

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



**PURIFICACIÓN DE TRICLOROSILANO POR
DESTILACIÓN EN EL PROCESO DE OBTENCIÓN DE
SILICIO DE GRADO SOLAR.**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

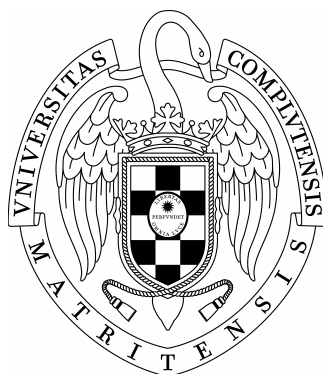
M^a Jesús Recamán Payo

Bajo la dirección de los doctores
Gabriel Ovejero Escudero
Araceli Rodríguez Rodríguez

Madrid, 2008

- **ISBN: 978-84-692-1768-9**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



PURIFICACIÓN DE TRICLOROSILANO POR
DESTILACIÓN EN EL PROCESO DE
OBTENCIÓN DE SILICIO DE GRADO SOLAR

TESIS DOCTORAL

MARÍA JESÚS RECAMÁN PAYO

Madrid, 2008



D. GABRIEL OVEJERO ESCUDERO Y D^a. ARACELI RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ, CATEDRÁTICO Y PROFESORA TITULAR RESPECTIVAMENTE DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación, titulado “Purificación de triclorosilano por destilación en el proceso de obtención de silicio de grado solar”, constituye la Tesis Doctoral que presenta la ingeniera química D^a. **María Jesús Recamán Payo** para aspirar al grado de Doctor, y ha sido realizada en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Madrid a ____ de _____ de dos mil ocho.

D. Gabriel Ovejero Escudero

D^a. Araceli Rodríguez Rodríguez

Agradecimientos

Resulta increíble, y a la vez extraña, la sensación que uno tiene cuando, después de tantos años, se dispone a escribir los agradecimientos de sus tesis doctoral. Por mi parte, esto supone el punto y final a una larga etapa de la que destaco, especialmente, la experiencia y la madurez personal y profesional que he adquirido. Aquellos que echen un vistazo al presente documento comprobarán que no es una tesis convencional dentro del grupo de investigación en el que he trabajado, y que algunos objetivos de la misma no se han podido culminar plenamente. En ocasiones, esto me ha causado cierta frustración, aunque ahora mismo debo reconocer que me siento orgullosa de haber podido llegar hasta el final. Después de todo este tiempo, creo que he aprendido muchísimo de los momentos más difíciles y adversos de la tesis. Lo cierto es que el hecho de que hoy pueda mostraros mi pequeña contribución también se lo debo a numerosas personas que, durante estos años, me han ayudado, escuchado, animado, aconsejado o compartido conmigo los momentos buenos y malos. A todos ellos, gracias de corazón por su paciencia y comprensión y a algunos de ellos, además, también gracias por su cariño y amistad.

Como siempre es difícil no dejarse a alguien en el tintero, de forma general, me gustaría dar las gracias por su acogida a todo el Grupo de Catálisis y Procesos de Separación del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid. El tiempo que he compartido con todos vosotros será inolvidable. En particular, me gustaría agradecer a todo el “equipo del silicio” del Departamento la oportunidad que me dieron para trabajar con ellos. Gracias a mis tutores Gabriel Ovejero y Araceli Rodríguez, especialmente por su apoyo en esta última etapa y el gran esfuerzo que han tenido que realizar. Muchas gracias a Gabriel, por tu ayuda y tu tiempo siempre que me he acercado a pedirte consejo. También muchas gracias a Enrique por su gran ayuda con las instalaciones durante tardes enteras.

Igualmente, me gustaría agradecer a todos los grupos que participaron en el proyecto EPIMETSI y aquellos que participan actualmente en el proyecto CENTESIL todo lo que he aprendido de ellos, especialmente en cuanto a ilusión e iniciativa. Ambas experiencias, que personalmente han sido extraordinarias, me han mostrado un nuevo ámbito para mí, el de la energía solar fotovoltaica, que realmente me entusiasma. Aunque he finalizado mi colaboración con el proyecto CENTESIL, espero con ganas la puesta en marcha de la planta de purificación de silicio y deseo de corazón un gran éxito a todos los grupos que trabajan en ello. Ojalá este tipo de iniciativas se hagan más habituales en nuestro entorno.

También me gustaría agradecer a Kris Van Nieuwenhuysen y Filip Duerinckx y, en general, a todo el grupo SCT (*Solar Cells Technology*) la maravillosa experiencia que resultó de mi estancia de investigación en IMEC (Bélgica). Gracias a Kris y Filip por su confianza en mí, por su paciencia para enseñarme todo lo que sé sobre la fabricación de células solares, a pesar de mi falta de conocimientos previos, y por sus ánimos para llegar a este punto en el que hoy me encuentro.

Por otro lado, me gustaría dar las gracias a la Residencia de Estudiantes de Madrid, que ha sido mi principal hogar en Madrid durante los años de tesis. Gracias a sus directores por darme la oportunidad de residir en esta “casa” durante cuatro largos e inolvidables años. Un agradecimiento muy cariñoso al personal de la Residencia que siempre ha cuidado de que ni a mí ni a mis compañer@s nos faltará nunca de nada. Muchas gracias también a mis compañer@s y

amig@s de la Residencia por hacer que mis fines de semana fueran más felices, por vuestra compañía, las charlas y actividades comunes y por contar siempre conmigo a pesar de estar “frecuentemente ocupada”.

Además, me gustaría dar las gracias personalmente a ciertas personas que me han ayudado mucho profesional y, especialmente, personalmente durante estos años y que siempre estarán en mi memoria y mi corazón. Cuando ahora pienso en ellos siempre veo el lado más positivo de la tesis, aquél que me gustaría llevar conmigo vaya donde vaya. Son mis amig@s y mi familia.

En primer lugar, me gustaría recordar a mis amigas de la Universidad de Santiago de Compostela y a mis amig@s de 5º curso de Ingeniería Química en la Universidad Complutense de Madrid. Gracias por vuestra larga amistad a pesar de la distancia y del contacto ocasional.

Por otro lado, muchísimas gracias llenas de mucho cariño a tod@s l@s amig@s que he hecho en torno al Departamento. Al haber pasado tanto tiempo en el Departamento, he vivido la llegada y salida de numerosas personas, algunas de las cuales se han convertido en mis mejores amig@s y gracias a l@s cuales también he hecho otr@s much@s más. Ell@s han vivido de cerca mi experiencia y me han ayudado a superar las dificultades y disfrutar de la vida fuera de la tesis. De ell@s he aprendido muchas cosas, con ell@s he compartido momentos inolvidables y a ell@s siempre me unirá la amistad. Ismael, Rocío y compañía, Alberto y Katia, Raquel, Carmén Maté, Pili, Oscar y familia, Carmen, Manolo, Paquito y Angelines, Arancha y Rafa, Guille y Blanca, Ale, Tati, Bea, toda la peña del Estudiantes y toda la tropa de Asturias. Gracias!!! Perdonad aquell@s de l@s que me haya olvidado. A tod@s y cada un@ de vosotr@s os debo un agradecimiento especial.

Y, finalmente, a mi familia: papá, mamá, Adri, Juan y Dieter. Papá y mamá, es imposible que pueda expresar en estas líneas todo lo mucho que esta tesis se debe a vosotros. Gracias por haber estado siempre a mi lado y apoyarme, a pesar de los 650 kilómetros de distancia. Gracias porque, a pesar de que mi trabajo se desarrollaba en un campo muy ajeno al vuestro, siempre me habéis escuchado y os habéis preocupado por su desarrollo. Gracias por cuidar de mí, por vuestros consejos siempre acertados, por vuestro esfuerzo para que yo pudiera llegar hasta aquí y porque os debo una forma de ser y unos principios que para mí han sido esenciales para llegar a donde hoy me encuentro. La verdad es que vosotros sí que habéis hecho una gran tesis. A mi hermanita, igual que a papá y a mamá. Adri, tú sí que has sido para mí un ejemplo extraordinario de supervivencia y superación en situaciones que realmente son difíciles. A Juan le agradezco su paciencia, comprensión y ayuda. Y a Dieter, en tan poco tiempo ya te tengo tanto que agradecer! Gracias por cuidar de mí, por tu comprensión, por tu paciencia, por escucharme, por tus ánimos... por estar siempre ahí! Ik zie je heel graag!! Esta tesis es vuestra.

Por último me gustaría despedirme con un recuerdo especial para los doctorandos. Aquellos que decidieron iniciar una tesis o están en camino de ello, deben saber que se trata de una carrera de fondo que, por tanto, requiere cierta resistencia pero sobre todo ilusión. Hay trabajos de investigación que desde el inicio van sobre ruedas, otros que tienen un largo periodo de arranque y otros que parece que nunca se ponen en marcha con fluidez. Los doctorandos que se encuentran en alguno de los dos últimos casos no deben llegar a caer en el desánimo o el abandono. Cada experiencia es diferente y tiene su valor, que no es meramente cuestión de “cantidad”. En absoluto. Ahora que yo estoy aquí, me siento mucho más feliz por el hecho de haber llegado, simplemente, que por el resultado concreto que haya podido obtener. En general, animo a la divulgación de experiencias positivas y negativas y a pedir consejo a compañer@s, aunque no trabajen directamente en el mismo área, porque siempre hay alguien que puede aportar nuevas ideas o puntos de vista y contribuir a que tu tesis salga adelante. Por otro lado,

es importante que los tutores o supervisores del doctorando actúen como sus guías, especialmente durante los primeros años. Al final se aprende de lo que se ve, y que mejor experiencia que aquella que tiene el que ya ha vivido varias tesis a sus espaldas, la propia y ajenas.

Gracias a tod@s.

María

Resumen

La presente tesis doctoral surgió de la colaboración científica y tecnológica del Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS) de la Universidad Complutense de Madrid (UCM) en el proyecto europeo *High Throughput Epitaxial Reactor Development for Solar Cell Manufacturing from MG-Silicon* (ENK6-CT2002-00618, EPIMETSI). A su vez, el trabajo prosiguió con el proyecto científico-tecnológico singular y de carácter estratégico *Planta Piloto de Purificación de Silicio-Subproyecto: Síntesis y Purificación de Clorosilanos* (PSE-120000-2006-5 + PSE-120000-2007-10) dirigido a la creación del Centro de Tecnología del Silicio Solar (CENTESIL, S. L.) en el Parque Científico y Tecnológico de la Universidad Politécnica de Madrid (UPM).

El objetivo del proyecto EPIMETSI era la fabricación de células solares de película delgada de silicio de grado solar (SoG-Si) sobre sustratos de silicio de grado metalúrgico (MG-Si), y en un reactor de deposición que debía utilizar como fuente de silicio un clorosilano ($\text{SiH}_n\text{Cl}_{4-n}$, $n = 1, 2, 3$ ó 4) de elevada pureza. El trabajo desarrollado por el grupo CyPS en el proyecto EPIMETSI consistía en el estudio de viabilidad y diseño de un ciclo cerrado para la síntesis y purificación del clorosilano utilizado como fuente de silicio. Los conocimientos técnicos relativos a la purificación de silicio obtenidos durante el proyecto EPIMETSI fueron el punto de partida para la puesta en marcha del proyecto CENTESIL. Su objetivo principal era la creación de una planta piloto para la obtención de SoG-Si a partir de MG-Si, utilizando triclorosilano (SiHCl_3) como fuente de silicio.

La presente investigación, desarrollada durante ambos proyectos, estaba enfocada al diseño de la unidad de separación y purificación del SiHCl_3 utilizado como fuente de silicio y, concretamente, al diseño de sus columnas de destilación. En el proyecto CENTESIL, la previsión inicial para la capacidad de producción de la planta piloto a construir era de 50 t/año de SoG-Si. En consecuencia, el diseño de la unidad de separación y purificación se realizó atendiendo a la correspondiente demanda de SiHCl_3 que dicha capacidad exigía. Por otro lado, la unidad debía proporcionar una corriente de SiHCl_3 con una pureza mínima de 99,999 %, concentración que garantizaba la obtención de SoG-Si (pureza de Si ~99,999 %) durante la deposición química en fase vapor.

Atendiendo al objetivo perseguido, este trabajo se desarrolló siguiendo las dos líneas en las cuales se organiza la presente memoria de la tesis doctoral:

- Equilibrio líquido-vapor (ELV) de las mezclas de clorosilanos (capítulo 2).
- Separación y purificación de triclorosilano (capítulo 3).

El trabajo se inició con el estudio del ELV de las mezclas de clorosilanos (SiCl_4 , SiHCl_3 y SiH_2Cl_2). Este análisis, que era esencial porque el ELV aportaba la información necesaria para el correcto diseño de las columnas de destilación, se centró en los siguientes aspectos:

- Elección del modelo termodinámico con el que manejar la información relativa al ELV de las mezclas de clorosilanos.

- Medida experimental del ELV de las mezclas de clorosilanos bajo las condiciones utilizadas en el proceso de separación y purificación.

La primera cuestión se abordó mediante el estudio del ELV de las mezclas formadas por los compuestos orgánicos análogos a los clorosilanos (CCl_4 , CHCl_3 y CH_2Cl_2). Los experimentos con clorosilanos se efectuaron en un ebulómetro, equipo que permite la medida de datos de ELV a presión fija, construido en vidrio. Se trabajó a 760 mmHg y los datos de ELV experimentales se ajustaron a los modelos termodinámicos de Wilson, NRTL, UNIQUAC y Wong-Sandler. Tras este análisis, se decidió aplicar el modelo de Wong-Sandler a las mezclas de clorosilanos. Este modelo ofrecía un buen ajuste de los datos experimentales. Además, su gran potencial para la predicción de datos de ELV en un amplio intervalo de presión y temperatura compensaba la incertidumbre inicial sobre las condiciones a utilizar definitivamente en los equipos de separación líquido-vapor del proceso.

La falta de datos de ELV experimentales publicados para las mezclas de clorosilanos y la imposibilidad de llevar a cabo una predicción de los mismos, motivó el diseño y construcción de un ebulómetro destinado específicamente para dicho fin. El equipo, muy versátil, se caracterizaba por dos aspectos originales respecto de los dispositivos convencionales normalmente utilizados:

- Medida del ELV desde presión atmosférica hasta presiones de ~100 bar.
- Medida del ELV en atmósfera inerte y, por tanto, aplicable a compuestos sensibles al H_2O y/o al O_2 , como es el caso de los clorosilanos.

Por problemas técnicos y de limitación temporal, no se pudo completar la puesta a punto del ebulómetro con clorosilanos. Cuando el ebulómetro se probó con los compuestos organoclorados (CCl_4 , CHCl_3 y CH_2Cl_2) y sin realizar toma de muestra, su diseño se ajustó hasta garantizar su correcto funcionamiento desde el punto de vista de la separación líquido-vapor y el equilibrio. La tarea que quedó pendiente era perfeccionar el sistema de muestreo en línea y aislado del ambiente exterior que se había ideado. Su principal limitación era la gran distancia que existía entre el punto de toma de muestra y su punto de inyección en el cromatógrafo. Esta disposición y la presión por encima de la atmosférica del sistema en ELV facilitaban la vaporización parcial de las fases durante la toma de muestra y, por ende, el cambio en su composición. Por tanto, la mejora de esta deficiencia queda pendiente de ser realizada, si en un futuro se decide retomar esta línea de investigación.

Afortunadamente, en 2005 se publicaron los primeros resultados correspondientes al proyecto *Low Cost Solar Array Project* dentro del programa sobre energía solar del DOE/JPL (Department of Energy /Jet Propulsion Laboratory). El objetivo del proyecto, ejecutado por Union Carbide Corporation entre 1975 y 1979, era el desarrollo y la ejecución del proceso de purificación de silano para la obtención de silicio de grado electrónico. Dicho informe recogía datos relativos al ELV de mezclas de clorosilanos, que fueron finalmente utilizados para el diseño de las columnas de destilación del proyecto CENTESIL.

El trabajo desarrollado en torno a la unidad de separación y purificación del proyecto CENTESIL consistió, básicamente, en:

- La configuración y diseño general de un procedimiento adecuado para la purificación de SiHCl_3 con una pureza mínima de 99,999 % y cuyo caudal fuera tal que permitiera una capacidad de producción de 50 t/año de SoG-Si

- El diseño hidráulico y mecánico en detalle de las columnas de destilación de la unidad de separación y purificación del proceso.

El proceso global de obtención de SoG-Si a partir de MG-Si incluía, esencialmente, tres zonas:

- Síntesis de una mezcla de clorosilanos.
- Separación y purificación de SiHCl_3 a partir de la mezcla de clorosilanos.
- Deposición química en fase vapor de SiHCl_3 para obtener SoG-Si.

El procedimiento de separación y purificación ideal sería aquél que resolviera las principales limitaciones presentes en los procesos convencionales. Es decir, dicho proceso debía cubrir los siguientes puntos:

- Minimizar la generación de corrientes residuales a través de la recirculación de las corrientes intermedias.
- Maximizar el aprovechamiento de las corrientes secundarias, principalmente de H_2 y SiCl_4 , mediante su recirculación y paso por alguna de las etapas del proceso con el fin de reutilizarlas bajo las condiciones adecuadas.
- Minimizar los costes de fabricación, por ejemplo, reduciendo el consumo de materias primas y de energía mediante el diseño de un proceso en ciclo cerrado.

Atendiendo a dicho objetivo, se plantearon dos propuestas para la unidad de separación y purificación de triclorosilano:

- Proceso A: tratamiento separado de los efluentes de síntesis y deposición.
- Proceso B: tratamiento conjunto de los efluentes de síntesis y deposición.

El proceso ideal, y la mejor alternativa a aplicar en un proceso a escala industrial de obtención de SoG-Si, era el proceso B. Dicho proceso consistía en una unidad de separación y purificación que recibía simultáneamente los efluentes de los reactores de síntesis y deposición, a partir de los que se obtenía una corriente de SiHCl_3 con la pureza y caudal requeridos para 50 t/año de SoG-Si. La utilización de una batería de reactores de deposición en paralelo facilitaba la operación en continuo del proceso B. Esta circunstancia, así como sus menores costes de capital inmovilizado y fabricación, constituían las principales ventajas del proceso B respecto del proceso A.

El proceso A incluía dos unidades de separación y purificación. La primera unidad trataba el efluente del reactor de síntesis y la segunda unidad recibía el efluente del reactor de deposición. El objetivo de ambas unidades era el mismo, esto es, obtener corrientes de SiHCl_3 que, con las especificaciones requeridas, podían ser utilizadas para la obtención de 50 t/año de SoG-Si en el reactor de deposición química en fase vapor. A diferencia del proceso B, la aplicación práctica de esta alternativa no era la más apropiada. Se duplicaba la unidad de separación y purificación, aumentaban los costes de fabricación y el proceso era más complejo desde el punto de vista operativo. Las áreas de este proceso relacionadas con el reactor de síntesis funcionaban en continuo, mientras que las zonas vinculadas al reactor de deposición operaban en discontinuo. No obstante, aunque esta alternativa no era la más óptima y eficaz para un proceso a escala industrial, ésta fue la opción elegida para la planta piloto del proyecto CENTESIL. La alternativa parecía adecuada dado el carácter pionero de la planta y la necesidad de independizar, de alguna manera, el funcionamiento de los reactores de síntesis y deposición. Así, antes de proceder hacia mayores escalas de producción, se podía asegurar el correcto funcionamiento y *know-how* de los principales equipos del proceso.

En esta memoria se muestran los resultados correspondientes a la configuración, balances de materia y energía y características generales de los equipos de las unidades de separación y purificación de los procesos A y B. Asimismo, se recogen los resultados del diseño más detallado de las columnas de cada una de estas unidades.

Esencialmente, cada unidad de separación y purificación incorporaba dos columnas de destilación de relleno, que operaban a una presión en torno a 3,5-4,5 bar. En concreto, se eligió un relleno MellapakPlus® 752Y de Sulzer dada su gran eficacia de separación y reducida pérdida de carga. Mientras que la primera columna tenía en torno a 60-65 pisos teóricos y 0,5-0,8 m de diámetro, la segunda columna tenía un total de 25-30 pisos y 0,4-0,6 m de diámetro.

El SiHCl_3 se separaba y purificaba hasta una concentración mínima de 99,999 % molar. La capacidad de producción de 50 t/año exigía que el caudal de SiHCl_3 alimentado al reactor de deposición del proceso A, de funcionamiento discontinuo (25 deposiciones/año \ll 162,5 días de producción/año), fuera de aproximadamente 4570 mol/h. En el caso del proceso B, cuya batería de reactores de deposición operaban conjuntamente en continuo (300 días de producción/año), el caudal de SiHCl_3 necesario era mucho menor, del orden de 2475 mol/h. Por otro lado, gracias a las recirculaciones aplicadas en cada unidad de separación y purificación, se minimizaban los caudales de purga y se recuperaban corrientes de H_2 y SiCl_4 (pureza mínima de 98 % molar) que se podían recircular hacia los reactores de síntesis y deposición en fase vapor.

En definitiva, la información recogida en esta memoria, por supuesto abierta a mejoras y modificaciones, ha sido el punto de partida para el diseño y construcción definitivos de la unidad de separación y purificación de la planta piloto de obtención SoG-Si a ubicar en el Parque Científico y Tecnológico de la UPM. La información reunida sirvió como referencia preliminar a los grupos que, actualmente, trabajan en dicho proyecto. Esto es, el Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS) de la Universidad Complutense de Madrid (UCM), el Instituto de Energía solar (IES) de la Univesidad Politécnica de Madrid y la empresa de Ingeniería ICONSA S. L., subcontratada por los grupos anteriores que forman parte de CENTESIL S. A.

1 Introducción

1.1 Energía solar fotovoltaica	1
1.2 I+D+i en el sector de la energía fotovoltaica.....	4
1.2.1 Procesos convencionales para la purificación química de silicio	6
1.2.1.1 Proceso Siemens	7
1.2.1.2 Proceso Union Carbide	8
1.2.1.3 Proceso Ethyl	10
1.2.2 I+D+i en la purificación de silicio vía química	11
1.2.2.1 Proyecto EPIMETSI	11
1.2.2.2 Proyecto CENTESIL.....	12
1.3 Separación y purificación de la fuente de silicio	13
1.3.1 Elección de la fuente de silicio.....	13
1.3.2 Nivel de pureza del triclorosilano.....	15
1.3.3 Alternativas para la separación y purificación de triclorosilano	17
1.4 Equilibrio líquido-vapor y destilación de clorosilanos	27
1.4.1 Datos de ELV para mezclas de clorosilanos	28
1.4.2 Medida experimental del ELV: métodos y aparatos.....	30
1.5 Nomenclatura	36
1.6 Referencias.....	37

2 Equilibrio líquido-vapor (ELV) de las mezclas de clorosilanos

2.1 Elección del modelo termodinámico.....	45
2.1.1 Medida del ELV de mezclas de CCl_4 , CHCl_3 y CH_2Cl_2 a 760 mmHg.....	46
2.1.1.1 Fundamento	46
2.1.1.2 Instalación	47
2.1.1.3 Procedimiento	48
2.1.2 Resultados del ELV de mezclas de CCl_4 , CHCl_3 y CH_2Cl_2 a 760 mmHg	49
2.1.2.1 Datos de ELV experimentales y desviaciones obtenidas en su ajuste	49
2.1.2.2 Parámetros de los modelos y coeficientes de actividad a dilución infinita ..	57
2.1.2.3 Diagramas de equilibrio isobáricos	60
2.1.3 Predicción del ELV de mezclas de CCl_4 , CHCl_3 y CH_2Cl_2	62

2.1.3.1	Mezclas ternarias a 760 mmHg	62
2.1.3.2	Mezcla binaria CHCl ₃ -CCl ₄ bajo otras condiciones	64
2.1.4	Elección del modelo termodinámico a utilizar con clorosilanos.....	65
2.2	Datos bibliográficos de ELV de mezclas de clorosilanos.....	66
2.2.1	Datos bibliográficos y su ajuste con el modelo de Wong-Sandler	66
2.2.2	Coeficientes de actividad	71
2.2.3	Relación de equilibrio líquido-vapor y volatilidad relativa.....	73
2.3	Equipo para la medida del ELV: ebulómetro	76
2.3.1	Diseño del ebulómetro	77
2.3.1.1	Configuración del ebulómetro	77
2.3.1.2	Material de construcción del ebulómetro	79
2.3.1.3	Diseño mecánico del ebulómetro	81
2.3.1.4	Accesorios del ebulómetro	89
2.3.2	Funcionamiento del ebulómetro sin toma de muestra: organoclorados	92
2.3.2.1	Instalación experimental	92
2.3.2.2	Resultados de los experimentos.....	93
2.3.3	Funcionamiento del ebulómetro sin toma de muestra: clorosilanos.....	95
2.3.3.1	Suministro y distribución de compuestos en fase gas	96
2.3.3.2	Suministro y distribución de compuestos en fase líquida.....	101
2.3.3.3	Líneas de entrada y salida en el ebulómetro	105
2.3.3.4	Tratamiento de los efluentes con clorosilanos	107
2.3.3.5	Medidas de seguridad, protección y prevención	109
2.3.3.6	Resultados de los experimentos.....	109
2.3.4	Funcionamiento del ebulómetro con toma de muestra: clorosilanos.....	111
2.3.4.1	Muestreo de las fases líquida y vapor en equilibrio	111
2.3.4.2	Resultados de los experimentos.....	116
2.4	Resumen y conclusiones	118
2.5	Anexos.....	120
2.6	Nomenclatura	131
2.7	Referencias.....	135

3 Separación y purificación de triclorosilano

3.1	Definición del proceso de purificación de triclorosilano	141
3.1.1	Tecnología elegida para la separación y purificación de triclorosilano	141
3.1.2	Procesos propuestos para la separación y purificación de triclorosilano	142
3.1.2.1	Tratamiento separado de los efluentes de los reactores de síntesis y de deposición en fase vapor (proceso A)	143
3.1.2.2	Tratamiento conjunto de los efluentes de los reactores de síntesis y de deposición en fase vapor (proceso B)	146
3.2	Diseño de la unidad de purificación	148

3.2.1	Proceso A: área 2	148
3.2.1.1	Diagrama de flujo del área 2 (proceso A)	148
3.2.1.2	Corriente de entrada al área 2 (proceso A)	151
3.2.1.3	Condiciones de operación en el separador D-210	152
3.2.1.4	Configuración y condiciones de operación en las columnas D-240 y D-260..	155
3.2.1.5	Recirculación	175
3.2.2	Proceso A: área 4	176
3.2.2.1	Diagrama de flujo del área 4 (proceso A)	176
3.2.2.2	Corriente de entrada al área 4 (proceso A)	178
3.2.2.3	Condiciones de operación en el separador D-410	179
3.2.2.4	Configuración y condiciones de operación en las columnas D-440 y D-460..	180
3.2.2.5	Recirculación	182
3.2.3	Proceso B: área 2	182
3.2.3.1	Diagrama de flujo del área 2 (proceso B)	183
3.2.3.2	Corriente de entrada al área 2 (proceso B)	185
3.2.3.3	Condiciones de operación en el separador D-210	185
3.2.3.4	Configuración y condiciones de operación en las columnas D-240 y D-260..	186
3.2.3.5	Recirculación	188
3.3	Corrientes de la unidad de purificación	188
3.3.1	Balances de materia y energía y propiedades de las corrientes	188
3.3.2	Principales corrientes recuperadas	189
3.3.2.1	Corrientes recuperadas en el proceso A (área 2 y área 4)	189
3.3.2.2	Corrientes recuperadas en el proceso B (área 2)	191
3.3.3	Purgas	193
3.3.3.1	Caudal purgado en el proceso A.....	194
3.3.3.2	Caudal purgado en el proceso B.....	194
3.4	Equipos de la unidad de purificación	194
3.4.1	Columnas de destilación	195
3.4.1.1	Elección del relleno	196
3.4.1.2	Cálculos hidráulicos	200
3.4.1.3	Diseño mecánico	213
3.4.2	Otros equipos	224
3.4.2.1	Intercambiadores de calor	224
3.4.2.2	Equipos de cambio de presión	228
3.4.2.3	Módulo de membranas para la purificación de hidrógeno	229
3.4.2.4	Miscelánea	230
3.5	Resumen y conclusiones.....	231
3.6	Anexos.....	233
3.7	Nomenclatura	299
3.8	Referencias	307

A mi familia

1 Introducción

El trabajo de investigación correspondiente a la presente tesis doctoral surgió de la colaboración científica y tecnológica del Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS) de la Universidad Complutense de Madrid (UCM) en el proyecto europeo *High Throughput Epitaxial Reactor Development for Solar Cell Manufacturing from MG-Silicon* (ENK6-CT2002-00618, EPIMETSI), y continuó con el proyecto *Planta Piloto de Purificación de Silicio-Subproyecto: Síntesis y Purificación de Clorosilanos* (PSE-120000-2006-5 + PSE-120000-2007-10) dirigido a la creación del *Centro de Tecnología del Silicio Solar* (CENTESIL, S. L.) en el Parque Científico y Tecnológico de la Universidad Politécnica de Madrid (UPM).

El objetivo del proyecto EPIMETSI era la fabricación de células solares de película delgada de silicio de grado solar (SoG-Si) sobre sustratos de silicio de grado metalúrgico (MG-Si), y en un reactor de deposición que debía utilizar como fuente de silicio un clorosilano ($\text{SiH}_n\text{Cl}_{4-n}$, $n = 1, 2, 3$ ó 4) de elevada pureza. El trabajo desarrollado por el grupo CyPS en el proyecto EPIMETSI consistía en el estudio de viabilidad y diseño de un ciclo cerrado para la síntesis y purificación del clorosilano utilizado como fuente de silicio. Los conocimientos técnicos relativos a la purificación de silicio que resultaron del proyecto fueron el punto de partida para la puesta en marcha del proyecto CENTESIL.

La presente investigación, desarrollada durante ambos proyectos, estaba enfocada, concretamente, al diseño de la unidad de separación y purificación de la fuente de silicio utilizada en el reactor de deposición química en fase vapor (CVD).

1.1 Energía solar fotovoltaica

La energía solar fotovoltaica se presenta como una de las alternativas para la obtención de energía más respetuosa con el medio ambiente, y que contribuye al desarrollo de un sistema energético sostenible a largo plazo. El impacto ambiental relativamente bajo de las tecnologías asociadas a la fabricación de paneles solares fotovoltaicos y su capacidad para convertir directamente la luz del sol en electricidad, permiten vislumbrar su gran potencial en la generación de energía (véase la figura 1.1). Efectivamente, en los últimos cinco años el mercado de la energía solar en el mundo ha experimentado un vertiginoso aumento que se acerca al 30-40 % anual [1-4]. Los sistemas fotovoltaicos son atractivos porque sólo generan emisiones en fase de fabricación de forma que, una vez amortizada la inversión energética, la energía producida durante el resto de su vida útil está libre de emisiones. Además, todos los estudios realizados sobre el tiempo de recuperación energética del sistema fotovoltaico, esto es, tiempo que necesita para producir la energía que se invirtió en su fabricación, predicen que dicho tiempo (2-3 años) es mucho menor que la duración neta del sistema (más de 25 años) [1]. En consecuencia, un kilovatio de energía solar fotovoltaica instalada tiene la capacidad de reducir las emisiones de CO_2 en 1,58 t/año respecto al carbón, 1,30 t/año cuando se compara con el petróleo o 0,73 t/año cuando sustituye al gas natural [5].

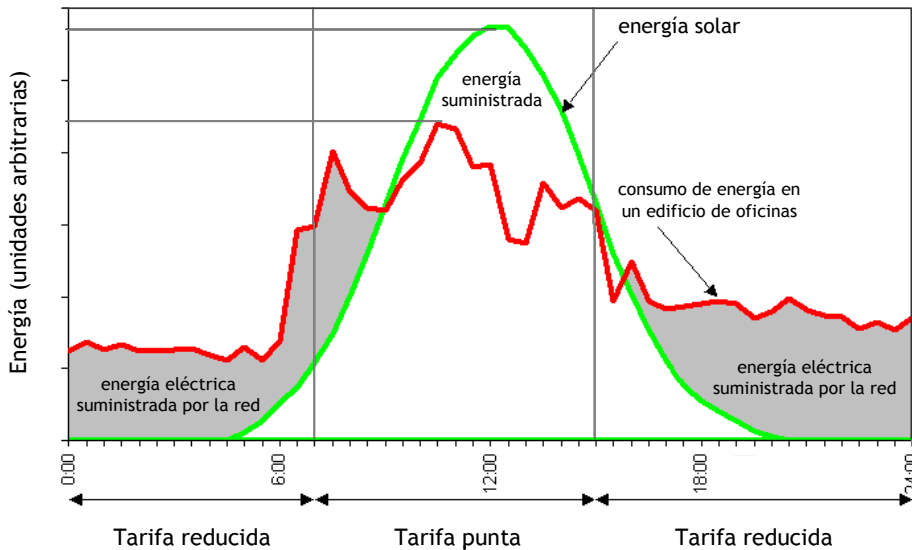


Figura 1.1. Comparación entre la producción de energía solar fotovoltaica y el consumo de energía en un edificio de oficinas en España. Fuente: RWE Energie AG y RSS GmbH [6].

No obstante, la industria fotovoltaica también se enfrenta actualmente a diversos retos tecnológicos. Entre ellos destaca la dificultad para introducir en el mercado una fuente de energía cuyo precio, en torno a 0,10-0,50 €/kWh, es relativamente elevado si se compara con el de otras nuevas tecnologías o el de la electricidad convencional a la que los usuarios tienen acceso [2, 4, 7]. El salto hacia una producción a gran escala es uno de los factores, aunque no el único, que ayudaría a la reducción de costes. La tecnología solar fotovoltaica, como todas las nuevas tecnologías introducidas en nuestra sociedad, está recorriendo la curva de experiencia según la cual cada vez que se duplica la producción se está reduciendo el coste en un cierto porcentaje. En el caso particular de la fotovoltaica, dicha reducción es del 20 % [8-10] tal y como indica la curva de experiencia del año 2004 (figura 1.2).

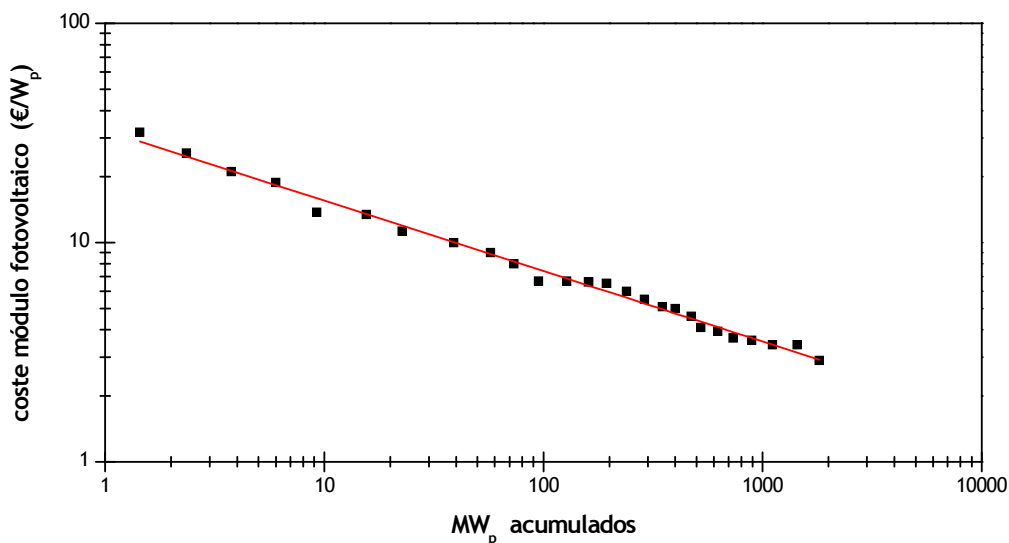


Figura 1.2. Curva histórica de experiencia en la industria fotovoltaica del año 2004. Fuente: [10].

Además, para que la energía solar fotovoltaica incremente su cuota dentro del mercado energético, también se requiere el desarrollo de su tecnología hacia un mayor potencial en la reducción de precios. A largo plazo, esta nueva tecnología en combinación con un aumento sustancial del rendimiento de conversión de la energía solar en electricidad, permitirá la producción de electricidad solar fotovoltaica a precios competitivos [9].

Asimismo, dentro de la industria fotovoltaica ha cobrado vital importancia la falta de una fuente independiente de silicio de tal pureza que pueda ser utilizado como materia prima en la fabricación de las células que constituyen los módulos fotovoltaicos. En las células solares sería suficiente utilizar silicio con una pureza mínima del 99,99-99,999 %, es decir, silicio de grado solar (SoG-Si). Sin embargo, la industria fotovoltaica no dispone actualmente de una fuente completamente independiente de silicio y utiliza material excedente, recuperado o fuera de especificaciones procedente del silicio de grado electrónico (EG-Si) de la industria microelectrónica cuya pureza es $\geq 99,9999$ % [9]. Esta situación ha dado lugar a una creciente preocupación dentro del sector fotovoltaico. Su explosivo crecimiento, en combinación con la limitada capacidad de la industria microelectrónica para seguir satisfaciendo sus necesidades de materia prima (véase la figura 1.3), pone en riesgo su capacidad para afrontar la creciente demanda de energía solar fotovoltaica prevista para los próximos años y, en consecuencia, también la posibilidad de ofrecer esta energía a precios competitivos (véase la figura 1.4) [3, 6, 11-12].

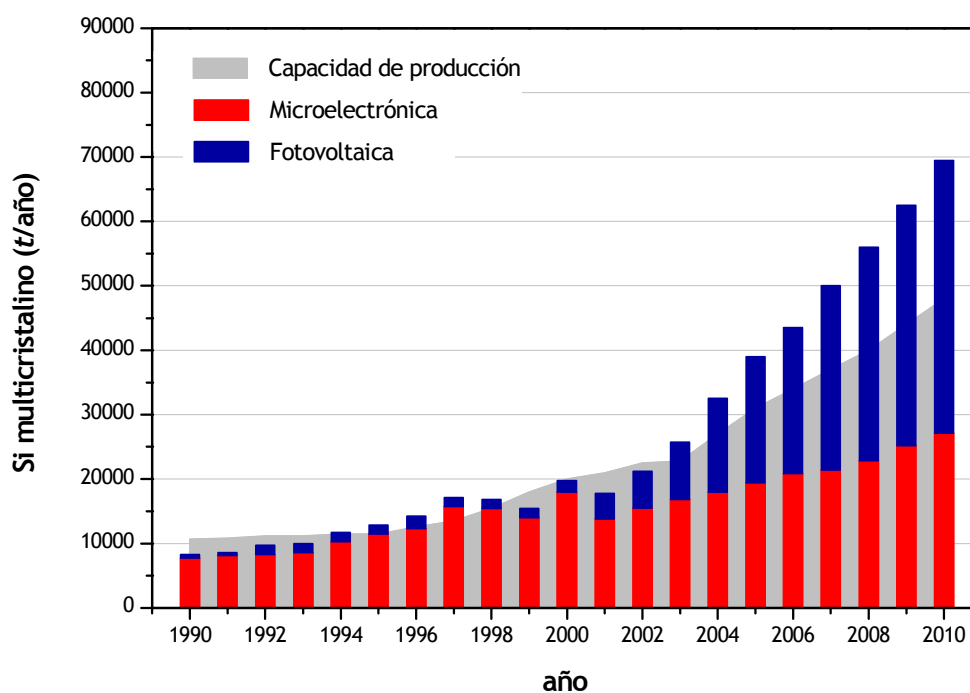


Figura 1.3. Capacidad de producción de silicio frente a la demanda de las industrias microelectrónica y fotovoltaica. Fuente: adaptación de Semi, Photon [3].

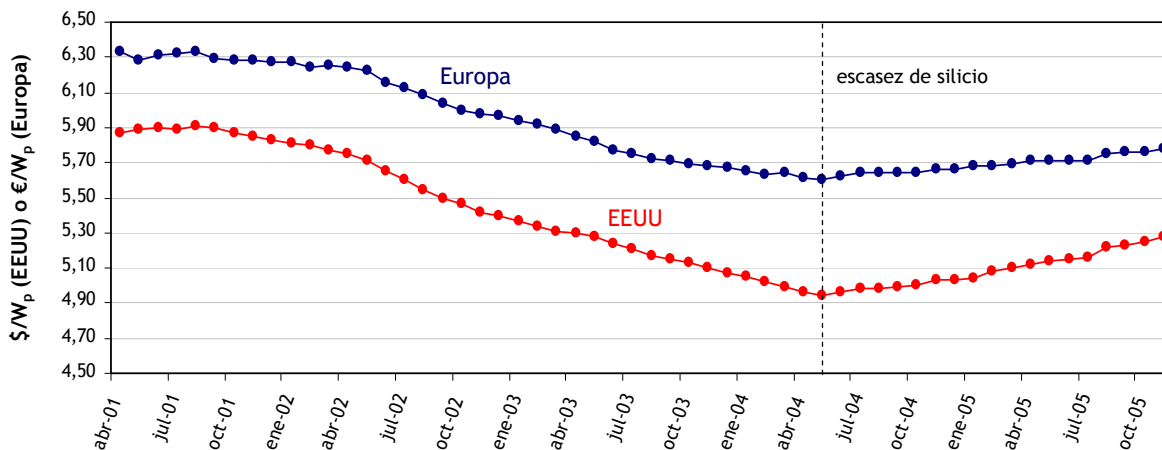


Figura 1.4. Precios de mercado de los módulos fotovoltaicos. Fuente: Solarbuzz [6].

1.2 I+D+i en el sector de la energía fotovoltaica

En los últimos años se ha venido realizando una importante inversión en materia de investigación, desarrollo e innovación (I+D+i) dentro del sector fotovoltaico. Su propósito no es otro que el desarrollo de nuevas tecnologías y estrategias que permitan superar las dificultades a las que se enfrenta, incrementando su cuota de mercado y contribuyendo, asimismo, a un sistema energético sostenible. Concretamente, la industria fotovoltaica se ha planteado para los próximos años una serie de objetivos generales [11, 13-14], entre los que se incluyen los que a continuación se relacionan así como los reunidos en la tabla 1.1:

- Asegurar un suministro adecuado y rentable de la materia prima, esto es, SoG-Si.
- Asegurar el desarrollo y la aplicación de tecnologías de calidad, que permitan la fabricación de células solares de las que se pueda aprovechar al máximo su potencial.
- Asegurar un bajo consumo de los materiales más caros utilizados en el proceso de fabricación tales como el silicio de elevada pureza mediante, por ejemplo, la fabricación de células solares de película delgada.
- Aumentar la eficacia de las células solares para la conversión de energía solar a energía eléctrica.
- Aumentar la capacidad de producción.
- Reducir los costes de inversión de los sistemas fotovoltaicos a 1-2 €/Wp con un coste del módulo fotovoltaico de 0,5-1 €/Wp.
- Reducir significativamente los costes de electricidad de origen fotovoltaico por debajo de 0,10 €/kWh (véase la figura 1.5).

Tabla 1.1. Evolución de la tecnología de silicio cristalino según el plan de ruta marcado por la EPIA [14].

	2000	2010	2020
Materia prima (€/kg)	30	25	20
Espesor de la oblea (μm)	300	200	100
Pérdida de material durante el corte de obleas (μm)	250	200	150
Eficacia de las células solares (%)	14-17	17-20	19-22
Coste de obleas de Si fundido en lingotes (€/W)	0,22	0,11	0,05
Coste de obleas de Si en cinta (<i>ribbon</i>) (€/W)	0,15	0,07	0,025
Módulo fotovoltaico	estables a largo plazo y tecnologías de bajo coste/m ²		

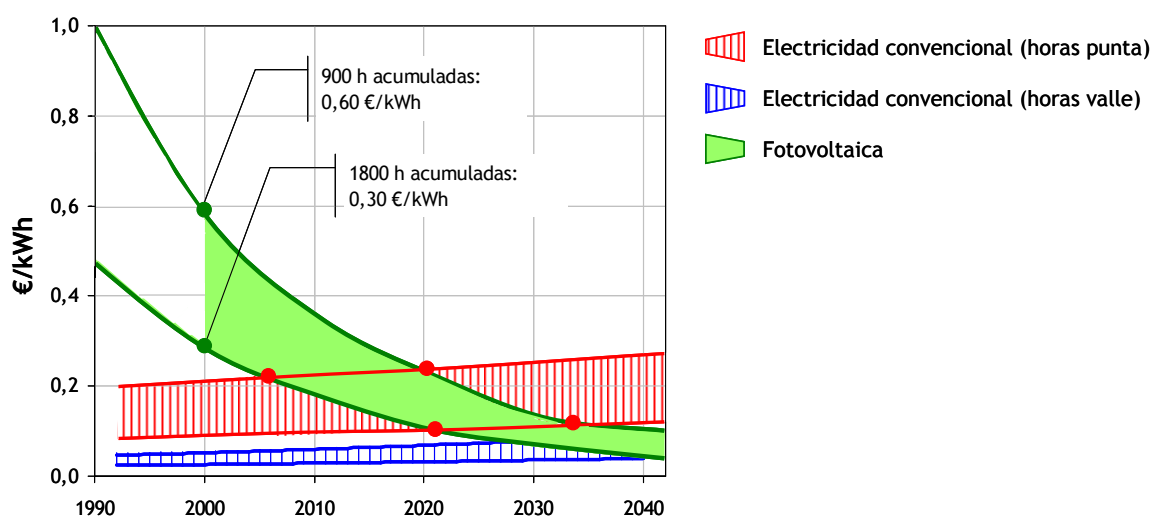


Figura 1.5. Costes de la electricidad de origen fotovoltaico frente a los costes de la electricidad convencional en Europa. Fuente: RWE Energie AG y RSS GmbH [6].

La tecnología que actualmente domina el mercado fotovoltaico es la basada en las células solares de silicio cristalino en grueso (*bulk*) o células de primera generación. Dicha tecnología, aunque ampliamente probada y segura, es muy intensiva desde el punto de vista de consumo energético y de materia prima [2, 11]. En 2006, el gasto de silicio en la fabricación de este tipo de células solares alcanzó la cifra aproximada de 15 t/MW producido. No obstante, la fabricación de células solares de película delgada (*thin-films*), incluidas dentro del grupo de las células de segunda generación y cuya tecnología todavía requiere un gran desarrollo, permitiría disminuir dicho consumo. Se puede asumir que trabajando con obleas más finas y rendimientos de células superiores, se reduciría el gasto de silicio a 10 t/MW producido [9]. Actualmente, la actividad de las empresas del sector fotovoltaico se dirige hacia tal reducción de consumo y costes para hacer frente a su progresivo crecimiento, así como a la falta de una fuente independiente de silicio adecuada para la fabricación de células solares. Concretamente, se observan las siguientes tendencias [4]:

- Desarrollo e implantación de tecnologías para la obtención de SoG-Si.

- Reducción del consumo de material por célula solar y vatio pico producidos, por ejemplo, mediante la fabricación de células solares más delgadas, el aumento de su eficacia o la reducción de las pérdidas de material durante el corte de obleas.
- Introducción en el mercado y aumento de la capacidad de producción de las tecnologías de fabricación de células solares de película delgada.

En Europa, la financiación de la investigación en el área de la energía fotovoltaica se realiza a través de los presupuestos nacionales y fondos europeos, públicos y privados. Un gran número de instituciones, desde pequeños grupos universitarios hasta grandes centros de investigación, están implicadas y contribuyen al progreso de la fotovoltaica, cubriendo desde la investigación básica de materiales hasta la optimización de los procesos industriales.

