

Ciencia Latina Revista Científica Multidisciplinar, Ciudad de México, México.
ISSN 2707-2207 / ISSN 2707-2215 (en línea), Noviembre-Diciembre 2025,
Volumen 9, Número 6.

https://doi.org/10.37811/cl_rcm.v9i6

**DESTILACIÓN Y EQUILIBRIO L-V:
APLICACIÓN DE LA LEY DE RAOULT
MODIFICADA Y MODELOS DE
COEFICIENTES DE ACTIVIDAD**

**DISTILLATION AND V-L EQUILIBRIUM:
APPLICATION OF MODIFIED RAOULT'S LAW
AND ACTIVITY COEFFICIENT MODELS**

Fabián Jesús Rendón Hernández

Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México

José Luis Gutiérrez Díaz

Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México

Destilación y Equilibrio L-V: Aplicación de la Ley de Raoult Modificada y Modelos de Coeficientes de Actividad

Fabián Jesús Rendón Hernández¹

fabian.rendon@uaem.mx

<https://orcid.org/0000-0003-3757-043X>

Universidad Autónoma del Estado de Morelos
Morelos – México

José Luis Gutiérrez Díaz

jose.gutierrez@uaem.mx

<https://orcid.org/0000-0001-5491-5773>

Universidad Autónoma del Estado de Morelos
Morelos – México

RESUMEN

La destilación constituye una de las operaciones unitarias de mayor relevancia en la industria de procesos químicos, debido a su eficacia en la separación de componentes presentes en mezclas binarias y multicomponentes. Su funcionamiento se fundamenta en el equilibrio líquido-vapor (ELV), en el cual el componente más volátil de la mezcla se enriquece en la fase vapor. Para sistemas ideales, el ELV se describe mediante la Ley de Raoult, que establece que la presión parcial de cada componente corresponde al producto entre su presión de vapor pura y su fracción molar en la fase líquida. Sin embargo, la mayoría de las disoluciones industriales exhiben desviaciones del comportamiento ideal, lo que exige la aplicación de la Ley de Raoult Modificada. El objetivo de este estudio teórico es examinar los fundamentos de la destilación y analizar el empleo de la Ley de Raoult Modificada mediante la incorporación de coeficientes de actividad (γ_i). Estos coeficientes se relacionan con el exceso de energía de Gibbs a través de modelos termodinámicos clásicos, como Margules y Van Laar, así como mediante modelos de composición local, entre ellos Wilson y NRTL. La utilización de dichos modelos resulta indispensable para la construcción precisa de curvas de equilibrio (diagramas x-y), especialmente en el diseño gráfico de columnas de destilación mediante herramientas analíticas como el método de McCabe-Thiele. Los resultados del análisis permiten concluir que la aplicación rigurosa de modelos termodinámicos adecuados constituye un requisito esencial para asegurar el diseño y dimensionamiento óptimo de las columnas de destilación. El uso correcto de estas metodologías contribuye a evitar fallas operativas críticas, tales como el lloriqueo y la inundación, garantizando así un desempeño estable y eficiente del proceso de separación.

Palabras clave: destilación, equilibrio líquido-vapor, ley de Raoult, coeficientes de actividad, método de McCabe-Thiele

¹ Autor principal

Correspondencia: fabian.rendon@uaem.mx

Distillation and V-L Equilibrium: Application of Modified Raoult's Law and Activity Coefficient Models

ABSTRACT

Distillation is the most common unit operation in the chemical process industry for separating components in a binary or multicomponent mixture. This technique relies on Vapor-Liquid Equilibrium (VLE), where the more volatile component concentrates in the vapor phase. For ideal solutions, VLE obeys Raoult's Law. However, most real systems exhibit deviations, requiring the use of the Modified Raoult's Law. The objective of this theoretical analysis is to detail the fundamentals of distillation and the application of the Modified Raoult's Law through the introduction of activity coefficients (γ_i). These coefficients are correlated with the excess Gibbs energy using thermodynamic models such as Margules, Van Laar, Wilson, and NRTL. These models are essential for accurately determining the equilibrium curves (x-y diagrams), which are necessary for graphic column design methods like the McCabe-Thiele Method. It is concluded that the rigorous use of these thermodynamic models allows for the effective design and sizing of distillation columns, critical for preventing serious operational problems such as weeping or flooding.

Keywords: distillation, vapor-liquid equilibrium, Raoult's law, activity coefficients, McCabe-Thiele

*Artículo recibido 30 noviembre 2025
Aceptado para publicación: 30 diciembre 2025*



INTRODUCCIÓN

La destilación es, indiscutiblemente, la columna vertebral de las operaciones de separación en la industria química y petroquímica a nivel global. Su ubicuidad se debe a su capacidad para lograr altas purezas y grandes volúmenes de producción, siendo esencial en procesos que van desde la refinación del petróleo hasta la fabricación de productos farmacéuticos y el procesamiento de biocombustibles. El corazón de la destilación reside en el Equilibrio Líquido-Vapor (ELV), el cual dicta cómo los componentes se distribuyen entre la fase líquida que desciende por la columna y la fase de vapor que asciende. (McCabe, 1991) (Seader, 2000). (Doherty & Malone, 2001).

Durante mucho tiempo, la aproximación más simple para modelar este equilibrio ha sido la asunción de un comportamiento ideal, donde las interacciones entre moléculas diferentes se consideran energéticamente equivalentes a las interacciones entre moléculas iguales. Esta simplificación, conocida como la Ley de Raoult, permite cálculos rápidos, pero lamentablemente, se aleja de la realidad en la inmensa mayoría de los sistemas industriales. (Piché, 2003) (Mustapha, 2007) (Herrera & Beltrán, 2012) (Carvalho dos Santos, 2017) (Zumalacárregui, 2018) (Caveduque, 2022).

