

MIRO ERDMANN, SILVIA
Desarrollo de un mod

2013

71213

71213

MFN:
Clasif:
T-775

71213



UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO CUARTO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**DESARROLLO DE UN MODELO MATEMÁTICO PARA
EL PROCESO DE SEPARACIÓN POR DESTILACIÓN
MOLECULAR DE MEZCLAS OLEOSAS**

por

Silvia Marcela Miró Erdmann

Tesis presentada para la obtención del grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería

Mención: Ingeniería Química

Director: Dra. Ing. María del Carmen Pramparo

Co-Director: Ph.D. Sergio Preidikman

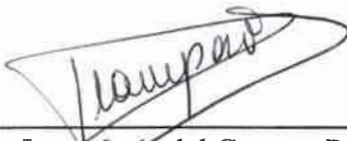
Río Cuarto, 2011

**DESARROLLO DE UN MODELO MATEMÁTICO PARA
EL PROCESO DE SEPARACIÓN POR DESTILACIÓN
MOLECULAR DE MEZCLAS OLEOSAS**

por

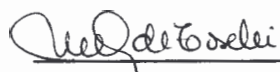
Silvia Marcela Miró Erdmann

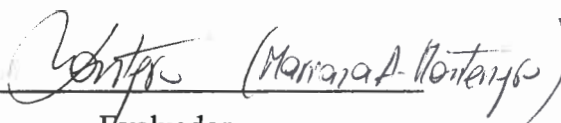
Ph.D. Sergio Preidikman
Co-Director




Dra. Ing. María del Carmen Pramparo
Directora

APROBADA POR:

 (MONICA G. DE TORELLI)
Evaluador


Evaluador

 (EDITH DUCOS)
Evaluador

*Al Dr. Antonio M. F. Miró, mi padre,
por transmitirme el amor al conocimiento.*

*A Marcelo, mi marido,
Matías, Agustín y Valentín, mis hijos,
por su amor, paciencia y apoyo.*

Agradecimientos

El trabajo realizado en esta tesis fue posible gracias a las becas y subsidios otorgados por la Secretaria de Ciencia y Técnica y la Facultad de Ingeniería y Ciencias Económico Sociales de la Universidad Nacional de San Luis.

Agradezco a mi directora Dra. Ing. María del Carmen Pramparo por su incondicional generosidad y orientación. A mi Co-Director Ph.D. Sergio Preidikman por su predisposición y confianza.

No puedo dejar de mencionar que la realización de esta tesis fue posible también gracias al apoyo de mis padres, Antonio y Rose Marie, y de mi suegra Mercedes, quienes ayudaron al cuidado de mis hijos en mi ausencia.

Y en especial agradezco el aliento brindado, desde la distancia, por mi colega y amigo Pablo.

Resumen

La operación de destilación molecular es un proceso de separación muy utilizado en la purificación de compuestos de baja volatilidad relativa y/o termolábiles. Mediante esta tecnología es posible obtener productos de aplicaciones farmacéuticas y productos lipídicos de alto nivel nutricional. Actualmente se utiliza a escala laboratorio para usos de investigación o para la separación de pequeñas cantidades de productos. Sin embargo, el número de posibilidades de aplicación de esta operación ha crecido de tal manera que se ha tornado necesaria la implementación y puesta en marcha de este tipo de procesos a escalas industriales, las cuales requieren de herramientas de diseño y optimización desarrolladas según los conceptos utilizados por la Ingeniería Química. Dadas las dimensiones de las plantas industriales de destilación molecular se requiere de simuladores capaces de representar su funcionamiento de tal manera de poder predecir su *performance*, tanto para el diseño como para la puesta en marcha, parada y optimización de estos procesos.

En este trabajo se desarrolla un modelo matemático para simularla destilación molecular de mezclas líquidas multicomponentes. Este modelo consiste en un sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales, está basado en los principios de los Fenómenos de Transporte y se resuelve mediante un método implícito de diferencias finitas a implementar en *MATLAB* mediante un código computacional. Dicho modelo se aplica al estudio de la destilación molecular de mezclas oleosas.

Para su resolución se presenta un procedimiento de predicción de propiedades físicas, termodinámicas y de transporte de una mezcla lipídica, para obtener las constantes físicas mediante el método de contribución de grupos de Joback.

El modelo matemático propuesto se valida con datos experimentales disponibles en bibliografía, encontrándose buena concordancia entre los resultados de la simulación y los respectivos datos experimentales utilizados. De un análisis de sensibilidad del

modelo se observa que las propiedades intervinientes de mayor influencia son las presiones de vapor de los componentes destilados en mayor cantidad, y en menor grado la densidad de la mezcla. Se presenta además una metodología de análisis de los resultados de la simulación destinada a obtener puntos de operación factibles para un equipo de destilación molecular tanto de escala piloto como escala industrial.

Abstract

Molecular distillation is a separation process widely used for low relative volatility or thermolabile compounds purification. Using this separation technology it is possible to produce value products such as pharmaceutical and high level nutritional lipid products. At present, molecular distillation is being used at lab scale with research or small production purposes. Nowadays there are several applications for this separation technology in the industrial field, being the design and optimization very important issues to address in order to achieve to an industrial scale with the correct chemical engineering principles. Such task requires the development of an accurate process simulation and optimization software. This process simulation software needs to be capable to simulate different stages during operation, such as startup and finishing steps, as well as to perform the operating conditions optimization.

In the present thesis a mathematical model development for molecular distillation is presented. The model is applied to a multi-component oily mixtures molecular distillation study. In the computational code development a mathematical model based on transport phenomena principles was stated. The resulting mathematical model is a system of partial differential equations solved with the implicit finite difference method in Matlab.

Physical, the thermodynamic, and transport property prediction methodology is also implemented. Physical constants of a lipid mixture are calculated using the Jobak group contribution method.

The computational code is validated against experimental data available in scientific literature with a good data correlation. A model sensibility analysis shows that distillate compounds vapor pressure are the most relevant parameter and mixture density are the less relevant.

A numerical results analysis methodology is presented in order to find feasible operating points of a pilot plant/industrial scale molecular distillation equipment.

Tabla de contenidos

	Pág.
Resumen	v
Abstract	vii
Tabla de Contenidos	viii
Índice de Tablas	xiii
Índice de Figuras	xvi
Capítulo 1: Introducción y objetivos del trabajo	1
Capítulo 2: La operación de destilación molecular	4
2.1. Introducción.....	4
2.2. La operación de destilación convencional.....	4
2.3. La operación de destilación molecular.....	7
2.4. Velocidad de evaporación en el vacío.....	10
2.5. Eficiencia de separación.....	11
2.6. Equipos de destilación molecular.....	11
2.7. Contribuciones a la literatura sobre destilación molecular.....	14
2.8. Aplicaciones de la destilación molecular.....	18
2.9. Purificación de tocoferoles y esteroides a partir de la destilación molecular del destilado de desodorización de aceites vegetales.....	20
2.10. Conclusiones.....	22

Capítulo 3: Modelado de la destilación molecular de película descendente	24
3.1. Introducción.....	24
3.2. Modelado matemático de la destilación molecular de película descendente.....	24
3.2.1. Descripción del sistema a modelar.....	25
3.2.2. Consideraciones del modelado matemático.....	26
3.2.3. Balance de cantidad de movimiento en la película descendente...	28
3.2.4. Espesor de la película descendente.....	31
3.2.5. Balance de energía en la película descendente.....	32
3.2.6. Balances de materia para el componente k.....	34
3.3. Solución numérica del modelado matemático	36
3.3.1. Descripción del método numérico desarrollado.....	36
3.3.2. Balance diferencial de energía en términos de diferencias finitas.	40
3.3.3. Balance diferencial de materia en términos de diferencias finitas.	42
3.3.4. Propiedades físicas, termodinámicas y de transporte de la mezcla oleosa en función de las coordenadas de la malla.....	44
3.4. Diagrama de flujo del código computacional.....	45
3.5. Resultados de la destilación molecular del destilado del desodorizado de aceite de girasol.....	47
3.6. Validación del modelo matemático.....	51
3.7. Análisis de la consistencia del modelado matemático.....	56
3.8. <i>Performance</i> del destilador molecular modelado para la aplicación en estudio.....	59
3.9. Conclusiones.....	63
Capítulo 4: Estimación de propiedades y Análisis de sensibilidad	66
4.1. Introducción.....	66
4.2. Estimación de propiedades físicas, termodinámicas y de transporte.....	66
4.2.1. Estimación de constantes físicas de los componentes de una mezcla oleosa.....	67

4.2.1.1. Estimación de constantes físicas por el método de contribución de grupos de Joback.....	68
4.2.1.2. Estimación de constantes físicas con PROII.....	72
4.2.2. Estimación de propiedades físicas, termodinámicas y de transporte dependientes de la temperatura.....	77
4.3. Propiedades de la mezcla oleosa y parámetros para la simulación de su destilación molecular.....	83
4.3.1. Componentes de la mezcla oleosa.....	84
4.3.2. Constantes físicas de los componentes de la mezcla oleosa.....	86
4.3.3. Condiciones de operación.....	87
4.3.4. Geometría del destilador.....	88
4.3.5. Geometría de la malla.....	88
4.4. Análisis de Sensibilidad.....	88
4.4.1. Efecto de la variación de las propiedades físicas, termodinámicas y de transporte.....	88
4.4.1.1. Efecto de la variación de la presión de vapor del ácido oleico.....	89
4.4.1.2. Efecto de la variación de la presión de vapor de la monopalmitina.....	90
4.4.1.3. Efecto de la variación de la presión de vapor del α -tocoferol.....	90
4.4.1.4. Efecto de la variación de la presión de vapor de la tripalmitina.....	91
4.4.1.5. Efecto de la variación de la capacidad calorífica de la mezcla.....	91
4.4.1.6. Efecto de la variación de la entalpía de vaporización de los componentes de la mezcla.....	93
4.4.1.7. Efecto de la variación de la conductividad térmica de la mezcla.....	94
4.4.1.8. Efecto de la variación de la densidad de la mezcla.....	94

4.4.1.9. Efecto de la variación de la viscosidad de la mezcla.....	95
4.4.1.10. Efecto de la variación de la difusividad de los componentes de la mezcla.....	96
4.4.2. Variación del número de intervalos de la malla del modelo matemático.....	96
4.4.2.1. Efecto de la variación del número de intervalos en dirección vertical.....	98
4.4.2.2. Efecto de la variación del número de nodos en la dirección horizontal.....	99
4.5. Conclusiones.....	99
Capítulo 5: Escalado y Análisis de desempeño.....	101
5.1. Introducción.....	101
5.2. Descripción del equipamiento de destilación molecular DCC80-Pedroni.....	101
5.2.1. Descripción del sistema de destilación molecular.....	102
5.2.2. Características técnicas del equipamiento DCC80.....	104
5.3. Análisis de <i>performance</i> del destilador molecular del DCC80.....	105
5.3.1. Especificación de casos base.....	105
5.3.2. Análisis de la primera etapa de destilación molecular.....	106
5.3.3. Análisis de la segunda etapa de destilación molecular.....	117
5.4. Estudio energético del equipamiento DCC80.....	119
5.4.1. Descripción de servicios auxiliares.....	120
5.4.2. Requerimientos de potencia nominales.....	123
5.4.3. Determinación de los consumos energéticos.....	123
5.5. Conclusiones.....	130
Capítulo 6: Conclusiones finales.....	132
Nomenclatura.....	136

Referencias..... 140

Anexos

Anexo A: Datos para el cálculo de constantes físicas por contribución de grupos..... 149

Anexo B: Planos de diseño del equipo DCC80..... 154

Índice de Tablas

	Pág.
Tabla III-1: Composición del DD de aceite de girasol.....	49
Tabla III-2: Resultados de la primera etapa de la destilación molecular del DD de aceite de girasol a 110°C.....	50
Tabla III-3: Resultados de la segunda etapa de la destilación molecular del residuo de DD de girasol obtenido a 110 °C. Temperatura de evaporación 2° etapa: 170 °C.....	51
Tabla III-4: Composición másica del DD de aceite de girasol alimentado a la primera etapa de la destilación molecular.....	53
Tabla III-5: Resultados experimentales y resultados de la simulación de la primera etapa de la destilación molecular del DD de aceite de girasol (los % son másicos).....	54
Tabla III-6: Composición del DD de aceite de girasol alimentado a la segunda etapa de la destilación molecular.....	55
Tabla III-7: Resultados experimentales y resultados de la simulación de la segunda etapa de la destilación molecular del DD de aceite de girasol.....	56
Tabla IV-1: Contribuciones de grupos para el cálculo de constantes físicas de la monopalmitina por el método de Joback.....	71
Tabla IV-2: Grupos funcionales y su cantidad para los componentes B, C y D de la mezcla.....	86
Tabla IV-3: Constantes físicas de los componentes A, B, C y D de la mezcla oleosa.....	87
Tabla IV-4: Errores relativos porcentuales del porcentaje de destilado, porcentajes de A y B en el destilado y porcentajes de C y D en el residuo con desviaciones en la presión de vapor de A.....	89

Tabla IV-5: Errores relativos porcentuales del porcentaje de destilado, porcentajes de A y B en el destilado y porcentajes de C y D en el residuo con desviaciones en la presión de vapor de B.....	90
Tabla IV-6: Errores relativos porcentuales del porcentaje de destilado, porcentajes de A y B en el destilado y porcentajes de C y D en el residuo con desviaciones en la presión de vapor de C.....	91
Tabla IV-7: Errores relativos porcentuales del porcentaje de destilado, porcentajes de A y B en el destilado y porcentajes de C y D en el residuo con desviaciones en la presión de vapor de D.....	92
Tabla IV-8: Errores relativos porcentuales del porcentaje de destilado, porcentajes de A y B en el destilado y porcentajes de C y D en el residuo cuando sufre desviaciones la capacidad calorífica de la mezcla.....	92
Tabla IV-9: Errores relativos porcentuales del porcentaje de destilado, porcentajes de A y B en el destilado y porcentajes de C y D en el residuo con desviaciones en la entalpía de vaporización de A.....	93
Tabla IV-10: Errores relativos porcentuales del porcentaje de destilado, porcentajes de A y B en el destilado y porcentajes de C y D en el residuo con desviaciones en la conductividad térmica de la mezcla oleosa.....	94
Tabla IV-11: Errores relativos porcentuales del porcentaje de destilado, porcentajes de A y B en el destilado y porcentajes de C y D en el residuo con desviaciones en la densidad de la mezcla oleosa.....	95
Tabla IV-12: Errores relativos porcentuales del porcentaje de destilado, porcentajes de A y B en el destilado y porcentajes de C y D en el residuo con desviaciones en la viscosidad de la mezcla oleosa.....	96
Tabla IV-13: Errores relativos porcentuales del porcentaje de destilado, porcentajes de A y B en el destilado y porcentajes de C y D en el residuo con desviaciones en la difusividad de masa del componente A en la mezcla oleosa.....	97
Tabla IV-14: Errores relativos porcentuales del porcentaje de destilado, porcentajes de A y B en el destilado y porcentajes de C y D en el residuo y tiempo de cálculo cuando $nz=100$	98

Tabla IV-15: Errores relativos porcentuales del porcentaje de destilado, porcentajes de A y B en el destilado y porcentajes de C y D en el residuo y tiempo de cálculo cuando $n_y=100$	99
Tabla V-1: Características técnicas del destilador molecular DCC80-Pedroni.....	104
Tabla V-2: Flujo volumétrico de la alimentación para los casos estudiados.....	106
Tabla V-3: Composiciones másicas y porcentaje de recuperación de A en el destilado y C en el residuo y valores de la función FO para diferentes temperaturas de alimentación para el Caso 2, cuando la temperatura de evaporación es $150\text{ }^\circ\text{C}$	116
Tabla V-4: Consumos de energía de cada componente del equipo DCC80.....	123
Tabla V-5: Temperaturas de evaporación y flujos másicos de alimentación correspondientes a un 60% de destilado.....	127

Índice de Figuras

	Pág.
Figura 2-1: Esquema de distribución de fases de un destilador molecular de película descendente.....	8
Figura 2-2: Destilador molecular de película descendente.....	12
Figura 2-3: Elementos de tratamiento previo al ingreso al destilador.....	13
Figura 3-1: Representación de la película descendente en evaporación en el destilador molecular.....	25
Figura 3-2a: Perfil de temperaturas.....	27
Figura 3-2b: Perfil de velocidades.....	27
Figura 3-3: Malla para la implementación de diferencias finitas.....	37
Figura 3-4: Malla aplicada a la película descendente de espesor variable....	38
Figura 3-5: Diagrama de flujo para el cálculo de los perfiles de velocidad, temperatura y concentración en la película descendente.....	46
Figura 3-6: Esquema del proceso de destilación molecular en dos etapas.....	48
Figura 3-7: Esquema del equipo de destilación molecular KDL4-UIC.....	49
Figura 3-8: Representación de las variables a utilizar en el análisis de consistencia.....	57
Figura 3-9: Espesor de la película descendente para diferentes temperaturas de evaporación a lo largo del destilador molecular.....	60
Figura 3-10: Espesor de la película descendente a lo largo del destilador molecular para diferentes temperaturas de alimentación.....	61
Figura 3-11: Temperatura superficial de la película descendente a lo largo del destilador molecular para diferentes temperaturas de evaporación.....	61
Figura 3-12: Composición molar superficial de la película descendente a lo largo del destilador molecular.....	62

Figura 3-13: Superficie de temperaturas en la película descendente a lo largo del destilador molecular.....	63
Figura 3-14: Superficie de composiciones para la especie A en la película descendente a lo largo del destilador molecular.....	64
Figura 3-15: Superficie de velocidades en la película descendente a lo largo del destilador molecular.....	64
Figura 4-1: Cuadro de diálogo <i>Component Selection</i>	73
Figura 4-2: Cuadro de dialogo <i>Component Selection – User defined</i>	73
Figura 4-3: Cuadro <i>Component Properties</i>	74
Figura 4-4: Cuadro <i>Component Properties – UNIFAC Structure</i>	74
Figura 4-5: Cuadro de dialogo <i>Component Properties – Define UNIFAC Structure</i>	75
Figura 4-6: Cuadro de dialogo <i>Component Properties – Fill from Structure</i>	76
Figura 4-7: Cuadro de dialogo <i>Component Properties – Fixed Properties</i>	76
Figura 5-1: Equipamiento DCC80-Pedroni instalado en la ex - Planta Piloto de Ingeniería Química (UNRC).....	102
Figura 5-2a: Destilador molecular.....	103
Figura 5-2b: Detalle del cabezal del destilador molecular.....	103
Figura 5-3: Porcentaje de destilado a diferentes temperaturas de evaporación para cada caso estudiado de la primera etapa.....	107
Figura 5-4: Fracción másica de A en el destilado a diferentes temperaturas de evaporación para cada caso estudiado de la primera etapa.....	108
Figura 5-5: Porcentaje de recuperación de A en el destilado a diferentes temperaturas de evaporación para cada caso estudiado de la primera etapa.....	109
Figura 5-6: Fracción másica de C en el residuo a diferentes temperaturas de evaporación para cada caso estudiado de la primera etapa.....	110
Figura 5-7: Porcentaje de recuperación de C en el residuo a diferentes temperaturas de evaporación para cada caso estudiado de la primera etapa.....	110
Figura 5-8: Valores de la función <i>FO</i> a diferentes temperaturas de evaporación para cada caso estudiado de la primera etapa.....	112

Figura 5-9: Composición másica del destilado a diferentes temperaturas de evaporación para el Caso 1 de la primera etapa.....	113
Figura 5-10: Composición másica del residuo a diferentes temperaturas de evaporación para el Caso 1 de la primera etapa.....	114
Figura 5-11: Temperatura de evaporación correspondiente a cada flujo volumétrico de alimentación de la primera etapa, para cada porcentaje de destilado.....	114
Figura 5-12: Porcentajes de residuo y destilado a diferentes temperaturas de alimentación para el Caso 2 de la primera etapa, con una temperatura de destilación de 150 °C.....	116
Figura 5-13: Porcentaje de destilado a diferentes temperaturas para cada caso de la segunda etapa.....	117
Figura 5-14: Fracción másica de C en el destilado a diferentes temperaturas de evaporación para cada caso estudiado de la segunda etapa.....	118
Figura 5-15: Porcentaje de recuperación de C en el destilado a diferentes temperaturas de evaporación para cada caso estudiado en la segunda etapa...	119
Figura 5-16: Sistema de alto vacío del equipo DCC80.....	122
Figura 5-17: Tiempos de proceso a diferentes temperaturas de evaporación para distintos porcentajes de destilado.....	128
Figura 5-18: Energía consumida a diferentes tiempos de proceso para distintos porcentajes de destilado.....	129

Capítulo 1

Introducción

La operación de destilación molecular, también llamada destilación de camino corto, es una técnica de separación muy utilizada en la purificación de compuestos de baja volatilidad relativa y termolábiles. Entre los productos a obtener por esta tecnología se destacan los de aplicaciones farmacéuticas y los productos lipídicos de alto nivel nutricional (Dunford, 2001). Esta operación está siendo usada casi exclusivamente a escala de laboratorio para usos de investigación o para la separación de pequeñas cantidades de productos. Actualmente el número de posibilidades de aplicación de esta operación ha crecido de tal manera que se ha tornado necesaria la implementación y puesta en marcha de este tipo de procesos a mayores escalas; es decir, a escalas industriales, las cuales requieren de herramientas de diseño y optimización desarrolladas según los conceptos utilizados por la Ingeniería Química. Dadas las dimensiones de las plantas industriales de destilación molecular, es necesario contar con simuladores capaces de representar su funcionamiento en forma fehaciente de tal manera de poder predecir la *performance* previamente, tanto para el diseño como para la puesta en marcha, parada y optimización de estos procesos.

Sin embargo, no existen en la actualidad simuladores disponibles de esta operación puesto que se trata de un proceso no convencional, y es considerada una tecnología emergente en la escala industrial. La misma está basada en teorías de separación diferentes a las utilizadas en las destilaciones convencionales, ya que por las condiciones en las que trabajan estos equipos deben regirse por diferentes teorías moleculares. Esto muestra la necesidad de contar con una herramienta desarrollada especialmente para el diseño y especificación de estos equipos, y con cuyo diseño

acoplado al trabajo con talleres mecánicos nacionales puedan reemplazar las tecnologías extranjeras de un costo actual elevado para los emprendimientos locales (Schweitzer, 1997).

Desde el Departamento de Tecnología Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Río Cuarto, se han realizado informes técnicos sobre distintas aplicaciones de destilación molecular, seminarios dictados por profesionales alemanes proveedores de esta tecnología (UIC), y una importante cantidad de asesoramientos a emprendedores de nuestro país que desean incorporar esta tecnología para aplicaciones de importante rentabilidad y actualidad tales como, entre otras, la obtención de tocoferoles y esteroides a partir de residuos de la industria oleaginosa (Prizzon y col., 2003; Pramparo y col., 2005).

En un futuro, posterior a esta tesis, el grupo de trabajo prevé poner en marcha un equipamiento a escala piloto donado por la empresa Pedroni y Asociados SA, actualmente instalado en la ex-Planta Piloto de la Facultad de Ingeniería de la UNRC. Se espera poner en marcha este equipamiento con procedimientos simulados previamente con el *software* desarrollado en el marco de esta tesis.

Por lo tanto el objetivo de este trabajo es el de desarrollar un modelo matemático fenomenológico que, mediante la implementación de un código computacional, permita simularla destilación molecular de mezclas oleosas multicomponentes. Para validar el modelo se propone la utilización de datos experimentales disponibles en la bibliografía. A través del análisis de los resultados de la simulación se pretende estudiar el desempeño de la operación y su potencialidad, proponiéndose además una metodología de análisis destinada a obtener puntos de operación factibles de equipos de destilación molecular de escala piloto/industrial.

En el **Capítulo 2** se presenta una descripción teórica de las operaciones de destilación en general, y más específicamente se aborda la destilación en vacío y finalmente la destilación molecular. Se realiza una descripción de las principales características de la destilación molecular, se presentan los equipos en los que se lleva a cabo dicha operación, y algunas contribuciones de la literatura al tema en estudio. Finalmente se informa acerca de las principales aplicaciones de la destilación molecular, y en particular, se hace referencia a la purificación de tocoferoles y esteroides a partir de la destilación molecular del destilado de desodorización de aceites vegetales.

En el **Capítulo 3** se presenta el modelado matemático de la película descendente en evaporación del destilador molecular, conjuntamente con su resolución numérica y su contrastación con datos experimentales. Dicho modelo consiste de balances diferenciales de materia, energía y cantidad de movimiento, y las correspondientes ecuaciones constitutivas. La solución numérica del modelo se realiza con métodos de diferencias finitas implícitos, adaptados a las fronteras variables con la altura de la película. Los resultados de la simulación se contrastan con datos experimentales obtenidos por el grupo de trabajo en el cual se desarrolla la tesis y disponibles en la bibliografía. Finalmente se estudia la consistencia del modelo y se presentan los resultados obtenidos.

En el **Capítulo 4** se ha seleccionado una mezcla lipídica de composición determinada con la finalidad de estudiar la sensibilidad del modelo matemático respecto de las propiedades de los componentes y parámetros del método numérico involucrados. Se presentan las ecuaciones y procedimientos para estimar las propiedades físicas, termodinámicas y de transporte de cada uno de los componentes de la mezcla oleosa y los resultados de las simulaciones del destilador molecular de película descendente en flujo laminar. Además se realiza un análisis de la influencia de la variación del número de intervalos de la malla del método de diferencias finitas sobre el tiempo de cálculo.

En el **Capítulo 5** se presenta la simulación de un equipamiento de destilación molecular DCC80-Pedroni instalado en la ex-Planta Piloto de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Río Cuarto, con la finalidad de probar a escala piloto/industrial el funcionamiento del modelo matemático descrito en el **Capítulo 3**. Se obtienen las condiciones en las que podría operar para separar tocoferoles y esteroides del destilado de la desodorización de aceite de girasol. Se lleva a cabo un análisis de desempeño, determinando la sensibilidad del sistema a cambios en las variables operativas y se calcula el gasto energético para la destilación de la mezcla oleosa.

En el **Capítulo 6** se presentan las conclusiones finales a las que se ha arribado y algunas sugerencias para trabajos futuros que bien pueden ser líneas de investigación para continuar el trabajo de esta tesis.

Capítulo 2

La operación de destilación molecular

2.1. Introducción

En este capítulo se presenta una descripción de las operaciones de destilación en general y, más específicamente, se aborda la destilación en vacío y la destilación molecular. Se realiza una descripción de las principales características de la destilación molecular, se presentan los equipos en los que se lleva a cabo dicha operación, y algunas contribuciones de la literatura al tema en estudio. Finalmente se informa acerca de las principales aplicaciones de la destilación molecular y, en particular, se hace referencia a la purificación de tocoferoles y esteroides a partir de la destilación molecular del destilado de desodorización de aceites vegetales.

2.2. La operación de destilación convencional

Dado que la separación de mezclas en componentes esencialmente puros es de capital importancia en la fabricación de productos químicos, la mayor parte de los equipos de una planta química típica tienen como fin la purificación de materias primas, productos intermedios y productos finales mediante las operaciones de separación que involucran procesos de transferencia de materia.

Los procesos de transferencia de materia entre fases implican la creación de una segunda fase y la consecuente separación selectiva de los componentes químicos de la mezcla monofásica original por la transferencia de materia hacia la nueva fase creada.

La operación de destilación es un método para separar los componentes de una solución mediante la adición de calor. Una condición necesaria que deben cumplir los componentes de una mezcla líquida, para separarlos por este método, es una diferencia apreciable en sus puntos de ebullición. La adición de calor a la mezcla produce su aumento de temperatura y eventualmente la formación de una fase vapor por ebullición del líquido; las composiciones de ambas fases dependerán de la temperatura alcanzada por el sistema y la presión reinante en él. El grado de separación de los componentes depende de la distribución de las sustancias entre la fase gaseosa y la fase líquida en las condiciones de temperatura y presión del sistema.

Según sea el régimen de operación pueden distinguirse varios métodos de destilación: destilación discontinua, destilación en equilibrio, destilación continua, y destilación en vacío (Treybal, 1988).

Destilación discontinua

El líquido a destilar, o destilando, se introduce en un recipiente hervidor. Se aplica una fuente de calor al hervidor para calentar el líquido y éste, al alcanzar su punto de ebullición, comienza a emanar vapor. A medida que pasa el tiempo la fase líquida disminuye su composición en el compuesto más volátil y lo mismo ocurre con la fase gaseosa. El vapor resultante se colecta y se condensa continuamente hasta que su composición alcance el límite deseado. Para obtener mayor grado de separación se hace pasar el vapor por varias etapas en las que se condensa parcialmente, así en la última etapa se logra el vapor con mayor concentración en el componente más volátil.

Destilación en equilibrio

La evaporación instantánea o destilación en equilibrio es una operación de una sola etapa en donde se evapora parcialmente una mezcla líquida, se permite que el vapor alcance el equilibrio con el líquido residual y se separan y eliminan del equipo las fases vapor y líquido resultantes. Esta destilación puede llevarse a cabo por lotes o en forma continua.

Destilación continua

La corriente de líquido a destilar ingresa a una torre fraccionadora, provista de platos; en cada uno de ellos se establece un cierto grado de equilibrio que proporciona

las correspondientes composiciones en la fase vapor que asciende y en la fase líquida que desciende, según sea la presión de trabajo y la temperatura que se establece en dicha etapa. En la etapa superior se obtiene el vapor más rico en el compuesto más volátil y en la etapa inferior se obtiene el líquido más rico en el componente menos volátil.

Destilación en vacío

Uno de los requerimientos de la industria química es la purificación por destilación de sustancias orgánicas de alto peso molecular y se ha tenido que recurrir a presiones sub-atmosféricas para evitar la destrucción térmica de los materiales tratados. La destilación al vacío es la tecnología precursora de la destilación molecular y ha sido muy practicada, pero su progreso ha dependido del desarrollo de tecnología para crear el vacío. A pesar de las innovaciones introducidas por Langmuir, Gaede y otros, en los métodos de producir vacío, no se alcanzaron presiones lo suficientemente bajas que produjeran un considerable descenso del punto de ebullición. El tortuoso camino interpuesto entre el rehervidor y el condensador en los equipos de destilación convencional no beneficiaron el proceso. Subsecuentemente, los desarrollos en destilación de alto vacío apuntaron a la modificación de la forma de los equipos. La necesidad de simplificar los equipos fue evidente, y el antiguo equipo de destilación *batch* se vio modificado llegando al diseño del equipo de vacío convencional en 1922. En los años siguientes se publicaron las primeras aplicaciones de la destilación molecular de compuestos orgánicos (Perry y Hecker, 1951).

En los procesos de destilación convencional la operación se realiza a temperaturas bien definidas, y el proceso de destilación es acompañado por la ebullición del destilando. Existe un equilibrio dinámico entre las fases líquida y vapor por lo cual una gran proporción de las moléculas que se evaporan de la superficie del líquido vuelven a la fase líquida.

En el proceso de destilación a alto vacío no hay una temperatura bien definida a la cual comienza la destilación. La destilación ocurre a cualquier temperatura en tanto que exista un gradiente térmico entre el evaporador y el condensador. Dado que durante el proceso de destilación se mantiene el alto vacío, no hay presión de aire sobre el material que se destila y consecuentemente no hay un punto de ebullición bien definido del destilando. Las moléculas de vapor que se destilan pasan directamente de la

superficie de evaporación a la de condensación sin tener que pasar a través de barreras de moléculas de aire, por lo tanto sólo una fracción de las moléculas evaporadas vuelve a la fase líquida. Como consecuencia no existe un equilibrio dinámico entre las fases líquida y vapor durante la destilación a alto vacío.

En la destilación a alto vacío sólo las moléculas que se evaporan de la superficie entran en el proceso, y en cualquier instante dado, todas las otras moléculas en el seno de la película de destilando no deben ser consideradas como parte del proceso de destilación; su función es reemplazar a las moléculas que se evaporan de la superficie. El fenómeno de la difusión molecular en el destilando es un factor limitante por la ausencia de ebullición, que acompaña la destilación a presión atmosférica. En el caso de mezclas de grandes moléculas, el problema de la difusión molecular es agravado pues éstas se mueven lentamente y con dificultad a través de las moléculas vecinas. Para minimizar estos efectos se realiza una agitación del destilando que sirve para renovar la superficie, pero ésta generalmente produce salpicaduras con lo que resulta la contaminación del destilado (Perry y Hecker, 1951).

2.3. La operación de destilación molecular

La operación de destilación molecular es una técnica de separación muy utilizada en la purificación de compuestos líquidos de baja presión de vapor, altos pesos moleculares o termolábiles. La destilación molecular se basa en la evaporación de los componentes de una mezcla generalmente en la forma de película descendente en contacto con una superficie calefaccionada y su posterior condensación en una superficie fría, muy cercana a la anterior. Como se muestra esquemáticamente en la **Figura 2-1**, la alimentación ingresa por la parte superior del equipo de destilación molecular, el producto resultante de la condensación del vapor desciende en contacto con una pared refrigerada y se denomina destilado y la corriente que permanece en contacto con la pared calefaccionada se denomina residuo.

La principal característica de esta operación es su baja presión de trabajo, del orden de 10^{-4} a 10^{-7} atm. En estas condiciones la volatilidad relativa de los componentes se incrementa y la temperatura de operación puede reducirse hasta 200 a 300 °C comparada con la de trabajo a presión normal (Micov y col., 1997), permitiendo la

separación de compuestos que a mayores temperaturas se degradan o desnaturalizan. A estas bajas presiones de operación las moléculas que abandonan la superficie de evaporación prácticamente no sufren choques. Dado que deben recorrer un camino corto antes de su condensación, acceden a la superficie del condensador sin demora, a diferencia de lo que ocurre en la destilación convencional en la cual se establece un equilibrio de evaporación-condensación. Debido a esto se producen velocidades muy altas de evaporación, reduciendo así el tiempo de residencia de la mezcla destilante en el proceso. Bajo estas condiciones de corto tiempo de residencia y baja temperatura, se evita en gran medida la descomposición térmica de los componentes y se produce la separación a velocidades tecnológicamente aceptables (Perry y Hecker, 1951).

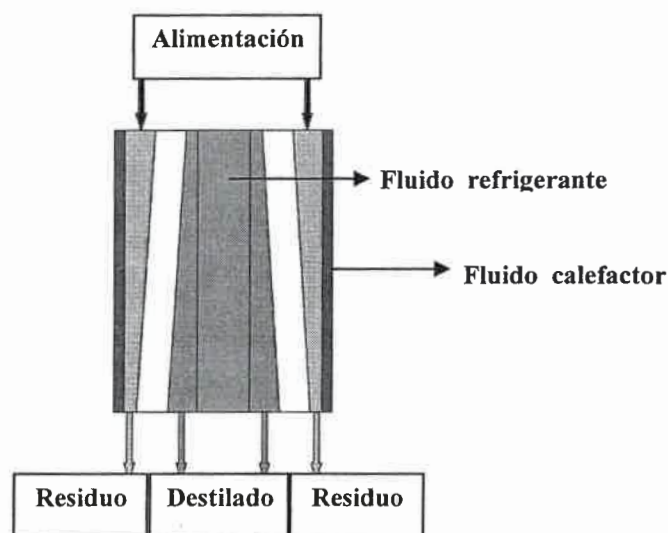


Figura 2-1: Esquema de distribución de fases de un destilador molecular de película descendente.

El grado de separación que se alcanza en un proceso de destilación molecular no es sólo función de las volatilidades relativas de los componentes; las resistencias al transporte en la fase líquida y su interacción con la resistencia interfacial intrínseca de la cinética molecular juegan también un rol importante en la *performance* de esta operación. Cuando una mezcla líquida se evapora, la interfase vapor-líquido se enfría y la composición de las especies más volátiles disminuye. Esto conduce a la existencia de fuerzas impulsoras para la transferencia difusiva de masa y calor. El flujo de

evaporación introduce un transporte convectivo que se combina con el movimiento del producto a evaporar. Todas estas resistencias afectan no sólo a la velocidad de evaporación sino también a la pureza del producto (Bose y Palmer, 1984).

La distribución de la película descendente en el área de evaporación de un evaporador molecular es una clave en la eficiencia de la operación. En un evaporador de película distribuida, el líquido en la película de la superficie de evaporación es continuamente distribuido sobre el cilindro evaporador. Así, se establecen condiciones favorables para la transferencia de calor y masa, se compensan los gradientes térmicos en la película debidos a la intensa evaporación y se limpia la superficie de evaporación de depósitos y sustancias resinosas, se utiliza la superficie de evaporación en su totalidad y una cantidad suficiente de líquido alcanza la parte inferior del cilindro (Cvengros y Tkac, 1978).

Hay una sustancial influencia en la eficiencia del proceso por la reevaporación de las moléculas desde la superficie de condensación. La eficiencia del proceso es alta si la temperatura del fluido en la superficie de condensación es tal que su presión de vapor saturado es despreciable comparada con la presión de vapor saturado a la temperatura de evaporación. No se observa influencia sobre la eficiencia debido a la distancia de separación entre las superficies calefaccionada y refrigerada. La eficiencia es poco afectada, aún por altas frecuencias de colisión; esto puede explicarse por el hecho de que algunas de las colisiones se producen entre pares de moléculas que tienen la componente horizontal de su velocidad relativa mayor que la componente vertical. Por lo tanto, es más eficiente una destilación molecular desde una superficie convexa que desde una superficie cóncava (Lutisan y Cvengros, 1995a).

La velocidad de destilación en régimen turbulento es mucho mayor que en régimen laminar con la misma temperatura de la superficie del cilindro evaporador. Sin embargo la eficiencia de la operación no se ve afectada por estos regímenes (Lutisan y col., 2002).

La presencia de un gas inerte en el espacio de destilación influye en la eficiencia de la transferencia de masa proporcionalmente a su presión parcial. La influencia es mínima cuando la presión parcial del gas inerte es mucho más baja que la presión de vapor del líquido destilando (Lutisan y Cvengros, 1995b).

El precalentamiento de la alimentación hasta una temperatura cercana a la de la superficie de evaporación aumenta la eficiencia de la operación, ya que evita que la zona de entrada actúe como precalentador y no como evaporador (Cvengros y col., 2000b).

2.4. Velocidad de evaporación en el vacío

La velocidad de evaporación en la destilación convencional puede calcularse mediante la teoría de la cinética de los gases basada en el concepto de equilibrio cinético, que establece que la velocidad de evaporación es igual a la velocidad de condensación de un líquido en un sistema cerrado.

La velocidad de evaporación en destilación molecular, dado que no se establece un equilibrio entre las fases líquida y vapor, se calcula mediante una aproximación que fue presentada por Langmuir (1913), obtenida mediante sus estudios de presión de vapor en filamentos de tungsteno:

$$\phi_k(T) = \frac{P_{v_k}(T)}{\sqrt{2\pi R M_k T}} \quad [2.1]$$

donde:

ϕ_k : Velocidad de evaporación de la especie k en el vacío [=] mol/ m² s

T : Temperatura absoluta [=] K

P_{v_k} : Presión de vapor del compuesto k a T [=] Pa

M_k : Peso molecular del compuesto k [=] kg/mol

$R=8,314$ J/mol K: Constante universal de los gases

Esta ecuación fue desarrollada para el cálculo de la presión de vapor de metales y se encontró una analogía entre la evaporación de metales y la destilación de alto vacío.

La ecuación [2.1] relaciona la velocidad de evaporación en el vacío de la especie k con su peso molecular y su presión de vapor a la temperatura absoluta T . De esta forma, la velocidad de evaporación depende de las condiciones de la superficie del líquido y no es afectada por la fase vapor, ya que las colisiones a presiones muy bajas

son mínimas. Si las colisiones entre moléculas de la fase gas se vuelven considerables, la velocidad de evaporación real es menor que la predicha por la ecuación [2.1].

Si se trata de una mezcla multicomponente la cantidad molar evaporada del compuesto k será:

$$E_k = x_k \phi_k \quad [2.2]$$

donde:

x_k : Fracción molar del compuesto k en la mezcla líquida [=] mol/mol

E_k : Velocidad de evaporación del componente k en la mezcla [=] mol/m² s

Dado que la destilación molecular es un fenómeno de superficie, es imprescindible que el área superficial por unidad de volumen de destilado sea la máxima posible. Esta condición se obtiene cuando se forma una película de líquido muy delgada en la superficie del evaporador. De esta forma se favorece la transferencia de calor desde la superficie calefactora a la superficie de evaporación. Por otro lado, la alta viscosidad de los compuestos típicos a tratar en la destilación molecular y la ausencia de ebullición inhiben la transferencia de calor por el mecanismo de convección que se establece en la destilación convencional.

2.5. Eficiencia de separación

En general, en un evaporador se logran eficiencias de separación del orden de un 70 a un 80% del plato o etapa molecular teórica. La eficiencia de un destilador molecular en vacío varía entre 0,4 a 0,6 veces la eficiencia de un destilador convencional (Perry y Chilton, 1980).

2.6. Equipos de destilación molecular

Hay dos tipos de destilador molecular: de película descendente y centrífugo. Los del tipo de película descendente son los más comunes. En la **Figura 2-2** se muestra el cuerpo de un equipamiento típico de destilación molecular de película descendente de pequeña escala.

El cuerpo principal consiste de un evaporador y de un condensador, ambos cilíndricos y concéntricos. La distancia entre las paredes del evaporador y del condensador varía de 2 a 5 cm y en el espacio entre estos cilindros se establecen presiones de hasta 10^{-7} atm. El evaporador puede ser calefaccionado con vapor o con una resistencia eléctrica. El condensador está provisto de una camisa que permite la circulación del fluido refrigerante, normalmente agua. Las dimensiones del cuerpo principal del destilador van desde los 10 cm de altura, escala laboratorio, a 5 m de altura, escala industrial. Todo el sistema es evacuado mediante bombas de alto vacío.

Para el funcionamiento del destilador molecular es necesario dotar al sistema de una serie de equipos complementarios que aseguren el correcto funcionamiento de la operación principal. Básicamente se necesitan incorporar al sistema: un alimentador, un desgasificador, receptores de residuo y destilado, trampas frías de vapores, un motor del rotor, un variador de velocidad, instrumentos de medición y control, un sistema de fluido calefactor de altas temperaturas, elementos que provean el vacío como bombas rotativas de anillo de aceite, bombas difusoras, eyectores, etc.