La Unión Europea ha identificado la política de I+D+i como una de las herramientas más eficaces para abordar los nuevos retos del sector de la energía y la lucha contra el cambio climático. Su apoyo a la fotovoltaica se inició en el año 1980 a través de las actividades de I+D+i de la Comisión Europea organizadas en Programas Marco (*Framework Programmes*, FP). En el Programa Marco FP4 (1994-1998) se apoyaron 85 proyectos con un presupuesto total de 84 M€. Durante el siguiente Programa Marco FP5 (1998-2002), el presupuesto aumentó hasta aproximadamente 120 M€ repartidos entre proyectos de investigación y proyectos de aplicación. En el sexto Programa Marco FP6 (2002-2006) se invirtieron aproximadamente 810 M€ en el área de Sistemas Energéticos Sostenibles (*Sustainable Energy Systems*), de los cuales aproximadamente 94,8 M€ correspondían a proyectos sobre energía fotovoltaica, 11,7 % del presupuesto total [4]. En el vigente Programa Marco FP7 (2007-2013), el presupuesto destinado al desarrollo sostenible del sistema energético se ha incrementado sustancialmente hasta alcanzar el valor de 2350 M€ [15].

En España, el I Plan Nacional de I+D fue aprobado en 1988 para el cuatrienio 1988-1991. Durante el periodo 2004-2007 las actuaciones de investigación científica, desarrollo e innovación tecnológica se desarrollaron bajo la estructura del V Plan Nacional de I+D+i (2004-2007). En el actual VI Plan Nacional de I+D+i (2008-2011), el gasto público en las áreas de energía y cambio climático se destina en un 70 % a las áreas relacionadas con la energía, centrándose sobre todo en las energías renovables y las nuevas tecnologías de transformación de energía. En comparación con la Unión Europea, en España se realiza un mayor esfuerzo en el ámbito de la energía eólica y energía solar térmica, de acuerdo con el liderazgo español en esos dos campos. En bioenergía y energía solar fotovoltaica existe un paralelismo entre los esfuerzos efectuados a nivel internacional y nacional [16]. Entre los programas nacionales puestos en marcha en el VI Plan Nacional se incluye la línea de Infraestructuras Científicas y Tecnológicas, que promueve actuaciones dirigidas a la instalaciones científicas y técnicas singulares, para su diseño, construcción, mantenimiento y operación, que permitan elevar la calidad de los resultados de la investigación científica y del desarrollo tecnológico en determinados campos, así como la competitividad industrial.

1.2.1 Procesos convencionales para la purificación química de silicio

Este trabajo se centra en el desarrollo de un proceso de purificación de silicio siguiendo la ruta química que pasa por la síntesis y separación de clorosilanos. No obstante, el silicio también se puede purificar mediante procesos físicos. De hecho, actualmente existen varias compañías (Elkem Solar, JFE Steel Corporation, Nippon Steel Corporation, Crystal Systems Inc. y Dow

Corning) que trabajan en la mejora y el desarrollo de las rutas metalúrgicas de purificación de silicio. Por ejemplo, Elkem Solar trabaja en la mejora de su proceso estándar de purificación metalúrgica de silicio que, básicamente, consiste en una primera etapa de refundición de escoria y una segunda etapa de lixiviación (*leaching*). Por otro lado, también se ha invertido en I+D+i a través de proyectos tales como SOLSILC, *A direct route to produce SOLar grade Silicon at Low Cost* (2000-2003). En este proyecto europeo se ha trabajado en el desarrollo de una ruta directa de purificación de silicio por reducción carbotérmica en dos etapas a partir de materias primas de gran pureza.

En general, se pueden identificar tres tecnologías estándar de purificación física: el método Czochralski (método Cz), el método en zona flotante (método FZ, *Float Zone*) y el método de solidificación direccional. Estas técnicas se basan, esencialmente, en eliminar impurezas altamente solubles en silicio fundido pero cuya solubilidad en silicio sólido es relativamente baja. Sin embargo, aunque la ruta metalúrgica es más simple que la ruta química, todavía no está plenamente desarrollada para la eliminación de impurezas de boro y fósforo. En estos casos, es recomendable la aplicación de las rutas químicas con clorosilanos. En este trabajo se optó por un método químico por dos cuestiones principales. En primer lugar, los métodos de purificación física suelen ir acompañados de una pérdida importante de material. En segundo lugar, la purificación química ofrecía la tecnología más adecuada para acoplar al reactor de deposición química en fase vapor, diseñado durante el proyecto EPIMETSI para la fabricación de células solares de película delgada.

Actualmente, y pese a las diversas alternativas tecnológicas propuestas para la purificación química de silicio, la producción mundial se centra, esencialmente, en los siguientes procesos:

- Proceso Siemens: Wacker Chemie, Hemlock Semiconductor Corporation, Tokuyama Corporation, Mitsubishi Materials, Sumitomo Titanium Corporation, MEMC Electronic Materials (Italia).
- Proceso Union Carbide: Renewable Energy Corporation (ASiMi + SGS), MEMC Electronic Materials (EEUU), Joint Solar Silicon (Degussa + SolarWorld).
- Proceso Ethyl Corporation: MEMC Electronic Materials.

1.2.1.1 Proceso Siemens

Esta alternativa tecnológica, desarrollada y patentada por Siemens Corporation en la década de los 50, utiliza triclorosilano (SiHCl_3) como fuente de silicio. Aunque el proceso original ya ha sido objeto de numerosas modificaciones y mejoras, sirviendo también de modelo sobre el que se han desarrollado otras nuevas tecnologías [17-30], en la actualidad es todavía el proceso de purificación de silicio de mayor aplicación. En 2001, aproximadamente el 60 % de la producción mundial de silicio de gran pureza se obtuvo siguiendo este procedimiento.

El proceso Siemens, cuyo diagrama de bloques se muestra en la figura 1.6, se inicia en un reactor de lecho fluidizado con la obtención de una corriente formada por triclorosilano y otros productos secundarios, por hidroclicación del MG-Si en presencia de cloruro de hidrógeno. El efluente en fase gas procedente de la reacción anterior se somete a varias etapas de filtración y condensación para separar los sólidos presentes y obtener, esencialmente, una corriente de clorosilanos en fase líquida y una corriente en fase gas formada por hidrógeno y cloruro de hidrógeno. La corriente de clorosilanos en fase líquida circula hacia la siguiente etapa del proceso, que consiste en un intensivo proceso de purificación por destilación para obtener una

corriente muy pura de triclorosilano. El triclorosilano purificado se vaporiza y diluye con hidrógeno, introduciéndose en un reactor de deposición en fase vapor donde se descompone para dar silicio de elevada pureza y una corriente gaseosa de productos secundarios (hidrógeno, cloruro de hidrógeno, diclorosilano, triclorosilano y tetracloruro de silicio) que abandona el reactor.

Los principales inconvenientes del proceso Siemens son su complejidad operacional, su gran consumo energético y la generación de un elevado número de corrientes residuales.

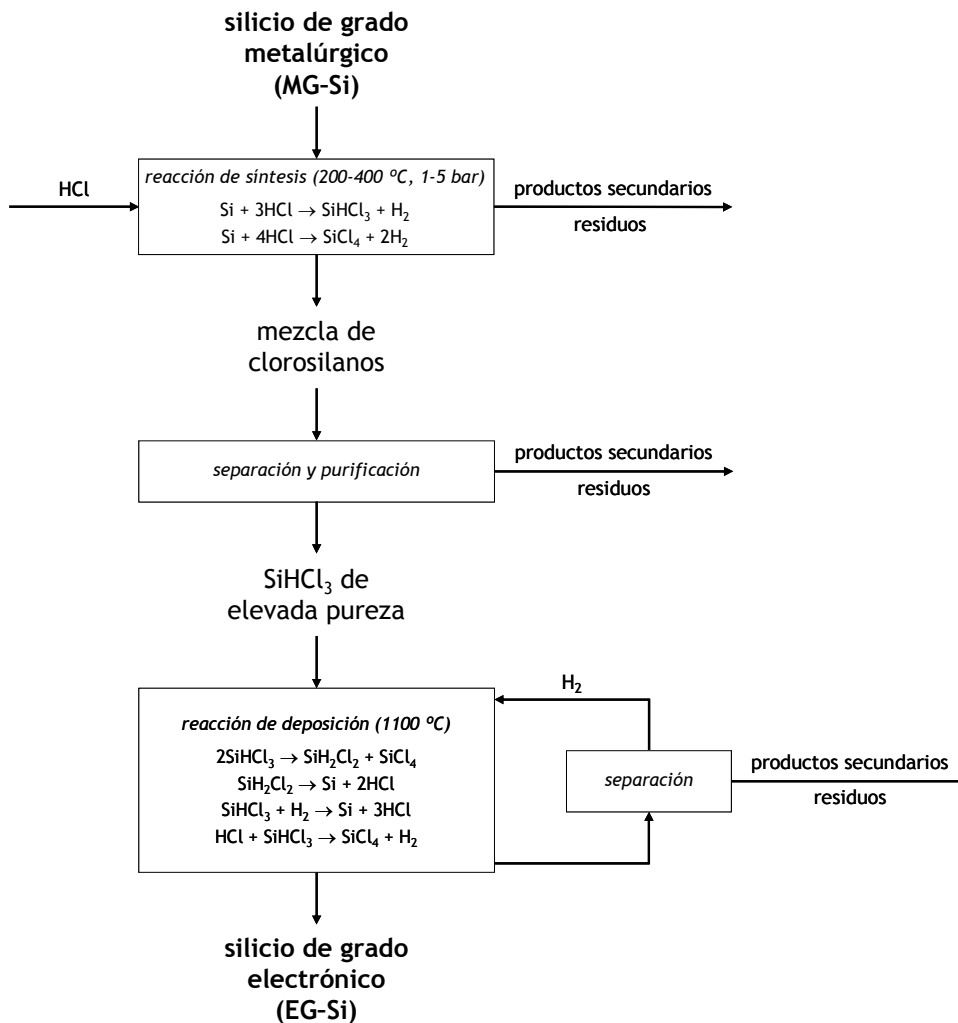


Figura 1.6. Diagrama de bloques general del proceso Siemens.

1.2.1.2 Proceso Union Carbide

El proceso Union Carbide fue desarrollado entre 1970 y 1980 por la compañía Union Carbide Corporation, y financiado por el Gobierno de EEUU a través del proyecto *Low Cost Solar Array Project* [31]. El objetivo del proyecto era el desarrollo de un nuevo procedimiento para la purificación de silicio capaz de superar las principales limitaciones y desventajas del proceso Siemens [21, 24-27, 29-30, 32, 34-41].

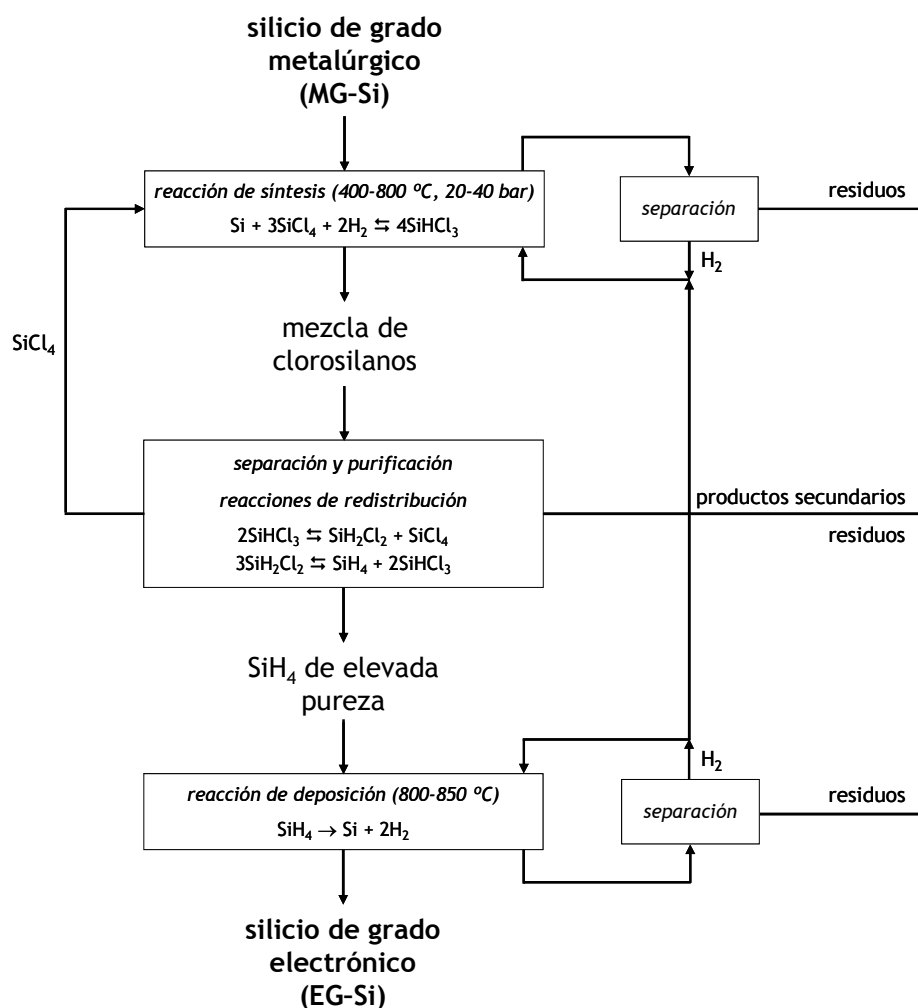


Figura 1.7. Diagrama de bloques general del proceso Union Carbide.

El proceso Union Carbide utiliza silano como fuente de silicio. La primera etapa del procedimiento, representado esquemáticamente en la figura 1.7, consiste en la hidrogenación de tetracloruro de silicio y MG-Si en un reactor de lecho fluidizado. Después de procesos de separación por filtración y condensación para eliminar sólidos y gases no condensables tales como el hidrógeno, el efluente de la reacción consta, esencialmente, de triclorosilano y tetracloruro de silicio. A continuación, esta corriente de clorosilanos se somete a una nueva etapa de separación y purificación por destilación reactiva. En dicha etapa el triclorosilano se transforma en silano mediante sucesivas reacciones de redistribución y, además, se separan los productos no deseados como, por ejemplo, el tetracloruro de silicio. Las reacciones de redistribución, que pueden ser simultáneas a la separación por destilación, son reacciones de equilibrio que requieren de la presencia de resinas de intercambio iónico con grupos funcionales del tipo amina terciaria ($:\text{NR}_3$) o amonio cuaternario (NR_4^+). En esta etapa de separación y purificación se obtiene una corriente de silano de gran pureza, que se lleva a un reactor de deposición en fase vapor donde se descompone para producir silicio muy puro e hidrógeno.

El proceso Union Carbide solventa alguna de las principales limitaciones del proceso Siemens, tales como la existencia de un elevado número de corrientes residuales mediante, por ejemplo, su recirculación hacia otros puntos del proceso. Sin embargo, también plantea nuevos

inconvenientes, entre los que destaca la operación de un sistema de naturaleza química muy agresiva bajo condiciones de alta presión y temperatura. Estas condiciones de operación obligan a la utilización de materiales de gran resistencia química y mecánica que encarecen los costes del proceso y, además, también pueden dar lugar a la formación de productos secundarios con cloro que constituyen una amenaza desde el punto de vista medioambiental y de seguridad. Por otro lado, y pese a que la eficacia de la conversión de silano hacia silicio en la última reacción del proceso Union Carbide es mucho mayor que la eficacia de descomposición de triclorosilano en el proceso Siemens, la cantidad de silano producida en el proceso Union Carbide es muy reducida.

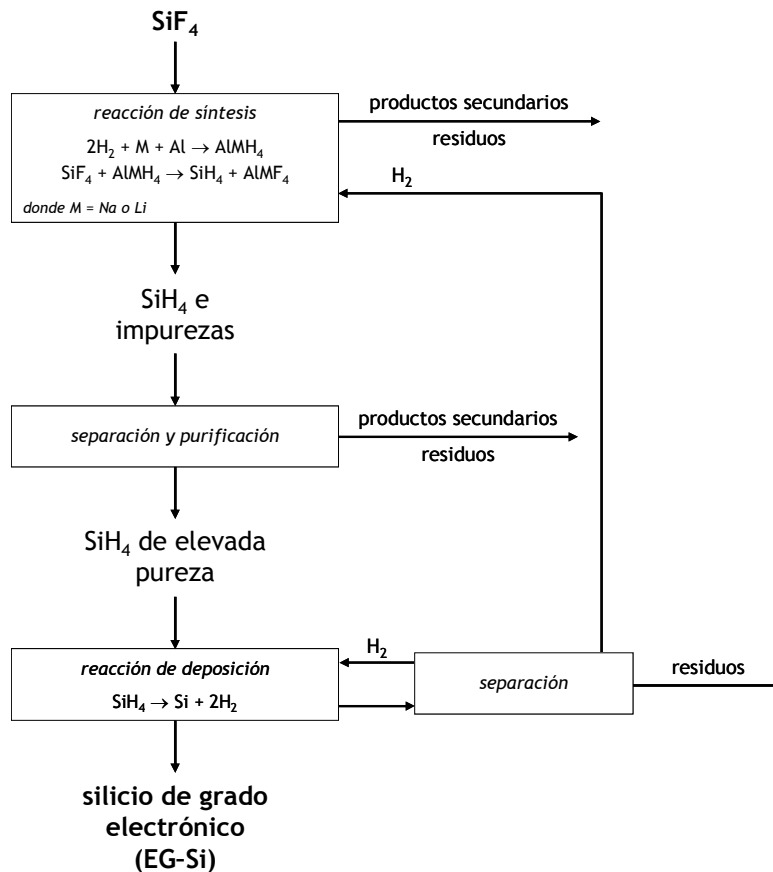


Figura 1.8. Diagrama de bloques general del proceso Ethyl.

1.2.1.3 Proceso Ethyl

Este proceso, de menor aplicación que los dos anteriores, fue desarrollado por la compañía Ethyl Corporation bajo circunstancias similares a las del proceso Union Carbide y también por la misma época. Esta alternativa utiliza silano como fuente de silicio pero, a diferencia del proceso Union Carbide, no utiliza MG-Si como materia prima inicial sino tetrafluoruro de silicio, producto secundario de la industria de fertilizantes y, por tanto, potencialmente de bajo coste [21, 25, 30, 34]. Inicialmente, el tetrafluoruro de silicio se hidrogena a silano (figura 1.8) utilizando hidruros metálicos (AlLiH_4 o AlNaH_4). Posteriormente, la corriente de silano obtenida se purifica

por destilación, y luego se descompone térmicamente en un reactor de lecho fluidizado para dar silicio e hidrógeno. La utilización de este tipo de reactores permite que el proceso opere en continuo y también reduce significativamente el consumo energético. Sin embargo, su tecnología todavía no está controlada mostrando serias dificultades de implementación. Además, durante la descomposición de silano a silicio tiene lugar, con frecuencia, la contaminación por adsorción de hidrógeno sobre el silicio depositado, así como la descomposición homogénea del silano para dar partículas de silicio en polvo no muy aceptado.

1.2.2 I+D+i en la purificación de silicio vía química

La tecnología que actualmente domina los procesos de purificación de silicio está dirigida hacia el silicio de grado electrónico (EG-Si) para la industria microelectrónica que, durante años, ha sido con diferencia su principal consumidor. Es decir, la industria de la energía fotovoltaica ha estado supeditada a la industria microelectrónica que, además, le proporciona una materia prima de mayor calidad, y por tanto de mayor coste, que la necesaria para la fabricación de las células solares.

En consecuencia, y para hacer frente a sus prometedoras perspectivas de futuro, la industria de la energía fotovoltaica ha tenido que potenciar su actividad de I+D+i hacia, entre otros aspectos, el desarrollo de una tecnología propia de obtención de silicio (SoG-Si), que le garantice una materia prima apropiada y con un suministro independiente. Así es como esta iniciativa se ha plasmado mediante la puesta en marcha de varios proyectos, entre los que se incluyen el proyecto EPIMETSI y el proyecto CENTESIL dentro de los cuales se ha desarrollado la presente tesis doctoral.

1.2.2.1 Proyecto EPIMETSI

El proyecto EPIMETSI, *High Throughput Epitaxial Reactor Development for Solar Cell Manufacturing from MG-Silicon (ENK6-CT2002-00618)*, con un presupuesto total de 1997400 euros financiado por la Unión Europea dentro del Programa Marco FP5, fue desarrollado entre el 01/12/2002 y el 30/11/2006. Su objetivo era el desarrollo y mejora de las tecnologías aplicadas en la fabricación de células solares, con el propósito final de reducir sus costes a medio plazo y poder afrontar a corto plazo la creciente y limitada disponibilidad de silicio a la que se enfrenta la actual industria de la energía fotovoltaica [42].

De este modo, el proyecto EPIMETSI planteaba la fabricación directa de células solares de película delgada sobre epitaxias de SoG-Si, obtenidas por deposición química en fase vapor sobre sustratos de MG-Si en un reactor de gran capacidad y diseño original. Dicho reactor epitaxial utilizaba como reactivo un clorosilano ($\text{SiH}_n\text{Cl}_{4-n}$, $n = 1, 2, 3$ ó 4) de pureza equivalente a la del SoG-Si, obtenido in situ a partir de MG-Si en una etapa previa. Esto es, por un lado el MG-Si se empleaba en la fabricación de clorosilanos utilizados como fuente de SoG-Si en el reactor epitaxial y, por otro lado, en la fabricación de sustratos de pureza suficiente sobre los que formar las epitaxias.

En el proyecto, coordinado por Isofotón S.A. (Málaga, España), participaron varias entidades públicas y privadas tales como la empresa PV Crystalox Solar Ltd. (Oxfordshire, Reino Unido) dedicada a la fabricación de obleas obtenidas a partir de silicio en grueso (*bulk*), el Grupo de

Catálisis y Procesos de Separación (CyPS) de la Universidad Complutense de Madrid (Madrid, España), el Silicon Solar Cells Group (MCP-SSC) del centro de investigación en microelectrónica y fotovoltaica IMEC vzw (Leuven, Bélgica), el Instituto de Energía Solar (IES) de la Universidad Politécnica de Madrid (Madrid, España), la agencia de consultoría Cythelia SARL (Savoie, Francia) y el fabricante de silicio Elkem ASA (Oslo, Noruega). Durante el transcurso del proyecto, dichos grupos colaboraron conjuntamente hacia los siguientes objetivos comunes:

- Capacidad para disponer de una fuente independiente de SoG-Si.
- Reducción de los costes e incremento de los beneficios en el proceso de fabricación de SoG-Si a partir de MG-Si.
- Máxima conversión de silicio.
- Mínima producción de residuos y consumo energético.

Su cumplimiento se acometió mediante el desarrollo de las siguientes líneas de investigación:

- Diseño y construcción de un prototipo del reactor epitaxial (IES-UPM).
- Mejora de la calidad del MG-Si a utilizar como sustrato en el reactor epitaxial (Elkem y Crystalox).
- Estudio de viabilidad y diseño de la unidad de síntesis y purificación del clorosilano a utilizar como fuente de silicio en el reactor epitaxial (CyPS-UCM).
- Desarrollo de un procedimiento industrial adecuado para la fabricación directa de células solares sobre epitaxias de silicio obtenidas por deposición química en fase vapor (IMEC e Isofotón).
- Análisis de costes y de mercado de las células solares de silicio epitaxial (Cythelia e Isofotón).

1.2.2.2 Proyecto CENTESIL

Los conocimientos técnicos adquiridos durante la ejecución del proyecto EPIMETSI fueron el punto de partida para el inicio, en 2007, de un nuevo proyecto para la creación de una planta piloto de purificación de silicio para células solares fotovoltaicas, a ubicar en el Área Tecnológica del Sur del Parque Científico y Tecnológico de la Universidad Politécnica de Madrid (UPM) perteneciente al Término Municipal de Getafe (Madrid).

El desarrollo de la industria fotovoltaica en España necesita urgentemente de una fábrica de materia prima y, aunque actualmente en Los Barrios (Andalucía) se está construyendo la primera planta española de purificación de silicio, la empresa Silicio Energía, ésta no será suficiente. Por otro lado, las pocas fábricas que hoy día existen en todo el mundo se enfrentan a serias dificultades para atender la creciente demanda del sector.

La planta del Parque Científico y Tecnológico de la UPM formará parte del Centro de Tecnología del Silicio Solar, CENTESIL S. L., empresa constituida por la Universidad Politécnica de Madrid, la Universidad Complutense de Madrid y las empresas Técnicas Reunidas, Isofotón y DC Wafers. Su construcción es un proyecto arriesgado, no sólo por su elevado coste sino, también, por el reto que supone materializar y mantener actualizado un desarrollo tecnológico que evoluciona

constantemente, en un proyecto que tardará dos o tres años en hacerse realidad. La inversión inicial prevista para la construcción de la planta piloto, que producirá a pleno rendimiento 50 t/año de silicio solar, es de 4,6 M€. Aunque la capacidad de producción habitual de una planta industrial es de aproximadamente 2000-5000 t/año, está previsto que la tecnología desarrollada en este proyecto sea trasladable a plantas de producción a escala industrial. La financiación del proyecto será cubierta, por un lado, por las empresas privadas que constituyen la sociedad CENTESIL S. L. de acuerdo a los pactos parasociales estipulados. Por otro lado, para la construcción de las instalaciones se ha obtenido una ayuda del Ministerio de Educación y Ciencia dentro del marco del Plan Nacional de I+D+i (2004-2007) de proyectos singulares y estratégicos, *Proyecto Planta Piloto de Purificación de Silicio: Subproyecto de Síntesis y Purificación de Clorosilanos (PSE-120000-2006-5 + PSE-120000-2007-10)*. El presupuesto del proyecto para 2007 y 2008 es de aproximadamente 2,5 M€.

1.3 Separación y purificación de la fuente de silicio

El trabajo correspondiente a la presente tesis doctoral se centró en la separación y purificación de mezclas de clorosilanos para obtener el clorosilano ($\text{SiH}_n\text{Cl}_{4-n}$, $n = 1, 2, 3$ ó 4) de gran pureza a utilizar como fuente de SoG-Si en el reactor de deposición. La investigación abarcó, concretamente, el estudio de viabilidad y diseño de la unidad de separación y purificación.

1.3.1 Elección de la fuente de silicio

El proceso de obtención de SoG-Si a partir de MG-Si comprende, básicamente, tres etapas (figura 1.9):

- Reacción de síntesis de clorosilanos a partir de MG-Si.
- Separación y purificación del efluente del reactor de síntesis para obtener una corriente de gran pureza del clorosilano a utilizar como fuente de silicio.
- Reacción de deposición del clorosilano purificado para dar SoG-Si.

El diseño de la unidad de separación y purificación requería especificar, previamente, qué clorosilano, triclorosilano (SiHCl_3), diclorosilano (SiH_2Cl_2) o silano (SiH_4), debía ser purificado para utilizarlo como fuente de SoG-Si en el reactor de deposición, así como la composición aproximada de la mezcla a tratar.

La corriente de entrada a la unidad de separación y purificación es el efluente del reactor de síntesis de clorosilanos, en el cual las dos rutas sintéticas más ampliamente utilizadas [22, 25-29, 33-36] son:

- *Hidroclicación de MG-Si en presencia de cloruro de hidrógeno (HCl)*, reacción (ecuación (1.1)) utilizada en el proceso Siemens y que tiene lugar a 1-5 bar y 200-400 °C con un rendimiento próximo al 90 %.



- **Hidrocloración de MG-Si con tetracloruro de silicio (SiCl₄) e hidrógeno (H₂), reacción (ecuación (1.2)) del proceso Union Carbide llevada a cabo a alta presión y temperatura, 20-40 bar y 400-800 °C respectivamente, y con un rendimiento del orden del 25 %.**

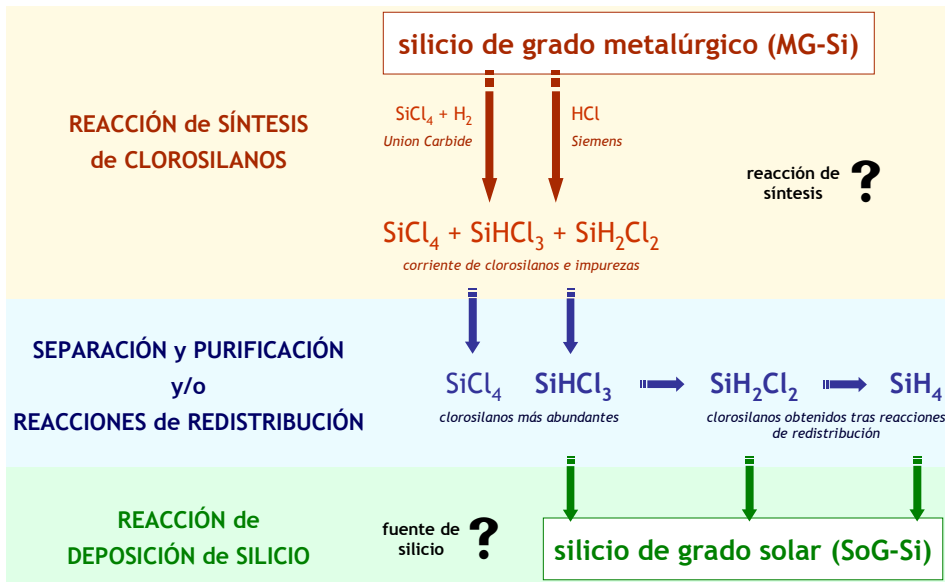


Figura 1.9. Esquema de las etapas del proceso de obtención de SoG-Si a partir de MG-Si.

El objetivo del proceso es obtener SoG-Si a partir de MG-Si, maximizando la recirculación de corrientes a fin de minimizar la generación de residuos y/o productos secundarios. Así, el problema clave es el SiCl₄, producto secundario obtenido en gran cantidad tanto en la reacción de síntesis como en la deposición química en fase vapor. El SiCl₄ es muy inerte en la conversión hacia silicio, dificultando el cierre de los balances de silicio y cloro sin evitar la generación de un número elevado de corrientes residuales. En la actualidad, numerosas plantas de purificación de silicio tratan de minimizar la producción de SiCl₄ transformándolo en HCl y sílice pirógena, que es un producto de poco valor añadido pero que permite una disposición más sencilla y segura de dicha corriente [25, 30]. La hidrocloración del proceso Union Carbide se ideó con la intención de resolver este problema mediante la recirculación de la corriente de SiCl₄ hacia el reactor de síntesis. No obstante, este proceso supone una alternativa costosa e incluso peligrosa. Su rendimiento global hacia SiH₄ es realmente reducido y el carácter pirofórico de este compuesto, unido a las condiciones de alta presión y temperatura de operación durante todo el proceso, ya han sido la causa de varios accidentes con víctimas mortales en sus instalaciones [25, 30].

La hidrocloración del silicio con HCl, aunque de mayor rendimiento, tiene numerosas limitaciones. En primer lugar, la reacción no utiliza SiCl₄, y cualquier proceso que se precie de ser eficaz desde el punto de vista económico debe permitir su recirculación para aprovechar al máximo esta fuente disponible de silicio. En segundo lugar, el HCl utilizado en la reacción de síntesis debe ser extremadamente puro y, sin embargo, la mayor parte de las fuentes de HCl contienen trazas de contaminantes de naturaleza orgánica. Aún más, esta reacción con HCl es

altamente exotérmica, lo que habitualmente ocasiona puntos calientes que disminuyen la eficacia de la reacción y degradan el reactor [23].

A la vista de las observaciones anteriores, en este trabajo se propone una alternativa (figura 1.10) que combina la hidrocloración de MG-Si en presencia de SiCl_4 e H_2 , y la separación y purificación de SiHCl_3 como fuente de silicio. De esta manera, se evitan los problemas ocasionados con la utilización del HCl tratando de maximizar la recirculación de corrientes. El objetivo esencial es mejorar los procesos convencionales de purificación de silicio para obtener SoG-Si siguiendo un procedimiento económicamente factible.

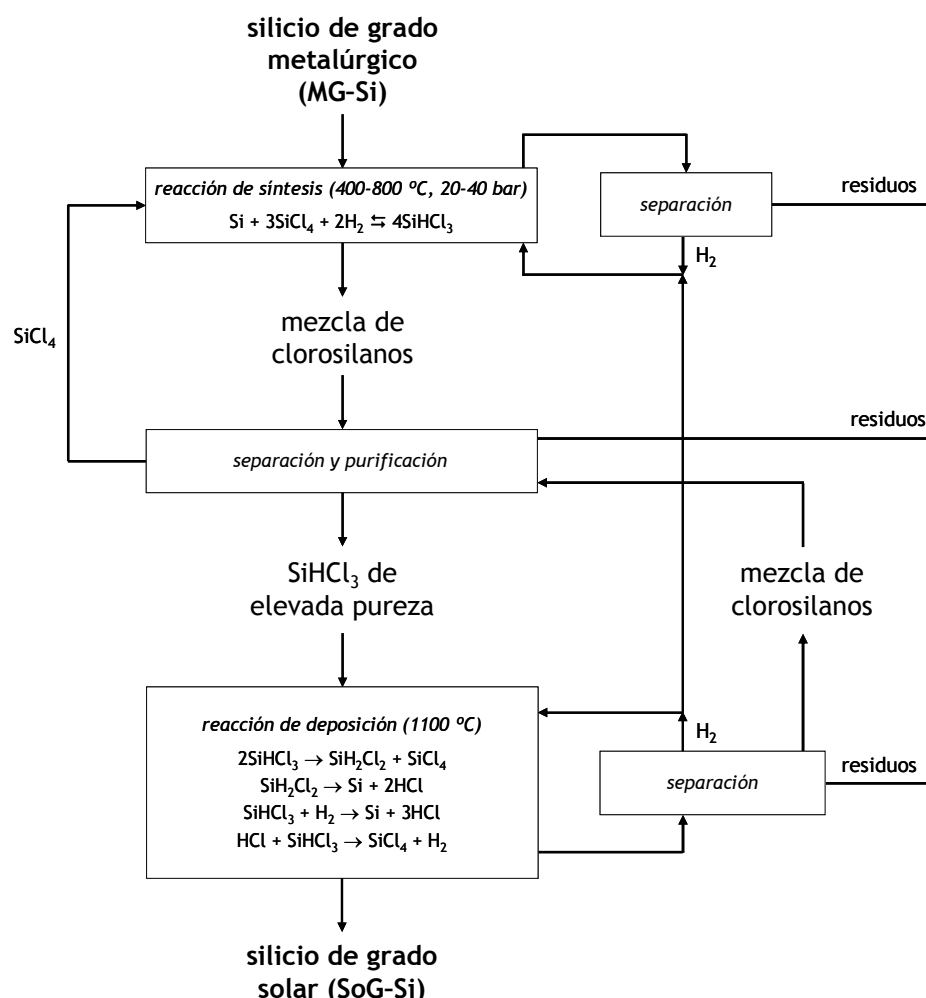


Figura 1.10. Diagrama de bloques general del proceso de obtención de SoG-Si propuesto en este trabajo.

1.3.2 Nivel de pureza del triclorosilano

La unidad de separación y purificación debe proporcionar una corriente de SiHCl_3 de la pureza suficiente para ser utilizada en la obtención de SoG-Si. Sin embargo, dentro de la comunidad científica de la energía fotovoltaica existe una falta de acuerdo en cuanto a qué niveles de impurezas son aceptables en el SoG-Si. Además, los niveles críticos de contaminación difieren dependiendo de las tecnologías y la calidad de la materia prima utilizadas. Asimismo, están

sensiblemente afectados por cualquier pequeño cambio introducido en las condiciones que rigen los procesos de purificación y crecimiento de silicio y en las tecnologías de fabricación de las células solares [43]. En la figura 1.11 se comparan los niveles de impurezas habituales en el silicio de grado metalúrgico (MG-Si), el silicio de grado solar (SoG-Si) y el silicio multicristalino (mc-Si) convencional utilizado actualmente en la fabricación de células solares.

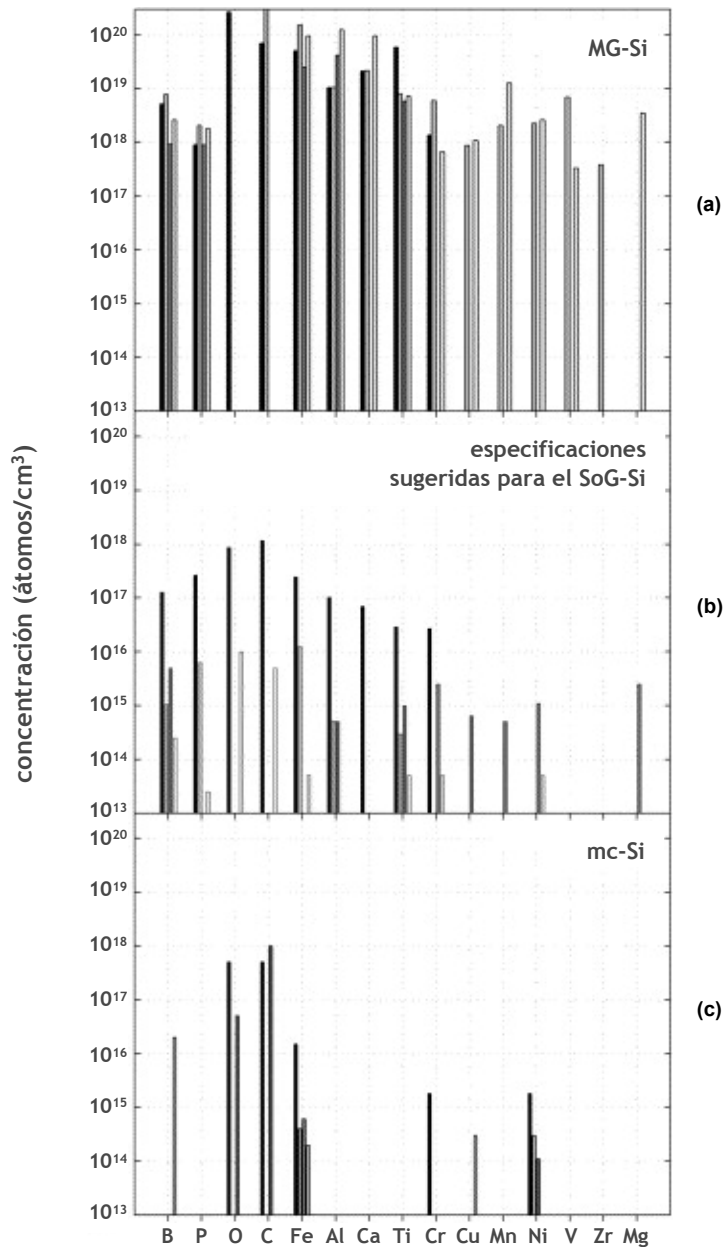


Figura 1.11. Valores habituales de la concentración de diversas impurezas en: (a) MG-Si, (b) SoG-Si, (c) mc-Si actualmente utilizado en la fabricación de células solares. Para cada impureza, los datos recogidos en las gráficas corresponden a diferentes referencias bibliográficas. Fuente: [43].

El contenido en impurezas en el SoG-Si es mayor que en el mc-Si utilizado extensivamente en la industria fotovoltaica. Concretamente, la gran diferencia reside en la concentración de metales

de transición cuya reducción no se puede realizar en las mismas etapas de purificación que las orientadas, por ejemplo, hacia la reducción del contenido en boro o fósforo. Los metales de transición presentan el inconveniente de afectar negativamente a la longitud de difusión de los portadores de carga en el silicio y, por tanto, a la eficacia de las células solares. No obstante, una etapa adicional de purificación para reducir el contenido en estos metales incrementa considerablemente los costes de fabricación. Por ello, un enfoque alternativo más apropiado es la optimización de los procedimientos de crecimiento de silicio y de la fabricación de células solares, a través de la conocida como ingeniería de defectos en impurezas metálicas (tratamientos térmicos, pasivación...). Una adecuada combinación entre la ingeniería de defectos en impurezas del silicio y mejoras en los procedimientos utilizados facilitaría la implementación a gran escala del SoG-Si dentro del sector fotovoltaico [43].

Con la información recogida en la figura 1.11, se admite una pureza mínima para el SoG-Si del 99,99-99,999 % (tabla 1.2) y que, por tanto, tal debe ser el umbral al que se debe llegar en la purificación de SiHCl_3 .

Tabla 1.2. Calidades del silicio [43-45].

Calidad	Si (%)	#N	Impurezas
Silicio de grado metalúrgico (MG-Si)	98-99	1-2	10000-20000 ppm
Silicio de grado solar (SoG-Si)	99,99-99,999	4-5	10-100 ppm
Restos de silicio de grado electrónico	$\geq 99,9999$	6	≤ 1 ppm
Silicio de grado electrónico (EG-Si)	$\geq 99,9999999$	9	≤ 1 ppb

1.3.3 Alternativas para la separación y purificación de triclorosilano

Inicialmente, a partir del efluente del reactor de síntesis la unidad de separación y purificación tiene como propósito obtener SiHCl_3 del 99,999 % a utilizar posteriormente en el reactor de deposición química en fase vapor.

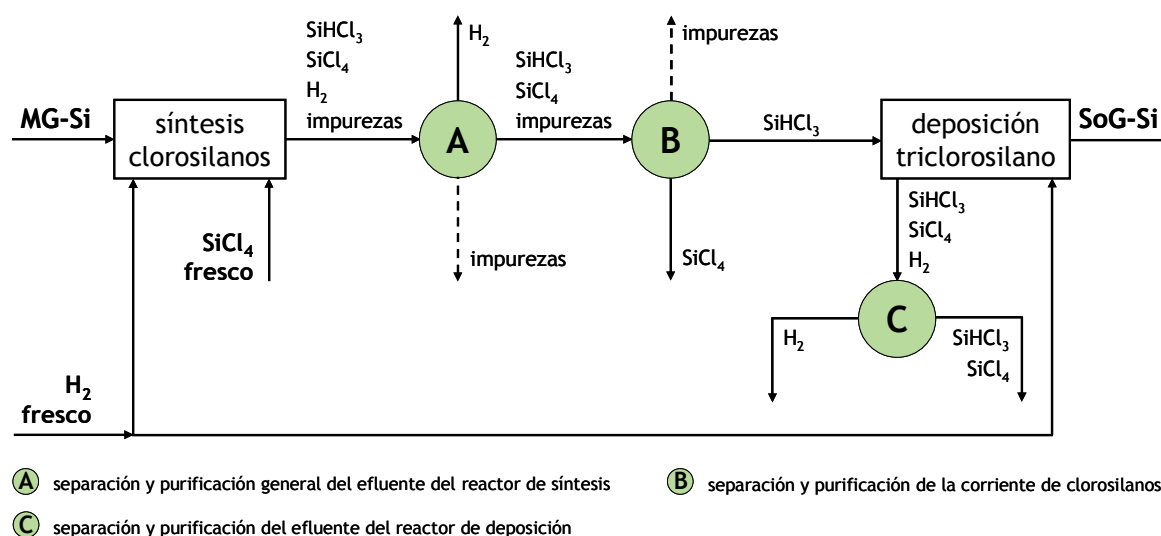
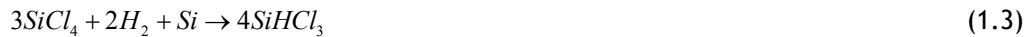


Figura 1.12. Posibles etapas de separación y/o purificación (A, B y C) en el proceso de obtención de SoG-Si a partir de MG-Si.

En el esquema representado en la figura 1.12, se indican los principales puntos del proceso (A, B y C) entre las reacciones de síntesis y deposición en los que podrían aplicarse procedimientos de separación y/o purificación para la obtención del SiHCl₃ puro y/o la recuperación de alguna de sus corrientes secundarias. Las posibles alternativas a aplicar en cada caso se mencionan en las líneas subsiguientes.

Separación y purificación general del efluente del reactor de síntesis (A)

La corriente a purificar en esta primera etapa (figura 1.13) es el efluente en fase gas procedente de un reactor en el que tiene lugar la síntesis de SiHCl₃ por hidrogenación de SiCl₄ en un lecho fluidizado de MG-Si (ecuación (1.3)).



El rendimiento de la reacción anterior, que tiene lugar bajo condiciones de presión y temperatura dentro de los intervalos 20-40 bar y 400-800 °C respectivamente, es del orden del 25 % [25-27, 29, 31, 33-36]. Por tanto, su efluente no sólo contiene el producto de interés, SiHCl₃, sino también reactantes (SiCl₄, H₂ y partículas de Si) y productos secundarios tales como SiH₂Cl₂, SiH₃Cl, HCl y otros compuestos que proceden de las impurezas que acompañan al MG-Si, esto es, cloruros metálicos (CaCl₂, FeCl₃, AlCl₃, PCl₃, BCl₃...), hidruros (AsH₃, PH₃, B₂H₆...), siloxanos ([-OSiR₂-]_n donde R es un grupo orgánico) y polisilanos ([-SiR₂-]_n donde R es un grupo orgánico).

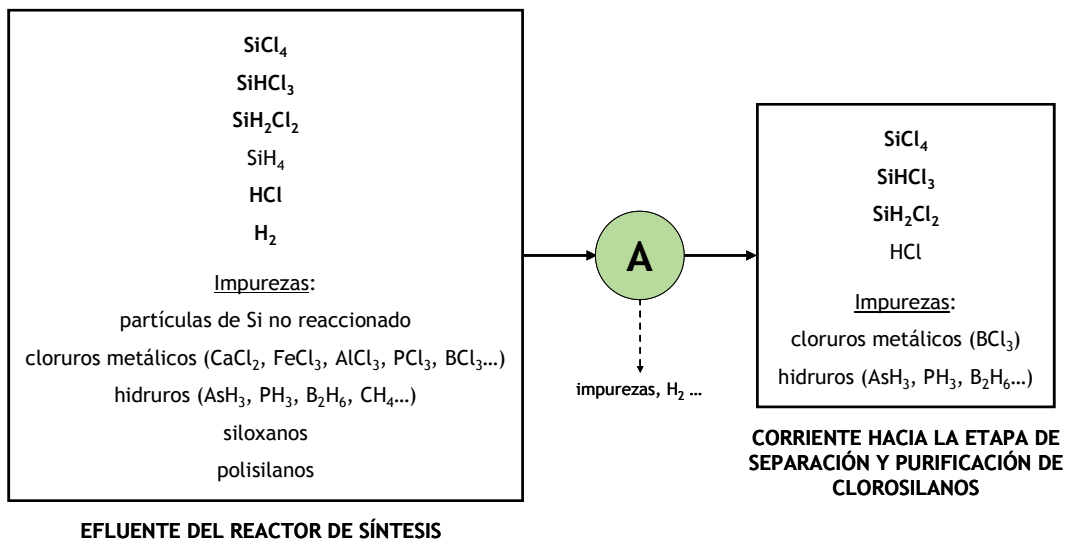


Figura 1.13. Esquema de los compuestos implicados en la etapa de separación y purificación del efluente del reactor de síntesis. (En letra negrilla se indican los compuestos más abundantes en cada corriente).

A continuación, se citan las opciones que habitualmente se utilizan para el tratamiento de corrientes de esta naturaleza.