La realidad de la destilación es que la mayoría de las mezclas relevantes son no ideales. Esta no idealidad surge de la naturaleza específica de las moléculas, diferencias en polaridad, tamaño, capacidad de formar puentes de hidrógeno o fuerzas de dispersión. Por ejemplo, la mezcla de un alcohol (altamente polar) con un hidrocarburo (no polar) exhibe interacciones líquido-líquido que son significativamente más débiles que las interacciones puras, afectando drásticamente la tendencia de esos componentes a volatilizarse. (Castellan, 1987) (McCabe, 1991) (Smith Van Ness et al., 2001) (Sinnott & Towler, 2012). Para cuantificar y corregir esta desviación de la idealidad, la termodinámica introduce un concepto fundamental, el coeficiente de actividad. Este coeficiente actúa como un factor de corrección que ajusta las presiones parciales de los componentes en la mezcla líquida. Cuando este coeficiente es igual a la unidad, el comportamiento es ideal. Si es mayor que uno, indica que las moléculas en el líquido tienen una mayor "voluntad" de escapar a la fase de vapor, lo que se conoce como una desviación positiva de la idealidad. Por el contrario, si es menor que uno, sugiere interacciones líquidas muy fuertes, haciendo que el componente sea menos volátil de lo esperado idealmente, lo que se conoce como una desviación negativa. (Treybal, 2001) (Smith Van Ness et al., 2001) (Gavhane, 2008) (Zapata et al., 2020).



El desafío en la simulación y el diseño de la destilación radica precisamente en modelar este coeficiente de actividad con precisión. Las desviaciones no ideales pueden llevar a fenómenos como la formación de azeótropos, mezclas que se comportan como si fueran sustancias puras al hervir, ya que la composición del vapor es idéntica a la del líquido. Un azeótropo hace imposible la separación completa mediante destilación simple, obligando a los ingenieros a recurrir a técnicas especializadas como la destilación azeotrópica o extractiva. (Seader, 2000) (Smith Van Ness et al., 2001) (Valderrama & Faúndez, 2003) (Zapata et al., 2020).

La capacidad para predecir, mediante la composición y la temperatura, la magnitud de la no idealidad a través de este coeficiente es lo que diferencia una simulación básica de un diseño de columna riguroso y optimizado. La clave para desarrollar estos coeficientes reside en el modelado de la energía libre de Gibbs en exceso, la porción de la energía libre que no puede explicarse por la mezcla ideal. (Gavhane, 2008).

Históricamente, el desarrollo de los modelos para la energía libre de Gibbs en exceso ha marcado hitos en la ingeniería química. Estos modelos se clasifican ampliamente en función de su base teórica, moviéndose desde aproximaciones puramente empíricas hasta teorías que intentan capturar la estructura microscópica del líquido. (Martínez & Rus, 2004) (Wang et al., 2005) (Gavhane, 2008) (Sinnott & Towler, 2012).

Los modelos de Margules y Van Laar representan la primera generación de éxito en el modelado de mezclas no ideales. Estos son esencialmente modelos algebraicos que expresan la energía libre de Gibbs en exceso como una función polinómica de la composición.

El modelo de Margules, a menudo utilizado en su forma de tres constantes, es simple y resulta adecuado para mezclas con una estructura química similar o aquellas que presentan simetría en sus desviaciones de idealidad. Por otro lado, el modelo de Van Laar tiende a ser más efectivo para sistemas que exhiben desviaciones más pronunciadas y son capaces de representar el fenómeno de inmiscibilidad parcial, aunque de manera limitada. Ambos modelos tienen la gran ventaja de su sencillez matemática, requiriendo solo dos parámetros de interacción binaria. Sin embargo, su principal limitación es su naturaleza puramente empírica: sus parámetros carecen de un significado físico directo y pierden



precisión rápidamente al extenderse a sistemas multicomponentes o al variar la temperatura. Su precisión se limita a los datos con los que fueron ajustados. (Martínez & Rus, 2004) (Wang et al., 2005). Para superar las limitaciones de los modelos clásicos, se desarrolló una nueva familia de ecuaciones basadas en la idea de la composición local. Esta teoría postula que, debido a las diferentes energías de atracción, la composición del vecindario inmediato alrededor de una molécula dada no es igual a la composición global de la mezcla líquida. Por ejemplo, una molécula de alcohol estará más rodeada de otras moléculas de alcohol (debido a los puentes de hidrógeno) que lo que predeciría la probabilidad estadística global. (Martínez & Rus, 2004) (Wang et al., 2005).

El modelo de Wilson fue el pionero en incorporar exitosamente esta idea de composición local en un contexto práctico de ingeniería. El modelo introduce parámetros que son proporcionales a las diferencias de energía entre las interacciones moleculares, dándoles un significado más físico que los modelos anteriores. El modelo de Wilson es conocido por su excelente desempeño en la correlación de sistemas con desviaciones positivas de la idealidad, particularmente aquellos que contienen mezclas de alcoholes y alcanos. Su principal debilidad, una limitación teórica intrínseca, es su incapacidad para modelar la separación de fases líquido-líquido, es decir, no puede predecir sistemas donde se forma más de una fase líquida. (Doherty & Malone, 2001) (Herrera & Beltrán, 2012).