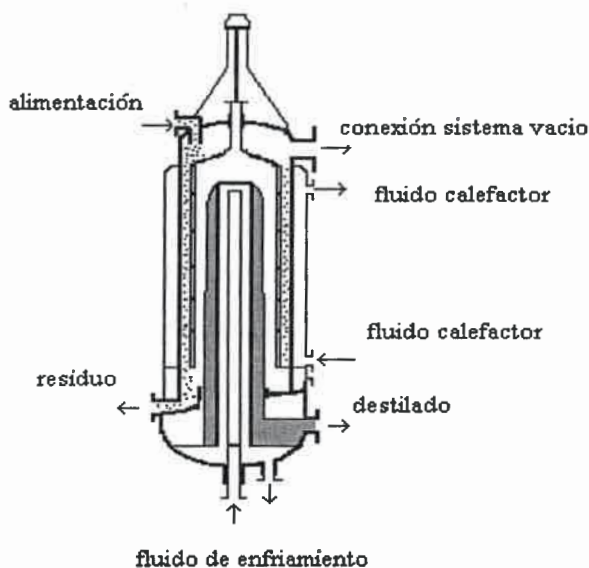


Figura 2-2: Destilador molecular de película descendente (UIC GmbH).

La alimentación debe ser convenientemente preparada antes de su ingreso al destilador. En la **Figura 2-3** se muestra un esquema simplificado de un equipamiento de destilación molecular y las etapas previas al ingreso del destilador.

El flujo de alimentación es controlado por medio de una válvula o por una bomba dosificadora. El líquido a destilar se precalienta alcanzando la temperatura de alimentación necesaria; luego se somete a una desgasificación y finalmente ingresa por la parte superior del evaporador a un plato giratorio que lo impulsa sobre la superficie calefactora, sobre la cual cae por gravedad en forma de película descendente. Una serie de rodillos que giran y se apoyan por fuerza centrífuga, barren dicha superficie manteniendo una distribución adecuada de la mezcla líquida destilante. El líquido de la película descendente es parcialmente evaporado; el vapor se condensa en la pared del condensador y desciende por gravedad. Así se establecen las corrientes de residuo o líquido no evaporado, y de destilado o líquido condensado.

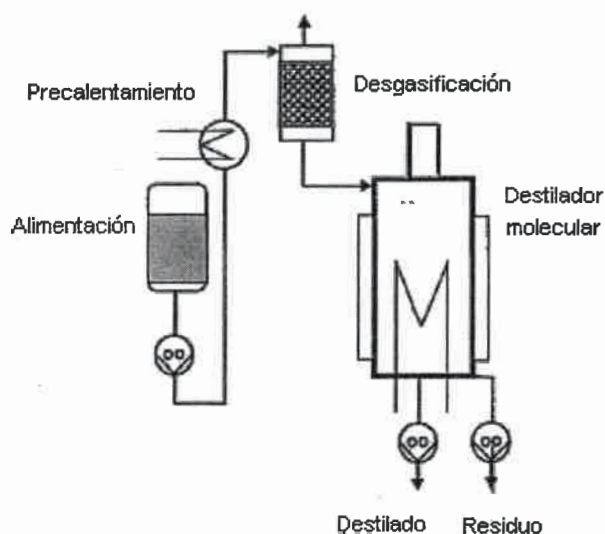


Figura 2-3: Elementos de tratamiento previo al ingreso al destilador.

Los destiladores moleculares requieren de bombas de alto vacío para operar eficientemente, de forma que las moléculas evaporadas no retornen a la fase líquida a causa de colisiones entre ellas. Dado que la presión de trabajo debe alcanzar el orden de 10^{-5} - 10^{-7} atm es habitual emplear dos o más bombas de vacío en serie, cada una operando a una presión determinada. En una primera etapa de vacío se usan bombas rotativas mecánicas selladas al aceite, que operan a presiones de 10^{-4} atm. A escala de laboratorio se suele obtener el vacío final con bombas de difusión de Langmuir; en general estas dos etapas son suficientes para una operación eficiente. Para una escala industrial se utiliza generalmente un sistema de eyectores a vapor o bombas de vacío de

lóbulos, tipo *roots*. Dado que las sustancias destiladas son arrastradas por el sistema de vacío, dependiendo del material destilado, se presentan problemas mecánicos como corrosión o contaminación del medio ambiente. Por esto, la utilización de eyectores de vapor en el sistema de vacío proporciona un medio de evacuación de tales compuestos no deseados para su posterior tratamiento. Para destiladores moleculares de gran tamaño se suelen combinar tres eyectores de vapor, dos bombas de sello de aceite y una bomba de difusión.

Los recipientes de recolección pueden estar también sometidos al vacío; en ese caso, las corrientes de destilado y residuo fluyen directamente a los reservorios. Si los recipientes están a presión normal entonces es indispensable el uso de bombas succionadoras para retirar las corrientes del destilador.

2.7. Contribuciones a la literatura sobre destilación molecular

Para la separación de varias sustancias la teoría y los métodos de destilación molecular han sido investigados y reportados por investigadores desde el inicio de los trabajos de Langmuir. A continuación se presentan cronológicamente los principales aportes realizados del tema en estudio.

- En la década del 1930 tuvieron inicio varias aplicaciones comerciales de la destilación molecular cuando Hickman (1936) produjo vitaminas a partir de aceite de pescado usando un destilador de película descendente. En la década del 1940 se desarrollaron nuevos equipos industriales: el destilador molecular de película descendente con sistema de raspado y el destilador molecular centrífugo. Este último fue desarrollado por Hickman (1943) quien presentó numerosas aplicaciones de destilación molecular.
- Hickman y Trevoy (1952) determinaron los factores influyentes en la velocidad de destilación y analizaron el comportamiento de la destilación en alto vacío a través de estudios en el laboratorio.
- Burrows (1960) presentó el primer trabajo para corregir la condición de idealidad de la ecuación de la velocidad de evaporación de Langmuir para modelar un destilador de película descendente. Heideger y Boudart (1962)



también aportaron correcciones a la ecuación de Langmuir considerando la resistencia interfacial a la evaporación.

- Greemberg (1972) presentó el primer modelo, simplificado, de un destilador molecular centrífugo, donde considera el flujo de un líquido puro sobre la superficie cónica en rotación del destilador. El análisis de la transferencia de calor fue limitado a casos en los cuales la temperatura de alimentación y del destilado son iguales. Esta hipótesis es válida sólo cuando la alimentación es precalentada y las pérdidas de calor por evaporación son pequeñas.
- Holló y col. (1971) presentaron varias aplicaciones de la destilación molecular, con énfasis en la obtención de aceites esenciales de plantas.
- La eficiencia de separación del destilador molecular fue estudiada por Maa y Tsay (1973) considerando los efectos del enfriamiento de la superficie de evaporación, la no idealidad de la mezcla líquida introduciendo el coeficiente de actividad y el agotamiento del componente más volátil. En este trabajo, como una simplificación matemática del problema, las ecuaciones diferenciales que gobiernan la transferencia de masa y calor no fueron resueltas simultáneamente. Kawala (1974) demostró experimentalmente que el coeficiente de separación depende más de la temperatura de destilación que de la composición de la mezcla.
- Cvengros y Tkac (1978) examinaron la influencia de la geometría del equipo y de los parámetros operativos en la eficiencia y capacidad de la separación de un evaporador molecular de película descendente con una superficie evaporadora convexa.
- Perry y Chilton (1980) presentaron una descripción general del proceso de destilación molecular incluyendo tópicos teóricos y el esquema de diversos equipamientos encontrados en el mercado.
- Ruckenstein y col. (1983) analizaron el comportamiento de un destilador molecular centrífugo aplicado a la destilación de una mezcla binaria para estudiar el efecto de la resistencia difusional y de la velocidad de evaporación sobre el factor de separación.

- Kawala (1983) modificó el trabajo de Burrows (1960) introduciendo el concepto de propiedades anisotrópicas de la fase vapor y propuso una nueva expresión para el cálculo de la velocidad de evaporación.
- Bose y Palmer (1984) analizaron la influencia de la resistencia a la transferencia de masa y calor sobre la eficiencia de separación en destiladores, a través del modelado en estado no estacionario utilizando tensiómetros.
- Kaplon y col. (1986) analizaron la evaporación de un líquido puro en destiladores centrífugos con discos rotativos aislados, usando el modelo para transferencia de calor simplificado y la ecuación de Langmuir para el cálculo de la velocidad de evaporación corregida por la expresión propuesta por Kawala (1983).
- Ferron (1986), usando la ecuación de Boltzmann, que describe interacciones electrostáticas entre moléculas en soluciones iónicas, describió la dinámica de la fase vapor, presentando así una forma alternativa para el cálculo de la velocidad de evaporación en relación a la propuesta por Langmuir.
- Bhandarkar y Ferron (1988), en sus trabajos sobre modelado de los procesos de transporte en destiladores moleculares, dieron un primer paso para completar la caracterización de la destilación en alto vacío, describiendo ecuaciones completas de balances de masa, energía y cantidad de movimiento y utilizando la ecuación de Langmuir para el cálculo de la velocidad de evaporación. Además presentaron un procedimiento simplificado para el cambio de escala del proceso de destilación molecular.
- Bhandarkar (1988) complementó su trabajo antes citado introduciendo una propuesta de Ferron para el cálculo de la velocidad de evaporación y considerando un comportamiento no ideal del condensador para un destilador molecular centrífugo.
- Kawala y Stephan (1989) desarrollaron un modelo para el destilador molecular de película descendente utilizando la ecuación de Kawala para el cálculo de la velocidad de evaporación.

- Bhandarkar y Ferron (1991) presentaron la simulación, con el método de Monte Carlo, del comportamiento del vapor situado en la región entre la película de evaporación y la película de condensado.
- Kawala (1992) desarrolló un modelo para un destilador molecular centrífugo modelando en términos de transferencia de masa y calor utilizando la ecuación de Kawala para el cálculo de la velocidad de evaporación. No se observaron importantes diferencias en los resultados respecto del trabajo de Bhandarkar y Ferron (1988), donde se usó la ecuación de Langmuir.
- Ishikawa y col. (1992) desarrollaron por primera vez un modelo matemático para un destilador molecular con reflujo. Los resultados presentaron consistencia con los valores experimentales, pero con alguna desviación como consecuencia de la ausencia de la ecuación de balance de energía y de la simplificación de la ecuación de balance de masa.
- Micov y col. (1997) derivaron las ecuaciones de balance para la destilación continua de una mezcla binaria en un evaporador de película descendente. Tuvieron en cuenta la relación entre la transferencia de masa y calor en ambas películas de líquido del evaporador, así como la transferencia de masa en la fase vapor en el espacio de destilación.
- Nguyen y Le Goffic (1997) presentaron el comportamiento de un sistema binario en un destilador molecular en régimen estacionario cuando no hay variaciones de la temperatura del líquido. Establecieron una relación entre la temperatura de la superficie calefaccionada, la concentración inicial de la alimentación, el rendimiento total y el cambio de concentraciones dentro del destilador.
- Lutisan y col. (1998) estudiaron la influencia de la presencia de un tamiz, colocado entre la superficie calefaccionada y la superficie refrigerada, modelando el proceso de destilación molecular con las ecuaciones de balance de masa y utilizando la ecuación de Langmuir para el cálculo de la velocidad de evaporación
- Cvangros y col. (2001) describieron el efecto de colocar un peine rascador sobre la superficie cóncava de evaporación, sobre los regímenes del flujo del fluido en un destilador de película descendente.

- Bonino y col. (2003) presentaron la descripción y análisis de la operación de destilación molecular de película descendente mediante el desarrollo y utilización de un modelo matemático fenomenológico del proceso, el cual incluye los balances diferenciales de masa, energía y cantidad de movimiento. Se utilizó la ecuación de Langmuir para el cálculo de la velocidad de evaporación. El modelo fue resuelto para una mezcla binaria mediante una adaptación del método de diferencias finitas.
- Zeboudj y col. (2006) realizaron experiencias para obtener un modelo de distribución de tiempos de residencia que representa el flujo del fluido a través de un evaporador de película rascada, a fin de diagnosticar la no idealidad del flujo debido a la presencia de un *bypass*, reciclo o volumen muerto.
- Tovar y col. (2009) analizaron la influencia de las variables del proceso de la destilación molecular tales como temperatura de evaporación, flujo volumétrico de alimentación y su interacción, sobre la concentración de la corriente de destilado.

2.8. Aplicaciones de la destilación molecular

Las principales aplicaciones de la destilación molecular están orientadas a las industrias química, farmacéutica, cosmética y de aditivos para alimentos. A continuación se presentan ejemplos de algunas aplicaciones en cada tipo de industria:

- Industria química y farmacéutica: obtención de cloruros de ácidos, alcaloides y sus derivados, vitaminas sintéticas, derivados del indol, derivados de azúcar.
- Industria de productos derivados del aceite: obtención de parafinas y aceite usado.
- Industria de plásticos y aditivos: obtención de resinas epóxicas, prepolímeros de poliuretano y acrilatos.
- Industria cosmética: obtención de lanolina, escualeno y aceites aromáticos.
- Industria de alimentos y aditivos: obtención de monoglicéridos, vitaminas naturales, ácidos grasos omega3, fitoesteroles y ácido láctico.

Se han reportado resultados experimentales en diferentes aplicaciones de la destilación molecular, que han brindado información acerca de la factibilidad técnica y condiciones operativas adecuadas. A continuación se presentan algunos de estos resultados:

- Reducción de colesterol en mantequilla y manteca de cerdo (Lanzani y Bondioli, 1994).
- Recuperación de carotenoides de aceite de palma (Batistella y Maciel, 1998).
- Fraccionamiento de ésteres etílicos de aceite de vísceras de calamar (Liang y Hwang, 2000).
- Purificación de tocoferoles y esteroides de destilados de desodorización de aceites vegetales (Pramparo y col., 2005).
- Obtención de extractos de romero concentrados de alto poder antioxidante (Pramparo y Martinello, 2005).
- Recuperación de tocoferoles y ácidos grasos de aceite de semilla de colza (Jiang y col., 2006).
- Purificación de extracto de octacosanol de cera de salvado de arroz (Cheng y col., 2007).
- Enriquecimiento de ácido decanoico en ácidos grasos de cufea (Cermak y col., 2007).
- Concentración de tocoferoles a partir de aceite de germen de trigo (Villegas y col., 2007).
- Deacidificación de aceite de semillas de uva (Hecker y col., 2007).
- Deacidificación de destilados de desodorización de aceites vegetales (Pramparo y col., 2008).
- Purificación de 1,2 diaciglicerol de aceites vegetales (Compton y col., 2008).
- Purificación de aceites vegetales como pretratamiento para producción de biodiesel (Ping y col., 2009).
- Separación de *bio-oil* por destilación molecular (Wang y col., 2009).
- Separación de ácidos grasos y monoglicéridos de borras de neutralización de aceites vegetales (*soapstock*) (Li y col., 2010).

- Fraccionamiento de geranial y d-limoneno a partir de aceite esencial de limón (Rossi y col., 2011a).
- Concentrados de EPA (20:5 ω 3) y DHA (22:6 ω 3) a partir de aceite de calamar (Rossi y col., 2011b).

En su mayoría, todas las aplicaciones tratan con mezclas de componentes cuya principal característica es la de ser compuestos de alto peso molecular, baja presión de vapor o termolábiles.

2.9. Purificación de tocoferoles y esteroides a partir de la destilación molecular del destilado de desodorización de aceites vegetales

La desodorización tiene la finalidad de eliminar sustancias que imparten sabores y olores indeseables a los aceites vegetales. Esta operación es una de las etapas finales en el proceso de refinación de aceites vegetales utilizado actualmente, y se lleva a cabo por destilación, mediante arrastre con vapor, de las sustancias más volátiles presentes en el aceite extraído. Junto con las sustancias que producen aromas indeseables al aceite (productos de oxidación como aldehídos, cetonas, etc.) se destilan en parte algunos componentes minoritarios del aceite, tales como ácidos grasos libres, tocoferoles, esteroides, escualeno, mono y diglicéridos, algo de triglicéridos, hidrocarburos pesados y otros componentes menores. Esta corriente subproducto se denomina Destilado de Desodorización (DD). Las condiciones de operación de la desodorización, tales como la temperatura, la presión y el tiempo de residencia, influyen en la composición del DD (Wan, 1991; Hui, 1996).

Este subproducto normalmente se mezcla con otras corrientes efluentes del proceso de refinación y de esta manera se vende con un bajo valor agregado a industrias relacionadas. Sin embargo, las características de algunos de los componentes presentes sugieren la conveniencia de un tratamiento de purificación que permita separar los componentes de mayor valor. En algunas industrias de refinación de aceites este destilado se vende a empresas que recuperan los componentes valiosos. El precio de

este destilado está basado generalmente en su contenido de tocoferoles, aunque en ocasiones también es considerado el contenido de esteroides (Winters, 1994).

Los tocoferoles, en sus distintas formas (α , β , δ y γ), fundamentalmente la forma α -tocoferol, son precursores de vitamina E. Es ampliamente conocida su función como inhibidores de la oxidación lipídica en sistemas biológicos y en alimentos. Los tocoferoles ejercen el efecto antioxidante mediante numerosos mecanismos biofísicos y bioquímicos, incluyendo la depuración de especies de oxígeno activo y radicales libres y la destrucción de la cadena de autooxidación lipídica. Por otra parte, los tocoferoles tienen función como inhibidores de la síntesis del colesterol (Dunford, 2001).

Los esteroides tienen alta demanda de la industria farmacéutica para la elaboración de hormonas semisintéticas, y actualmente se ha difundido su uso como aditivo de algunos alimentos como aceites y margarinas, fundamentalmente por su capacidad biológica de disminuir el nivel de colesterol en sangre al inhibir la absorción intestinal del colesterol. De las distintas formas de los fitosteroides, en particular el stigmasterol se emplea en forma directa para la elaboración de drogas con corticoides. Los otros fitosteroides son convertidos mediante fermentación en intermediarios para la elaboración de medicamentos. Estos compuestos son, además, precursores de la vitamina D. El campesterol es uno de los esteroides que más se utiliza en cosmética.

Todos los aceites vegetales contienen porcentajes variables de esteroides. Sin embargo, de los principales esteroides identificados en estos aceites, solamente el campesterol, el stigmasterol y el β -sitosterol están en cantidades suficientes como para que su recuperación sea rentable (Itoh y col., 1973).

El aceite de soja es actualmente uno de los aceites más vendidos mundialmente y su DD es un importante subproducto (0,2 a 0,4% en peso del aceite que va a ser desodorizado). Generalmente, el DD de aceite de soja es el que posee mayor porcentaje de tocoferoles totales, con una mayor cantidad en su forma γ -tocoferol (la forma con mayor poder antioxidante). El DD proveniente de la refinación de aceite de girasol posee generalmente valores más bajos de tocoferoles totales, aunque la cantidad relativa de la forma α -tocoferol es mayor que en el DD proveniente de la soja (Carpenter, 1979).

Varios procesos han sido patentados para la purificación de los DD. Entre los métodos presentados se encuentran la extracción líquida, la destilación, el intercambio iónico, la saponificación, la esterificación y la hidrogenación. Sin embargo, sólo los

procesos de esterificación seguidos de destilación de alto vacío han sido desarrollados en escala comercial para la concentración de tocoferoles (Smith, 1967; Tagaki y Kai, 1984; Su-Min y col., 1992; Yong-Bo y col., 1994; Fizet, 1996; Rohr y Trujillo Quijano, 2002).

La esterificación es una reacción química que permite la reacción del grupo carboxilo de los ácidos grasos libres contenidos en el DD con la cadena carbonada de un alcohol inferior. Esta reacción se realiza para disminuir el punto de ebullición de los ácidos grasos. Para que esta reacción se lleve a cabo se debe utilizar un catalizador (comúnmente un ácido mineral, ya que un álcali puede atacar los tocoferoles). Esta reacción es reversible y alcanza el equilibrio cuando aún quedan cantidades apreciables de reactivos, hecho que ocasiona la necesidad de trabajar con un exceso de alcohol primario para llevar a cabo la reacción en una extensión adecuada (Tagaki y Kai, 1984).

El punto de ebullición del éster de un ácido graso aumenta a medida que aumenta la longitud de la cadena carbonada del alcohol, y su reactividad aumenta con la disminución de la cadena alifática. Por estas razones se elige el uso del alcohol metílico o etílico para la esterificación de los ácidos grasos de DD.

Cada vez gana más interés la sustitución de materiales sintéticos usados en nutrición, farmacia y cosmética por productos naturales. En estos casos quedan incluidas importantes aplicaciones de la destilación molecular, tales como los tratamientos del aceite de palma para la obtención de vitamina A, de aceite de arroz para la recuperación de oryzanol y del DD de aceites vegetales para obtener tocoferoles (Ghosh y Bhattacharyya, 1996).

2.10. Conclusiones

Se ha presentado una descripción de la destilación molecular, sus principales características, la ecuación de Langmuir que define la velocidad de evaporación en condiciones de destilación molecular y otras contribuciones de la literatura al tema en estudio.

Se han descrito los equipos componentes del sistema completo en el que se lleva a cabo la operación de destilación molecular y se ha informado acerca de las principales aplicaciones de la destilación molecular; y en particular, la purificación de

tocóferoles y esteroides a partir de la destilación molecular del DD de aceites vegetales, la cual va a ser la aplicación más utilizada en los capítulos posteriores.

Capítulo 3

Modelado de la destilación molecular de película descendente

3.1. Introducción

En este capítulo se presenta el modelado matemático de la película descendente en flujo laminar en evaporación de un destilador molecular, conjuntamente con el método elegido para su resolución y su validación contra datos experimentales. Dicho modelo consiste en balances diferenciales de materia, energía y cantidad de movimiento, y las correspondientes ecuaciones constitutivas. La solución numérica del modelo se realiza con métodos de diferencias finitas implícitos, adaptados a las fronteras variables con la altura de la película. Los resultados de la simulación se contrastan con datos experimentales obtenidos por el grupo de trabajo en el cual se desarrolla la tesis y disponibles en bibliografía. Finalmente se estudia la consistencia del modelo y se presentan resultados obtenidos.

3.2. Modelado matemático de la destilación molecular de película descendente

Dadas las propiedades físicas y de transporte que presentan las mezclas oleosas multicomponentes sometidas a la destilación molecular de película descendente, es posible considerar que el régimen del flujo es del tipo laminar; por tal motivo las ecuaciones diferenciales de balances de transferencia de cantidad de movimiento, de transferencia de energía y de transferencia de materia en la película se plantean bajo la modalidad de este tipo de flujo en un dado volumen de control. De esta manera se establecen un conjunto de ecuaciones que relacionan las variables de operación, la

geometría del sistema y las propiedades físicas, termodinámicas y de transporte de la mezcla destilante. La resolución de las ecuaciones proporciona los perfiles de velocidad, temperatura y composición, entre otros, y éstos se utilizan para obtener las restantes variables operativas de interés, siendo las más importantes los flujos, temperaturas y composiciones de los productos de la operación.

3.2.1. Descripción del sistema a modelar

La parte principal del destilador molecular consiste de dos cilindros concéntricos; el hueco anular entre ellos es el espacio en el que se produce la destilación. La superficie interna del cilindro exterior constituye la superficie calefactora y la superficie externa del cilindro interno constituye la superficie condensadora, como muestra esquemáticamente la **Figura 3-1**.

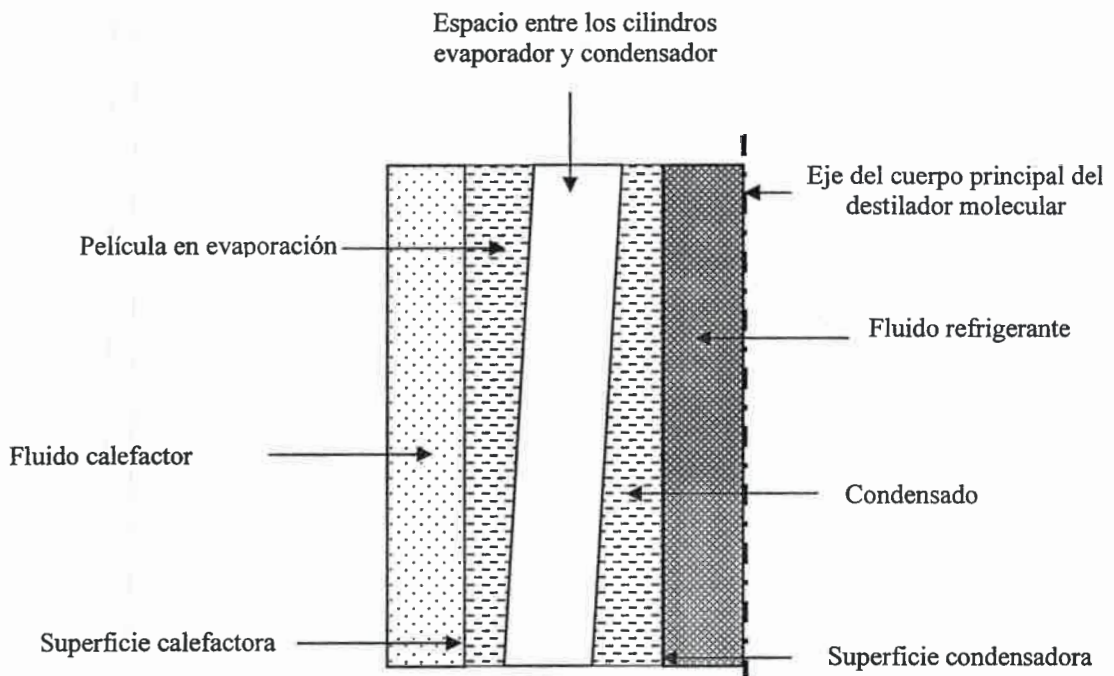


Figura 3-1: Representación de la película descendente en evaporación en el destilador molecular.

El cilindro evaporador es generalmente calefaccionado por un fluido térmico y el cilindro condensador está provisto de un circuito de fluido refrigerante, normalmente agua. La alimentación ingresa por la parte superior del cilindro calefactor, y mediante

un sistema de dispersión de líquidos se constituye una película con un determinado espesor sobre la superficie calefactora. A medida que dicha película desciende, disminuye su espesor debido a que se volatilizan los distintos componentes de la mezcla, simultáneamente aumenta su temperatura y se modifican las concentraciones de las especies que la constituyen. La fracción de líquido que permanece sobre la superficie del cilindro calefactor hasta abandonar el destilador molecular conforma el residuo, rico en los componentes menos volátiles de la mezcla. Los vapores generados en la superficie de la película líquida se condensan al llegar a la superficie del cilindro condensador; así, la nueva fase líquida desciende y abandona el destilador molecular como destilado, rico en los componentes más volátiles de la mezcla.

3.2.2. Consideraciones del modelado matemático

Para establecer el modelo de la película descendente para la destilación molecular de N componentes se realizan las siguientes hipótesis simplificativas:

- a) La geometría es plana dado que el espesor de la película es despreciable respecto del radio del cilindro calefactor. El espesor inicial de la película es del orden de la décima de milímetro, mientras que el radio del cilindro es del orden de los centímetros (Micov y col., 1997).
- b) La operación de destilación se lleva a cabo en estado estacionario.
- c) La película de líquido fluye en régimen laminar.

La hipótesis c) conlleva a la existencia de perfiles de temperatura, además de otros perfiles, de allí el término “película no isotérmica” de este tipo de modelos para diferenciarlo de los de tipo turbulento, de película isotérmica, más simplificados, que suelen utilizarse para representar esta operación.

La **Figura 3-2a** muestra el perfil de temperaturas en la película descendente de espesor h en una posición y , donde T_S es la temperatura en $z = h$. La **Figura 3-2b** muestra el perfil de velocidades de la película descendente en una posición y .

En la entrada al ánulo ($y=0$), la película tiene un espesor inicial h_0 , una temperatura de alimentación T_F , y fracciones molares de la alimentación de cada componente k , x_{Fk} .

En la superficie de la pared calefactora ($z=0$), la velocidad de la película es nula, su temperatura es la de evaporación T_W , generalmente mayor que T_F , y el gradiente de la concentración de cada especie x_k respecto de la coordenada z es nula.

En la superficie interfacial liquido-gas de la película ($z=h$), la velocidad del fluido es máxima, la temperatura es la superficial T_S y las fracciones molares son las superficiales x_{Sk} .

La película de fluido descendente avanza en el sentido positivo de la coordenada y , y para cada posición y se establece un perfil de velocidades diferente al anterior. Con esto, la velocidad es función de dos variables espaciales independientes, z e y , con los siguientes límites de variación: $0 \leq z \leq h$, $0 \leq y \leq H$, donde H es la altura del cilindro evaporador. Es decir, $v_y = v_y(z,y)$.

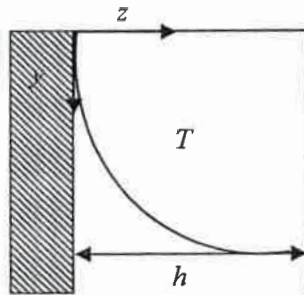


Figura 3-2a: Perfil de temperaturas

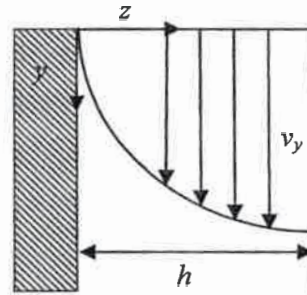


Figura 3-2b: Perfil de velocidades

Debido a la evaporación de los componentes del fluido, el espesor de la película h disminuye en el sentido positivo de y , pues se ha demostrado que las colisiones entre las moléculas en la fase vapor son despreciables y que las moléculas evaporadas que se condensan en la pared refrigerante no se reevaporan (Míčov y col., 1997). De esta manera el espesor de la película es función de la variable independiente y , es decir $h=h(y)$.

La temperatura de la película aumenta desde la temperatura de alimentación T_F y se establece un perfil de temperaturas para cada posición y . Por esto, la temperatura es función de z e y , es decir, $T=T(z,y)$.

Las fracciones molares de cada especie son las correspondientes a la alimentación x_{Fk} , en $y=0$, y luego se establece un perfil de concentraciones de cada

En la superficie de la pared calefactora ($z=0$), la velocidad de la película es nula, su temperatura es la de evaporación T_w , generalmente mayor que T_F , y el gradiente de la concentración de cada especie x_k respecto de la coordenada z es nula.

En la superficie interfacial liquido-gas de la película ($z=h$), la velocidad del fluido es máxima, la temperatura es la superficial T_s y las fracciones molares son las superficiales x_{sk} .

La película de fluido descendente avanza en el sentido positivo de la coordenada y , y para cada posición y se establece un perfil de velocidades diferente al anterior. Con esto, la velocidad es función de dos variables espaciales independientes, z e y , con los siguientes límites de variación: $0 \leq z \leq h$, $0 \leq y \leq H$, donde H es la altura del cilindro evaporador. Es decir, $v_y = v_y(z,y)$.

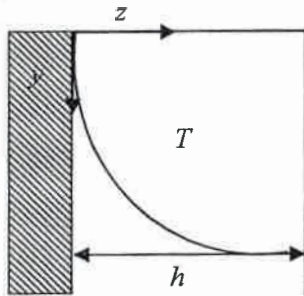


Figura 3-2a: Perfil de temperaturas

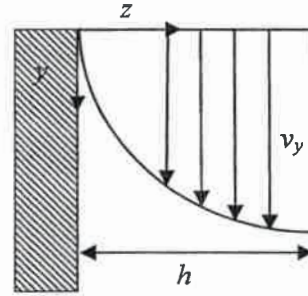


Figura 3-2b: Perfil de velocidades

Debido a la evaporación de los componentes del fluido, el espesor de la película h disminuye en el sentido positivo de y , pues se ha demostrado que las colisiones entre las moléculas en la fase vapor son despreciables y que las moléculas evaporadas que se condensan en la pared refrigerante no se reevaporan (Micov y col., 1997). De esta manera el espesor de la película es función de la variable independiente y , es decir $h = h(y)$.

La temperatura de la película aumenta desde la temperatura de alimentación T_F y se establece un perfil de temperaturas para cada posición y . Por esto, la temperatura es función de z e y , es decir, $T = T(z,y)$.

Las fracciones molares de cada especie son las correspondientes a la alimentación x_{Fk} , en $y=0$, y luego se establece un perfil de concentraciones de cada

especie k en función de los diferentes pares de valores posicionales z e y ; por lo tanto, $x_k = x_k(z, y)$.

Las propiedades físicas, termodinámicas y de transporte de la mezcla, normalmente dependientes de las composiciones y la temperatura, se toman en función de una fracción molar media $x_{mk}(y)$ de cada especie y de la temperatura media $T_m(y)$.

A continuación se plantean las ecuaciones diferenciales que gobiernan los balances de transferencia de cantidad de movimiento, energía y materia con sus correspondientes condiciones iniciales y de frontera.

3.2.3. Balance de cantidad de movimiento en la película descendente

Si se aplica un balance de materia a un elemento estacionario de volumen diferencial a través del cual circula el fluido de la película descendente resulta la siguiente ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v_y) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho v_z) = 0 \quad [3.1]$$

donde:

ρ : Densidad de la mezcla [=] kg/m³

y, z : Coordenadas espaciales [=] m

v_y, v_z : Componentes de la velocidad en las coordenadas espaciales y, z [=] m/s

t : Tiempo [=] s

Por la hipótesis b), $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$. Además si se considera que la densidad de la mezcla en el elemento de volumen diferencial no varía con la posición, la ecuación de continuidad se reduce a:

$$\frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad [3.2]$$

Dado que el fluido de la película circula sólo en el sentido del eje y , esto implica que $v_z = 0$; de la ecuación [3.2] se obtiene la ecuación:

$$\frac{\partial v_y}{\partial y} = 0 \quad [3.3]$$

Por lo tanto el vector velocidad en la dirección de la coordenada y varía sólo con la coordenada z , y esto se cumple para cada posición y , como muestra la siguiente ecuación:

$$v_y = v_y(z) \quad [3.4]$$

Para encontrar la relación funcional con z se plantea la ecuación de Navier-Stokes de un fluido incompresible para la componente y (Bird y col., 1960):

$$\rho \left(\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} \right) = -\frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right) + \rho g_y \quad [3.5]$$

donde:

μ : Viscosidad dinámica de la mezcla [=] kg/m s

g_y : Componente y de la aceleración de la gravedad [=] m/s²

p : Presión estática[=] Pa

Por la hipótesis b) y considerando que la presión p en el sistema no varía a lo largo de la película, aplicando la condición [3.3] a la ecuación [3.5] se obtiene la relación:

$$\mu \frac{d^2 v_y}{dz^2} + \rho g_y = 0 \quad [3.6]$$

Para resolver la ecuación diferencial [3.6], las condiciones de borde son las siguientes:

- Interfase sólido-líquido: La velocidad del fluido en la pared de la superficie calefactora es nula.
- Interfase líquido-gas: El transporte de cantidad de movimiento, y por consiguiente el gradiente dv_y/dz , son despreciables.

Por lo tanto, para encontrar el perfil de velocidades en la posición y , el problema de valores en la frontera a resolver es el representado por:

$$\begin{cases} \frac{d^2 v_y}{dz^2} = \frac{-\rho g_y}{\mu} \\ \frac{dv_y}{dz} = 0 & z = h & y \geq 0 \\ v_y = 0 & z = 0 & y \geq 0 \end{cases} \quad [3.7]$$

Integrando la ecuación diferencial de [3.7] y aplicando las condiciones de borde, se obtiene el perfil de velocidades en la posición y .

$$v_y(z) = \frac{\rho g_y h^2}{2\mu} \left[2 \frac{z}{h} - \left(\frac{z}{h} \right)^2 \right] \quad [3.8]$$

De esta manera se obtiene la funcionalidad entre la velocidad de la película descendente y la coordenada z para una determinada posición y .

La viscosidad y la densidad de la mezcla varían con la posición y , esto es $\mu = \mu(y)$ y $\rho = \rho(y)$, a causa de su dependencia con la temperatura, por lo tanto la ecuación [3.8] se puede escribir como:

$$v_y(z, y) = \frac{\rho(y) g_y h(y)^2}{2\mu(y)} \left[2 \frac{z}{h(y)} - \left(\frac{z}{h(y)} \right)^2 \right] \quad [3.9]$$

La ecuación [3.9] representa la superficie de velocidades de la película en evaporación.

3.2.4. Espesor de la película descendente

Para obtener el espesor h de la película en la posición y es necesario calcular la velocidad media \hat{v}_y en esa posición. Esto resulta de integrar la ecuación [3.9] en el espesor de la película, es decir:

$$\hat{v}_y(y) = \frac{1}{h(y)} \int_0^h v_y(z, y) dz \quad [3.10]$$

Reemplazando la ecuación [3.9] en la ecuación [3.10] e integrando respecto de z resulta la ecuación:

$$\hat{v}_y(y) = \frac{g[h(y)]^2}{3\eta(y)} \quad [3.11]$$

donde $\eta(y) = \frac{\mu(y)}{\rho(y)}$ es la viscosidad cinemática de la mezcla [=] m²/s

El flujo molar del líquido I en función de y se expresa mediante la ecuación:

$$I(y) = \frac{U\rho(y)\hat{v}_y(y)h(y)}{M} \quad [3.12]$$

donde:

I : [=] kmol/s

$U = \pi D$: Perímetro mojado [=] m

D : Diámetro de la superficie cilíndrica calefactora [=] m

M : Peso molecular de la mezcla [=] kg/kmol

Reemplazando la ecuación [3.11] en [3.12] y despejando $h(y)$ resulta la ecuación:

$$h(y) = \sqrt[3]{\frac{3\eta(y)I(y)M}{Ug_y\rho(y)}} \quad [3.13]$$

El valor de h debe actualizarse a través de la dependencia del flujo molar I con la cantidad evaporada acumulada, por lo cual debe plantearse un balance diferencial de masa total, el cual conduce a:

$$\frac{dI}{dy} = -U \sum_{k=1}^N x_k \phi_k \quad [3.14]$$

La condición de borde asociada a esta ecuación es $I=I_0$ para $y=0$.

3.2.5. Balance de energía en la película descendente

Aplicando un balance de energía a un volumen diferencial en la película descendente y despreciando los efectos viscosos, la ecuación de conservación de la energía está dada por:

$$\rho C_v \frac{DT}{Dt} = \lambda \nabla^2 T \quad [3.15]$$

donde:

C_v : Capacidad calorífica de la mezcla a volumen constante [=] J/kg K

λ : Conductividad térmica de la mezcla [=] J/m s K

T : Temperatura de la película [=] K

$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$: Operador Laplaciano.

$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v_y \frac{\partial}{\partial y} + v_z \frac{\partial}{\partial z}$: Derivada sustancial.

Si se expresa la ecuación [3.15] en función de las coordenadas rectangulares y y z , se obtiene:

$$\rho C_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad [3.16]$$

Teniendo en cuenta que el sistema opera en estado estacionario es $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$.

Como el efecto conductivo en el sentido de y es despreciable frente al de z es

$$\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = 0 \text{ y, además } v_z = 0.$$

Finalmente, para un fluido incompresible, es posible considerar iguales la capacidad calorífica a volumen constante C_v y la capacidad calorífica a presión constante C_p (Smith y Van Ness, 2003). De esta manera el balance de energía [3.16] se reduce a:

$$\rho C_p v_y \frac{\partial T}{\partial y} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad [3.17]$$

Para completar el planteo del problema se deben establecer las condiciones de borde del transporte de energía, ellas son:

- La temperatura en $y=0$ es la temperatura de alimentación T_F .
- La temperatura del fluido en la posición $z=0$ es igual a la temperatura de la pared calefactora T_W .
- En la interfase líquido-gas la transferencia de energía se realiza mediante un mecanismo de conducción- evaporación.

De esta manera el problema energético queda definido por el siguiente problema de valores en la frontera:

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho C_p v_y \frac{\partial T}{\partial y} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \\ T = T_F \quad 0 \leq z \leq h \quad y = 0 \\ T = T_W \quad z = 0 \quad y > 0 \\ -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=h} = \sum_{k=1}^N \Delta H v_k x_{Sk} \phi_k \quad z = h \quad y > 0 \end{array} \right. \quad [3.18]$$

donde:

$\Delta H v_k$: Entalpía de vaporización de la especie k [=] J/kmol

x_{Sk} : Fracción molar del componente k en la superficie de evaporación[=] kmol/kmol.

La resolución del problema de valores en la frontera [3.18] permite obtener la superficie de temperaturas en la película descendente.

3.2.6. Balances de materia para el componente k

Planteando el balance de materia en un volumen diferencial de la película descendente a partir de la ecuación de difusión en función de la concentración C_k de la especie k en la mezcla, cuando la difusividad de masa de la especie k en la mezcla no varía con la posición, en función de las coordenadas y y z se obtiene:

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} + \left(v_y \frac{\partial C_k}{\partial y} + v_z \frac{\partial C_k}{\partial z} \right) = D_{km} \left(\frac{\partial^2 C_k}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_k}{\partial z^2} \right) + R_k \quad [3.19]$$

donde:

D_{km} : Difusividad de la especie k en la mezcla [=] m^2/s

C_k : [=] $kmol/m^3$

R_k : Velocidad de generación de la especie k por reacción química [=] $kmol/m^3 s$

Considerando que la operación se lleva a cabo en estado estacionario, $\partial C_k / \partial t = 0$
 Si no hay reacción química, como ocurre en la operación en estudio, $R_k = 0$
 Despreciando el aporte difusivo en el sentido de y frente al de z y considerando fracciones molares $x_k = C_k / C$, donde C es la concentración molar de la mezcla, la ecuación [3.19] se transforma en:

$$v_y \frac{\partial x_k}{\partial y} = D_{km} \frac{\partial^2 x_k}{\partial z^2} \quad [3.20]$$

Para este sistema la fracción molar de la especie k en $y=0$ es la fracción molar de alimentación x_{Fk} y el gradiente de la fracción molaren $z=0$ es nulo.

La densidad de flujo molar de la especie k en el sentido de z , relativa a coordenadas estacionarias, puede escribirse como:

$$N_{kz} = x_k N_z - CD_{km} \frac{\partial x_k}{\partial z} \quad [3.21]$$

donde:

N_{kz} : Densidad de flujo molar de la especie k en la dirección z [=] kmol/m² s

N_z : Densidad de flujo molar en la dirección z [=] kmol/m² s

C : [=] kmol/m³

N : Número de componentes de la mezcla.