Ciclones y/o filtros

La presencia de ciclones y/o filtros a la salida del reactor de síntesis de clorosilanos [19-20, 22, 33-34] contribuye a separar del efluente impurezas en forma sólida tales como partículas de silicio, cloruros metálicos, especialmente CaCl_2 y FeCl_3 , que suelen depositarse sobre las partículas de silicio, siloxanos y polisilanos. Concretamente, se recomienda la utilización de sistemas formados por ciclones con una disposición en serie o multiciclón y/o filtros para gases calientes con metales sinterizados o cerámicas (poroplate®, fuji-plate®...) como material filtrante. De esta manera, se obtiene como filtrado una corriente en fase gas formada por clorosilanos, H_2 , HCl y alguna que otra impureza del grupo de los hidruros.

Asimismo, esta tecnología es una alternativa viable para reducir el contenido en boro del efluente en fase gas [19] y, por tanto, el número y/o el tamaño de las subsiguientes unidades del proceso de separación y purificación. Si el sistema se instala lo más cerca posible del reactor de síntesis, la separación gas/sólido puede tener lugar a temperaturas elevadas de hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$, condiciones apropiadas para eliminar boro como impureza en forma sólida (TiB_2 , $\text{TiB}_{2.022}$ o B). Para el sistema del boro a 35 bar, la figura 1.14 muestra el equilibrio que existe entre sus impurezas en forma sólida y sus impurezas en forma gaseosa. En dicho diagrama se observa como por encima de $350\text{ }^\circ\text{C}$, aproximadamente, el boro se encuentra mayoritariamente formando compuestos bajo forma sólida (TiB_2 , $\text{TiB}_{2.022}$ o B) en lugar de bajo forma gaseosa (BH_3). Para ello, en el efluente del reactor debe existir una relación mínima Ti:B del orden de 1:1, impurezas que, aproximadamente en esa proporción, acompañan al MG-Si utilizado como materia prima (figura 1.11).

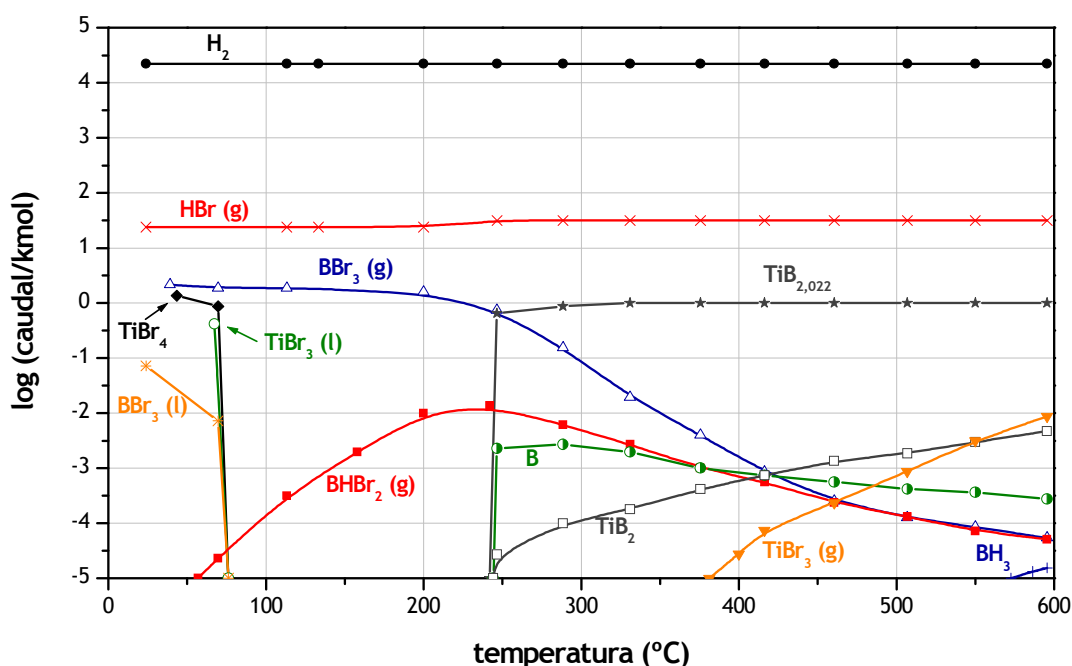


Figura 1.14. Distribución de las especies de boro en forma gaseosa y forma sólida en el efluente del reactor de síntesis en función de la temperatura a 35 bar. Fuente: adaptación de [19].

Por otro lado, la separación mediante ciclones y/o filtros también facilita la reducción del contenido de AlCl_3 en una corriente de clorosilanos cuya temperatura está por debajo de $150\text{ }^\circ\text{C}$ [19-20]. El AlCl_3 , con una temperatura de sublimación de $181,2\text{ }^\circ\text{C}$, es un compuesto difícil de condensar y que, por tanto, no se puede separar por destilación. A temperaturas por debajo de aproximadamente $150\text{ }^\circ\text{C}$ tiende a depositarse en forma sólida, de modo que su separación con ciclones y/o filtros es realmente factible. Efectivamente, para mantener valores reducidos de su concentración es aconsejable incorporar sistemas de filtración adicionales en otros puntos del proceso tales como, por ejemplo, las líneas de entrada y salida a las columnas de destilación. Además, el AlCl_3 en fase gas tiene un efecto bastante perjudicial puesto que, como ácido de Lewis, puede formar temporalmente complejos con impurezas de fósforo como el PH_4Cl , estable en forma sólida, liberando PH_3 y HCl .

Adsorción

Esta tecnología retiene, en función del material que constituya el lecho de adsorción, determinadas impurezas presentes en el efluente del reactor de síntesis:

- *Lecho de carbón activado*: en una corriente formada por clorosilanos en fase gas puede llegar a separar hasta un máximo de 15 mg de impurezas de naturaleza orgánica por gramo de carbón activado [46-47].
- *Lecho de NaAlCl_4* : contribuye a reducir la concentración de AlCl_3 en el efluente del reactor de síntesis. Esta separación se basa en el hecho de que a temperaturas por encima de $150\text{ }^\circ\text{C}$ la presión de vapor del AlCl_3 sobre el NaAlCl_4 es tan baja, que el AlCl_3 se desplaza de forma prácticamente completa desde la corriente en fase gas hacia el lecho donde queda retenido [28, 48].
- *Lecho de AlF_3 y/o MgCl_2 anhidro de gran superficie específica y/o resinas catiónicas ligeramente ácidas*: elimina impurezas de fósforo, arsénico y antimonio. A temperatura ambiente es posible separar hasta un máximo de 1 mg de impurezas de fósforo, arsénico y antimonio por gramo de AlF_3 y resina catiónica, y hasta un máximo de 800 mg de las mismas impurezas por gramo de MgCl_2 anhidro [46].
- *Lecho formado por resinas aniónicas de comportamiento básico cuya estructura contiene uno o más grupos amino ($-\text{NR}_3\text{Cl}$ o $-\text{NR}_2$)*: reduce el contenido en hidruros y cloruros de boro, aluminio, arsénico y antimonio. Se puede llegar a eliminar hasta un máximo de 2 mg de impurezas por gramo de resina [46, 49-50].
- *Lecho de alúmina activada en forma ácida, básica o mezcla de ambas*: disminuye la concentración de cloruros en la corriente de clorosilanos [51-52].
- *Lecho de gel de sílice*: permite la separación de impurezas de boro [47, 52-53].

Además de ser utilizado para tratar directamente el efluente en fase gas del reactor de síntesis, un lecho de adsorción también puede constituir una alternativa de separación viable en otros puntos del proceso. Por ejemplo, se puede utilizar un lecho de carbón activado para separar HCl de una corriente neta de H_2 [22, 52, 54].

No obstante, la aplicación de la separación por adsorción en la purificación de silicio plantea dos grandes inconvenientes. Por un lado, la adsorción es tan selectiva hacia cierto tipo de impurezas, que sería necesaria la utilización de varios lechos de distinta naturaleza para eliminar

los compuestos no deseados. Por otro lado, en este proceso se requiere un nivel de purificación tan elevado, que existe un alto riesgo de contaminación de la corriente por parte del material que forma el lecho.

Absorción

El sistema de absorción a utilizar en esta etapa opera de forma tal que, el efluente en fase gas que abandona el reactor de síntesis a temperatura elevada se pone en contacto con una corriente de clorosilanos en fase líquida procedente de una etapa posterior del proceso. El equipo de contacto lo constituye un simple depósito con una mezcla de clorosilanos en su interior [26-28, 34, 36, 48] o una columna de lavado [33, 35]. En cualquier caso tiene lugar el enfriamiento del efluente del reactor y, además, su separación en dos fases, una de las cuales no sólo contiene el clorosilano de interés sino también los compuestos pesados no deseados en suspensión.

Concretamente, esta tecnología permite separar de la corriente en fase gas y por condensación los clorosilanos más pesados, esto es, SiCl_4 y SiHCl_3 . El SiHCl_3 , de menor punto de ebullición que el SiCl_4 , puede vaporizar parcialmente incorporándose también a la corriente en fase gas de salida. Dicha corriente gaseosa contiene mayoritariamente H_2 y HCl , además de alguno de los clorosilanos más volátiles. La corriente en fase líquida está formada por SiCl_4 , SiHCl_3 y residuos pesados no deseados en suspensión (partículas de silicio, sales metálicas disueltas...).

De lo anterior se deduce que, en efecto, los principales inconvenientes de esta alternativa son, en primer lugar, la pérdida de SiHCl_3 como parte de la corriente en fase gas y, en segundo lugar, la obtención de una corriente en fase líquida que no sólo contiene clorosilanos sino también impurezas. Esta última circunstancia obliga a incorporar una nueva etapa de separación para recuperar los clorosilanos, situación que encarece el proceso con la dificultad añadida de una pérdida adicional de clorosilanos durante la misma. Además, si la temperatura de la corriente en fase gas que abandona la unidad de absorción es todavía elevada, por encima de aproximadamente $150\text{ }^\circ\text{C}$, el AlCl_3 también se incorpora como impureza en dicha corriente. Bajo estas condiciones el AlCl_3 puede ocasionar problemas en unidades posteriores del proceso, debido a la formación de depósitos sólidos cuando la temperatura disminuye por debajo de $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Condensación

Esta unidad separa el efluente del reactor de síntesis en una corriente en fase gas y otra corriente en fase líquida. La corriente en fase gas está formada principalmente por H_2 , HCl y alguno de los clorosilanos más volátiles tales como SiH_2Cl_2 . Los componentes fundamentales de la corriente en fase líquida son SiHCl_3 y SiCl_4 [20, 22, 23, 26-28, 36]. El sistema puede estar formado por un único condensador en el que, de manera directa, tiene lugar la separación de corrientes. Otra posible opción es la combinación de un intercambiador de calor, que enfría la corriente a tratar, y un separador gas/líquido, hacia el que circula dicha corriente fría y donde se obtienen ambas fases por separado.

La separación por condensación debe ser realizada después de una etapa inicial de reducción de las principales impurezas en forma sólida porque, de lo contrario, los sólidos son arrastrados por la corriente condensada y se depositan sobre las paredes de los equipos. Estos depósitos reducen

el área para la transmisión de calor y ocasionan obstrucciones que obligan a realizar frecuentes paradas de limpieza y mantenimiento.

La condensación también se aplica para separar HCl de un efluente en fase gas con H₂, aunque esta separación requiere un gran consumo energético. Si ya se utiliza esta tecnología para tratar el efluente del reactor de síntesis, se pueden modificar convenientemente sus condiciones de operación para que la corriente de salida en fase gas no contenga HCl [23]. Cuando se realiza la separación gas/líquido sobre el efluente del reactor de síntesis, la temperatura de enfriamiento debe ser tal que se obtenga una corriente en fase líquida formada fundamentalmente por SiCl₄ y SiHCl₃. Por tanto, la temperatura debe estar por encima del punto de fusión del SiCl₄, esto es, aproximadamente -68,8 °C. La solubilidad del HCl en SiCl₄ aumenta cuando la temperatura disminuye y la presión aumenta. Es decir, es recomendable que esta separación se realice a la menor temperatura posible, por ejemplo, del orden de -60 °C aunque también se obtienen buenos resultados a -15 °C. En cuanto a la presión, se recomienda un valor del orden de 8-10 bar. Si bajo estas condiciones la proporción de SiCl₄ no es suficiente para tratar el HCl de la corriente, todavía es posible alimentar a la unidad de condensación una cantidad adicional de SiCl₄ procedente de otro punto del proceso. De esta manera, se obtiene una corriente en fase gas formada fundamentalmente por H₂ e impurezas de carbono (CH₄), fósforo (PH₃) y/o arsénico (AsH₃), y una corriente de clorosilanos en fase líquida con HCl disuelto.

Membranas

Tras la separación previa de los clorosilanos y las impurezas en forma sólida, la etapa de purificación con membranas (fibras poliméricas, aleación Pd-Ag...) se utiliza para tratar la corriente gaseosa constituida fundamentalmente por H₂ y, además, HCl y otras impurezas (CH₄, PH₃ y/o AsH₃). La separación se basa en el menor tamaño del H₂, que difunde con mayor rapidez a través de la membrana que las impurezas que le acompañan [19, 46, 56-57]. Sin embargo, antes de circular a través de la membrana, la corriente a tratar debe pasar por un separador de gotas y/o estar aislada térmicamente, siempre por debajo de la temperatura de operación de la membrana, con el objetivo de eliminar posibles partículas de condensado [19]. La tecnología, aunque es bastante reciente, ha sido aplicada con éxito en la separación y recuperación de H₂, ofreciendo varias ventajas entre las que cabe citar su bajo coste y consumo energético en operación [58-59].

Separación y purificación de la corriente de clorosilanos (B)

Una vez eliminado del efluente del reactor de síntesis el grueso formado por H₂, HCl y una fracción importante de las impurezas (silicio no reaccionado, cloruros metálicos, siloxanos, polisilanos...), la siguiente etapa de separación y purificación (figura 1.15) recibe una corriente constituida básicamente por clorosilanos. El objetivo de esta etapa es la obtención de SiHCl₃ con una pureza mínima del 99,99 % y, preferiblemente, del 99,999 %.

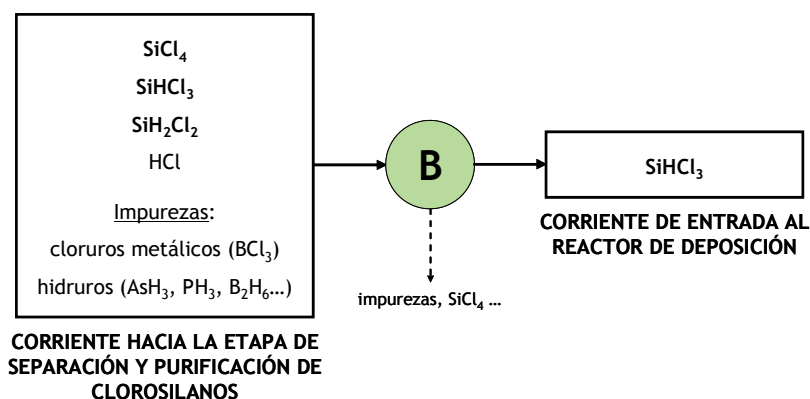


Figura 1.15. Esquema de los compuestos implicados en la etapa separación y purificación de la corriente de clorosilanos. (En letra negrilla se indican los compuestos más abundantes en cada corriente).

Destilación

En todos los procesos de purificación química de silicio a través de clorosilanos, la tecnología más ampliamente desarrollada y aplicada en esta etapa es la destilación [17-29, 33-41]. Se trata del método más apropiado al existir la suficiente diferencia entre los puntos de ebullición de los compuestos de la corriente alimento (tabla 1.3), como para obtener una fase vapor y una fase líquida en equilibrio que difieran de forma apreciable en su composición.

Una configuración apropiada y viable para la unidad de destilación a emplear en este proceso es la formada por dos columnas en serie, la primera de las cuales separa los compuestos más pesados que el SiHCl_3 mientras que la segunda separa los más ligeros. Como corriente de fondo de la primera columna se obtiene SiCl_4 de gran pureza, que puede ser recirculado hacia el reactor de síntesis de clorosilanos. La corriente que sale por cabeza de esta primera columna, formada mayoritariamente por SiHCl_3 , se alimenta a la segunda columna de destilación por cuyo extremo superior se separan los compuestos no deseados más volátiles que el SiHCl_3 (SiH_2Cl_2 , BCl_3 , B_2H_6 ,...). Por fondo de la segunda columna se obtiene SiHCl_3 de la pureza deseada, siempre y cuando el sistema completo de separación y purificación haya sido capaz de reducir la concentración de impurezas hasta el valor requerido.

Tabla 1.3. Puntos normales de ebullición (T_{ne}) de los clorosilanos y algunas impurezas [60-70].

Compuesto	T_{ne} (°C)	Compuesto	T_{ne} (°C)
Si	2355,00	BCl_3	12,50
CaCl_2	1600,00	SiH_2Cl_2	8,30
FeCl_3	317,00	AsH_3	-62,48
AlCl_3	~181,20	HCl	-85,00
siloxanos	en general >150,00	PH_3	-87,74
polisilanos	en general >100,00	B_2H_6	-92,50
PCl_3	76,10	SiH_4	-112,15
SiCl_4	57,65	CH_4	-161,49
SiHCl_3	31,85	H_2	-252,76

Separación y purificación del efluente del reactor de deposición química en fase vapor (C)

En la reacción de deposición de SiHCl₃, que se desarrolla bajo unas condiciones de operación de 1-3 bar y 850-1350 °C, tan sólo se convierte el 30 % del silicio presente inicialmente como fuente de silicio, habitualmente 5-20 % molar de SiHCl₃ en H₂ a la entrada del reactor de deposición [20, 25-26, 30]. Además, paralelamente a la reducción de SiHCl₃ con H₂ para obtener silicio (ecuación (1.4)), también tiene lugar la reacción secundaria de descomposición de SiHCl₃ hacia SiCl₄ (ecuación (1.5)). Concretamente, aproximadamente 2/3 del SiHCl₃ que reacciona se recupera como SiCl₄ [21-22, 24-25].



Es decir, durante la reacción de deposición química en fase vapor tiene lugar una producción neta de SiCl₄. Una recirculación directa, sin tratamiento previo alguno, del efluente de la deposición de vuelta hacia el reactor plantea varios inconvenientes [25]:

- Para intentar convertir el SiCl₄ no deseado que acompaña a la corriente recirculada, los reactores de deposición deben trabajar a mayor temperatura e incrementar la recirculación de hidrógeno. Estas condiciones de operación conllevan una menor producción de silicio, un mayor consumo energético y mayores problemas relacionados con la resistencia de materiales y la corrosión.
- Una temperatura de operación elevada en el interior del reactor de deposición puede provocar la formación de SiCl₂ y SiCl₃. Estos monómeros son muy reactivos e inician cadenas poliméricas (ecuación (1.6)) que pueden condensar en las líneas del efluente del reactor para formar sólidos explosivos tales como Si₂Cl₆, Si₃Cl₈ y Si₄Cl₈. Por tanto, su presencia no sólo dificulta la operación de los equipos sino que también supone problemas serios de seguridad. Cuando la relación SiCl₂:SiCl₃ disminuye, la longitud de la cadena disminuye y los materiales formados son de menor peso molecular, con lo que disminuye su tendencia a condensar (el Si₂Cl₆ tiene un punto de fusión de -33 °C) siendo más fáciles de manipular.



- Un reactor de deposición diseñado para utilizar SiHCl₃ como fuente de silicio carece de la flexibilidad suficiente para consumir todo el SiCl₄ recirculado.

Los comentarios anteriores indican que es necesario un mínimo tratamiento del efluente del reactor de deposición (figura 1.16) antes de ser recirculado y que dicho tratamiento debe incluir, al menos, una separación de los clorosilanos presentes en la corriente.

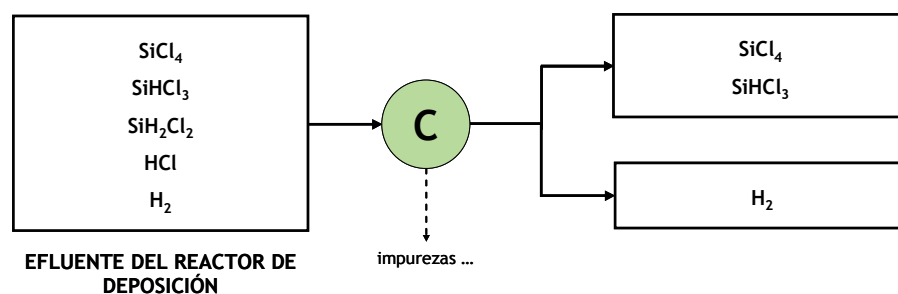


Figura 1.16. Esquema de los compuestos implicados en la etapa de separación y purificación del efluente del reactor de deposición. (En letra negrilla se indican los compuestos más abundantes en cada corriente).

A continuación, se comentan algunas de las alternativas más utilizadas para el tratamiento de esta corriente.

Condensación

El efluente en fase gas que abandona el reactor de deposición, previo aumento de su presión con un compresor, circula hacia un condensador del que se separan los clorosilanos como corriente condensada. La separación por condensación se puede volver a aplicar, por segunda vez consecutiva, sobre la corriente en fase gas procedente de la primera unidad para separar el cloruro de hidrógeno y obtener hidrógeno de elevada pureza [20, 22, 30, 54]. Sin embargo, la opción de un segundo condensador en serie supone un coste elevado.

Absorción

La separación por absorción se puede aplicar de varias maneras sobre el efluente del reactor de deposición. Por un lado, dicho efluente se puede poner mediante contacto en contracorriente con ácido clorhídrico saturado utilizado como líquido de lavado responsable de la hidrólisis de los clorosilanos. Es decir, la corriente en fase gas purificada contiene fundamentalmente hidrógeno y cloruro de hidrógeno, mientras que los productos hidrolizados permanecen en la corriente de ácido clorhídrico de la que se separan, posteriormente, por filtración [71]. Por otro lado, la absorción también se puede aplicar sobre el efluente del reactor de deposición que, tras una separación inicial de los clorosilanos, está formada por hidrógeno y cloruro de hidrógeno. En esta separación se utiliza agua como líquido absorbente que elimina el cloruro de hidrógeno como ácido clorhídrico, resultando una corriente formada esencialmente por hidrógeno que puede ser recirculada [20].

Aunque los sistemas de absorción se basan en una tecnología ya establecida, en el proceso de obtención de SoG-Si son desfavorables porque conllevan el riesgo de impurezas, la pérdida de clorosilanos y, en el caso de utilizar disoluciones acuosas, la formación de depósitos de sílice que pueden obstruir las líneas de flujo y los equipos.

Adsorción

Tras una separación previa de los clorosilanos, la corriente en fase gas que sale del reactor de deposición circula hacia un lecho de adsorción (carbón activado, tamices moleculares o cloruro de tetrametilamonio), que retiene el cloruro de hidrógeno para obtener como efluente una corriente de hidrógeno de elevada pureza [22-23, 54].

Tal y como se ha mencionado anteriormente, la aplicación de esta tecnología supone un riesgo potencial de contaminación de la corriente a tratar por parte del material del lecho.

Reacción química

La reacción química en este punto del proceso tiene como propósito modificar la composición del efluente del reactor de deposición química en fase vapor mediante un cambio en su temperatura y/o composición con el objetivo de recuperar los clorosilanos de interés, es decir, aumentar significativamente la relación $\text{SiHCl}_3:\text{SiCl}_4$. Se trata, pues, de evitar la recirculación directa hacia el reactor de deposición de productos secundarios tales como el SiCl_4 que, en definitiva, disminuyen la producción de silicio [25].

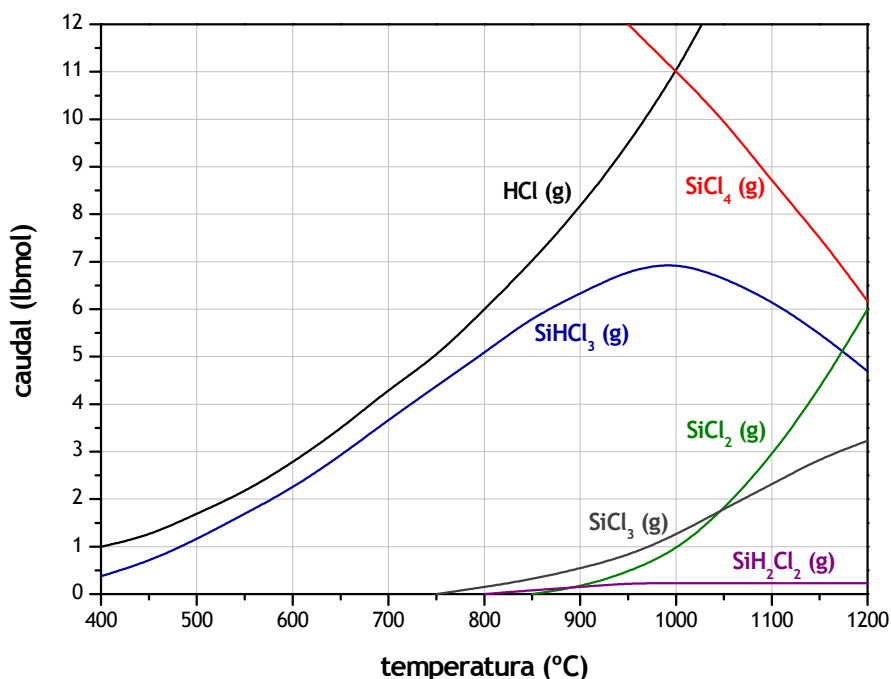


Figura 1.17. Corriente de salida de la unidad de recuperación por reacción química en función de la temperatura de operación cuando se tratan efluentes de la deposición de SiHCl_3 a 1100 °C. Fuente: adaptación de [25].

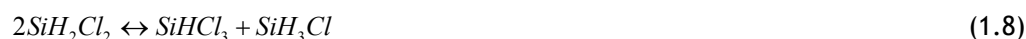
La figura 1.17, válida para efluentes de la reacción de deposición de SiHCl_3 a, aproximadamente, 1100 °C [25], es un ejemplo de que en una unidad de recuperación por reacción química que enfríe rápidamente dicho efluente hasta una temperatura en torno a 900 °C se obtiene una corriente que puede ser recirculada con la composición deseada. Estas condiciones corresponden a una concentración de SiHCl_3 en la corriente ligeramente por debajo de la máxima posible, sin embargo, también evitan altas concentraciones de SiCl_2 y SiCl_3 . En esta etapa incluso es posible

incorporar SiCl_4 procedente de otro punto del proceso, como medio para controlar la temperatura y composición del efluente del reactor de deposición. La corriente fría que sale de la unidad de recuperación se separa, a continuación, en una corriente gaseosa y una corriente líquida. La corriente gaseosa debe circular hacia la unidad de tratamiento de corrientes ricas en hidrógeno, y la corriente líquida se debe tratar para separar el SiCl_4 del resto de los clorosilanos [25].

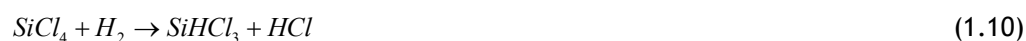
En definitiva, esta alternativa contribuye a un aumento del rendimiento durante la deposición, a una reducción del consumo de hidrógeno y a una recuperación de las corrientes secundarias. Además, en el caso de utilizar SiCl_4 procedente de otros puntos del proceso para controlar la temperatura y la composición del efluente del reactor, también se reduce apreciablemente el consumo energético requerido.

Entre las diferentes opciones de separación mediante reacción química, con objeto de incrementar la concentración de SiHCl_3 en el efluente del reactor de deposición, se pueden citar:

- Redistribución (ecuación (1.7), (1.8) y (1.9)) de la corriente de clorosilanos en un reactor de lecho fijo formado por una resina de intercambio iónico con grupos funcionales del tipo amina terciaria ($:\text{NR}_3$) o amonio cuaternario (NR_4^+) [54]. Si se eligen adecuadamente las condiciones de operación, se puede obtener como efluente de la reacción una corriente en fase líquida rica en SiHCl_3 , que debe recircularse hacia la unidad de destilación para ser purificada. Desgraciadamente, el sistema en lecho fijo lleva implícito el inconveniente de un alto riesgo de contaminación de la corriente.



- Reducción a alta temperatura, aproximadamente 1000 °C, de la corriente formada únicamente por SiCl_4 con hidrógeno (ecuación (1.10)). Cuando la relación $\text{SiCl}_4:\text{H}_2$ es 1:1, el rendimiento a SiHCl_3 es del orden del 20-25 % molar. Dado su bajo rendimiento y el elevado aporte energético que requiere la reacción, esta opción resulta poco viable [21, 30].



1.4 Equilibrio líquido-vapor y destilación de clorosilanos

El diseño de toda columna de destilación requiere seguir un procedimiento [72] que, esencialmente, consta de los siguientes pasos:

- Especificación del grado de separación requerida.
- Especificación de las condiciones relativas al modo de operación (continuo o discontinuo) y a la presión de operación.

- Elección del dispositivo de contacto, es decir, platos o relleno.
- Cálculo del reflujo y el número de etapas de equilibrio.
- Cálculo de las dimensiones de la columna, esto es, número de etapas reales de separación y diámetro de la columna.
- Diseño de los elementos internos de la columna (platos, distribuidores, soportes del relleno...).
- Diseño mecánico del recipiente y sus accesorios internos.

El grado de separación en la purificación de SiHCl_3 , que tiene lugar en continuo, viene determinado por la pureza mínima con la que debe obtenerse, esto es, 99,999 %. En cuanto a la presión de operación de esta unidad, la única información disponible se encuentra en patentes [18, 26-27, 31-35, 37-38] que recomiendan valores en un amplio intervalo de 2 a 25 bar, dependiendo del clorosilano a purificar.

Las columnas de platos son las más habituales porque su diseño se puede realizar con mayor rigor, seguridad y previsión que el de una columna de relleno. Sin embargo, hay ocasiones en las que para alcanzar el mismo grado de separación, la utilización de columnas de relleno resulta más eficaz desde ambos puntos de vista técnico y económico. Si se requieren columnas de poca altura, el uso de relleno es aconsejable. Por ejemplo, si la corriente en fase líquida tiene tendencia al ensuciamiento o a la formación de depósitos, cuando se utiliza una columna de platos resulta más fácil prever su limpieza, a menos que la columna sea de pequeño diámetro. En ese caso, es más económico el uso de relleno que, una vez sucio, se sustituye inmediatamente y de forma completa. Por lo general, el diámetro de la columna es un parámetro fundamental para elegir finalmente si platos o relleno. Concretamente, para columnas de diámetros inferiores a 0,6 m es más rentable la utilización de columnas de relleno, puesto que la instalación de platos resulta complicada y costosa. Sin embargo, el cálculo del diámetro necesita la estimación previa del reflujo y el número de etapas de equilibrio, variables clave sin las cuales no se puede realizar el diseño de una columna de destilación. Su cálculo de los parámetros anteriores requiere el planteamiento y la resolución de un modelo formado por balances de materia y energía, ecuaciones relacionadas con el equilibrio líquido-vapor (ELV) y otras relativas a la hidrodinámica del sistema. Todas ellas utilizan propiedades de los compuestos implicados en la separación (densidad, viscosidad, entalpía, presión de vapor, composiciones de las fases líquida y vapor en equilibrio...), siendo las más importantes aquéllas que afectan al ELV, principio fundamental de la separación por destilación.

1.4.1 Datos de ELV para mezclas de clorosilanos

Se conoce el valor de la mayor parte de las propiedades [60-70] de los compuestos puros que podrían formar parte de la corriente a tratar en la unidad de destilación, esto es, clorosilanos (SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 y SiH_3Cl) e impurezas (HCl , AlCl_3 , AsH_3 , PH_3 , B_2H_6 ...). No obstante, su diseño requiere conocer las propiedades de sus mezclas, especialmente los datos correspondientes al ELV, que no coinciden con la simple media ponderada de aquéllas correspondientes a los compuestos puros que las forman.

La búsqueda de los datos de ELV para este sistema se realizó siguiendo los pasos fundamentales representados en el esquema de la figura 1.18.

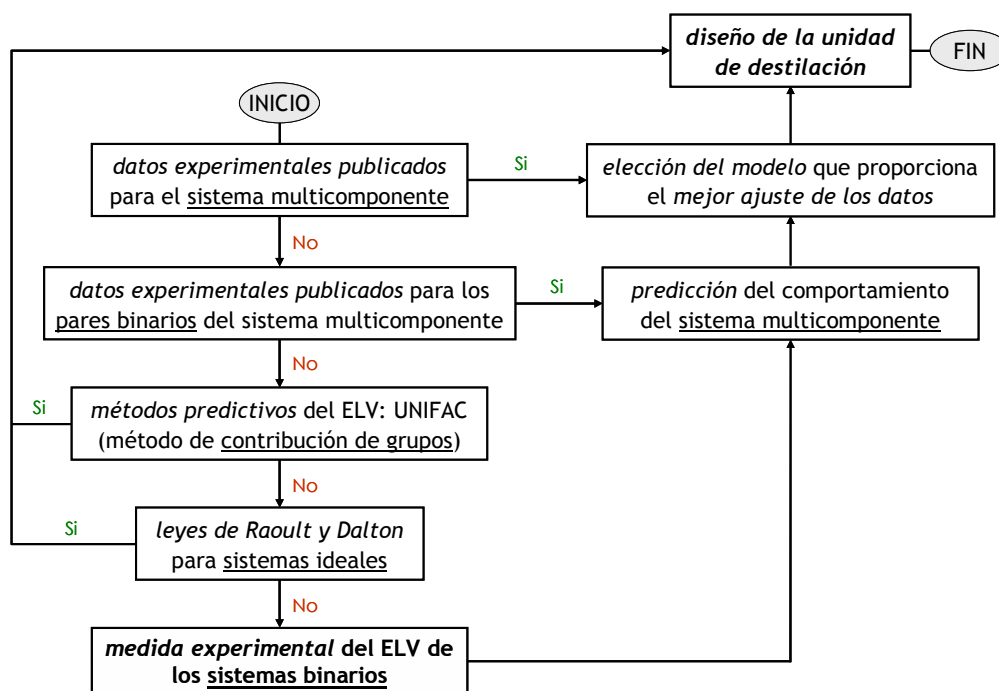


Figura 1.18. Esquema aplicado en la búsqueda de los datos de ELV para el sistema de clorosilanos e impurezas.

La purificación de clorosilanos se realiza siguiendo procedimientos desarrollados, prácticamente en su totalidad, en las propias plantas industriales. Su fundamento y desarrollo científico y tecnológico se transmite esencialmente a través de patentes, con todas las desventajas que ello supone, y apenas existe información en otro tipo de publicaciones científicas. Por ello, inicialmente y a pesar de una búsqueda continua y exhaustiva, no se hallaron datos experimentales publicados ni para el sistema multicomponente ni para sus pares binarios. Desgraciadamente, la aplicación de métodos predictivos del ELV como el UNIFAC (*UNiversal quasi-chemical Functional-group Activity Coefficients*), basado en la contribución de grupos, tampoco fue viable. Las tablas que recogen el valor de los parámetros de interacción para los grupos funcionales del método UNIFAC, aunque revisadas y ampliadas periódicamente, han sido creadas fundamentalmente para compuestos basados en carbón. No existen parámetros de interacción para grupos tales como “Cl” o “SiCl” [73-74], necesarios si se quiere aplicar el método sobre mezclas de clorosilanos ($\text{SiH}_n\text{Cl}_{4-n}$, $n = 1, 2, 3$ ó 4). Como última alternativa, antes de recurrir a la medida experimental, se podrían utilizar directamente las leyes de Raoult y Dalton para calcular las relaciones de equilibrio en los sistemas ideales. Sin embargo, también existe un gran número de sistemas no ideales para los cuales estas propiedades no pueden ser predichas a partir de consideraciones puramente teóricas, sino que deben ser determinadas experimentalmente. Tal es el caso de los sistemas cuya presión de trabajo es superior a 10 bar. Entonces, dado que la destilación de clorosilanos también abarca el intervalo de altas presiones de operación, se requería la medida experimental directa en el laboratorio de su ELV y, específicamente, para los pares binarios del sistema. Los datos así obtenidos, aplicados sobre los

modelos termodinámicos más adecuados, permitirían, en primer lugar, predecir el comportamiento de los sistemas multicomponente que resulten de la combinación de tales pares binarios y, seguidamente, el diseño de la unidad que lleve a cabo su separación.

En 2006, se accedió al informe final del proyecto *Low Cost Solar Array Project* [31], realizado entre 1975 y 1979 con el objetivo de desarrollar un proceso de purificación de silano para la obtención de silicio de grado electrónico. El proyecto fue ejecutado por Union Carbide Corporation con el apoyo de la NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) dentro del programa sobre energía solar del DOE/JPL (*Department of Energy/Jet Propulsion Laboratory*), siendo el origen del conocido actualmente como proceso Union Carbide. Los resultados publicados a raíz de este proyecto han sido la única información disponible a la que se ha tenido acceso sobre datos de ELV del sistema formado por los clorosilanos.

1.4.2 Medida experimental del ELV: métodos y aparatos

Los métodos utilizados para la medida directa de datos de equilibrio, y otras propiedades tales como puntos críticos o solubilidades, se pueden organizar [75-78] en:

- *Métodos analíticos o de muestreo directo:*
 - Análisis de la composición de las fases:
 - Análisis en el exterior de la celda de equilibrio.
 - Análisis en el interior de la celda de equilibrio.
 - Forma de alcanzar el equilibrio de fases:
 - Presión y temperatura:
 - Métodos isotermos.
 - Métodos isobáricos (ebullometría en ELV).
 - Métodos isobáricos e isotermos (métodos dinámicos):
 - En flujo continuo.
 - En flujo semicontinuo.
 - Circulación de las fases:
 - Métodos estáticos.
 - Métodos de recirculación:
 - Recirculación de la fase vapor en ELV.
 - Recirculación de ambas fases líquida y vapor en ELV.
- *Métodos sintéticos o indirectos:*
 - Métodos visuales.
 - Métodos no visuales.
 - Métodos con aplicación de balances de materia.

Métodos analíticos o de muestreo directo

La aplicación de los métodos de muestreo directo permite, partiendo de una mezcla inicial de composición no necesariamente conocida, determinar la correspondiente a cada una de las fases que coexisten en equilibrio. Estos métodos se pueden aplicar de varias formas, tal y como se describe a continuación.

Análisis de la composición de las fases

- *Análisis en el exterior de la celda de equilibrio* [76-102]. Una vez alcanzado el equilibrio, se toma muestra de cada una de las fases y se analiza fuera de la celda de equilibrio mediante, por ejemplo, técnicas cromatográficas. El punto delicado de este análisis es la caída de presión que tiene lugar durante la toma de muestra, y que podría alterar el equilibrio de fases. Para que su efecto sea despreciable, se recomienda tomar un volumen de muestra muy pequeño comparado con el de la carga total dentro de la celda.
- *Análisis en el interior de la celda de equilibrio* [76-78]. El análisis de la composición de las fases en equilibrio se realiza en el interior de la celda, a la presión de trabajo y utilizando métodos fisicoquímicos. Se suelen utilizar, especialmente, técnicas espectroscópicas tales como radiación infrarroja (IR) o resonancia magnética nuclear (RMN). Aunque este procedimiento evita los problemas derivados de la caída de presión durante el muestreo, presenta el inconveniente de alargarse en el tiempo al exigir calibrados de las técnicas a cada presión de trabajo.

Forma de alcanzar el equilibrio de fases

Atendiendo a las condiciones utilizadas para alcanzar el equilibrio de fases, se tienen en cuenta la presión y la temperatura de trabajo así como la circulación de las fases en el sistema.

- *Métodos isotermos* [76-77, 83-84, 92, 95-98, 101-102]. Los experimentos de equilibrio se realizan en equipos de laboratorio generalmente sencillos y de bajo coste, fijando inicialmente la temperatura del sistema.
- *Métodos isobáricos (ebullometría en ELV)* [76-77, 80, 85-91, 95-96, 98-99]. En el caso del ELV, la mezcla se lleva a ebullición a presión controlada y constante en un equipo denominado ebulómetro, en el que la separación tiene lugar como en una destilación de una sola etapa y a reflujo total.
- *Métodos isobáricos e isotermos (métodos dinámicos)*. Estos sistemas fijan y mantienen constantes tanto la presión como la temperatura de trabajo. Estas condiciones exigen, además, la circulación continua a través de una celda termostatazada de, al menos, una de las fases. El control de su flujo de entrada constituye el medio utilizado para mantener la presión constante. Asimismo, los métodos dinámicos se pueden aplicar de dos formas:
- *Métodos dinámicos en flujo continuo* [75-79, 82, 93-95]. En la figura 1.19 se representa un sistema en el que se aplica un método dinámico en flujo continuo. Estos sistemas utilizan compresores o bombas de alta presión para llevar los compuestos hasta una cámara de mezcla donde se alcanza la temperatura objetivo. A continuación, la corriente pasa a la celda en la que tiene lugar la separación de fases. Las fases se retiran continuamente, se despresurizan, se acumulan y se analizan al finalizar el experimento. El flujo continuo tiene la ventaja de que la toma de muestra no afecta al equilibrio. Por otro lado, como el

tiempo de residencia en el interior del equipo es pequeño, es posible realizar experimentos a temperatura elevada sin riesgo de que se produzcan descomposiciones térmicas o reacciones de polimerización. Por esta misma razón, sólo se aplican cuando el tiempo para alcanzar el equilibrio es corto. Entre sus aplicaciones más habituales destacan el estudio del equilibrio líquido-líquido y, además, la medida de puntos críticos de compuestos inestables.

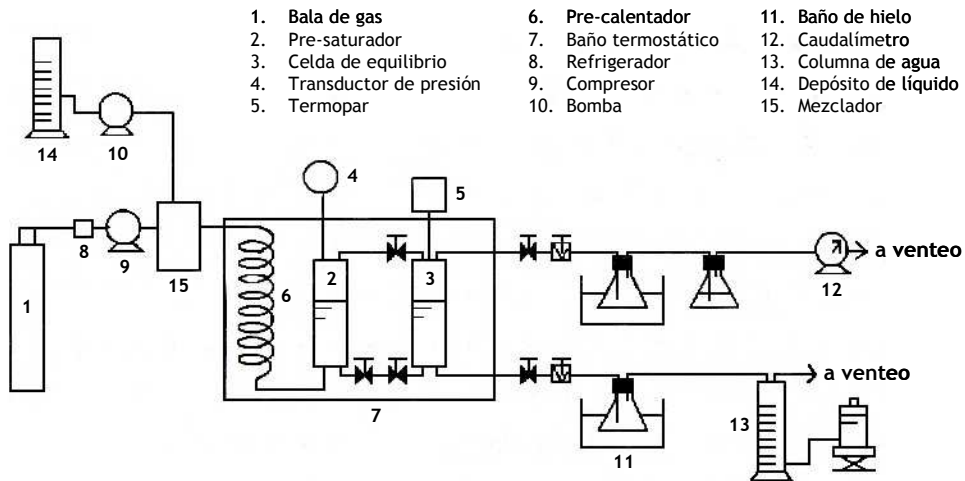


Figura 1.19. Representación de un sistema dinámico en flujo continuo. Fuente: [75].

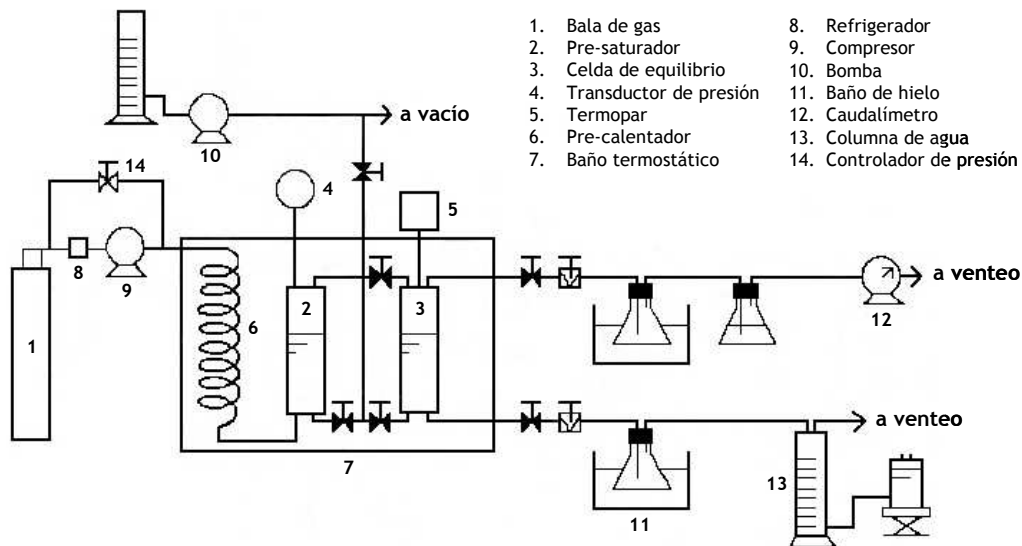


Figura 1.20. Representación de un sistema dinámico en flujo semicontinuo. Fuente: [75].

- *Métodos dinámicos en flujo semicontinuo* [75-78, 81]. En los sistemas dinámicos como el mostrado en la figura 1.20 sólo circula una de las fases, mientras que la otra permanece en el interior de la celda. Concretamente, una corriente en fase gas circula a elevada presión a través de dos celdas en serie con líquido en su interior. La primera celda es el

pre-saturador y la segunda es la celda de equilibrio. Cuando estos métodos se aplican para la medida del ELV, se debe analizar la composición de la corriente en fase vapor que circula de forma continua así como la del líquido contenido en la celda de equilibrio. Sin embargo, en el estudio de la solubilidad de un gas en un líquido sólo se necesita conocer la composición del líquido de la celda, y en el caso de la solubilidad de un líquido o un sólido en un fluido supercrítico sólo la composición de la corriente que circula. El principal inconveniente de estos métodos es la dificultad para alcanzar el equilibrio, lo que ha reducido su aplicación habitual a la medida de la solubilidad de un gas en un líquido o de un líquido o un sólido de bajo punto de ebullición en un fluido supercrítico.

- *Métodos estáticos* [75-78, 86-87, 92, 95-96, 98, 100-101, 103]. La mezcla se carga en una celda cerrada, a vacío y termostatazada, donde se agita para alcanzar el equilibrio en el menor tiempo posible y sin abandonarla en ningún momento (figura 1.21a). Una vez alcanzado el equilibrio, se toma muestra de las fases coexistentes para analizar su composición (figura 1.21b). El muestreo debe ser realizado de modo que la caída de presión no afecte negativamente al equilibrio. Los métodos estáticos se suelen aplicar bajo condiciones de presión y temperatura cercanas al punto crítico.