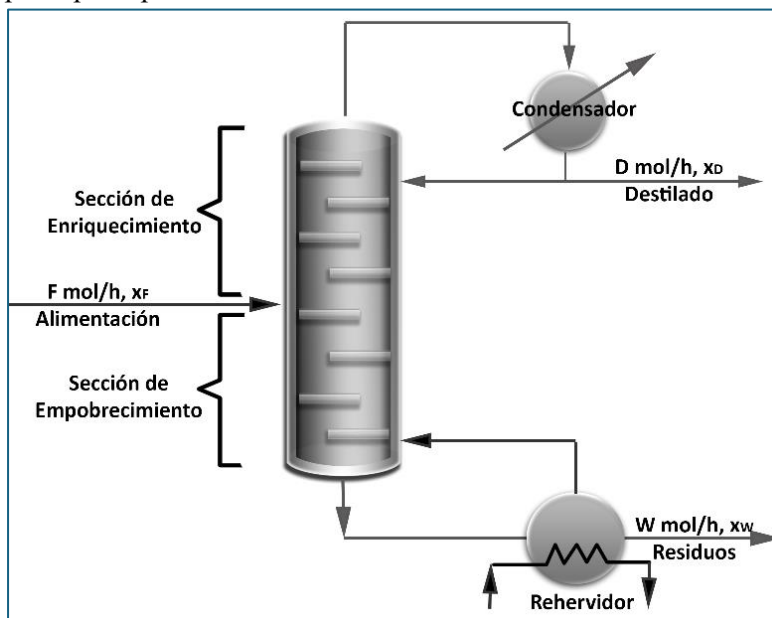
El modelo NRTL, desarrollado por Renon y Prausnitz, surge como una evolución directa para solventar la principal restricción de Wilson. Al igual que Wilson, se basa en la composición local, pero introduce un tercer parámetro, el parámetro de no aleatoriedad. Este parámetro ofrece una flexibilidad adicional al modelo, permitiendo un ajuste más preciso de datos en un rango más amplio de composiciones y, crucialmente, otorgándole la capacidad de predecir el equilibrio líquido-líquido. Esto lo convierte en una herramienta fundamental para el diseño de procesos como la destilación extractiva, donde se introduce un solvente para eliminar un azeótropo. La capacidad de NRTL para manejar la inmiscibilidad, combinada con su buen desempeño en sistemas fuertemente no ideales, lo ha establecido como uno de los modelos preferidos en la simulación de procesos. (Herrera & Beltrán, 2012) (Valderrama & Faúndez, 2003) (Zapata et al., 2020).



MARCO TEÓRICO

La columna de destilación es la unidad clave donde el líquido (fase más pesada) baja por gravedad y el gas (fase más liviana) sube, logrando un intercambio efectivo entre ambas fases. El contacto se optimiza mediante estructuras de platos o bandejas (como perforados, de válvula o de campana de borboteo) o estructuras de empaques. La columna se divide en la sección de enriquecimiento (por encima de la alimentación) y la sección de agotamiento (por debajo). Los problemas de funcionamiento que pueden afectar la eficiencia son el lloriqueo, el arrastre y la inundación. (McCabe, 1991) (Smith Van Ness et al., 2001) (Sinnott & Towler, 2012).

Figura 1. Esquema representativo de la columna de destilación donde se muestran las secciones principales para el balance de materia



Equilibrio Líquido-Vapor para Disoluciones Ideales

Para que se cumpla al 100% la Ley de Raoult, se requiere que la disolución sea ideal, implicando que la interacción de las moléculas entre los componentes es idéntica.

Ley de Raoult: La presión parcial de vapor (P_A) de un componente en una mezcla ideal es igual a la presión de vapor del componente puro (p_A) multiplicada por su fracción molar (x_A) en el líquido:

$$P_A = p_A x_A \quad \text{Ecuación 1.}$$

Ley de Dalton: La presión parcial de vapor de un componente (P_A) es también igual al producto de su fracción molar en la fase gaseosa (y_A) por la presión total (P):

$$P_A = y_A P \quad \text{Ecuación 2.}$$

Presión Total y Composición de Vapor: La presión total es la suma de las presiones parciales:

$$P = P_A + P_B = p_A x_A + p_B (1 - x_A) \quad \text{Ecuación 3.}$$

La fracción de vapor (y_A) se obtiene igualando Raoult y Dalton:

$$y_A = \frac{p_{x_A}}{P} \quad \text{Ecuación 4.}$$

Volatilidad Relativa: La volatilidad relativa (α) es un indicador clave de la separación. Se calcula como la relación de la concentración de A en el vapor y líquido, dividida por la misma relación para B. Para un sistema que obedece la Ley de Raoult, la volatilidad relativa es la relación de las presiones de vapor puras. Si, la separación no es posible; mientras más alto de la unidad se encuentre, mayor será el grado de separación.

$$\alpha = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} = \frac{p_A}{p_B} \quad \text{Ecuación 5.}$$

Si $\alpha = 1.0$, la separación no es posible; mientras más alto de la unidad se encuentre α , mayor será el grado de separación. (Gavhane, 2008) (Sinnott & Towler, 2012).

METODOLOGÍA

La investigación se orientó en la formulación teórica de los principios de separación, la metodología empleada es de carácter analítico y termodinámico, enfocada en la presentación y correlación de modelos que rigen el Equilibrio Líquido-Vapor (ELV).