Si se considera que en la interfase liquido-gas $x_k = x_{Sk}$ y que no hay reevaporación, la densidad de flujo de la especie k en $z=h$ está dado por el producto $x_{Sk}\phi_k$; aplicando esto a la ecuación [3.21] se obtiene:

$$N_{kz} \Big|_{z=h} = x_{Sk} \phi_k = x_{Sk} \sum_{k=1}^N x_{Sk} \phi_k - CD_{km} \frac{\partial x_k}{\partial z} \Big|_{z=h} \quad [3.22]$$

Esta ecuación permite establecer la condición de borde en la interfase, necesaria para completar el problema de valores en la frontera que gobierna los balances de materia de las especies k . Así, el problema se reduce a:

$$\left\{ \begin{array}{l} v_y \frac{\partial x_k}{\partial y} = D_{km} \frac{\partial^2 x_k}{\partial z^2} \\ x_k = x_{Fk} \quad z > 0 \quad y = 0 \\ \frac{\partial x_k}{\partial z} = 0 \quad z = 0 \quad y > 0 \\ \frac{\partial x_k}{\partial z} = \frac{x_{Sk}}{CD_{km}} \left(\sum_{k=1}^N x_{Sk} \phi_k - \phi_k \right) \quad z = h \quad y > 0 \end{array} \right. \quad [3.23]$$

La velocidad de evaporación de la especie k en el vacío se calcula con la ecuación de Langmuir presentada en el **Capítulo 2**:

$$\phi_k(T) = \frac{Pv_k(T)}{\sqrt{2\pi RM_k T}} \quad [3.24]$$

De esta manera, resolviendo las ecuaciones en derivadas parciales de [3.18] y de [3.23], es posible encontrar las superficies de temperatura y fracción molar de las especies en la película descendente.

Dado que en las condiciones de borde del problema de valores en la frontera para la transferencia de energía está involucrada la composición superficial de la especie k , y ésta se obtiene al resolver el problema de valores en la frontera para la transferencia de masa, ambos problemas deben resolverse simultáneamente; se suma además el cálculo del espesor de película para cada posición vertical, lo cual conduce a la necesidad de integrar simultáneamente y numéricamente todas las ecuaciones anteriormente planteadas.

3.3. Solución numérica del modelado matemático

Para integrar simultáneamente las ecuaciones en derivadas parciales antes presentadas, se adaptó un método implícito de diferencias finitas. Se escribió una función con el entorno *MATLAB 7.0* y se acopló con una función de cálculo de propiedades físicas, termodinámicas y fenomenológicas, las cuales, al variar con la temperatura, deben ser calculadas en forma simultánea a la resolución nodal del método de diferencias finitas.

3.3.1. Descripción del método numérico adaptado

Al utilizar el método de diferencias finitas se debe definir una malla que divida la película descendente en intervalos tanto en la dirección y como en la dirección z . De esta manera quedan determinados los nodos en los cuales se resuelven las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales de [3.18] y de [3.23]. En la **Figura 3-3** se muestra la malla a implementar, de intervalos de longitud Δz en el sentido de z y de longitud Δy en el sentido de y . Los nodos quedan definidos por su posición horizontal i , y su posición vertical j con el par ordenado (i,j) . Los índices de la malla, j e i , son números

naturales. Cada nodo tiene definido el valor de la función u , que varía nodo a nodo. Si n es el número de intervalos en alguna dirección, se tendrá $n+1$ nodos en esa dirección.

Implementando la malla definida a la película descendente tendremos que en los nodos $(i,1)$, con $i=1,2,\dots,nz^{(1)}, nz^{(1)}+1$, se cumplen las condiciones de borde en $y=0$; y en $i=1$, con $j=2,3,\dots, ny, ny+1$, se cumplen las condiciones de borde en $z=0$ de las ecuaciones [3.18] y [3.23]. nz es el número de intervalos en la dirección horizontal y ny es el número de intervalos en la dirección vertical.

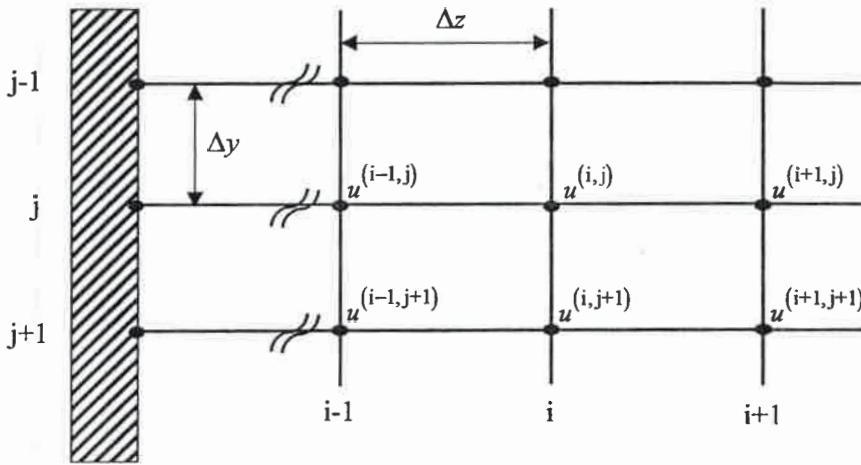


Figura 3-3: Malla para la implementación de diferencias finitas.

La distancia horizontal entre nodos, Δz , se determinará a través del espesor inicial $h^{(1)}$ de la película y del número de intervalos $nz^{(1)}$ elegido para discretizarla coordenada horizontal; y la distancia vertical entre nodos, Δy , se determinará con la altura H del cilindro evaporador y el número de intervalos ny elegido para discretizar la coordenada vertical, esto es:

$$\Delta z = \frac{h^{(1)}}{nz^{(1)}} \tag{3.25a}$$

$$\Delta y = \frac{H}{ny} \tag{3.25b}$$

La relación entre las coordenadas geométricas del sistema, $(z^{(i)}, y^{(j)})$, y los índices

de la malla están dadas por:

$$z^{(i)} = \Delta z(i-1) \tag{3.26a}$$

$$y^{(j)} = \Delta y(j-1) \tag{3.26b}$$

En la **Figura 3-4** se muestra la malla implementada a la película en evaporación con la incorporación del espesor de la película. Como el espesor de la película varía con la posición, para cada valor de j se tiene $h^{(j)}$, y con esto un número de intervalos $nz^{(j)}$ que se calcula con la ecuación:

$$nz^{(j)} = \text{Parte entera} \left(\frac{h^{(j)}}{\Delta z} \right) \tag{3.27}$$

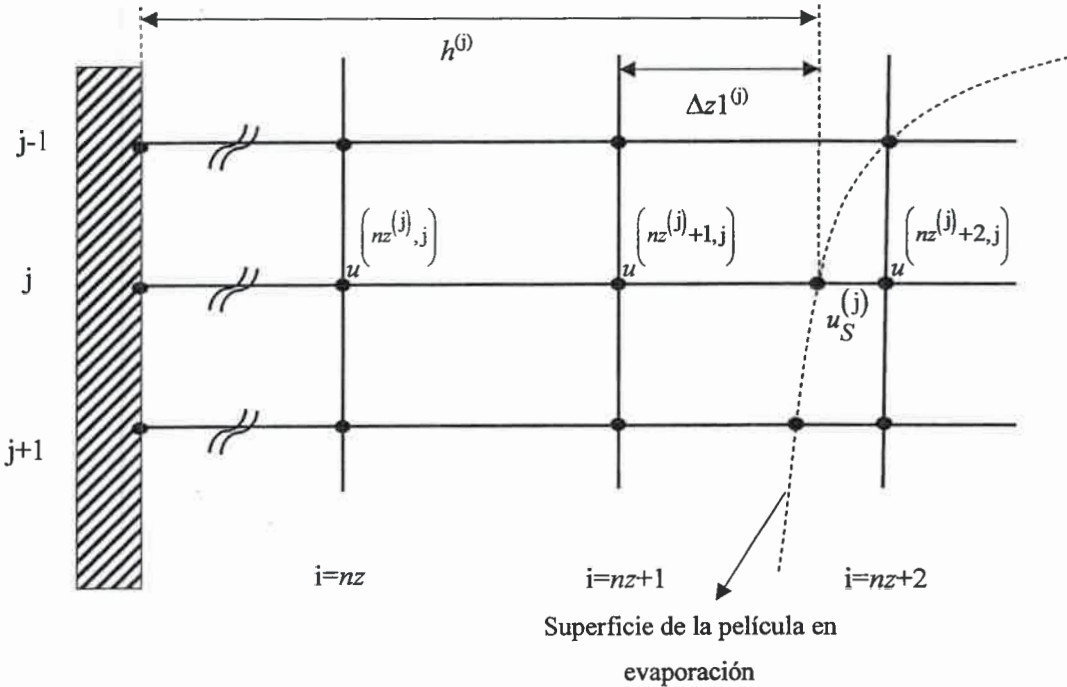


Figura 3-4: Malla implementada a la película en evaporación de espesor variable.

La longitud $\Delta z1^{(j)}$ es la distancia entre el nodo inmediatamente anterior a la superficie de la película y la superficie de la película, por lo tanto $\Delta z1^{(j)}$ puede calcularse con la ecuación:

$$\Delta z 1^{(i)} = h^{(i)} - n z^{(i)} \Delta z \quad [3.28]$$

El método de diferencias finitas requiere de la aplicación de las aproximaciones de derivadas numéricas respectivas a las ecuaciones diferenciales del modelo matemático planteado.

Las ecuaciones diferenciales que conforman el modelo matemático desarrollado en este trabajo son del tipo parabólicas, con la siguiente ecuación representativa:

$$\frac{\partial u}{\partial y} = g \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad [3.29]$$

Donde $u=u(z,y)$ es la variable dependiente, y y z son variables de posición y g es un coeficiente que depende de las propiedades del sistema. Esta ecuación puede resolverse con un método de diferencias finitas explícito, implícito o mixto tipo Crank Nicholson, entre otros.

El método implícito establece que el valor numérico de la función u en el nodo $(i,j+1)$ depende de sus valores conocidos en los nodos (i,j) , $(i-1,j+1)$ e $(i+1,j+1)$ y la derivada primera se expresa mediante:

$$u_y^{(i)} \approx \frac{u^{(i,j+1)} - u^{(i,j)}}{\Delta y} \quad [3.30]$$

donde $u_y^{(i)} = \frac{\partial u}{\partial y}$, y para la derivada segunda se utiliza:

$$u_{zz}^{(j)} \approx \frac{u^{(i+1,j+1)} - 2u^{(i,j+1)} + u^{(i-1,j+1)}}{(\Delta z)^2} \quad [3.31]$$

donde $u_{zz}^{(j)} = \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$.

Reemplazando las ecuaciones [3.30] y [3.31] a la ecuación diferencial parcial parabólica [3.30] se obtiene la siguiente aproximación:

$$\frac{u^{(i,j+1)} - u^{(i,j)}}{\Delta y} = g \frac{u^{(i+1,j+1)} - 2u^{(i,j+1)} + u^{(i-1,j+1)}}{(\Delta z)^2} \quad [3.32]$$

Reordenando la ecuación [3.32], se tiene:

$$u^{(i,j)} = -\frac{\Delta y}{(\Delta z)^2} g u^{(i-1,j+1)} + \left(1 + 2\frac{\Delta y}{(\Delta z)^2} g\right) u^{(i,j+1)} - \frac{\Delta y}{(\Delta z)^2} g u^{(i+1,j+1)} \quad [3.33]$$

donde $u^{(i,j)}$ representa el valor de la función temperatura $T^{(i,j)}$ o el valor de la función concentración $x_k^{(i,j)}$ en el nodo (i,j) .

3.3.2. Balance diferencial de energía en términos de diferencias finitas

Si se escriben los problemas de valor en la frontera [3.18] y [3.23] en términos de las diferencias finitas expuestas, y en función de los índices de la malla establecida, se obtiene un sistema de ecuaciones algebraicas lineales a resolver en forma simultánea. Así, el problema de valores de frontera [3.18] en términos de diferencias finitas resulta:

$$\left\{ \begin{array}{l} T^{(i,j)} = -\alpha^{(i,j)} T^{(i-1,j+1)} + \left(1 + 2\alpha^{(i,j)}\right) T^{(i,j+1)} - \alpha^{(i,j)} T^{(i+1,j+1)} \\ T^{(i,j)} = T_F \quad j=1 \quad i=1,2,\dots,nz^{(1)}+2 \\ T^{(i,j)} = T_W \quad j=2,\dots,ny+1 \quad i=1 \\ T^{(i-1,j+1)} - T^{(i,j+1)} = \frac{\Delta z}{\lambda^{(j)}} \left(\sum_{k=1}^N \Delta H v_k^{(j)} x_{Sk}^{(j)} \phi_k^{(j)} \right) \quad j=2,\dots,ny+1 \quad i=nz^{(j+1)}+2 \end{array} \right. \quad [3.34]$$

donde $\alpha^{(i,j)} = \frac{\Delta y}{(\Delta z)^2} \frac{\lambda^{(j)}}{Cp^{(j)} \rho^{(j)} v_y^{(i,j)}}$.

La temperatura en la superficie de la película, T_s , en la posición $j+1$, se calcula con la siguiente aproximación lineal en la que se considera la temperatura en el nodo $(nz+2,j+1)$ fuera de la película en evaporación:

$$T_S^{(j+1)} = T^{(nz^{(j+1)}+2,j+1)} + \frac{\Delta z l^{(j+1)}}{\Delta z} \left[T^{(nz^{(j+1)}+1,j+1)} - T^{(nz^{(j+1)}+2,j+1)} \right] \quad [3.35]$$

La velocidad $v_y^{(i,j)}$ se calcula con la ecuación [3.9] escrita en términos de las coordenadas nodales de la malla:

$$v_y^{(i,j)} = \frac{\rho^{(j)} g_y (h^{(j)})^2}{2\mu^{(j)}} \left[2 \frac{z^{(i,j)}}{h^{(j)}} - \left(\frac{z^{(i,j)}}{h^{(j)}} \right)^2 \right] \quad [3.36]$$

donde $z^{(i,j)}$ se calcula mediante la ecuación [3.26a]. El espesor $h^{(j)}$ se obtiene de la ecuación [3.13] escrita en función de las coordenadas nodales de la malla, lo que da por resultado:

$$h^{(j)} = \sqrt[3]{\frac{3\eta^{(j)} h^{(j)} I^{(j)}}{\rho^{(j)} U g_y}} \quad [3.37]$$

El flujo molar de la película descendente, $I^{(j)}$, resulta de la diferencia entre el flujo molar en j y los moles evaporados de las especies, como muestra la siguiente ecuación proveniente del uso de aplicar diferencias finitas a la ecuación del balance diferencial de masa total:

$$I^{(j)} = I^{(j-1)} - \Delta y U \sum_{k=1}^N x_{Sk}^{(j)} \phi_k^{(j)} \quad [3.38]$$

El flujo de moles evaporados de la especie k , viene expresado por la ecuación de Langmuir, [3.24], re-escrita en términos de las coordenadas de la malla, como se muestra a continuación:

$$\phi_k^{(j)} = \frac{P v_k^{(j)}}{\sqrt{U M_k T_S^{(j)}}} \quad [3.39]$$

La densidad $\rho^{(j)}$, la viscosidad $\mu^{(j)}$, el calor específico $C_p^{(j)}$ y la conductividad térmica $\lambda^{(j)}$ son propiedades medias de la mezcla en la posición j , mientras que $P v_k^{(j)}$ es

la presión de vapor de la especie k en la posición j y debe evaluarse a la temperatura de la superficie de la película.

El sistema de ecuaciones lineales [3.34] quedará representado por la ecuación matricial:

$$[AT]^{(j)} \mathbf{T}^{(i,j+1)} = \mathbf{bT}^{(j)} \tag{3.40}$$

donde $[AT]^{(j)}$ es la matriz de los coeficientes, \mathbf{T} es el vector de las temperaturas y \mathbf{bT} es el vector de los términos independientes.

Escribiendo el sistema [3.40] en forma desarrollada, se obtiene:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -\alpha^{(i,j)} & 1+2\alpha^{(i,j)} & -\alpha^{(i,j)} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -\alpha^{(i,j)} & 1+2\alpha^{(i,j)} & -\alpha^{(i,j)} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & -\alpha^{(i,j)} & 1+2\alpha^{(i,j)} & -\alpha^{(i,j)} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} T^{(1,j+1)} \\ T^{(2,j+1)} \\ T^{(3,j+1)} \\ \dots \\ T^{(n_z^{(j+1)}+1,j+1)} \\ T^{(n_z^{(j+1)}+2,j+1)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_w \\ T^{(1,j)} \\ T^{(2,j)} \\ \dots \\ T^{(n_z^{(j)}+1,j)} \\ \frac{\Delta z}{\lambda^{(j)}} \sum_{k=1}^N \left(\Delta H_{v_k}^{(j)} x_{Sk}^{(j)} \phi_k^{(j)} \right) \end{bmatrix} \tag{3.41}$$

3.3.3. Balance diferencial de materia en términos de diferencias finitas

Utilizando el procedimiento que se siguió para el balance de energía, cada uno de los balances de materia para las especies k (ecuación [3.23]) puede ser escrito en términos de diferencias finitas dando lugar al siguiente sistema de ecuaciones algebraicas lineales:

$$\left\{ \begin{array}{l} x_k^{(i,j)} = -\beta_k^{(i,j)} x_k^{(i-1,j+1)} + (1 + 2\beta_k^{(i,j)}) x_k^{(i,j+1)} - \beta_k^{(i,j)} x_k^{(i+1,j+1)} \\ x_k = x_{Fk} \quad j=1 \quad i=1, 2, \dots, nz^{(j)} + 2 \\ \frac{x_k^{(1,j)} - x_k^{(2,j)}}{\Delta z} = 0 \quad j=2, \dots, ny+1 \quad i=1 \\ x_k^{(i-1,j+1)} - x_k^{(i,j+1)} = \frac{\Delta z}{C^{(j)} D_{km}^{(j)}} \left(\sum_{k=1}^N x_{Sk}^{(j)} \phi_k^{(j)} - \phi_k^{(j)} \right) \quad j=2, \dots, ny+1 \quad i=nz^{(j)} + 2 \end{array} \right. \quad [3.42]$$

donde $\beta_k^{(i,j)} = \frac{\Delta y}{(\Delta z)^2} \frac{D_{km}^{(j)}}{v_y^{(i,j)}}$. El sistema de ecuaciones lineales [3.42] quedará representado

por la siguiente ecuación matricial:

$$[AX]_k^{(j)} \mathbf{X}_k^{(j+1)} = \mathbf{bX}_k^{(j)} \quad [3.43]$$

donde $[AX]_k^{(j)}$ es la matriz de coeficientes del sistema, $\mathbf{X}_k^{(j+1)}$ es el vector de las incógnitas y $\mathbf{bX}_k^{(j)}$ es el vector de los términos independientes. Escribiendo la ecuación [3.43] en forma desarrollada resulta:

$$\begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -\beta_k^{(i,j)} & 1 + 2\beta_k^{(i,j)} & -\beta_k^{(i,j)} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -\beta_k^{(i,j)} & 1 + 2\beta_k^{(i,j)} & -\beta_k^{(i,j)} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & -\beta_k^{(i,j)} & 1 + 2\beta_k^{(i,j)} & -\beta_k^{(i,j)} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_k^{(1,j+1)} \\ x_k^{(2,j+1)} \\ x_k^{(3,j+1)} \\ \dots \\ x_k^{(nz^{(j+1)}+1,j+1)} \\ x_k^{(nz^{(j+1)}+2,j+1)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ x_k^{(1,j)} \\ x_k^{(2,j)} \\ \dots \\ x_k^{(nz^{(j+1)},j)} \\ \frac{\Delta z x_{Sk}^{(j)}}{D_{km}^{(j)} C^{(j)}} \left(\sum_{k=1}^N x_{Sk}^{(j)} \phi_k^{(j)} - \phi_k^{(j)} \right) \end{bmatrix} \quad [3.44]$$

[3.44]

De la misma forma que para la temperatura superficial, las composiciones superficiales $x_{Sk}^{(j)}$ de cada compuesto k , de la mezcla líquida, se aproximan con la siguiente ecuación lineal:

$$x_{Sk}^{(j+1)} = x_k^{(nz^{(j+1)}+2, j+1)} + \frac{\Delta z 1^{(j)}}{\Delta z} \left[x_k^{(nz^{(j+1)}+1, j+1)} - x_k^{(nz^{(j+1)}+2, j+1)} \right] \quad [3.45]$$

Suponiendo que las propiedades físicas, termodinámicas y de transporte presentan una variación despreciable con pequeñas variaciones de la posición, una vez que se obtienen los vectores $\mathbf{T}^{(j)}$ y $\mathbf{X}_k^{(j)}$, se pueden calcular las propiedades en la posición siguiente $j+1$, a partir de la temperatura media $T_m^{(j)}$ y las composiciones medias $x_{mk}^{(j)}$ correspondientes a la posición j .

3.3.4. Propiedades físicas, termodinámicas y de transporte de la mezcla oleosa en función de las coordenadas de la malla

Las propiedades de la mezcla líquida se calculan a partir de las propiedades de cada compuesto que la conforman y su composición media $x_{mk}^{(j)}$. A su vez, las propiedades de cada compuesto que dependen de la temperatura se calculan en función de la $T_m^{(j)}$ en cada posición j . La descripción detallada de la estimación de las propiedades dependientes de la temperatura para cada compuesto k se verá en el **Capítulo 4**.

La temperatura media en la posición j , $T_m^{(j)}$, se calcula con el vector resultante de la solución del sistema [3.41] mediante la siguiente ecuación:

$$T_m^{(j)} = \frac{\sum_{i=1}^{nz^{(j)}+2} T^{(i,j)}}{nz^{(j)} + 2} \quad [3.46]$$

Análogamente la fracción molar media de cada componente k , en la posición j , se calcula a partir de las componentes del vector composición obtenido de la resolución del sistema [3.45], reemplazadas en la siguiente ecuación:

$$x_{mk}^{(j)} = \frac{\sum_{i=1}^{nz^{(j)}+2} x_k^{(i,j)}}{nz^{(j)} + 2} \quad [3.47]$$

donde $x_{mk}^{(j)}$ es la fracción molar media del componente k [=] kmol/kmol

3.4. Diagrama de flujo del código computacional

Para resolver el problema planteado en términos de diferencias finitas mediante el código computacional desarrollado en este trabajo es necesario ingresar los valores de flujo volumétrico, composición y temperatura de la alimentación, temperatura de la pared calefactora y el peso molecular de cada componente k .

Las funciones de las propiedades físicas, termodinámicas y de transporte de las especies intervinientes en relación a la temperatura deben estar disponibles en una rutina paralela. Además es necesario definir el número de intervalos entre los cuales se divide la longitud y espesor de la película descendente.

En la **Figura 3-5** se muestra el diagrama de flujo del código computacional desarrollado como parte de este trabajo de tesis. A partir de los datos, el código computacional realiza los cálculos necesarios para encontrar los perfiles de velocidad, temperatura y concentración de las especies que componen la película en evaporación.

En el último paso se obtienen los moles de residuo Re , su composición molar media x_{Rk} , y los moles de destilado De , como la diferencia entre los moles alimentados y los moles de residuo.

A partir de estos resultados se calculan los siguientes porcentajes y composiciones con la finalidad de comparar los resultados de la simulación con los resultados experimentales:

Porcentaje en masa de destilado: %D/F

Porcentaje en masa de residuo: %R/F

Porcentaje de recuperación de la especie k en el destilado: %Rec_{Dk}

Porcentaje de recuperación de la especie k en el residuo: $\%Rec_{Rk}$

Composición másica de la especie k en el destilado: w_{Dk}

Composición másica de la especie k en el residuo: w_{Rk}

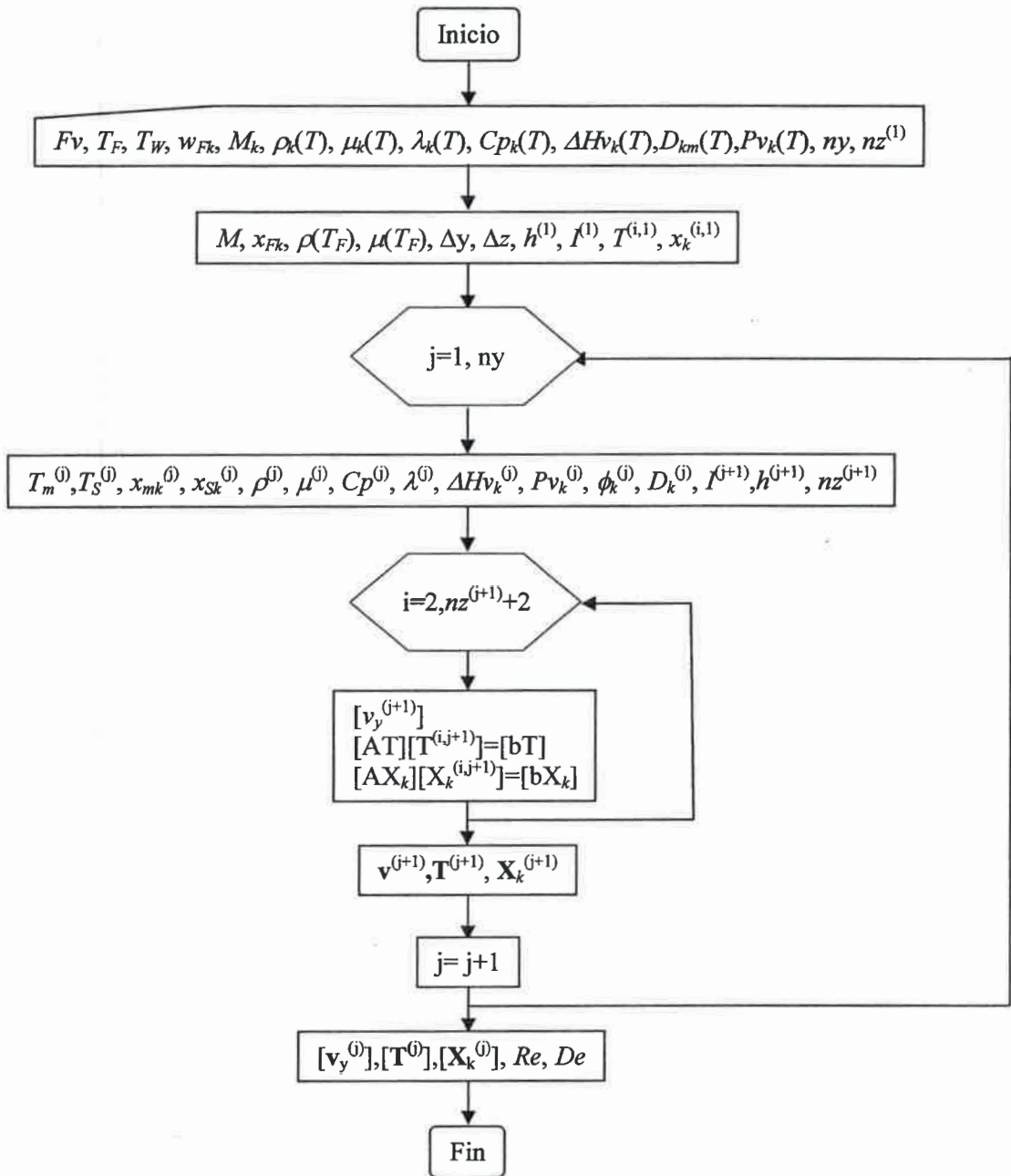


Figura 3-5: Diagrama de flujo para el cálculo de los perfiles de velocidad, temperatura y concentración en la película descendente.

3.5. Resultados de la destilación molecular del DD de aceite de girasol

Con la finalidad de validar el modelo matemático presentado en las secciones anteriores se comparan los datos experimentales de bibliografía (Pramparo y col., 2005 y 2008) con los resultados de la simulación. Los datos experimentales provienen de la destilación molecular del DD de aceite de girasol, realizada en dos etapas consecutivas con la finalidad de separar los ácidos grasos en una primera etapa y recuperar los tocoferoles y esteroides en una segunda etapa.

La **Figura 3-6** muestra un esquema propuesto del proceso de destilación molecular en dos etapas. La corriente 1 de alimentación ingresa al destilador DM1; allí se obtienen como productos las corrientes 2 y 3, residuo y destilado de la primera etapa respectivamente. La corriente 3 ingresa a un tanque de almacenamiento TK1 impulsada por la bomba B1. La corriente 2 ingresa a la segunda etapa de destilación que se lleva a cabo en el destilador DM2, del cual salen como productos las corrientes 4 y 5, residuo y destilado de la segunda etapa respectivamente. Las corrientes 6 y 7 corresponden a las conexiones al sistema de vacío.

Para encontrar la temperatura a la cual es posible separar en mayor proporción a los ácidos grasos, que por ser los componentes más volátiles de la mezcla se acumulan en el destilado, la primera etapa se realizó a diferentes temperaturas: 100, 110, 120, 130 y 140 °C. La temperatura que más favoreció la separación de ácidos grasos fue de 110 °C.

Con el propósito de conocer a qué temperatura se obtiene una mayor recuperación de tocoferoles y esteroides en el destilado, la segunda etapa se alimentó con el residuo de la primera etapa a 110 °C, relativamente libre de ácidos grasos, y se realizó a 170 y 190 °C. La temperatura a la cual se separaron en mayor proporción los tocoferoles y esteroides fue de 170 °C.

Composición de la materia prima

En la **Tabla III-1** se presenta la composición de la materia prima sometida a destilación molecular.

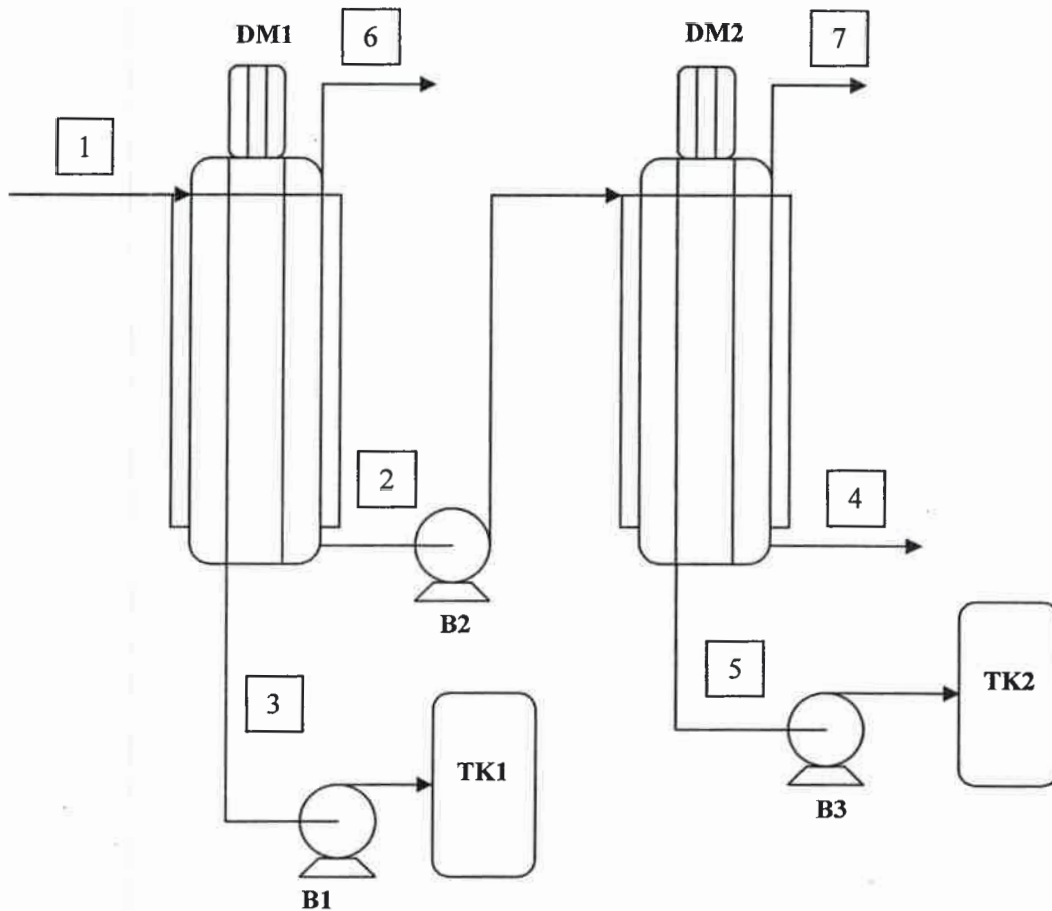


Figura 3-6: Esquema del proceso de destilación molecular en dos etapas.

Condiciones operativas

En ambas etapas el flujo de alimentación fue de 1,9 ml/min y su temperatura $T_F=45\text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura de condensación se fijó en $25\text{ }^\circ\text{C}$ y la presión de trabajo en un valor de 10^{-5} atm .

Equipo utilizado

La destilación molecular se llevó a cabo en un equipo KDL4-UIC, de película descendente, con una superficie de evaporación de 4 dm^2 y una superficie de condensación de 2 dm^2 . El sistema de vacío está compuesto por una bomba difusora y una bomba mecánica, capaz de alcanzar un vacío máximo de 10^{-5} atm , con una alimentación máxima de $0,5\text{ kg/h}$. La **Figura 3-7** muestra un esquema del equipo.

Tabla III-1: Composición del DD de aceite de girasol.

Componente	% másico
a-tocoferol	3,87
δ-tocoferol	1,17
β y γ-tocoferol	3,72
Tocoferoles totales	7,76
β-sitosterol	4,12
campesterol	1,65
stigmasterol	1,68
Esteroles totales	7,45
Acidez (como ácido oleico)	35,08

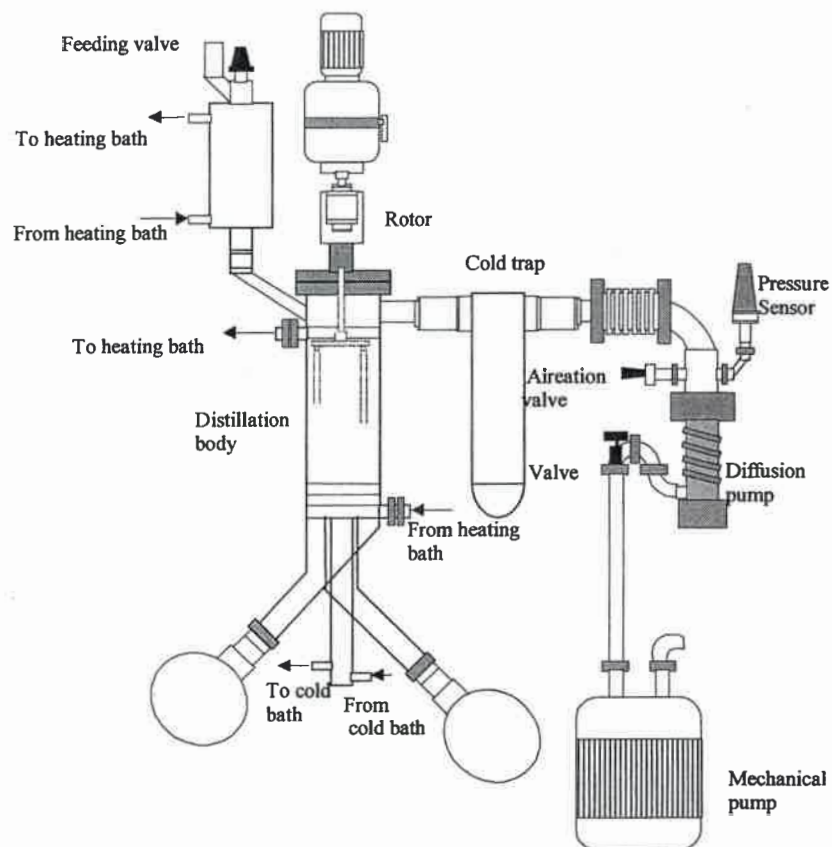


Figura 3-7: Esquema del equipo de destilación molecular KDL4-UIC.

Resultados experimentales de la destilación molecular

La **Tabla III-2** muestra los resultados experimentales para la primera etapa a 110 °C. La alimentación porcentual se expresa como porcentaje másico. En ella se observa que en la primera etapa ingresa la alimentación con un 35,08% de ácidos grasos y un 15,21% de tocoferoles y esteroides totales.

El destilado de la primera etapa es el 38,47% de la alimentación y tiene una composición de 57,71% de ácidos grasos, mientras que los esteroides y tocoferoles han permanecido en el residuo. Es decir que la composición en tocoferoles y esteroides totales ha pasado de un 15,21% en la alimentación a un 25,21% en el residuo.

La **Tabla III-3** muestra los resultados para la segunda etapa llevada a cabo a una temperatura de 170 °C, a la cual ingresa la alimentación con un 21,67% de ácidos grasos y un 25,21% de tocoferoles y esteroides totales. En ella se observa que el destilado de la segunda etapa es el 57,26% de la alimentación y tiene una composición de 37,4% de ácidos grasos, mientras que los esteroides y tocoferoles están presentes en un 41,77%. El residuo tiene una composición del 7% de ácidos grasos y un 4,29% de tocoferoles y esteroides totales, que han pasado al destilado en gran proporción.

Tabla III-2: Resultados de la primera etapa de la destilación molecular del DD de aceite de girasol a 110 °C.

Primera etapa	%F	%D/F	%R/F
Masa total	100	38,47	60,24
α-tocoferol	3,87	0	6,42
δ-tocoferol	1,17	0	1,94
β y γ-tocoferol	2,72	0	4,51
Tocoferoles totales	7,76	0	12,87
β- sitosterol	4, 12	0	6,83
campesterol	1,65	0	2,73
stigmasterol	1,68	0	2,78
Esteroides totales	7,45	0	12,34
Acidez (como ácido oleico)	35,08	57,71	21,67

La composición en tocoferoles y esteroides totales ha pasado de un 15,21% en la alimentación de la primera etapa a un 41,77% en el destilado de la segunda etapa.

3.6. Validación del modelo matemático

Con la finalidad de validar el modelo matemático desarrollado en esta tesis se realiza el cálculo de las composiciones de los productos de la destilación molecular del DD de aceite de girasol. Los resultados obtenidos se contrastan con los datos experimentales presentados en el apartado 3.5.

Tabla III-3: Resultados de la segunda etapa de la destilación molecular del residuo de DD de girasol obtenido a 110 °C. Temperatura de evaporación 2° etapa: 170 °C.

Segunda etapa	%F	%D/F	%R/F
Masa total	100	57,26	29,72
α -tocoferol	6,42	10,73	0,92
δ -tocoferol	1,94	3,30	0,17
β y γ -tocoferol	4,51	7,57	0,58
Tocoferoles totales	12,87	21,6	1,67
β - sitosterol	6,83	11,11	1,56
campesterol	2,73	4,49	0,52
Stigmasterol	2,78	4,57	0,54
Esteroides totales	12,34	20,17	2,62
Acidez (como ácido oleico)	21,67	37,40	7,00

Para efectuar el cálculo de las composiciones de los productos se establecieron los números de intervalos $n_y=100$ y $n_z=100$. Si bien el espesor de la película es aproximadamente tres órdenes menor en magnitud que su longitud (Lutisan y col., 2002), se requiere una substancial cantidad de intervalos en las direcciones horizontal y vertical para obtener una buena aproximación de los perfiles de velocidad, temperatura

y composición, de lo que depende obtener una adecuada aproximación de las composiciones y temperatura superficiales, ya que influyen en gran medida en la velocidad de evaporación. El número de intervalos debe elegirse adecuadamente debido a que un número de intervalos muy alto conduce a importantes errores de redondeo y un número demasiado pequeño produce importantes errores de truncamiento.

Dado que la mezcla lipídica de alimentación al proceso posee una importante cantidad de compuestos, no todos detectados cromatográficamente, se han simulado agrupándolos en cuatro clases de compuestos, donde cada grupo está conformado por sustancias de características similares, y representados por los más abundantes o representativos del grupo. Así, se consideran como componentes de la alimentación a la primera etapa los siguientes pseudocomponentes:

- **A:** Mezcla de ácidos grasos: Los ácidos grasos están presentes en el DD del aceite de girasol con la siguiente composición: 11,31% de Ácido Palmítico, 6,02% de Ácido Estearico, 21,61% de Ácido Oleico, 59,88% de Ácido Linoleico y 1,18% de otros. Se consideró una mezcla con los cuatro ácidos grasos detectados conservando estas relaciones másicas entre ellos.
- **B:** Mezcla de monoglicéridos: Los monoglicéridos son ésteres de glicerina con una molécula de los ácidos grasos antes mencionados. Se consideró una mezcla de Monopalmitina, Monoestearina, Monooleína y Monolinoleína en la misma proporción que los ácidos grasos.
- **C:** Mezcla de tocoferoles totales y esteroides totales, con las composiciones de tocoferoles y esteroides totales determinadas cromatográficamente. Los tocoferoles fueron representados por el α -tocoferol y los esteroides por el sitosterol.
- **D:** Mezcla de triglicéridos: Los triglicéridos son ésteres de glicerina con tres moléculas de los ácidos grasos. Se consideró una mezcla de Tripalmitina, Triestearina, Trioleína y Trilinoleína en la misma proporción que los ácidos grasos determinada en la mezcla de alimentación.

La alimentación de la primera etapa de la destilación de la mezcla oleosa tiene las composiciones másicas w_{Fk} , mostradas en la **Tabla III-4**. Las composiciones de los compuestos **B** y **D** se estimaron mediante el cierre de los balances de masa sobre los resultados experimentales

Tabla III-4: Composición másica del DD de aceite de girasol alimentado a la primera etapa de la destilación molecular.

	$w_{Fk}[\text{Kg/Kg}]$
A	0,351
B	0,269
C	0,152
D	0,228

En la **Tabla III-5** se muestran, para las diferentes temperaturas a las que se llevó a cabo la primera etapa, los resultados experimentales y los resultados de la simulación, con el correspondiente error relativo porcentual referido a los datos experimentales. En esta etapa se persigue obtener el compuesto **A** lo más puro posible en el destilado, y con el mayor rendimiento, así como el compuesto **C** en el residuo.

En la **Tabla III-5** se observa que el porcentaje de destilado aumenta con el incremento de la temperatura; esto se debe a la incidencia directa de la temperatura superficial sobre la presión de vapor de los componentes. La presión de vapor es directamente proporcional a la temperatura superficial, por lo tanto aumenta la cantidad de cada especie que pasa a la fase vapor. El porcentaje del compuesto **A** en el destilado disminuye con el aumento de temperatura a causa del incremento de la cantidad evaporada de los compuestos **B**, **C** y **D**.