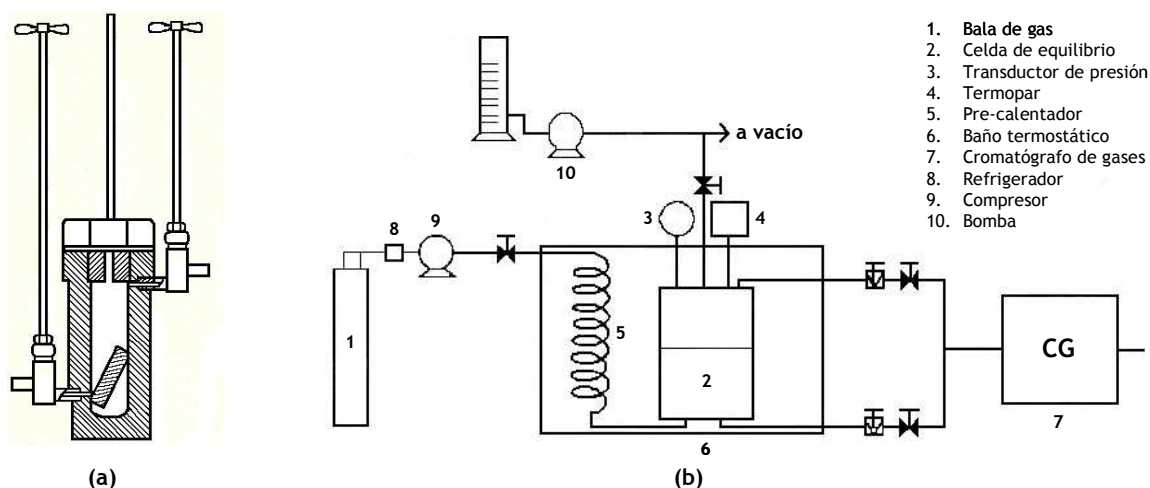


Figura 1.21. Método estático: (a) celda de equilibrio, (b) representación del sistema. Fuente: [75] y [77].

- *Métodos de recirculación*. En los sistemas que aplican recirculación, al menos una de las fases abandona la celda de equilibrio durante el experimento. La recirculación permite que el equilibrio se alcance en menos tiempo, y que los datos se obtengan bajo condiciones similares a las de las unidades industriales para cuyo diseño se utilizan. La recirculación tiene lugar de manera continua hasta alcanzar el estado estacionario, que coincide con el estado de equilibrio en el que la composición de las fases, la temperatura y la presión permanecen constantes con el tiempo. Para un funcionamiento correcto se exige utilizar bombas de recirculación que ofrezcan poca caída de presión, y mantener la temperatura constante en toda la línea de recirculación para evitar condensaciones o vaporizaciones. Debido a las limitaciones anteriores, estos métodos no son adecuados para condiciones en torno al punto crítico. Cuando se aplican al ELV, la recirculación se puede realizar de dos formas:

- *Recirculación de la fase vapor* [76-78, 84, 88-91]. Sólo se recircula la fase vapor, que se condensa y hace pasar a través de la fase líquida para facilitar el contacto íntimo entre ambas y, por tanto, su separación. El primer equipo que funcionó de forma satisfactoria fue diseñado por Othmer [104] en 1928 (figura 1.22). Desde entonces, se han propuesto numerosas modificaciones sobre el equipo original con el objetivo de corregir alguna de sus deficiencias o adaptarlo a casos específicos de ELV a alta o baja presión.

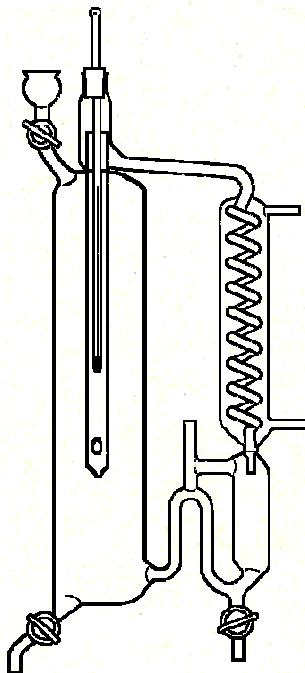


Figura 1.22. Equipo diseñado por Othmer (1928) para la medida de datos de ELV con recirculación de la fase vapor. Fuente: [77].

- *Recirculación de ambas fases líquida y vapor* [76-78, 80, 83, 85, 95-99, 102]. El principal inconveniente de recircular únicamente la fase vapor, es que la temperatura medida en el estado estacionario no coincide exactamente con el verdadero punto de ebullición. Dicho error se elude incluyendo en el equipo una pieza tubular conocida como bomba *Cottrell*, lateral al recipiente donde se carga la mezcla inicial. Cuando el sistema entra en ebullición tiene lugar la recirculación de ambas fases, de forma tal que el vapor asciende a través de la bomba *Cottrell* arrastrando consigo gotas de líquido. Un termopar alojado en el interior de esta pieza lateral mide la temperatura una vez alcanzadas las condiciones de equilibrio. El primer equipo con recirculación de ambas fases que proporcionó buenos resultados fue diseñado por Gillespie [105] en 1946 (figura 1.23). Sus principales ventajas eran la medida precisa del punto de ebullición, la escasa probabilidad de condensaciones o vaporizaciones parciales y la desaparición de los gradientes de concentración. Sin embargo, presentaba el inconveniente de tiempos muy largos para alcanzar el estado estacionario. Esta y otras limitaciones dieron pie a nuevos equipos diseñados sobre el original con el propósito de mejorarlo.

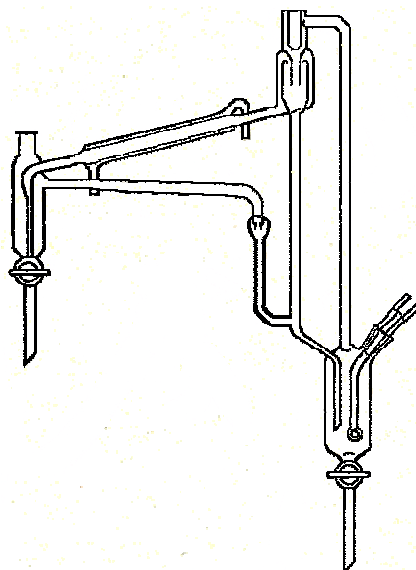


Figura 1.23. Equipo diseñado por Gillispie (1946) para la medida de datos de ELV con recirculación de ambas fases líquida y vapor. Fuente: [77].

Métodos sintéticos o indirectos

El fundamento de un método sintético consiste en preparar una mezcla de composición conocida y, bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, observar el comportamiento de las fases en el interior de una celda de equilibrio sin realizar toma de muestra. Los métodos sintéticos se utilizan cuando los métodos analíticos fallan, por ejemplo, en las proximidades del punto crítico o si la separación de fases es difícil dada la gran similitud entre las densidades de los componentes de la mezcla. A continuación, se describen tres alternativas para la aplicación de los métodos sintéticos [76-78, 106-108].

Métodos visuales

La celda de equilibrio dispone de una ventana que permite visualizar la formación de meniscos o turbidez en la mezcla, que confirman la aparición de una nueva fase. Los métodos sintéticos visuales se utilizan para estudiar casos complejos de equilibrios multifase, medidas de la solubilidad de gases en disoluciones de electrolitos, equilibrios sólido-fluido, determinación de curvas críticas de mezclas, determinación de límites de solubilidad o equilibrios en sistemas con polímeros.

Métodos no visuales

El seguimiento de la transición de fases se realiza monitorizando alguna propiedad física. Se utilizan la microscopía de rayos X, medidas de la permitividad dieléctrica relativa, la capacidad calorífica a volumen constante, la densidad frente a la presión a temperatura constante o el cambio en la pendiente de la curva presión-volumen.

Métodos con aplicación de balances de materia

Cuando estos métodos se aplican, por ejemplo, a una mezcla binaria, la celda de equilibrio se carga inicialmente con una cantidad conocida del primer compuesto. Luego, una vez hecho vacío en su interior, se termostatiza a la temperatura deseada. A continuación, se añade una cantidad conocida del segundo compuesto que al mezclarse con el primero origina un cambio de presión en el interior de la celda. Cuando se alcanza el equilibrio no se toman muestras, pero se anotan los valores de la temperatura y la presión de equilibrio. La composición de la fase vapor se determina mediante un modelo termodinámico. La composición de la fase líquida se calcula con un balance de materia conocida la composición total de la mezcla de alimentación, la composición de la fase vapor y las densidades y volúmenes de cada fase. Repitiendo la adición de una cantidad conocida del segundo compuesto a la celda, se pueden obtener varios puntos de la curva de equilibrio. Este método se suele utilizar para determinar la solubilidad de sustancias de bajo punto de ebullición en polímeros.

1.5 Nomenclatura

AlCl ₃	tricloruro de aluminio
AsH ₃	arsina
BCl ₃	tricloruro de boro
B ₂ H ₆	diborano
CH ₄	metano
CVD	deposición química en fase vapor (<i>Chemical Vapour Deposition</i>)
DOE/JPL	<i>Department Of Energy/ Jet Propulsion Laboratory</i>
EG-Si	silicio de grado electrónico (<i>Electronic Grade Silicon</i>)
ELV	Equilibrio Líquido-Vapor
H ₂	hidrógeno
HCl	cloruro de hidrógeno
MG-Si	silicio de grado metalúrgico (<i>Metallurgical Grade Silicon</i>)
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
PCl ₃	tricloruro de fósforo
PH ₃	fosfina
Si	silicio
SiCl ₄	tetracloruro de silicio
SiHCl ₃	triclorosilano
SiH ₂ Cl ₂	diclorosilano
SiH ₄	silano
SoG-Si	silicio de grado solar (<i>Solar Grade Silicon</i>)

T_{ne}	punto normal (a 760 mmHg) de ebullición, °C
[-OSiR ₂ -]	grupo siloxano
[-SiR ₂ -]	grupo polisilano
#N	número de nueves utilizado para definir la calidad o pureza del silicio

1.6 Referencias

- [1] del Cañizo Nadal, C. (Instituto de Energía Solar, Universidad Politécnica de Madrid). La energía solar fotovoltaica: presente y futuro. *Jornadas Energía Solar* (Facultat de Ciències, Universitat de les Illes Balears), abril 2003, Palma de Mallorca, conferencia. URL: <http://www.uib.es/facultat/ciencies/prof/victor.martinez/recerca/jornadesl/CarlosCanizo-IES/Fotovoltaica.pdf> (visitado: 05/06/2007).
- [2] Luque, A. y Sala, G. (Instituto de Energía Solar, Universidad Politécnica de Madrid). La investigación y el desarrollo fotovoltaico en España. *Centro de Estudios de la Energía Solar (Censolar)*, Sevilla. URL: <http://www.censolar.es/articu04.htm> (visitado: 05/06/2007).
- [3] Luque, A. (Instituto de Energía Solar, Universidad Politécnica de Madrid). Photovoltaics: the construction of a new industrial sector. *ISIE 2007-IEEE International Symposium on Industrial Electronics*, 4-7 junio 2007, Vigo, conferencia.
- [4] Jäger-Waldau, A. (European Commission, Joint Research Centre: Renewable Energies Unit). PV status report 2006: research, solar cell production and market implementation of photovoltaics. Agosto 2006, Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 1-117. URL: <http://www2.epia.org/05Publications/OtherPublications.htm> (visitado: 10/06/2006).
- [5] Sivothythaman, S. y Baroughi, M. F.. Cost-effective, silicon-based solar cells: material and technology issues. *International Journal of Green Energy*, 2006, 3(1), 1-15.
- [6] European Photovoltaic Industry Association. *20th European Photovoltaic Industry Association (EPIA) Anniversary*. 10 diciembre 2005, Brussels, conferencia. URL: http://www2.epia.org/03DataFigures/Presentations/Development_PV_Europe_BCSE_R.ppt (visitado: 16/06/2007).
- [7] Solarbuzz LLC. Price survey: solar electricity. URL: <http://www.solarbuzz.com/> (visitado: 07/05/2007 y 03/06/2008).
- [8] Poortmans, J.; Reber, S.; Gall, S.; Zahedi, C. y Alonso, J.. European cluster on high- and intermediate temperature thin-film crystalline Si solar cells R&D: overview of running projects and underlying roadmap. *Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 7-11 junio 2004, Paris, 397-402.
- [9] Anta Fernández, J.. La tecnología solar fotovoltaica. *Anales de Mecánica y Electricidad*, enero-febrero 2006, 28-30.
- [10] Viaud, M. (EPIA). Photovoltaic Solar Electricity Part of Global Strategy. *AIE Conference*, 23 septiembre 2004, Brussels, conferencia. URL: <http://www2.epia.org/03DataFigures/Presentations.htm> (visitado: 16/06/2007).

- [11] PV-CATAPULT: coordination action within the 6th framework programme of the EC (2002-2006). URL: <http://www.pvcatapult.org> (visitado: 05/06/2007).
- [12] Murray, J. P.; Flamant, G. y Roos, C. J.. Silicon and solar-grade silicon production by solar dissociation of Si₃N₄. *Solar Energy*, 2006, 80(10), 1349-1354.
- [13] Conkling, J. y Rogol, M.. The true cost of solar power: 10 cents by 2010. En *PHOTON Consulting*, Aachen: Solar Verlag GmbH, 2007. URL: <http://www.photon-consulting.com> (visitado: 05/06/2007).
- [14] Hoffmann, W. (EPIA). PV solar electricity in Europe-competing with Japan, USA and SEA (China, Taiwan, Korea, India). *DG Research*, 21 noviembre 2005, Brussels, conferencia. URL: http://www2.epia.org/03DataFigures/Presentations/DG_Research_200511211.ppt#11 (visitado: 16/06/2007).
- [15] Decision No. 1982/2006/EC of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006, concerning the Seventh Framework Programme of the European Community for research, technological development and demonstration activities (2007-2013). *Official Journal of the European Union*, 30 diciembre 2007, L412/1-41.
- [16] Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica 2008-2011 (7º borrador). Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología, 10 julio 2007, Madrid.
- [17] Okamoto, N. (Sumitomo Titanium Corporation). Chlorosilane purifying method. Japanese Patent JP 2002362917, 2002.
- [18] Marutani, S.; Hirasawa, H. y Nishikido, K. (Komatsu Denshi Kinzoku KK). Apparatus and method for vaporizing and supplying trichlorosilane. Japanese Patent JP 2000319095, 2000.
- [19] Lord, S. M.. A set of processes for removing impurities from a silicon production facility. International Patent WO 2007/015721 A2, 2007.
- [20] Padovani, F. A.; Miller, M. B.; Moore, J. A.; Fowler, J. H.; June, M. N.; Matthews, J. D.; Morton, T. R.; Stotko, N. A. y Palmer, L. B. (Texas Instruments Incorporated). Process of refining impure silicon to produce purified electronic grade silicon. United States Patent US 4092446, 1978.
- [21] Ceccaroli, B. y Lohne, O.. Chapter 5: solar grade silicon feedstock. En Luque, A. y Hegedus, S. (Eds.), *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (153-204). Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 2003.
- [22] Ingle, W.; Peffley, M. y Nagaraja Setty, H. S. (Motorola Incorporated). Trichlorosilane production process. United States Patent US 4526769, 1985.
- [23] Griesshammer, R.; Koepl, F.; Lorenz, H. y Steudten, F. (Wacker Chemie AG). Process for working up the residual gases obtained in the deposition of silicon and in the conversion of silicon tetrachloride. United States Patent US 4454104, 1984.
- [24] Zadde, V. V.; Pinov, A. B.; Strebkov, D. S.; Belov, E. P.; Efimov, N. K.; Lebedev, E. N.; Korobkov, E. I.; Blake, D. y Touryan, K.. New method of solar grade silicon production. *Proceedings of the 12th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes*, 11-14 agosto 2002, Colorado, 179-189.
- [25] Lord, S. M.. Method for improving the efficiency of a silicon purification process. United States Patent US 6368568, 2002.

- [26] Coleman, L. M. (Union Carbide Corporation). Process for the production of ultrahigh purity silane with recycle from separation columns. United States Patent US 4340574, 1982.
- [27] Breneman, W. C. (Union Carbide Corporation). High purity silane and silicon production. United States Patent US 4676967, 1987.
- [28] Kohler, B.; Schulz, E. y Vendt, B. (Degussa AG). Separation of metal chlorides from gaseous reaction mixtures from the synthesis of chlorosilane. United States Patent US 2001/0053339 A1, 2001.
- [29] DeLuca, J. P. (MEMC Electronic Materials). Closed loop process for producing polycrystalline silicon and fumed silica. United States Patent US 5910295, 1999.
- [30] O'Mara, W. C.; Herring, R. B. y Hunt, L. P.. *Handbook of semiconductor silicon technology* (33-89). New Jersey: Noyes Publications, 1990.
- [31] Union Carbide Corporation y NASA. Low cost solar array project: feasibility of the silane process for producing semiconductor-grade silicon: final report october 1979-march 1979 (NASA-CR-162172 JPL Contract 954334). *NASA Technical Reports Server*, 25 agosto 2005. URL: <http://ntrs.nasa.gov/search.jsp>
- [32] Yamada, M.; Ishii, M.; Miyai, A.; Nakajima, Y. y Sato, S. (Denki Kagaku Kogyo KK). Chlorosilane disproportionation catalyst and method for producing a silane compound by means of the catalyst. European Patent EP 0213215, 1987.
- [33] Block, H. D.; Mleczko, L.; Leimkühler, H. J.; Weber, R.; Werner, K.; Schwanke, D.; Schäfer, J. P. y Wagner, G.. Method for the production of high purity silicon. United States Patent US 2004/0047797 A1, 2004.
- [34] Block, H. D.; Mleczko, L.; Leimkühler, H. J.; Weber, R.; Werner, K.; Schwanke, D.; Schäfer, J. P. y Wagner G. (SolarWorld AG). Method for production of high purity silicon. United States Patent US 6887448, 2005.
- [35] Block, H. D.; Mleczko, L.; Leimkühler, H. J.; Weber, R.; Werner, K.; Schwanke, D.; Schäfer, J. P. y Wagner, G. (SolarWorld AG). Method for the production of high purity silicon. International Patent WO 02/48034 A1, 2002.
- [36] Block, H. D.; Mleczko, L.; Bulan, A.; Weber, R.; Buchholz, S. y Sill, T.. United States Patent US 2004/0062702 A1, 2004.
- [37] Muller, D.; Ronge, G.; Schafer, J. P.; Leimkuhler, H. J.; Strauss, U. y Block, H. D.. Method and facility for producing silane. United States Patent US 2004/0091412, 2004.
- [38] Block, H.D.; Leimkuehler, H. J.; Mueller, D.; Schaefer, J. P. y Ronge, G. (SolarWorld AG). Method and system for producing silane. United States Patent US 6905576 B1, 2005.
- [39] Lepage, J. L. y Simon, G. (Rhône-Poulenc Specialites Chimiques). Process for the manufacture of silane from trichlorosilane. European Patent EP 0093640 A1, 1983.
- [40] Inoue, K.; Miyagawa, H.; Itoh, M.; Abe, T.; Koizumi, K. y Yanagawa, N. (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.). Process for disproportionating silanes. European Patent EP 0206621, 1986.
- [41] Klockner, H. J.; Panster, P. y Kleinschmit, P. (Degussa AG). Process for the dismutation of chlorosilanes. United States Patent US 5094831, 1992.
- [42] European Comission. CORDIS RTD-Projects: High throughput epitaxial reactor development for solar cell manufacturing from mg-silicon (EPIMETSI). *Fifth (EC) RTD Framework*

- Programme (1998-2002): Energy, Environment and Sustainable Development programme.*
URL: http://cordis.europa.eu/data/PROJ_EESD/ACTIONeqDndSESSIONeq3155200595ndDOCeq147ndTBLqEN_PROJ.htm# (visitado: 12/06/2007).
- [43] Istratov, A. A.; Buonassisi, T.; Pickett, M. D.; Heuer, M. y Weber, E. R.. Control of metal impurities in “dirty” multicrystalline silicon for solar cells. *Materials Science and Engineering: B Advanced Functional Solid-State Materials*, 2006, 134(2-3), 282-286.
- [44] Ceccaroli, B. (Renewable Energy Corporation AS). Manufacturing of solar grade silicon. *Euroconference on Photovoltaic Devices EUROPV 2003: Photovoltaics and the Environment*, 7-12 noviembre 2003, Granada, conferencia. URL: <http://paris.fe.uni-lj.si/pvnet/europv/europv2003/Presentations/06%20Ceccaroli.pdf> (visitado: 13/06/2007).
- [45] Cardoso Diniz, A. S. A. y Branco, J. R. (CEMIG y CETEC). R&D in production of low cost solar cells from refining metallurgical grade silicon up to silicon heterojunctions. *International RIO 6: World Climate & Energy Event LAREF 2006-Latin America Renewable Energy Fair*, 17-18 noviembre 2006, Rio de Janeiro, conferencia. URL: http://www.rio6.com/proceedings/RIO6_181106_MA_0930_Diniz.pdf (visitado: 01/07/2007).
- [46] Gazzarrini, F.; Morici, M. y Trapani, V. (Smiel S.p.A.). Process for the purification of chlorosilanes. United States Patent US 4224040, 1980.
- [47] Wacker Chemie GmbH. Process for the purification of silicon halides and halogenosilanes. English Patent GB 925143, 1963.
- [48] Block, H. D.; Weber, R.; Gaiser, D. y Olf, G. (SolarWorld AG). Removing aluminum chloride from chlorosilanes comprises contacting gaseous chlorosilanes with a mixture comprising a molten alkali metal tetrachloroaluminate and alkali metal chloride. Deutsch Patent DE 10057483 A1, 2002.
- [49] Klein, S.; Block, H. D.; Leimkuhler, H. J.; Dick, W. y Schafer, J. P. (SolarWorld AG). Method for purifying trichlorosilane. United States Patent US 6843972 B2, 2005.
- [50] Mlavsky, A. (Tyco Laboratories Inc.). Method of purifying organochlorosilanes. United States Patent US 3414603, 1968.
- [51] Haldor, F. A.. Method for purifying silicon halides. English Patent GB 994076, 1965.
- [52] Western Electric Corporation. Preparation of purified germanium and silicon compounds and germanium and silicon therefrom. English Patent GB 932427, 1963.
- [53] Doornbos, R. S. (Dow Corning Corporation). Purification of chlorosilanes. European Patent EP 0107784 A1, 1984.
- [54] Arvidson, A. N. y Pasek, D. J. (Hemlock Semiconductor Corporation). Recovery of lower-boiling silanes in a CVD process. European Patent EP 0334664 A2, 1989.
- [55] Air Liquide. Hydrogen membrane principle. URL: <http://www.medal.airliquide.com/en/membranes/hydrogen/index.asp> (visitado: 20/06/2007).
- [56] Johnson Matthey Gas Purification Technology. Palladium membrane technology. URL: http://www.jmgpt.com/html/pd_membrane_purification.html (visitado: 20/06/2007).
- [57] Hsieh, S. T. y Keller II, G. E.. Separation of hydrogen from silane via membranes: a step in the production of ultra-high-purity silicon. *Journal of Membrane Science*, 1992, 70, 143-152.

- [58] Srikanth, G. (Technology Information, Forecasting & Assessment Council, TIFAC). Membrane separation processes: technology and business opportunities. *Chemical Engineering World*, 1999, 34(5), 55-66. URL: <http://www.tifac.org.in/news/memb.htm> (visitado: 26/06/2007).
- [59] Ionics Inc.. Membrane technology benefits the food processing industry. *Filtration and Separation*, 2004, 41(8), 32-33.
- [60] Reid, R. C.; Prausnitz, J. M. y Poling, B. E.. *The properties of gases and liquids* (656-660). New York: McGraw-Hill Book Company Inc. (4ª edición), 1987.
- [61] Reid, R. C.; Prausnitz, J. M. y Poling, B. E.. *The properties of gases and liquids* (629-632). New York: McGraw-Hill Book Company Inc. (3ª edición), 1977.
- [62] Lide, D. R. (Ed.). *CRC handbook of chemistry and physics* (4-94, 5-14, 5-74, 5-94, 6-51, 6-66, 6-101, 6-116, 6-166 y 9-22). Florida: CRC Press (73ª edición), 1992.
- [63] Perry, R. H., Green D. W. y Maloney, J. O. (Eds.). *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (2-22, 2-59, 2-152, 2-193, 2-320 y 2-321). México D. F.: McGraw-Hill Interamericana Editores (6ª edición), 1999.
- [64] Leitner, J.; Cerny, C.; Vonka, P. y Mikulec, J.. Theoretical and experimental study of chemical equilibrium in the systems Si-Cl and Si-Cl-H. Calculation of chemical equilibrium in the systmes Si-Cl and Si-Cl-H. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1989, 54(11), 2896-2909.
- [65] Bures, M. y Cerny, C.. Calculation of thermodynamic functions of halogen derivatives of silane and germane. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1984, 49(5), 1211-1227.
- [66] Kleijn, C. R.. Computational modeling of transport phenomena and detailed chemistry in chemical vapor deposition-a benchmark solution, *Thin Solid Films*, 2000, 365(2), 294-306.
- [67] Air Liquide. Gas Encyclopedia. URL: <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp> (visitado: 05/06/2008).
- [68] Paul J. Schupf Scientific Computing Center. Molecular structure calculations. Chemistry Department (Colby College), Waterville. URL: <http://www.colby.edu/chemistry/webmo/mointro.html> (29/09/2003).
- [69] National Institute of Standards and Technology (NIST). Libro del web de química del NIST. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (visitado: 05/11/2003).
- [70] Simmrock, H. K.; Janowsky, R. y Ohnsorge, A.. Volume II (parts 1-2): Critical data of pure substance chemistry data series. En *DECHEMA: Chemistry Data Series* (29-30, 35-36, 40, 854 y 858). Berlin: Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen e. v., 1986.
- [71] Glembin, D.; Kappler, F. R.; Curatolo, L. y Trapani, V. (Dynamit Nobel AG). Method for the separation of chlorosilanes from a gaseous mixture containing hydrogen chloride and hydrogen. United States Patent US 4490343, 1984.
- [72] Sinnott, R. K. (Ed.). Volume 6: chemical engineering design. En *Coulson and Richardson's chemical engineering* (492-633). Oxford: Butterworth-Heinemann (3ª edición), 2001.
- [73] Hansen, H. K.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A.; Schiller, M. y Gmehling, J.. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1991, 30(10), 2352-2355.

- [74] Company consortium for the revision, extension and further development of the group contribution methods UNIFAC, modified UNIFAC (Dortmund) and the predictive equation of state PSRK. UNIFAC matrix, 2006. URL: http://134.106.215.86/UNIFAC/downloads/pub_mod_par.pdf, <http://134.106.215.86/UNIFAC/Default.htm>, (visitado: 06/09/2007).
- [75] Cheng, K.-W. y Chen, Y.-P.. Applications of chemical engineering thermodynamics on supercritical technology. *Bulletin of the College of Engineering N. T. U.*, 2002, 84, 45-57.
- [76] Christov, M. y Dohrn, R.. Review: High-pressure fluid phase equilibria—Experimental methods and systems investigated (1994-1999). *Fluid Phase Equilibria*, 2002, 202, 153-218.
- [77] Hála, E.; Pick, J.; Fried, V. y Vilím O.. *Vapour-liquid equilibrium* (253-287). London: Pergamon Press Ltd., 1958.
- [78] Dvoskin, N.. Tesis doctoral “Thermodynamic equilibrium of new organic mixtures for absorption heat pumps”. Department of Mechanical Engineering (Faculty of Engineering Sciences, Ben-Gurion University of the Negev), Israel, 2004.
- [79] Lee, H.-S. y Lee, H.. High-pressure phase equilibria for the carbon dioxide-2-pentanol and carbon dioxide-water-2-pentanol systems. *Fluid Phase Equilibria*, 1998, 150-151, 695-701.
- [80] Othmer, D. F.. Composition of vapors from boiling solutions: improved equilibrium still. *Analytical Chemistry Journal*, 1948, 20(8), 763-766.
- [81] Sauceau, M.; Fages, J.; Letourneau, J.-J. y Richon, D.. A novel apparatus for accurate measurements of solid solubilities in supercritical phases. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2000, 39, 4609-4614.
- [82] Yoon, J.-H.; Lee, H.-S. y Lee, H.. High-pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide+methanol, carbon dioxide+ethanol, and carbon dioxide+methanol+ethanol. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1993, 38, 53-55.
- [83] Seo, J.; Lee, S. y Kim, H.. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria for the ethanol + n-heptane system near the critical region. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2002, 47(4), 974-977.
- [84] Moodley, K.; Ramjugernath, D. y Raal, J. D.. High-pressure vapour-liquid equilibrium apparatus for low-temperature studies. *Proceedings of the 17th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics (ICTT)*, 28 julio-2 agosto 2002, Rostock, póster S2P-22.
- [85] Othmer, D. F. y Morley, F. R.. Composition of vapors from boiling binary solutions. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1946, 38(7), 751-757.
- [86] Figuiere, P.; Hom, J. F.; Laugier, S.; Renon, H.; Richon, D. y Szwarc, H.. Vapor-liquid equilibria up to 40000 kPa and 400 °C: a new static method. *AIChE Journal*, 1980, 26(5), 872-875.
- [87] Nakayama, T.; Sagara, H.; Arai, K. y Saito, S.. High pressure liquid-liquid equilibria for the system of water, ethanol and 1,1-difluoroethane at 323,2 K. *Fluid Phase Equilibria*, 1987, 38(1-2), 109-127.
- [88] Othmer, D. F.; Moeller, W. P.; Englund, S. W. y Christopher, R. G.. Composition of vapors from boiling binary systems. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1951, 43(3), 707-711.
- [89] Othmer, D. F.; Silvis, S. J. y Spiel, A.. Composition of vapors from boiling binary solutions. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1952, 44(8), 1864-1872.

- [90] Scheeline, H. W. y Gilliland, E. R.. Vapor-liquid equilibrium in the system propane-isobutylene. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1939, 31(8), 1050-1057.
- [91] Gelus, E.; Marple Jr., S. y Miller, M. E.. Vapor-liquid equilibria of hydrocarbon systems above atmospheric pressure. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1949, 41(8), 1757-1761.
- [92] Mühlbauer, A. L. y Raal, J. D.. Measurement and thermodynamic interpretation of high-pressure vapour-liquid equilibria in the toluene-CO₂ system. *Fluid Phase Equilibria*, 1991, 64, 213-236.
- [93] Houzelle, C.; Legret, D.; Richon, D. y Renon, H.. Vapour-liquid equilibria of corrosive components using a dynamic method: a new flow apparatus. *Fluid Phase Equilibria*, 1983, 11(2), 179-185.
- [94] Yoon, J.-H.; Chun, M.-K.; Hong, W.-H. y Lee, H.. High-pressure phase equilibria for carbon dioxide-methanol-water system: experimental data and critical evaluation of mixing rules, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1993, 32, 2881-2887.
- [95] Laboratory of Thermophysical Properties GmbH (Carl von Ossietzky Universität of Oldenburg). URL: http://www.ltp-oldenburg.de/our_experimental_facilities.htm (visitado: 04/11/2003).
- [96] Industrial Chemistry-Gmehling Group (Institute for Pure and Applied Chemistry, Carl von Ossietzky Universität of Oldenburg). URL: <http://www.uni-oldenburg.de/tchemie/7179.html> (visitado: 04/11/ 2003).
- [97] National Institute of Standards and Technology (NIST). Measurement capabilities of the experimental properties of fluids group. URL: <http://fluidproperties.nist.gov/instruments.html> (visitado: 05/11/2003).
- [98] Chemical Engineering and Plant Design Group (Department of Chemical Technology, Helsinki University of Technology). URL: <http://www.tkk.fi/Units/ChemEng/research/VLE/index.html> (visitado: 05/11/2003).
- [99] The Laboratory of Thermodynamics (Department of Thermodynamics Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Science). URL: http://che.konyang.ac.kr/Course/THERMO/Links/vle_lab.htm (visitado: 05/11/2003).
- [100] Laboratoire de Thermodynamique des Équilibres entre Phases (Centre Réacteurs et Processus, École des Mines de Paris). URL: <http://www.ensmp.fr/~richon/> (visitado : 05/11/2003).
- [101] Institute of Thermal and Separation Processes (Department of Processing Technology and Energy Systems, Technische Universität Hamburg-Harburg). URL: <http://www.tu-harburg.de/vt2/> (visitado: 05/11/2003).
- [102] Im, J.; Bae, W. y Kim, H.. High-pressure vapor liquid equilibria of binary CO₂-THF system. *Proceedings of the 9th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE) and the 30th Australasian Chemical Engineering Conference (CHEMECA)*, 29 septiembre-3 octubre 2002, Christchurch, artículo n° 192.
- [103] Renon, H. y Richon, D.. Device for determining physical characteristics of a fluid, such as its liquid-vapor equilibrium pressure. United States patent US 4393689, 1983.

- [104] Othmer, D. F.. Composition of vapors from boiling binary solutions. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1928, 20(7), 743-746.
- [105] Gillespie, D. T. C.. Vapor-liquid equilibrium still for miscible liquids. *Industrial and Engineering Chemistry and Analytical Edition*, 1946, 18(9), 575-577.
- [106] de la Fuente B, J. C. y Bottini, S. B.. High-pressure phase equilibria and thermodynamic modelling for the binary systems CO_2 +lemon oil and C_2H_6 +lemon oil. *Fluid Phase Equilibria*, 2000, 175(1-2), 45-52.
- [107] SITEC-Sieber Engineering AG. URL: <http://www.sitec-hp.ch/SITEC/Ph.htm> (visitado: 07/11/2003).
- [108] Thar Technologies, Inc.. URL: <http://www.thartech.com/index.php?page=sys> (visitado: 07/11/2003).

2 Equilibrio líquido-vapor (ELV) de las mezclas de clorosilanos

El estudio del equilibrio líquido-vapor (ELV) de las mezclas de clorosilanos (SiCl_4 , SiHCl_3 y SiH_2Cl_2) es esencial porque aporta la información necesaria para el correcto diseño de las columnas de destilación en las que tiene lugar la separación y purificación del clorosilano utilizado como fuente de silicio en el reactor de deposición química en fase vapor. El estudio que se desarrolla a continuación se centró, concretamente, en dos aspectos principales:

- Elección del modelo termodinámico con el que manejar la información relativa al ELV de las mezclas de clorosilanos.
- Medida experimental del ELV de las mezclas de clorosilanos bajo las condiciones utilizadas en el proceso de separación y purificación.

La primera cuestión se abordó mediante el estudio del ELV de las mezclas formadas por los compuestos orgánicos análogos a los clorosilanos (CCl_4 , CHCl_3 y CH_2Cl_2). Esta tarea no sólo permitió elegir un modelo termodinámico adecuado sino que, además, aportó información sobre las posibles tendencias en términos de ELV de las mezclas de clorosilanos e hizo posible probar el equipo diseñado y construido para la medida de datos de ELV.

La medida experimental del ELV con un equipo diseñado y construido específicamente para dicho fin fue uno de los objetivos de este trabajo, que tuvo su origen en la falta de datos de ELV publicados para las mezclas de clorosilanos y la imposibilidad de llevar a cabo una predicción de los mismos.

El 25 de agosto de 2005 la NASA hizo públicos los primeros resultados correspondientes al proyecto *Low Cost Solar Array Project* dentro del programa sobre energía solar del DOE/JPL (*Department of Energy/Jet Propulsion Laboratory*). El objetivo del proyecto, ejecutado por la Union Carbide Corporation entre 1975 y 1979, era el desarrollo y la ejecución del proceso de purificación de silano para la obtención de silicio de grado electrónico. Dada la dificultad para la medida experimental directa del ELV de mezclas de clorosilanos dentro de los plazos temporales necesarios, en el cálculo y diseño final de las columnas de destilación se utilizó la información recogida en dicho informe.

2.1 Elección del modelo termodinámico

La elección del modelo termodinámico se realizó tras el estudio del ELV de mezclas de CCl_4 , CHCl_3 y CH_2Cl_2 . El uso de clorosilanos en estas pruebas no era recomendable dado su carácter corrosivo, tóxico, pirofórico y su gran reactividad en presencia de agua. En cualquier ambiente

con cierta humedad reaccionan de forma exotérmica, descomponiéndose para dar sílice (SiO₂) y cloruro de hidrógeno (HCl).

Se eligieron los organoclorados anteriores porque son compuestos análogos a los clorosilanos y de manejo mucho más simple, aunque contengan cloro. Por otro lado, como se observa en los datos recogidos en el anexo 2.A, las propiedades de los clorosilanos y los organoclorados son de orden similar, así como la tendencia entre los compuestos de cada familia. En términos de ELV, esta semejanza permite prever la posible existencia de desviaciones acusadas de la idealidad en las mezclas de clorosilanos, en caso de que también aparezcan en las mezclas de organoclorados.

2.1.1 Medida del ELV de mezclas de CCl₄, CHCl₃ y CH₂Cl₂ a 760 mmHg

El análisis del ELV de las mezclas de CCl₄, CHCl₃ y CH₂Cl₂ se inició con la medida de la temperatura, la presión y la composición de las dos fases en equilibrio. En particular, se utilizó un equipo específico para estas aplicaciones conocido como ebullómetro. Su funcionamiento presenta dos características esenciales:

- El equilibrio se alcanza fijando previamente el valor de la presión, que debe permanecer constante en todo el experimento.
- La fase líquida y la fase vapor circulan continuamente en el interior del ebullómetro, contribuyendo a alcanzar el equilibrio en menos tiempo.

El funcionamiento de este sistema tiene la principal ventaja de que los datos isobáricos son representativos de la separación por destilación y que su modo de operación es, además, similar al de una columna real.

A continuación, se describen brevemente el dispositivo y el procedimiento experimental.

2.1.1.1 Fundamento

Los experimentos se realizaron con cada una de las posibles mezclas binarias, esto es, las mezclas CHCl₃-CCl₄, CH₂Cl₂-CHCl₃ y CH₂Cl₂-CCl₄. Para cualquier mezcla binaria en ELV, la regla de las fases de Gibbs establece:

$$L = C - F + 2 = 2 \text{ grados de libertad} \quad (2.1)$$

donde:

L es el número de grados de libertad.

$C = 2$ es el número de componentes del sistema.

$F = 2$ es el número de fases en equilibrio.

Es decir, fijadas dos de las variables que definen el sistema binario (presión, temperatura, composición de la mezcla inicial o composición de las fases en equilibrio), el resto quedan perfectamente determinadas a partir de las anteriores y las relaciones de equilibrio.

En estos experimentos se fijó la presión en el interior del ebullómetro y se utilizó una mezcla inicial de cierta composición, esto es, dos variables fijas. Cuando el sistema alcanzó el estado estacionario y, por tanto, el ELV, la temperatura y la composición de cada fase adquirieron su valor correspondiente bajo dichas condiciones. En el ELV, temperatura, presión y composición de cada fase permanecen constantes en el tiempo.

2.1.1.2 Instalación

Los experimentos se realizaron en un ebullómetro de vidrio cuyo esquema básico se representa en la figura 2.1. Dada la limitada resistencia mecánica del equipo a presiones por encima de la atmosférica, el estudio del ELV se limitó a 760 mmHg (1,01325 bar).

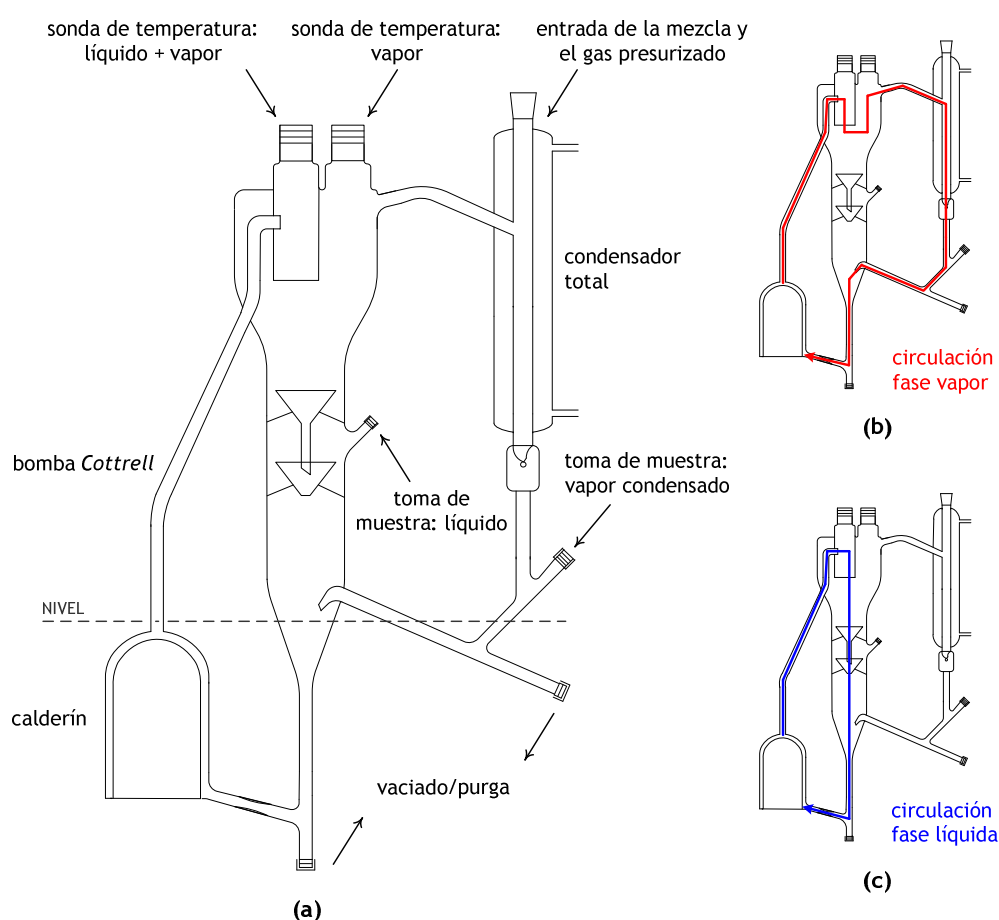


Figura 2.1. Esquema del ebullómetro de vidrio utilizado en la medida del ELV de mezclas de CCl_4 , CHCl_3 y CH_2Cl_2 : (a) elementos principales del ebullómetro, (b) circulación de la fase vapor en el interior del ebullómetro, (c) circulación de la fase líquida en el interior del ebullómetro.

La instalación experimental completa incluía, además, los siguientes elementos:

- Una resistencia eléctrica ubicada en el interior del calderín, que aportaba el calor necesario para que la mezcla entrara en ebullición.

- Aislamiento externo del ebulómetro con lana de vidrio con el propósito de que la separación líquido-vapor tuviera lugar de forma adiabática. Efectivamente, la energía que aportaba la resistencia eléctrica a la mezcla debía ser equiparable a la utilizada para condensar la fase vapor.
- Gas presurizado para garantizar la presión deseada en el interior del ebulómetro, que se mantenía constante durante todo el experimento. En concreto, se utilizó N_2 para mantener una presión constante de 760 mmHg (1,01325 bar). Este gas inerte no produce errores significativos en la medida de datos de ELV hasta presiones del orden de 15 bar. Incluso, aunque bajo esas condiciones pudiese llegar a su disolución completa hasta saturación, sólo supondría un contenido en impurezas de aproximadamente 0,7 % en el peor de los casos [1]. Entre la fuente de N_2 y el ebulómetro existía un depósito de gran volumen cuya función era la amortiguación de las posibles fluctuaciones de presión que podían afectar negativamente al establecimiento del ELV.

Cada experimento en el ebulómetro se inició cargando la mezcla en su interior hasta un nivel tal como el que se indica, aproximadamente, en la figura 2.1. A continuación, se fijó la presión y, seguidamente, se inició el aporte de calor a través de la resistencia eléctrica.

El tubo situado sobre el calderín actuaba a modo de bomba *Cottrell*. Cuando la mezcla entraba en ebullición, el vapor que se iba formando ascendía a través del tubo por convección natural, arrastrando consigo gotas de líquido. Este movimiento facilitaba la circulación de ambas fases en el interior del ebulómetro, tal y como se representa en la figura 2.1. En el cuerpo central del ebulómetro, por diferencia de densidades el líquido caía y regresaba al calderín, en tanto que el vapor seguía su camino hacia el condensador.

Mientras que una sonda medía la temperatura de la mezcla de líquido y vapor ascendente, otra medía la temperatura del vapor que llegaba al condensador. Durante la circulación de ambas fases en el interior del ebulómetro y a presión constante, sólo cuando ambas temperaturas prácticamente coincidían y eran constantes en el tiempo, se podía considerar que se había alcanzado el equilibrio. Concretamente, se tomaba muestra transcurridos, al menos, 30 minutos desde este punto para asegurar las condiciones de equilibrio.

El análisis de las muestras se realizó mediante cromatografía de gases. Las condiciones del análisis aplicado sobre las muestras de organoclorados se recogen en el anexo 2.B.

2.1.1.3 Procedimiento

En cada experimento realizado a una presión fija, P , se obtienen los valores en el ELV de la temperatura, T , la composición de la fase líquida, x , y la composición de la fase vapor, y . Estos datos corresponden a un único punto en un diagrama de equilibrio isobárico ($T-x,y$) o en un diagrama de distribución isobárico ($y-x$) de la mezcla estudiada.

Es decir, la construcción de los diagramas completos de equilibrio de cada mezcla binaria exigió la realización de varios experimentos a la misma presión pero distinta concentración de la mezcla inicial. De esta manera, para cada mezcla se recorría todo el intervalo de composiciones de las fases líquida y vapor (de 0 a 1 mol/mol) y el intervalo de posibles temperaturas (desde el punto de ebullición a esa presión del componente más volátil de la mezcla hasta el punto de ebullición del más pesado) en el equilibrio.

A continuación, se evaluó la consistencia termodinámica de los datos experimentales de ELV de cada mezcla que, seguidamente, se ajustaron a varios modelos termodinámicos (Wilson, NRTL, UNIQUAC, Wong-Sandler). El objetivo del ajuste, en el que se obtuvieron los parámetros de cada modelo, era elegir uno de ellos para los cálculos posteriores sobre las columnas de destilación de clorosilanos.

Para evaluar la calidad y validez de los parámetros del modelo elegido, en el ebulómetro también se realizaron varios experimentos con mezclas ternarias de CH_2Cl_2 - CHCl_3 - CCl_4 de distinta composición. Los resultados experimentales obtenidos para esas mezclas ternarias se compararon con los valores predichos con el modelo termodinámico.

2.1.2 Resultados del ELV de mezclas de CCl_4 , CHCl_3 y CH_2Cl_2 a 760 mmHg

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la medida del ELV de las mezclas binarias de CCl_4 , CHCl_3 y CH_2Cl_2 a 760 mmHg. La información incluye los datos experimentales, la evaluación de su consistencia termodinámica, su ajuste a los modelos de Wilson, NRTL, UNIQUAC y Wong-Sandler y sus diagramas de equilibrio isobáricos.

2.1.2.1 Datos de ELV experimentales y desviaciones obtenidas en su ajuste

Las tablas 2.1 a 2.3 reúnen los datos de ELV experimentales (T , x , y) obtenidos, respectivamente, para las mezclas binarias CHCl_3 - CCl_4 , CH_2Cl_2 - CHCl_3 y CH_2Cl_2 - CCl_4 a 760 mmHg (1,01325 bar). La información recogida en dichas tablas sigue el formato habitualmente utilizado en la base de datos DECHEMA. De ese modo, se incluyen, además, las desviaciones entre los valores experimentales y estimados con varios modelos termodinámicos (ΔT , Δy) y el resultado del ensayo de consistencia termodinámica aplicado sobre los datos experimentales. La desviación absoluta media y la desviación máxima recogidas en dichas tablas se calcularon de la siguiente manera:

- Desviación absoluta media: $\sum_i^k |\text{valor estimado}_i - \text{valor experimental}_i| / k$ (en K o mol/mol).
- Desviación máxima: $\text{máximo}(\text{valor estimado}_i - \text{valor experimental}_i)$ (en K o mol/mol).

Los datos experimentales de ELV se ajustaron a los modelos de Wilson, NRTL, UNIQUAC y Wong-Sandler.