Cuando el sistema no es ideal, se utiliza la Ley de Raoult Modificada. Esta forma incorpora el coeficiente de actividad (γ), que compensa las desviaciones de la idealidad. La expresión termodinámica para la presión parcial en sistemas no ideales (Modificación gamma/phi de la Ley de Raoult) es:

$$PK = p_i \gamma_i \quad \text{Ecuación 6.}$$

$$K = \frac{p_i \gamma_i}{P} \quad \text{Ecuación 7.}$$

Donde:

K = Presión de vapor relativa

γ_i = Coeficiente que depende del modelo a utilizar



P = Presión total del sistema

Fracción molar de vapor:

$$y_i = K x_i \quad \text{Ecuación 8.}$$

Se determino la presión en base a la altitud sobre el nivel del mar mediante la siguiente ecuación:

$$p = 1013.25(1 - 0.0000225577xH)^{5.2559} \quad \text{Ecuación 9.}$$

Donde:

p = Presión del lugar en *mbar*

H = Altura sobre el nivel del mar del lugar en *m*

$$1\text{mbar} = 0.00098692329983261 \text{ atm} \quad \text{Ecuación 10.}$$

A nivel del mar tenemos

$$p = 1013.25(1 - 0.0000225577(0 \text{ m}))^{5.2559} = 1013.25 \text{ mbar}$$

$$p = (1013.25 \text{ mbar}) \left(\frac{0.00098692329983261 \text{ atm}}{1 \text{ mbar}} \right) \approx 1 \text{ atm}$$

Los coeficientes de actividad en fase líquida (γ_i) están directamente relacionados con el exceso de energía de Gibbs (G^E/RT). Esta energía se considera función de la composición. Para determinar γ_i se emplean diversas correlaciones:

Modelo de Margules: Requiere dos parámetros (A_{12}, A_{21}) y se relaciona con la energía de Gibbs de exceso de la siguiente manera:

$$\frac{G^E}{RT} = (A_{21}x_1 + A_{12}x_2)x_1x_2 \quad \text{Ecuación 11.}$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \quad \text{Ecuación 12.}$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \quad \text{Ecuación 13.}$$

Modelo de Van Laar: También utiliza dos parámetros (A_{12}, A_{21}) y se relaciona de la siguiente manera:

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = \frac{A_{12}A_{21}}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \quad \text{Ecuación 14.}$$

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(1 + \frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2 \quad \text{Ecuación 15.}$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left(1 + \frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2 \quad \text{Ecuación 16.}$$



Modelos de Composición Local: Estos modelos se basan en el concepto de que las composiciones locales difieren de la composición global debido a fuerzas intermoleculares. (Gavhane, 2008) (Smith Van Ness *et al.*, 2001) (Piché, 2003) (Sinnott & Towler, 2012) (Zumalacárregui, 2018)

Modelo de Wilson: Fue fundamental para la correlación de datos ELV. Contiene solo dos parámetros ($\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$).

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) \quad \text{Ecuación 17.}$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right) \quad \text{Ecuación 18.}$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right) \quad \text{Ecuación 19.}$$

Modelo NRTL (Non-Random Two Liquids): Desarrollado por Renon y Prausnitz, se expresa en términos de parámetros.

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{G_{21} \tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{G_{12} \tau_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \quad \text{Ecuación 20.}$$

$$\ln(\gamma_1) = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad \text{Ecuación 21.}$$

$$\ln(\gamma_2) = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad \text{Ecuación 22.}$$

Donde:

$$\tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT} \quad \text{Ecuación 23.}$$

$$\tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT} \quad \text{Ecuación 24.}$$

$$G_{12} = e^{-\alpha \tau_{12}} \quad \text{Ecuación 25}$$

$$G_{21} = e^{-\alpha \tau_{21}} \quad \text{Ecuación 26}$$

El presente trabajo de simulación se centró en la determinación de las etapas de equilibrio teóricas (N_t) requeridas para la separación etanol-agua bajo condiciones operacionales específicas, comparando los resultados obtenidos al emplear cuatro modelos termodinámicos clave: Margules y Van Laar (modelos clásicos), y Wilson y NRTL (modelos basados en composición local) (Herrera y Beltrán 2012) (Luyben, 2006) (Caveduque, 2022).



RESULTADOS

Los cálculos del equilibrio líquido-vapor (ELV) para el sistema binario etanol-agua se basaron en los parámetros empíricos de la ecuación de Antoine, fundamentales para estimar las presiones de vapor de los componentes puros en función de la temperatura.

Tabla 1: Constantes de Antoine Utilizadas para la Estimación de la Presión de Vapor.

Componente	A	B	C
Etanol	8.1122	1592.864	226.184
Agua	8.07131	1730.63	233.426

Es crucial señalar que esta operación unitaria se llevó a cabo bajo condiciones específicas de presión, influenciadas por una altitud de 1818 metros sobre el nivel del mar. La destilación, como método de separación más común en la industria de procesos químicos, se basa en la diferencia de volatilidad, donde el componente más volátil (etanol, en este caso, considerando su azeótropo de ebullición mínima con el agua) tiende a concentrarse en la fase de vapor. El diseño de la columna de fraccionamiento se rigió por los balances de materia globales y por componente más volátil. La alimentación fue de 100 kmol/h con una fracción molar del etanol $x_F = 0.5$. Las especificaciones de separación requeridas resultaron en un destilado de $D = 61.538 \text{ kmol/h}$ con una fracción de etanol $x_D = 0.8$ y unos fondos de $W = 38.4615 \text{ kmol/h}$ con una fracción de etanol $x_W = 0.02$.

El factor térmico de la alimentación fue especificado como $q = 1$. Este valor indica que la alimentación ingresa a la columna como un líquido saturado (en su punto de burbuja). Cuando, $q = 1$, la pendiente de la línea q es infinita. En esta condición, la introducción de la alimentación aumenta el caudal de líquido (L) en la sección de empobrecimiento (L_m). Los flujos internos en la columna fueron consistentes con un balance molar. (Sinnott & Towler, 2012) (Luyben, 2006) (Caveduque, 2022).

Tabla 2: Flujos Molares Internos Clave.