A medida que la temperatura de destilación varía entre 100 y 140 °C, el porcentaje del compuesto **C** en el residuo varía entre un 21,10% y 21,96%; entre estos valores se observa un aumento y luego una disminución del porcentaje. Este efecto se debe a que a menores temperaturas todas las especies permanecen en mayor proporción en el residuo, reduciendo de esta manera la composición de **C**. A medida que la temperatura aumenta la especie **C** se concentra en el residuo, porque los compuestos **A** y **B** se evaporan en mayor proporción, pero esto ocurre hasta un punto en el que el compuesto **C** comienza a evaporar y pasa al destilado disminuyendo su composición en el residuo.

Tabla III-5: Resultados experimentales y resultados de la simulación de la primera etapa de la destilación molecular del DD de aceite de girasol (los % son máscicos).

$T_w=100\text{ }^\circ\text{C}$	Experimental	Simulación	Error %
<i>%D/F</i>	27,90	27,88	0,07
<i>% de A en el Destilado</i>	60,20	54,25	9,88
<i>% de C en el Residuo</i>	21,10	20,39	3,36
$T_w=110\text{ }^\circ\text{C}$	Experimental	Simulación	Error %
<i>%D/F</i>	38,47	38,49	0,05
<i>% de A en el Destilado</i>	57,71	52,87	8,38
<i>% de C en el Residuo</i>	24,72	22,76	7,94
$T_w=120\text{ }^\circ\text{C}$	Experimental	Simulación	Error %
<i>%D/F</i>	50,20	50,21	0,02
<i>% de A en el Destilado</i>	52,30	51,09	2,30
<i>% de C en el Residuo</i>	24,28	25,54	5,20
$T_w=130\text{ }^\circ\text{C}$	Experimental	Simulación	Error %
<i>%D/F</i>	60,00	60,15	0,25
<i>% de A en el Destilado</i>	46,66	49,24	5,54
<i>% de C en el Residuo</i>	24,06	27,50	14,29
$T_w=140\text{ }^\circ\text{C}$	Experimental	Simulación	Error %
<i>%D/F</i>	64,10	64,41	0,49
<i>% de A en el Destilado</i>	49,99	48,13	3,71
<i>% de C en el Residuo</i>	21,96	26,96	21,96

El error relativo porcentual para el destilado es menor al 1% en todos los casos. El error relativo porcentual para la composición de A en el destilado no supera el 10%. El error porcentual para la composición de la especie C en el residuo es mayor al 10% en las temperaturas de 130 y 140 °C, aunque no supera el valor de 25%.

El requerimiento de la primera etapa de la operación, de eliminar los ácidos grasos en el destilado, conduce a que la temperatura más adecuada de las experimentadas sea la de 110 °C; además a esta temperatura se favorece la retención del compuesto C en el residuo. Por ende, el residuo de la primera etapa a 110 °C es el más apropiado para someterlo a una segunda etapa con la finalidad de purificar los tocoferoles y esteroides.

En la **Tabla III-6** se muestra la composición másica del residuo obtenida de la simulación de la primera etapa a 110 °C; esta mezcla es la que alimenta a la segunda etapa de la destilación.

Tabla III-6: Composición del DD de aceite de girasol alimentado a la segunda etapa de la destilación molecular.

	w_{Fk} [Kg/Kg]
A	0,255
B	0,214
C	0,228
D	0,303

En la **Tabla III-7** se muestran los resultados experimentales y los resultados de la simulación con el correspondiente error relativo porcentual para las diferentes temperaturas a las que se llevó a cabo la segunda etapa.

En dicha tabla se observa que el porcentaje de destilado se mantiene con un error menor al 1%. El porcentaje del compuesto A en el destilado disminuye y el error aumenta con el aumento de la temperatura. El porcentaje del compuesto C en el destilado disminuye con el aumento de la temperatura de destilación; esto se debe a que también están pasando a la fase vapor las especies menos volátiles. A 170 °C se obtiene

un error del 14,58% para el porcentaje del compuesto C en el destilado y disminuye notablemente a una temperatura de 190 °C.

Tabla III-7: Resultados experimentales y resultados de la simulación de la segunda etapa de la destilación molecular del DD de aceite de girasol (los % son máxicos).

$T_w=170\text{ °C}$	Experimental	Simulación	Error %
%D/F	57,26	57,51	0,44
% de A en el Destilado	37,40	37,92	1,39
% de C en el Destilado	36,55	31,22	14,58
$T_w=190\text{ °C}$	Experimental	Simulación	Error %
%D/F	70,93	70,63	0,42
% de A en el Destilado	30,70	34,95	13,84
% de C en el Destilado	27,53	26,90	2,30

3.7. Análisis de la consistencia del modelado matemático

Dado que el flujo de destilado que se extrae como producto de la destilación molecular es el resultado del aporte de las evaporaciones en las diferentes posiciones a lo largo de la película en evaporación, es preciso constatar que esos aportes de flujo, así como las composiciones medias del destilado, calculados con el modelo satisfagan los balances de masa global y para cada especie.

La **Figura 3-8** muestra el flujo molar I a lo largo de la película descendente, los flujos de contribución al destilado $de^{(j)}$ y los flujos de contribución al destilado de la especie k $de_k^{(j)}$, el residuo Re y el destilado De con sus correspondientes composiciones medias x_{Rk} y x_{Dk} respectivamente.

Los moles de destilado de la especie k en la posición j se calculan mediante la ecuación:

$$de_k^{(j)} = U\phi_k^{(j)}x_{Sk}^{(j)}\Delta y \quad [3.48]$$

donde $de_k^{(j)}$ es el aporte al flujo molar de destilado de la especie k en la posición j [=] kmol/s

Luego, los moles totales destilados de la especie k serán la suma de los moles destilados en cada posición j , como muestra la siguiente ecuación:

$$de_k = \sum_{j=1}^{ny+1} de_k^{(j)} \quad [3.49]$$

donde de_k es el flujo molar de destilado de la especie k , [=] kmol/s

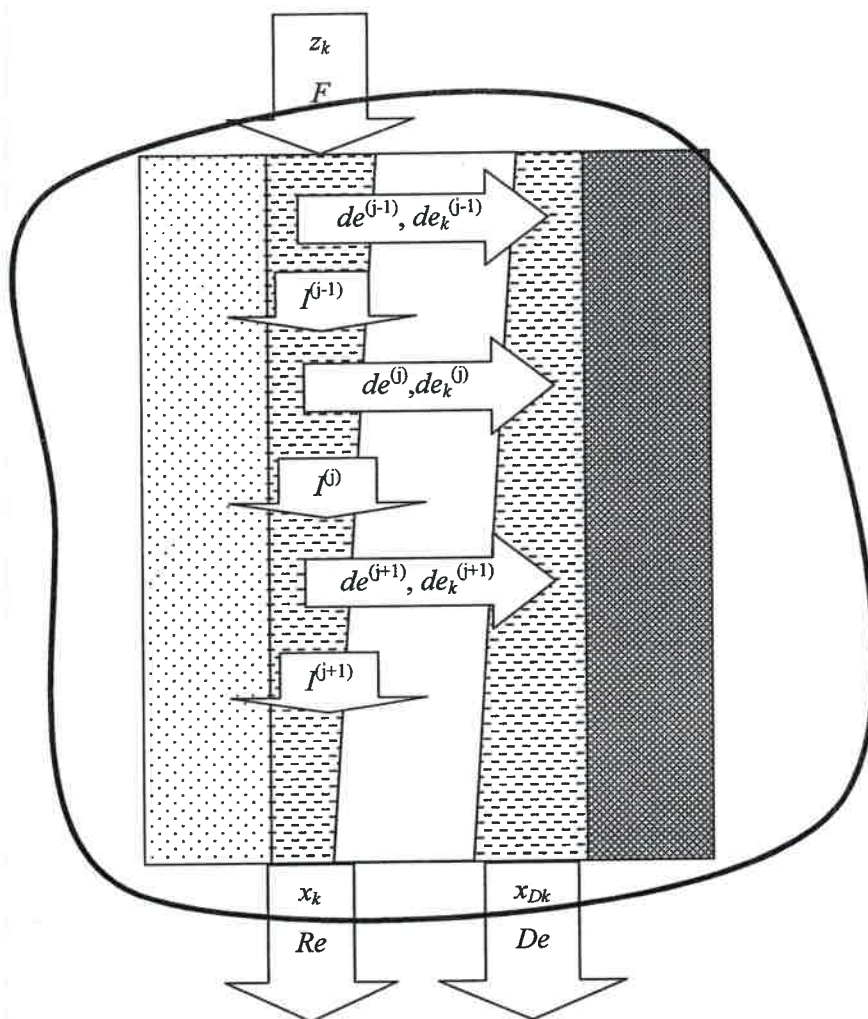


Figura 3-8: Representación de las variables a utilizar en el análisis de consistencia.

Por otra parte, el destilado en la posición j resulta de la suma de los moles destilados de cada especie k :

$$de^{(j)} = \sum_{k=1}^N de_k^{(j)} \quad [3.50]$$

donde $de^{(j)}$ es el flujo molar de destilado en la posición j [=] kmol/s

Los moles destilados totales se calculan como suma de los aportes en cada posición j mediante la ecuación:

$$de = \sum_{j=1}^{ny+1} de^{(j)} \quad [3.51]$$

donde de es el flujo molar de destilado [=] kmol/s

La composición de la especie k en el destilado final es el cociente entre las ecuaciones [3.49] y [3.51], como muestra la siguiente ecuación:

$$x_{dk} = \frac{de_k}{de} \quad [3.52]$$

donde x_{dk} es la fracción molar del componente k [=] kmol/kmol

El residuo Re es el flujo molar calculado en $j=ny+1$, como se expresa en la ecuación:

$$Re = I^{(ny+1)} \quad [3.53]$$

con Re [=] kmol/s

Realizando un balance de masa en el entorno mostrado en la **Figura 3-8** se obtiene la ecuación:

$$De = F - Re \quad [3.54]$$

donde

De : Flujo molar de destilado [=] kmol/s

F : Flujo molar de alimentación [=] kmol/s

El balance de masa global para cada especie en el entorno de la **Figura 3.6** proporciona las composiciones de las especies en el destilado De mediante la ecuación:

$$x_{Dk} = \frac{Fx_{Fk} - Rex_{Rk}}{De} \quad [3.55]$$

donde:

x_{Fk} : Fracción molar del componente k en la alimentación [=] kmol/ kmol

x_{Dk} : Fracción molar del componente k en el destilado [=] kmol/ kmol

x_{Rk} : Fracción molar del componente k en el residuo [=] kmol/ kmol

Para verificar la consistencia del modelo se compara el flujo de destilado calculado con la ecuación [3.51] con el flujo de destilado calculado mediante la ecuación [3.54], y la fracción molar en el destilado calculada con la ecuación [3.52] con la calculada mediante la ecuación [3.55].

El estudio de la consistencia del modelo se realizó simulando la destilación molecular del DD del aceite de girasol utilizado para la primera etapa de destilación. De la comparación de los caudales de destilado calculados de ambas formas se observan diferencias poco significativas (menores al 0,01%), y de la comparación de las composiciones de los componentes k calculadas de ambas formas se observan diferencias no mayores al 1%.

3.8. *Performance* del destilador molecular modelado para la aplicación en estudio

En las **Figuras 3-9 a 3-12** se muestran las curvas correspondientes al espesor de la película descendente, a la temperatura superficial y a la composición de las especies que conforman la mezcla oleosa destilante. Para el espesor de película y la temperatura superficial se puede observar la longitud de relajación.

La longitud de relajación, medida desde $y=0$ m, es aquella para la cual un parámetro dado se hace prácticamente asintótico a un valor (Cvengros y col., 2000a).

Las curvas se obtuvieron mediante la resolución del modelo matemático desarrollado en este trabajo de tesis, para la destilación del DD del aceite de girasol en un destilador molecular de longitud 0,25 m y radio 0,025 m.

En la **Figura 3-9** se muestra el espesor de la película descendente para diferentes temperaturas de destilación, con una temperatura de alimentación $T_F=45\text{ °C}$.

Se observa que el espesor de la película a la entrada del cilindro calefactor es de 0,33 mm y su valor es menor a medida que aumenta la temperatura de destilación para una posición dada. La longitud de relajación para todos los casos estudiados es de aproximadamente 10 cm.

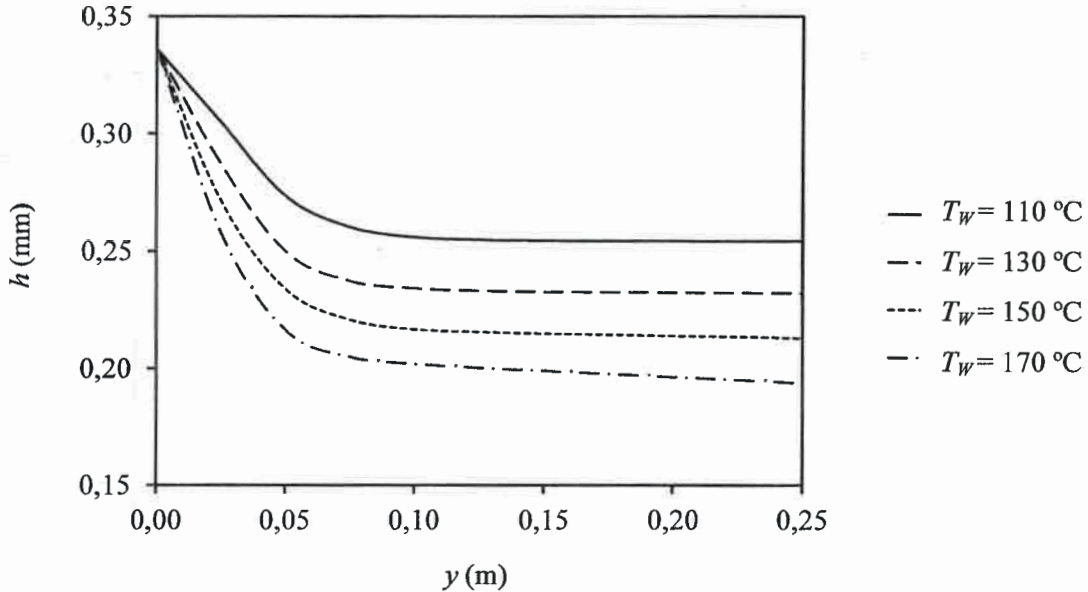


Figura 3-9: Espesor de la película descendente para diferentes temperaturas de destilación a lo largo del destilador molecular.

En la **Figura 3-10** se muestra el espesor de la película para diferentes temperaturas de alimentación a $T_w=110\text{ °C}$. Se observa que a mayor temperatura de alimentación, menor es el espesor de la película en $y=0\text{ m}$; este comportamiento se debe a la dependencia de h con la viscosidad de la mezcla alimentada, y de esta última con la temperatura. La longitud de relajación es menor para mayores temperaturas de alimentación.

En la **Figura 3-11** se muestra la temperatura superficial de la película descendente a lo largo del cilindro calefactor. En la entrada la temperatura es la de alimentación y luego aumenta rápidamente hasta alcanzar el valor de la temperatura de la pared calefactora.

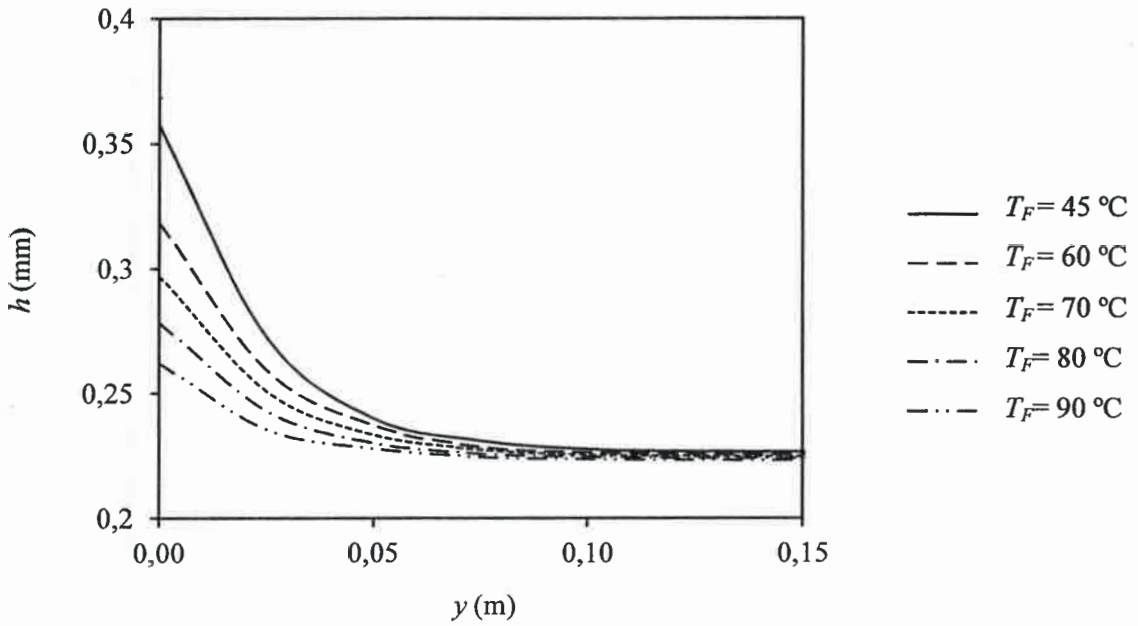


Figura 3-10: Espesor de la película descendente a lo largo del destilador molecular para diferentes temperaturas de alimentación.

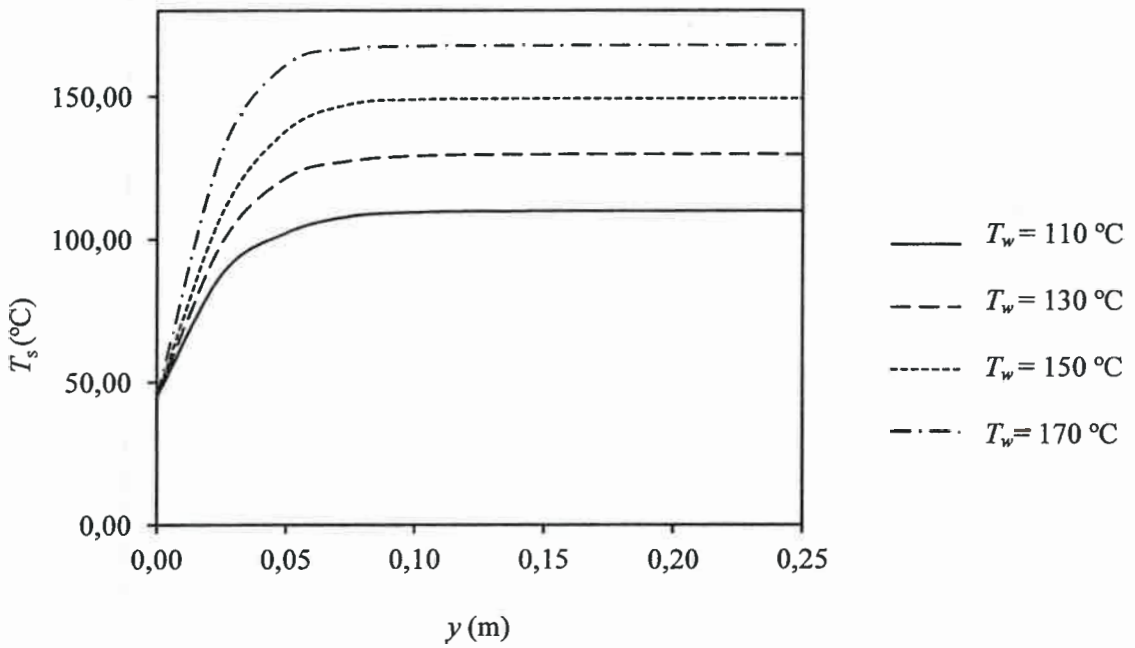


Figura 3-11: Temperatura superficial de la película descendente a lo largo del destilador molecular para diferentes temperaturas de evaporación.

En la **Figura 3-12** se muestra la variación de las composiciones de las especies que conforman la mezcla en la superficie de la película descendente para una alimentación a 45 °C y una temperatura de destilación de 110 °C. Se observa que las composiciones de las especies **A** y **B** descienden a lo largo del cilindro calefactor, dado que son las especies que pasan a la fase vapor en mayor proporción, pues son las que presentan mayor presión de vapor; en consecuencia las composiciones de las especies **B** y **C** aumentan en la superficie de la película.

En las **Figuras 3-13 a 3-15** se muestran las superficies conformadas por los perfiles de velocidad, temperatura y composición obtenidos de la simulación de la película descendente en flujo laminar.

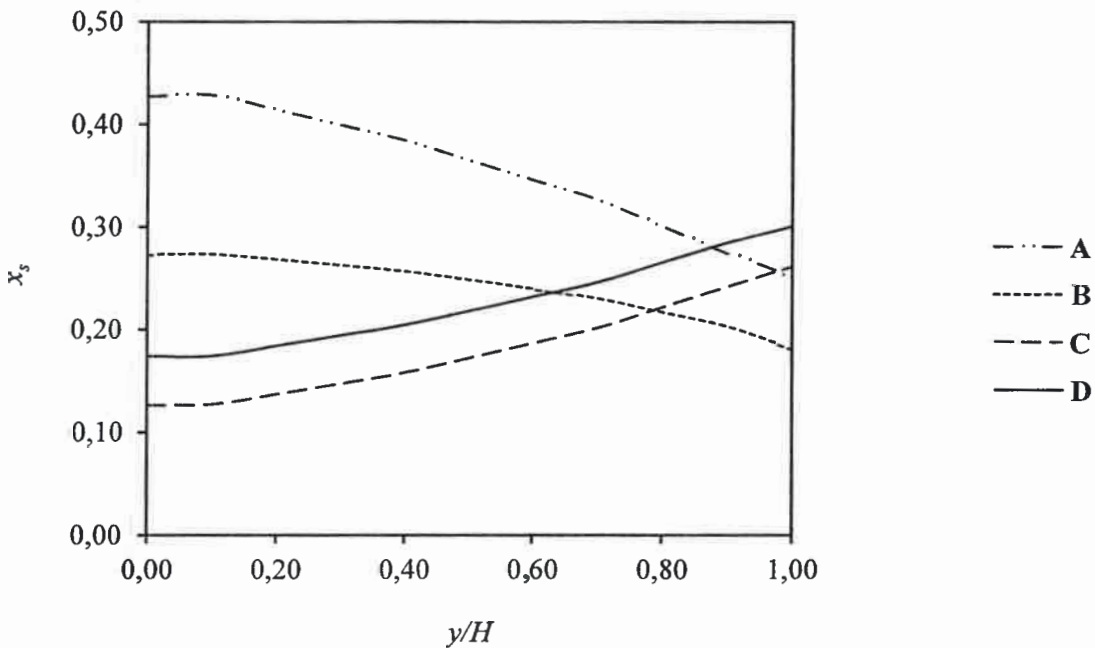


Figura 3-12: Composición molar superficial de la película descendente a lo largo del destilador molecular.

En la **Figura 3-13** se observan los perfiles de temperatura. Desde $y = 0$ m hasta $y = 0,05$ m aproximadamente, se puede observar que los perfiles son variables, y varían desde la temperatura de la pared calefactora, en $z=0$ m, hasta la temperatura de la superficie de la película descendente, en $z=h$. De allí en adelante se establecen perfiles casi constantes.

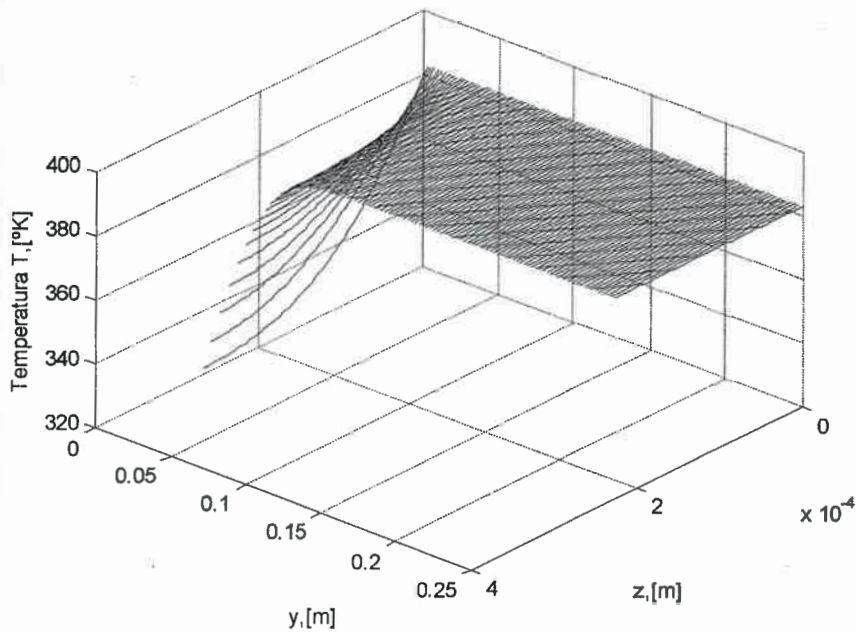


Figura 3-13: Superficie de temperaturas en la película descendente a lo largo del destilador molecular.

En la **Figura 3-14** se observa la superficie de composiciones para la especie A. La fracción molar de A desciende desde la entrada al cilindro calefactor. No se observan perfiles de concentración con variaciones apreciables con respecto de z en la zona cercana a la alimentación.

En la **Figura 3-15** se muestra la superficie de velocidades y se observa su dependencia con la coordenada z . Tal como se estipuló en las condiciones de borde, la velocidad en la pared es nula, y son nulos además los gradientes de velocidad en la interfase líquido-gas. Los perfiles son del tipo parabólico, característicos del flujo laminar con que se desplaza la mezcla líquida en su avance por el destilador.

3.9. Conclusiones

En este capítulo se presentó el modelo matemático utilizado para la simulación del destilador molecular de película descendente. Este modelo fue resuelto adaptando un método de diferencias finitas implícito al sistema con frontera variable.

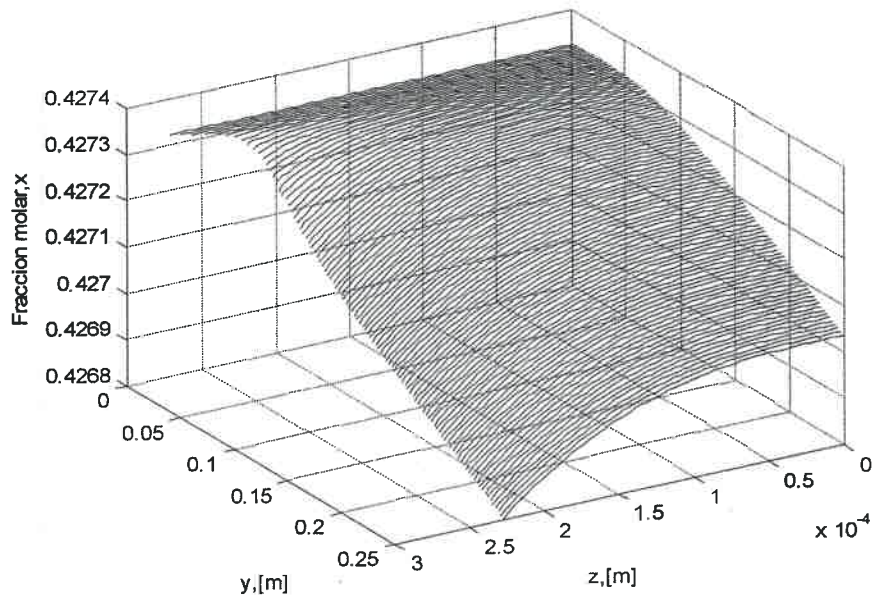


Figura 3-14: Superficie de composiciones para la especie A en la película descendente a lo largo del destilador molecular.

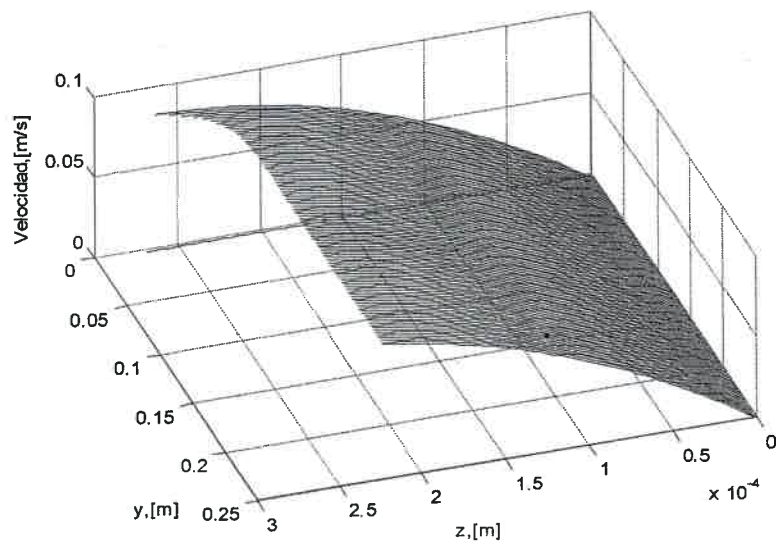


Figura 3-15: Superficie de velocidades en la película descendente a lo largo del destilador molecular.

El modelo fue validado con datos experimentales disponibles en bibliografía, utilizando un equipamiento KDL4 de UIC. Los errores de contrastación del modelo con los datos experimentales son bajos en lo que se refiere a caudales o masas totales medidas, sin embargo en las composiciones el resultado es variable.

El modelo permitió representar los fenómenos que tienen lugar en la operación de destilación molecular, además de permitir el análisis teórico de su *performance*, dado que experimentalmente no fue posible realizar determinación de variables internas al equipo, por sus características de funcionamiento.

El modelo fue además analizado en su consistencia, por cuanto es posible verificar los principios de conservación de la masa global, obtenido desde dos orígenes matemáticos diferentes durante la simulación del proceso. Se obtuvieron errores de consistencia menores al 1%.

Capítulo 4

Estimación de propiedades y análisis de sensibilidad

4.1. Introducción

En este capítulo se presentan las ecuaciones y procedimientos para estimar las propiedades físicas, termodinámicas y de transporte de los componentes de una mezcla oleosa y los resultados de la simulación de su destilación molecular de película descendente en flujo laminar, con la finalidad de estudiar la sensibilidad del modelo matemático desarrollado en este trabajo respecto de las propiedades de los componentes y parámetros del método numérico involucrados. Además se realiza un análisis de la influencia de la variación del número de intervalos de la malla sobre el tiempo de cálculo.

4.2. Estimación de propiedades físicas, termodinámicas y de transporte

Las propiedades involucradas en el modelo matemático de la película descendente de la destilación molecular presentado en el **Capítulo 3** son la densidad, la viscosidad, la capacidad calorífica, la presión de vapor, la conductividad térmica, la entalpía de vaporización y la difusividad de masa de los componentes de la mezcla destilante. Con el propósito de realizar la simulación de la destilación molecular de una mezcla es necesario contar con ecuaciones que relacionen las propiedades físicas, termodinámicas y de transporte de los componentes puros que constituyen la mezcla con la temperatura. Las ecuaciones pueden obtenerse del ajuste de un modelo matemático adecuado a datos experimentales disponibles en la bibliografía o, en su

defecto, pueden estimarse a partir de las constantes físicas de cada especie pura, tales como el peso molecular, las propiedades críticas, la temperatura de ebullición normal, la temperatura de fusión y el factor acéntrico.

En el caso de ajustar un modelo matemático a los datos experimentales de las propiedades es necesario calcular la dispersión de los parámetros del modelo elegido, y estudiar su influencia sobre los resultados de la simulación del proceso de la destilación molecular, con la finalidad de conocer las desviaciones que pudieran producir.

En el caso de utilizar las constantes físicas, éstas se pueden calcular mediante algún método de contribución por grupos funcionales, lo que implica el conocimiento de la estructura molecular de cada componente puro de la mezcla. Cuando se realizan estimaciones se debe tener en cuenta el error cometido en cada caso, que varía según el método elegido para ello, y también es necesario estudiar su influencia en los cálculos de la simulación para conocer las desviaciones en los resultados finales.

En el presente trabajo se obtuvieron las funcionalidades de las propiedades de los compuestos de la mezcla con la temperatura realizando estimaciones a partir de las constantes físicas.

4.2.1. Estimación de constantes físicas de los componentes de una mezcla oleosa

Las constantes físicas de compuestos puros pueden obtenerse utilizando, entre otros, el método por contribución de grupos de Joback (Reid y col., 1987). Este método proporciona los valores de temperatura de ebullición normal, temperatura de fusión, temperatura crítica, presión crítica y volumen crítico.

El simulador comercial de procesos químicos PROII cuenta con un banco de datos de constantes físicas de compuestos puros y una herramienta con la cual pueden definirse compuestos que no se encuentren en ese banco de datos. Este simulador utiliza el método de Joback para calcular las constantes físicas de un nuevo compuesto.

A continuación se presentan el método de Joback, una correlación para la estimación del factor acéntrico y las instrucciones para obtener las constantes físicas utilizando el simulador PROII.

4.2.1.1. Estimación de constantes físicas por el método de contribución de grupos de Joback

Para realizar el cálculo de las constantes físicas de un compuesto puro k , que compone una mezcla, deben definirse los grupos funcionales y la cantidad de ellos que constituyen sus moléculas y a continuación aplicar las ecuaciones correspondientes para cada constante.

Temperatura de ebullición normal

La siguiente ecuación proporciona un método de cálculo para la temperatura de ebullición normal.

$$T_{bk} = 198 + \sum \Delta_{Tbk} \quad [4.1]$$

donde:

T_{bk} : Temperatura de ebullición normal del compuesto k [=] K

Δ_{Tbk} : Valor de la contribución de grupos de las moléculas de la especie k a la temperatura de ebullición [=] K

Esta ecuación fue testada con más de 430 compuestos orgánicos y presenta un error medio absoluto de 3,6%.

Temperatura crítica

La temperatura crítica puede calcularse con la siguiente ecuación:

$$T_{ck} = T_{bk} \left[0,584 + 0,965 \sum \Delta_{Tck} - (\sum \Delta_{Tck})^2 \right]^{-1} \quad [4.2]$$

donde:

T_{ck} : Temperatura crítica del compuesto k [=] K

Δ_{Tck} : Valor de la contribución de grupos de las moléculas de la especie k a la temperatura crítica [=] K

Esta ecuación fue testada con más de 400 compuestos orgánicos y presenta un error medio absoluto de 0,8%.

Temperatura de fusión

La temperatura de fusión puede calcularse con la siguiente ecuación:

$$T_{fk} = 122 + \sum \Delta_{Tfk} \quad [4.3]$$

donde:

T_{fk} : Temperatura de fusión [=] K

Δ_{Tfk} : Valor de la contribución de grupos de las moléculas de la especie k a la temperatura de fusión [=] K

Esta ecuación fue testada con más de 388 compuestos orgánicos y presenta un error medio absoluto de 11%.

Presión crítica

La presión crítica puede calcularse con la siguiente ecuación:

$$P_{ck} = [0,113 + 0,0032na_k - \sum \Delta_{Pck}]^{-2} \quad [4.4]$$

donde:

P_{ck} : Presión crítica [=] bar

Δ_{Pck} : Valor de la contribución de grupos de las moléculas de la especie k a la presión crítica [=] bar

na_k : Número de átomos en las moléculas de la especie k .

Esta ecuación fue testada con más de 390 compuestos orgánicos y presenta un error medio absoluto de 5,2%.

Volumen crítico

El volumen crítico puede calcularse con la ecuación:

$$V_{ck} = 17,5 + \sum \Delta_{Vck} \quad [4.5]$$

donde:

V_{ck} : Volumen crítico [=] cm³/mol

Δ_{Vck} : Valor de la contribución de grupos de las moléculas de la especie k al volumen crítico [=] cm³/mol

Esta ecuación fue testada con más de 300 compuestos orgánicos y presenta un error medio absoluto de 2,3%.

Factor acéntrico

El factor acéntrico ω de las moléculas de cada compuesto se puede calcular mediante la ecuación de la presión de vapor de Lee-Kesler (Reid y col., 1987).

$$\omega_k = \frac{-\ln P_{ck} - 5,97214 + 6,09648T_{brk}^{-1} + 1,28862 \ln T_{brk} - 0,1693477T_{brk}^6}{15,2518 - 15,6875T_{brk}^{-1} - 13,4721 \ln T_{brk} + 0,435777T_{brk}^6} \quad [4.6]$$

donde:

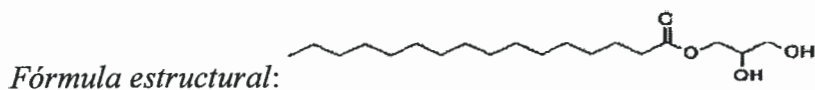
$T_{brk} = T_{bk} / T_{ck}$: Temperatura de ebullición reducida de la especie k .

Ejemplo de cálculo

Las ecuaciones [4.1] a [4.5] permiten la estimación de las constantes físicas de una especie pura a partir de las contribuciones de grupo Δ_{Tbk} , Δ_{Tck} , Δ_{Tbk} , Δ_{Pck} y Δ_{Vck} , cuyos valores se encuentra en la **Tabla A.1** del **Anexo A**.

Como ejemplo de cálculo se muestra la estimación de las constantes físicas de la monopalmitina.

Fórmula molecular: C₁₉H₃₈O₄



De su estructura molecular se obtienen los siguientes grupos funcionales y sus cantidades: 1 grupo —CH₃, 16 grupos >CH₂, 1 grupo >CH—, 2 grupos —OH, 1 grupo —COO—. El número de átomos de la molécula es $na_k=61$.

Los valores de las contribuciones de grupo para el cálculo de constantes físicas de la monopalmitina por el método de Joback se muestran en la **Tabla IV-1**.

Tabla IV-1: Contribuciones de grupos para el cálculo de constantes físicas de la monopalmitina por el método de Joback.

Grupo Funcional	Δ_{Tck}	Δ_{Pck}	Δ_{Vck}	Δ_{Tbk}	Δ_{Tfk}
—CH ₃	0,0141	-0,0012	65	23,58	-5,10
>CH ₂	0,0189	0	56	22,88	11,27
>CH—	0,0164	0,0020	41	21,71	12,64
—OH	0,0741	0,0112	28	92,88	44,45
—COO—	0,0481	0,0005	82	81,10	53,60

Con estos valores las propiedades físicas de la monopalmitina resultan:

Temperatura de ebullición normal calculada mediante la ecuación [4.1]:

$$T_b = 198 + (23,58 + 16 * 22,88 + 21,71 + 2 * 92,88 + 81,10) = 876,23 \text{ K}$$

Temperatura crítica calculada mediante la ecuación [4.2]:

$$\sum \Delta_{Tck} = 0,0141 + 16 * 0,0189 + 0,0164 + 2 * 0,0741 + 0,0481 = 0,5292$$

$$T_{ck} = 876,23 * \left[0,584 + 0,965 * 0,5292 - (0,5292)^2 \right]^{-1} = 1075,62 \text{ K}$$

Temperatura de fusión calculada mediante la ecuación [4.3]:

$$T_{fk} = 122 + (-5,10 + 16 * 11,27 + 12,34 + 2 * 44,45 + 53,60) = 452,36 \text{ K}$$

Presión crítica calculada mediante la ecuación [4.4]:

$$\sum \Delta P_{ck} = -0,0012 + 0,0020 + 2 * 0,0112 + 0,0005 = 0,0237$$

$$P_{ck} = [0,113 + 0,0032 * 61 - 0,0237]^{-2} = 12,35 \text{ bar}$$

Volumen crítico calculado mediante la ecuación [4.5]:

$$V_{ck} = 17,5 + (65 + 16 * 56 + 41 + 28 + 82) = 1157,50 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Factor acéntrico calculado mediante la ecuación [4.6]:

$$T_{brk} = 0,8146$$

$$\omega_k = \frac{-\ln P_{ck} - 5,97214 + 6,09648 T_{brk}^{-1} + 1,28862 \ln T_{brk} - 0,1693477 T_{brk}^6}{15,2518 - 15,6875 T_{brk}^{-1} - 13,4721 \ln T_{brk} + 0,435777 T_{brk}^6} = 1,1790$$

4.2.1.2. Estimación de constantes físicas con PROII

A continuación se indican los pasos a seguir para obtener los valores de las constantes físicas de un compuesto puro con PROII en el caso en que este compuesto no se encuentre en su banco de datos.

Una vez abierto un nuevo archivo de PROII se seleccionan los componentes de la mezcla en el cuadro de diálogo que se muestra en la **Figura 4-1**, al que se accede desde la opción *Input/Component Selection* de la barra de herramientas del simulador.

Al seleccionar la opción *User defined* se abre el cuadro mostrado en la **Figura 4-2**. En el campo de la izquierda se debe escribir el nombre de un componente por vez y seleccionar la opción *Add*, de manera que los nombres aparezcan uno a uno en el campo de la derecha. Luego se cierran todos los cuadros de diálogo.

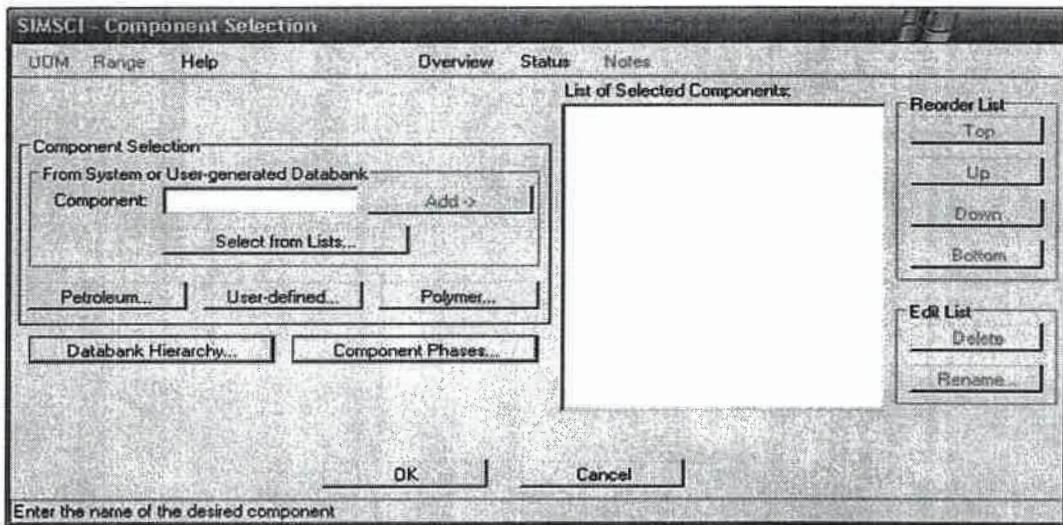


Figura 4-1: Cuadro de diálogo *Component Selection*.