Cuando se estudia el equilibrio de fases, el primer objetivo es establecer una correlación entre los datos existentes. Habitualmente, los datos relativos al comportamiento de las fases en ELV de mezclas binarias se utilizan para obtener los parámetros de los modelos de ajuste. Posteriormente, estos parámetros pueden ser utilizados con precaución para predecir el ELV bajo otras condiciones y/o cuando se trabaja con las mezclas multicomponentes. El modelo ideal sería aquél que, teniendo fundamento teórico, utiliza propiedades físicas fácilmente medibles para predecir el equilibrio de fases en todas las condiciones posibles. No obstante, no existe tal modelo ideal y el estudio del equilibrio de fases es todavía un caso específico. De hecho, de forma general se pueden identificar, por un lado, los modelos de coeficientes de actividad o

energía libre de exceso, que se aplican únicamente sobre la fase líquida y a presiones bajas o moderadas. Por otro lado, las ecuaciones cúbicas de estado se pueden utilizar en todo el intervalo de densidades aunque, preferiblemente, a presiones altas. En cualquier caso siempre existen algunas limitaciones y, tradicionalmente, para modelizar el ELV de mezclas se siguen dos métodos [2]:

- *Los métodos heterogéneos:* estos métodos aplican un modelo diferente a cada fase. La fase vapor se trata como si fuera un gas ideal o bien se describe con una ecuación cúbica de estado o la ecuación del virial, mientras que sobre la fase líquida se aplica un modelo de energía libre de exceso. Estos métodos son bastante flexibles aunque se suelen aplicar a baja presión. Además, son incapaces de explicar la continuidad que en la zona crítica existe entre la fase líquida y la fase vapor.
- *Los métodos homogéneos:* estos métodos utilizan el mismo modelo, generalmente una ecuación cúbica de estado, para describir las dos fases en equilibrio. El método respeta la continuidad en el punto crítico pero su aplicación se limita a mezclas simples y apolares, siendo preferible que su intervalo de aplicación abarque la alta presión.

En este trabajo, se utilizaron los modelos de energía libre de exceso de Wilson (1964), NRTL (1968) y UNIQUAC (1975) para describir el comportamiento de la fase líquida en ELV. Dado que el ELV de las mezclas de organoclorados se estudió a baja presión (760 mmHg), la fase vapor se pudo tratar correctamente como gas ideal. Es decir, esta modelización del ELV seguía las pautas de un método heterogéneo.

Los modelos de Wilson, NRTL y UNIQUAC son los modelos de composición local más ampliamente utilizados en la representación del ELV. Sus diferencias radican en las distintas hipótesis que utilizan para establecer la relación entre la energía interna de la mezcla y la energía libre de exceso. Además, manejan diferentes expresiones para describir el entorno de una molécula [2]. El concepto de composición local es la base de los principales desarrollos teóricos modernos en la termodinámica molecular del comportamiento de disoluciones líquidas [2-4]. Concretamente, estos modelos definen la propiedad termodinámica G^E/RT como función de la temperatura y la composición exclusivamente, puesto que para líquidos a presiones bajas o moderadas su dependencia con la presión es muy débil. En el anexo 2.C se recogen las expresiones matemáticas básicas que definen estos modelos.

En el análisis del ELV de las mezclas de CCl_4 , CHCl_3 y CH_2Cl_2 también se aplicó el modelo de Wong-Sandler. Este modelo forma parte de una nueva ruta recientemente desarrollada, que utiliza simultáneamente los modelos basados en ecuaciones cúbicas de estado y los modelos de energía libre de exceso. Estos nuevos modelos tratan de combinar las principales ventajas de los métodos heterogéneos y los métodos homogéneos. Su objetivo es describir correctamente el ELV de un gran número de mezclas de interés en la industria química y potenciar la predicción del equilibrio en sistemas no ideales. A este grupo pertenecen, entre otros, los modelos de Huron y Vidal (1979), Michelsen, Huron y Vidal (1990) y Wong y Sandler (1992). El modelo de Wong-Sandler tiene la principal ventaja de retener la variación cuadrática del segundo coeficiente del virial, \mathbf{B} (véase la ecuación (2.26) en el anexo 2.C), y ser menos complejo que los otros modelos mencionados [2-3].

En esta ocasión, el modelo de Wong-Sandler se aplicó combinando la ecuación cúbica de estado de Soave-Redlich-Kwong y la ecuación NRTL con una regla de mezcla apropiada (anexo 2.C). Es decir, un único modelo que no es dependiente de la densidad permite describir correctamente el comportamiento de ambas fases en equilibrio, es decir, los límites de alta (fase líquida) y baja

(fase vapor) densidad. En consecuencia, el modelo de Wong-Sandler tiene un gran potencial para la extrapolación en un amplio intervalo de temperatura y presión [2-3]. Además, puede utilizar los parámetros del modelo NRTL obtenidos con anterioridad para la mezcla o recogidos en alguna base de datos como DECHEMA, ya que utiliza información de la energía libre de exceso a baja presión.

En este trabajo se han utilizado dos ensayos de consistencia termodinámica de gran aplicación, el ensayo de Herington, Redlich y Kister (1951) y el ensayo de Wisniak (1993). Una descripción detallada de ambos se encuentra en las referencias [5-9]. En ambos ensayos, la evaluación de la consistencia termodinámica del conjunto de datos experimentales P - T - x - y se desarrolla en torno a la ecuación de Gibbs-Duhem. La ecuación de Gibbs-Duhem establece una relación entre las propiedades de una disolución y las propiedades parciales de sus componentes. Cuando se aplica sobre la energía libre de exceso en una mezcla binaria, la ecuación adopta la siguiente forma:

$$\sum_{i=1}^2 x_i d\bar{G}_i^E = \sum_{i=1}^2 x_i d \ln \gamma_i = \frac{V^E}{RT} dP - \frac{H^E}{RT^2} dT \quad (2.2)$$

En la ecuación anterior se ha utilizado la relación dada por la ecuación (2.3), según la cual la función $\ln \gamma_i$ es una propiedad molar parcial con respecto a G^E/RT .

$$\left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{G^E}{RT} \right) \right]_{P,T,x_j \neq x_i} = \frac{\bar{G}^E}{RT} = \ln \gamma_i \quad (2.3)$$

Es decir, la ecuación de Gibbs-Duhem (ecuación (2.2)) impone una restricción adicional sobre los coeficientes de actividad, que tal vez no sea satisfecha por los valores experimentales que contienen un error sistemático. Si eso ocurre, los datos experimentales con los que se obtienen $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ y que se utilizan para calcular G^E/RT en los modelos de Wilson, NRTL, UNIQUAC y Wong-Sandler, no concuerdan con los valores de $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ que se calculan posteriormente a partir de la ecuación (2.3), que implícitamente contiene la ecuación de Gibbs-Duhem. Se dice, entonces, que los datos no son termodinámicamente consistentes. Por tanto, o los datos originales son necesariamente incorrectos o el modelo utilizado no ofrece una correlación adecuada que los represente de forma precisa.

El resultado del ensayo de Herington, Redlich y Kister se considera positivo (+), esto es, los datos son termodinámicamente consistentes, si la desviación calculada oscila entre -10 % y +10 %. Fuera del intervalo anterior el resultado del ensayo es negativo (-), es decir, los datos no son termodinámicamente consistentes.

Por otro lado, la desviación máxima que se admite en el ensayo de Wisniak es del 3 % en aquellos casos en los que se conocen las entalpías de vaporización de los componentes de la mezcla, y del 5 % si hubo que recurrir a su estimación. Bajo estas condiciones, el ensayo se considera positivo (+) y, por tanto, los datos son termodinámicamente consistentes.

Tabla 2.1. ELV de la mezcla CHCl₃-CCl₄ a 760 mmHg: datos experimentales y desviación de los valores estimados con varios modelos termodinámicos.

Id.	EXPERIMENTAL			WILSON		NRTL		UNIQUAC		WONG-SANDLER	
	T (K)	x (mol/mol)	y (mol/mol)	ΔT (K)	Δy (mol/mol)	ΔT (K)	Δy (mol/mol)	ΔT (K)	Δy (mol/mol)	ΔT (K)	Δy (mol/mol)
1	349,85	0,0000	0,0000	0,03	0,0000	0,03	0,0000	0,03	0,0000	0,08	0,0000
2	348,25	0,0485	0,0842	0,07	0,0096	0,09	0,0132	0,07	0,0103	0,35	-0,0003
3	347,65	0,0796	0,1502	-0,07	-0,0114	-0,04	-0,0076	-0,06	-0,0108	0,16	-0,0159
4	346,75	0,1127	0,1783	0,04	0,0067	0,06	0,0114	0,05	0,0073	0,24	0,0064
5	346,15	0,1481	0,2209	-0,01	0,0029	0,00	0,0079	-0,01	0,0035	0,02	0,0148
6	345,35	0,1752	0,2617	0,03	0,0056	0,04	0,0111	0,03	0,0061	0,17	0,0111
7	345,25	0,1828	0,2723	0,00	0,0024	0,01	0,0079	0,00	0,0030	0,11	0,0105
8	343,35	0,2785	0,3929	-0,06	-0,0064	-0,06	-0,0001	-0,06	-0,0060	0,01	0,0066
9	342,85	0,2823	0,4001	0,07	0,0058	0,08	0,0122	0,07	0,0062	0,39	0,0039
10	342,75	0,3132	0,4276	-0,08	-0,0063	-0,08	0,0002	-0,08	-0,0058	-0,04	0,0101
11	341,05	0,3891	0,5130	0,01	-0,0012	0,02	0,0052	0,02	-0,0009	0,28	0,0024
12	339,55	0,4894	0,6107	-0,03	-0,0073	-0,02	-0,0020	-0,03	-0,0071	0,22	0,0055
13	338,65	0,5556	0,6636	-0,02	-0,0045	-0,02	-0,0002	-0,02	-0,0044	0,20	0,0004
14	337,95	0,5997	0,7035	0,04	-0,0031	0,04	0,0003	0,04	-0,0030	0,31	-0,0034
15	336,95	0,6952	0,7760	0,01	-0,0034	0,01	-0,0015	0,00	-0,0034	0,18	-0,0014
16	336,45	0,7408	0,8151	0,01	-0,0059	0,01	-0,0047	0,01	-0,0059	0,17	-0,0060
17	335,05	0,9011	0,9346	-0,03	-0,0071	-0,03	-0,0073	-0,03	-0,0070	0,00	-0,0070
18	334,45	0,9594	0,9718	0,07	0,0009	0,07	0,0007	0,07	0,0009	0,07	-0,0016
19	334,15	1,0000	1,0000	0,09	0,0000	0,09	0,0000	0,09	0,0000	0,03	0,0000
Desviación absoluta media				0,04	0,0048	0,04	0,0049	0,04	0,0048	0,16	0,0063
Desviación máxima				0,09	-0,0114	0,09	0,0132	0,09	-0,0108	0,39	-0,0159
Ensayo de Herington, Redlich y Kister (desviación %)				+ (-6,99 %)				+ (-6,58 %)			
Ensayo de Wisniak (desviación %)				+ (3,72 %)				+ (1,73 %)			

Tabla 2.2. ELV de la mezcla CH₂Cl₂-CHCl₃ a 760 mmHg: datos experimentales y desviación de los valores estimados con varios modelos termodinámicos.

Id.	EXPERIMENTAL			WILSON		NRTL		UNIQUAC		WONG-SANDLER	
	T (K)	x (mol/mol)	y (mol/mol)	ΔT (K)	Δy (mol/mol)	ΔT (K)	Δy (mol/mol)	ΔT (K)	Δy (mol/mol)	ΔT (K)	Δy (mol/mol)
1	334,15	0,0000	0,0000	0,10	0,0000	0,09	0,0000	0,09	0,0000	0,03	0,0000
2	333,05	0,0139	0,0635	-0,56	0,0029	0,00	-0,0017	0,00	-0,0020	0,35	-0,0286
3	332,05	0,0371	0,1263	-0,69	-0,0131	-0,03	-0,0104	-0,04	-0,0106	0,38	-0,0409
4	331,05	0,0738	0,1652	-0,79	-0,0006	0,02	0,0000	0,02	-0,0002	0,12	-0,0116
5	329,45	0,1236	0,2529	-0,42	-0,0244	0,02	-0,0041	0,02	-0,0040	0,14	-0,0187
6	328,75	0,1710	0,2956	-0,83	-0,0068	-0,06	-0,0065	-0,06	-0,0063	-0,45	0,0069
7	327,15	0,2256	0,3635	-0,49	-0,0062	0,00	0,0025	0,00	0,0029	-0,35	0,0116
8	326,35	0,2587	0,4101	-0,44	-0,0122	-0,03	-0,0035	-0,03	-0,0030	-0,42	0,0060
9	324,85	0,3104	0,4729	-0,11	-0,0139	0,02	0,0018	0,02	0,0022	-0,24	0,0035
10	323,65	0,3613	0,5329	-0,03	-0,0169	0,00	-0,0025	0,00	-0,0022	-0,26	-0,0017
11	322,55	0,4106	0,5834	0,02	-0,0153	-0,01	-0,0038	-0,01	-0,0037	-0,28	-0,0030
12	321,75	0,4463	0,6002	0,09	0,0036	0,05	0,0115	0,04	0,0115	-0,25	0,0136
13	320,65	0,4997	0,6522	0,13	0,0020	0,03	0,0075	0,02	0,0073	-0,25	0,0086
14	318,75	0,6039	0,7466	0,11	-0,0032	-0,04	-0,0040	-0,04	-0,0043	-0,29	-0,0027
15	317,45	0,6697	0,8022	0,28	-0,0080	-0,01	-0,0064	-0,01	-0,0066	-0,12	-0,0107
16	316,55	0,7247	0,8286	0,28	0,0051	0,02	0,0037	0,02	0,0036	-0,09	0,0003
17	315,65	0,7930	0,8789	0,12	0,0007	-0,04	-0,0050	-0,04	-0,0049	-0,18	-0,0055
18	314,65	0,8542	0,9204	0,21	-0,0024	0,00	-0,0048	0,00	-0,0046	-0,03	-0,0086
19	314,25	0,8910	0,9340	0,08	0,0059	-0,02	0,0004	-0,02	0,0006	-0,10	0,0002
20	313,45	0,9260	0,9598	0,38	0,0002	0,13	0,0037	0,13	0,0039	0,23	-0,0043
21	313,35	0,9580	0,9788	0,04	-0,0011	-0,02	-0,0034	-0,01	-0,0032	-0,03	-0,0040
22	312,95	0,9867	0,9931	0,04	-0,0001	0,01	-0,0001	0,01	-0,0001	0,03	-0,0011
23	312,85	1,0000	1,0000	-0,04	0,0000	-0,03	0,0000	-0,03	0,0000	-0,03	0,0000
Desviación absoluta media				0,27	0,0063	0,03	0,0038	0,03	0,0038	0,20	0,0083
Desviación máxima				-0,83	-0,0244	0,13	0,0115	0,13	0,0115	-0,45	-0,0409
Ensayo de Herington, Redlich y Kister (desviación %)								+ (-3,98 %)		+ (-5,03 %)	
Ensayo de Wisniak (desviación %)								+ (3,72 %)		+ (2,12 %)	

Tabla 2.3. ELV de la mezcla CH₂Cl₂-CCl₄ a 760 mmHg: datos experimentales y desviación de los valores estimados con varios modelos termodinámicos.

Id.	EXPERIMENTAL			WILSON		NRTL		UNIQUAC		WONG-SANDLER	
	T (K)	x (mol/mol)	y (mol/mol)	ΔT (K)	Δy (mol/mol)	ΔT (K)	Δy (mol/mol)	ΔT (K)	Δy (mol/mol)	ΔT (K)	Δy (mol/mol)
1	349,85	0,0000	0,0000	0,03	0,0000	0,03	0,0000	0,03	0,0000	0,08	0,0000
2	349,75	0,0001	0,0003	0,00	0,0042	0,00	0,0050	0,00	0,0044	0,23	0,0001
3	349,65	0,0004	0,0011	0,00	0,0067	0,00	0,0082	0,00	0,0071	0,33	0,0004
4	349,65	0,0016	0,0031	0,00	0,0047	0,01	0,0061	0,00	0,0050	0,35	0,0027
5	349,45	0,0033	0,0126	0,00	0,0020	0,01	0,0043	0,01	0,0025	0,15	-0,0005
6	349,35	0,0035	0,0096	0,01	0,0081	0,01	0,0112	0,01	0,0088	0,35	0,0032
7	349,05	0,0076	0,0255	0,00	0,0027	0,02	0,0069	0,01	0,0036	0,20	0,0023
8	347,75	0,0194	0,0659	0,01	0,0063	0,04	0,0150	0,02	0,0080	0,35	0,0045
9	347,65	0,0220	0,0769	-0,01	-0,0004	0,03	0,0083	-0,01	0,0013	0,20	0,0028
10	346,65	0,0256	0,1027	0,02	0,0065	0,05	0,0172	0,02	0,0084	0,72	-0,0098
11	346,35	0,0215	0,1193	0,01	0,0004	0,04	0,0115	0,01	0,0023	1,22	-0,0402
12	344,85	0,0545	0,1707	-0,01	-0,0002	0,03	0,0107	-0,01	0,0012	-0,10	0,0175
13	343,95	0,0614	0,1884	0,03	0,0100	0,05	0,0205	0,03	0,0110	0,10	0,0209
14	343,65	0,0706	0,2189	-0,04	-0,0086	-0,01	0,0014	-0,04	-0,0076	-0,39	0,0166
15	343,25	0,0792	0,2205	-0,01	0,0015	0,01	0,0112	-0,01	0,0024	-0,68	0,0376
16	340,65	0,0915	0,3010	0,01	-0,0014	0,01	0,0053	0,01	-0,0010	0,57	-0,0105
17	341,25	0,0988	0,2781	0,01	0,0041	0,01	0,0117	0,01	0,0046	-0,41	0,0280
18	339,55	0,1108	0,3227	0,03	0,0075	0,02	0,0130	0,03	0,0078	0,23	0,0098
19	338,75	0,1419	0,3525	-0,01	0,0011	-0,03	0,0059	-0,01	0,0016	-0,92	0,0366
20	338,05	0,1424	0,3573	0,03	0,0138	0,01	0,0178	0,03	0,0142	-0,35	0,0331
21	337,55	0,1484	0,3848	0,00	0,0005	-0,02	0,0039	0,00	0,0009	-0,26	0,0156
22	336,95	0,1533	0,3985	0,01	0,0021	-0,01	0,0050	0,01	0,0025	-0,01	0,0099
23	336,55	0,1718	0,3966	0,02	0,0141	-0,01	0,0168	0,02	0,0145	-0,60	0,0393
24	333,75	0,2048	0,4709	0,01	0,0089	0,00	0,0101	0,02	0,0093	0,25	0,0105
25	333,15	0,2063	0,4800	0,04	0,0135	0,03	0,0144	0,04	0,0138	0,70	0,0036
26	332,05	0,2065	0,5075	0,06	0,0111	0,06	0,0119	0,06	0,0114	1,65	-0,0231

Id.	EXPERIMENTAL			WILSON		NRTL		UNIQUAC		WONG-SANDLER	
	T (K)	x (mol/mol)	y (mol/mol)	ΔT (K)	Δy (mol/mol)	ΔT (K)	Δy (mol/mol)	ΔT (K)	Δy (mol/mol)	ΔT (K)	Δy (mol/mol)
27	329,75	0,2555	0,5625	0,05	0,0086	0,07	0,0000	0,05	0,0088	1,57	-0,0201
28	328,55	0,2936	0,5978	0,01	0,0008	0,04	0,0050	0,01	0,0011	1,15	-0,0153
29	325,75	0,3514	0,6712	0,02	-0,0117	0,06	0,0082	0,02	-0,0115	1,54	-0,0336
30	324,55	0,3988	0,6954	-0,01	-0,0093	0,04	0,0061	-0,01	-0,0091	1,06	-0,0182
31	324,85	0,4244	0,6978	-0,12	-0,0156	-0,06	0,0043	-0,12	-0,0153	0,03	-0,0013
32	324,25	0,4249	0,6948	-0,04	-0,0014	0,01	0,0112	-0,04	-0,0012	0,54	0,0023
33	322,85	0,4913	0,7248	-0,10	0,0007	-0,04	0,0069	-0,10	0,0009	-0,07	0,0190
34	321,65	0,5237	0,7587	-0,08	-0,0071	-0,03	0,0149	-0,09	-0,0068	0,15	0,0063
35	320,25	0,5452	0,7942	0,03	-0,0136	0,06	0,0114	0,03	-0,0133	0,85	-0,0152
36	319,35	0,5824	0,7961	0,08	0,0043	0,09	0,0172	0,07	0,0047	0,80	0,0041
37	319,55	0,6040	0,8085	-0,06	-0,0091	-0,04	0,0083	-0,07	-0,0087	0,14	0,0035
38	318,15	0,6410	0,8329	0,07	-0,0030	0,06	0,0115	0,07	-0,0026	0,62	-0,0012
39	317,75	0,6863	0,8590	-0,05	-0,0156	-0,06	0,0297	-0,05	-0,0151	0,09	-0,0047
40	316,85	0,7022	0,8642	0,12	-0,0019	0,08	0,0105	0,12	-0,0015	0,62	-0,0022
41	316,55	0,7783	0,8878	0,04	-0,0124	-0,17	0,0043	-0,14	-0,0090	-0,43	0,0090
42	316,55	0,7334	0,8852	-0,14	-0,0095	0,00	0,0202	0,04	-0,0119	0,33	-0,0085
43	316,45	0,7400	0,8816	0,05	-0,0062	0,01	0,0010	0,04	-0,0058	0,31	-0,0020
44	316,85	0,7454	0,8692	-0,07	-0,0015	-0,09	0,0108	-0,07	-0,0010	-0,15	0,0127
45	315,65	0,7863	0,8918	0,08	0,0054	0,03	0,0108	0,08	0,0059	0,27	0,0085
46	315,55	0,7920	0,9010	0,07	-0,0005	0,02	0,0118	0,07	0,0000	0,27	0,0019
47	315,55	0,7977	0,9069	0,04	-0,0052	-0,02	0,0045	0,04	-0,0048	0,18	-0,0014
48	315,25	0,8095	0,9107	0,08	-0,0013	0,02	0,0163	0,08	-0,0009	0,28	-0,0001
49	314,75	0,8402	0,9246	0,09	0,0000	0,03	0,0023	0,10	0,0004	0,28	-0,0005
50	314,55	0,8621	0,9295	0,06	0,0029	0,00	0,0033	0,06	0,0033	0,15	0,0041
51	313,95	0,9056	0,9481	0,06	0,0050	0,00	0,0151	0,06	0,0053	0,11	0,0048
52	313,85	0,9149	0,9441	0,07	0,0120	0,02	-0,0152	0,08	0,0123	0,08	0,0130
53	313,85	0,9211	0,9518	0,02	0,0063	-0,03	0,0082	0,02	0,0065	0,00	0,0082
54	313,85	0,9392	0,9730	-0,08	-0,0106	-0,12	0,0126	-0,08	-0,0104	-0,22	-0,0044

Id.	EXPERIMENTAL			WILSON		NRTL		UNIQUAC		WONG-SANDLER	
	T (K)	x (mol/mol)	y (mol/mol)	ΔT (K)	Δy (mol/mol)	ΔT (K)	Δy (mol/mol)	ΔT (K)	Δy (mol/mol)	ΔT (K)	Δy (mol/mol)
55	313,25	0,9828	0,9922	-0,05	-0,0080	-0,06	0,0101	-0,05	-0,0079	-0,19	-0,0017
56	312,85	1,0000	1,0000	-0,03	0,0000	-0,03	0,0087	-0,03	0,0000	-0,03	0,0000
Desviación absoluta media				0,04	0,0059	0,03	0,0099	0,04	0,0062	0,43	0,0112
Desviación máxima				-0,14	-0,0156	-0,17	0,0297	-0,14	-0,0153	1,65	-0,0402
Ensayo de Herington, Redlich y Kister (desviación %)						+ (-7,30 %)				+ (-7,51 %)	
Ensayo de Wisniak (desviación %)						+ (3,59 %)				+ (2,41 %)	

Tabla 2.4. Datos de ELV experimentales y estimados para algunas mezclas ternarias de CH_2Cl_2 - CHCl_3 - CCl_4 a 760 mmHg. $T \equiv [\text{K}]$. $x, y \equiv [\text{mol/mol}]$.

Id.	EXPERIMENTAL							NRTL						WONG-SANDLER					
	T	$x_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$	x_{CHCl_3}	x_{CCl_4}	$y_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$	y_{CHCl_3}	y_{CCl_4}	$x_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$	x_{CHCl_3}	x_{CCl_4}	$y_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$	y_{CHCl_3}	y_{CCl_4}	$x_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$	x_{CHCl_3}	x_{CCl_4}	$y_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$	y_{CHCl_3}	y_{CCl_4}
1	348,65	0,0086	0,0198	0,9716	0,0213	0,0308	0,9478	0,0078	0,0199	0,9723	0,0278	0,0350	0,9373	0,0078	0,0199	0,9723	0,0278	0,0350	0,9373
2	341,75	0,0255	0,2211	0,7534	0,0551	0,2866	0,6583	0,0342	0,2416	0,7242	0,0460	0,3265	0,6275	0,0342	0,2416	0,7242	0,0460	0,3265	0,6275
3	340,05	0,0195	0,3962	0,5843	0,0468	0,4821	0,4711	0,0311	0,4228	0,5461	0,0219	0,5356	0,4425	0,0311	0,4228	0,5461	0,0219	0,5356	0,4425
4	332,05	0,2143	0,1219	0,6638	0,4709	0,0658	0,4633	0,2557	0,0615	0,6828	0,5364	0,0286	0,4350	0,2557	0,0615	0,6828	0,5364	0,0286	0,4350
5	333,05	0,1400	0,4376	0,4224	0,2693	0,4406	0,2901	0,1816	0,4480	0,3705	0,2862	0,4492	0,2646	0,1816	0,4480	0,3705	0,2862	0,4492	0,2646
6	323,05	0,4002	0,3793	0,2205	0,6148	0,2714	0,1138	0,3695	0,3615	0,2690	0,6368	0,2347	0,1284	0,3695	0,3615	0,2690	0,6368	0,2347	0,1284
7	328,65	0,2268	0,2623	0,5109	0,4502	0,2414	0,3084	0,1920	0,2221	0,5859	0,3788	0,1768	0,4445	0,1920	0,2221	0,5859	0,3788	0,1768	0,4445
8	328,25	0,2499	0,4814	0,2686	0,3870	0,4811	0,1319	0,3094	0,5349	0,1557	0,5086	0,4329	0,0584	0,3094	0,5349	0,1557	0,5086	0,4329	0,0584
9	331,25	0,1637	0,6156	0,2206	0,2076	0,6981	0,0943	0,1243	0,7443	0,1314	0,1712	0,7694	0,0594	0,1243	0,7443	0,1314	0,1712	0,7694	0,0594
10	333,05	0,1030	0,6009	0,2961	0,1954	0,5873	0,2173	0,1326	0,5767	0,2907	0,1668	0,6374	0,1959	0,1326	0,5767	0,2907	0,1668	0,6374	0,1959
11	328,95	0,2016	0,6244	0,1740	0,3422	0,5477	0,1100	0,1404	0,5424	0,3173	0,1962	0,5890	0,2147	0,1403	0,5426	0,3171	0,2075	0,5787	0,2137

Atendiendo a la información recogida en las tablas 2.1 a 2.3, los datos de ELV experimentales de cada mezcla binaria estudiada son termodinámicamente consistentes. En primer lugar, la desviación calculada en el ensayo de Herington, Redlich y Kister se localiza entre -10 % y +10 %. En segundo lugar, la desviación obtenida en el ensayo de Wisniak, para cuya aplicación se utilizaron entalpías de vaporización estimadas, es inferior a 5 %. Es decir, ambos ensayos confirman la calidad de los datos experimentales P - T - x - y para representar correctamente el ELV de las mezclas CHCl_3 - CCl_4 , CH_2Cl_2 - CHCl_3 y CH_2Cl_2 - CCl_4 a 760 mmHg. Por tanto, si estos datos experimentales se modelizan adecuadamente, se podrían utilizar para diseñar las columnas de destilación en las que tenga lugar la separación de estos compuestos.

Los resultados de las tablas 2.1 a 2.3 indican que la aplicación de los modelos de Wilson, NRTL, UNIQUAC y Wong-Sandler lleva a desviaciones entre los valores ajustados y experimentales reducidas y, aproximadamente, del mismo orden. Las mayores desviaciones, debidas probablemente a errores de carácter experimental, se obtienen para la mezcla CH_2Cl_2 - CCl_4 . El CH_2Cl_2 es un compuesto muy volátil ($T_{\text{ne}} = 313$ K) que, en los experimentos de ELV en el ebulómetro de vidrio, dificultó la correcta toma de muestra y el análisis de su composición. Además, la gran diferencia entre su temperatura de ebullición y la del CCl_4 ($T_{\text{ne}} = 349,9$ K) ocasionó fluctuaciones más bruscas de las variables de equilibrio, siendo requeridos tiempos más largos para lograr la estabilización.

2.1.2.2 Parámetros de los modelos y coeficientes de actividad a dilución infinita

Las tablas 2.5, 2.6 y 2.7 reúnen los parámetros de los modelos de Wilson, NRTL, UNIQUAC y Wong-Sandler (véase el anexo 2.C) obtenidos en el ajuste de los datos experimentales de cada mezcla binaria. Además, también incluyen la desviación estándar (σ_{std}) de cada parámetro y el coeficiente de actividad a dilución infinita (γ_i^∞). γ_i^∞ se calculó, tal y como se describe en el anexo 2.C, a partir de los parámetros de cada modelo.

Tabla 2.5. Mezcla $\text{CHCl}_3(1)$ - $\text{CCl}_4(2)$ a 760 mmHg: parámetros de los modelos aplicados y coeficientes de actividad a dilución infinita.

Parámetros	Wilson		NRTL		UNIQUAC		Wong-Sandler	
	valor	σ_{std}	valor	σ_{std}	valor	σ_{std}	valor	σ_{std}
a_{12}	21,5	26,2	-1,02	8,10	-7,88	1,75	-1,02	8,10
a_{21}	60,0	4,58	0,51	11,8	15,3	6,90	0,51	11,8
b_{12} (K)	5855	3735	-267	3823	-6494	509	-267	3823
b_{21} (K)	-11067	1263	94,3	4037	3213	1176	94,3	4037
c_{12}	-6,25	1,90	0,106	1,39	7,34	0,299	0,106	1,39
c_{21}	-2,21	0,781	-0,0810	2,03	-3,48	0,593	-0,0810	2,03
d_{12} (1/K)	-0,00972	0,0450	0,00708	0,0479	-0,0450	0,00471	0,00708	0,0479
d_{21} (1/K)	-0,0415	0,0117	-0,00461	0,0590	-0,0152	0,0110	-0,00461	0,0590
$e_{12} = e_{21}$			-0,749	9,13			-0,749	9,13
$f_{12} = f_{21}$ (1/K)			0,00881	0,0896			0,00881	0,0896
k_{ij}							0,0201	0,00764
γ_1^∞	1,26		1,15		1,23		1,15	
γ_2^∞	1,24		1,25		1,64		1,25	

Tabla 2.6. Mezcla CH₂Cl₂(1)-CHCl₃(2) a 760 mmHg: parámetros de los modelos aplicados y coeficientes de actividad a dilución infinita.

Parámetros	Wilson		NRTL		UNIQUAC		Wong-Sandler	
	valor	σ_{std}	valor	σ_{std}	valor	σ_{std}	valor	σ_{std}
a_{12}	-80,0	0	-0,0101	6,94	28,3	2,39	-0,0101	6,94
a_{21}	-15,1	50,2	-0,0641	14,5	-27,5	6,21	-0,0641	14,5
b_{12} (K)	-10000	0	-31,7	2118	-9446	622	-31,7	2118
b_{21} (K)	-5950	0	-1264	6778	9196	1475	-1264	6778
c_{12}	37,1	1,64	$-8,05 \cdot 10^{-5}$	1,09	4,87	0,414	$-8,05 \cdot 10^{-5}$	1,09
c_{21}	9,29	11,1	$1,70 \cdot 10^{-4}$	2,51	-3,41	1,07	$1,70 \cdot 10^{-4}$	2,51
d_{12} (1/K)	-0,326	0,0287	-0,00352	0,0188	-0,0822	0,00627	-0,00352	0,0188
d_{21} (1/K)	-0,0598	0,0443	0,0186	0,102	0,0544	0,0174	0,0186	0,102
$e_{12} = e_{21}$			-0,371	3,12			-0,371	3,12
$f_{12} = f_{21}$ (1/K)			0,0121	0,106			0,0121	0,106
k_{ij}							0,0416	0,0205
γ_1^∞	4,60		1,37		1,39		1,37	
γ_2^∞	1,11		1,23		1,40		1,23	

Tabla 2.7. Mezcla CH₂Cl₂(1)-CCl₄(2) a 760 mmHg: parámetros de los modelos aplicados y coeficientes de actividad a dilución infinita.

Parámetros	Wilson		NRTL		UNIQUAC		Wong-Sandler	
	valor	σ_{std}	valor	σ_{std}	valor	σ_{std}	valor	σ_{std}
a_{12}	-20,9	841	-3,85	16,5	-1,69	2,38	-3,85	16,5
a_{21}	-8,63	6,47	9,94	4,27	-11,9	8,03	9,94	4,27
b_{12} (K)	-1579	0	1388	1399	-537	534	1388	1399
b_{21} (K)	-1270	0	-1487	1251	-1290	0	-1487	1251
c_{12}	10,4	174	-0,406	2,70	-0,461	0,411	-0,406	2,70
c_{21}	1,17	1,39	0,127	1,63	7,25	1,61	0,127	1,63
d_{12} (1/K)	-0,113	0,513	0,00668	0,0138	0,0204	0,00530	0,00668	0,0138
d_{21} (1/K)	0,0192	0,00716	-0,0185	0,0170	-0,0848	0,00794	-0,0185	0,0170
$e_{12} = e_{21}$			3,30	0			3,30	0
$f_{12} = f_{21}$ (1/K)			-0,264	0,0973			-0,264	0,0973
k_{ij}							0,0801	0,0117
γ_1^∞	4,30		4,68		3,33		4,68	
γ_2^∞	1,98		2,20		2,58		2,20	

Cuando el coeficiente de actividad (γ_i) es igual a 1, el comportamiento de la fase líquida en términos de ELV es perfectamente ideal bajo esas condiciones. Sin embargo, si $\gamma_i > 1$ o $\gamma_i < 1$ existe una desviación positiva o negativa, respectivamente, del comportamiento ideal. En consecuencia, la variación de la presión total del sistema (P) con la composición de la fase líquida (x_i) deja de ser lineal y cae por encima del valor predicho por la ley de Raoult (ecuación (2.4)) si la desviación es positiva, y por debajo en caso contrario.

$$P = \sum_i P_i = \sum_i (P_i^s x_i) \quad (2.4)$$

donde P_i es la presión parcial del componente i en la fase líquida y P_i^s es su presión de vapor.

En la práctica, la mayoría de los sistemas en ELV sólo cumplen la ley de Raoult aproximadamente y, especialmente, a concentraciones intermedias. El coeficiente de actividad a dilución infinita (γ_i^∞) es una medida objetiva de las desviaciones de la idealidad de la mezcla líquida en términos de ELV porque, si existen desviaciones, éstas son más apreciables en un medio muy diluido.

La información recogida en la tabla 2.5 indica que la mezcla $\text{CHCl}_3\text{-CCl}_4$ es prácticamente ideal. Los coeficientes de actividad a dilución infinita para ambos componentes están muy próximos a la unidad. Además, teniendo en cuenta la desviación estándar de los parámetros, esta mezcla binaria es la que mejor ajuste ofrece para todos los modelos.

La utilización de CH_2Cl_2 dificultó la experimentación dada su gran volatilidad. Como resultado, los datos de ELV de sus mezclas presentaron cierta oscilación y su ajuste a los distintos modelos empleados era de menor calidad desde el punto de vista matemático. De hecho, en las mezclas binarias con CH_2Cl_2 la desviación estándar de algún parámetro es cero (tablas 2.6 y 2.7) porque éste se fijó, finalmente, en el valor que proporcionaba la mejor correlación.

La mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CHCl}_3$ también es una mezcla prácticamente ideal ya que los coeficientes de actividad a dilución infinita están próximos a la unidad. El valor de $\gamma_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}^\infty$ obtenido con el modelo de Wilson se desvía notablemente del calculado con los otros modelos. La diferencia se debe, probablemente, a un valor no representativo de los parámetros del ajuste que conduce a una evaluación errónea del coeficiente de actividad a dilución infinita.

La mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CCl}_4$ presenta una desviación positiva apreciable en el intervalo de alta concentración de CH_2Cl_2 . En el extremo opuesto, esto es, cuando la concentración de CCl_4 es elevada, la desviación positiva es de menor magnitud. Una desviación positiva implica que, en la mezcla, la tendencia de las moléculas de la fase líquida a escapar hacia la fase vapor es mayor que cuando se trata del compuesto puro. Este comportamiento es resultado de la diferente naturaleza de ambos compuestos en términos de polaridad. El CH_2Cl_2 es muy polar ($p = 1,81$ D) mientras que el CCl_4 es apolar ($p = 0,01$ D). Esta diferencia favorece que las interacciones $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CCl}_4$ sean mucho más débiles que las interacciones $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_2\text{Cl}_2$.

A diferencia de los modelos NRTL y UNIQUAC, que ofrecen resultados comparables, la calidad de los parámetros obtenidos con el modelo de Wilson es ligeramente peor. Además, como el modelo de Wilson tiene una capacidad limitada para la predicción de desviaciones de la idealidad en fase líquida, este modelo terminó no siendo elegido para su aplicación posterior sobre las mezclas de clorosilanos.

Por otro lado, el ajuste con el modelo UNIQUAC requiere, además de la información de ELV (P - T - x - y) de la mezcla binaria, el uso de los parámetros de volumen (r_i) y área (q_i) de cada componente. Para el CCl_4 , CHCl_3 y CH_2Cl_2 estos datos se conocen perfectamente (véase el anexo 2.A). Sin embargo, para los clorosilanos no es posible localizar dicha información en las bases de datos bibliográficas ni tampoco realizar su estimación mediante métodos de contribución de grupos. Es decir, aunque UNIQUAC da un ajuste excelente de los datos de ELV experimentales, no se puede aplicar a las mezclas de clorosilanos.

Por esa razón, la elección del modelo a utilizar, posteriormente, con las mezclas de clorosilanos y con el que diseñar las columnas de destilación que las separan se centró en los modelos NRTL y Wong-Sandler. La obtención de sus parámetros sólo necesita la información de ELV (P - T - x - y) de las mezclas binarias.

2.1.2.3 Diagramas de equilibrio isobáricos

En las figuras 2.2 a 2.4, los datos experimentales se representan simultáneamente con los resultados obtenidos en su ajuste con el modelo NRTL y el modelo de Wong-Sandler.

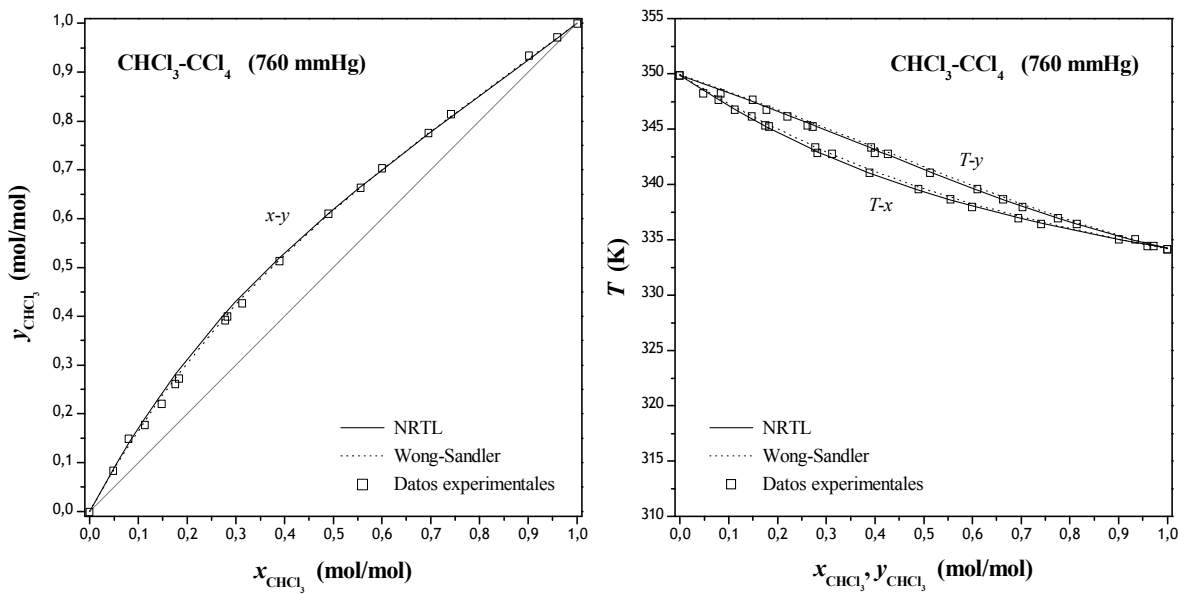


Figura 2.2. Diagramas de equilibrio isobáricos de la mezcla CHCl_3 - CCl_4 a 760 mmHg. Datos experimentales (\square) y su ajuste con el modelo NRTL (—) y el modelo de Wong-Sandler (---).

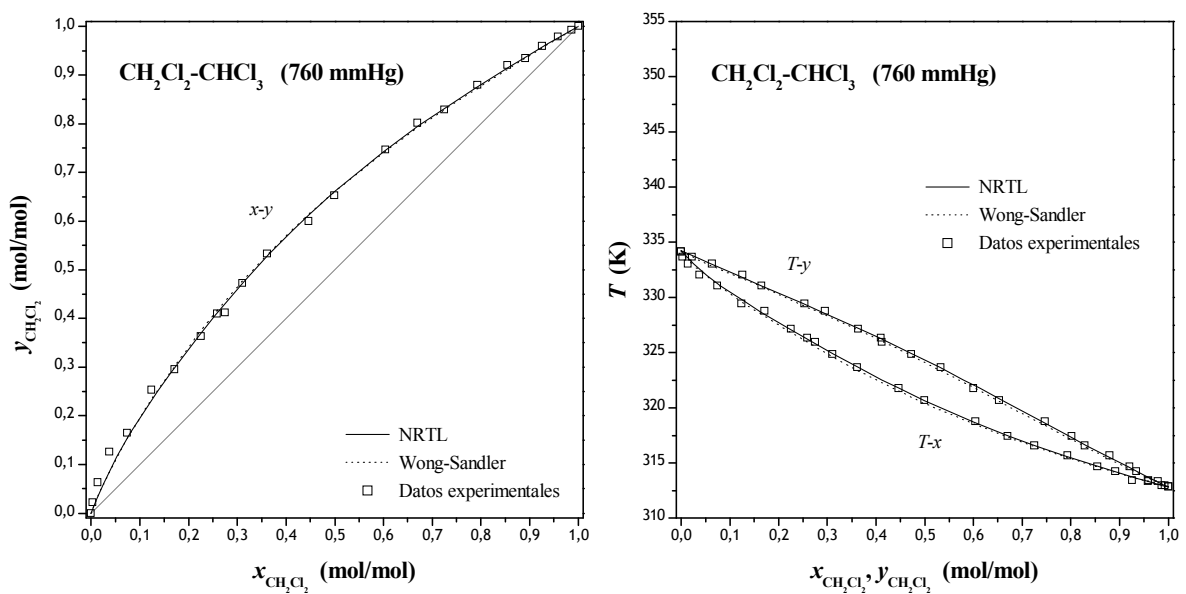


Figura 2.3. Diagramas de equilibrio isobáricos de la mezcla CH_2Cl_2 - CHCl_3 a 760 mmHg. Datos experimentales (\square) y su ajuste con el modelo NRTL (—) y el modelo de Wong-Sandler (---).

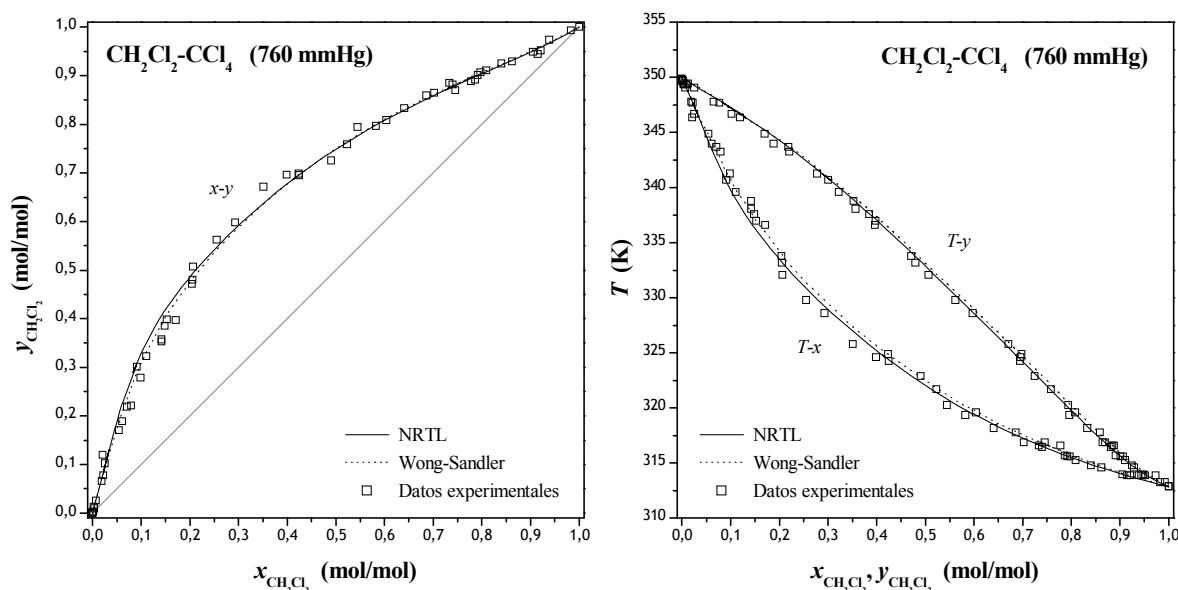


Figura 2.4. Diagramas de equilibrio isobáricos de la mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CCl}_4$ a 760 mmHg. Datos experimentales (\square) y su ajuste con el modelo NRTL (—) y el modelo de Wong-Sandler (---).

En las figuras anteriores se aprecia que los dos modelos, NRTL y Wong-Sandler, ofrecen una buena correlación de los datos experimentales. Además, las gráficas también confirman las tendencias anteriormente comentadas en cuanto a la existencia o no de desviaciones de la idealidad en el ELV.

Si se atiende al diagrama de equilibrio isobárico ($y-x$), se observa que es bastante simétrico tanto para la mezcla $\text{CHCl}_3\text{-CCl}_4$ como para la mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CHCl}_3$. A efectos de ELV, esta simetría es un indicio de carácter ideal. No obstante, el diagrama ($y-x$) de la mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CCl}_4$ es algo más asimétrico. En concreto, se observa que la curva ($y-x$) tiende a acercarse a la diagonal hacia el extremo $x_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} \rightarrow 1$ y $y_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} \rightarrow 1$.