Corriente	Símbolo	Flujo (kmol/h)
Líquido Superior (Enriquecimiento)	L_n	117.6446
Vapor Superior (Enriquecimiento)	V_{n+1}	179.1831
Líquido Inferior (Empobrecimiento)	L_m	217.6546
Vapor Inferior (Empobrecimiento)	V_{m+1}	179.1931



La columna se divide típicamente en una Sección de Enriquecimiento (sobre la alimentación, también llamada sección rectificadora) y una Sección de Empobrecimiento (debajo de la alimentación). Dado que el sistema etanol-agua presenta desviaciones significativas de la idealidad (Ley de Raoult) y forma un azeótropo, se requiere la incorporación de coeficientes de actividad (γ_i) para la formulación de la Ley de Raoult Modificada. Estos coeficientes están intrínsecamente relacionados con el exceso de energía de Gibbs (G^E/RT). Se evaluaron cuatro modelos termodinámicos comunes: dos modelos clásicos (Margules y Van Laar) y dos modelos de composición local (Wilson y NRTL), los cuales reflejan el orden de corto alcance y las fuerzas intermoleculares en la solución líquida. (McCabe, 1991) (Martínez & Rus, 2004) (Sinnott & Towler, 2012) (Herrera & Beltrán, 2012).

Tabla 3: Parámetros Termodinámicos de los Modelos de Coeficientes de Actividad.

Modelo	Parámetro 1	Valor 1	Parámetro 2	Valor 2	Parámetro 3	Valor 3
Margules	A_{12}	1.6022	A_{21}	0.7947		
Van Laar	A_{12}	1.6798	A_{21}	0.9227		
Wilson	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	325.0757	$\lambda_{21} - \lambda_{22}$	953.2792		
NRTL	b_{12}	13.3833	b_{21}	437.4475	α	0.2945

Se emplearon los parámetros previamente ajustados para la mezcla binaria etanol-agua. Estos parámetros definen las interacciones moleculares y la no idealidad del sistema.

Los resultados de la simulación de la columna de destilación binaria, en términos de dimensionamiento y optimización de etapas, se presentan a continuación. El número mínimo de etapas (N_m) se calcula bajo reflujo total ($R = \infty$).

Tabla 4: Resultados Comparativos de Dimensionamiento de la Columna (Método McCabe-Thiele).

Modelo	Etapas mínimas N_m	Etapas teóricas N_t	Plato de alimentación determinado desde el tope
Margules	6	11	9
Van Laar	5	9	7
Wilson	5	6	5
NRTL	5	5	3

La evaluación de los modelos termodinámicos revela una diferencia significativa en el número de etapas teóricas requeridas para alcanzar las especificaciones de destilado ($x_D = 0.8$) y fondos ($x_W = 0.02$).



Etapas Mínimas (N_m): Los modelos de Van Laar, Wilson, y NRTL concuerdan en la necesidad de 5 etapas mínimas.

El modelo de Margules predijo un número ligeramente superior de 6 etapas mínimas. La condición de reflujo total, que determina N_m , es un valor límite que minimiza los platos.

Etapas Teóricas (N_t):

El modelo NRTL (Non-Random Two Liquids) predice la mayor eficiencia de separación, requiriendo el mínimo número de etapas teóricas (5). Esta es la predicción más optimizada, sugiriendo un diseño más compacto.

El modelo de Wilson es el segundo más eficiente (6 etapas), mientras que el modelo de Margules demanda la mayor cantidad de etapas (11).

Plato de Alimentación: La ubicación del plato de alimentación es esencial para cambiar la línea de operación de enriquecimiento a la de empobrecimiento en el punto óptimo (intersección con la línea q).

El modelo NRTL situó el plato de alimentación en el Plato 3, lo que implica una columna con una sección de enriquecimiento muy pequeña. En contraste, el modelo Margules posicionó el plato de alimentación en la Etapa.

Figura 2.- Gráficos representativos del modelo de Margules para etapas mínimas y teóricas.

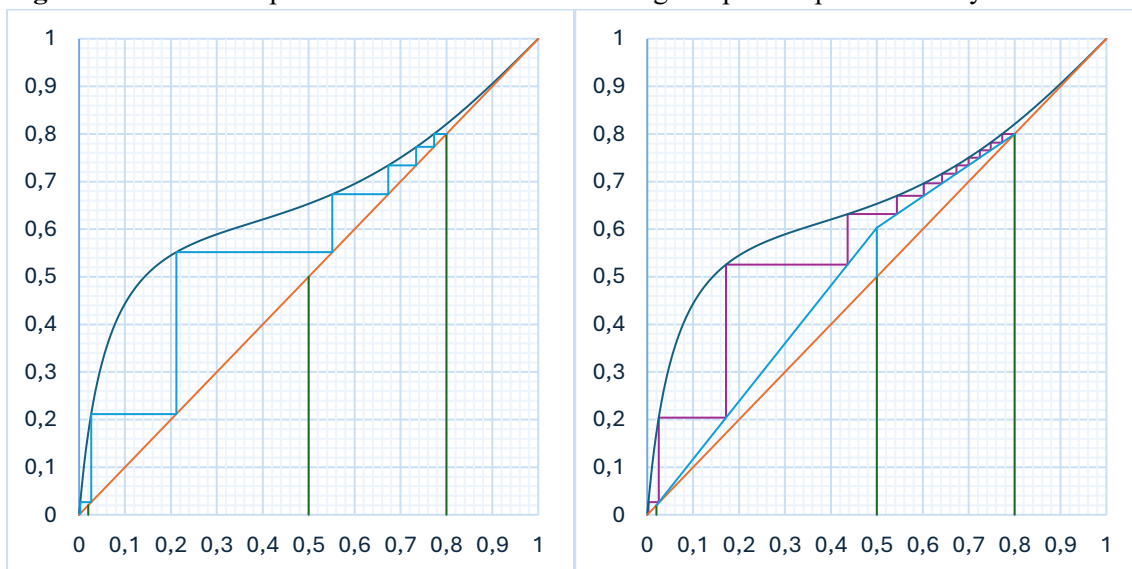


Figura 3. Gráficos representativos del modelo de Van Laar para etapas mínimas y teóricas.