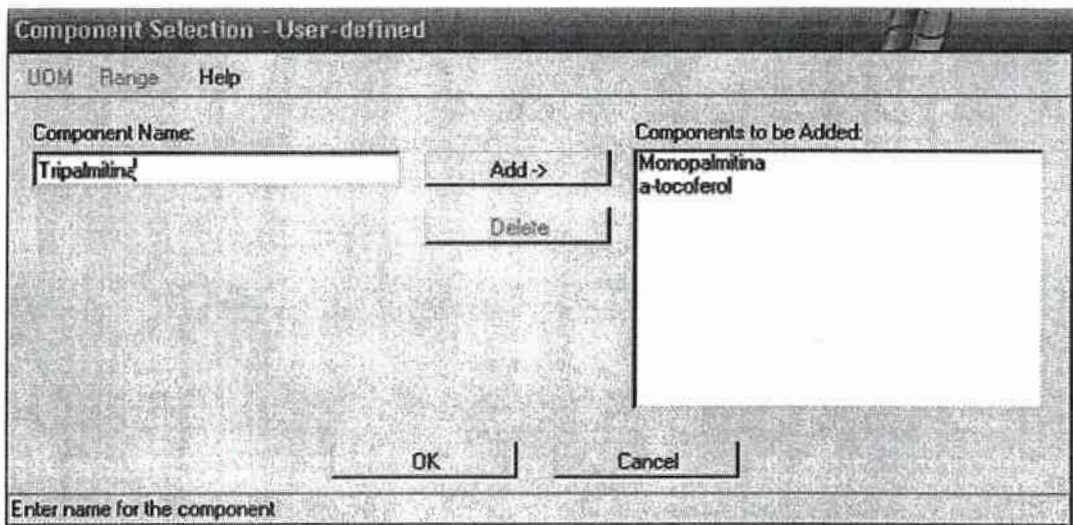


Figura 4-2: Cuadro de diálogo *Component Selection – User defined*.

A continuación se ingresa a la opción *Input/Component Properties* desde la barra de herramientas, de esta forma se abre el cuadro de la **Figura 4-3**, en el cual se selecciona la opción *UNIFAC Structures* y se abre el cuadro de la **Figura 4-4**, que ya cuenta con los nombres de los componentes anteriormente ingresados.

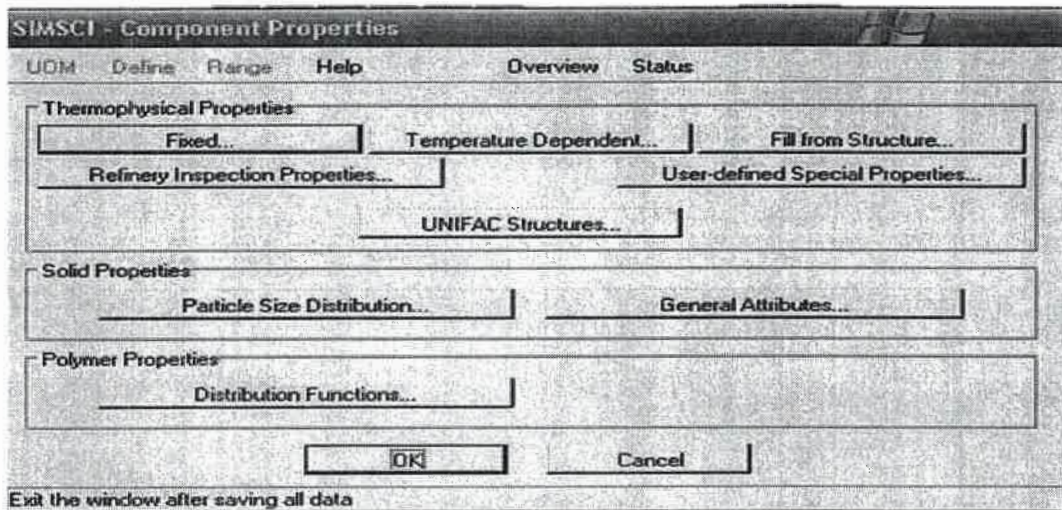


Figura 4-3: Cuadro *Component Properties*.

En el cuadro mostrado por la **Figura 4-4** se selecciona la opción *UNIFAC Structure* situada a la derecha del nombre del compuesto a definir, de esta manera se abre el cuadro de diálogo de la **Figura 4-5**, donde se seleccionan la categoría del grupo molecular y el grupo a agregar. A medida que se mueve la barra de desplazamiento por las categorías y los grupos, se ve la estructura química en el campo de la derecha.

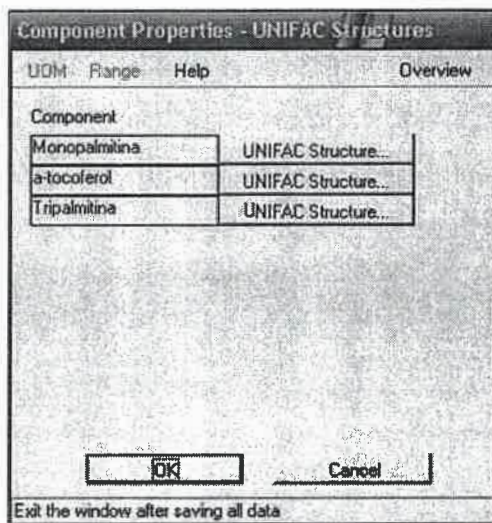


Figura 4-4: Cuadro *Component Properties – UNIFAC Structure*.

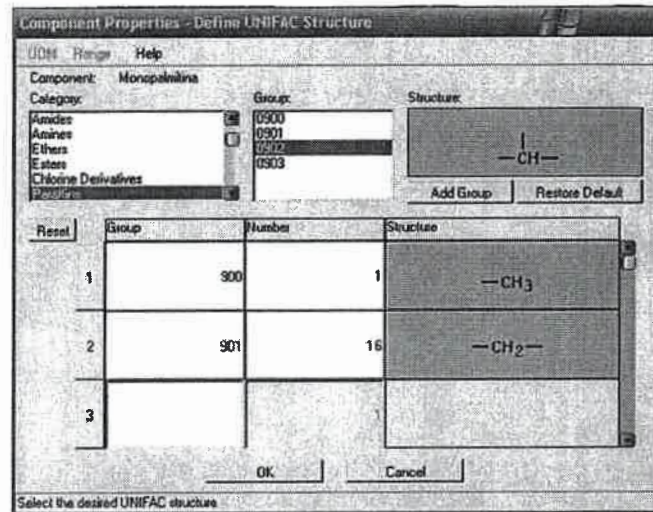


Figura 4-5: Cuadro de diálogo *Component Properties – Define UNIFAC Structure*.

Una vez seleccionados una categoría y un grupo se los agrega con *Add Group*. El grupo seleccionado aparece en la primera fila del sector inferior. Allí se muestra el código del grupo, su estructura y el número de grupos iguales; este último se ingresa con el teclado habilitando la escritura en el recuadro correspondiente de la columna *Number*.

Una vez completados los datos para un grupo funcional se cargan los restantes grupos de la misma manera. Los grupos aparecen uno debajo del otro.

Se procede de igual forma para cargar las estructuras de los demás componentes. Al finalizar se selecciona la opción *Fill from Structure* del cuadro de diálogo *Component properties*; con esto se abre el cuadro de la **Figura 4-6**, donde se selecciona cada componente del campo de la izquierda y se inserta en el campo de la derecha con la opción *Move*. Posteriormente se cierran todos los cuadros de diálogo.

Para visualizar las constantes físicas de los componentes cargados basta con ingresar nuevamente a *Component properties* y allí seleccionar la opción *Fixed*. De esta manera se abre el cuadro que se muestra en la **Figura 4-7**.

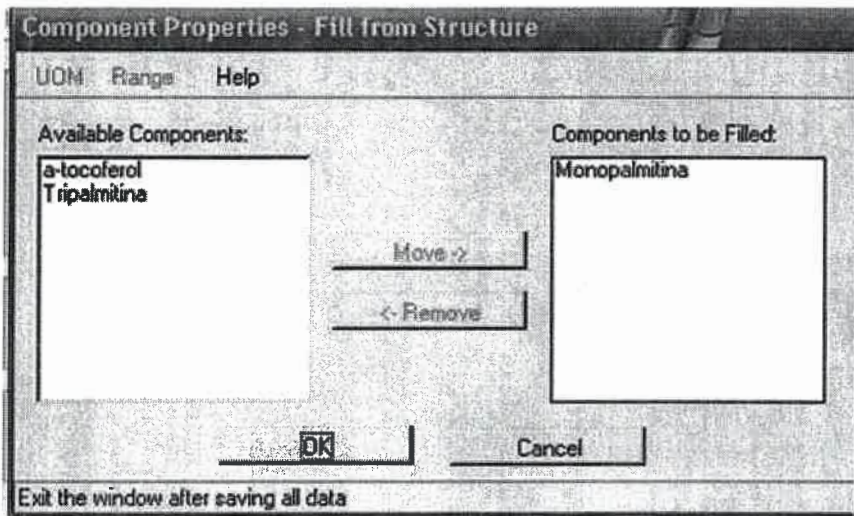


Figura 4-6: Cuadro de dialogo *Component Properties – Fill from Structure*.

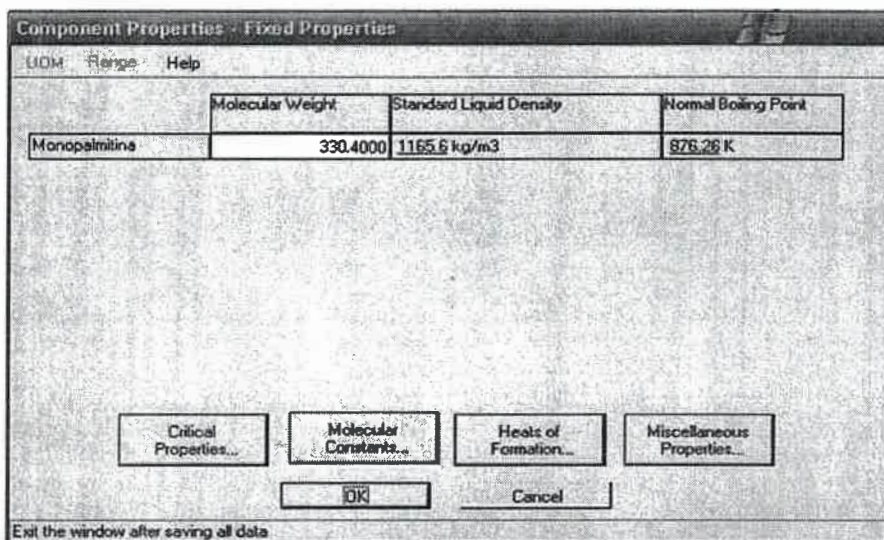


Figura 4-7: Cuadro de dialogo *Component Properties – Fixed Properties*.

Para visualizar las propiedades críticas se selecciona *Critical Properties* y se puede acceder también a otros valores con las opciones adyacentes.

Siguiendo las instrucciones se obtienen el peso molecular, la temperatura de ebullición normal, las propiedades críticas, el factor acéntrico, la temperatura de fusión, el volumen molar del líquido, la densidad estándar y el parámetro de Rackett.

4.2.2. Estimación de propiedades físicas, termodinámicas y de transporte dependientes de la temperatura

A continuación se presentan los métodos, utilizados en este trabajo, para estimar las propiedades físicas, termodinámicas y de transporte dependientes de la temperatura de cada compuesto en base a sus constantes físicas, y de la mezcla oleosa en base a las propiedades de cada compuesto.

Densidad de la especie k

Se calculó la densidad ρ , en estado líquido, a la temperatura T mediante la ecuación de Rackett modificada (Perry y Green, 2008).

Esta ecuación es aplicable a compuestos orgánicos en estado líquido, y posee un bajo nivel de incertidumbre: error medio 2%.

$$\frac{1}{\rho_k} = \left(\frac{RT_{ck}}{P_{ck}} \right)^{Z_{RA}^q} \quad [4.7]$$

donde:

$$Z_{RAk} = 0,29056 - 0,08775\omega_k : \text{Parámetro de Rackett.}$$

$$q = 1,0 + (1,0 - T_{rk})^{2/7}$$

$$T_{rk} = \frac{T}{T_{ck}} : \text{Temperatura reducida.}$$

Esta ecuación también se utilizó para calcular el volumen molar V_k de la especie k a la temperatura de fusión, ya que $\rho_k = 1/V_k$.

Capacidad calorífica de la especie k

La capacidad calorífica C_{p_k} se calculó a través del método de contribuciones de grupos de Chueh-Swanson (Reid y col., 1987) y con la ecuación de Watson (Perry y Chilton, 1963).

Método de Chueh-Swanson: Este método es aplicable a líquidos orgánicos puros a temperatura de 20 °C, con bajo nivel de incertidumbre: error medio 3%. Los valores de $\Delta_{C_{pk}}$ se presentan en la **Tabla A-2** en el **Anexo A**.

$$C_{p_{k20^{\circ}\text{C}}} = \sum \Delta_{C_{pk}} \quad [4.8]$$

donde:

$C_{p_{k20^{\circ}\text{C}}}$: Capacidad calorífica del compuesto puro a 20 °C [=] J/molK

$\Delta_{C_{pk}}$: Contribuciones de los grupos funcionales de la molécula [=] J/molK

Ecuación de Watson: Para el cálculo de la capacidad calorífica a otras temperaturas se utilizó:

$$C_{p_k} = C_{p_{k20^{\circ}\text{C}}} \left(\frac{W_{k20^{\circ}\text{C}}}{W_k} \right)^{2,8} \quad [4.9]$$

donde: $W_k = 0,1745 - 0,0838T_{rk}$

Entalpía de vaporización de la especie k

La entalpía de vaporización ΔH_{v_k} se calculó con la correlación de estados correspondientes (Perry y Green, 2008). Esta correlación es aplicable a líquidos orgánicos con un error menor al 6%.

$$\frac{\Delta H_{v_k}}{RT_{ck}} = 7,08\tau_k^{0,354} + 10,95\omega\tau_k^{0,456} \quad [4.10]$$

donde: $\tau_k = 1 - T_{rk}$

Presión de vapor de la especie k

La presión de vapor P_{v_k} se calculó mediante el método de Riedel (Perry y Green, 2008). Este método es aplicable a compuestos orgánicos con una incertidumbre esperada del 1% al 5%.

$$\ln P_{v_{rk}} = A_k + \frac{B_k}{T_{rk}} + C_k \ln T_{rk} + D_k T_{rk}^E \quad [4.11]$$

donde:

$$P_{v_{rk}} = \frac{P_{v_k}}{P_{ck}} : \text{Presión de vapor reducida de la especie } k$$

Las constantes se calculan con el siguiente conjunto de relaciones:

$$\psi_k = -35 + \frac{36}{T_{brk}} + 42 \ln T_{brk} + T_{brk}^6 \quad \alpha_{ck} = \frac{3,758 K_k \psi_k + \ln(P_{ck} / 1,01325)}{K_k \psi_k - \ln T_{brk}}$$

$$D_k = K_k (\alpha_{ck} - 3,758) \quad C_k = \alpha_{ck} - 42 D_k$$

$$B_k = -36 D_k \quad A_k = 35 D_k$$

donde:

$$P_{ck} [=] \text{ bar}$$

E_k es generalmente igual a 6, pero también puede tomar el valor de 2 ó 1.

$K_k = -0,120 + 0,025 h_k$ para ácidos.

$K_k = 0,373 - 0,030 h_k$ para alcoholes.

$K_k = 0,0838$ para otros compuestos orgánicos.

$$\text{con } h_k = T_{brk} \frac{\ln(P_{ck} / 1,01325)}{1 - \ln T_{brk}}$$

Viscosidad dinámica de la especie k

La viscosidad dinámica de cada compuesto de la mezcla se estimó a través de la ecuación de Przedziecki – Sridhar (Reid y col., 1987). Esta ecuación tiene una incertidumbre esperada correspondiente a un 40% de error.

$$\mu_k = \frac{V_{0k}}{E_k (V_k - V_{0k})} \quad [4.12]$$

con:

$$E_k = -1,12 + \frac{V_{ck}}{12,94 + 0,10M_k - 0,23P_{ck} + 0,0424T_{fk} - 11,58T_{frk}}$$

$$V_{0k} = 0,0085\omega_k T_{ck} - 2,02 + \frac{V_{fk}}{0,342T_{frk} + 0,894}$$

donde:

μ_k : Viscosidad dinámica [=] cP

V_k : Volumen molar del líquido [=] cm³/mol

V_{ck} : Volumen crítico [=] cm³/mol

P_{ck} : Presión crítica [=] bar

T_{fk} : Temperatura de fusión [=] K

$T_{frk} = \frac{T_{fk}}{T_{ck}}$: Temperatura de fusión reducida.

V_{fk} : Volumen molar del líquido a T_{fk} [=] cm³/mol

M_k : Peso molecular [=] g/mol

Para el cálculo de V_k y V_{fk} , se obtiene el volumen molar del líquido V_k^R para una determinada temperatura T^R de referencia, y luego para las demás temperaturas se utiliza:

$$V_k(T) = \frac{f(T)}{f(T^R)} V_k^R \quad [4.13]$$

donde:

$$f_k(T) = H_{1k} (1 - \omega_k H_{2k})$$

$$H_{1k} = 0,33593 - 0,33953T_{rk} + 1,51941T_{rk}^2 - 2,02512T_{rk}^3 + 1,11422T_{rk}^4$$

$$H_{2k} = 0,29607 - 0,09045T_{rk} - 0,04842T_{rk}^2$$

T^R : Temperatura de referencia [=] K

V_k^R Volumen molar de la especie k a T^R [=] cm³/mol

Conductividad térmica de la especie k

La conductividad térmica se estimó a través del método de Missenard (Perry y Green, 2008). Este método es aplicable a compuestos orgánicos con un error esperado de un 20%.

$$\lambda_k = \frac{\lambda_{k273} \left[3 + 20(1 - T_{rk})^{2/3} \right]}{3 + 20(1 - T_{rk273})^{2/3}} \quad [4.14]$$

Con
$$\lambda_{k273} = \frac{8,4}{na_k^{1/4}} T_{bk}^{1/2} \rho_{k273}^{1/2} M_k^{1/2} Cp_{k273}$$

donde:

λ_k : Conductividad térmica de la especie k [=] mW/m K

λ_{k273} : Conductividad térmica a 273 K [=] mW/m K

M_k : Peso molecular [=] g/mol

Cp_{k273} : Capacidad calorífica a 273 K [=] J/mol K

T_{bk} : Temperatura de ebullición [=] K

ρ_{k273} : Densidad molar a 273 K [=] g/m³

$$T_{rk273} = \frac{273}{T_c}$$

Difusividad de la especie k en la mezcla m

La difusividad de un componente A en otro k se calculó con la ecuación de Wilke – Chang (Reid y col., 1987) con un error medio del 10%.

$$D_{Ak} = \frac{7,410^{-8} (M_k)^{0,5} T}{\mu_k V_{bA}^{0,6}} \quad [4.15]$$

donde:

D_{Ak} : Difusividad de un componente A en otro k [=] cm²/s

M_k : Peso molecular del componente k [=] g/mol

T : Temperatura [=] K

μ_k : Viscosidad del componente k [=] cP

V_{bA} : Volumen molar de A a la temperatura de ebullición normal [=] cm^3/mol

La estimación de la difusividad de un componente A a concentración elevada en una mezcla ideal multicomponente m se obtuvo a través de la ecuación de Perkins – Geankoplis (Reidy col., 1987) con un error medio del 10%.

$$D_{Am}\mu_m^{0,8} = \sum_{k=1, k \neq A}^N x_k D_{Ak} \mu_k^{0,8} \quad [4.16]$$

donde:

D_{Am} : Difusividad de un componente A en la mezcla m [=] cm^2/s

μ_m : Viscosidad de la mezcla [=] cP

Densidad de la mezcla

La densidad de la mezcla líquida m es necesaria para el cálculo del perfil de velocidades, del espesor de la película, del perfil de composiciones y del perfil de temperaturas.

La densidad de la mezcla se calculó a partir de las densidades de los compuestos puros, con un error máximo del 5% mediante la siguiente ecuación (Reid y col., 1987):

$$\rho_m = \sum_{k=1}^N x_{mk} \rho_k \quad [4.17]$$

donde:

ρ_m : Densidad media de la mezcla m [=] kg/m^3

Capacidad calorífica de la mezcla

La capacidad calorífica de la mezcla líquida es necesaria para el cálculo de los perfiles de temperatura. Esta propiedad termodinámica se calculó a partir de la ecuación (Scenna, 1999):

$$Cp_m = \sum_{k=1}^N x_{mk} Cp_k \quad [4.18]$$

donde:

Cp_k : Capacidad calorífica del compuesto k [=] $\text{J}/\text{mol K}$

Cp_m : Capacidad calorífica media de la mezcla [=] $\text{J}/\text{mol K}$

Viscosidad de la mezcla

La viscosidad de la mezcla líquida es requerida para el cálculo del perfil de velocidades y temperaturas; ésta se calculó a través de la siguiente ecuación, con un error medio del 4% (Perry y Chilton, 1963):

$$\mu_m = \left(\sum_{k=1}^N x_{mk} (\mu_k)^{1/3} \right)^3 \quad [4.19]$$

donde:

μ_k : Viscosidad del compuesto k [=] kg/m s

μ_m : Viscosidad media de la mezcla [=] kg/m s

Conductividad térmica de la mezcla

La conductividad térmica de la mezcla líquida es necesaria para el cálculo del perfil de temperaturas y se calculó, considerando mezcla ideal, a través de la ecuación (Scenna, 1999):

$$\lambda_m = \sum_{k=1}^N x_{mk} \lambda_k \quad [4.20]$$

donde:

λ_k : Conductividad térmica del compuesto k [=] J/m s K

λ_m : Conductividad térmica media de la mezcla[=] J/m s K

4.3. Propiedades de la mezcla oleosa y parámetros para la simulación de su destilación molecular

A continuación se presenta un ejemplo de una mezcla oleosa multicomponente, las características principales de cada uno de sus componentes, las condiciones de operación y la geometría de la malla implementada, para la simulación de su destilación molecular con el modelo matemático presentado en el **Capítulo 3**, con la finalidad de realizar un análisis de su sensibilidad respecto de las propiedades de los componentes y de la mezcla, y del número de intervalos de la malla.

4.3.1. Componentes de la mezcla oleosa

Para la simulación de la destilación molecular se supone una alimentación compuesta por **A**: Ácido oleico, **B**: Monopalmitina, **C**: α -tocoferol y **D**: Tripalmitina. De esta forma se representa una mezcla multicomponente de cuatro especies lo suficientemente diferenciadas en sus propiedades de modo de permitir un mejor análisis de sensibilidad.

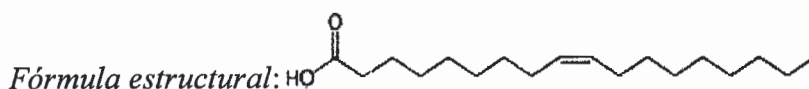
A continuación se describirán brevemente los componentes de la mezcla oleosa:

Ácido Oleico

Es el ácido graso más ampliamente distribuido en la naturaleza y se encuentra en todos los aceites y grasas. Es el principal componente de la mayor parte de los aceites vegetales líquidos, alcanzando el 20% o más del total de los ácidos grasos; en muchos aceites importantes, incluyendo los de oliva, palma, maní, sésamo, maíz y girasol, es el ácido más abundante (Bailey, 1984).

Fórmula molecular: $C_{18}H_{34}O_2$

Peso molecular: 282,26 g/mol.



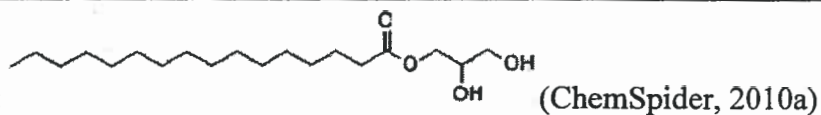
Monopalmitina

Es el éster del ácido palmítico con una molécula de glicerina. Al ser un monoglicérido saturado confiere buenas propiedades de batido y tiende a mantener una emulsión del tipo aceite-agua (Boatella Riera, 2004).

Fórmula molecular: $C_{19}H_{38}O_4$

Peso molecular: 330,28 g/mol

Fórmula estructural:



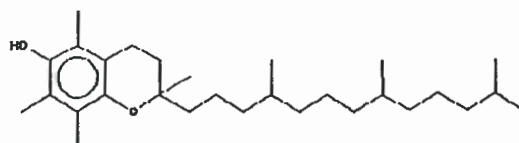
α-tocoferol

Pertenece al grupo de tocoferoles que son un importante tipo de antioxidantes naturales. Fueron aislados y caracterizados por investigadores interesados en el campo de la nutrición. Los tocoferoles fueron descubiertos por Evans y colaboradores, y Olcott y Emerson comprobaron su efectividad como antioxidantes. Se identificaron cuatro tocoferoles diferentes y se designaron como α, β, δ y γ tocoferol. El aceite de girasol tiene entre 440 y 1200 ppm de tocoferoles totales, 91 a 97% de α-tocoferol, 3 a 5% de β-tocoferol y menos del 2% de γ-tocoferol (Bailey, 1984).

Fórmula molecular: C₂₉H₅₀O₂

Peso molecular: 430,38 g/mol

Fórmula estructural:



(ChemSpider, 2010b)

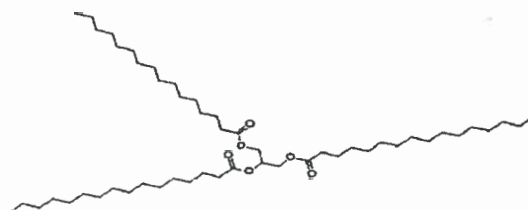
Tripalmitina

Es un triglicérido formado por una molécula de glicerol, que tiene esterificados sus tres grupos hidroxilo por tres ácidos palmíticos. Los triglicéridos son los principales componentes de las grasas animales y aceites vegetales (Bailey, 1984).

Fórmula molecular: C₅₁H₉₈O₆

Peso molecular: 806,74 g/mol

Fórmula estructural:



(ChemSpider, 2010c)

4.3.2. Constantes físicas de los componentes de la mezcla oleosa

El ácido oleico se encuentra en la base de datos de PROII y de allí se obtuvieron sus constantes físicas y sus propiedades dependientes de la temperatura. La monopalmitina, el α -tocoferol y el tripalmitato no se encuentran en dicha base de datos por lo tanto se ingresaron al programa sus estructuras químicas para obtener las constantes físicas no encontradas en la bibliografía.

La **Tabla IV-2** muestra los grupos funcionales y sus cantidades correspondientes a los componentes **B**, **C** y **D** de la mezcla oleosa elegida.

Tabla IV-2: Grupos funcionales y su cantidad para las moléculas de los componentes **B**, **C** y **D** de la mezcla oleosa.

Grupo Funcional	B	C	D
—CH ₃	1	8	3
>CH ₂	16	9	44
>CH—	1	3	1
—OH	2	1	0
—COO—	1	0	3
—COOH	0	0	0
=CH—	0	0	0
Anillo—CH ₂	0	2	0
=C— En anillo	0	6	0
>C< En anillo	0	1	0
—O— En anillo	0	1	0

Con los datos de las constantes físicas de la **Tabla IV-3** y las ecuaciones de las propiedades en función de la temperatura del apartado 4.4 se estimaron las propiedades de cada componente de la mezcla. Con las ecuaciones [3.47], [3.48] y [4.16] a [4.19] se obtuvieron las propiedades de la mezcla.

Tabla IV-3: Constantes físicas de los componentes A, B, C y D de la mezcla oleosa.

Constante física	A	B	C	D
T_b (K)	633,00	724,30 ^{c1}	758,90 ^{c2}	1032,8 ^{c3}
T_c (K)	784,36	889,12	931,26	2017,21
P_c (bar)	12,71	12,32	8,12	2,70
V_c (cm ³ /mol)	1000,00	1157,50	1464,50	2963,50
T_f (K)	286,53	350,00 ^a	275,00 ^b	338,50 ^a
ω	1.100508	1.188550	0.854051	-0.638958

^a(Bailey, 1984), ^b(Fuller, 2004), ^{c1}(ChemSpider, 2010b), ^{c2}(ChemSpider, 2010c),
^{c3}(ChemSpider, 2010d)

4.3.3. Condiciones de operación

A continuación se presentan las condiciones de operación para la simulación de la destilación de la mezcla para el análisis de sensibilidad:

- Temperatura de alimentación: $T_F=45$ °C
- Temperatura de pared calefactora: $T_W=110$ °C
- Flujo de alimentación: $F_V= 2$ ml/min
- Composición de la alimentación: $w_{FA}= w_{FB}= w_{FC}= w_{FD}= 0,25$ kg/kg

4.3.4. Geometría del destilador

Entre los datos geométricos del destilador molecular que son necesarios definir previamente a la simulación se encuentran la altura del cilindro calefactor y su radio. Los valores utilizados fueron los respectivos del equipo de laboratorio KDL4-UIC:

- Altura del cilindro calefactor: $H= 0,25$ m
- Radio del cilindro calefactor: $0,025$ m

4.3.5. Geometría de la malla

Para la resolución numérica del modelo del destilador planteado, es necesario diseñar una malla de nodos para la resolución por diferencias finitas. Por ello, el número de intervalos seleccionado es:

- Número de intervalos en sentido horizontal: $n_z=100$
- Número de intervalos en sentido vertical: $n_y=100$

4.4. Análisis de sensibilidad

La simulación de la destilación de la mezcla oleosa con las condiciones antes presentadas se utilizó como caso patrón para el estudio de la sensibilidad del modelo matemático.

4.4.1. Efecto de la variación de las propiedades físicas, termodinámicas y de transporte

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la simulación de la película descendente al variar en un cierto porcentaje, los valores de las propiedades de los componentes puros y los de la mezcla con la finalidad de estudiar la sensibilidad del modelo matemático presentado en el **Capítulo 3** respecto de estas variables.

Se tomaron como desviaciones de las propiedades calculadas el 10 y 20% por exceso y por defecto, dado que los errores previstos en las estimaciones alcanzan estos

valores. Para la viscosidad se tomó hasta un 50% por exceso y por defecto por el mismo motivo.

Se comparan los resultados de porcentaje de destilado, porcentaje de **A** y **B** en el destilado y porcentaje de **C** y **D** en el residuo, entre el caso patrón y los casos con desviación en sus propiedades.

4.4.1.1. Efecto de la variación de la presión de vapor del ácido oleico

La **Tabla IV-4** presenta los errores relativos porcentuales de los resultados obtenidos para el porcentaje de destilado, los porcentajes de **A** y **B** en el destilado y los porcentajes de **C** y **D** en el residuo, cuando la desviación de la presión de vapor de **A** alcanza un 10% y un 20%.

En ella se observa que con un $\pm 20\%$ en la variación de la presión de vapor de **A** se obtiene un error menor al 7% en el porcentaje de destilado, menos de un 5% de error en las composiciones de las especies **A** y **B** en el destilado y menos del 4% de error en los porcentajes de las especies **C** y **D** en el residuo.

Tabla IV-4: Errores relativos porcentuales del porcentaje de destilado, porcentajes de **A** y **B** en el destilado y porcentajes de **C** y **D** en el residuo con desviaciones en la presión de vapor de **A**.

Pv_A	-20%		-10%		10%		20%		
	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	
<i>%D/F</i>	34,71	6,35	35,99	2,90	37,06	37,95	2,38	38,66	4,32
<i>% de A en el Destilado</i>	56,29	2,99	57,29	1,26	58,02	58,54	0,89	58,91	1,53
<i>% de B en el Destilado</i>	41,98	4,19	41,01	1,77	40,29	39,78	1,26	39,42	2,16
<i>% de C en el Residuo</i>	37,44	3,53	38,17	1,63	38,81	39,34	1,39	39,80	2,58
<i>% de D en el Residuo</i>	38,36	3,62	39,13	1,68	39,80	40,37	1,43	40,86	2,67

4.4.1.2 Efecto de la variación de la presión de vapor de la monopalmitina

La **Tabla IV-5** presenta los errores relativos porcentuales de los resultados obtenidos para el porcentaje de destilado, los porcentajes de **A** y **B** en el destilado y los porcentajes de **C** y **D** en el residuo, cuando la desviación de la presión de vapor de **B** alcanza un $\pm 10\%$ y un $\pm 20\%$. En ella se observa que la desviación en la presión de vapor de **B** afecta en mayor grado que la desviación en la presión de vapor de **A**. El porcentaje de destilado presenta errores menores al 7%, los errores de las especies **A** y **B** de la mezcla en el destilado no superan el 10% y los errores de las especies **C** y **D** en el residuo son menores al 4%.

Tabla IV-5: Errores relativos porcentuales del porcentaje de destilado, porcentajes de **A** y **B** en el destilado y porcentajes de **C** y **D** en el residuo con desviaciones en la presión de vapor de **B**.

P_{vB}	-20%		-10%		10%		20%		
	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	
<i>%D/F</i>	34,58	6,71	35,87	3,23	37,06	38,16	2,96	39,19	5,73
<i>% de A en el Destilado</i>	61,59	6,15	59,68	2,85	58,02	56,59	2,47	55,35	4,60
<i>% de B en el Destilado</i>	36,66	9,02	38,61	4,18	40,29	41,75	3,62	43,01	6,74
<i>% de C en el Residuo</i>	37,35	3,74	38,09	1,84	38,81	39,49	1,78	40,15	3,45
<i>% de D en el Residuo</i>	38,28	3,81	39,06	1,87	39,80	40,52	1,81	41,21	3,53

4.4.1.3. Efecto de la variación de la presión de vapor del α -tocoferol

La **Tabla IV-6** presenta los errores relativos porcentuales de los resultados obtenidos para el porcentaje de destilado, los porcentajes de **A** y **B** en el destilado y los porcentajes de **C** y **D** en el residuo, cuando la desviación de la presión de vapor de **C** alcanza un $\pm 10\%$ y un $\pm 20\%$.

Tabla IV-6: Errores relativos porcentuales del porcentaje de destilado, porcentajes de **A** y **B** en el destilado y porcentajes de **C** y **D** en el residuo con desviaciones en la presión de vapor de **C**.

P_{vC}	-20%		-10%		10%		20%		
	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	
$\%D/F$	36,92	0,39	36,99	0,19	37,06	37,13	0,18	37,20	0,37
<i>% de A en el Destilado</i>	58,22	0,35	58,12	0,17	58,02	57,92	0,17	57,82	0,34
<i>% de B en el Destilado</i>	40,42	0,32	40,36	0,16	40,29	40,23	0,16	40,16	0,32
<i>% de C en el Residuo</i>	38,92	0,29	38,86	0,15	38,81	38,75	0,14	38,69	0,28
<i>% de D en el Residuo</i>	39,72	0,22	39,76	-0,11	39,80	39,85	0,12	39,89	0,23

En la **Tabla IV-6** se muestra que el efecto de la variación de la presión de vapor de **C** no influye en gran medida en los errores para el porcentaje de destilado, ni en los correspondientes a las demás especies.

4.4.1.4. Efecto de la variación de la presión de vapor de la tripalmitina

La **Tabla IV-7** presenta los errores relativos porcentuales de los resultados obtenidos para el porcentaje de destilado, los porcentajes de **A** y **B** en el destilado y los porcentajes de **C** y **D** en el residuo, cuando la desviación de la presión de vapor de **D** alcanza un 10% y un 20%. En dicha tabla se observa que no hay perturbaciones apreciables en ningún valor cuando la presión de vapor de **D** es aumentada o disminuida hasta un $\pm 20\%$.

4.4.1.5. Efecto de la variación de la capacidad calorífica de la mezcla

La **Tabla IV-8** presenta los errores relativos porcentuales de los resultados obtenidos para el porcentaje de destilado, los porcentajes de **A** y **B** en el destilado y los porcentajes de **C** y **D** en el residuo, cuando la desviación de la capacidad calorífica de la

mezcla oleosa alcanza un $\pm 10\%$ y un $\pm 20\%$. En ella se puede observar que en todos los casos los errores no alcanzan el 1% cuando se varía hasta un $\pm 20\%$ la capacidad calorífica de la mezcla.

Tabla IV-7: Errores relativos porcentuales del porcentaje de destilado, porcentajes de A y B en el destilado y porcentajes de C y D en el residuo con desviaciones en la presión de vapor de D.

P_{vD}	-20%		-10%		10%		20%		
	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	
<i>%D/F</i>	37,06	0,00	37,06	0,00	37,06	37,06	0,00	37,06	0,00
<i>% de A en el Destilado</i>	58,02	0,00	58,02	0,00	58,02	58,02	0,00	58,02	0,00
<i>% de B en el Destilado</i>	40,29	0,00	40,29	0,00	40,29	40,29	0,00	40,29	0,00
<i>% de C en el Residuo</i>	38,81	0,00	38,81	0,00	38,81	38,81	0,00	38,81	0,00
<i>% de D en el Residuo</i>	39,80	0,00	39,80	0,00	39,80	39,80	0,00	39,80	0,00

Tabla IV-8: Errores relativos porcentuales del porcentaje de destilado, porcentajes de A y B en el destilado y porcentajes de C y D en el residuo cuando sufre desviaciones la capacidad calorífica de la mezcla.

C_{pm}	-20%		-10%		10%		20%		
	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	
<i>%D/F</i>	37,13	0,17	37,08	0,04	37,06	37,00	0,16	36,97	0,26
<i>% de A en el Destilado</i>	57,98	0,07	57,99	0,05	58,02	58,04	0,02	58,05	0,04
<i>% de B en el Destilado</i>	40,33	0,09	40,32	0,06	40,29	40,28	0,02	40,27	0,05
<i>% de C en el Residuo</i>	38,86	0,13	38,83	0,07	38,81	38,79	0,05	38,76	0,10
<i>% de D en el Residuo</i>	39,86	0,15	39,83	0,08	39,80	39,78	0,05	39,76	0,12

4.4.1.6. Efecto de la variación de la entalpía de vaporización de los componentes de la mezcla.

La **Tabla IV-9** presenta los errores relativos porcentuales de los resultados obtenidos para el porcentaje de destilado, los porcentajes de **A** y **B** en el destilado y los porcentajes de **C** y **D** en el residuo, cuando la desviación de la entalpía de vaporización de **A** alcanza un $\pm 10\%$ y un $\pm 20\%$. En ella se muestra que en todos los casos el error no alcanza el 1% cuando la entalpía de vaporización de **A** se desvía hasta un $\pm 20\%$.

Tabla IV-9: Errores relativos porcentuales del porcentaje de destilado, porcentajes de **A** y **B** en el destilado y porcentajes de **C** y **D** en el residuo con desviaciones en la entalpía de vaporización de **A**.

ΔH_{vA}	-20%		-10%		10%		20%		
	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	
%D/F	37,21	0,40	37,12	0,17	37,06	36,99	0,20	36,91	0,42
% de A en el Destilado	57,97	0,09	57,99	0,05	58,02	58,05	0,04	58,07	0,08
% de B en el Destilado	40,34	0,11	40,32	0,06	40,29	40,27	0,05	40,25	0,10
% de C en el Residuo	38,89	0,21	38,85	0,11	38,81	38,77	0,10	38,73	0,20
% de D en el Residuo	39,90	0,24	39,85	0,13	39,80	39,76	0,11	39,71	0,22

El efecto de la desviación hasta un $\pm 20\%$ de las entalpías de vaporización de las especies **B**, **C** y **D** no produce errores apreciables tanto en el porcentaje de destilado como en los porcentajes de **A** y **B** en el destilado y de **C** y **D** en el residuo.



4.4.1.7. Efecto de la variación de la conductividad térmica de la mezcla

La **Tabla IV-10** presenta los errores relativos porcentuales de los resultados obtenidos para el porcentaje de destilado, los porcentajes de **A** y **B** en el destilado y los porcentajes de **C** y **D** en el residuo, cuando la desviación de la conductividad térmica de la mezcla alcanza un 10% y un 20%. En dicha tabla se observa que, con una desviación de hasta un $\pm 20\%$ en la conductividad térmica de la mezcla, los errores no alcanzan el 1% en ningún caso.

Tabla IV-10: Errores relativos porcentuales del porcentaje de destilado, porcentajes de **A** y **B** en el destilado y porcentajes de **C** y **D** en el residuo con desviaciones en la conductividad térmica de la mezcla oleosa.

λ_m	-20%		-10%		10%		20%		
	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	
<i>%D/F</i>	36,77	0,80	36,92	0,38	37,06	37,15	0,23	37,23	0,45
<i>% de A en el Destilado</i>	58,12	0,17	58,07	0,07	58,02	57,97	0,08	57,94	0,15
<i>% de B en el Destilado</i>	40,21	0,21	40,26	0,09	40,29	40,33	0,10	40,36	0,18
<i>% de C en el Residuo</i>	38,65	0,40	38,74	0,17	38,81	38,87	0,16	38,92	0,29
<i>% de D en el Residuo</i>	39,63	0,44	39,72	0,19	39,80	39,87	0,18	39,93	0,33

4.4.1.8. Efecto de la variación de la densidad de la mezcla

La **Tabla IV-11** presenta los errores relativos porcentuales de los resultados obtenidos para el porcentaje de destilado, los porcentajes de **A** y **B** en el destilado y los porcentajes de **C** y **D** en el residuo, cuando la desviación de la densidad de la mezcla alcanza un $\pm 10\%$ y un $\pm 20\%$.

Tabla IV-11: Errores relativos porcentuales del porcentaje de destilado, porcentajes de A y B en el destilado y porcentajes de C y D en el residuo con desviaciones en la densidad de la mezcla oleosa.

ρ_m	-20%		-10%		10%		20%		
	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	
%D/F	41,84	12,89	39,38	6,25	37,06	34,90	5,84	32,89	11,25
% de A en el Destilado	55,50	4,34	56,86	2,00	58,02	58,99	1,66	59,80	3,06
% de B en el Destilado	42,46	5,38	41,30	2,51	40,29	39,44	2,11	38,72	3,91
% de C en el Residuo	41,68	7,40	40,16	3,49	38,81	37,61	3,08	36,57	5,75
% de D en el Residuo	43,15	8,42	41,36	3,91	39,80	38,46	3,38	37,31	6,27

En la **Tabla IV-11** se muestra que con la desviación de la densidad de la mezcla en un 20% se presenta un $\pm 12,89\%$ máximo de error en el porcentaje de destilado. Los porcentajes de A y B en el destilado no superan el 6% de error, y los porcentajes de C y D en el residuo son mayores pero no alcanzan el 10% de error.