La destilación es una técnica que separa los componentes de una mezcla en función de su volatilidad relativa. La volatilidad relativa es una medida de la facilidad de la separación. Si la volatilidad relativa es alta, un componente de la mezcla tiene una tendencia mucho mayor a vaporizar (es más volátil) que el otro, y su separación por destilación será fácil. Cuando la tendencia a vaporizar de los componentes es similar, la volatilidad relativa se acerca a la unidad y su separación por destilación será difícil. La mayor proximidad de la curva ($y-x$) a la diagonal y de las curvas ($T-y$) y ($T-x$) entre sí, revela que la volatilidad relativa calculada para las mezclas binarias $\text{CHCl}_3\text{-CCl}_4$ y $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CHCl}_3$ es más reducida que para la mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CCl}_4$. Por tanto, su separación por destilación está menos favorecida. En una mezcla binaria, la volatilidad relativa (α_{12}) se calcula con la ecuación (2.5). A partir de los datos experimentales correspondientes a la composición de la fase líquida (x_i) y la composición de la fase vapor (y_i) (tablas 2.1 a 2.3) se estima una volatilidad relativa media de 1,7 para la mezcla $\text{CHCl}_3(1)\text{-CCl}_4(2)$, 2,2 para la mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2(1)\text{-CHCl}_3(2)$ y 3,1 para la mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2(1)\text{-CCl}_4(2)$.

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{y_1(1-x_1)}{x_1(1-y_1)} \quad (2.5)$$

2.1.3 Predicción del ELV de mezclas de CCl₄, CHCl₃ y CH₂Cl₂

Se realizó una predicción de datos de ELV de varias mezclas ternarias a 760 mmHg, así como de la mezcla CHCl₃-CCl₄ bajo otras condiciones de presión.

El objetivo de estas predicciones era comprobar la validez del modelo NRTL y el modelo de Wong-Sandler, desarrollados con la información obtenida para las mezclas binarias de organoclorados. El análisis permitió evaluar si los dos modelos son realmente representativos del sistema o si, por el contrario, existen diferencias entre ambos que puedan llevar a rechazar definitivamente uno de ellos.

2.1.3.1 Mezclas ternarias a 760 mmHg

En el ebulómetro de vidrio se realizaron varios experimentos con mezclas ternarias de CCl₄, CHCl₃ y CH₂Cl₂. Los resultados de ELV experimentales y los valores estimados con el modelo NRTL y el modelo de Wong-Sandler se representan en la figura 2.5. En particular, se representan los valores estimados para la composición de la fase líquida y vapor ($x_{i, \text{estimada}}$ e $y_{i, \text{estimada}}$) frente a los correspondientes valores experimentales ($x_{i, \text{experimental}}$ e $y_{i, \text{experimental}}$).

La tabla 2.4, ya mostrada con anterioridad, muestra los datos de ELV experimentales y los valores estimados mediante el modelo NRTL y el modelo de Wong-Sandler para algunas mezclas ternarias de CH₂Cl₂-CHCl₃-CCl₄ a 760 mmHg.

Por un lado, la figura 2.5 muestra que los dos modelos, NRTL y Wong-Sandler, realizan prácticamente la misma predicción del ELV de mezclas ternarias. Por tanto, ambos modelos ofrecen la misma capacidad para predecir el comportamiento en el equilibrio de las mezclas multicomponente.

Por otro lado, su predicción se puede considerar satisfactoria. En la mayoría de las mezclas ternarias estudiadas, la desviación de la concentración estimada respecto del valor experimental es del orden de ± 5 %. En general, la concentración de la fase vapor presenta una mayor desviación porque también es la fase que plantea más problemas. Los datos experimentales referidos a la fase vapor suelen tener más error, puesto que resultan de la toma de muestra y el análisis de la fase en equilibrio más rica en compuestos volátiles.

En definitiva, la predicción del ELV de mezclas multicomponente con el modelo NRTL y el modelo de Wong-Sandler, ambos desarrollados a partir de mezclas binarias, se puede considerar bastante precisa y representativa. Es decir, ambos modelos son válidos para ser aplicados con dicho fin.

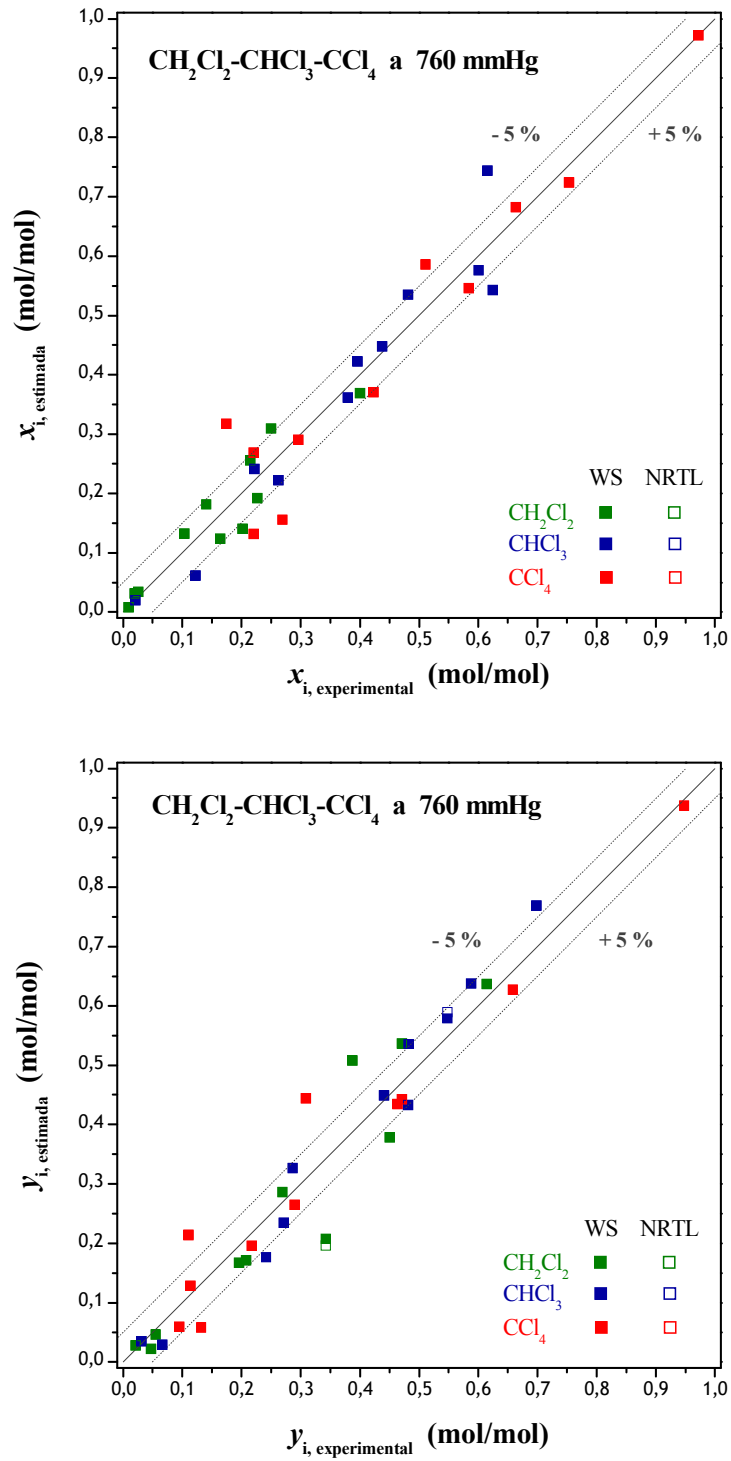


Figura 2.5. Composición de equilibrio estimada con los modelos NRTL y Wong-Sandler (WS) frente al correspondiente valor experimental para varias mezclas ternarias de CCl₄, CHCl₃ y CH₂Cl₂ a 760 mmHg.

2.1.3.2 Mezcla binaria CHCl₃-CCl₄ bajo otras condiciones

Góral, Orazc y Warycha [10-11] publicaron datos experimentales de ELV relativamente recientes para la mezcla CHCl₃-CCl₄ a vacío. Las condiciones de presión y temperatura que utilizaron difieren sólo ligeramente de las empleadas en este trabajo para el desarrollo de los modelos. No obstante, sus datos de ELV experimentales se compararon con los valores predichos con el modelo NRTL y el modelo de Wong-Sandler, con la intención de comprobar si estos se pueden aplicar en otras condiciones. Los resultados se presentan en la figura 2.6.

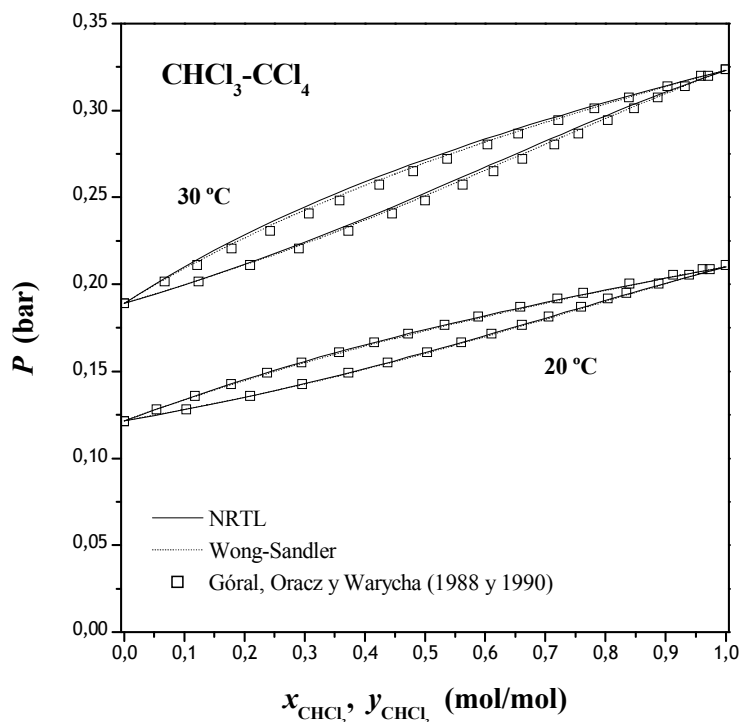


Figura 2.6. Datos de ELV de la mezcla CHCl₃-CCl₄ a 20 °C y 30 °C: valores experimentales [10-11] frente a valores predichos con el modelo NRTL y el modelo de Wong-Sandler.

La figura anterior confirma que ambos modelos predicen el ELV bastante bien en condiciones distintas a aquéllas en las cuales se obtuvieron sus parámetros. Realmente, sería necesario confirmarlo en otras condiciones un poco más alejadas de las anteriores, pero la falta de datos experimentales no permitió realizar esta comparación. De hecho, esta verificación sería realmente útil con el modelo de Wong-Sandler, que está especialmente preparado para la predicción a mayor presión y temperatura.

Si se observa en detalle la figura 2.6, a 20 °C ambos modelos realizan prácticamente la misma predicción. Sin embargo, a 30 °C existe una pequeña diferencia entre ambos, aunque muy poco significativa. El modelo de Wong-Sandler realiza una mejor predicción. Realmente, al aumentar la temperatura y, por tanto, la presión, cabría esperar que el modelo de Wong-Sandler ofreciese mejores resultados dado su mayor potencial para la predicción del ELV.

2.1.4 Elección del modelo termodinámico a utilizar con clorosilanos

Como se ha comentado anteriormente, habrá que elegir entre el modelo NRTL y el modelo de Wong-Sandler para modelizar el ELV de las mezclas de clorosilanos y, posteriormente, diseñar el proceso de separación y purificación de aquel clorosilano utilizado como fuente de silicio.

En el análisis del ELV de las mezclas de organoclorados, cuando el modelo NRTL se utilizó para describir el comportamiento de la fase líquida, la fase vapor se consideró ideal. En general, la utilización de modelos distintos para cada fase (métodos heterogéneos) plantea problemas para la correcta descripción del ELV cerca de la región crítica. Inicialmente, por su propio fundamento teórico el modelo NRTL tiene dificultades para analizar el equilibrio si, bajo las mismas condiciones, algún componente de la mezcla no está en fase líquida como compuesto puro. Los problemas son especialmente notables si la temperatura de la mezcla está por encima de la temperatura crítica de alguno de sus componentes. Por otro lado, los modelos de energía libre de exceso sólo son estrictamente válidos a presiones bajas o moderadas [3-4].

Las limitaciones anteriores planteaban dos inconvenientes en el caso del ELV de las mezclas de clorosilanos. En primer lugar, en este punto de desarrollo del trabajo se desconocían las condiciones de separación en el proceso de obtención de SoG-Si a partir de MG-Si. No se conocían los intervalos de presión y temperatura en las columnas de destilación ni en el separador gas(vapor)-líquido que podría ser necesario incluir. Además, en bibliografía (véase el capítulo 1, *Introducción*) se mencionan presiones de operación de 1-25 bar o incluso 40 bar cuando se trabaja con SiH₄. En segundo lugar, las corrientes a tratar están formadas por clorosilanos y otro tipo de impurezas tales como H₂, HCl, B₂H₆, PH₃, BCl₃... Algunas de estas impurezas son gases incondensables y, en otros casos, compuestos cuya temperatura crítica está por debajo de la temperatura crítica de la mezcla.

En contrapartida, el modelo de Wong-Sandler pertenece a un grupo de reciente aplicación en el análisis del equilibrio de fases, que surgió con la intención de superar las limitaciones de los métodos tradicionales. El modelo de Wong-Sandler proporciona una correlación del ELV generalmente comparable a la obtenida con los métodos heterogéneos. Sin embargo, a diferencia de los anteriores, combina simultáneamente las ventajas de las ecuaciones de estado y los modelos de energía libre de exceso, y extiende su intervalo de aplicación. El modelo de Wong-Sandler puede utilizarse para extrapolar en un amplio intervalo de temperatura y presión que llega hasta 200 °C y cientos de bares por encima de las condiciones en las cuales fueron obtenidos sus parámetros. Por otro lado, las corrientes del proceso de purificación de silicio contienen, además de los clorosilanos, otros compuestos de distinta funcionalidad química. En estos casos, si la corriente no contiene compuestos supercríticos o que confieran un carácter muy asimétrico, el modelo de Wong-Sandler es el más preciso a la hora de extrapolar con la temperatura y la presión [2-3].

Finalmente, y como resultado de las observaciones anteriores, se eligió el modelo de Wong-Sandler para describir el ELV de las mezclas de clorosilanos y diseñar los equipos del proceso de obtención de SoG-Si en los que tiene lugar su separación.

2.2 Datos bibliográficos de ELV de mezclas de clorosilanos

Al inicio de este trabajo todavía no existía información bibliográfica disponible relativa al ELV de mezclas de clorosilanos. Además, tampoco fue posible la aplicación de métodos predictivos del ELV tales como UNIFAC [12-13]. Aún hoy día, las bases de datos de estos métodos no contienen información sobre los parámetros de interacción de grupos como “Cl” o “SiCl”.

La escasez de información sobre el ELV de mezclas de clorosilanos se debe, fundamentalmente, a que la investigación en esta área siempre ha estado muy enfocada a los compuestos con carbono, pilar básico de la industria química.

Esta situación motivó que el enfoque inicial del trabajo se centrara en la medida experimental directa del ELV de mezclas de clorosilanos, tarea que requirió el diseño y construcción de un equipo para dicha aplicación.

Por otro lado, la falta de datos experimentales de origen propio en los plazos temporales necesarios, obligó a recurrir a la información recogida en el informe *Low Cost Solar Array Project* publicado en 2005 [14] para elaborar el modelo de Wong-Sandler con el que describir el ELV de las mezclas SiH₂Cl₂-SiHCl₃ y SiHCl₃-SiCl₄. Los resultados del ajuste, recogidos en los siguientes apartados, se utilizaron posteriormente en el diseño de las columnas de destilación empleadas para la separación y purificación del clorosilano utilizado como fuente de SoG-Si. Las mezclas binarias SiH₂Cl₂-SiHCl₃ y SiHCl₃-SiCl₄ contienen los componentes clave de las dos columnas de destilación a diseñar:

- Primera columna de destilación: el SiHCl₃ es el clave ligero y el SiCl₄ es el clave pesado.
- Segunda columna de destilación: el SiH₂Cl₂ es el clave ligero y el SiHCl₃ es el clave pesado.

2.2.1 Datos bibliográficos y su ajuste con el modelo de Wong-Sandler

Las tablas 2.8 y 2.9 recogen los datos experimentales aportados por el informe *Low Cost Solar Array Project* [14], así como las desviaciones obtenidas en su ajuste con el modelo de Wong-Sandler.

Los datos experimentales de la mezcla SiH₂Cl₂-SiHCl₃ fueron obtenidos a 7, 14 y 21 bar. En cuanto a la mezcla SiHCl₃-SiCl₄, todos los datos de ELV fueron obtenidos a una presión de, aproximadamente, 740 mmHg (0,987 bar).

Atendiendo a la información de las tablas 2.8 y 2.9, todos los datos experimentales son termodinámicamente consistentes, aunque los correspondientes a la mezcla SiH₂Cl₂-SiHCl₃ a 7 bar se encuentran cerca del límite superior permitido en el ensayo de Herington, Redlich y Kister (10 %) [6-8]. El ensayo de Wisniak no se aplicó sobre la mezcla SiH₂Cl₂-SiHCl₃ porque sus datos experimentales fueron obtenidos a presiones por encima de la atmosférica. Las expresiones de este ensayo [9] utilizan la versión de la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación (2.6)) que se obtiene tras realizar las siguientes simplificaciones:

- Las variaciones en el calor de vaporización se consideran despreciables: $\Delta H^{LV} \approx \text{constante}$.
- El volumen específico de la fase líquida es muy reducido en comparación con el de la fase vapor: $V^L \ll V^V$.

- La fase vapor se asume ideal: $V^v \approx \frac{RT}{P}$.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^{LV}}{T(V^v - V^L)} \quad (2.6)$$

Como resultado de las simplificaciones anteriores, las expresiones del ensayo de Wisniak conducen a cierto error cuando se aplican a presiones por encima de la atmosférica y, en consecuencia, los intervalos permitidos para las desviaciones estimadas dejan de ser representativos.

Tabla 2.8. Datos de ELV experimentales [14] de la mezcla SiHCl₃-SiCl₄ a 740 mmHg (0,987 bar) y desviaciones obtenidas en su ajuste con el modelo de Wong-Sandler.

Id.	EXPERIMENTAL			WONG-SANDLER	
	T (K)	x (mol/mol)	y (mol/mol)	ΔT (K)	Δy (mol/mol)
1	329,47	0,0000	0,0000	0,00	0,0000
2	328,90	0,0070	0,0200	0,16	-0,0007
3	327,15	0,0490	0,1190	-0,26	0,0048
4	326,60	0,0500	0,1220	0,20	0,0041
5	321,45	0,1720	0,3500	0,27	0,0015
6	320,00	0,2140	0,4160	0,31	-0,0051
7	317,95	0,3080	0,5110	-0,30	0,0103
8	314,05	0,4630	0,6680	0,00	-0,0063
9	311,35	0,5900	0,7580	0,13	-0,0008
10	309,75	0,6930	0,8260	-0,29	0,0013
11	306,25	0,8330	0,9080	0,47	0,0014
12	305,65	0,8940	0,9430	0,13	-0,0013
13	304,31	1,0000	1,0000	0,03	0,0000
Desviación absoluta media				0,20	0,0034
Desviación máxima				0,47	0,0103
Ensayo de Herington, Redlich y Kister (desviación)				+ (-7,96 %)	
Ensayo de Wisniak (desviación)				+ (4,31 %)	

Tabla 2.9. Datos de ELV experimentales [14] de la mezcla SiH₂Cl₂-SiHCl₃ a 7, 14 y 21 bar y desviaciones obtenidas en su ajuste con el modelo de Wong-Sandler.

<i>P</i>	Id.	EXPERIMENTAL			WONG-SANDLER	
		<i>T</i> (K)	<i>x</i> (mol/mol)	<i>y</i> (mol/mol)	ΔT (K)	Δy (mol/mol)
7 bar	1	375,70	0,0000	0,0000	0,05	0,0000
	2	367,45	0,1976	0,3280	-0,29	-0,0010
	3	361,75	0,3372	0,4990	-0,28	0,0091
	4	358,75	0,3969	0,5610	0,42	0,0109
	5	356,75	0,5021	0,6560	-0,66	0,0098
	6	348,45	0,7993	0,8710	0,55	-0,0012
	7	346,85	0,9000	0,9350	0,41	-0,0017
	8	344,75	1,0000	1,0000	0,84	0,0000
Desviación absoluta media					0,44	0,0056
Desviación máxima					0,84	0,0109
Ensayo de Herington, Redlich y Kister (desviación)					+ (9,97 %)	
Ensayo de Wisniak (desviación)					NO APLICABLE	
14 bar	1	410,10	0,0000	0,0000	-0,56	0,0000
	2	399,75	0,1973	0,3020	0,44	-0,0027
	3	394,35	0,3368	0,4700	-0,11	0,0053
	4	392,35	0,3964	0,5320	-0,38	0,0070
	5	388,05	0,5016	0,6310	0,09	0,0067
	6	380,25	0,7991	0,8590	0,11	-0,0023
	7	377,75	0,8999	0,9300	0,52	-0,0034
	8	375,80	1,0000	1,0000	0,68	0,0000
Desviación absoluta media					0,36	0,0046
Desviación máxima					0,68	0,0070
Ensayo de Herington, Redlich y Kister (desviación)					+ (-0,03 %)	
Ensayo de Wisniak (desviación)					NO APLICABLE	
21 bar	1	432,95	0,0000	0,0000	-0,58	0,0000
	2	423,25	0,1977	0,2840	-0,20	-0,0048
	3	416,65	0,3372	0,4490	0,03	0,0020
	4	414,25	0,3968	0,5110	0,00	0,0041
	5	410,75	0,5020	0,6110	-0,30	0,0043
	6	401,45	0,7992	0,8500	0,42	-0,0032
	7	398,75	0,8999	0,9250	0,86	-0,0035
	8	396,75	1,0000	1,0000	0,99	0,0000
Desviación absoluta media					0,42	0,0037
Desviación máxima					0,99	-0,0048
Ensayo de Herington, Redlich y Kister (desviación)					+ (-3,19 %)	
Ensayo de Wisniak (desviación)					NO APLICABLE	

La tabla 2.10 reúne los parámetros del modelo de Wong-Sandler (véase el anexo 2.C) obtenidos para las mezclas SiH_2Cl_2 - SiHCl_3 y SiHCl_3 - SiCl_4 . La desviación estándar de estos parámetros es relativamente mayor que la calculada cuando se trabajó con las mezclas de organoclorados. Esta tendencia es resultado del menor número de datos experimentales manejados con las mezclas de clorosilanos que, por tanto, dio lugar a mayores errores en el ajuste. Una desviación estándar mayor implica una mayor dispersión de los datos alrededor del valor medio del correspondiente parámetro.

Tabla 2.10. Parámetros del modelo de Wong-Sandler para las mezclas binarias SiH_2Cl_2 - SiHCl_3 y SiHCl_3 - SiCl_4 .

Parámetros	Wong-Sandler: mezcla SiH_2Cl_2 (1)- SiHCl_3 (2)		Wong-Sandler: mezcla SiHCl_3 (1)- SiCl_4 (2)	
	valor	σ_{std}	valor	σ_{std}
a_{12}	-0,0260	18,9	-14,1	85,9
a_{21}	0,844	164	-2,98	24,3
b_{12} (K)	10,2	5785	3877	18228
b_{21} (K)	-270	30889	368	5258
c_{12}	-0,00973	3,18	-2,46	15,0
c_{21}	0,107	5,03	-0,587	4,22
d_{12} (1/K)	-0,00104	0,0483	0,0513	0,220
d_{21} (1/K)	-0,00154	0,159	0,0156	0,0588
$e_{12} = e_{21}$	1,72	98,7	-15,3	6,23
$f_{12} = f_{21}$ (1/K)	-0,00749	0,432	0,483	0
k_{ij}	0,223	0,168	0,228	0,187

Los diagramas de equilibrio de la mezcla SiHCl_3 - SiCl_4 a 740 mmHg (0,987 bar) y de la mezcla SiH_2Cl_2 - SiHCl_3 a 7, 14 y 21 bar se representan, respectivamente, en las figuras 2.7 y 2.8.

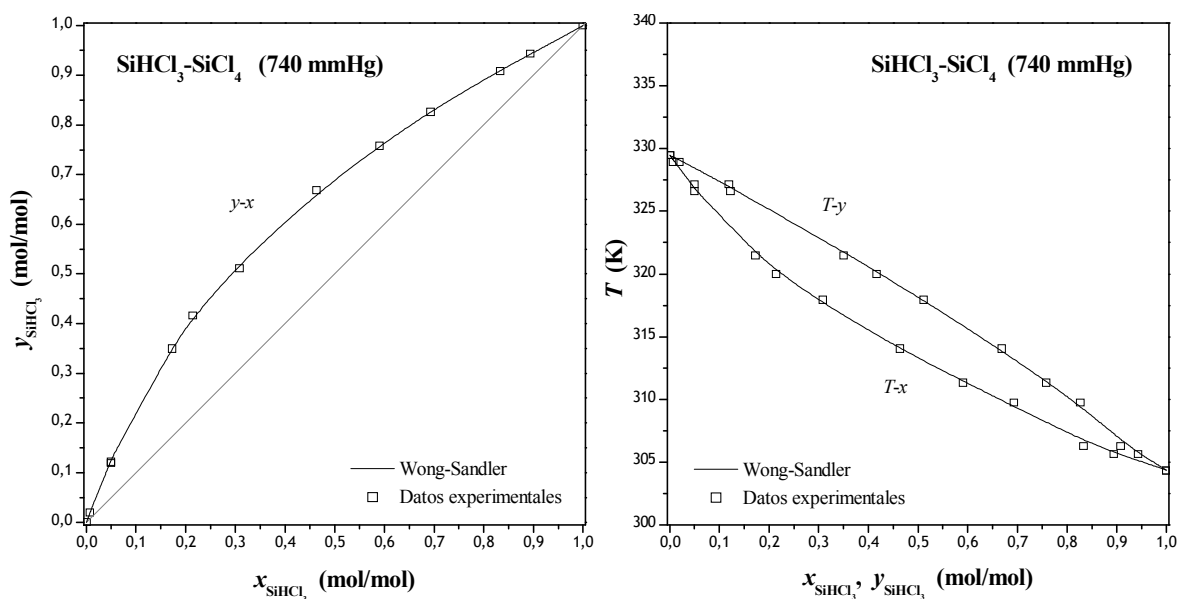


Figura 2.7. Diagramas de equilibrio isobáricos de la mezcla SiHCl_3 - SiCl_4 a 740 mmHg (0,987 bar). Datos experimentales (\square) y su ajuste con el modelo de Wong-Sandler (—).

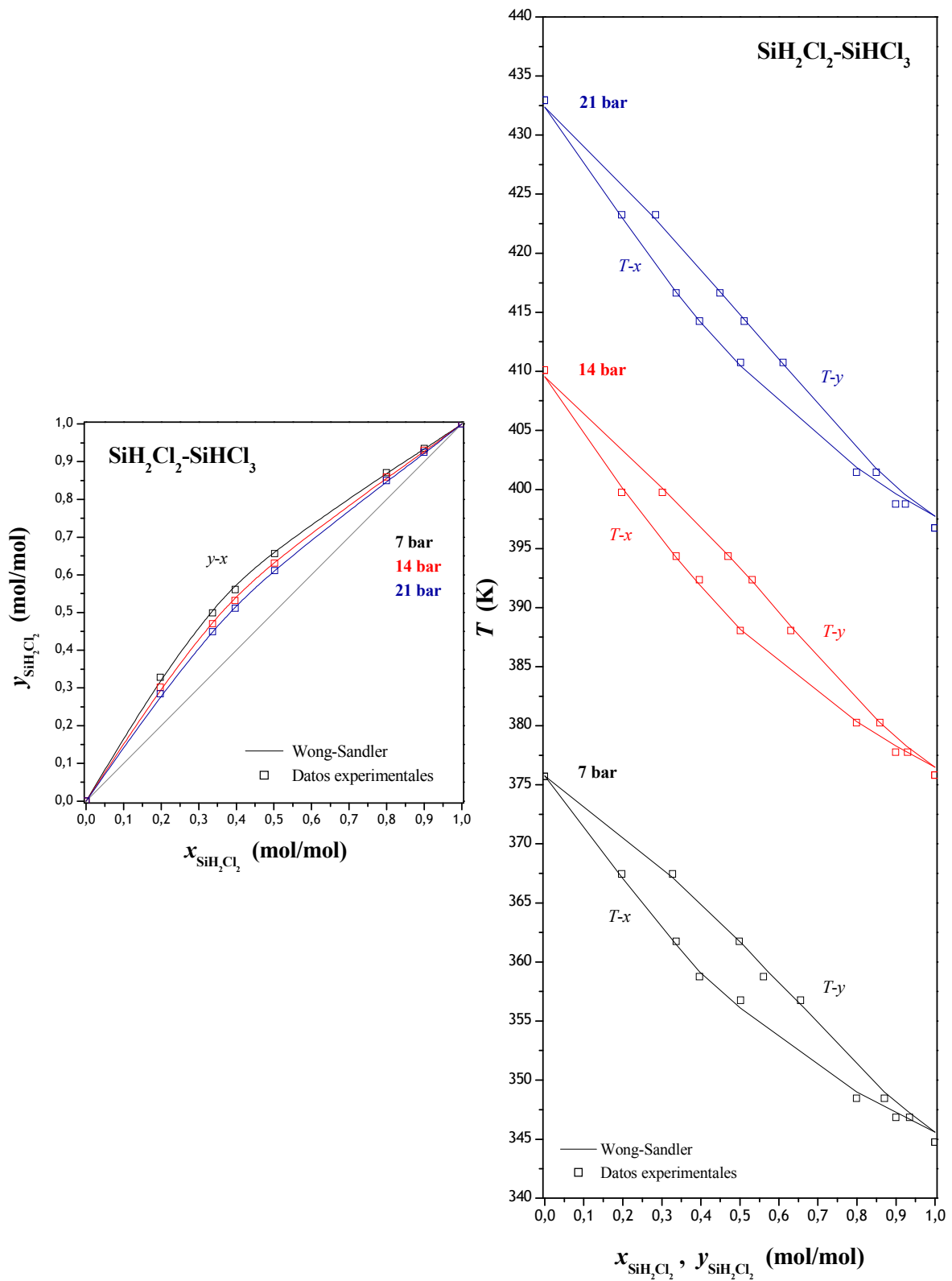


Figura 2.8. Diagramas de equilibrio isobáricos de la mezcla SiH_2Cl_2 - SiHCl_3 a 7, 14 y 21 bar. Datos experimentales (\square) y su ajuste con el modelo de Wong-Sandler (—).

El modelo de Wong-Sandler aquí desarrollado se utilizará para el cálculo de las columnas de destilación del proceso de purificación química de silicio utilizando clorosilanos, que es objeto del proyecto CENTESIL.

2.2.2 Coeficientes de actividad

A continuación, se comenta brevemente la posible existencia de desviaciones respecto del comportamiento ideal en el ELV de las mezclas SiH_2Cl_2 - SiHCl_3 y SiHCl_3 - SiCl_4 .

La presencia o no de estas desviaciones se evalúa con el coeficiente de actividad (γ_i), calculado a partir de la correspondiente expresión (ecuación (2.3)) que lo relaciona con la función termodinámica G^E/RT en el modelo de Wong-Sandler. En la figura 2.9, γ_i se representa en función de la concentración en fase líquida del componente más volátil de la mezcla (x_i). De forma similar, la tabla 2.11 recoge los valores obtenidos para el coeficiente de actividad a dilución infinita (γ_i^∞), también calculados a partir de los parámetros del modelo de Wong-Sandler (ecuación (2.30) en el anexo 2.C).

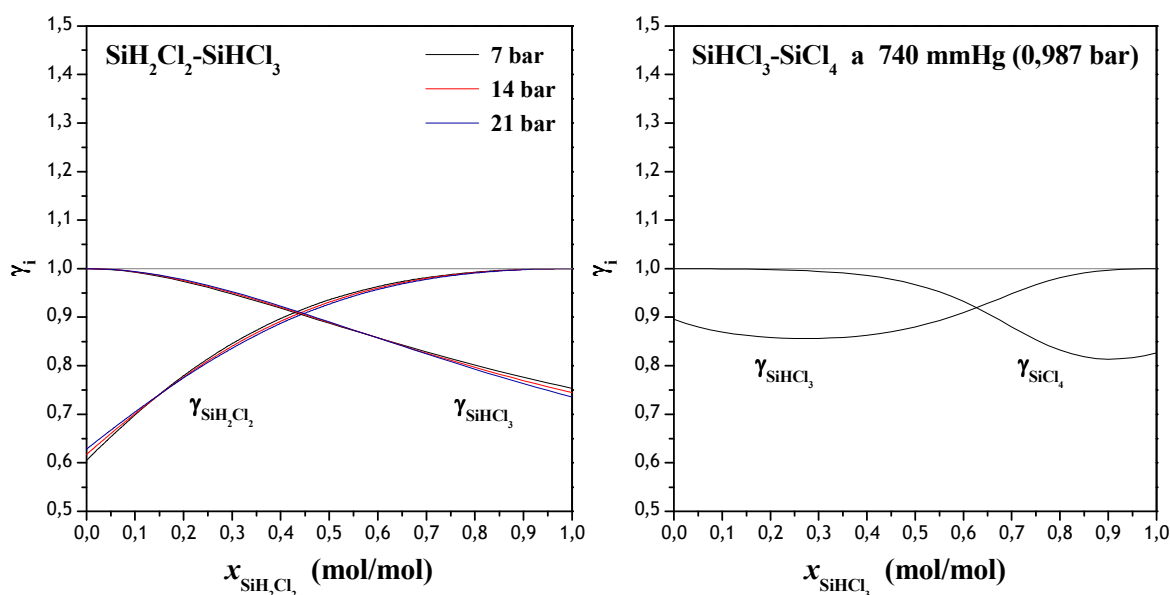


Figura 2.9. Tendencia de los coeficientes de actividad (γ_i) en función de la concentración del componente más volátil en fase líquida (x_i) para las mezclas SiH_2Cl_2 - SiHCl_3 (7, 14 y 21 bar) y SiHCl_3 - SiCl_4 (740 mmHg \approx 0,987 bar).

En la figura 2.9 se observa que el coeficiente de actividad de los componentes de estas mezclas binarias toma valores inferiores a la unidad, de modo que $\gamma_i \rightarrow 1$ cuando $x_i \rightarrow 1$. Por tanto, es probable que existan desviaciones negativas del comportamiento ideal y, en consecuencia, que la presión del sistema sea menor que la que se predice con la ley de Raoult (ecuación (2.4)).

Dado que γ_i para cada componente de la mezcla SiHCl_3 - SiCl_4 se encuentra por encima de 0,8, se puede considerar que las desviaciones de la idealidad en esta mezcla son reducidas. Por el contrario, en el caso de la mezcla SiH_2Cl_2 - SiHCl_3 las desviaciones negativas del comportamiento

ideal son apreciables, especialmente a baja concentración de SiH₂Cl₂. En este caso, $\gamma_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2}$ puede alcanzar valores próximos a 0,6-0,7.

Por otro lado, la figura 2.9 revela que el efecto de la presión sobre γ_i en la mezcla SiH₂Cl₂-SiHCl₃ es prácticamente despreciable. Las curvas de γ_i casi se solapan y las diferencias inapreciables que existen entre ambas no permiten establecer tendencia alguna. Por tanto, aunque la mezcla se desvía del comportamiento ideal, en ese intervalo la presión no influirá significativamente sobre las desviaciones de la fase líquida en ELV.

Tabla 2.11. Coeficientes de actividad a dilución infinita obtenidos con el modelo de Wong-Sandler para las mezclas binarias SiH₂Cl₂-SiHCl₃ y SiHCl₃-SiCl₄.

Mezcla	γ_1^∞	γ_2^∞
SiH ₂ Cl ₂ (1)-SiHCl ₃ (2) a 7 bar	0,61	0,75
SiH ₂ Cl ₂ (1)-SiHCl ₃ (2) a 14 bar	0,62	0,74
SiH ₂ Cl ₂ (1)-SiHCl ₃ (2) a 21 bar	0,63	0,74
SiHCl ₃ (1)-SiCl ₄ (2) a 0,987 bar	0,90	0,83

Los coeficientes de actividad a dilución infinita confirman que, en fase líquida, la desviación de la idealidad para la mezcla SiH₂Cl₂-SiHCl₃ es mayor que para la mezcla SiHCl₃-SiCl₄. Es cierto que los datos para la mezcla SiH₂Cl₂-SiHCl₃ fueron obtenidos a presiones por encima de la atmosférica y, por tanto, las desviaciones respecto del comportamiento ideal de ELV podrían ser mayores. Sin embargo, tal y como se pudo observar en la figura 2.9, el efecto de la presión en ese intervalo no modifica significativamente el valor de γ_i . En esta ocasión, la mayor desviación de la idealidad en la fase líquida de la mezcla SiH₂Cl₂-SiHCl₃ en ELV respecto de la desviación de la mezcla SiHCl₃-SiCl₄ está relacionada con la naturaleza de sus componentes.

Las mezclas de organoclorados anteriormente estudiadas presentaban una pequeña desviación positiva de la idealidad. Este comportamiento supone que, en disolución, las interacciones entre moléculas del mismo tipo son mayores que las interacciones entre moléculas distintas. No obstante, las mezclas de clorosilanos presentan la tendencia inversa. Esto es, existe una ligera desviación negativa, de forma que la interacción entre moléculas distintas en disolución es más fuerte que entre moléculas de la misma naturaleza.

Las moléculas de organoclorados y clorosilanos son homólogas y la única diferencia entre ambas es la presencia de Si o C como átomo central. Esta diferencia es importante en términos de distribución de carga en cada molécula. En los organoclorados el átomo de C tiene una carga negativa $\delta^- \approx [-0,38, -0,56]$, mientras que el átomo de Si en los clorosilanos tiene una carga positiva $\delta^+ \approx [0,20, 0,47]$ (véase la figura 2.37 en el anexo 2.A). Esta diferencia de carga en el átomo central también origina una diferencia en la distribución de carga sobre los átomos de H y Cl de cada una de estas moléculas. En los organoclorados, la carga sobre los átomos de Cl es prácticamente nula para CH₂Cl₂ y CHCl₃ y positiva para CCl₄. Por el contrario, los átomos de Cl de los clorosilanos tienen carga negativa. Teniendo en cuenta la gran capacidad del H para atraer electrones, en los clorosilanos es más probable que se produzcan interacciones del tipo dipolo-dipolo [—H \cdots Cl—] no sólo entre moléculas de la misma naturaleza sino también entre moléculas distintas. Estas interacciones son más intensas que aquéllas de naturaleza dispersiva e inducida que pueden tener lugar durante breves espacios de tiempo.

Por otro lado, la mayor desviación negativa del comportamiento ideal para la mezcla SiH_2Cl_2 - SiHCl_3 respecto de la que presenta la mezcla SiHCl_3 - SiCl_4 también se ve potenciada por la gran polaridad del SiH_2Cl_2 ($p = 1,77$ D) frente al SiCl_4 apolar ($p = 0,02$ D). El SiHCl_3 también es una molécula polar ($p = 1,24$ D).

2.2.3 Relación de equilibrio líquido-vapor y volatilidad relativa

A continuación, se describen brevemente las principales tendencias de dos variables de ELV de gran interés para la separación por destilación:

- La relación de equilibrio líquido-vapor, K_i .
- La volatilidad relativa, α_{ij} .

La figura 2.10 muestra la variación de K_i en función de la concentración en fase líquida del componente más volátil (x_i). K_i es una medida de la tendencia del componente i a vaporizar (ecuación (2.7)). Si el valor de K_i es elevado, entonces, el componente i tiene tendencia a concentrarse en fase vapor, mientras que si K_i es pequeño tiende a concentrarse en fase líquida. Cuando $K_i = 1$, el componente i se reparte igualmente entre el vapor y el líquido.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (2.7)$$

La igualdad de fugacidades en el ELV lleva a establecer la siguiente relación entre variables:

$$f_i^V = f_i^L \Rightarrow P y_i \phi_i^V = P_i^s x_i \gamma_i \phi_i^L (\text{FP})_i \quad (2.8)$$

donde f_i^V es la fugacidad en fase vapor (bar), f_i^L es la fugacidad en fase líquida (bar), P es la presión total del sistema (bar), y_i es la concentración del componente i en fase vapor (mol/mol), ϕ_i^V es el coeficiente de fugacidad en fase vapor, P_i^s es la presión de vapor a la temperatura del sistema (bar), x_i es la concentración del componente i en fase líquida (mol/mol), γ_i es el coeficiente de actividad en fase líquida, ϕ_i^L es el coeficiente de fugacidad en fase líquida y $(\text{FP})_i$ es el factor de corrección de Poynting.

Por tanto, la expresión anterior permite redefinir K_i tal y como indica la ecuación (2.9) que, a su vez, muestra la existencia de numerosas variables que afectan al valor y la tendencia de la relación de equilibrio.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^s \gamma_i \phi_i^L (\text{FP})_i}{P \phi_i^V} \quad (2.9)$$

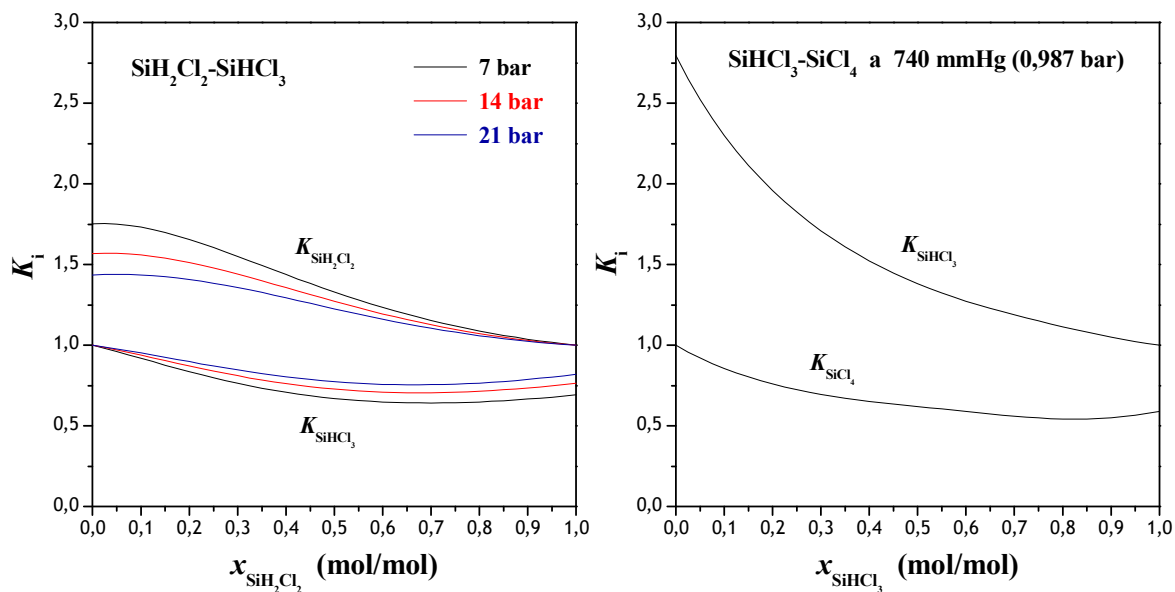


Figura 2.10. Tendencia de la relación de equilibrio líquido-vapor (K_i) en función de la concentración en fase líquida del componente más volátil (x_i) para las mezclas SiH_2Cl_2 - SiHCl_3 (7, 14 y 21 bar) y SiHCl_3 - SiCl_4 (740 mmHg \approx 0,987 bar).

En la figura 2.10 se puede apreciar que, al aumentar la presión total del sistema, K_i referida al componente más volátil alcanza valores más pequeños, y al revés cuando se calcula para el componente más pesado. De forma general, la ecuación (2.9) indica que un aumento de P ocasiona una disminución en K_i . No obstante, también hay que tener en cuenta el efecto de la presión total del sistema sobre el resto de variables de la ecuación:

- En ese intervalo, la presión ejerce poca influencia sobre la fase líquida, tal y como se pudo observar anteriormente en la figura 2.9.
- El incremento de presión influye sobre el comportamiento de la fase vapor en equilibrio, que se aleja del comportamiento como gas ideal. En consecuencia, ϕ_i^V disminuye y favorece, aunque muy ligeramente, la disminución de K_i con la presión.
- La presión tiene un efecto importante sobre la presión de vapor (P_i^s). Cuando se trabaja a mayor presión, aumenta el intervalo de temperaturas en el que se alcanza el ELV (véase la tabla 2.9) y, por tanto, P_i^s cuyo efecto sobre K_i es inverso al de la presión total.

Cuando K_i se refiere al componente más volátil de la mezcla, la relación $P_i^s/P \geq 1$ disminuye, y con ella el valor de K_i . No obstante, cuando se calcula K_i para el componente más pesado, aunque la relación P_i^s/P disminuye, ahora $P_i^s/P \leq 1$ y su peso en la ecuación (2.9) ya no es tan significativo. En este caso, el efecto conjunto de todas las variables es un aumento en el valor de K_i a mayor presión.

Por último, la figura 2.10 revela que K_i tiene una tendencia descendente con el aumento en la concentración del componente más volátil. Aunque en estas mezclas γ_i aumenta con x_i dado el carácter negativo de las desviaciones del ELV, esta variación es de muy pequeño orden de magnitud. En la ecuación (2.9), P_i^s es la variable que tiene un mayor efecto sobre K_i . Entonces,

al aumentar la concentración del componente más volátil de la mezcla, disminuye la temperatura de equilibrio y, en consecuencia, P_i^s . Nuevamente, la influencia de la presión de vapor es mayor cuando se trata del componente más volátil que cuando se refiere al más pesado.

La variación de la volatilidad relativa (α_{ij}) en función de la composición de la fase líquida se representa en la figura 2.11. Convencionalmente, α_{ij} se define como la relación entre los valores de la relación de equilibrio del componente más volátil (i) y el componente más pesado (j) (ecuación (2.10)), de modo que para una mezcla binaria adopta la forma anteriormente descrita (ecuación (2.5)).

$$\alpha_i = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (2.10)$$

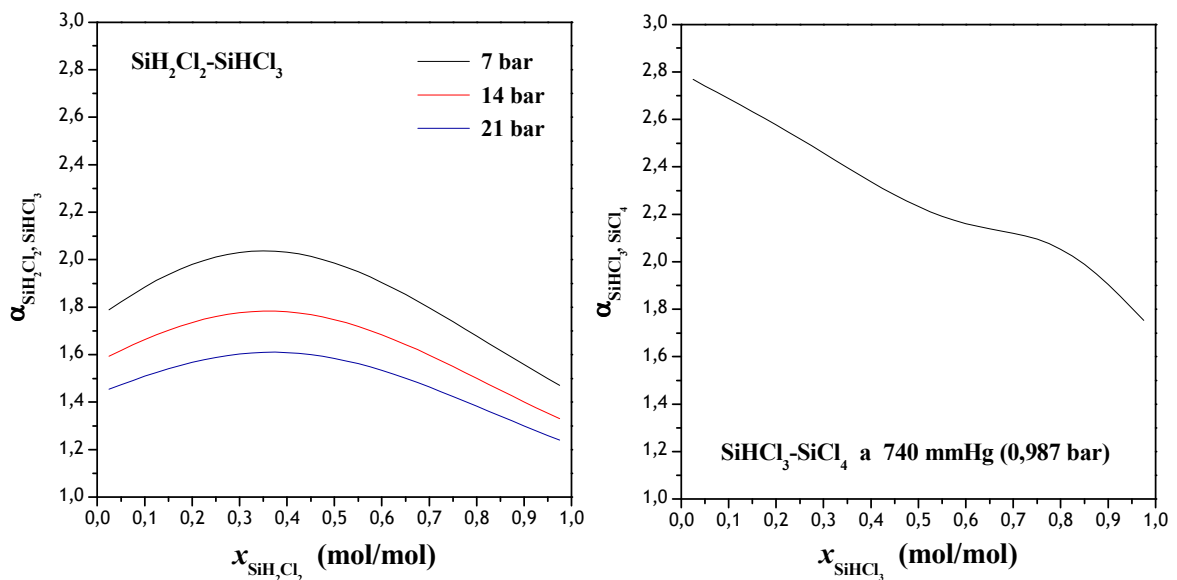


Figura 2.11. Tendencia de la volatilidad relativa (α_{ij}) en función de la concentración en fase líquida del componente más volátil (x_i) para las mezclas SiH₂Cl₂-SiHCl₃ (7, 14 y 21 bar) y SiHCl₃-SiCl₄ (740 mmHg \approx 0,987 bar).