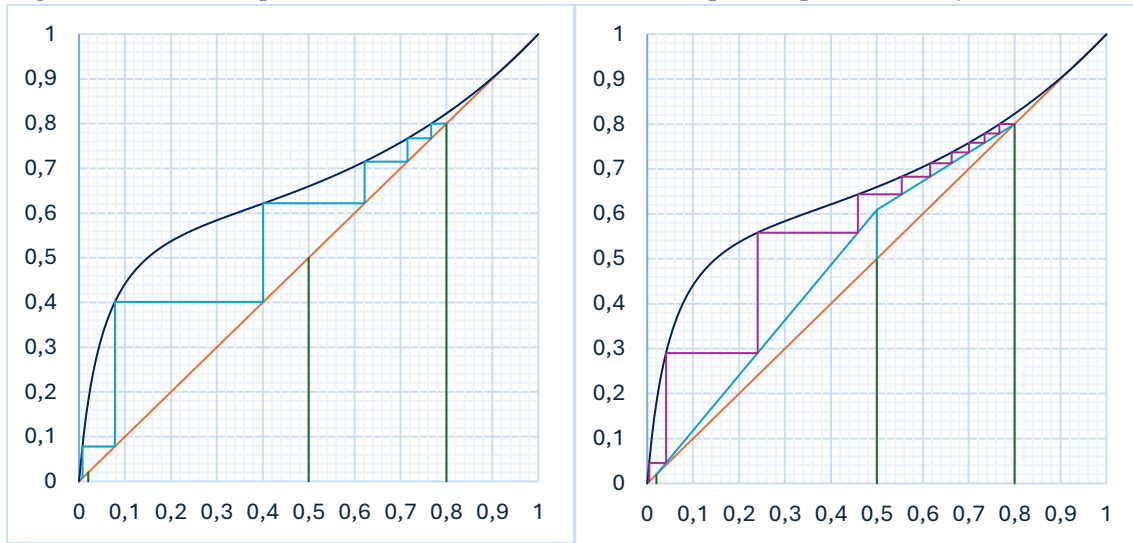


Figura 4. Gráficos representativos del modelo de Wilson para etapas mínimas y teóricas.

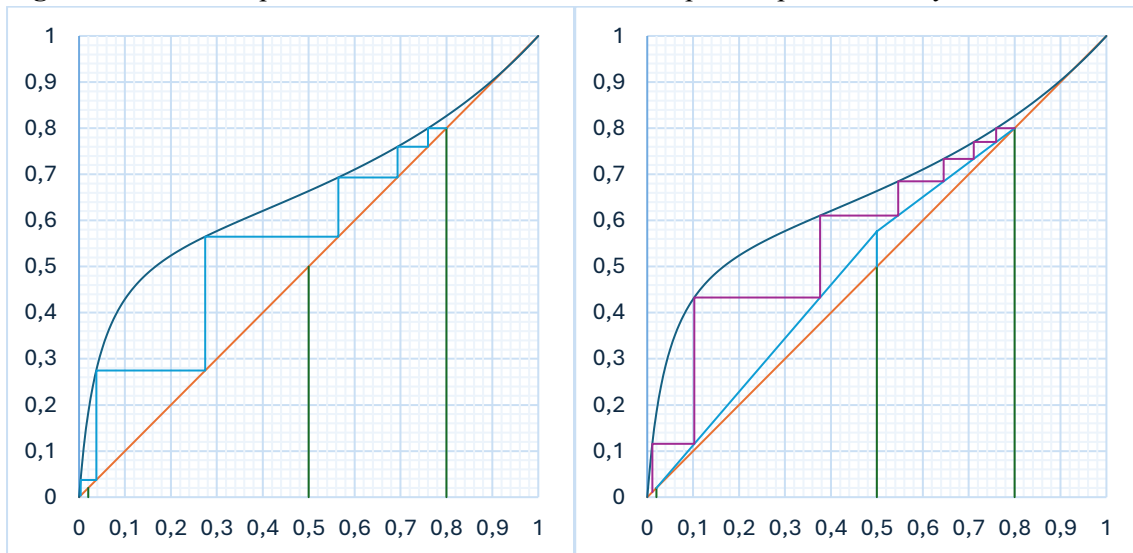
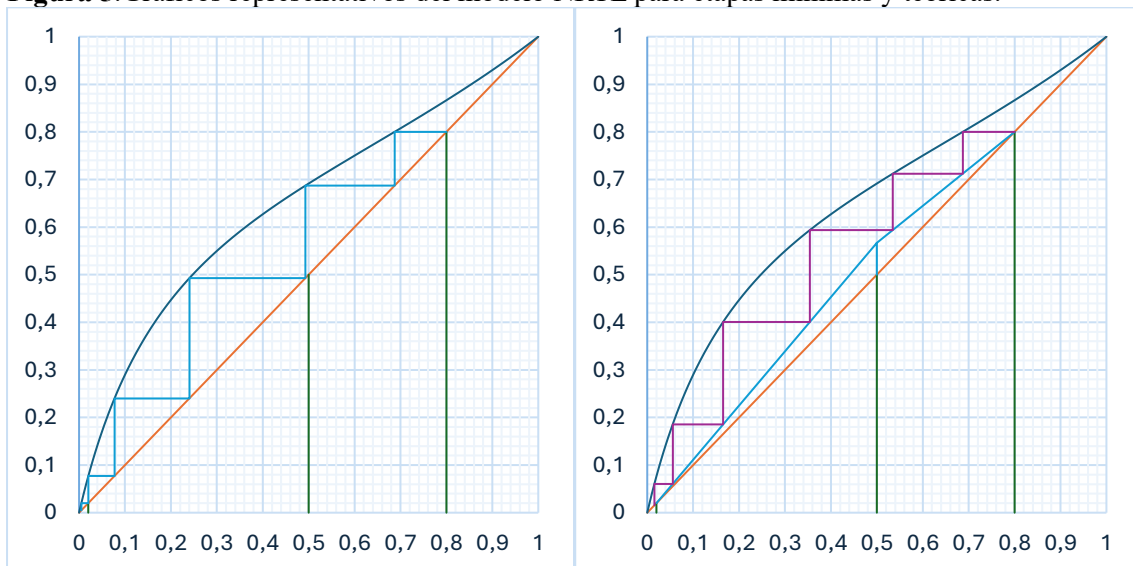