4.4.1.9. Efecto de la variación de la viscosidad de la mezcla

La **Tabla IV-12** presenta los errores relativos porcentuales de los resultados obtenidos para el porcentaje de destilado, los porcentajes de A y B en el destilado y los porcentajes de C y D en el residuo, cuando la desviación de la viscosidad de la mezcla alcanza un $\pm 10\%$ y un $\pm 50\%$. Se tomó en este caso una desviación del $\pm 50\%$ por que la incertidumbre esperada en el método de estimación de la viscosidad es de $\pm 40\%$.

En la **Tabla IV-12** se muestra que para una desviación de hasta un $\pm 50\%$ en la viscosidad de la mezcla oleosa el porcentaje de destilado, los porcentajes de A y B en el destilado y los porcentajes de C y D en el residuo no alcanzan el 1% de error.

Tabla IV-12: Errores relativos porcentuales del porcentaje de destilado, porcentajes de A y B en el destilado y porcentajes de C y D en el residuo con desviaciones en la viscosidad de la mezcla oleosa.

μ_m	-50%		-10%		10%		50%		
	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	
<i>%D/F</i>	37,33	0,73	37,11	0,12	37,06	37,01	0,15	36,85	0,57
<i>% de A en el Destilado</i>	57,94	0,14	58,01	0,02	58,02	58,03	0,01	58,07	0,08
<i>% de B en el Destilado</i>	40,36	0,17	40,30	0,03	40,29	40,29	0,02	40,25	0,09
<i>% de C en el Residuo</i>	38,96	0,40	38,83	0,07	38,81	38,79	0,05	38,70	0,26
<i>% de D en el Residuo</i>	39,97	0,43	39,83	0,08	39,80	39,78	0,05	39,69	0,29

4.4.1.10. Efecto de la variación de la difusividad de los componentes de la mezcla

La **Tabla IV-13** presenta los errores relativos porcentuales de los resultados obtenidos para el porcentaje de destilado, los porcentajes de A y B en el destilado y los porcentajes de C y D en el residuo, cuando la desviación de la difusividad de A en la mezcla alcanza un $\pm 10\%$ y un $\pm 20\%$. En dicha tabla se observa que la desviación de la difusividad de A en la mezcla produce errores menores al 0,2% para el porcentaje de destilado y errores menores al 0,1% en los porcentajes de las especies A y B en el destilado y C y D en el residuo.

4.4.2. Variación del número de intervalos de la malla del modelo matemático

Se realizaron simulaciones de la destilación molecular de una mezcla oleosa estableciendo como número de intervalos de la malla en el sentido horizontal $n_z=100$ y en el sentido vertical $n_y=100$, dado el interés en obtener los valores de velocidad, temperatura y composición en cada nodo con la mayor precisión posible minimizando

el error entre los valores experimentales y los resultados de la simulación. Esto hace que el número de nodos en el sentido de z , para la primera posición y , resulte $nz+1$; y que el número de nodos en el sentido de y sea $ny+1$. Esto significa que para cada posición j de la malla se plantean matrices tridiagonales de orden 101×101 (con la consecuente reducción de nodos por disminución del espesor de película), lo que implica un importante tiempo de cálculo que puede disminuirse reduciendo el número de intervalos ny o nz , o ambos, con la consecuente influencia sobre los resultados.

Tabla IV-13: Errores relativos porcentuales del porcentaje de destilado, porcentajes de A y B en el destilado y porcentajes de C y D en el residuo con desviaciones en la difusividad de masa del componente A en la mezcla oleosa.

D_{Am}	-20%		-10%		10%		20%		
	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	
%D/F	36,99	0,19	37,03	0,08	37,06	37,08	0,06	37,11	0,12
% de A en el Destilado	57,99	0,06	58,01	0,02	58,02	58,03	0,02	58,04	0,04
% de B en el Destilado	40,32	0,08	40,31	0,03	40,29	40,28	0,03	40,27	0,05
% de C en el Residuo	38,77	0,09	38,79	0,04	38,81	38,82	0,04	38,83	0,07
% de D en el Residuo	39,82	0,04	39,81	0,02	39,80	39,80	0,01	39,79	0,02

El número de intervalos óptimo será aquel que implique un tiempo de cálculo razonable con un error mínimo en los resultados. Se debe tener en cuenta que el número de intervalos debe ser tal que su longitud sea lo suficientemente pequeña como para minimizar los errores por truncamiento y lo suficientemente grande como para mantener bajo control los errores de redondeo.

A continuación se muestran los resultados obtenidos al variar el número de intervalos en las direcciones vertical y horizontal. Para la simulación se utilizó una computadora equipada con un microprocesador AMD Athlon XP 2400+.

4.4.2.1. Efecto de la variación del número de intervalos en dirección vertical

La **Tabla IV-14** muestra el tiempo de cálculo y los errores cometidos en el cálculo del porcentaje de destilado, porcentajes de **A** y **B** en el destilado y porcentajes de **C** y **D** en el residuo, cuando se varía el número de intervalos de la malla en la dirección vertical.

En la **Tabla IV-14** se observa que al reducir, respecto del caso patrón, el número de intervalos en la dirección vertical a 50 se producen errores en los resultados menores al 1% y el tiempo de cálculo se reduce prácticamente a la mitad. Al disminuir el número de intervalos a 10 el error máximo alcanzado es 4,89% y el tiempo de cálculo se reduce aproximadamente hasta un cuarto del valor patrón. Al aumentar el número de intervalos a 200 los errores aumentan sin alcanzar el 1%, aunque son mayores que cuando el número de intervalos es igual a 150. En estos últimos dos casos los tiempos de cálculo aumentan prácticamente en un 70% y en un 198% para 150 y 200 intervalos respectivamente.

Tabla IV-14: Errores relativos porcentuales del porcentaje de destilado, porcentajes de **A** y **B** en el destilado y porcentajes de **C** y **D** en el residuo y tiempo de cálculo cuando $nz=100$.

<i>ny</i>	10		50		100		150		200	
	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error
<i>%D/F</i>	35,25	4,89	36,81	0,69	37,06	37,13	0,19	37,18	0,33	
<i>% de A en el Destilado</i>	59,44	2,44	58,18	0,26	58,02	57,96	0,11	57,93	0,15	
<i>% de B en el Destilado</i>	39,07	3,03	40,16	0,32	40,29	40,35	0,13	40,37	0,19	
<i>% de C en el Residuo</i>	37,84	2,48	38,69	0,31	38,81	38,85	0,13	38,88	0,18	
<i>% de D en el Residuo</i>	38,66	2,88	39,66	0,36	39,80	39,86	0,15	39,89	0,21	
Tiempo de cálculo (s)	0,36		0,77		1,33	1,95		2,63		

4.4.2.2. Efecto de la variación del número de nodos en la dirección horizontal

La **Tabla IV-15** muestra el tiempo de cálculo y los errores cometidos en el cálculo del porcentaje de destilado, porcentajes de **A** y **B** en el destilado y porcentajes de **C** y **D** en el residuo, cuando se varía el número de intervalos de la malla en la dirección horizontal.

En ella se muestran los resultados obtenidos al variar el número de intervalos en la dirección horizontal; los errores por defecto y exceso son menores que el 1% para todos los porcentajes mostrados, pero es de destacar el aumento en el tiempo de cálculo cuando el número de intervalos es 150 y 200.

Tabla IV-15: Errores relativos porcentuales del porcentaje de destilado, porcentajes de **A** y **B** en el destilado y porcentajes de **C** y **D** en el residuo y tiempo de cálculo cuando $n_y=100$.

<i>n_z</i>	10		50		100		150		200	
	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error	Valor	Error
<i>%D/F</i>	36,58	1,31	37,03	0,10	37,06	37,03	0,10	37,06	0,02	
<i>% de A en el Destilado</i>	58,05	0,04	58,00	0,03	58,02	58,00	0,03	58,02	0,01	
<i>% de B en el Destilado</i>	40,26	0,07	40,31	0,04	40,29	40,31	0,04	40,30	0,01	
<i>% de C en el Destilado</i>	39,20	1,01	38,81	0,02	38,81	38,81	0,02	38,81	0,01	
<i>% de D en el Destilado</i>	40,25	1,12	39,81	0,02	39,80	39,81	0,02	39,80	0,01	
Tiempo de cálculo (s)	0,38		0,63		1,33	5,22		18,44		

4.5. Conclusiones

Se ha presentado un procedimiento de predicción para estimar las propiedades físicas, termodinámicas y de transporte de una mezcla lipídica típica obteniendo las

constantes físicas (temperatura de ebullición normal, temperatura de fusión, temperatura crítica, presión crítica y volumen crítico) de cada componente mediante el método por contribución de grupos de Joback. Las propiedades estimadas fueron la densidad, la viscosidad, la capacidad calorífica, la presión de vapor, la conductividad térmica, la entalpía de vaporización y la difusividad de masa de los componentes de la mezcla destilante.

Se han presentado además las instrucciones para obtener las constantes físicas por el método de Joback utilizando un simulador de procesos químicos (PROII-SIMSCI) y se han validado sus resultados con cálculos manuales del procedimiento de Joback, corroborándose la buena precisión del simulador utilizado.

Se ha realizado un análisis de la sensibilidad del modelo utilizado respecto de las propiedades físicas, termodinámicas y de transporte. Se observó que las propiedades de mayor influencia fueron las presiones de vapor de los componentes destilados en mayor cantidad (A y B) bajo las condiciones operativas utilizadas, y en menor grado la densidad de la mezcla.

Además se realizó un análisis de la influencia de la variación del número de intervalos de la malla sobre el tiempo de cálculo y sobre los errores obtenidos. La mayor influencia se presentó en los cambios en la dirección vertical, en la que se producen los mayores gradientes de las variables en estudio. El tiempo de cálculo varía sustancialmente con el número de intervalos de la malla seleccionada para la resolución numérica del modelo.

Respecto de la influencia de las condiciones operativas sobre la eficiencia de la operación, se presenta en el siguiente capítulo un análisis de *performance* para un equipo de escala piloto/industrial, tamaño para el cual las condiciones operativas más adecuadas son de sumo interés por su importancia técnico-económica.

Capítulo 5

Escalado y análisis de desempeño

5.1. Introducción

En este capítulo se presenta la simulación de la destilación de una mezcla oleosa en el equipo de destilación molecular DCC80-Pedroni, instalado en la ex-Planta Piloto de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Río Cuarto, con la finalidad de estimar las condiciones en las que debería operar para separar tocoferoles y esteroides del DD de aceite de girasol. Se lleva a cabo un análisis de su desempeño, determinando la sensibilidad del sistema a cambios en las variables operativas y se calcula el gasto energético para la destilación de la mezcla oleosa.

5.2. Descripción del equipamiento de destilación molecular DCC80-Pedroni

En la **Figura 5-1** se muestra el equipamiento DCC-80 instalado en la ex - Planta Piloto de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Río Cuarto. El equipamiento ocupa un área en su base de 4 m^2 y una altura de 5,5 m, y se encuentra completamente dispuesto en el interior de una estructura metálica. Por su capacidad nominal (50 kg/h) se trata de un equipamiento de escala piloto o de pequeña escala industrial.

El equipamiento DCC 80-Pedroni fue diseñado y construido por J. M. Pedroni y Asociados SA. Está constituido básicamente por un destilador molecular de película descendente y los equipos auxiliares que permiten el funcionamiento del destilador molecular en estado estacionario (tanques de alimentación, de destilado y de residuo,

desorbedor de gases de la alimentación, bomba de vacío de anillo de aceite, intercambiador de calor de fluido térmico, sistema de cuatro eyectores para alcanzar alto vacío, instrumentos de medición y control, etc.).

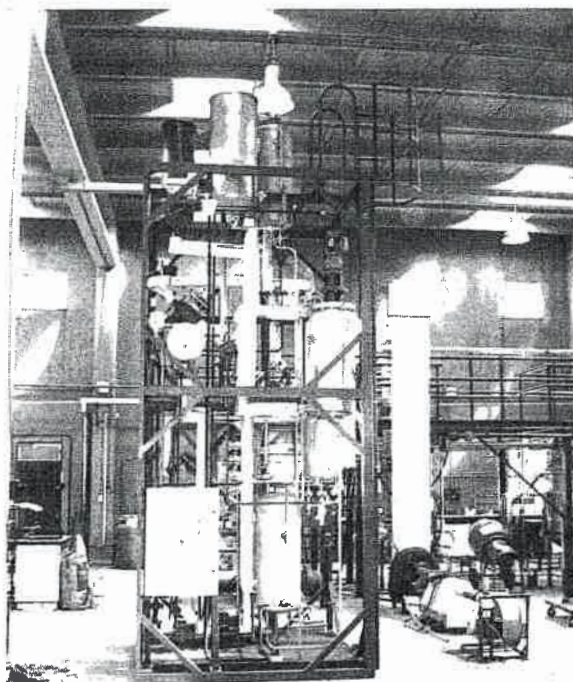


Figura 5-1: Equipamiento DCC80-Pedroni instalado en la ex - Planta Piloto de Ingeniería Química (UNRC).

5.2.1. Descripción del sistema de destilación molecular

En la **Figura B-1** del **Anexo B** se presenta el plano de diseño del cuerpo del destilador molecular, y en la **Figura B-2** de este anexo se presenta el diagrama de flujo del equipamiento completo del equipo DCC80 al cual se hace referencia en este apartado.

El producto a destilar, se carga en el tanque de alimentación TA, y desde allí se alimenta el sistema de destilación molecular. En primer lugar la alimentación pasa por un desorbedor DB para eliminar volátiles e incondensables, luego entra al destilador

molecular DCC (destilador de camino corto) y un plato distribuidor giratorio lo proyecta contra la pared calefaccionada por fuerza centrífuga. El líquido baja por la superficie calefactora por gravedad y es barrido por tres rodillos que se mantienen en contacto con la pared calefactora para formar una película descendente de espesor muy pequeño, lo que favorece la transferencia de calor y masa.

El plato giratorio y el canasto con rodillos están unidos a un eje central que pasa por un sello mecánico, luego por un cojinete y se acopla a un motorreductor cuya velocidad de salida puede ajustarse mediante un variador de frecuencia entre 100 y 200 rpm.

En la **Figura 5-2a** se muestra el destilador molecular y en la **Figura 5-2b** se muestra un detalle de su cabezal.

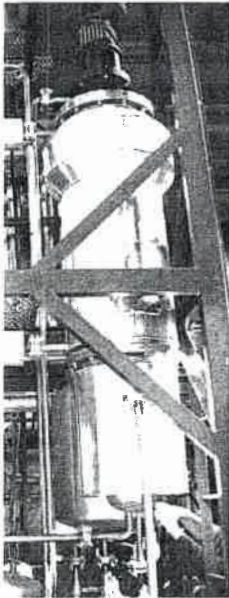


Figura 5-2a:
Destilador molecular.

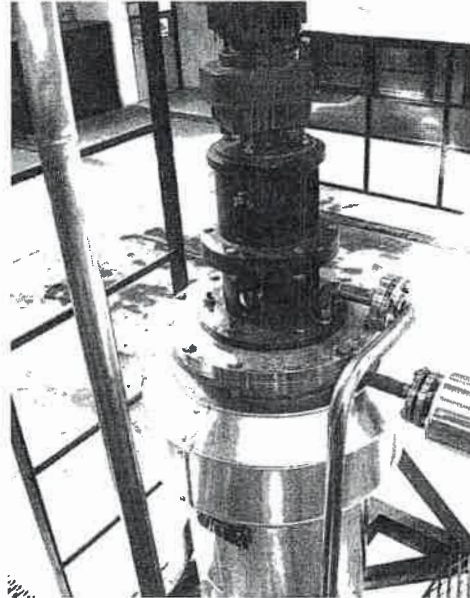


Figura 5-2b:
Detalle del cabezal del destilador molecular.

El producto destilado se condensa en un haz de tubos refrigerados con agua expuestos directamente a la corriente de vapores, a corta distancia de la superficie de destilación. El producto destilado desciende por los tubos del condensador y se recolecta en el recipiente T1 (tanque de destilado) provisto de control de nivel. El residuo, que baja por la pared calefaccionada, se colecta en un tanque similar T2 (tanque

de residuo). Un medidor de temperatura T1-2, en la salida del residuo, mide la temperatura de destilación. Ambos tanques tienen un serpentín para enfriamiento con agua o para calefacción con vapor, ya que si el producto llegara a solidificar debe fundirse haciendo circular vapor por los serpentines.

El tiempo de residencia del líquido dentro del equipo es menor a un minuto y las presiones necesarias de trabajo para reducir las temperaturas de destilación van de $1,3 \cdot 10^{-5}$ a $2 \cdot 10^{-4}$ atm.

5.2.2 Características técnicas del equipamiento DCC80

En la **Tabla V-1** se listan las características técnicas del equipo de destilación molecular DCC80 provistas por el fabricante.

Tabla V-1: Características técnicas del destilador molecular DCC80-Pedroni.

Modelo DCC80		
Superficie de evaporación	0,8	m ²
Superficie de condensación	1,4	m ²
Potencia del motor del rotor	0,75	kW
Velocidad del rotor	100 - 200	Rpm
Capacidad nominal de alimentación	50	kg/h
Presión de operación	$3 \cdot 10^{-5}$ a $7 \cdot 10^{-5}$	Bar
Temperatura de operación máxima	250	°C
Caudal de aceite térmico	2	m ³ /h
Caudal de agua de enfriamiento	1	m ³ /h
Temperatura de agua de enfriamiento	30	°C

5.3. Análisis de *performance* del destilador molecular del DCC80

Con la finalidad de verificarla factibilidad técnica de la utilización del equipamiento en dos etapas para purificar tocoferoles y esteroides a partir de DD, se realizó la simulación de la película descendente, mediante el modelo matemático desarrollado en este trabajo, considerando una alimentación de DD de aceite de girasol cuya composición es la mostrada en el **Capítulo 3 (Tabla III-4)** objetivo para el que fue diseñado este equipamiento.

En la primera etapa se eliminan con el destilado los ácidos grasos (A) presentes en la alimentación y el residuo de ésta se alimenta a la segunda etapa en la cual se obtienen los tocoferoles y esteroides (C) en el destilado. Por lo tanto es necesario que en la primera etapa los ácidos grasos se concentren en el destilado y que los tocoferoles y esteroides se concentren en el residuo. Dado que el equipamiento sólo posee un cuerpo de destilación molecular, primero se lleva a cabo la primera etapa, y finalizada ésta, se desarrolla el proceso de la segunda etapa.

Mediante la simulación se analizarán las relaciones entre la temperatura de la pared calefactora, la temperatura de la alimentación, el porcentaje de destilado y las composiciones del destilado y del residuo de la primera etapa y del destilado de la segunda etapa. Por otra parte, el procedimiento de diseño/simulación que se presenta a continuación puede aplicarse para obtener los puntos de operación adecuados a la destilación molecular de otras mezclas oleosas multicomponentes.

5.3.1. Especificación de casos base

Para estudiar las condiciones operativas a las cuales debería operar el DCC80 para tratar el DD del aceite de girasol, se eligieron cuatro porcentajes de la capacidad nominal del equipo, tanto para la primera etapa como para la segunda etapa, definiendo así cuatro casos base a analizar. En la **Tabla V-2** se muestran los valores del flujo de alimentación correspondientes a cada caso.

La temperatura de alimentación es $T_F = 45$ °C en todos los casos. La superficie evaporadora del DCC80 tiene 0,9 m de altura y un radio de 0,127 m.

Tabla V-2: Flujo volumétrico de la alimentación para los casos estudiados.

	% Capacidad nominal	Fv (ml/min)
Caso 1	24	200
Caso 2	48	400
Caso 3	72	600
Caso 4	96	800

5.3.2. Análisis de la primera etapa de destilación molecular

Entre las variables operativas que más influencia tienen sobre la eficiencia de la separación de destilación molecular se encuentran la temperatura de evaporación, el flujo de alimentación y la temperatura de alimentación (Tovar y col., 2009). A continuación se presenta un análisis de la influencia de estas variables sobre la operación en estudio.

Estudio de la influencia de la temperatura de evaporación y del flujo de alimentación

La **Figura 5-3** muestra posibles puntos de operación del equipo en un rango de temperaturas de evaporación de 130 a 170 °C. En el eje vertical se muestra el porcentaje de destilado $\%D/F$ obtenido para cada caso estudiado. En dicha figura se observa que a medida que aumenta la temperatura de evaporación, aumenta el porcentaje destilado, para cada flujo de alimentación, pues se establece un mayor gradiente de temperatura en la película descendente. Un mayor caudal de alimentación conduce a un menor porcentaje de destilado para una temperatura dada. Esto se debe a que las resistencias a la transferencia de masa y energía son proporcionales al espesor de la película, el cual es mayor a mayor caudal. A 170 °C los porcentajes de destilado son cercanos al 90%.

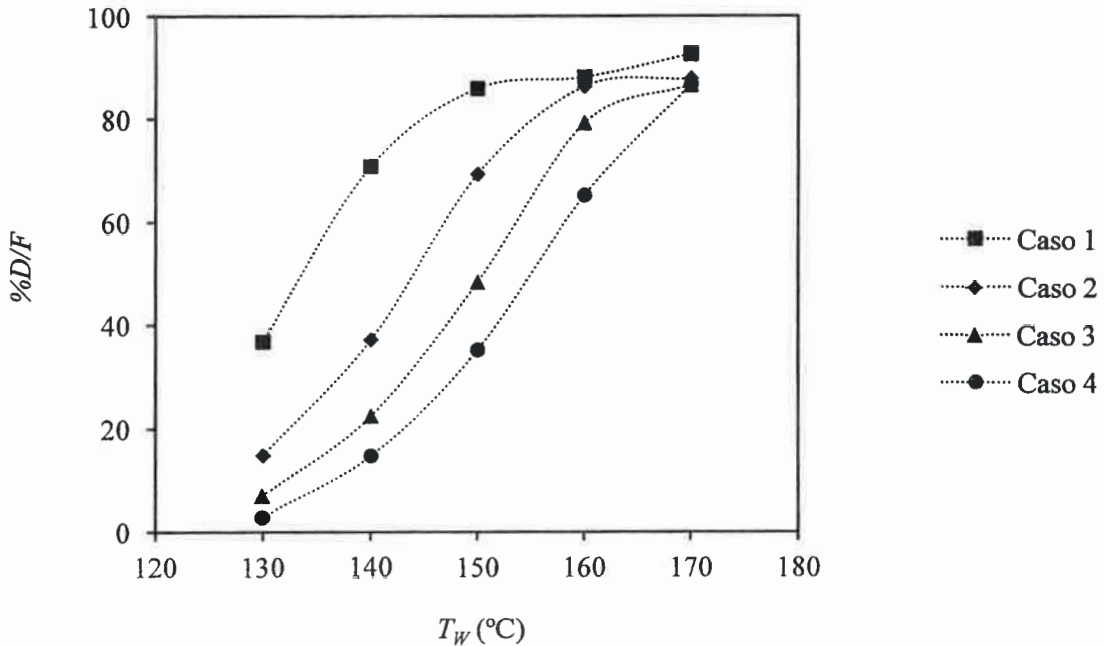


Figura 5-3: Porcentaje de destilado a diferentes temperaturas de evaporación para cada caso estudiado de la primera etapa.

El DD del aceite de girasol alimentado está compuesto por un 33,08% de ácidos grasos; esto indica que, si hubiera separación perfecta, debería obtenerse ese porcentaje de destilado como mínimo. Esta cantidad de destilado se logra en un intervalo aproximado de temperaturas entre 130 y 150 °C para los flujos de alimentación estudiados. Es decir que los puntos de operación están sobre $\%D/F = 33,08\%$.

La **Figura 5-4** muestra la composición másica de A en el destilado en función de la temperatura de evaporación para cada caso estudiado.

En dicha figura se observa que a menores temperaturas se obtiene una mayor composición de A en el destilado, para un flujo de alimentación dado. A mayores temperaturas la composición de A disminuye, dado que en el destilado están presentes los componentes menos volátiles en mayor proporción. Con mayores flujos de alimentación la composición de A en el destilado aumenta para una temperatura dada, debido básicamente a la menor cantidad de destilado obtenida en estas condiciones de flujo. Si se desea obtener la mayor composición de A posible se debe operar el equipo a la menor temperatura mostrada en la **Figura 5-4**.

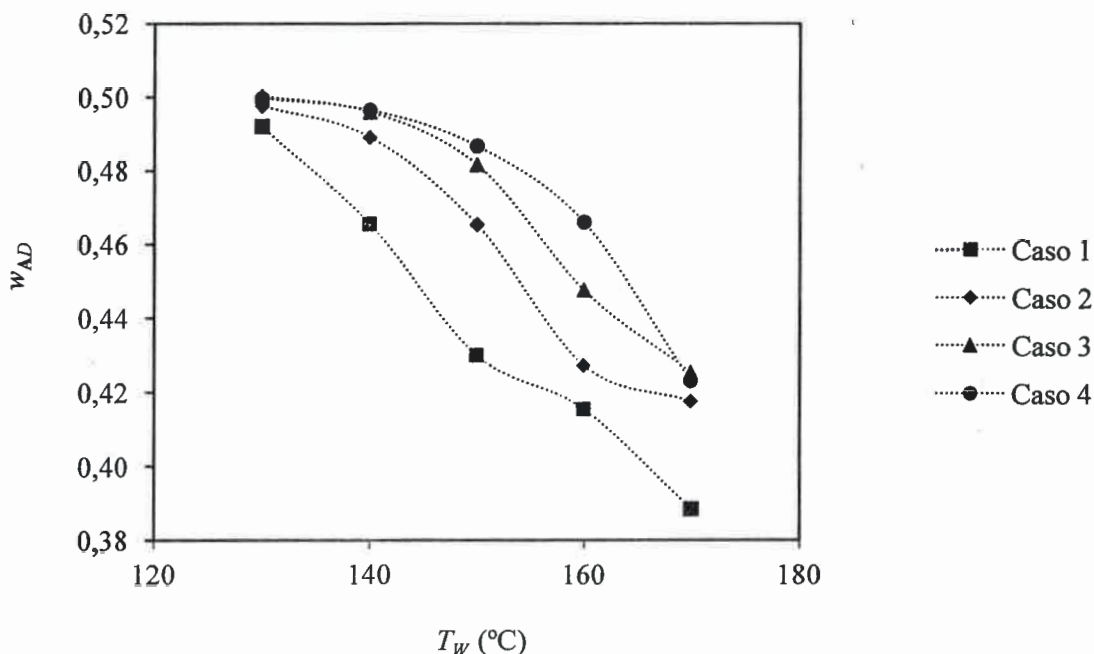


Figura 5-4: Fracción másica de A en el destilado a diferentes temperaturas de evaporación para cada caso estudiado de la primera etapa.

La **Figura 5-5** muestra el porcentaje de recuperación de A en el destilado, $\%Rec_{AD}$, en relación con la temperatura de evaporación para cada caso estudiado. En ella se observa que a mayor flujo de alimentación se obtiene un menor rendimiento debido al menor porcentaje de destilado para una temperatura dada, y que a mayor temperatura se obtiene un mayor rendimiento de A en todos los casos.

Si se desea una recuperación máxima de A el equipo debe operar en la temperatura máxima mostrada en la **Figura 5-5**.

La **Figura 5-6** muestra la composición de C en el residuo en relación a la temperatura de evaporación para los casos estudiados. Se observa que, a bajas temperaturas, a medida que aumenta la temperatura de evaporación la composición de C aumenta, debido a la evaporación de los componentes más volátiles; a mayores temperaturas, un aumento de temperatura produce la evaporación de C y el consiguiente descenso en su composición en el residuo. Se observa un valor máximo en diferentes puntos operativos, correspondientes a cada caso analizado. A mayor flujo de alimentación, mayor es la temperatura de evaporación del punto máximo; esto se debe a que un mayor flujo requiere mayor energía para la evaporación y esto se logra al

aumentar el gradiente térmico. Se puede destacar que la composición máxima alcanzada no difiere sustancialmente entre los casos estudiados. De esta figura se puede obtener el rango de temperaturas de operación para obtener la máxima composición de C en el residuo. Si se desea una composición máxima de C en el residuo debe operarse a las temperaturas correspondientes a los máximos de composición según sea el flujo de alimentación elegido.

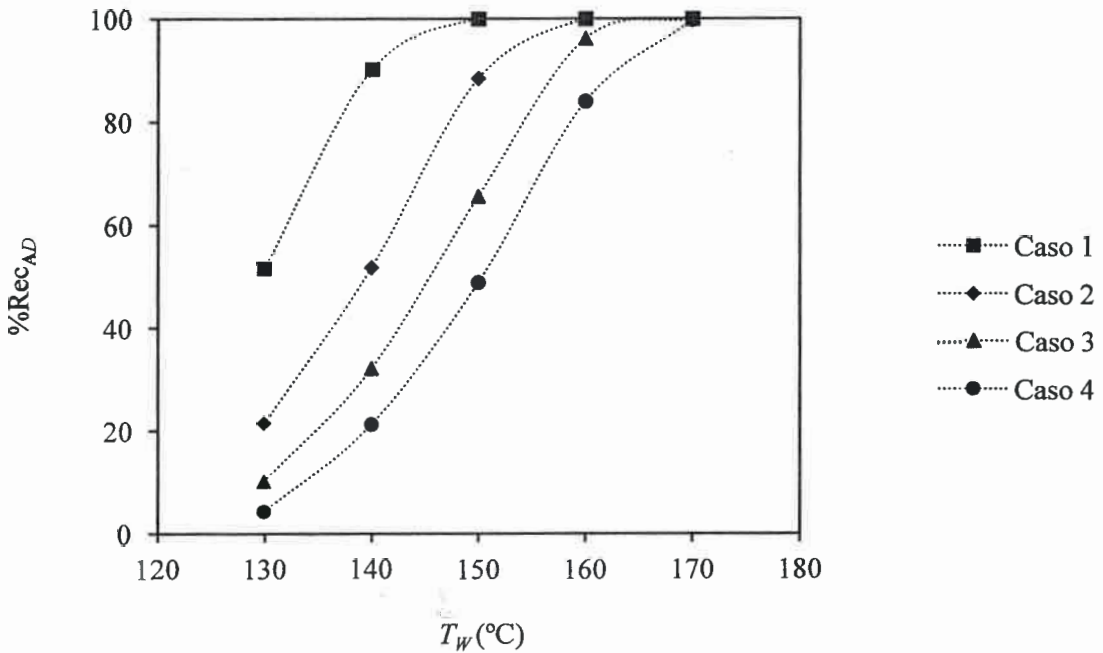


Figura 5-5: Porcentaje de recuperación de A en el destilado a diferentes temperaturas de evaporación para cada caso estudiado de la primera etapa.

La **Figura 5-7** muestra la recuperación de C en el residuo en relación a la temperatura de evaporación para los casos estudiados. Se observa que el rendimiento de C en el residuo disminuye con el aumento de temperatura, dado que a mayor temperatura se produce la evaporación de C en mayor grado. A mayor flujo se obtiene un mayor rendimiento de C en el residuo debido a que el porcentaje evaporado es menor.

Si se desea obtener la mayor recuperación de C, el equipo debe operar a las menores temperaturas mostradas en la **Figura 5-7**.

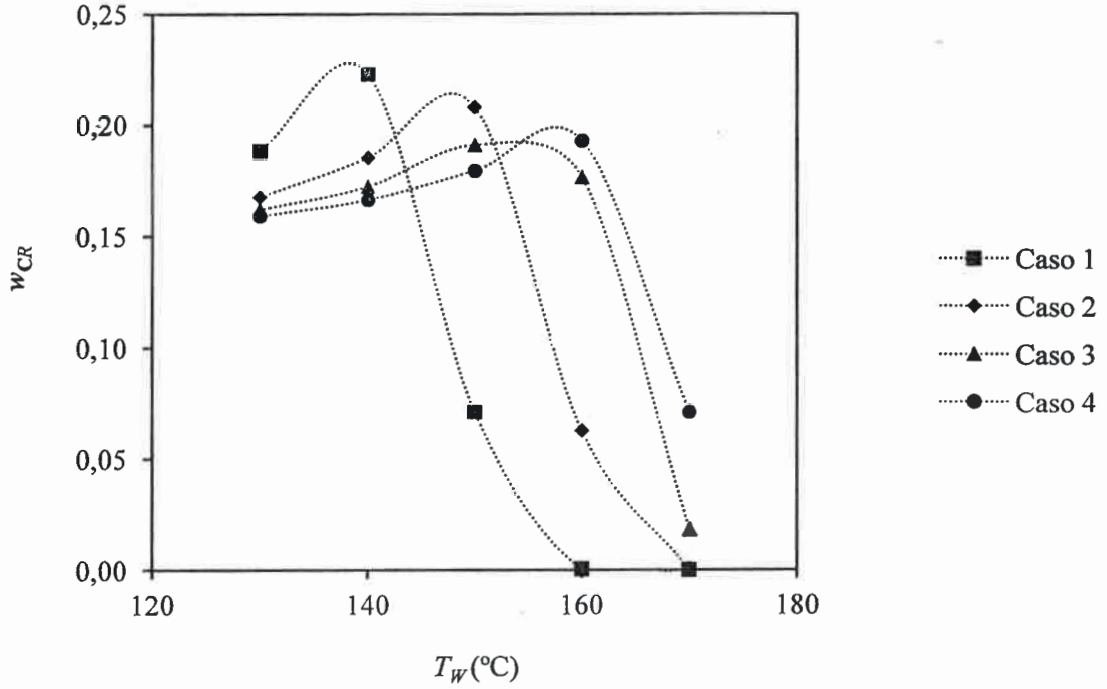


Figura 5-6: Fracción másica de C en el residuo a diferentes temperaturas de evaporación para cada caso estudiado de la primera etapa.

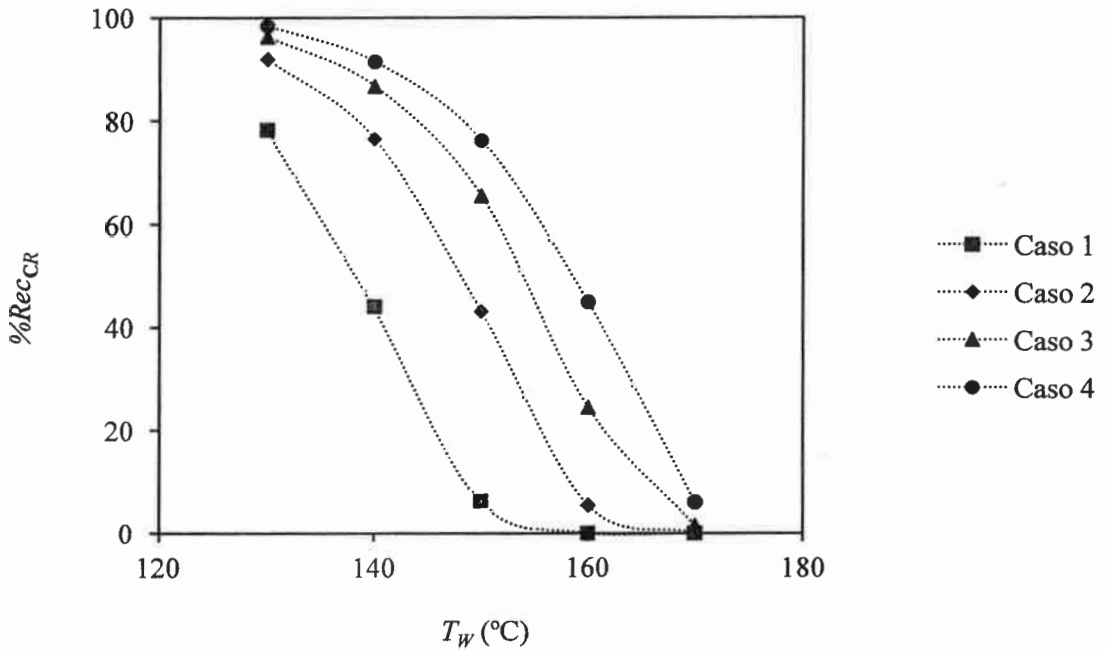


Figura 5-7: Porcentaje de recuperación de C en el residuo a diferentes temperaturas de evaporación para cada caso estudiado de la primera etapa.

De las Figuras 5-3 a 5-7 es posible concluir que se debe tomar una decisión de compromiso con respecto a los productos de la primera etapa de destilación, ya que una composición máxima de A en el destilado no va acompañada con una composición máxima de C en el residuo, y una recuperación máxima de A en el destilado se contrapone a una recuperación máxima de C en el residuo. Es decir que la temperatura ejerce efectos opuestos en las variables de composición y rendimiento para un flujo de alimentación dado. Otra alternativa es la de optimizar la temperatura de destilación en base a determinados objetivos propuestos: mayor composición o mayor rendimiento o una mayor suma ponderada de ambos.

A continuación se propone un procedimiento general de análisis conjunto de composición y rendimiento para las especies A y C en el destilado y residuo; para esto se define una función objetivo FO que considera esos cuatro aspectos y sus ponderaciones respectivas:

$$FO = \varphi_1 w_{AD} + \varphi_2 w_{CR} + \varphi_3 \frac{\%Rec_{AD}}{100} + \varphi_4 \frac{\%Rec_{CR}}{100} \quad [5.1]$$

donde:

FO : Función objetivo

w_{AD} : Composición másica de A en el destilado [=] kg de A en el destilado/kg de destilado

w_{CR} : Composición másica de C en el residuo [=] kg de C en el residuo/kg de residuo

$\%Rec_{AD}$: Porcentaje de recuperación de A en el destilado [=] kg de A en el destilado/100 kg de A en la alimentación

$\%Rec_{CR}$: Porcentaje de recuperación de C en el residuo [=] kg de C en el residuo/ 100 kg de C en la alimentación

φ_1 : Factor de ponderación de la fracción en masa de A en el destilado

φ_2 : Factor de ponderación de la fracción en masa de C en el residuo

φ_3 : Factor de ponderación del porcentaje de recuperación de A en el destilado

φ_4 : Factor de ponderación del porcentaje de recuperación de C en el residuo

Se considera que el punto de operación más adecuado es aquel en el cual la función sea máxima. En la **Figura 5-8** se muestra el efecto de la temperatura T_w sobre la función FO para los cuatro casos estudiados, si se consideran $\phi_1=\phi_2=\phi_3=\phi_4=1$.

Se observa que el valor máximo de FO se encuentra a mayores temperaturas a medida que aumenta el flujo de alimentación. Las diferencias entre los valores máximos de la función objetivo FO son inferiores al 4% respecto del mayor valor, siendo el mayor valor el correspondiente al menor flujo de alimentación analizado para la ponderación elegida. Dadas las pequeñas diferencias entre los máximos de la función objetivo, todos los puntos correspondientes a ellos podrían ser condiciones operativas adecuadas; en este supuesto, se debe analizar si las temperaturas requeridas de operación afectan a algunos de los compuestos de la mezcla y si los caudales de operación son adecuados a los requerimientos de tiempos y costos de la operación.

Con la finalidad de conocer la distribución de las especies en el destilado y el residuo se presentan las **Figuras 5-9** y **5-10**. Los datos corresponden al Caso 1 (el menor de los flujos de alimentación estudiado).

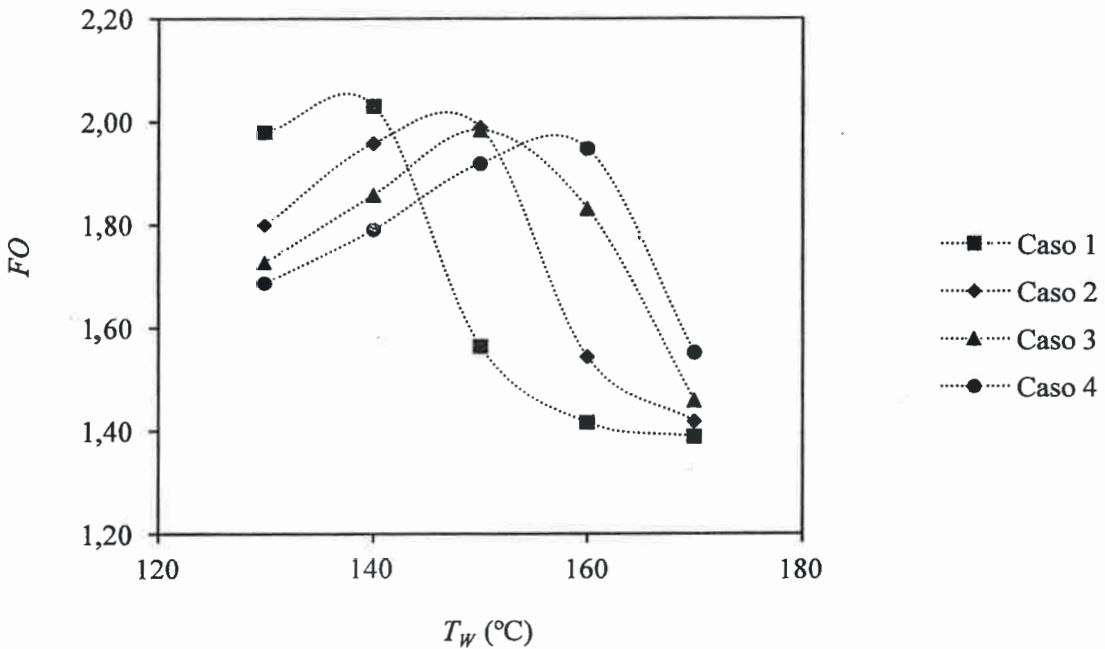


Figura 5-8: Valores de la función FO a diferentes temperaturas de evaporación para cada caso estudiado de la primera etapa.

La **Figura 5-9** muestra las composiciones de las especies en el destilado en relación a la temperatura de evaporación. Se observa que a medida que aumenta la temperatura las composiciones en el destilado de los componentes más volátiles disminuyen a expensas del aumento de las composiciones de los componentes menos volátiles, como consecuencia de la mayor evaporación producida con el aumento de la temperatura de evaporación.