Como indica la figura 2.11, α_{ij} disminuye al aumentar la presión de la mezcla en ELV. Esta tendencia también se podía observar cualitativamente en el diagrama de equilibrio isobárico ($y-x$) de la figura 2.8. Al aumentar la presión, las curvas ($y-x$) se aproximan cada vez más a la diagonal. Si se tiene en cuenta la igualdad de fugacidades en el ELV (ecuación (2.8)) y la definición general de α_{ij} , se llega a la siguiente expresión:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{\phi_i^L \phi_j^V \gamma_i P_i^s (FP)_i}{\phi_j^L \phi_i^V \gamma_j P_j^s (FP)_j} \quad (2.11)$$

La presión total del sistema ejerce su principal efecto sobre la presión de vapor de cada componente de la mezcla. Al aumentar la presión de la mezcla en ELV, también aumenta el intervalo de temperaturas en el que se alcanza dicho equilibrio (véase la tabla 2.9) y, en consecuencia, también la presión de vapor. En general, para miembros de una misma serie homóloga, la presión de vapor del compuesto más pesado, P_j^s , aumenta más rápidamente con la temperatura que la presión de vapor del compuesto más volátil, P_i^s [15]. Entonces, la relación P_i^s/P_j^s disminuye al aumentar la presión.

Teniendo en cuenta que los datos de ELV no fueron obtenidos bajo las mismas condiciones de presión, no se podría asegurar si la mezcla SiHCl₃-SiCl₄ es más fácil de separar por destilación que la mezcla SiH₂Cl₂-SiHCl₃. Es probable que a igual presión la volatilidad relativa sea similar, variando ligeramente en función del intervalo de concentración que se maneje. La figura 2.11 refleja que α_{ij} para la mezcla SiH₂Cl₂-SiHCl₃ presenta un máximo a concentraciones intermedias, mientras que α_{ij} para la mezcla SiHCl₃-SiCl₄ tiene una tendencia descendente. Se comprobó que la tendencia de las curvas de α_{ij} en función de la composición viene determinada por la relación entre los coeficientes de fugacidad en fase líquida φ_i^L/φ_j^L . Las relaciones γ_i/γ_j , P_i^s/P_j^s , φ_j^V/φ_i^V y $(FP)_i/(FP)_j$ aumentan muy ligeramente o permanecen aproximadamente constantes al aumentar la concentración en fase líquida del componente más volátil (x_i). Sin embargo, φ_i^L y φ_j^L disminuyen al aumentar la concentración en fase líquida del componente más volátil (x_i) que, en ambos casos, es el compuesto más polar. Su disminución es de distinto orden de magnitud para cada componente de la mezcla binaria, y su relación φ_i^L/φ_j^L sigue exactamente la misma tendencia que se puede apreciar en las curvas de α_{ij} en la figura 2.11.

En definitiva, los resultados obtenidos para la volatilidad relativa confirman que las mezclas SiH₂Cl₂-SiHCl₃ y SiHCl₃-SiCl₄ se pueden separar adecuadamente por destilación ($\alpha_{ij}>1$), especialmente a presiones no muy elevadas. Además, mientras que la separación por destilación de la mezcla SiH₂Cl₂-SiHCl₃ está favorecida a concentraciones intermedias, para la mezcla SiHCl₃-SiCl₄ la separación mejora a menor concentración de SiHCl₃.

2.3 Equipo para la medida del ELV: ebulómetro

El objetivo inicial de este trabajo era la medida del ELV de las mezclas de clorosilanos a separar en las columnas de destilación del proceso de obtención de silicio de grado solar (SoG-Si).

En este punto del trabajo, todavía no se conocían las condiciones exactas de operación de los equipos del proceso. Sin embargo, estaba claro que aquellas unidades en las que tendría lugar una separación líquido-vapor podrían operar a presión elevada. Por tanto, la medida del ELV debería poder efectuarse también a alta presión. Un sistema que permitiera el estudio del ELV bajo estas condiciones era bastante novedoso y versátil. El dispositivo no sólo podría ser utilizado en este trabajo, sino que también tendría aplicación en investigaciones posteriores.

Por otro lado, los clorosilanos utilizados como fuente de SoG-Si son compuestos tóxicos, corrosivos, pirofóricos y de gran reactividad en presencia de agua. En consecuencia, el sistema utilizado para obtener datos de ELV debía funcionar bajo condiciones de atmósfera inerte y controlada y resistir al ataque químico de los clorosilanos.

Definitivamente, un equipo para la medida del ELV de tales características no era comercial y, por tanto, hubo que diseñarlo y construirlo específicamente para dicho fin. El ebullómetro de vidrio utilizado con las mezclas de organoclorados tenía una resistencia mecánica limitada a presiones por encima de la atmosférica. Además, el diseño del equipo no garantizaba un interior estanco y el vidrio no era el material más adecuado para trabajar con clorosilanos.

Tras evaluar las configuraciones alternativas para la medida del ELV (véase el apartado 1.4.2, *Medida experimental del ELV: métodos y aparatos*), se consideró que el sistema que mejor se adaptaba a los objetivos planteados era un ebullómetro de configuración similar al equipo de vidrio utilizado con los organoclorados (véase el apartado 2.1.1, *Medida del ELV de mezclas de CCl₄, CHCl₃ y CH₂Cl₂ a 760 mmHg*). Es decir, el nuevo ebullómetro debía reunir, además, las siguientes características:

- Separación líquido-vapor a presión constante.
- Circulación continua de las fases líquida y vapor en el interior del ebullómetro.
- Toma de muestra y análisis de las dos fases en ELV.

Los siguientes apartados tratan los aspectos esenciales relativos al diseño y puesta a punto del nuevo ebullómetro.

2.3.1 Diseño del ebullómetro

Durante la etapa de diseño del nuevo ebullómetro, se efectuó una búsqueda bibliográfica exhaustiva con el propósito de identificar las alternativas más adecuadas para la configuración de los sistemas de:

- Aporte de calor.
- Circulación de fases en el interior del ebullómetro.
- Medida y control de presión.
- Medida de temperatura.
- Toma de muestra.

Se consultaron numerosas fuentes [16-29], entre las cuales fueron esenciales las referencias de Hála [17] y Othmer [20-21, 24-25].

2.3.1.1 Configuración del ebullómetro

En la figura 2.12 se representa la configuración básica del ebullómetro, adoptada tras comparar las distintas alternativas experimentales consultadas.

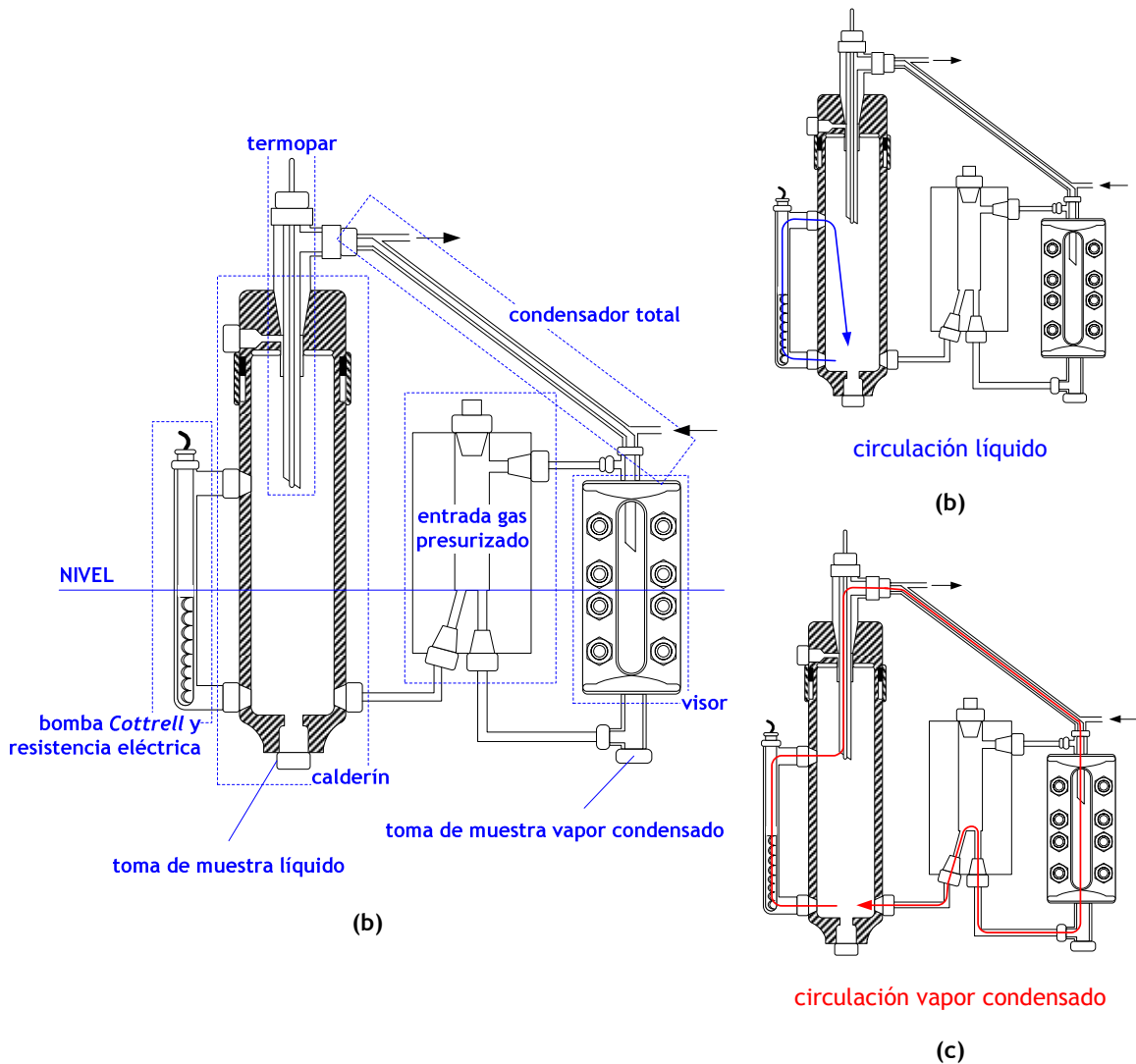


Figura 2.12. Esquema del ebullómetro para la medida de datos de ELV a presión elevada: (a) elementos principales del ebullómetro, (b) circulación de la fase líquida en el interior del ebullómetro, (c) circulación de la fase vapor en el interior del ebullómetro.

El funcionamiento básico del nuevo ebullómetro es similar al del equipo utilizado para la medida del ELV de organoclorados.

La mezcla o compuesto objeto de análisis se carga en el calderín del ebullómetro a través de su entrada lateral. Una vez cargado el ebullómetro hasta el nivel indicado aproximadamente en la figura 2.12, se cierra la entrada al calderín y se introduce N_2 en el interior. El N_2 , empleado para mantener la presión interior en el valor deseado, entra por la zona superior de la pieza central del ebullómetro. Una vez que el sistema alcanza la presión de trabajo, se inicia el aporte de calor con la resistencia eléctrica. Al igual que en el ebullómetro de vidrio, las zonas a mayor temperatura del nuevo ebullómetro (el calderín, la bomba Cottrell donde se ubica la resistencia eléctrica y la entrada del termopar) se deben aislar con lana de vidrio. El objetivo es que la separación líquido-vapor tenga lugar de forma adiabática y, por tanto, que el calor que aporta la resistencia eléctrica compense, aproximadamente, al calor retirado en el condensador.

Cuando la carga del ebullómetro entra en ebullición, el vapor asciende a través del tubo lateral que actúa como bomba *Cottrell*, arrastrando consigo gotas de líquido. Debido a la diferencia de densidad entre la fase vapor y la fase líquida, el líquido cae y retorna al calderín, mientras que el vapor circula en sentido ascendente por el interior del tubo en el que se ubica el termopar. La figura 2.12 incluye un esquema de la circulación de las fases líquida y vapor. El movimiento convectivo lleva el vapor hasta el condensador total del que sale como vapor condensado hacia el visor. La ventana de cuarzo del visor permite, por un lado, observar el goteo de vapor condensado y, por tanto, comprobar si la circulación de fases en el interior del ebullómetro es correcta. Por otro lado, el visor facilita el control del nivel de líquido en el ebullómetro. Una vez condensada la fase vapor, ésta circula de vuelta al calderín, pasando previamente por la zona intermedia que sirve de entrada al N₂ utilizado como fuente de presión. Además, esta pieza central también absorbe las posibles fluctuaciones de nivel en el interior del ebullómetro.

En cada experimento de ELV, la presión se mantiene constante en el valor fijado al inicio y la temperatura cambia hasta alcanzar el valor de equilibrio, a la vez que las dos fases circulan continuamente en el interior del equipo. El estado estacionario y, por tanto, el ELV se alcanzan cuando temperatura y presión permanecen constantes, al igual que la composición de las fases en equilibrio. En ese momento, se podrían tomar muestras de las fases líquida y vapor con el objetivo de analizar su concentración.

2.3.1.2 Material de construcción del ebullómetro

El ebullómetro debía construirse con material de suficiente resistencia química y mecánica a elevada presión y ante compuestos que son una fuente potencial de HCl.

De ese modo, el ebullómetro se construyó básicamente en acero inoxidable ASTM 316, que era adecuado para las condiciones de operación y el sistema químico a manejar. El acero ASTM 316 es un material austenítico de gran resistencia bajo condiciones criogénicas y de alta temperatura y, además, fácilmente soldable. Su contenido en cromo (Cr) y molibdeno (Mo) garantizan su resistencia a la corrosión en ambientes agresivos. En particular, su corrosión en un ambiente 100 % de HCl, seco hasta 250 °C o húmedo hasta 20 °C, oscila entre 0,1 y 1 mm/año [30].

No obstante, durante la puesta a punto del ebullómetro se comprobó que había zonas del mismo, especialmente la bomba *Cottrell* donde se ubica la resistencia eléctrica (véase la figura 2.12) muy sensibles al ataque y corrosión por compuestos clorados. Estas piezas del ebullómetro podían alcanzar temperaturas elevadas y, bajo esas condiciones, los compuestos clorados atacaban seriamente el acero ASTM 316 tras un uso prolongado del equipo.

Al inicio, el tubo lateral que conforma la bomba *Cottrell* y la vaina de la resistencia eléctrica se construyeron en acero inoxidable ASTM 316. Sin embargo, tal y como se puede observar en las figuras 2.13 y 2.14, los compuestos clorados terminaron por atacar el material. La corrosión en la vaina de la resistencia eléctrica es notablemente apreciable, especialmente en la zona de la resistencia que marca la interfase entre líquido y vapor. Si durante un experimento de ELV esta zona está completamente rodeada de vapor y no es mojada por el líquido, entonces es susceptible de una gran corrosión porque la transmisión de calor en el fluido se dificulta y la temperatura aumenta rápidamente. De hecho, durante los experimentos de puesta a punto, esta corrosión ocasionó picaduras en el acero ASTM 316, que perforaron la vaina hasta llegar a la resistencia eléctrica y provocar el correspondiente cortocircuito.



Figura 2.13. Corrosión de la resistencia eléctrica tras el uso con compuestos clorados a alta presión y temperatura: (a) vaina de acero inoxidable ASTM 316, (b) vaina de acero inoxidable Inconel® 600.



Figura 2.14. Corrosión del tubo lateral de acero ASTM 316 que constituye la bomba Cottrell tras el uso con compuestos clorados a alta presión y temperatura.

Los problemas anteriores dieron pie a que, finalmente, la bomba *Cottrell* y la vaina de la resistencia eléctrica se construyeran en otro material, Inconel ® 600.

Los materiales tipo Inconel® fueron desarrollados como alternativa al titanio y sus aleaciones en ambientes corrosivos. Aunque el titanio puro y sus aleaciones comerciales ofrecen una resistencia excelente en la inmensa mayoría de los medios corrosivos, su suministro es limitado y encarece mucho su precio y disponibilidad. Inconel® es una marca registrada de Special Metals Corporation [31], que abarca aleaciones níquel (Ni)-cromo (Cr). La combinación de Ni y Cr en estas aleaciones proporciona resistencia a disoluciones corrosivas tanto reductoras como oxidantes. Además, el Ni y el Cr conjuntamente también actúan para resistir la oxidación, la carburización y otras formas de deterioro a altas temperaturas. En particular, el Inconel® 600 tiene excelentes propiedades mecánicas y presenta una combinación ideal de gran resistencia y facilidad de trabajo. Su alto contenido en Ni le proporciona una gran resistencia a la corrosión por compuestos orgánicos e inorgánicos, así como a la causada por el ión cloruro. De hecho, a temperatura ambiente y elevada se observa poco ataque en presencia de gases secos tales como Cl_2 o HCl . En estos medios, esta aleación ha demostrado ser una de las más resistentes hasta temperaturas de 550 °C. Efectivamente, en la figura 2.13 se puede apreciar que la corrosión en la resistencia eléctrica envainada con acero ASTM 316 era muchísimo mayor que la misma resistencia envainada con acero Inconel® 600. Ambas resistencias fueron utilizadas durante

aproximadamente el mismo tiempo en experimentos con organoclorados. Además, la resistencia de Inconel® 600 se utilizó también con clorosilanos, cuyo potencial para la generación de HCl es mayor que en el caso de los organoclorados.

En el anexo 2.D, la tabla 2.15 recoge información más detallada sobre las principales propiedades mecánicas y físicas de los aceros ASTM 316 e Inconel® 600.

Finalmente, es importante realizar un último comentario sobre el visor del ebulómetro (véase la figura 2.12). Esta pieza era de acero de fundición con una ventana de cuarzo para la visualización de la circulación de fases en el interior del ebulómetro. Tras un uso intensivo del ebulómetro, el elevado contenido en carbono (C) de este acero facilitó su corrosión paulatina por parte de los compuestos clorados, y a pesar de que en esta zona del ebulómetro la temperatura era baja. El punto débil de esta pieza era la unión cuarzo-metal, a través de la cual era probable que se produjeran fugas. Durante todo este trabajo siempre se utilizó la misma pieza, que se vio especialmente deteriorada tras los experimentos con clorosilanos. Tras una fuga que ocasionó el contacto de los clorosilanos con el ambiente exterior y, por tanto, un primer ataque de la pieza por parte del HCl generado, el uso posterior del ebulómetro siguió dañando su superficie. La figura 2.15 muestra las virutas de óxidos que se formaban por deterioro de la superficie interna del visor, cuya pared era de gran espesor siendo difícil que la pieza rompiera. Realmente, el principal problema de la formación de estas partículas era la obturación de las tuberías del ebulómetro, que impedía la circulación de fases en su interior. En definitiva, un uso posterior del ebulómetro en otras investigaciones, requeriría cambiar el visor por otra pieza similar de Inconel®, titanio u otro material de propiedades semejantes.

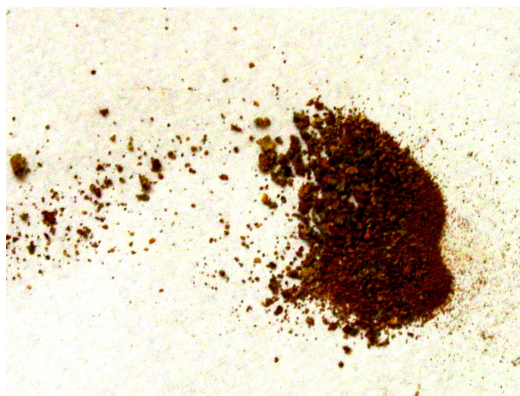


Figura 2.15. Virutas formadas tras la corrosión de la superficie interior del visor después de un ataque por HCl.

2.3.1.3 Diseño mecánico del ebulómetro

El ebulómetro finalmente utilizado se representa en el plano 2.1. Tras varias pruebas y modificaciones, este equipo estaba preparado para la medida de datos de ELV a alta presión y era compatible con compuestos clorados. Se comprobó que el equipo era capaz de soportar sin fugas una presión de 100 bar en atmósfera de N_2 . En el plano 2.1 se señalan sus zonas básicas:

- El calderín (1) en el que se carga la mezcla o compuesto cuyos datos de ELV se quieren analizar. La pieza utilizada como calderín era un filtro de líquidos para aplicaciones a

presión elevada, en el que se abrió una nueva conexión en la parte superior para realizar la carga del ebulómetro. En el calderín se ubica también el termopar que mide la temperatura del sistema líquido-vapor. Este termopar está situado en el interior de un tubo por el que la fase vapor asciende hacia el condensador.

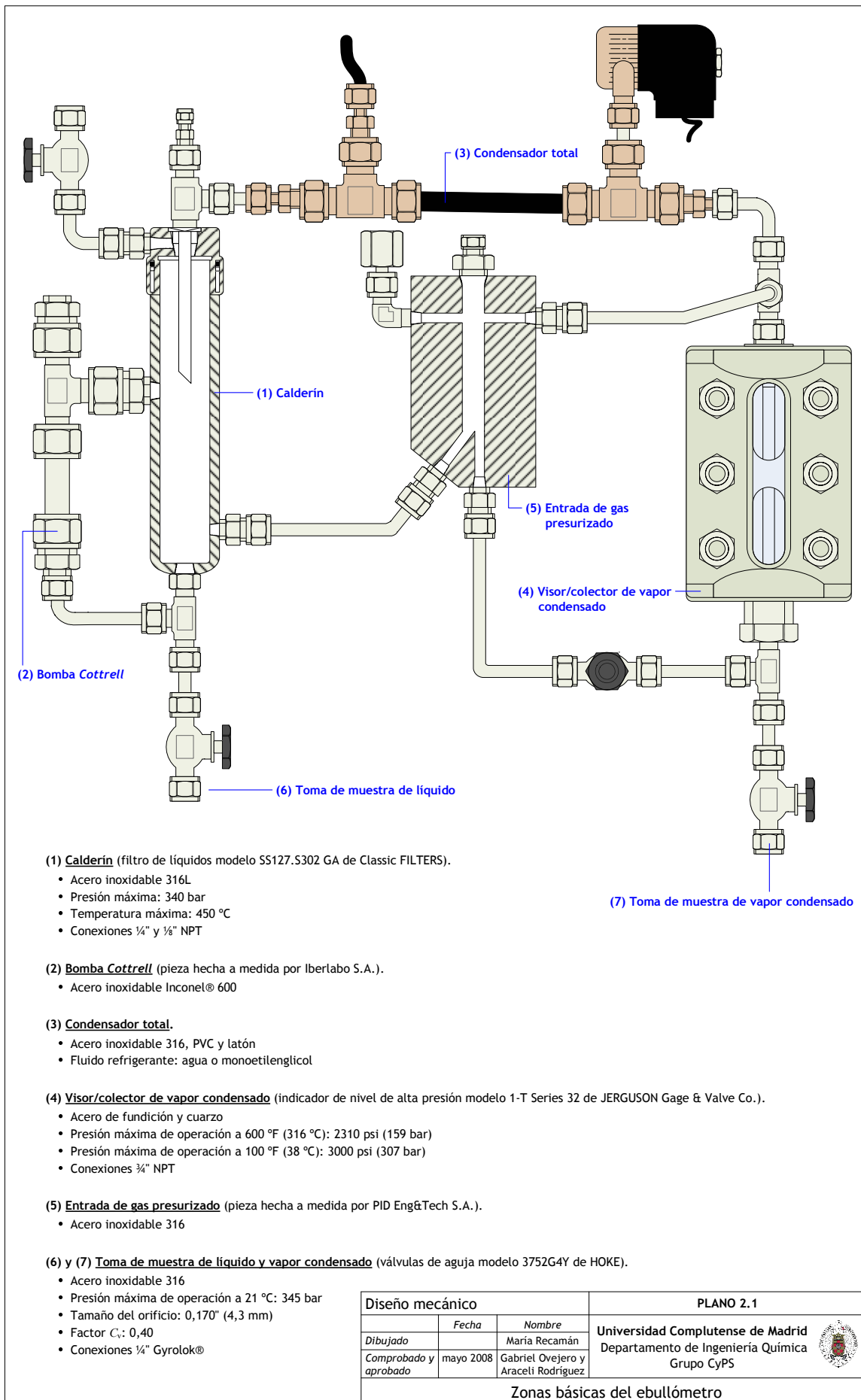
- La bomba *Cottrell* (2) por la que asciende la mezcla de líquido y vapor que se forma como resultado de la vaporización parcial de la carga del ebulómetro. En este tubo lateral al calderín se inserta la resistencia eléctrica que aporta el calor necesario para que la mezcla entre en ebullición.
- El condensador total (3) donde la fase vapor condensa en su camino hacia el visor. Se utilizó agua como fluido refrigerante con los compuestos organoclorados y monoetilenglicol con los clorosilanos. El fluido refrigerante no debe ocasionar condensación súbita y enfriamiento excesivo de la fase vapor. Si es así, al inicio de su paso por el condensador podría haber reflujo sobre las paredes del calderín y, por tanto, un cambio en la composición de las fases. Esta circunstancia modificaría las condiciones de equilibrio.
- El visor (4) que permite controlar el nivel de la carga en el interior del ebulómetro y visualizar cuando empieza la separación y si la circulación de fases es correcta. La circulación es correcta cuando el goteo de vapor condensado es continuo y a ritmo ágil. La pieza original utilizada como visor era un indicador de nivel de recipientes a presión.
- La pieza central para la entrada del gas presurizado (5). Esta pieza, a su vez, amortigua las posibles fluctuaciones de nivel debidas a una mala circulación o un cambio repentino de las condiciones de presión o temperatura. En su parte superior, el visor y la pieza central del ebulómetro están unidos por un tubo horizontal cuyo objetivo es garantizar la misma presión en el interior de todo el sistema.
- Los puntos para la toma de muestra de líquido (6) y vapor condensado (7).

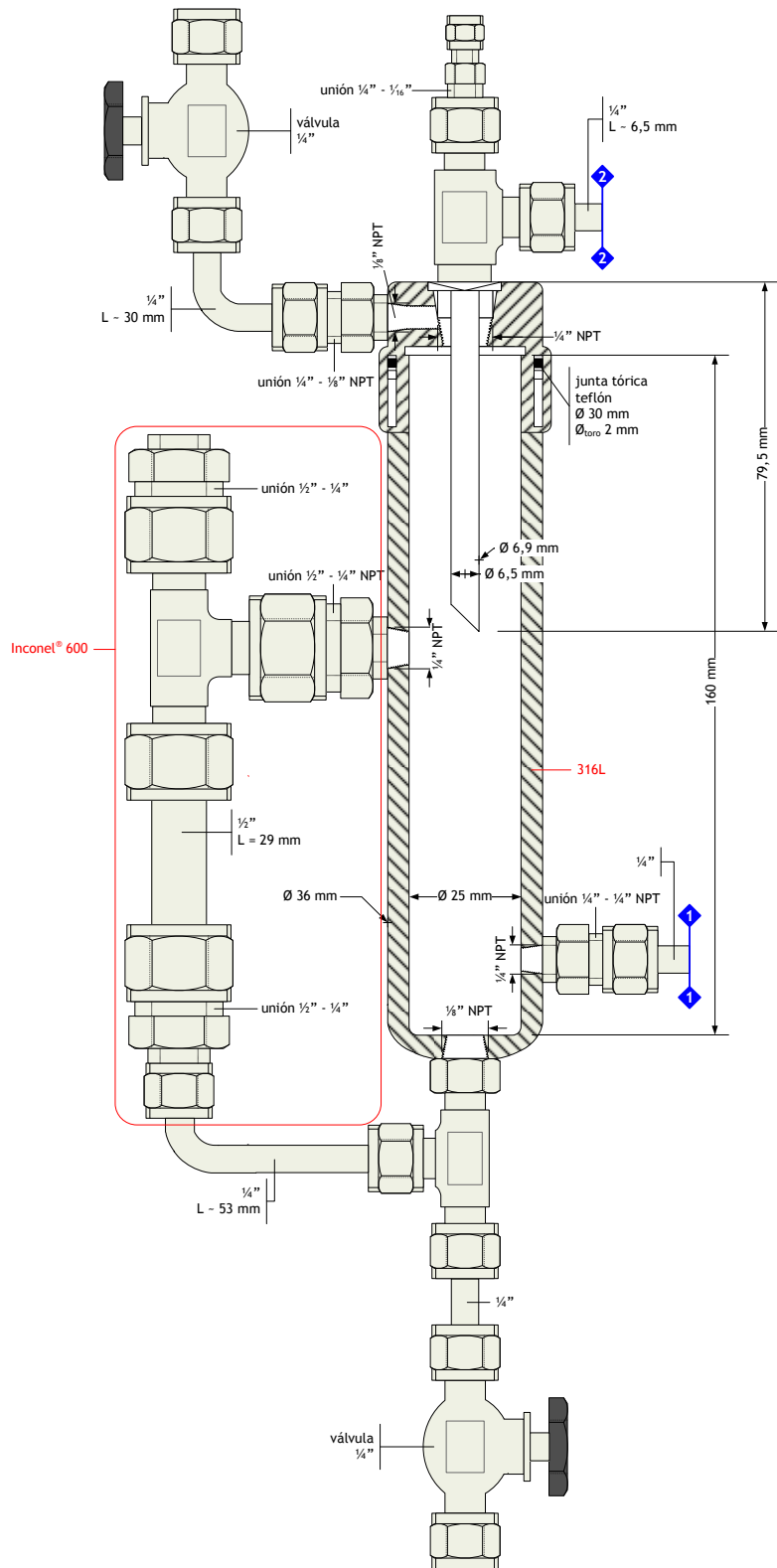
Los planos 2.2 a 2.5 recogen las dimensiones de las distintas zonas del ebulómetro. Tras su puesta a punto utilizando los compuestos organoclorados, éstas son sus dimensiones tal y como el equipo fue utilizado con los clorosilanos. No obstante, después de su utilización y la experiencia adquirida, se comprobó que todavía era posible realizar mejoras tales como las que se mencionan a continuación:

- El extremo final del tubo por el que circula el vapor que condensa y gotea en el visor debería ser en bisel, puesto que esta forma facilitaría la circulación del vapor condensado. El corte final del tubo utilizado en el ebulómetro (véase el plano 2.4) era plano y, en ocasiones, dificultaba la circulación regular de la fase vapor.
- El condensador total debería tener una mayor pendiente. Debido a modificaciones realizadas con el objetivo de adaptar el nivel y reducir el volumen de vapor condensado con respecto al volumen total de la carga del ebulómetro, el grado de inclinación del condensador se ajustó al mínimo posible.
- El espacio interanular entre la resistencia eléctrica y el tubo lateral que constituye la bomba *Cottrell* podría ser ligeramente mayor para garantizar una cantidad suficiente de mezcla en fase líquida rodeando la resistencia. De esta manera, se aseguraría una buena circulación de las fases y, además, que no haya una vaporización completa de la mezcla en

esta zona. De forma similar, también se podría incrementar el espacio interanular entre el termopar y el tubo que lo rodea, y por el cual asciende el vapor hacia el condensador.

- Se debe reducir el volumen muerto, fundamentalmente en las conexiones entre las piezas básicas del ebullómetro (calderín, bomba *Cottrell*, pieza central para la entrada del gas presurizado y visor). Se recomienda que la relación entre el volumen total de la carga inicial y el volumen de vapor condensado sea de 100 a 200. En este ebullómetro el volumen total de carga inicial en su interior era de ~85 mL.
- Cambio de la pieza utilizada como visor y, concretamente, del material con el que está construida. La pieza original era de acero de fundición y resultó bastante dañada cuando se utilizó con los clorosilanos, tras una fuga que originó HCl en fase gas.

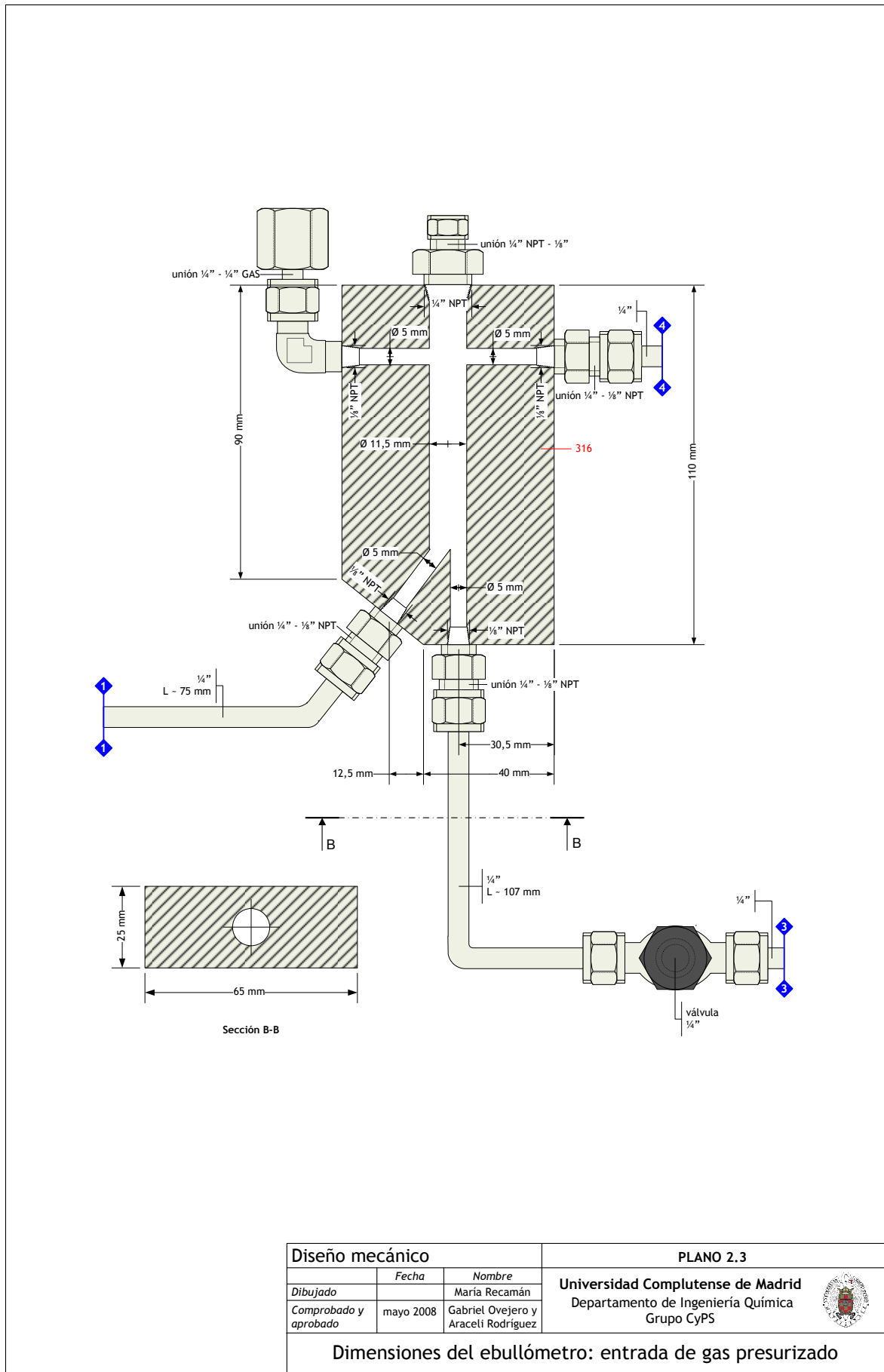


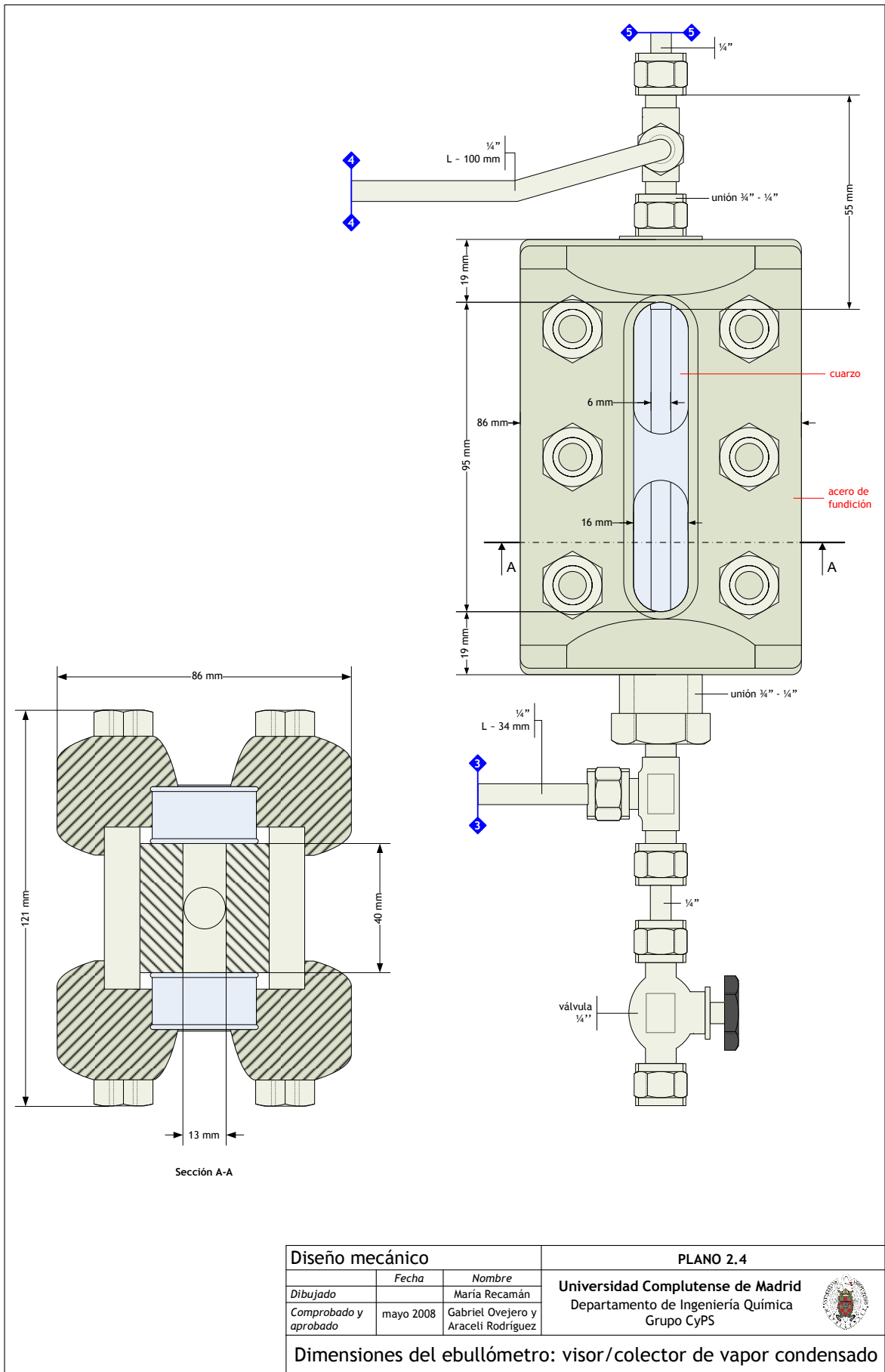


Diseño mecánico			PLANO 2.2	
	Fecha	Nombre		
Dibujado		Maria Recamán	Universidad Complutense de Madrid Departamento de Ingeniería Química Grupo CyPS	
Comprobado y aprobado	junio 2008	Gabriel Ovejero y Araceli Rodríguez		



Dimensiones del ebullómetro: calderín y bomba Cottrell





Diseño mecánico

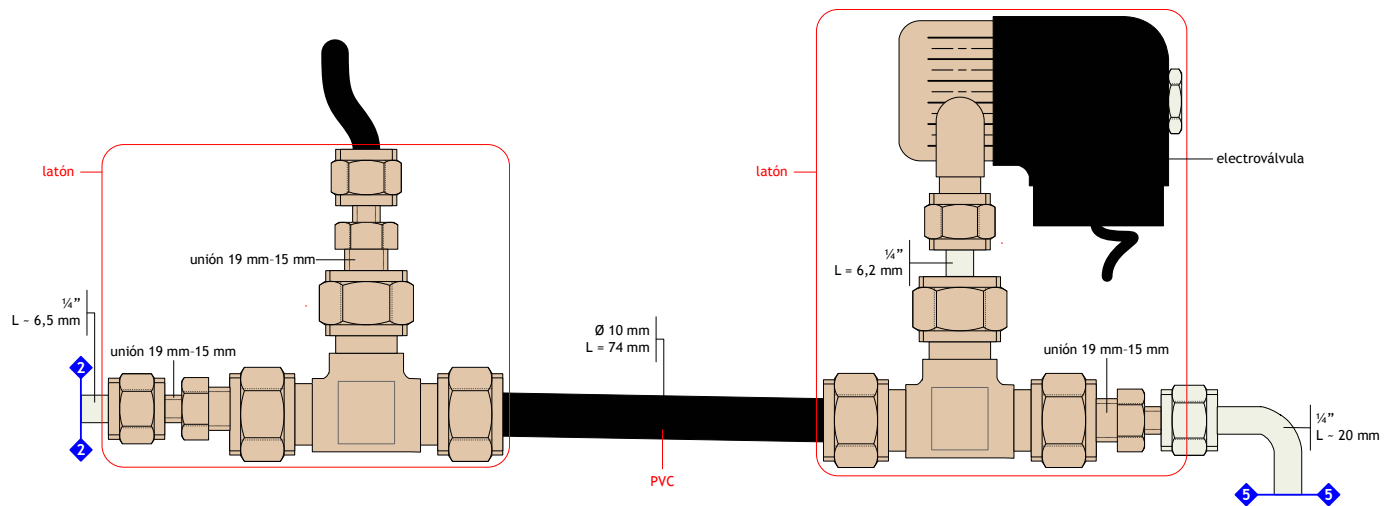
	Fecha	Nombre
Dibujado		María Recamán
Comprobado y aprobado	mayo 2008	Gabriel Ovejero y Araceli Rodríguez


PLANO 2.4

Universidad Complutense de Madrid
 Departamento de Ingeniería Química
 Grupo CyPS



Dimensiones del ebullómetro: visor/colector de vapor condensado



Diseño mecánico			PLANO 2.5	
<i>Dibujado</i>	<i>Fecha</i>	<i>Nombre</i>	Universidad Complutense de Madrid Departamento de Ingeniería Química Grupo CyPS	
<i>Comprobado y aprobado</i>	junio 2008	Gabriel Ovejero y Araceli Rodríguez		
Dimensiones del ebullómetro: condensador total				

2.3.1.4 Accesorios del ebulómetro

En el plano 2.6 se representa el ebulómetro con sus principales accesorios, utilizados básicamente para la medida de la temperatura y la presión. En este plano se citan los detalles técnicos esenciales de dichos elementos cuyo funcionamiento se describe brevemente a continuación:

- Sistema de medida de la temperatura y control del aporte de calor. El sistema está formado por la resistencia eléctrica (1), el termopar (2) y el correspondiente indicador de temperatura. El control del aporte de calor con la resistencia eléctrica es manual. En cada experimento de ELV, se debe ir modificando gradualmente el aporte de calor desde el sistema de control. El calor aportado se regula desde el 0 % hasta el 100 % del total al que puede llegar la resistencia cuya potencia es de 250 W. Normalmente, nunca fue necesario ir más allá del 70 %. El indicador de temperatura muestra automáticamente el valor que esta variable alcanza, siendo la precisión de la medida $\pm 0,02$ °C.
- Sistema de medida y control de la presión. El sistema incluye el controlador de flujo másico de N₂ (3), la válvula de retención (4), el transductor de presión (5), el refrigerador termoeléctrico (6), la válvula de regulación (7) y el indicador/controlador de presión. Antes del ebulómetro, el sistema de medida y control de presión incluye, además, la bala de suministro de N₂ (pureza 5.0) y el depósito de amortiguación que absorbe las posibles fluctuaciones de presión. Este depósito se ubica en la línea de entrada del N₂ al ebulómetro y contiene un lecho de resinas en su interior para la adsorción de O₂ y H₂O. El controlador de flujo másico regula el caudal de entrada de N₂ al ebulómetro, en función de la presión fijada como punto de consigna. La válvula de retención es una medida preventiva que evita el posible retroceso de líquido procedente del ebulómetro hacia el controlador de flujo másico. Si el líquido llegara al controlador de flujo, éste resultaría dañado de forma irreversible. El transductor de presión mide la presión en el interior del ebulómetro. Se utilizaron alternativamente dos transductores en función del intervalo de presión de trabajo. Cuando se trabaja en el intervalo de 0-10 barg, el transductor instalado tenía una precisión de $\pm 0,05$ bar, mientras que si se trabajaba a mayor presión se utilizó un transductor cuya precisión era ± 1 bar. Aunque la presión se fija al inicio del experimento, durante éste fluctúa. Esta variación de la presión se debe, principalmente, a la expansión que tiene lugar como resultado de la vaporización de una fracción de la carga inicial. Para que el sistema de medida y control de presión funcione correctamente es necesario un flujo continuo de N₂ hacia el interior del ebulómetro. Por tanto, a su vez, también se requiere una salida del exceso de N₂ a través de la válvula de regulación. Ese flujo tiene que ser reducido, pero debe existir para que la presión se pueda controlar. De hecho, durante cada experimento puede ser necesario modificar sutilmente la apertura de la válvula de regulación. El refrigerador termoeléctrico o *peltier*, situado detrás de la pieza central por donde el N₂ se introduce en el ebulómetro, se utiliza para mantener dicha pieza a baja temperatura. Es también una medida preventiva, que evita que la temperatura en esa zona supere los 85 °C, temperatura máxima de operación de los transductores de presión. En la figura 2.16 se muestra una imagen del refrigerador termoeléctrico situado detrás de la pieza central del ebulómetro. A su vez, detrás del *peltier* se ubica un ventilador cuya función es disipar el calor extraído y, de esta manera, mantener su flujo continuo hacia el exterior.

- La electroválvula (8) mostrada en el plano 2.6 se utiliza, simplemente, para abrir o cerrar el paso de fluido refrigerante hacia el condensador total.