Figura 5. Gráficos representativos del modelo NRTL para etapas mínimas y teóricas.



DISCUSIÓN

La transición de la Ley de Raoult a la Ley de Raoult Modificada subraya la importancia de la termodinámica de las soluciones en ingeniería química. Los coeficientes de actividad (γ_i) actúan como un factor correctivo que traduce el comportamiento real (no ideal) de la mezcla líquida en términos de volatilidad. Cuando el diagrama de equilibrio cruza la diagonal ($y = x$), se produce un azeótropo, lo que significa que en ese punto $\alpha = 1$ y la separación mediante destilación ordinaria es imposible. Es en estos casos donde la precisión de modelos como NRTL o Wilson se vuelve crucial, ya que deben predecir con exactitud la curva de equilibrio para evaluar estrategias avanzadas como la destilación azeotrópica.

El conocimiento preciso del ELV, facilitado por la Ley de Raoult Modificada, impacta directamente en las siguientes áreas, diseño de columna lo que permite calcular el número de etapas teóricas (N_t) mediante el método McCabe-Thiele, así como los límites económicos de operación, como el reflujo mínimo (R_{min}) y el reflujo total (R). Control operacional, un diseño incorrecto, producto de un mal modelado del ELV, puede llevar a que la torre funcione fuera de sus límites de velocidad de vapor, provocando inundación o lloriqueo, afectando gravemente la eficiencia de separación. Los resultados confirman que la selección del modelo de coeficiente de actividad ejerce una influencia crítica en el dimensionamiento de columnas para la separación de mezclas no ideales, como el sistema etanol-agua.

La marcada diferencia observada en (de 5 a 11 etapas) demuestra que, si bien la condición de etapas mínimas es relativamente consistente (5-6 etapas), la modelación del equilibrio bajo condiciones de operación (que influye en las líneas de operación en el diagrama $x - y$) es altamente sensible a la precisión del modelo termodinámico.

Los modelos de composición local (Wilson y NRTL), que capturan las interacciones intermoleculares con mayor fidelidad en soluciones no aleatorias, proporcionaron los resultados de diseño más eficientes (5 y 6 etapas). Específicamente, el modelo NRTL predijo el diseño más económico en términos de número de platos teóricos, un factor directamente ligado al costo de inversión de la columna de destilación.



La predicción para el modelo NRTL implica que la alimentación debe introducirse en la Etapa 3. La optimización del número de platos se logra al cambiar la línea de operación tan pronto como sea posible después del punto de intersección (pinch) de la línea q . Dado que la alimentación es líquido saturado ($q = 1$), la línea es vertical en la composición. Este análisis subraya la necesidad de utilizar modelos avanzados como NRTL, particularmente para mezclas azeotrópicas, donde la predicción precisa del equilibrio líquido-vapor determina la viabilidad y el costo total de la separación.

Limitaciones

La principal limitación de este marco de análisis es que, si bien la Ley de Raoult Modificada ofrece una herramienta termodinámica esencial, la complejidad de los modelos utilizados (Margules, Van Laar, Wilson, NRTL) requiere de datos experimentales precisos para la determinación de sus parámetros binarios. Además, métodos gráficos de diseño como McCabe-Thiele tienen sus propias limitaciones prácticas, ya que no se utilizan si la volatilidad relativa es menor de 1.3 o mayor de 5, o si se requieren más de 25 etapas teóricas.

Recomendaciones

Se recomienda que, para futuras investigaciones aplicadas, se evalúe la robustez de los diferentes modelos de coeficientes de actividad (Wilson vs. NRTL) en la predicción de azeótropos o de sistemas con grandes desviaciones de la idealidad. Además, es fundamental integrar la predicción termodinámica con el diseño hidráulico de la columna (selección de platos, diámetro, etc.) para garantizar que el número teórico de etapas se traduzca en una unidad físicamente viable y con una eficiencia operativa alta.

CONCLUSIÓN

La destilación es indispensable en la industria química. Para diseñar eficientemente las columnas y alcanzar el grado de separación deseado, es fundamental comprender el Equilibrio Líquido-Vapor. Aunque los sistemas ideales se rigen por la Ley de Raoult, los sistemas reales requieren indefectiblemente el uso de la Ley de Raoult Modificada y la correcta aplicación de coeficientes de actividad (γ_i), obtenidos a través de modelos correlativos como Wilson y NRTL. La selección adecuada de estos modelos termodinámicos es la clave para predecir las curvas de equilibrio que, a su vez, determinan el número de etapas teóricas necesarias para una



La mezcla etanol-agua es un sistema binario conocido por su marcada no-idealidad y la formación de un azeótropo de ebullición mínima. La simulación demostró una amplia dispersión en la determinación de las etapas teóricas (N_t) necesarias, variando desde 5 etapas (Modelo NRTL) hasta 11 etapas (Modelo Margules). Esta diferencia sustancial subraya que la elección del modelo no es meramente académica, sino que tiene un impacto directo y significativo en la ingeniería y la economía del proyecto, definiendo el tamaño y el costo de capital del equipo.

