, 76.00, 78.07, 78.09, 78.09, 78.09, 78.48, 80.44. Row 10: 89.33, 85.49, 85.49, 88.25, 85.40, 85.48, 85.65, 90.43.

Table with 8 columns: Etapa, Xm, CM1, CM9, CM13, CM14, CM15, CM18. Row 1: 1, 77.67, 78.15, 78.15, 78.17, 78.17, 78.56, 81.44. Row 10: 82.67, 85.42, 85.42, 85.33, 85.41, 85.58, 85.58, 88.85.

Table with 8 columns: Etapa, Xm, CM1, CM9, CM13, CM14, CM15, CM18. Row 1: 1, 74.00, 78.09, 78.09, 78.10, 78.10, 78.49, 80.22. Row 10: 86.33, 88.25, 88.25, 88.15, 88.15, 88.22, 88.38, 88.80.

Table with 8 columns: Etapa, Xm, CM1, CM9, CM13, CM14, CM15, CM18. Row 1: 1, 77.33, 78.07, 78.07, 78.08, 78.08, 78.47, 80.12. Row 10: 86.67, 84.00, 84.00, 83.94, 83.99, 84.21, 84.21, 87.85.

Table with 8 columns: Etapa, Xm, CM1, CM9, CM13, CM14, CM15, CM18. Row 1: 1, 75.67, 78.07, 78.09, 78.08, 78.08, 78.47, 80.12. Row 10: 86.33, 84.00, 84.00, 83.99, 83.99, 83.99, 84.21, 87.92.



Densidad.

Table with 14 columns: Etapa, Dm (kg/m3), CM1, CM9, CM13, CM14, CM15, CM18. It contains data for 9.2% v/v and 9.6% v/v concentrations, including values for F, vc, pc, t, and pdc, along with statistical test results (H1, H0, Aprueba).

Table with 14 columns: Etapa, Dm (kg/m3), CM1, CM9, CM13, CM14, CM15, CM18. It contains data for 9.8% v/v and 10.1% v/v concentrations, including values for F, vc, pc, t, and pdc, along with statistical test results (H1, H0, Aprueba).

Table with 14 columns: Etapa, Dm (kg/m3), CM1, CM9, CM13, CM14, CM15, CM18. It contains data for 22.2% v/v and 22.9% v/v concentrations, including values for F, vc, pc, t, and pdc, along with statistical test results (Aprueba, H1).

Table with 14 columns: Etapa, Dm (kg/m3), CM1, CM9, CM13, CM14, CM15, CM18. It contains data for 33.2% v/v and 33.8% v/v concentrations, including values for F, vc, pc, t, and pdc, along with statistical test results (Aprueba, H1).

Table with 14 columns: Etapa, Dm (kg/m3), CM1, CM9, CM13, CM14, CM15, CM18. It contains data for 46.6% v/v and 47.1% v/v concentrations, including values for F, vc, pc, t, and pdc, along with statistical test results (Aprueba, H1).

De azul: los coeficientes estadísticos de las pruebas F.

De verde: los coeficientes estadísticos de las pruebas t.

Aprueba: Ha sido aceptada la hipótesis nula.

H1: Ha sido aceptada la hipótesis alterna.