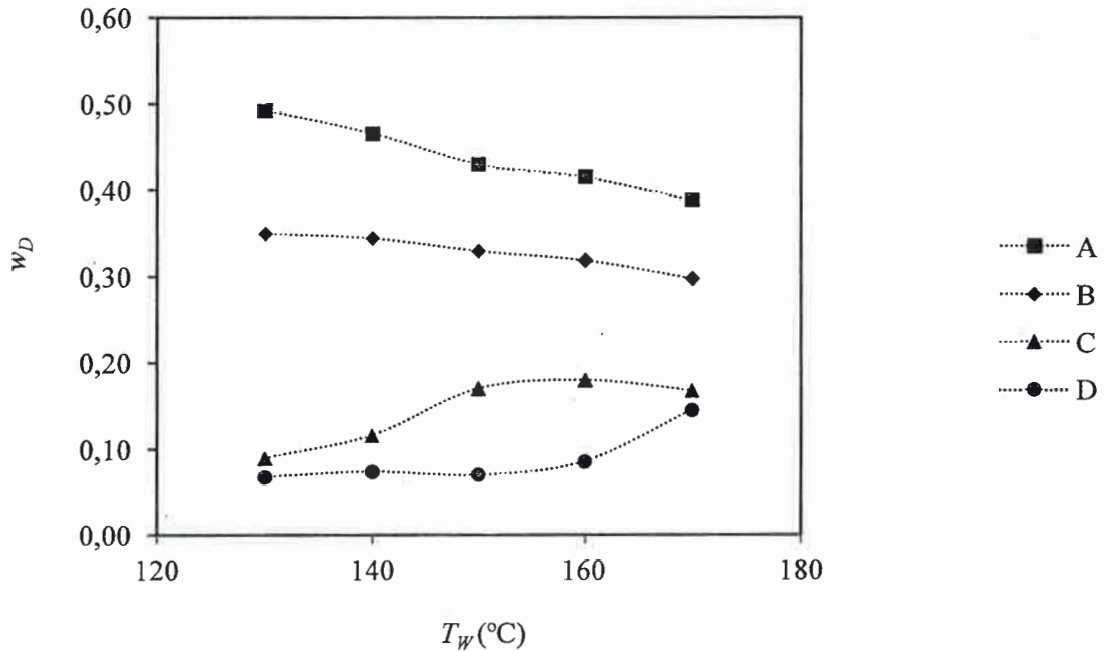


Figura 5-9: Composición másica del destilado a diferentes temperaturas de evaporación para el Caso 1 de la primera etapa.

La **Figura 5-10** muestra la composición de todas las especies presentes en el residuo en relación a la temperatura de evaporación. Con el aumento de la temperatura se produce un aumento en la composición de la especie menos volátil en el residuo y una disminución de la composición de las dos más volátiles. La composición del componente C presenta un máximo debido a que, en la zona de temperaturas analizadas, a menores temperaturas de evaporación su composición aumenta y luego disminuye a causa de su evaporación.

La **Figura 5-11** muestra la relación entre la temperatura de evaporación y el flujo alimentado con el porcentaje de destilado $\%D/F$ como parámetro.

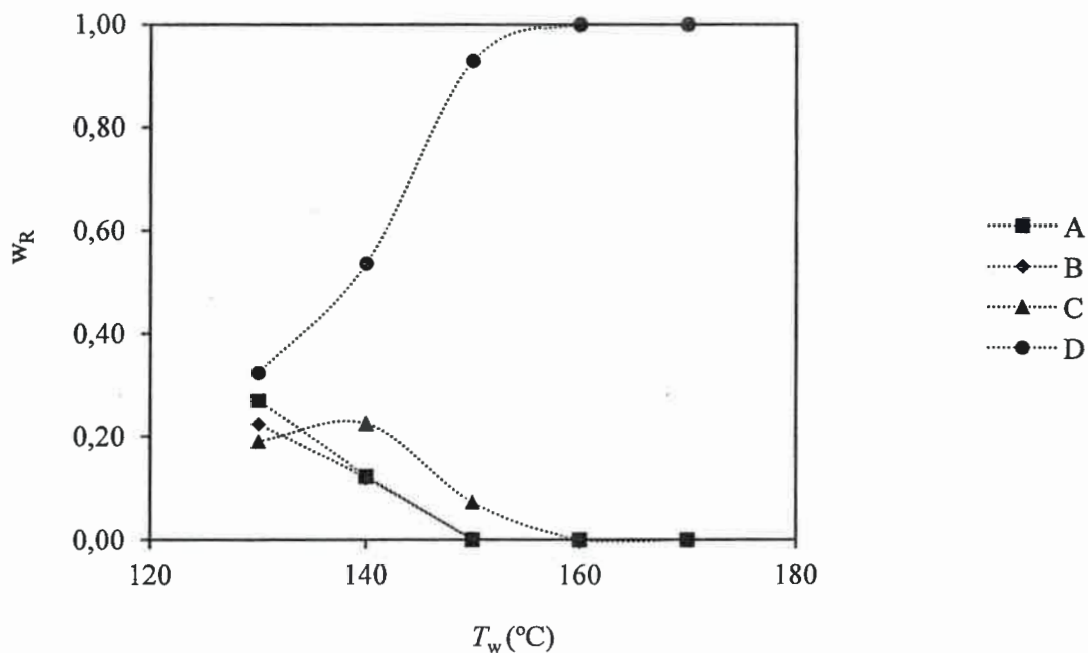


Figura 5-10: Composición másica del residuo a diferentes temperaturas de evaporación para el Caso 1 de la primera etapa.

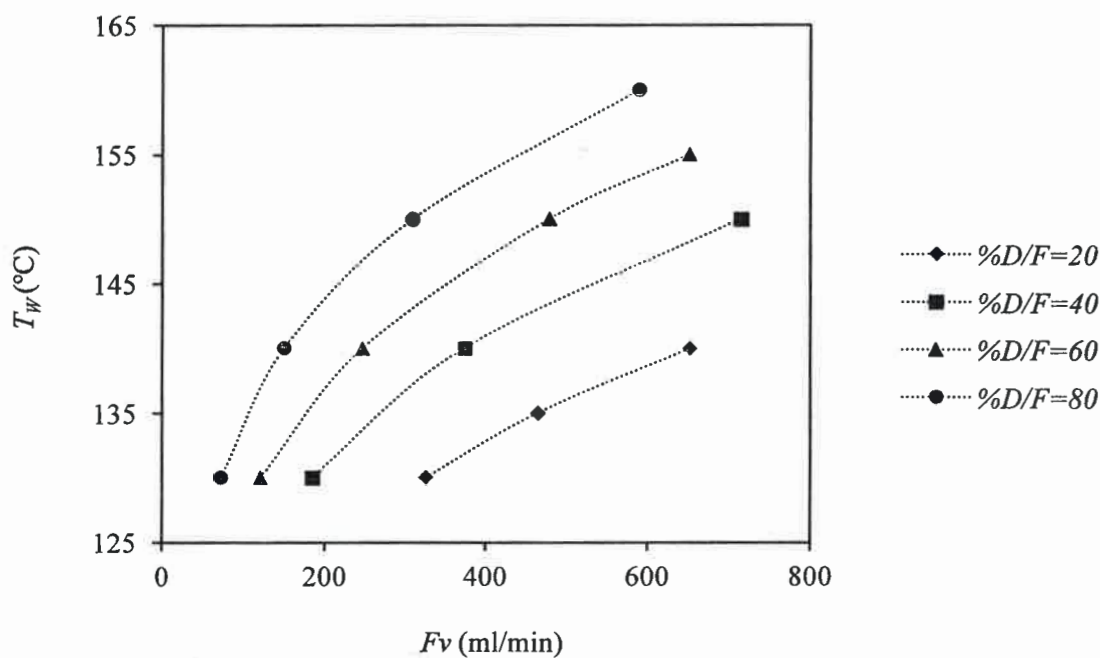


Figura 5-11: Temperatura de evaporación correspondiente a cada flujo volumétrico de alimentación de la primera etapa, para cada porcentaje de destilado.

Un porcentaje dado de destilado puede obtenerse mediante pares (F_v, T_w) como muestra la **Figura 5-11**. Esta figura brinda una forma rápida de análisis de las condiciones operativas adecuadas para un cierto $\%D/F$ requerido. A mayor $\%D/F$ requerido, menor debe ser el flujo necesario para una cierta temperatura. Así, para un dado flujo de alimentación, mayor temperatura es requerida para un mayor $\%D/F$. Estas conclusiones concuerdan con los fenómenos estudiados que tienen lugar en esta operación.

Estudio de la influencia de la temperatura de alimentación

Otro de los parámetros de operación es la temperatura de alimentación. Para analizar su influencia sobre los productos de la destilación se eligió el flujo de alimentación correspondiente al Caso 2 de la primera etapa, con una temperatura de evaporación que corresponde al máximo de la función FO . Estas condiciones de operación proporcionan un 48,35% de destilado, un 66,30% de recuperación de A y un 64,90% de recuperación de C.

En la **Figura 5-12** se muestra la relación entre el porcentaje de destilado y residuo con la temperatura de alimentación.

A medida que aumenta la temperatura de la alimentación aumenta el porcentaje de destilado, y por ende disminuye el de residuo; esto se debe a que la temperatura de alimentación tiene incidencia en el desarrollo de los perfiles de temperatura en la película descendente. A mayor temperatura de alimentación, menor longitud de relajación y por ende, mayor eficiencia de evaporación.

En la **Tabla V-3** se muestran los valores de composiciones de A y C en el destilado y residuo respectivamente, recuperaciones de A y C y el valor de la función FO para el Caso 2, con una temperatura de evaporación de 150 °C. En ella se observa que las diferencias entre las composiciones, recuperaciones y la función FO no son apreciables con la variación de la temperatura de alimentación.

Dado que los componentes de la mezcla son termolábiles, lo más recomendable es precalentar hasta una temperatura adecuada a los fines de mejorar la fluidez de la mezcla y no a mayores temperaturas pues no se obtendrán mejoras notables en los productos.

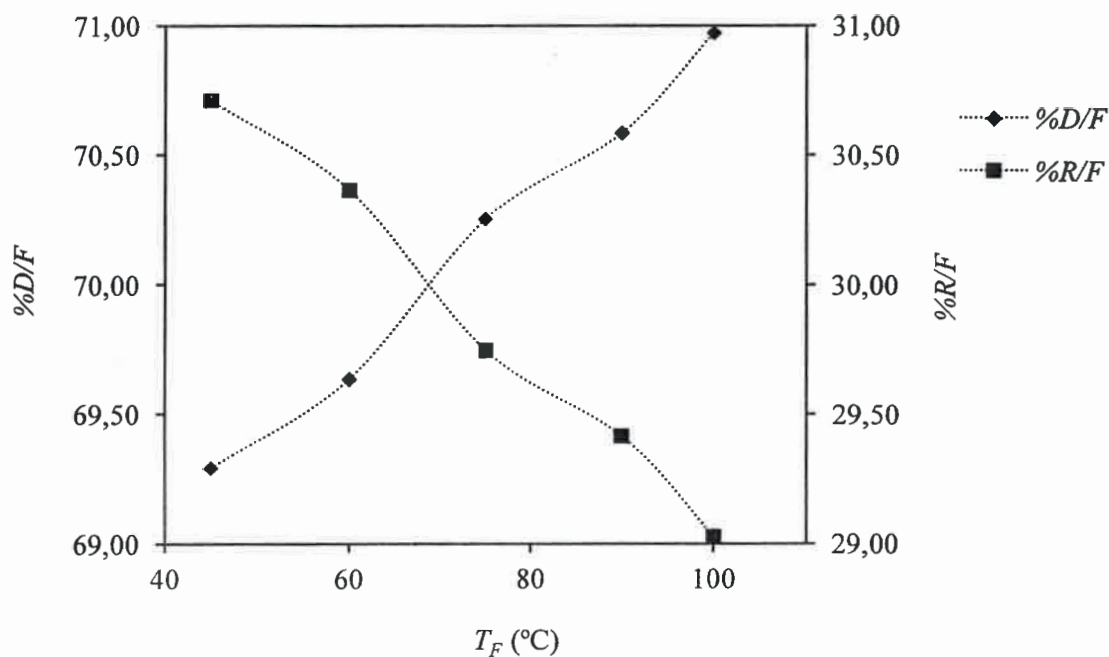


Figura 5-12: Porcentajes de residuo y destilado a diferentes temperaturas de alimentación para el Caso 2 de la primera etapa, con una temperatura de evaporación de 150 °C.

Tabla V-3: Composiciones máxicas y porcentaje de recuperación de A en el destilado y C en el residuo y valores de la función FO para diferentes temperaturas de alimentación para el Caso 2, cuando la temperatura de evaporación es 150 °C.

T_F	w_{AD}	w_{CR}	%Rec _{AD} /100	%Rec _{CR} /100	FO
45	0,47	0,21	0,92	0,42	2,01
60	0,47	0,21	0,92	0,42	2,01
75	0,46	0,21	0,93	0,41	2,01
90	0,47	0,21	0,94	0,40	2,01
100	0,46	0,21	0,94	0,40	2,01

5.3.3. Análisis de la segunda etapa de destilación molecular

Se toma como alimentación de la segunda etapa al residuo de la primera etapa con la condición de flujo de alimentación del Caso 2, con una temperatura de evaporación de 150 °C y con una temperatura de alimentación de 45 °C.

La alimentación de la segunda etapa tiene la siguiente composición: 13,65% de **A**, 13,09% de **B** y 20,82% de **C**.

Estudio de la influencia del flujo de alimentación y de la temperatura de evaporación

La **Figura 5-13** muestra el porcentaje de destilado en relación a la temperatura de evaporación para cada caso estudiado.

En dicha figura se observa que, para los flujos de alimentación estudiados, el comportamiento es similar al de la primera etapa; el aumento de la temperatura de evaporación produce un aumento en el porcentaje de destilado. Por otra parte, para una T_w dada, un aumento del flujo de alimentación produce una disminución del porcentaje de destilado.

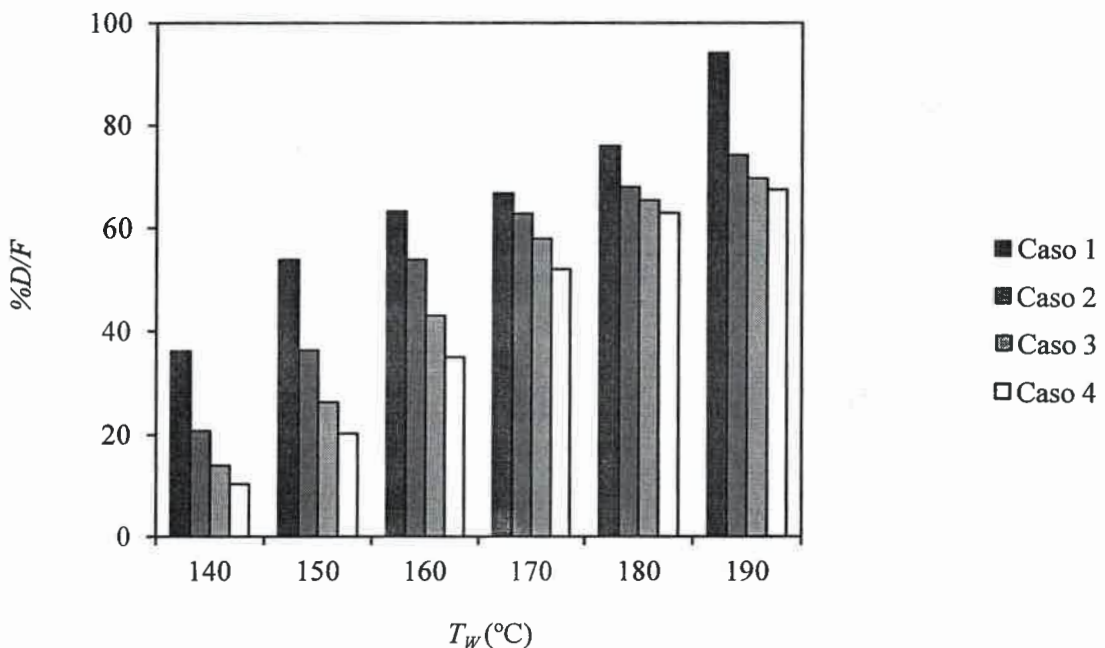


Figura 5-13: Porcentaje de destilado a diferentes temperaturas para cada caso de la segunda etapa.

La **Figura 5-14** muestra la composición de **C** en el destilado en relación con la temperatura de destilación para cada uno de los casos estudiados. La composición de **C** en el destilado aumenta con la temperatura hasta un valor máximo y luego disminuye, para un flujo de alimentación dado. Para las temperaturas menores a las que corresponden los máximos, a mayor flujo de alimentación menor es la composición, y para las temperaturas mayores a las de los máximos, para mayor Fv mayor es la composición de **C** en el destilado. El máximo que presenta el Caso 2 es el mayor entre los casos estudiados, aunque la diferencia entre las composiciones de los valores máximos es menor al 2%.

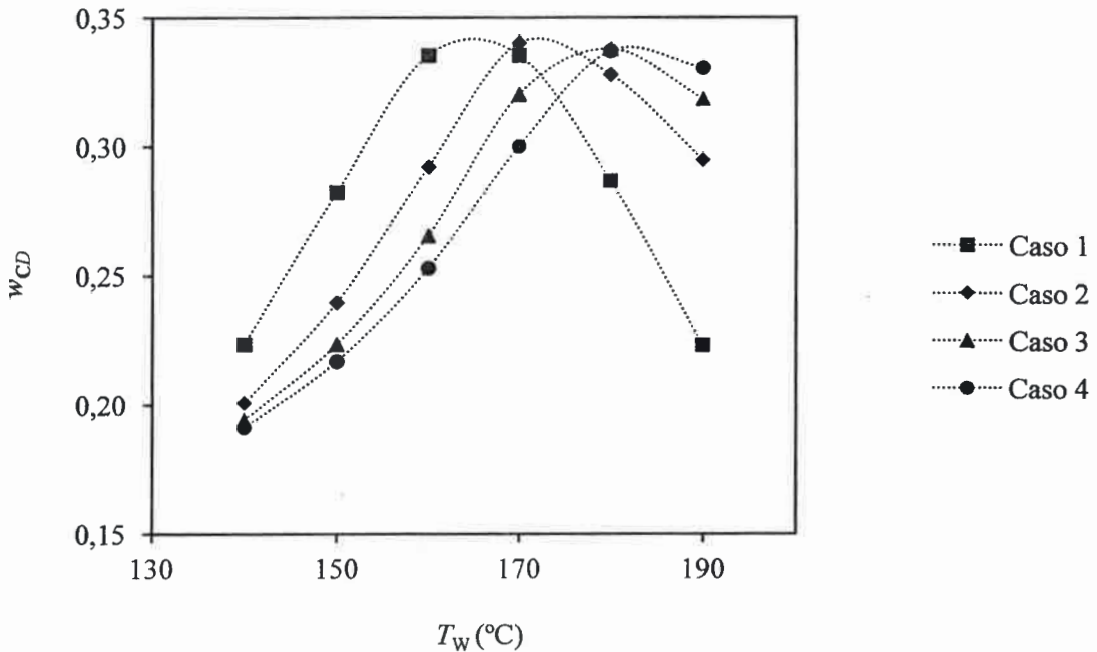


Figura 5-14: Fracción másica de **C** en el destilado a diferentes temperaturas de evaporación para cada caso estudiado de la segunda etapa.

La **Figura 5-15** muestra el porcentaje de recuperación de **C** en el destilado en relación con la temperatura de destilación para cada uno de los casos estudiados.

El porcentaje de recuperación de **C** aumenta con el aumento de la temperatura de destilación para un flujo de alimentación dado. Se observa que para las menores temperaturas de destilación estudiadas el porcentaje de recuperación aumenta con la disminución del flujo de alimentación, sin embargo para las mayores temperaturas de

evaporación no se aprecian diferencias significativas con la variación del flujo de alimentación.

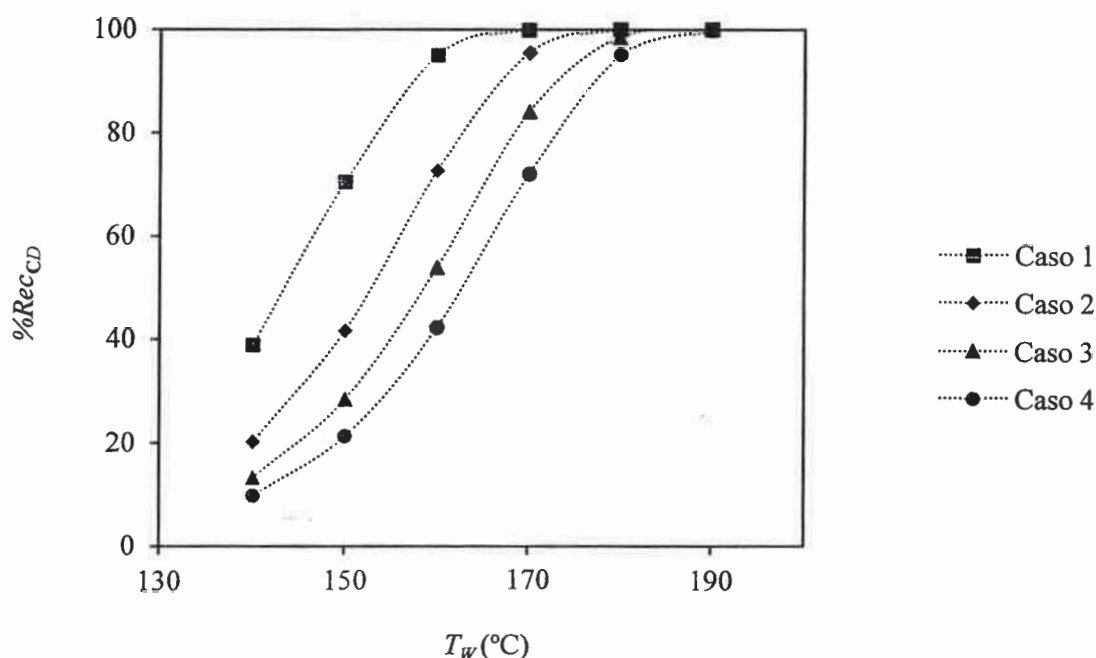


Figura 5-15: Porcentaje de recuperación de C en el destilado a diferentes temperaturas de evaporación para cada caso estudiado en la segunda etapa.

Dado que el interés de la segunda etapa es obtener máximas recuperación y composición de C en el destilado, por las Figuras 5-13 a 5-15 se puede deducir la temperatura de destilación más adecuada. Por ejemplo, para el flujo dado por el Caso 3 la temperatura más adecuada de destilación es la de 180 °C, lo cual produce un 65,49% de destilado, una composición del 33,8% y una recuperación prácticamente total del componente C en el destilado.

5.4. Estudio energético del equipamiento DCC80

Para concluir con la elección de las condiciones de operación es necesario realizar el cálculo del gasto de energía que se consume al operar el destilador DCC80 para realizar la destilación del DD del aceite de girasol. Como ya se ha visto, se presentan diferentes puntos de operación, dentro de los casos estudiados, para los cuales se cumplen los objetivos impuestos en las dos etapas de destilación. Estos puntos de

operación dependen del flujo de alimentación y, en consecuencia, del tiempo requerido para procesar un cierto lote del DD del aceite de girasol. El consumo de energía es una variable económica que se ve directamente influida por el tiempo de operación y está relacionado con los equipos auxiliares necesarios para el funcionamiento del proceso. Los equipos auxiliares pueden dividirse en dos grandes grupos: aquellos cuyo consumo de energía depende del flujo de alimentación y aquellos cuyo consumo de energía no se ve afectado por él.

En la **Figura B-2** del **Anexo B** se muestra el plano de diseño del DCC80, en el que figuran los componentes a los que se hace referencia en este apartado.

5.4.1. Descripción de servicios auxiliares

El producto a destilar debe ser previamente desaireado, deshidratado y separado de componentes livianos a presiones de bajo vacío, $4 \cdot 10^{-2}$ a $7 \cdot 10^{-2}$ atm, con la finalidad de evitar la oxidación, y en consecuencia, la pérdida de calidad del producto. Además, con estos pretratamientos, se evita recargar el sistema de alto vacío y se permite recolectar componentes condensables livianos tales como restos de metanol provenientes de la destilación de ésteres metílicos de ácidos grasos, que de otra manera pasarían al medio ambiente.

Sistema de precalefacción

El tanque TA que almacena la alimentación tiene un calefactor eléctrico, comandado por el termostato TS-1, que mantiene la temperatura adecuada del líquido. Para evitar que las resistencias queden al desnudo hay un detector de nivel LA-1 que corta la corriente eléctrica cuando el nivel del líquido no cubre los calefactores. La alarma TA-1 corta la energía eléctrica si el líquido almacenado alcanza 120 °C. El tanque TA tiene una capacidad de 150 lt.

Sistema de desorción

El líquido precalentado en TA, aforado por el rotámetro con válvula F1, entra en el desorbedor DB a través de un aspersor, donde se expande a una presión de aproximadamente $5 \cdot 10^{-2}$ atm. Los vapores que salen de DB se condensan en el intercambiador de superficie S1 y se recogen en un recipiente sellado DJ. Luego, la

alimentación entra al destilador libre de gases y componentes livianos, por medio de un sifón que sirve de sello entre la zona de alto y de bajo vacío. Los gases salientes de DB son enviados al exterior por la bomba de vacío de anillo de agua BV.

Circuito de aceite caliente

El fluido que calefacciona la superficie de destilación es aceite térmico; éste se calienta por medio de las resistencias eléctricas CFT, controladas por el termostato TS-3. El destilador podrá trabajar con aceite térmico a temperaturas adecuadas, según el producto a destilar. Un enclavamiento corta el suministro de electricidad a las resistencias en caso de que la bomba de circulación BT no esté funcionando. El contacto de alarma TA-3 corta el suministro de electricidad si falla el termostato y la temperatura llega a 300 °C.

Para asegurar el calentamiento uniforme de la superficie de destilación, el cuerpo del destilador tiene una camisa con un canal en espiral para que el aceite se distribuya de forma pareja en toda la superficie. Además la camisa está dotada de una junta de expansión.

Sistema de vacío

Este sistema está formado por una trampa fría TPF, cuatro eyectores U, V, W y X, un condensador de superficie S2 y una bomba de vacío de anillos de agua BV. Dicha bomba es la encargada de crear el bajo vacío, 4.10^{-2} a 5.10^{-2} atm, y de extraer el condensado en S2. El bajo vacío atiende las necesidades de la etapa de separación. La trampa fría elimina los componentes no condensados en el destilador. El grupo de los cuatro eyectores crea el alto vacío 3.10^{-5} a 4.10^{-5} atm, y descarga en el condensador de superficie proveyendo de vacío a la destilación.

Los cuatro eyectores están colocados sucesivamente en forma descendente para evitar los problemas que se producen durante el arranque cuando sale agua por las toberas, evitando que retroceda al proceso. Los caños de vapor motor, están calefaccionados por una resistencia eléctrica, regulada por el termostato TS-2. Las toberas de las etapas U y V están calefaccionadas exteriormente por el vapor motor para que no se forme hielo. En cuanto a los difusores, éstos tienen calefacción eléctrica autocontrolada por iguales motivos.

Los presómetros absolutos API-1, API-2 y API-3 miden el vacío alto, medio y bajo. Una válvula micrométrica HCV-1 permite ingresar aire para subir la presión de operación en los casos que fuera necesario. En la aspiración de la bomba de anillo de agua BV, hay una bomba de bloqueo de vacío VBV para mantener el sistema bajo vacío.

El sistema está preparado para intercalar en el futuro una bomba de vacío tipo Root entre la trampa fría y el primer eyector, en caso que se quiera trabajar a mayores vacíos (1.10^{-6} a 1.10^{-5} bar). En la **Figura 5-16** se muestra un detalle del sistema de vacío del DCC80.

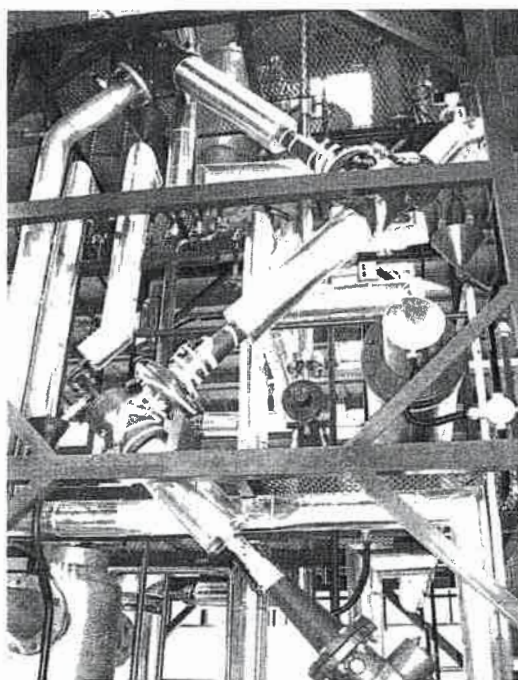


Figura 5-16: Sistema de alto vacío del equipo DCC80.

Sistema de agua de enfriamiento

El circuito de agua de enfriamiento está formado por la torre de enfriamiento TF, la bomba BA, cañerías y válvulas. Tres placas orificios, FE1, FE2 y FE3, distribuyen el agua a los condensadores S1, S2 y S3 y a los tanques con los caudales de diseño. El condensador S1 está en serie con el condensador S3 del destilador. La bomba de vacío

de anillo de agua utiliza agua de pozo a 18 °C, pues es importante conseguir la menor contrapresión de descarga en los eyectores y el caudal requerido es muy bajo.

5.4.2. Requerimientos de potencia nominales

En la **Tabla V-4** se muestran los consumos de energía de cada uno de los componentes del equipo DCC80.

Tabla V-4: Consumos de energía de cada componente del equipo DCC80.

Consumos eléctricos nominales del modelo DCC 80		
Calefactor del tanque de alimentación	3	kW
Calefactor del aceite térmico	15	kW
Motor de la bomba de circulación de aceite térmico	1,5	kW
Calefactores eléctricos en eyectores	0,8	kW
Motor de la bomba de vacío	1,5	kW
Motor del destilador	0,75	kW
Motor de la torre de enfriamiento	0,75	kW
Motor de la bomba de agua	1,5	kW
Consumo de vapor para eyectores	25	kg/h

5.4.3. Determinación de los consumos energéticos

Para el cálculo del consumo de energía se supone que la transferencia de calor de cualquier equipo del DCC80 con el medio ambiente es despreciable frente a la energía consumida en el precalentamiento y destilación, que la masa eliminada en el desorbedor es despreciable frente a la masa alimentada y que el residuo abandona el destilador a la temperatura de destilación T_w .

Previamente al inicio de la operación en estado estacionario, es necesario calefaccionar la alimentación hasta la temperatura adecuada de entrada al sistema. Es por ello que se suma al tiempo de procesamiento, el tiempo de precalentamiento de la alimentación. Dada una masa a procesar, almacenada en el tanque de alimentación TA, el tiempo de procesamiento total está dado por la ecuación:

$$t_p = t_c + \frac{m}{Fm} \quad [5.2]$$

donde:

t_p : Tiempo de procesamiento total [=] h

t_c : Tiempo requerido para calefaccionar la alimentación [=] h

m : Masa alimentada [=] kg

Fm : Flujo másico de alimentación al destilador [=] kg/h

El tiempo requerido para el calentamiento de la carga alimentada depende de la potencia del sistema de calefacción, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$t_c = \frac{E_{TA}}{3600P_{TA}} \quad [5.3]$$

donde:

E_{TA} : Energía consumida para calefaccionar el tanque TA [=] kJ

P_{TA} : Potencia del sistema de calefacción del tanque TA [=] kW

El consumo de energía del proceso resulta de sumar la energía consumida por cada uno de sus componentes, como se indica en la ecuación:

$$E = E_{TA} + E_{DCC} + E_V + E_M + E_{CE} \quad [5.4]$$

donde:

E : Energía requerida para realizar el proceso de destilación molecular con el equipo DCC80 [=] kJ

E_{DCC} : Energía consumida por el destilador molecular [=] kJ

E_V : Energía consumida para producir vapor [=] kJ

E_M : Energía consumida por los motores [=] kJ

Previamente al inicio de la operación en estado estacionario, es necesario calefaccionar la alimentación hasta la temperatura adecuada de entrada al sistema. Es por ello que se suma al tiempo de procesamiento, el tiempo de precalentamiento de la alimentación. Dada una masa a procesar, almacenada en el tanque de alimentación TA, el tiempo de procesamiento total está dado por la ecuación:

$$t_p = t_c + \frac{m}{Fm} \quad [5.2]$$

donde:

t_p : Tiempo de procesamiento total [=] h

t_c : Tiempo requerido para calefaccionar la alimentación [=] h

m : Masa alimentada [=] kg

Fm : Flujo másico de alimentación al destilador [=] kg/h

El tiempo requerido para el calentamiento de la carga alimentada depende de la potencia del sistema de calefacción, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$t_c = \frac{E_{TA}}{3600P_{TA}} \quad [5.3]$$

donde:

E_{TA} : Energía consumida para calefaccionar el tanque TA [=] kJ

P_{TA} : Potencia del sistema de calefacción del tanque TA [=] kW

El consumo de energía del proceso resulta de sumar la energía consumida por cada uno de sus componentes, como se indica en la ecuación:

$$E = E_{TA} + E_{DCC} + E_V + E_M + E_{CE} \quad [5.4]$$

donde:

E : Energía requerida para realizar el proceso de destilación molecular con el equipo DCC80 [=] kJ

E_{DCC} : Energía consumida por el destilador molecular [=] kJ

E_V : Energía consumida para producir vapor [=] kJ

E_M : Energía consumida por los motores [=] kJ

E_{CE} : Energía consumida por los calefactores de los eyectores [=] kJ

La energía consumida por el sistema de calefacción del tanque TA, es la necesaria para precalentar la alimentación, mostrada por la ecuación:

$$E_{TA} = mC_p(T_F - T_0) \quad [5.5]$$

donde:

T_F : Temperatura que alcanza la alimentación en el tanque TA [=] °C

T_0 : Temperatura a la cual ingresa la alimentación al tanque TA [=] °C

La energía consumida por el destilador se puede estimar como la suma de la energía necesaria para elevar la temperatura de la alimentación hasta la temperatura de destilación, más la entalpía de vaporización media de la mezcla por la masa de destilado producido, y depende directamente del flujo de alimentación. A mayor flujo de alimentación, más energía es necesaria para alcanzar la temperatura de destilación para un cierto porcentaje de destilado requerido, como se concluyó del análisis de la **Figura 5-3**.

Así, la energía consumida por el destilador se puede expresar mediante:

$$E_{DCC} = mC_p(T_W - T_F) + \frac{\%D / F}{100} m\Delta H_v \quad [5.6]$$

donde:

T_W : Temperatura de evaporación [=] K

ΔH_v : Calor de vaporización de la mezcla destilante [=] kJ/kg

La energía consumida para generar el vapor para eyectores será, como muestra la siguiente ecuación:

$$E_V = Fm_v \frac{m}{Fm} \Delta H_{vV} \quad [5.7]$$

donde:

Fm_v : Flujo másico de vapor [=] kg/h

ΔH_{vV} : Calor de vaporización del agua [=] kJ/kg

La energía consumida por los motores y calefactores eléctricos para los eyectores sólo depende del tiempo de operación del destilador, y puede representarse mediante la ecuación:

$$E_M + E_{CE} = 3600(P_M + P_{CE}) \frac{m}{Fm} \quad [5.8]$$

donde:

P_M : Potencia de los motores [=] kW

P_{CE} : Potencia de los calefactores eléctricos [=] kW

Reemplazando las expresiones de las ecuaciones [5.5] a [5.8] en la ecuación [5.4] y dividiendo por m se obtiene el consumo de energía por unidad de masa en kJ/kg, como muestra la siguiente ecuación:

$$\frac{E}{m} = C_p(T_w - T_0) + \frac{\%D/F}{100} \Delta H_v + \frac{1}{Fm} (3600(P_M + P_{CE}) + Fm_v \Delta H_{v_v}) \quad [5.9]$$

La entalpía de vaporización del agua es $\Delta H_{v_v}=2250$ kJ/kg, el flujo másico de vapor es $Fm_v=25$ kg/h, la potencia correspondiente a los motores es $P_M=6$ kW y la correspondiente a los calefactores de los eyectores es $P_{CE}=0,8$ kW.

Si se aplica la ecuación [5.9] para el caso de la separación de tocoferoles y esteroides del DD de aceite de girasol, los valores medios estimados para el calor latente de vaporización y la capacidad calorífica son: $\Delta H_v=230$ kJ/kg y $C_p= 1,8$ kJ/kg K. Reemplazando estos datos en la ecuación [5.9] y suponiendo que la temperatura de alimentación de la mezcla al proceso es $T_0=20$ °C, se obtiene:

$$\frac{E}{m} = 1,8(T_w - 20) + 2,3\%D/F + \frac{80730}{Fm} \quad [5.10]$$

Es decir que la energía por unidad de masa en kJ/kg, depende de la temperatura de evaporación, del flujo de alimentación y del porcentaje de destilado. Este último depende de la temperatura de evaporación y del flujo másico de alimentación.

El tiempo de proceso por unidad de masa puede calcularse de las ecuaciones [5.2] y [5.3], y con la potencia del calefactor del tanque de alimentación $P_{TA} = 3 \text{ kW}$, mediante la siguiente ecuación:

$$t_p = m \left[1,7 \cdot 10^{-4} (T_F - 20) + \frac{1}{Fm} \right] \quad [5.11]$$

Haciendo uso del modelado matemático es posible obtener los tiempos correspondientes de procesamiento para diferentes porcentajes de destilado. Como ejemplo se muestran los datos de la **Tabla V-5** que corresponden a un 60% de destilado. A través del análisis de *performance* de la operación, se observó que para obtener un valor máximo en la función objetivo *FO* de la primera etapa de destilación se puede operar a diferentes temperaturas de destilación. Si se elige $T_W = 150 \text{ °C}$ el flujo másico de alimentación debe ser 25,9 kg/h para obtener un 60% de destilado.

Tabla V-5: Temperaturas de evaporación y flujos másicos de alimentación correspondientes a un 60% de destilado.

%D/F = 60	
T_W	Fm
[°C]	[Kg/h]
130	6,5
140	13,3
150	25,9
160	47,4

Reemplazando los valores de %D/F, T_W y Fm correspondientes en la ecuación [5.10] se obtiene:

$$\frac{E}{m} = 1,8(150 - 20) + 2,30 \cdot 60 + \frac{80730}{25,9} = 3489 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Por otro lado el tiempo de proceso, para una masa $m=100$ kg con una temperatura de entrada $T_0 = 20$ °C, de la ecuación [5.11], será entonces:

$$t_p = 100 \left[1,710^{-4} (45 - 20) + \frac{1}{25,9} \right] = 4,29h$$

Con el mismo procedimiento se pueden obtener los consumos energéticos y los tiempos de procesamiento para las demás posibles condiciones operativas y eventualmente, para cambiar la velocidad de evaporación.

La **Figura 5-17** muestra la relación entre la temperatura de destilación y el tiempo de proceso para un porcentaje dado de destilado y para una masa $m=100$ kg. Se observa que al aumentar la temperatura de destilación disminuye el tiempo de proceso para un cierto porcentaje de destilado, por lo tanto la elección de la temperatura de evaporación dependerá de la sensibilidad térmica de los componentes.

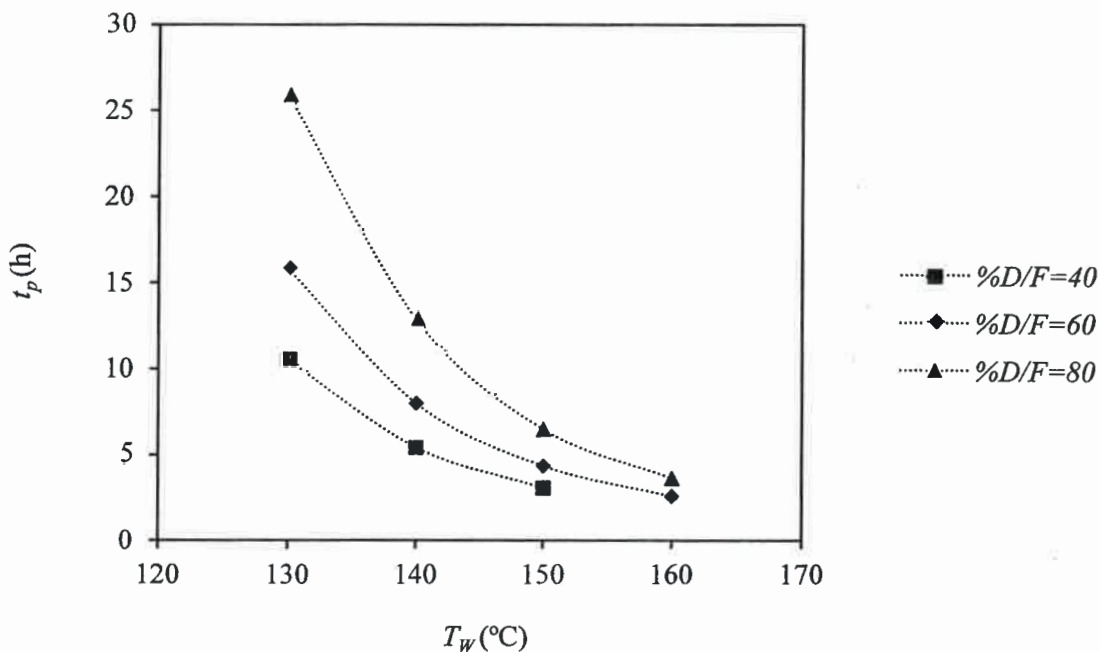


Figura 5-17: Tiempos de proceso a diferentes temperaturas de evaporación para distintos porcentajes de destilado.

La **Figura 5-18** muestra la relación entre el tiempo de destilación y la energía consumida por el sistema cuando se obtienen diferentes porcentajes de destilado.

Se observa que cuando el tiempo de proceso de una determinada cantidad de materia prima aumenta, debido a un menor flujo de alimentación requerido para lograr un dado porcentaje de destilación, la energía consumida por unidad de masa aumenta; este comportamiento es el mismo para cualquier porcentaje de destilado. Es decir que para minimizar el consumo de energía se debe operar con un flujo de alimentación lo mayor posible, que provea el porcentaje de destilado requerido. Para esta condición de operación queda establecida una temperatura de evaporación, que debe ser tal que no desnaturalice los componentes de la mezcla procesada.