Los resultados validan que los modelos de composición local (Wilson y NRTL), que se basan en el concepto de que las composiciones locales difieren de las globales para representar el orden de corto alcance y las orientaciones moleculares no aleatorias en el líquido, proporcionan una predicción del ELV más precisa para este sistema no ideal. El modelo NRTL (Non-Random Two Liquids) predijo la solución más eficiente con solo 5 etapas teóricas y la ubicación del plato de alimentación en el Plato 3. Este resultado es consistente con una modelación más robusta de las desviaciones de la idealidad.

A pesar de la consistencia en la predicción del número mínimo de etapas (N_m) por tres de los cuatro modelos, la eficiencia en la operación real (N_t) fue maximizada por el modelo NRTL, que minimiza el número de etapas requeridas bajo las condiciones operacionales dadas. La condición de alimentación de líquido saturado ($q = 1$), con una línea vertical, combinada con el modelo NRTL, permitió optimizar el punto de transición entre la sección de enriquecimiento y la de empobrecimiento, logrando el diseño más compacto.

Para el diseño riguroso y optimizado de la destilación de sistemas altamente no-ideales como el etanol-agua, es imperativo trascender los modelos empíricos sencillos y emplear modelos termodinámicos avanzados basados en el concepto de composición local, siendo el modelo NRTL la herramienta más eficaz para predecir con precisión los requisitos de separación y, por ende, el dimensionamiento óptimo de la columna.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Carvalho dos Santos N. (2017). Modelización y simulación de una columna de destilación utilizando nuevos modelos predictivos. E.T.S.I. Industriales (UPM). Madrid.
- Castellan, G. W. (1987). Físicoquímica, México: Addison-Wesley Iberoamérica.



- Caveduque Vivanco, C. D. (2022). Equilibrio líquido-vapor en condiciones no ideales. UNJFSC-Institucional.
- Doherty, M.F. y M.F. Malone; (2001). Conceptual Design of Distillation Systems. 1a edición, McGraw-Hill. Chemical Engineering series.
- Echavarría G. J. y Pérez F. R. (2008). Estudio Del Equilibrio Líquido Vapor Para El Sistema Etanol-Agua-glicerol-Cloruro De Calcio. Universidad De Los Andes. Departamento De Ingeniería. Química Facultad De Ingeniería. IQ-2007-II-16; IQ-2007-II-36.
- Gavhane K. A. (2008). Mass Transfer-II. Edition Nirali Prakashan. ISBN 978-81-96396-10-7
- Herrera C. M., Beltrán H. J.C. (2012). Uso de coeficientes de actividad experimentales a dilución infinita para validar simulaciones de proceso. *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)*. 27(2): 69-79.
- Luyben, W. L. (2006). Evaluation of criteria for selecting temperature control trays in distillation columns. *Journal on process control* , 16, 115 – 134.
- Martínez P. y Rus E. (2004). Operaciones de separación en ingeniería química-Métodos de cálculo. Ed. Prentice Hall.
- McCabe, W. L. (1991). Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. Madrid, España: McGraw Hill. ISBN 970-10-6174-8
- Mustapha, D. F. (2007). Distillation of a Complex Mixture. Part I: High Pressure Distillation Column Analysis: Modeling and Simulation. *Entropy* , 9, 58 - 72.
- Piché, S. L. (2003). Prediction of HETP for randomly packed towers operation: integration of aqueous and non – aqueous mass transfer characteristics into one consistent correlation. *Separation and Purification Technology*. 33, 145 - 162.
- Seader, J. D. (2000). Operaciones de Separación por Etapas de Equilibrio en Ingeniería Química. México D.F.: Reverté S.A. ISBN 968-6708-28-6
- Sinnott R. y Gavin Towler. (2012). Diseño en Ingeniería Química. Editorial Reverté. 5ta. Edición. ISBN 978-84-291-7199-0
- Smith Van Ness et al. (2001). Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. Editorial McGraw Hill. 2º Edición. México. ISBN 0-07-240296-2



- Treybal, R. (2001). Operaciones de Transferencia de Masa (Segunda ed.). México: McGraw - Hill.
ISBN 968 6046 34 8
- Valderrama, J. O. y Faúndez, C. A. (2003). Modelado del equilibrio líquido-vapor en mezclas binarias y ternarias de interés en destilación vínica. Información Tecnológica. vol. 14 , Nº 1, p. 83-92.
- Wang G. Q., Yuan, X. G. and Yu K. T. (2005). Review of Mass-Transfer Correlations for Packed Columns, Ind. Eng. Chem. Res., 44, 8715-8729
- Zapata B.Z., Vanegas D., Rendón M. J. y Velásquez J.A. (2020). Caso de estudio de la destilación etanol-agua en operación continua y discontinua y su simulación con ecuaciones cúbicas de estado y modelos de actividad. TecnoLógicas, ISSN-p 0123-7799 / ISSN-e 2256-5337, Vol. 23, No. 49, sep-dic de 2020, pp. 224-249.
- Zumalacárregui L., Pérez O. O., Hernández F. A., y Lemus G. C. (2018). Modelación del equilibrio líquido-vapor a presión constante de mezclas etanol-agua utilizando redes neuronales artificiales. RTQ. vol.38, no.3. Santiago de Cuba set.-dic.