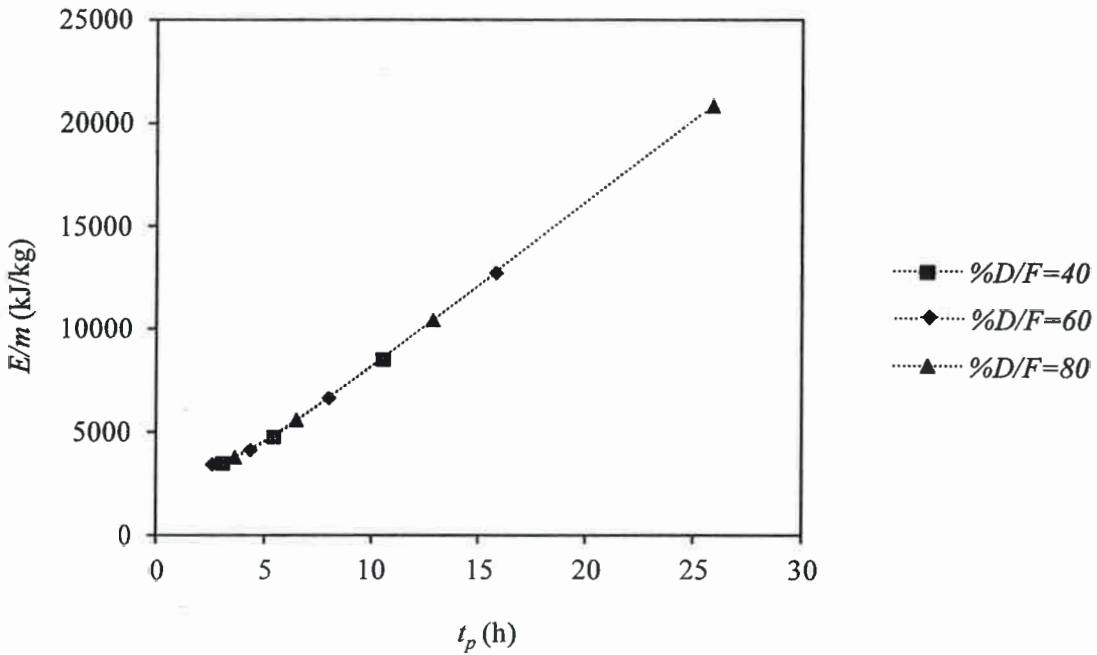


Figura 5-18: Energía consumida a diferentes tiempos de proceso para distintos porcentajes de destilado.

Por otra parte, del análisis de las ecuaciones [5.10] y [5.11], los términos que involucran al flujo másico tienen mayor peso numérico que los demás términos, hecho que permite concluir que los consumos energéticos más importantes son los que se necesitan para obtener el alto vacío (vapor para eyectores) y el consumo eléctrico de

motores y cintas calefactoras. Al graficar la energía consumida por unidad de masa versus el tiempo de procesamiento, ligado éste directamente al flujo de alimentación a tratar, es razonable que todos los puntos caigan sobre una línea prácticamente recta, y que la recta sea la misma independientemente del grado de destilación, ya que ésta variable queda incorporada a un término de menor significancia numérica. Un comportamiento ligeramente diferente se da a bajos valores del tiempo de procesamiento, es decir, a altos flujos de alimentación, ya que esta variable está presente en el denominador de las ecuaciones de consumo energético y por ende el término que la contiene disminuye en importancia.

5.5. Conclusiones

Se ha utilizado el modelo matemático desarrollado para la operación de destilación molecular a fin de verificar la factibilidad técnica de utilizar un equipamiento de escala piloto/industrial DCC80-Pedroni instalado en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Río Cuarto.

Se ha realizado un análisis de *performance* de este equipo, estudiando la sensibilidad del sistema a cambios en las variables operativas de mayor interés como la temperatura de evaporación, el flujo de alimentación y la temperatura de alimentación. Para ello se especificaron cuatro casos base de estudio con distintos porcentajes de la capacidad nominal del equipo instalado. Las variables que resultaron más influyentes fueron la temperatura de evaporación y el flujo de alimentación.

Para cada caso estudiado es posible utilizar diferentes valores de pares de las dos condiciones operativas más incidentes, que producen aproximadamente la misma eficiencia de separación con mejores rendimientos y composiciones de los compuestos de interés en las corrientes de producto. Particularmente, se han obtenido las condiciones en las que podría operar este equipamiento para separar tocoferoles y esteroides del DD de aceite de girasol.

Se ha completado la verificación del diseño con un estudio de los requerimientos de energía del equipamiento de destilación completo. Se concluyó que para minimizar el consumo de energía se debe operar con un flujo de alimentación lo mayor posible que provea el porcentaje de destilado requerido. Para esta condición de operación queda

establecida una temperatura de destilación, que debe ser tal que no desnaturalice los componentes de la mezcla procesada.

Por otra parte, el estudio energético permitió concluir que los consumos energéticos más importantes son los que se necesitan para obtener el alto vacío (vapor para eyectores) y el consumo eléctrico de motores y cintas calefactoras.

Se ha verificado que el modelo matemático desarrollado permite predecir la factibilidad técnica de la utilización del equipamiento en dos etapas para purificar tocoferoles y esteroides a partir de DD, objetivo para el que fue diseñado dicho equipamiento.

Capítulo 6

Conclusiones finales

En este trabajo se ha realizado un modelado matemático del proceso de destilación molecular de mezclas oleosas y un código computacional que ha permitido realizar simulaciones numéricas del proceso mencionado, validándolo con datos experimentales, probando su desempeño a escala piloto/industrial y analizando la influencia de las propiedades físicas, termodinámicas y de transporte, así como de las principales variables operativas intervinientes.

Se han descrito los equipos componentes del sistema completo en el que se lleva a cabo la operación de destilación molecular y se ha informado acerca de sus principales aplicaciones, y en particular, la purificación de tocoferoles y esteroides a partir de la destilación molecular del DD de aceites vegetales, aplicación utilizada para la validación del modelo desarrollado.

El modelo matemático desarrollado para la simulación del destilador molecular de película descendente fue resuelto adaptando un método de diferencias finitas implícito al sistema con frontera variable. El modelo está basado en los balances diferenciales de cantidad de movimiento, de masa y de energía. Dado que el proceso de destilación molecular está caracterizado por muy bajas presiones, la cinética de la evaporación fue modelada mediante la ecuación constitutiva de Langmuir.

El modelo matemático de la destilación molecular está compuesto por dos ecuaciones diferenciales en derivadas parciales parabólicas (PDEs) y una ecuación diferencial ordinaria no-lineal (ODE). Las PDEs describen, en un espacio bidimensional, el perfil de composición química y la distribución de temperaturas de la película líquida de evaporación, la cual desciende por acción de la gravedad, adherida a

la pared interior del ánulo cilíndrico externo de la unidad de destilación molecular. La ODE describe el perfil de velocidades de la película líquida descendente.

El modelo permitió representar cercanamente los fenómenos que tienen lugar en la operación de destilación molecular, además de posibilitar el análisis teórico de su *performance*, dado que experimentalmente no se pueden determinar variables internas del equipo por sus características de funcionamiento. En particular, se analizó la influencia de las distintas variables operativas sobre la pureza y el rendimiento de los productos resultantes del proceso de destilación aplicado a mezclas oleosas.

El modelo fue además analizado en su consistencia, por cuanto es posible verificar los principios de conservación de la masa global y para los componentes, obtenidos desde dos orígenes matemáticos diferentes durante la simulación del proceso. Se obtuvieron errores de consistencia menores al 1%.

La validación del modelo fue realizada utilizando datos experimentales obtenidos por el grupo de trabajo y disponibles en bibliografía, utilizando un equipamiento KDL4 de UIC. Los errores de contrastación del modelo con los datos experimentales son bajos en lo que se refiere a caudales o masas totales medidas, y algo mayores en las composiciones.

Para la determinación de las propiedades físicas, termodinámicas y de transporte de los compuestos que intervienen en el proceso de destilación se utilizaron datos y correlaciones disponibles en bibliografía. Además, se ha presentado un procedimiento de predicción para estimar las propiedades de una mezcla lipídica tipo obteniendo las constantes físicas (temperatura de ebullición normal, temperatura de fusión, temperatura crítica, presión crítica y volumen crítico) de cada componente mediante el método por contribución de grupos de Joback. Las propiedades estimadas fueron la densidad, la viscosidad, la capacidad calorífica, la presión de vapor, la conductividad térmica, la entalpía de vaporización y la difusividad de masa de los componentes de la mezcla destilante.

Se han presentado además las instrucciones para obtener las constantes físicas por el método de Joback utilizando un simulador de procesos (PROII-SIMSCI) y se han validado sus resultados con cálculos manuales del procedimiento de Joback, corroborándose la buena precisión del simulador utilizado.

Se ha desarrollado un análisis de la sensibilidad del modelo matemático respecto de las propiedades físicas, termodinámicas y de transporte. Se observó que las propiedades de mayor influencia fueron las presiones de vapor de los componentes destilados en mayor cantidad bajo las condiciones operativas utilizadas, y en menor grado la densidad de la mezcla.

Además se realizó un análisis de la influencia de la variación del número de intervalos de la malla nodal, diseñada para el método numérico, sobre el tiempo de cálculo y sobre los errores obtenidos. La mayor influencia se presentó en los cambios en la dirección vertical, en la que se producen los mayores gradientes de las variables en estudio. Se observó que el tiempo de cálculo varía sustancialmente con el número de intervalos de la malla seleccionada para la resolución numérica del modelo.

Se ha utilizado el modelo matemático desarrollado para la operación de destilación molecular con la finalidad de escalar las variables de proceso y de verificar la factibilidad técnica de utilizar el equipamiento de escala piloto/industrial DCC80-Pedroni instalado en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Río Cuarto. Del estudio de su *performance* se concluyó que las variables operativas que resultaron más influyentes fueron la temperatura de evaporación y el flujo de alimentación. Además se han obtenido las condiciones en las que podría operar este equipamiento para separar tocoferoles y esteroides del DD de aceite de girasol.

Del estudio de los requerimientos energéticos del proceso se concluyó que para minimizar el consumo de energía se debe operar con un flujo de alimentación lo mayor posible, que provea el porcentaje de destilado requerido. Para esta condición de operación queda establecida una temperatura de destilación, que debe ser tal que no desnaturalice los componentes de la mezcla procesada. Por otra parte, se concluyó que los consumos energéticos más importantes son los que se necesitan para obtener el alto vacío (vapor para eyectores) y el consumo eléctrico de motores y cintas calefactoras.

Por otra parte, fuera del marco de esta tesis y cuando se disponga físicamente del equipo DCC80, resultará muy enriquecedor realizar experiencias que permitan validar experimentalmente los resultados de la simulación de este trabajo sobre dicho equipamiento.

Como otra propuesta de continuidad de este trabajo, se plantea la posibilidad de incorporar el código computacional desarrollado en este trabajo al simulador ProII-SIMSCI.

Finalmente, y ya en el contexto del simulador ProII-SIMSCI, sería muy interesante simular la operación de destilación molecular multietapas, trabajando ya sea en cascada o reciclo, modalidades ambas que han sido exitosas en otro tipo de destilaciones y que aún no ha sido lo suficientemente estudiada en destilación molecular.

Nomenclatura

Símbolo		Unidades
C	Concentración	kmol/m^3
C_p	Capacidad calorífica a presión constante	J/kg K
C_{p_k}	Capacidad calorífica del compuesto k	J/mol K
C_v	Capacidad calorífica a volumen constante	J/kg K
D_{Ak}	Difusividad de un componente en otro	cm^2/s
D_{Am}	Difusividad de un componente en la mezcla	cm^2/s
D_{km}	Difusividad de la especie k en la mezcla	cm^2/s
D_e	Flujo molar de destilado	kmol/s
d_e	Aporte al flujo molar de destilado	kmol/s
d	Diámetro del cilindro calefactor	m
E	Energía consumida por el DCC80	kJ
E_{CE}	Energía consumida por los calefactores de los eyectores	J
E_{DCC}	Energía consumida por el destilador molecular	kJ
E_V	Energía consumida por el vapor	kJ
E_M	Energía consumida por los motores	kJ
E_{TA}	Energía consumida para calefaccionar el tanque TA	kJ
F	Flujo molar de alimentación	kmol/s
F_m	Flujo másico de alimentación al destilador	kg/h
FO	Funcion objetivo	
g_y	Componente y de la aceleración de la gravedad	m/s^2

		Nomenclatura
H	Longitud del cilindro evaporador	m
h	Espesor de la película	m
I	Flujo molar de líquido descendente	kmol/s
i, j	Índices de la malla del método numérico	
M	Peso molecular	kg/kmol
m	Masa alimentada	kg
N	Número de componentes	
N_z	Densidad de flujo molar en la dirección z	kmol/m ² s
na	Número de átomos en la molécula	
ny	Número de intervalos en el sentido de y	
nz	Número de intervalos en el sentido de z	
p	Presión	Pa
P_c	Presión crítica	bar
P_{CE}	Potencia de los calefactores eléctricos	kW
P_M	Potencia de los motores	kW
P_{TA}	Potencia del sistema de calefacción del tanque TA	kW
P_v	Presión de vapor	Pa
R	Constante universal de los gases	8,314 J/mol K
R_k	Generación de la especie k por reacción química	kmol/m ³ s
Re	Flujo molar de residuo	kmol/s
T	Temperatura absoluta	K
T_b	Temperatura de ebullición normal	K
T_c	Temperatura crítica	K
T_f	Temperatura de fusión	K
T_0	Temperatura de ingreso al tanque TA	°C
t	Tiempo	s
t_c	Tiempo requerido para calefaccionar la alimentación	h
t_p	Tiempo de procesamiento total	h
U	Perímetro mojado	m
V	Volumen molar	cm ³ /mol
V_c	Volumen crítico	cm ³ /mol
v_y	Componente de velocidad en la dirección y	m/s

		Nomenclatura
x	Fracción molar	kmol k /kmol
y, z	Coordenadas espaciales	M
w	Composición másica	kg /kg
Z_{RA}	Parámetro de Rackett	
$\%Rec_{AD}$	Porcentaje de recuperación de A en el destilado	kg /100 kg
$\%Rec_{CR}$	Porcentaje de recuperación de C en el residuo	kg /100 kg

Letras griegas

Unidades

E	Velocidad de evaporación en la mezcla	mol/m ² s
η	Viscosidad cinemática	m ² /s
ΔC_p	Contribución de grupo a la capacidad calorífica	J/mol K
ΔH_v	Entalpía de vaporización	kJ/kg
ΔP_c	Contribución del grupo a la presión crítica	bar
ΔT_b	Contribución de grupo a la temperatura de ebullición	K
ΔT_c	Contribución del grupo a la temperatura crítica	K
ΔT_f	Contribución del grupo a la temperatura de fusión	K
ΔV_c	Contribución de grupo al volumen crítico	cm ³ /mol
Δy	Distancia entre nodos en el sentido de y	m
Δz	Distancia entre nodos en el sentido de z	m
ϕ	Velocidad de evaporación en el vacío	mol/ m ² s
λ	Conductividad térmica	J/m s K
μ	Viscosidad	kg/m s
ρ	Densidad	kg/m ³
φ	Factor de ponderación	
ω	Factor acéntrico	

Subíndices

A	Del compuesto A
B	Del compuesto B

C	Del compuesto C
D	Del compuesto D
<i>D</i>	En el destilado
<i>F</i>	En la alimentación
<i>k</i>	Del compuesto <i>k</i>
<i>m</i>	De la mezcla
<i>r</i>	Reducida
<i>R</i>	En el residuo
<i>S</i>	En la superficie de evaporación
<i>W</i>	En la superficie calefactora

Referencias

Bailey A. E., "Aceites y Grasas Industriales", Ed. Reverté S. A., España, 1984.

Batistella C.B., Maciel, M.R.W., "Recovery of Carotenoids from Palm Oil by Molecular Distillation", Computers and Chemical Engineering, Vol. 22, pp. S53-S60, 1998.

Bhandarkar M., Ferron J.R., "Transport Process in Thin Liquid Films during High-Vacuum Distillation", Ind. Eng. Chem. Res., No. 27, pp. 1016 – 1024, 1988.

Bhandarkar M., Ph.D. Thesis, University of Rochester, Rochester, NY, 1988.

Bhandarkar M., Ferron J.R., "Simulation of Rarefied Vapor Flows", Ind. Eng. Chem. Res., No. 30, pp. 998-1007, 1991.

Bird R., Stewart W., Lightfoot N., "Transport Phenomena". John Wiley & Sons, New York, 1960.

Boatella Riera J., "Química y Bioquímica de los Alimentos II", Editions Universitat, Barcelona, España, 2004.

Bonino F., Martinello M. A., Gatica E. A., Pramparo M. C., "Modelado y Análisis de la Destilación Molecular de Película Descendente", Actas del XIII Congreso sobre Métodos Numéricos y sus Aplicaciones (ENIEF 2003), pp. 1692-1701, 2003.

Bose A., Palmer H., "Influence of Heat and Mass Transfer Resistances on the Separation Efficiency in Molecular Distillations". *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, No. 23, pp. 459-465, 1984.

Burrows G., "Molecular Distillation", Oxf. Univ. Press, Oxford, 1960.

Carpenter A. P., "Determination of tocopherol in various edible oils", *Journal of the American Oil Chemists Society*, No. 56, pp. 668-671, 1979.

Cermak S.C., Amber L. J., Evangelista R. L., "Enrichment of decanoic acid in cuphea fatty acids by molecular distillation", *Industrial Crops and Products*, No. 26, pp. 93-99, 2007.

Compton D., Laszlo J., Eller F., Taylor S., "Purification of diacylglycerols from vegetable oils: Comparison of molecular distillation and liquid CO₂ extraction", *Industrial crops and products*, No. 28, pp. 113-121, 2008.

Cvengros J., Tkac A., "Continuous Process in Wiped Films. 2. Distilling Capacity and Separating Efficiency of a Molecular Evaporator with a Convex Evaporating Surface", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 17, No. 3, 1978.

Cvengros J., Micov M., Lutisan J., "Modelling of fractionation in a molecular evaporator with divided condenser", *Chemical Engineering and Processing*, No. 39, pp. 191-199, 2000a.

Cvengros J., Lutisan J., Micov M., "Feed temperatura influence on the efficiency of a molecular evaporator", *Chemical Engineering Journal*, No. 78, pp. 61-67, 2000b.

Cvengros J., Pollak S., Micov M., Lutisan J. "Film wiping in the molecular evaporator", *Chemical Engineering Journal*, No. 8, pp. 19-14, 2001.

ChemSpider, *The free chemical data base* [en línea], [25 de noviembre de 2010], Disponible en <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.14201.html>, 2010a.

ChemSpider, *The free chemical data base* [en línea], [25 de noviembre de 2010], Disponible en <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.14265.html?rid=bfb0503c-2d2b-4e34-bb1e-3752811d0e7a>, 2010b.

ChemSpider, *The free chemical data base* [en línea], [25 de noviembre de 2010], Disponible en <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.10674.html?rid=0dbef073-f42d-47f7-90a3-0713e6924d53>, 2010c.

Chen F., Wang Z., Zhao G., Liao X., Cai T., Guo L., Hu X., "Purification process of octacosanol extracts from rice bran wax by molecular distillation", *Journal of Food Engineering*, No. 79, pp. 63-68, 2007.

Dunford N.T., "Health Benefits and Processing of Lipid-Based Nutritionals", *Food Technology*, Vol. 55, No. 11, pp. 38-44, 2001.

Ferron J.R., "Evaporation and condensation of mixture under rarefied conditions", *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, No. 25, pp. 594-602, 1986.

Fizet C. "Process for Tocopherols and Sterols from Natural Sources". *U.S. Patent No 5487817*, 30.01.1996.

Fuller M. F., "The Encyclopedia of Farm Animal Nutrition", CABIPublishing, United States of America, 2004.

Ghosh S., Bhattacharyya D. K., "Isolation of Tocopherol and Sterol Concentrate from Sunflower Oil Deodorizer Distillate" *JAOCS*, Vol. 73, No. 10, 1996.

Greenberg D. B., "A theoretical and experimental study of the centrifugal molecular still", *AIChE Journal*, Vol. 18, Issue 2, pp.269–276, March, 1972.

Hecker G., Martinello M., Prámparo M., "Grape Seed Oil Deacidification by Molecular Distillation: Analysis of Operative Variables Influence using the Response Surface Methodology", *Journal of Food Engineering*, No. 81, pp. 60-64, 2007.

Heideger W.J., Boudart M., "Interfacial resistance to evaporation", *Chemical Engineering Science*, Vol. 17, Issue1, pp. 1-10, January, 1962.

Hickman K.C.D., "The identification of vitamins by molecular distillation. Nature", Vol. 138, pp. 881-882, 1936.

Hickman K.C.D., "High-Vacuum Short-Path Distillation – A Review", *Chem. Rev.*, Vol. 34, pp. 51-106, 1943.

Hickman K.C.D., Trevoy D.J., "Studies in High Vacuum Evaporation", *Ind. Eng. Chem.*, No. 44, pp. 1882-1888, 1952.

Holló J., Kurucz E., Borodi A., "The Applications of Molecular Distillation", *Akademiai Kiado*, Budapest, 1971.

Hui Y.H., "Edible Oil and Fat Products: Oils and Oil", Hui Y.H (Ed.), *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Fifth Edition, Vol. 2, John Wiley & Sons Inc., New York, 1996.

Ishikawa H., Inuzuka M., Mori H., Hiraoka S., Yamada I., "Numerical Analysis of Separation Efficiency in a Centrifugal Molecular Still", *I. Chem. E. Symposium Series*, Vol. 2, pp. B167-B173, 1992.

Itoh T., Tamura T., Matsumoto T., "Sterol composition of 19 vegetable oils", *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, No.50, pp. 122–125, 1973.

Jiang S.T., Shao P., Pan L.J., Zhao Y.Y., "Molecular Distillation for recovering Tocopherol and Fatty Acid Methyl Esters from Rapeseed Oil Deodoriser Distillate", *Biosystems Engineering*, Vol. 93, Issue 4, pp. 383-391, April, 2006.

Kapłon J., Kawala Z., Skoczylas A., "Evaporation rate of a liquid from the surface of a rotating disc in high vacuum", *Chemical Engineering Science*, No. 41, pp. 519-522, 1986.

Kawala Z., "A dibutyl phthalate-dibutyl sebacate mixture as a system for testing molecular distillation column", *Int. Chem. Eng.*, No. 14, pp. 536-543, 1974.

Kawala Z., "Kinetik der Oberflächenverdampfungunter den Bedingungen der. Molekular destillation", *Wydawnictwo Politechniki Wroclawskiej*, Wroclaw, 1983.

Kawala Z., Stephan K., "Evaporation Rate and Separation Factor of Molecular Distillation in a Falling Film Apparatus", *Chem. Eng. Tech.*, No. 12, pp. 406-413, 1989.

Kawala Z. "Modelling of shortpath high vacuum distillation", *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. 128, Distillation and Absorption '92*, Vol. 2, pp. B195-B203, 1992.

Langmuir I., "The Vapor Pressure of Metallic Tungsten", *Phys. Rev.* No. 2, pp. 329-342, 1913.

Lanzani A., Bondioli P., "New Short Path Distillation System Applied to the Reduction of Cholesterol in Butter and Lard", *JAOCS*, No. 71, 609-614, 1994.

Li Y., Zhang X., Sun L., "Fatty acids methyl esters from soap stocks with potential use as biodiesel", *Energy Conversion and Management*, No. 51, Vol. 11, pp. 2307-2311, November, 2010.

Liang J., Hwang L., "Fractionation of squid visceral oil ethyl esters by short-path distillation", *JAOCS*, Vol. 77, No. 7, pp. 773-777, 2000.

Lutisan J., Cvengros J., "Mean free path of molecules on molecular distillation", The Chemical Engineering Journal, 56, 39-50, 1995a.

Lutisan J., Cvengros J., "Effect of Inert Gas Pressure on the Molecular Distillation Process", Separation Science and Technology, No. 30, pp. 3375-3389, 1995b.

Lutisan J., Micov M., Cvengros J. "The influence of Entrainment separator on the Process of Molecular Distillation", Separation Science and Technology, No. 33, pp. 83-96, 1998.

Lutisan J., Cvengros J., Micov M., "Heat and mass transfer in the evaporating film of a molecular evaporator", Chemical Engineering Journal, No. 85, pp. 225-234, 2002.

Maa J. R., Tsay S. Y., "The Separation Efficiency of the Molecular Distillation", J. Vac. Sci. Technol., No. 10, pp. 472-477, 1973.

Micov M., Lutisan J., Cvengros J., "Balance Equations for Molecular Distillation", Separation Science and Technology, 32 (18) pp. 3051-3066, 1997

Nguyen A., Le Goffic F., "Limits of wiped film short-path distiller" Chemical Engineering Science Volume 52, Issue 16, Pages 2661-2666, August, 1997.

Perry E.S., Hecker J.C., "Distillation Under High Vacuum", A. Weissberger Editor, Techniques of Organic Chemistry Vol. IV, Interscience Publishers, pp. 495-602, New York, 1951.

Perry R. H., Chilton C. H., KirkPatrick S. D., "Perry's Chemical Engineers' Handbook", McGraw-Hill, 1963.

Perry R.H., Chilton, C.H., Manual de Engenharia Química, 5th Ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980.

Perry R. H., Green D. W., "Perry's Chemical Engineers' Handbook", McGraw-Hill, 2008.

Ping S., He J., Sun P., Jiang S. "Process optimization for the production of biodiesel from rapeseed soapstock by a novel method of short path distillation", *Bioystems Engineering*, No. 102, pp. 285-290, 2009.

Pramparo M., Leone I., Martinello M., "Simulation of Deacidification Process by Molecular Distillation of Deodorizer Distillate", *Latin American Applied Research*, No. 38, pp. 299-304, 2008.

Pramparo M., Martinello M., "Poder antioxidante de extractos de romero concentrados por destilación molecular", *Información. Tecnológica*, No. 5, Vol. 16, pp. 17-20, 2005.

Pramparo M., Prizzon S., Martinello M., "Estudio de la purificación de ácidos grasos, tocoferoles y esteroides a partir del destilado de desodorización", *Grasas y Aceites*, No. 56, pp. 228-234, 2005.

Prizzon S., Martinello M., Pramparo M., "Optimización del proceso de desacidificación del destilado de desodorización de aceites vegetales", *IV Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos*, Valparaíso, Chile, 2003.

Reid R. C., Prausnitz J. M., Poling B. E., "The properties of gases & liquids", McGraw Hill Inc. United States of America, 1987.

Rohr R., Trujillo Quijano J. A., "Process for Extraction and concentration of liposoluble vitamins, growth factor and animal and vegetable hormones from residues and By-products of industrialized animal and vegetable products", U.S. Patent No. 6344573, 05.02.2002.

Rossi P., Willnecker A., Berti J., Borgarello A., Mezza G., Pramparo M., "D-Limonene and geranial fractionation from lemon essential oil by molecular distillation", *Latin American Applied Research*, 48:81-85, 2011a.

Rossi P., Pramparo M., Gaich C., Grosso N., Nepote V., "Optimization of molecular distillation to concentrate ethyl ester of eicosapentaenoic (20:5 w3) and docosahexaenoic acids (22:6 w3) using simplified phenomenological modeling", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91(8), 1452-1458, 2011b.

Ruckenstein E., Hassink W.J., Gourisankar S., "The Combined Effect of Diffusion and Evaporation on the Molecular Distillation", *Separ.Sci. Technol.*, No. 18, pp. 523-545, 1983.

Scenna N. J., "Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos", Nicolás J. Scenna (Editor), Santa Fe, 1999.

Schweitzer P.A., "Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers", McGraw-Hill, 1997.

Smith F. E., "Separation of tocopherols and sterols from deodorizer sludge and the like", Rochester N.Y., U.S. Patent. No. 3.335.154, 08.08.1967.

Smith J.M., Van Ness H.C.. "Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química", 7 ma. Edición, McGraw Hill Books, 2003.

Su-Min J., Yong-Hun P., Bong-Hyon J., Hyon-Ho S., Jong-Dok S., "Method of separation and concentration of sterol and tocopherol from distilled soybean powder", KR.Patent No. 9.205.695, 13.07.1992.

Tagaki Y., Kai Y., "Process for Preparation of Tocopherol Concentrates", U.S. Patent No. 4.454.329, 12.06.1984.

Tovar L. P., Wolf Maciel M. R., Ferreira Pinto G. M., Maciel R. F., Gomes D. R., "Factorial design applied to concentrate bioactive component of Cymbopogon on citrates essential oil using short path distillation", Chemical Engineering Research and Design, Journal homepage: www.elsevier.com/locate/cherd, 2009.

Treybal R., "Operaciones de Transferencia de Masa", Ed. McGraw Hill, 1988.

Villegas M., Martinello M., Pramparo M., "Retaining Maximum Antioxidative Potency of Wheat Germ Oil Refined by Molecular Distillation", Journal of the Science of Food and Agriculture, No. 87, pp. 1559-1563, 2007.

Wan P., "Introduction to Fats and Oils Technology", American Oil Chemists' Society, Vol. 1, Issue 2, Champaign, 1991.

Wang S., Gu Y., Liu Q., Yao Y., Guo Z., Luo Z., Cen K., "Separation of bio-oil by molecular distillation", Fuel Processing Technology, No. 90, pp. 738-745, 2009.

Winters R. L., "Valor y utilización de los destilados del proceso de desodorización en el procesamiento de aceites comestibles", Aceites y Grasas, No. 4, pp. 54-61, 1994.

Yong-Bo H., Kim Nam-Hak, Park Yong-Hung, Jong Bong-Hyon, Shin Hyon-Ho, Son Jong-Dok, "Method of separation and purification of Natural Tocopherol for Deodorized Sludge of Soybean oil", KR Patent No. 9.402.715, 31.03.1994.

Zeboudj S., Belhaneche -Bensemra N., Belabbes R., Bourseau P., "Modelling of flow in a wiped film evaporator", Chemical Engineering Science, No. 61, pp. 1293-1299, 2006.

Anexo A

**Datos para el cálculo de constantes físicas y capacidad calorífica
a 20 °C por el método de contribución de grupos**

Tabla A-1: Contribuciones de grupo para el cálculo de constantes físicas por el método de Joback.

	Δ_{Tc}	Δ_{Pc}	Δ_{Vc}	Δ_{Tb}	Δ_{Tf}
-CH ₃	0,0141	-0,0012	65	23,58	-5,10
>CH ₂	0,0189	0,0000	56	23,88	11,27
>CH-	0,0164	0,0020	41	31,71	12,64
>C<	0,0067	0,0043	27	18,25	46,43
=CH ₂	0,0113	-0,0028	56	18,18	-4,32
=CH-	0,0129	-0,0006	46	24,98	8,73
=C<	0,0117	0,0011	38	24,14	11,14
=C=	0,0026	0,0028	26	26,15	17,78
≡CH	0,0027	-0,0008	46	9,20	-11,18
≡C-	0,0020	0,0016	37	27,38	64,32
Grupos con anillo					
>CH ₂	0,0100	0,0025	48	27,15	7,75
>CH-	0,0122	0,0004	38	21,78	19,88
>C<	0,0042	0,0061	27	21,32	60,15
=CH-	0,0082	0,0011	41	26,73	8,13
=C<	0,0143	0,0008	32	31,01	37,02
Grupos con halógeno					
-F	0,0111	-0,0057	27	-0,03	-15,78
-Cl	0,0105	-0,0049	58	38,13	13,55
-Br	0,0133	-0,0087	71	66,86	43,43
-I	0,0068	-0,0034	97	93,84	41,69
Grupos con Oxígeno					
-OH (Alcohol)	0,0741	0,0112	28	92,88	44,45
-OH (Fenol)	0,0240	0,0184	-25	76,34	82,83

-O- (Excepto en anillo)	0,0168	0,0015	18	22,12	22,23
-O- (En anillo)	0,0098	0,0048	13	31,22	23,05
>C=O (Excepto en anillo)	0,0380	0,0031	62	76,75	61,20
>C=O (En anillo)	0,0284	0,0028	55	94,97	75,97
O=CH- (Aldehído)	0,0379	0,0030	82	72,24	36,90
-COOH (Acido)	0,0791	0,0077	89	169,09	155,50
-COO- (Ester)	0,0481	0,0005	82	81,10	53,60
-O-	0,0143	0,0101	36	10,50	2,08
Grupos con Nitrógeno					
-NH ₂	0,0243	0,0109	38	73,23	66,89
>NH (Excepto en anillo)	0,0295	0,0077	35	50,17	52,66
>NH (En anillo)	0,0130	0,0114	29	52,82	101,51
>N- (Excepto en anillo)	0,0169	0,0074	9	11,74	18,84
=N- (Excepto en anillo)	0,0255	-0,0099	-	74,60	-
=N- (En anillo)	0,0085	0,0076	34	57,55	68,40
-CN	0,0496	-0,0101	91	125,66	59,89
-NO ₂	0,0437	0,0064	91	152,54	127,24
Grupos con Azufre					
-SH	0,0031	0,0084	63	63,56	20,09
-S- (Excepto en anillo)	0,0119	0,0049	54	68,78	34,4
-S- (En anillo)	0,0013	0,0051	38	52,10	79,93

Tabla A-2: Contribuciones de grupos para capacidades caloríficas de líquidos a 20 °C por el método de Chueh-Swanson, en J/mol K.

Grupo	Δ_{cp}
-CH ₃	36,8
>CH ₂	30,4
>CH-	21,0
>C<	7,36
=CH ₂	21,8
=CH-	21,3
=C<	15,9
≡CH	24,7
≡C-	24,7
>CH-*	18,0
=C< o >C< *	12,0
>CH- *	22,0
-CH ₂ -*	26,0
H-N-H	58,6
H-N<	43,9
-N<	31,0
=N-*	19,0
C≡N	58,2
-O-	35,0
>C=O	53,0
-CH=O	53,0
O=C-OH	79,9
O=C-O-	60,7

-CH ₂ OH	73,2
>CHOH	76,1
>COOH	111,3
-OH	44,8
-ONO ₂	119,2
-Cl **	36,0
-Cl ***	25,0
-Br	38,0
-F	17,0
-I	36,0
-SH	44,8
-S	33,0

*: Grupo componiendo a un anillo

** : Primero o segundo halógeno unido a un átomo de carbono

***: Tercero o cuarto halógeno unido a un átomo de carbono.

Anexo B

Planos del equipo de destilación molecular DCC80

CARACTERÍSTICAS GENERALES:

Superficie de calefacción: 3,5 m²
 Superficie de condensación: 7 m²
 Potencia motorreductor: 2,2 kW
 Velocidad: 100 rpm
 Nº de barredores: 3

DISEÑO MECÁNICO:

Interior: vacío total
 Camisa de calefacción: 6 bare
 Pérdida máxima:
 0,0075 Torr dm³/s (0,0428 g/h de aire a 20°C)

VII				
VI	MOTORREDUCTOR	ACH/P		
V	TRAMO V	ANSI 316		
IV	TRAMO IV	ANSI 316		
III	TRAMO III	ANSI 316		
II	TRAMO II	AC		
I	TRAMO I	AC		
Pos.	Descripción	Material		Observ.
J	DESARE	15 (1/2")	#200	CUPLA/BSPT
I	VACIADO	15 (1/2")	#200	CUPLA/BSPT
H	ENT. AGUA	40 (1 1/2")	ANSI 150#	SORF
G	SAL. AGUA	40 (1 1/2")	ANSI 150#	SORF
F	SAL. PRODUCTO	40 (1 1/2")	ANSI 150#	Ø"O" RING
E	CONEX. A VACÍO	200 (8")	ANSI 150#	Ø"O" RING
D	RESIDUO	40 (1 1/2")	ANSI 150#	Ø"O" RING
C	ENT. FLUIDO TÉRMICO	40 (1 1/2")	ANSI 150#	SORF
B	SAL. FLUIDO TÉRMICO	40 (1 1/2")	ANSI 150#	SORF
A	ALIMENTACIÓN	40 (1 1/2")	ANSI 150#	Ø"O" RING
Marc.	Servicio	Ø n.	Series	Cara

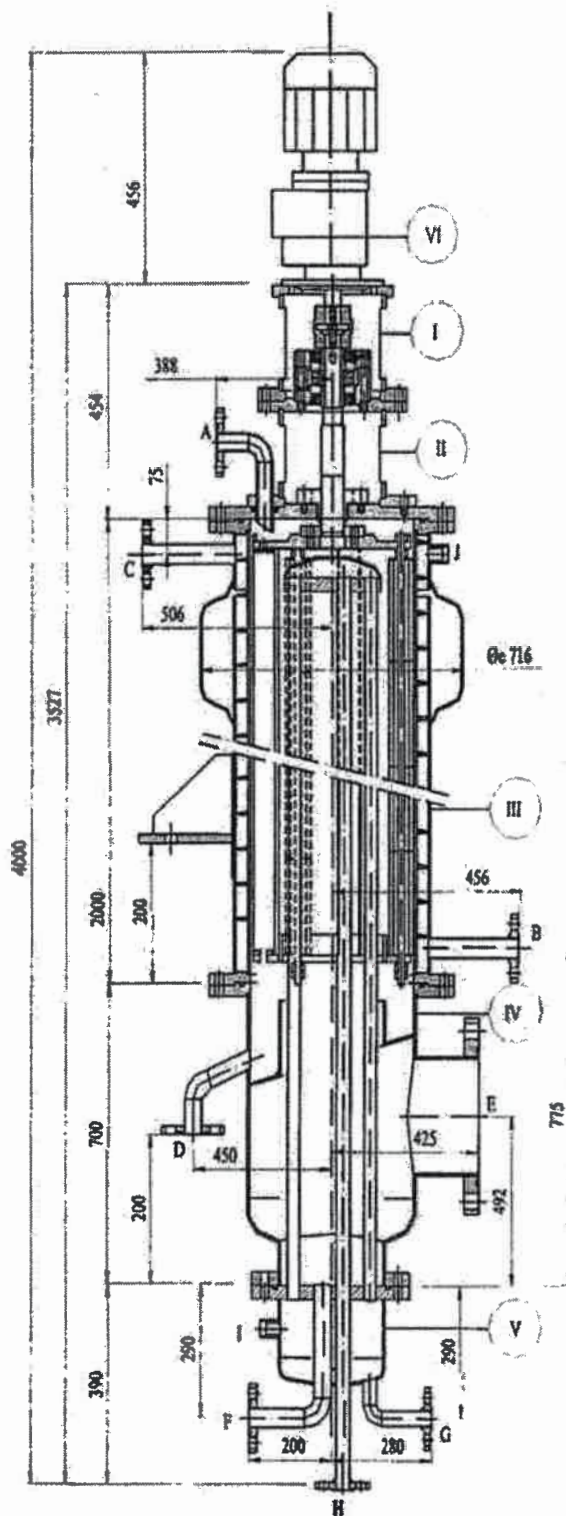


Figura B-1: Plano de diseño del destilador molecular del equipo DCC80.

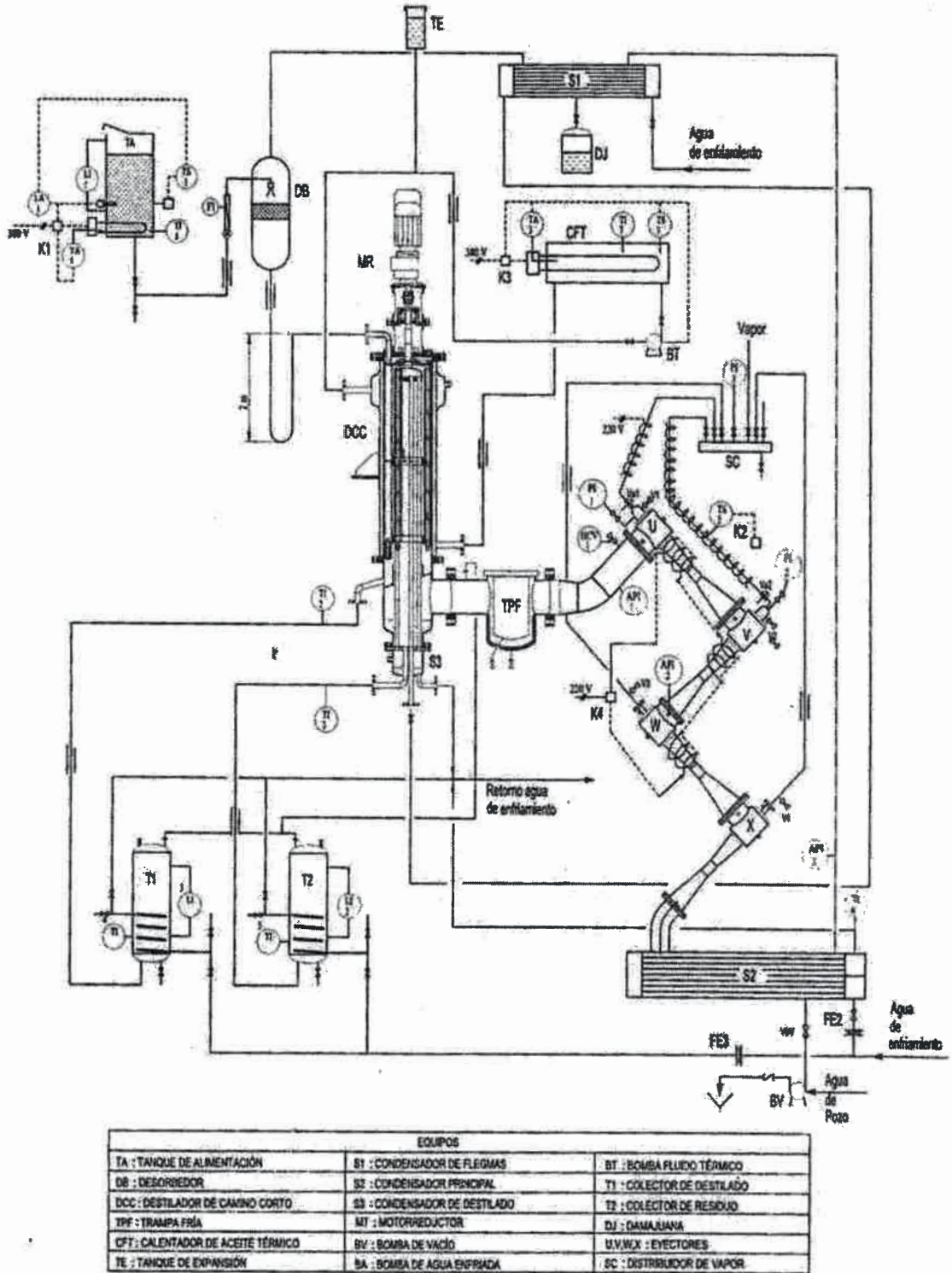


Figura B-2: Diagrama de flujo del equipo DCC80



J.N.R.C
Biblioteca Central



71213

71213