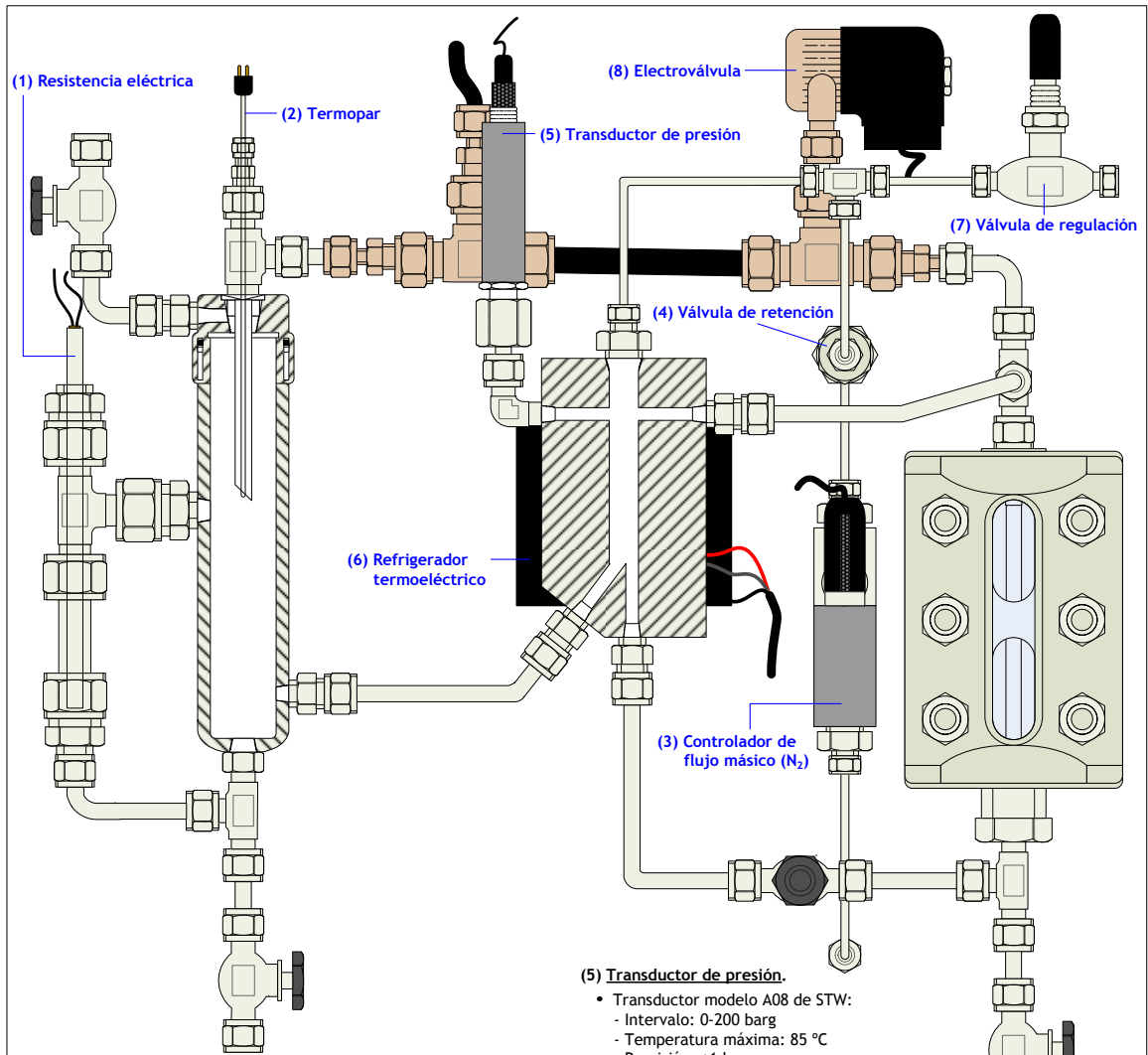


Figura 2.16. Imagen del refrigerador termoeléctrico utilizado para mantener la pieza central del ebullómetro a baja temperatura.

La figura 2.17 muestra una imagen del ebullómetro construido tal y como se ha descrito con anterioridad.



Figura 2.17. Imagen del ebullómetro construido para la medida de datos de ELV.



(1) Resistencia eléctrica (pieza hecha a medida por Resistencias Alonso).

- Vaina de acero inoxidable Inconel® 600
- 250 W
- 230 V
- Longitud total: 15 cm
- Longitud zona activa: 5 cm (zona inferior)

(2) Termopar tipo T.

- Positivo: cobre (Cu 100 %)
- Negativo: constantán (Cu 55 %, Ni 45 %)
- Rango de utilización: -270 °C a 400 °C
- Sensibilidad: 0,055 mV/°C
- Precisión: ±0,02 °C
- Sistema de medida de temperatura diseñado por PID Eng&Tech S.A.
- Indicador de temperatura modelo TOHO TT-005-2-I-AM-Z88
- Una entrada de termopar
- Salida OUTPUT 1 de corriente 4-20 mA
- Salida OUTPUT 2 de relé normalmente abierto
- Comunicaciones RS-485

(3) Controlador de flujo másico de N₂ (modelo EL-FLOW F-211C-FDC-11-E

- de Bronkhorst High-Tech B.V.).
- Presión: 0-100 bar
- Caudal: 0-25000 mLn/min
- Conexiones ½" Swagelok®
- Juntas internas de EPDM

(4) Válvula de retención (modelo 6133G2Y de HOKE).

- Acero inoxidable 316
- Presión máxima de operación a 21 °C: 414 bar
- Conexiones ½" Gyrolok®
- Juntas internas de PTFE

(5) Transductor de presión.

- Transductor modelo A08 de STW:
 - Intervalo: 0-200 barg
 - Temperatura máxima: 85 °C
 - Precisión: ±1 bar
 - Conexiones ¼" GAS
- Transductor modelo PT-line PT1 de Rhomberg:
 - Intervalo: 0-10 barg
 - Temperatura máxima: 85 °C
 - Precisión: ±0,05 bar
 - Conexiones ¼" GAS

- Sistema de medida y control de presión diseñado por PID Eng&Tech S.A.
- Indicador de presión modelo TOHO TT-005-2-I-AM-Z88
- Una entrada de corriente 4-20 mA
- Salida OUTPUT 1 de corriente 4-20 mA
- Comunicaciones RS-485

(6) Refrigerador termoeléctrico (modelo DT12-6L de Marlow Industries Inc.).

- Material de la placa cerámica: alúmina
- Temperatura máxima de operación: 85 °C

(7) Válvula de regulación (válvula micrométrica modelo 1335G2Y de HOKE).

- Acero inoxidable 316
- Presión máxima de operación a 21 °C: 345 bar
- Temperatura de operación: -54 °C a 232 °C
- Tamaño del orificio: 0,047 " (1,19 mm)
- Factor C_v: 0,01
- Conexiones ½" Gyrolok®

(8) Electroválvula (modelo 6013A de Bürkert).

- Latón
- 8 W, 230 V, 50 Hz

Diseño mecánico			PLANO 2.6	
Dibujado	Fecha	Nombre	Universidad Complutense de Madrid Departamento de Ingeniería Química Grupo CyPS	
Comprobado y aprobado	mayo 2008	María Recamán Gabriel Ovejero y Araceli Rodríguez		
Accesorios del ebullicómetro				

2.3.2 Funcionamiento del ebullómetro sin toma de muestra: organoclorados

Una vez construido el ebullómetro, su puesta a punto se inició sin realizar toma de muestra. Esto es, se utilizaron compuestos puros para medir su presión de vapor (P^s) y temperatura de equilibrio (T). El objetivo era comprobar si el diseño del ebullómetro era correcto y garantizaba la separación líquido-vapor en condiciones de equilibrio.

Los primeros experimentos de puesta a punto se realizaron utilizando CCl_4 , CHCl_3 y CH_2Cl_2 . Estos compuestos, a diferencia de los clorosilanos, no ofrecían ningún problema en cuanto a su manipulación en presencia de O_2 o H_2O . Es decir, estos experimentos estaban orientados únicamente a verificar el funcionamiento del ebullómetro.

En los siguientes apartados se describen, en primer lugar, las instalaciones experimentales utilizadas para realizar la puesta a punto y, seguidamente, los resultados obtenidos.

2.3.2.1 Instalación experimental

En los experimentos de medida del ELV sin toma de muestra y con compuestos no sensibles a la reacción o deterioro en ambientes con cierto contenido en O_2 o H_2O , la instalación experimental consistía básicamente en:

- El ebullómetro (figura 2.18a).
- La botella de suministro del N_2 utilizado para mantener la presión en el interior del ebullómetro.
- El depósito de amortiguación situado en la línea de N_2 entre el ebullómetro y la botella de suministro del gas (figura 2.18b).

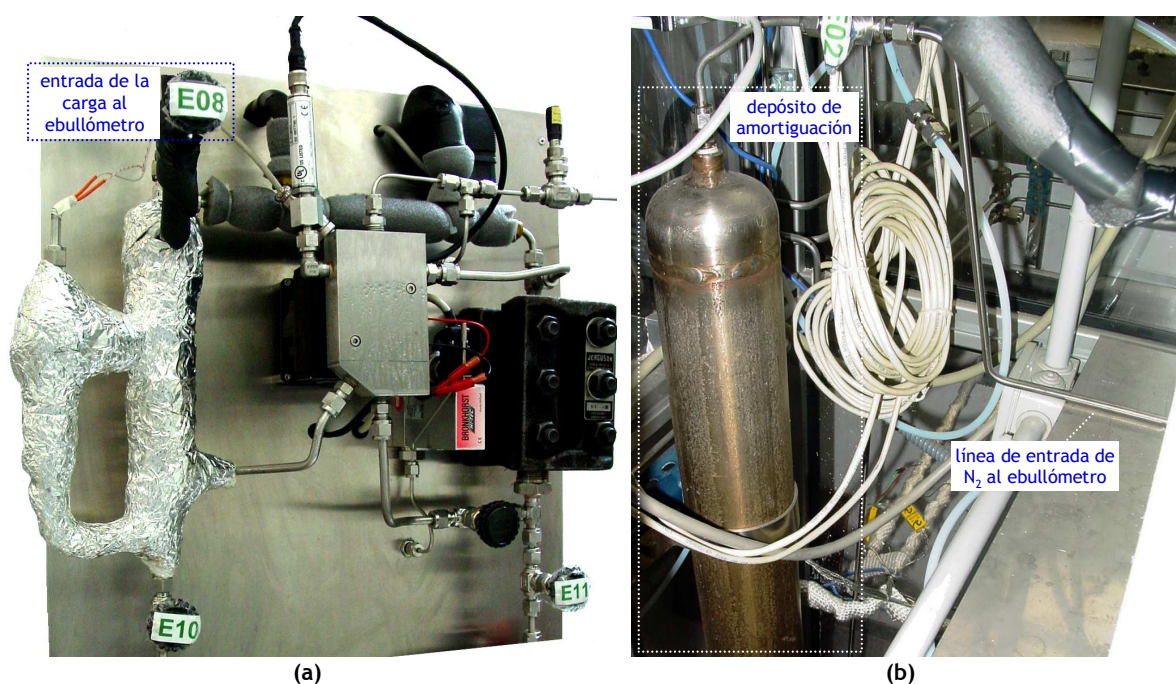


Figura 2.18. Instalación experimental para la medida del ELV sin toma de muestra y con compuestos no sensibles ni al H_2O ni al O_2 : (a) ebullómetro, (b) depósito de amortiguación.

El funcionamiento de la instalación seguía las mismas pautas ya descritas con anterioridad en el trabajo (véase el apartado 2.3.1, *Diseño del ebullómetro*). Al utilizar compuestos no problemáticos, cargar el ebullómetro fue una tarea tan simple como inyectar con jeringa el volumen necesario a través del septum situado en la línea de entrada al calderín (figura 2.18a).

2.3.2.2 Resultados de los experimentos

En las gráficas de la figura 2.19 se representan la presión de vapor (P^s) de CH_2Cl_2 , CHCl_3 y CCl_4 frente a su temperatura de equilibrio (T). En dichas gráficas, los datos experimentales obtenidos en el nuevo ebullómetro se comparan con datos bibliográficos [32-40].

Los datos experimentales también se recogen en la tabla 2.16 del anexo 2.E. Tal y como se puede observar en la figura 2.19, sólo se obtuvo la curva P^s - T completa, esto es, desde la presión atmosférica hasta aproximadamente la presión crítica para el CH_2Cl_2 . En las gráficas del CHCl_3 y el CCl_4 sólo se representa una porción de la curva. La falta de datos se debe a que estos experimentos se emplearon para la puesta a punto del ebullómetro y, dado que el desarrollo completo de estas curvas no era el objetivo final del trabajo, se limitó el número de experimentos. En particular, durante la toma de datos P^s - T utilizando CHCl_3 y CCl_4 se realizaron las siguientes modificaciones sobre el diseño inicial del ebullómetro:

- Reducción de la longitud de la parte activa de la resistencia con el objetivo de garantizar su completa inmersión en la mezcla líquida.
- Sustitución de la vaina de la resistencia eléctrica y la bomba *Cottrell* por piezas construidas en Inconel® 600, a consecuencia de los problemas de corrosión que dieron lugar a varios cortocircuitos en la electrónica del sistema.
- Reducción del volumen interno del ebullómetro mediante, por ejemplo, la introducción de una pieza sólida en el visor y la reducción de la longitud de las tuberías que conectan las tres zonas principales del ebullómetro.
- Cambio del termopar tipo K, inicialmente utilizado, por un termopar tipo T de mayor sensibilidad en el intervalo de medida.
- Utilización de un transductor específico para el intervalo 0-10 barg, dada la limitada sensibilidad de medida en ese intervalo del transductor de 0-200 barg.

En la figura 2.19, la curva de datos experimentales P^s - T para el CH_2Cl_2 se ajusta bastante bien a los datos bibliográficos. La tendencia anterior, obtenida tras realizar las mejoras antes mencionadas, confirma que el diseño final del ebullómetro es apropiado. Es decir, el ebullómetro finalmente utilizado garantiza una correcta separación líquido-vapor en condiciones de equilibrio de cualquier compuesto o mezcla desde la presión atmosférica hasta ~100 bar, máxima presión bajo la cual se realizaron con éxito pruebas de fugas con N_2 .

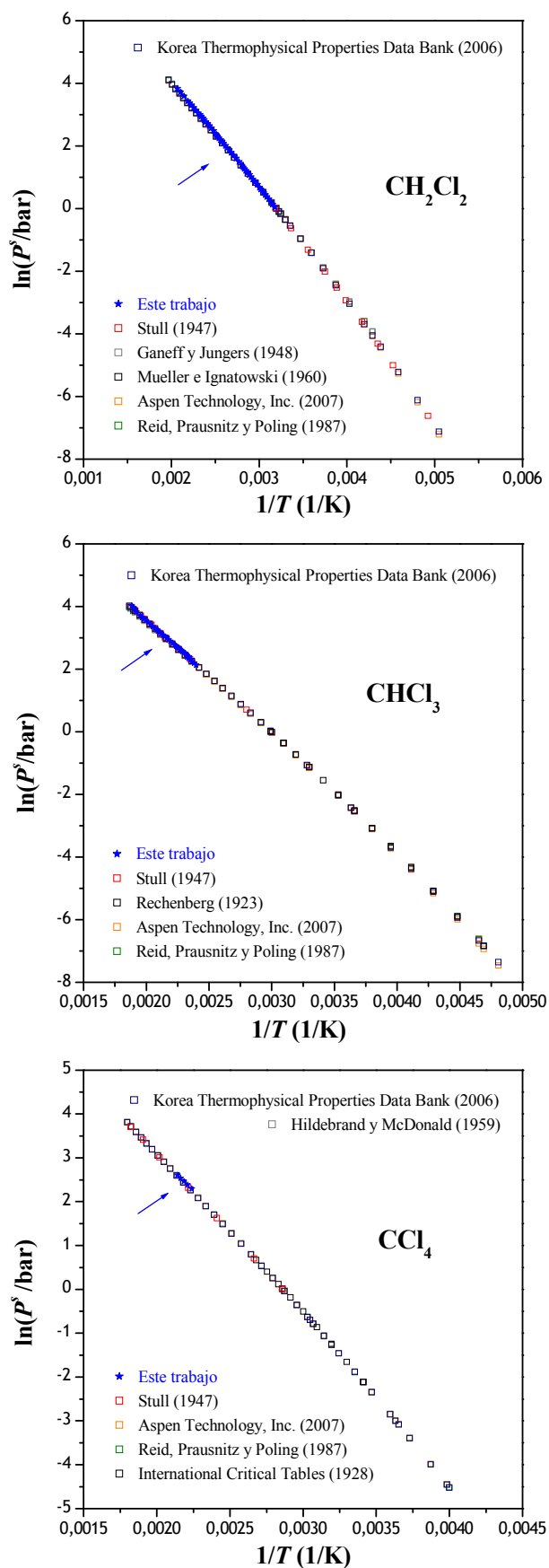


Figura 2.19. Datos experimentales obtenidos en este trabajo y datos bibliográficos [32-40] de la presión de vapor (P^s) y la temperatura de equilibrio (T) del CH₂Cl₂, el CHCl₃ y el CCl₄.

2.3.3 Funcionamiento del ebulómetro sin toma de muestra: clorosilanos

Durante la etapa de puesta a punto del ebulómetro con CH_2Cl_2 , CHCl_3 y CCl_4 se realizaron ciertos ajustes sobre el equipo hasta garantizar su correcto funcionamiento. Una vez finalizadas las pruebas con organoclorados, también se realizaron un par de experimentos de medida de la presión de vapor (P^s) y la temperatura de equilibrio (T) con clorosilanos.

Sin embargo, cuando el ebulómetro se utilizó con clorosilanos fue necesaria una instalación mucho más compleja. La gran reactividad de los clorosilanos en presencia de H_2O y O_2 obligaba a mantenerlos completamente aislados del ambiente exterior y manipularlos en atmósfera inerte de N_2 . Por ese motivo, se ideó una compleja instalación para el suministro, distribución y carga de clorosilanos en el ebulómetro, así como su posterior descarga, tratamiento y gestión como residuos al finalizar cada experimento. La instalación se diseñó y construyó con el objetivo de abastecer no sólo al ebulómetro sino también a un reactor de lecho fijo objeto de una investigación paralela al presente trabajo. Dicho reactor requería el uso de clorosilanos en fase gas, H_2 y HCl , mientras que en el ebulómetro se empleaban clorosilanos en fase líquida y N_2 . Con el propósito de que el mismo sistema diera servicio a ambos equipos, se diseñó una instalación muy versátil, a la vez que realmente compleja y sensible, que abarcaba:

- El suministro de los compuestos en fase gas (SiH_2Cl_2 , HCl , H_2 , N_2 , He y SiH_4). La instalación de suministro no sólo incluía las correspondientes botellas de gases, sino también su ubicación apropiada con medidas de control y seguridad. El sistema también estaba preparado para la utilización de SiH_4 , ya que al inicio del proyecto EPIMETSI todavía no se había podido fijar la fuente de silicio a utilizar (SiH_4 , SiH_2Cl_2 o SiHCl_3). Finalmente, el SiH_4 nunca llegó a ser utilizado.
- El suministro de clorosilanos en fase líquida (SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 y SiCl_4). Este sistema incorporaba depósitos refrigerados donde se almacenaban los clorosilanos con el objetivo de evitar su vaporización parcial.
- La distribución de gases y líquidos desde su punto de suministro a su punto de utilización (ebulómetro, reactor de lecho fijo o cromatógrafo de gases/detector masas). El sistema de distribución consistía en una compleja línea de tuberías con controladores de flujo másico para gases y líquidos, filtros, válvulas, uniones y resistencias eléctricas que las mantenían calorifugadas en el caso de corrientes en fase gas.
- La neutralización de los efluentes con alto contenido en clorosilanos mediante un sistema de lavado (*scrubber*) con disolución acuosa de NaOH (15-20 %). El efluente neutralizado consistía en una disolución acuosa con sedimentos de silicatos y cloruros, que se podía tratar como residuo no peligroso.
- El aislamiento de todos los equipos y prácticamente la totalidad de la línea de tuberías del resto del laboratorio, mediante su ubicación en una cabina ventilada.
- Las medidas de control y seguridad entre las que se incluían detectores de H_2 , SiH_4 y HCl , alarmas y sistemas automáticos para el cierre del suministro de SiH_4 y SiH_2Cl_2 en caso de fugas.

El plano 2.7 muestra un diagrama de flujo de toda la instalación cuyo montaje de líneas se realizó con tubo de $\frac{1}{4}$ " o $\frac{1}{8}$ " de acero inoxidable 316. Sólo se utilizó tubo de $\frac{1}{4}$ " de PTFE en

alguna línea de entrada de N_2 a baja presión a las instalaciones. Las válvulas, filtros, codos y demás accesorios de las líneas también eran de acero inoxidable 316.

Por motivos de claridad, el plano 2.7 se desglosa, posteriormente, en sus zonas básicas. Dada la complejidad de las instalaciones y que este trabajo gira en torno al ebulómetro, su descripción no trata las zonas de la instalación que afectan únicamente al reactor de lecho fijo (zona del plano 2.7 en color “gris”). En todos estos planos, las válvulas de cada sección están enumeradas siguiendo el código con el que se identificaron en la instalación.

2.3.3.1 Suministro y distribución de compuestos en fase gas

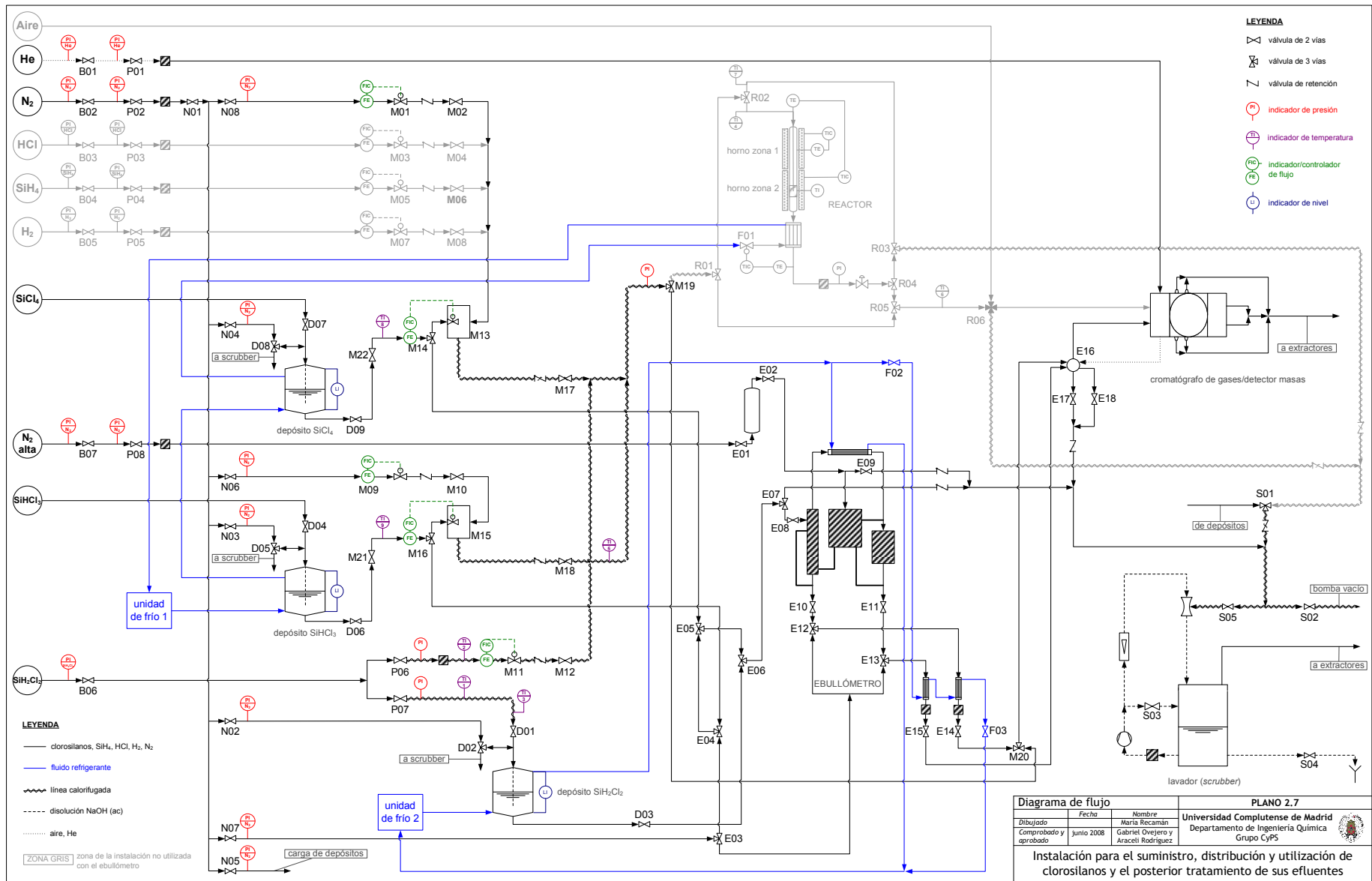
El suministro de los compuestos en fase gas se realizó, tal y como muestran las imágenes de la figura 2.20, desde una caseta ubicada en la fachada exterior del edificio de las instalaciones. Por motivos de seguridad y dada la naturaleza tóxica y/o explosiva de algunos gases, era necesario asegurar la correcta ventilación de sus botellas. Esta instalación de suministro fue diseñada, construida y puesta en marcha por Praxair España S.L.. El sistema incorporaba, además, los siguientes puestos de trabajo (véase la figura 2.20) que garantizaban una salida del gas o un cambio de botella seguros:

- H_2 (pureza 5.0): panel tipo “ASD”.
- N_2 (pureza 4.8): panel tipo “ASD”.
- He (pureza 5.0): panel tipo “ASD”.
- SiH_2Cl_2 (pureza electrónica): panel tipo “C” y panel tipo “ASD” para el N_2 de purga.
- HCl (pureza 4.8): panel tipo “C” y panel tipo “ASD” para el N_2 de purga.
- SiH_4 (pureza 4.7): panel tipo “D” y panel tipo “ASD” para el N_2 de purga.

El panel tipo “ASD” incluía, esencialmente, un latiguillo de acero inoxidable para la conexión de la botella al panel, una válvula para la salida de gas hacia los puntos de consumo, una válvula de seguridad, un regulador de la presión de salida y una válvula de venteo. La máxima presión de salida del gas hacia las instalaciones era regulable entre 0 y 10 bar. Todos los accesorios de conexión de las líneas de consumo y venteo del panel tipo “ASD” eran de acero inoxidable.

Por otro lado, los paneles tipo “C” y “D” debían ir acompañados, a su vez, de un panel tipo “ASD” para el N_2 de purga. Así, además del latiguillo, las válvulas de salida del gas, seguridad y venteo, los paneles tipo “C” y “D” incluían una válvula para la entrada del N_2 de purga y válvulas de retención en sus líneas de entrada. Los paneles de suministro de estos gases especiales (SiH_2Cl_2 , SiH_4 y HCl) incluían también los siguientes elementos:

- Un generador de vacío cuya misión era realizar un vacío de aproximadamente -1 bar en el panel. De esta manera, se eliminaban eficazmente los restos de gases tóxicos acumulados en el latiguillo y la línea de venteo durante el cambio de botella.
- Un neutralizador de venteos capaz de eliminar los gases tóxicos e inflamables de los paneles de suministro. El neutralizador consistía en un material adsorbente con gran poder de oxidación y neutralización, que transformaba las emanaciones de gas en compuestos neutros en su estado más estable de oxidación. El neutralizador evitaba la emisión de dichos gases a la atmósfera cuando se realizaba el purgado del panel de suministro en los cambios de botella.



Aunque los paneles de SiH_4 y HCl incorporaban un regulador de presión, el panel de SiH_2Cl_2 sólo disponía de un manómetro indicador de presión. No se utilizó un regulador de presión en este panel, dada la baja presión del SiH_2Cl_2 en la botella. En particular, la máxima presión de salida del SiH_2Cl_2 hacia las instalaciones era 2 bar, valor reducido debido a su pequeña presión de vapor (véase el anexo 2.A). En consecuencia, y como se observa en la figura 2.20, alrededor de la botella de SiH_2Cl_2 se colocó un zuncho calefactor. El zuncho, fabricado en acero inoxidable, era recorrido por una canalización a través de la cual circulaba agua caliente. El agua caliente no sólo evitaba que la presión de vapor del SiH_2Cl_2 descendiera sino que, además, la incrementaba dependiendo de su temperatura.

La figura 2.20 también recoge una imagen de la cabina adicional reservada al SiH_4 . Esta cabina, que siempre debía mantenerse cerrada, tenía un sistema de extracción doble que evitaba la acumulación de gas y su posible riesgo de explosión. Una gran chimenea comunicaba los dos extractores ubicados en el punto más alto del edificio, y que funcionaban alternativamente, con la cabina de SiH_4 . Además, esta cabina también incorporaba un sistema de duchas que entraban en funcionamiento en caso de inicio de fuego.

La distribución de los compuestos en fase gas desde la caseta de suministro hasta la cabina, dentro de la cual se ubicaban los equipos en el interior del laboratorio, se realizaba mediante una línea de tuberías de la cual se muestran algunas imágenes en la figura 2.21.

La distribución de SiH_4 , HCl , H_2 , N_2 y He desde sus botellas hasta su punto de utilización se realizó a través de conducciones de $\frac{1}{4}$ " en acero inoxidable 316. Su presión de salida se podía regular con los manómetros correspondientes en el intervalo de 0 a 10 bar.

El sistema de distribución de SiH_2Cl_2 era ligeramente más complicado. Su conducción de distribución consistía en una canalización en tubería de acero inoxidable de 6/4 mm de diámetro con camisa exterior en tubería de acero inoxidable de 12/10 mm para conducción de agua caliente. El circuito estaba lleno de agua a 1,5 bar de presión, que aseguraba una temperatura en la línea y el zuncho entre 27 °C y 32 °C. Una vez que el SiH_2Cl_2 abandonaba la línea envainada, las conducciones se mantenían calorifugadas con resistencias eléctricas flexibles de silicona para garantizar la fase gas. A su vez, todo el conjunto se aislaba con cinta de fibra de vidrio para evitar las pérdidas de calor. En concreto, la temperatura en todas las líneas calorifugadas con resistencias de silicona se mantuvo en torno a 30-40 °C. La presión de SiH_2Cl_2 a la salida de la tubería envainada únicamente se podía regular en el intervalo 0-2 bar.



Figura 2.20. Imágenes de la caseta de suministro de gases (SiH_2Cl_2 , SiH_4 , HCl , H_2 , N_2 y He).



Figura 2.21. Imágenes de las líneas de suministro de SiH_2Cl_2 , SiH_4 , HCl , H_2 , N_2 y He que conectan la caseta exterior y la cabina donde se ubican los equipos.

El diagrama de flujo del plano 2.8 muestra las líneas de distribución de los clorosilanos en el interior de la cabina donde se encuentran el ebulómetro y los demás equipos. Aunque el ebulómetro sólo requería compuestos en fase líquida, cuando se diseñaron estas instalaciones también se incluyeron líneas de distribución de SiHCl_3 , SiCl_4 y SiH_2Cl_2 en fase gas. Estas líneas incorporaban controladores de flujo másico, cuya aplicación en este trabajo era la preparación de muestras de composición conocida con las que calibrar el cromatógrafo de gases utilizado en el análisis de las muestras procedentes del ebulómetro.

El plano 2.8 muestra que, una vez que el SiH_2Cl_2 abandonaba la tubería envainada (línea desde P06 en los planos 2.7 y 2.8), era suficiente con mantener calorifugada la línea para garantizar fase gas.

Por otro lado, la utilización de SiCl_4 y SiHCl_3 en fase gas requería la preparación in situ de sus mezclas con N_2 , dado que estos clorosilanos se suministraban en fase líquida. La figura 2.22 muestra con mayor detalle el procedimiento aplicado. La mezcla del clorosilano con N_2 se realizaba en una cámara de evaporación y mezcla controlada de Bronkhorst High-Tech BV. Ambos

compuestos llegaban a la cámara en la proporción deseada gracias a sus respectivos controladores de flujo másico, también de Bronkhorst High-Tech BV. En la cámara de evaporación y mezcla, la temperatura era lo suficientemente elevada como para garantizar que su corriente de salida era una mezcla en fase gas. Además, la línea por la que dicha mezcla circulaba se mantenía calorifugada con resistencias de silicona para evitar puntos fríos y, por tanto, la condensación parcial del clorosilano. Este sistema permitía la preparación de corrientes de $\text{SiHCl}_3/\text{N}_2$ y SiCl_4/N_2 en fase gas que, combinadas con el SiH_2Cl_2 en fase gas, servirían para calibrar el cromatógrafo de gases. Desgraciadamente, el presente trabajo finalizó sin poder llegar a efectuar el calibrado.

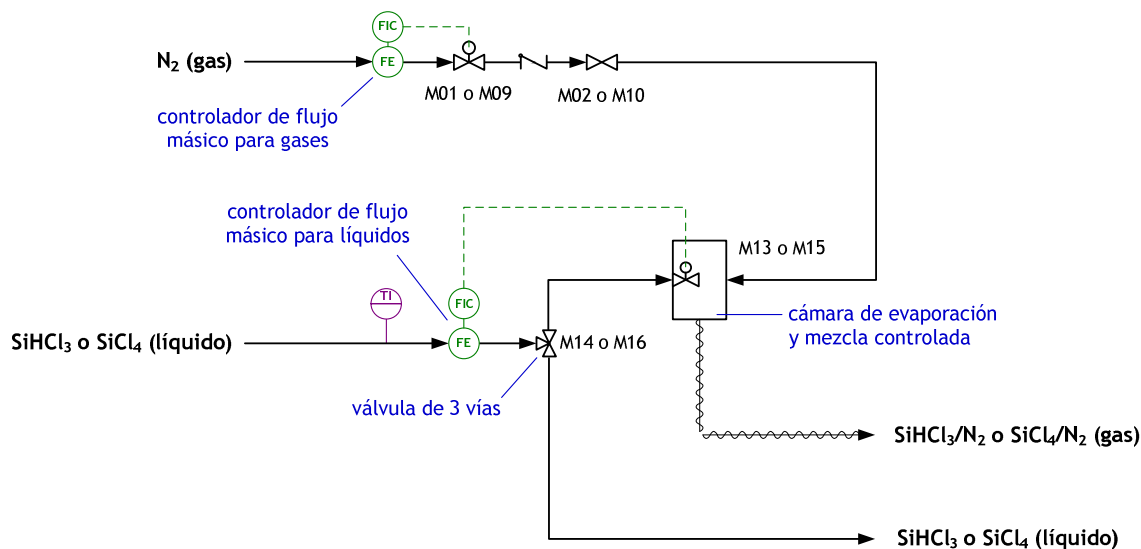


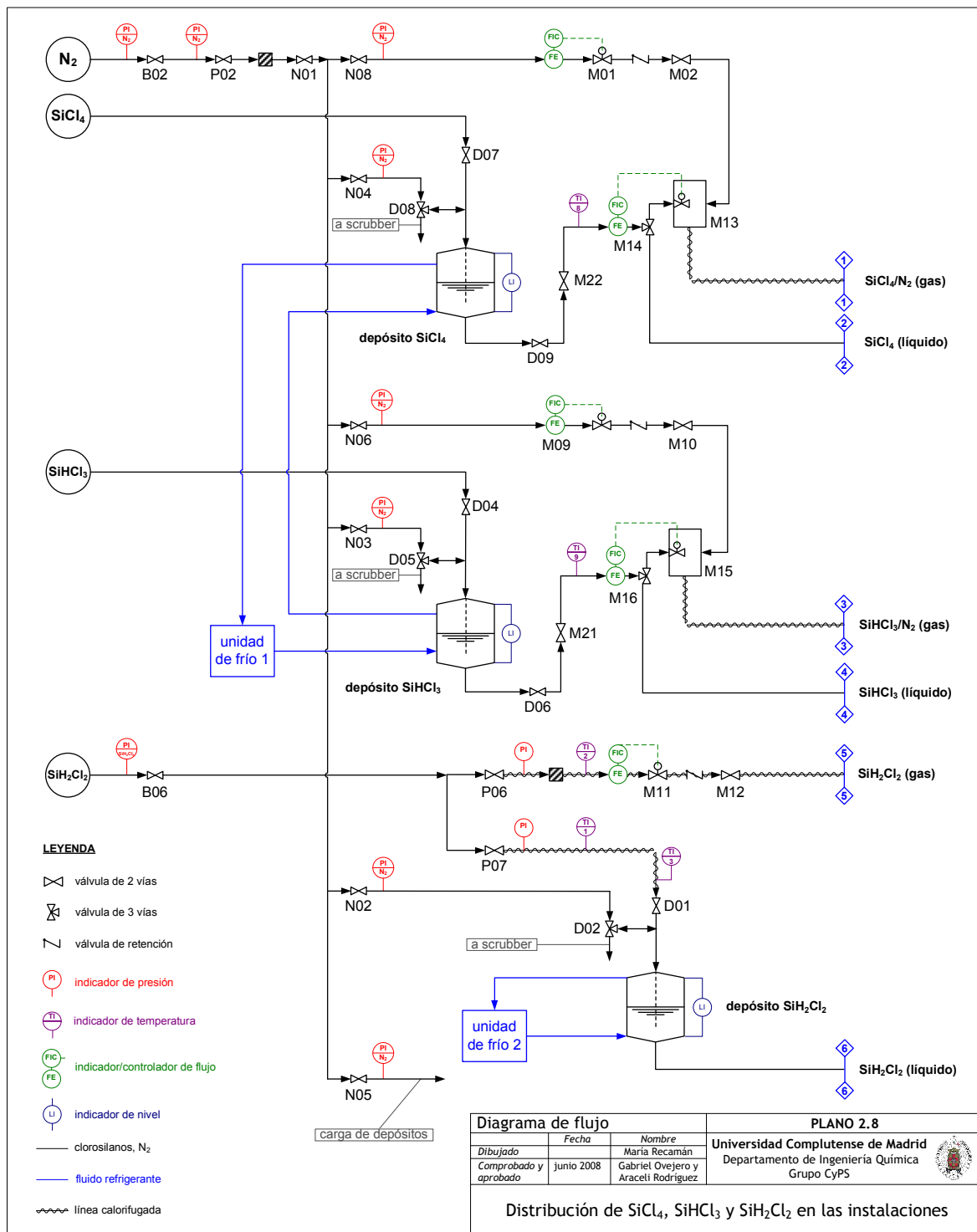
Figura 2.22. Esquema del sistema utilizado para la obtención de corrientes de SiHCl_3 y SiCl_4 en fase gas.

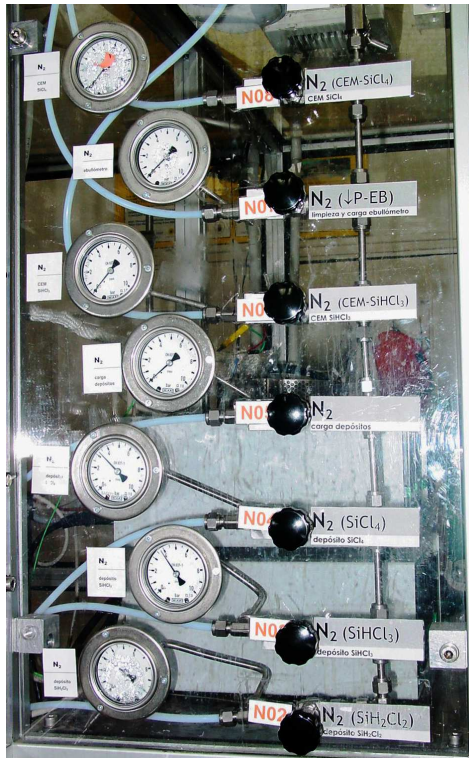
En la figura 2.22 y los planos 2.7 y 2.8, la válvulas M14 y M16 sirven para desviar el flujo de SiCl_4 y SiHCl_3 , respectivamente, según se quieran utilizar en fase líquida o en fase gas.

La figura 2.23 recoge una imagen del panel de válvulas utilizado para la distribución de N_2 , así como el panel donde se ubican las válvulas, los controladores de flujo másico y las cámaras de evaporación y mezcla utilizadas para preparar las mezclas de clorosilanos en fase gas.

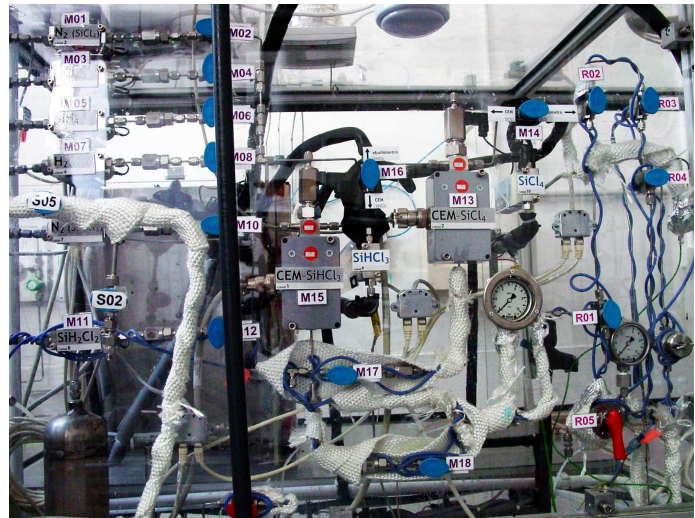
2.3.3.2 Suministro y distribución de compuestos en fase líquida

El SiHCl_3 y el SiCl_4 se adquirían a Sigma-Aldrich Inc. como compuestos en fase líquida con una pureza del 99 %. Ambos clorosilanos se suministraban en atmósfera inerte y debían mantenerse refrigerados. Por este motivo, se utilizaron técnicas *schlenk* o técnicas de cánula para transferir cada clorosilano al depósito refrigerado (figura 2.24) utilizado para su almacenamiento en el interior de la cabina donde se ubican los equipos. En dichos depósitos se utilizaba monoetilenglicol como fluido refrigerante que mantenía la temperatura en, aproximadamente, -10 °C.





panel de distribución de N_2



panel de distribución de clorosilanos

Figura 2.23. Imágenes de los paneles de distribución de $SiCl_4$, $SiHCl_3$, SiH_2Cl_2 y N_2 : válvulas, manómetros, controladores de flujo, cámaras de evaporación y mezcla (CEM) y otros accesorios.



unidades de frío y depósitos de $SiCl_4$, $SiHCl_3$ y SiH_2Cl_2



unidad de frío y depósito de SiH_2Cl_2

Figura 2.24. Imágenes de las unidades de frío y los depósitos de $SiCl_4$, $SiHCl_3$ y SiH_2Cl_2 en fase líquida.

El trasvase al depósito refrigerado se efectuaba tal y como muestra el esquema de la figura 2.25.

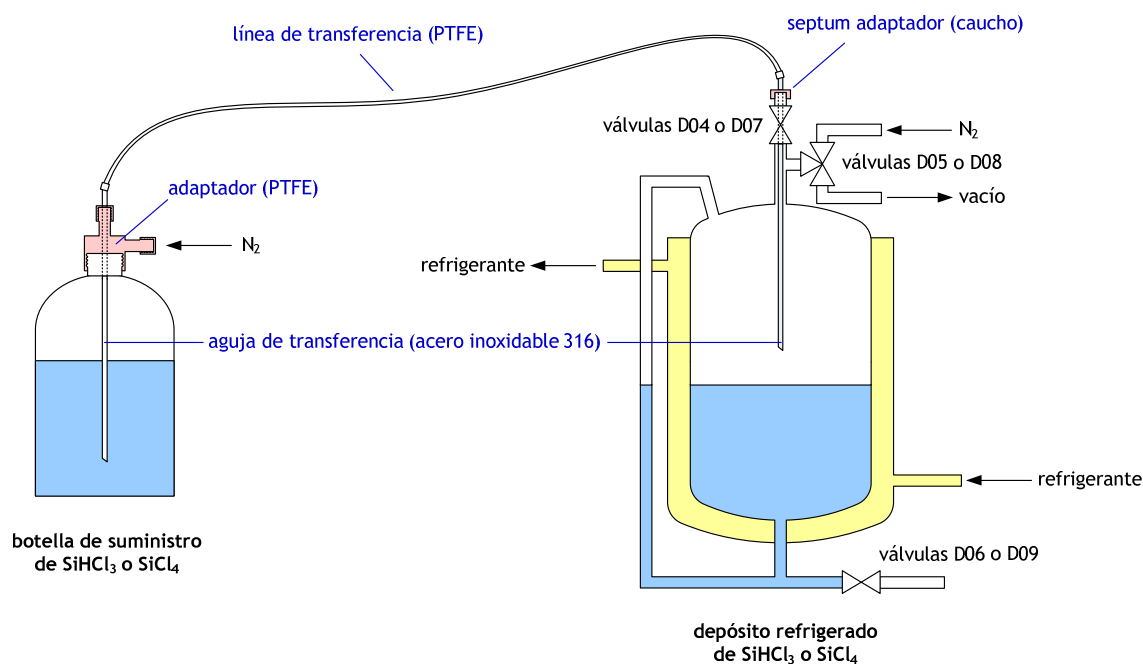


Figura 2.25. Esquema de la técnica *schlenk* utilizada para el trasvase de SiHCl_3 y SiCl_4 en fase líquida desde la botella de suministro al depósito refrigerado de las instalaciones.

En el trasvase se utilizaron líneas de transferencia que, gracias a agujas situadas en ambos extremos y mediante los adaptadores correspondientes, permitían conectar la botella de suministro y el depósito refrigerado. Antes de iniciar la transferencia, se debía limpiar con N_2 el depósito (válvulas N03-D05 o N04-D08 en los planos 2.7 y 2.8) y hacer vacío en su interior (válvulas D08 o D05 en los planos 2.7 y 2.8). Análogamente, también se debía purgar con N_2 la línea de transferencia. El trasvase se realizaba introduciendo N_2 (válvula N05 en los planos 2.7 y 2.8) en la botella de suministro a través de la correspondiente conexión de su adaptador. El líquido, entonces, era empujado por sobrepresión hasta el depósito a través de la línea de transferencia. El llenado del depósito era posible por la diferencia de presión que se creaba al mantener abierta la válvula utilizada para purgar el depósito y hacer vacío en su interior (válvulas D08 o D05 en los planos 2.7 y 2.8). Por supuesto, en esta etapa de llenado la válvula de salida del clorosilano desde el depósito (válvulas D09 o D06 en los planos 2.7 y 2.8) debía permanecer cerrada.

Una vez que el depósito se llenaba hasta el nivel deseado, se retiraba la línea de transferencia y se cerraban todas las válvulas de entrada y salida.

Cuando en el ebulómetro se requería el uso de SiHCl_3 o SiCl_4 , entonces se utilizaba N_2 (válvulas N03 o N04 en los planos 2.7 y 2.8) para impulsar el clorosilano desde el depósito. El N_2 entraba a cada depósito a través de su válvula de tres vías (válvulas D05 o D08 en los planos 2.7 y 2.8) y el clorosilano dejaba el depósito a través de la válvula de dos vías situada en su base (válvulas D06 o D09 en los planos 2.7 y 2.8).

El SiH_2Cl_2 se suministraba en fase gas y, por tanto, para poder utilizarlo en el ebulómetro previamente había que condensarlo. La idea inicial consistía en su condensación en un sistema

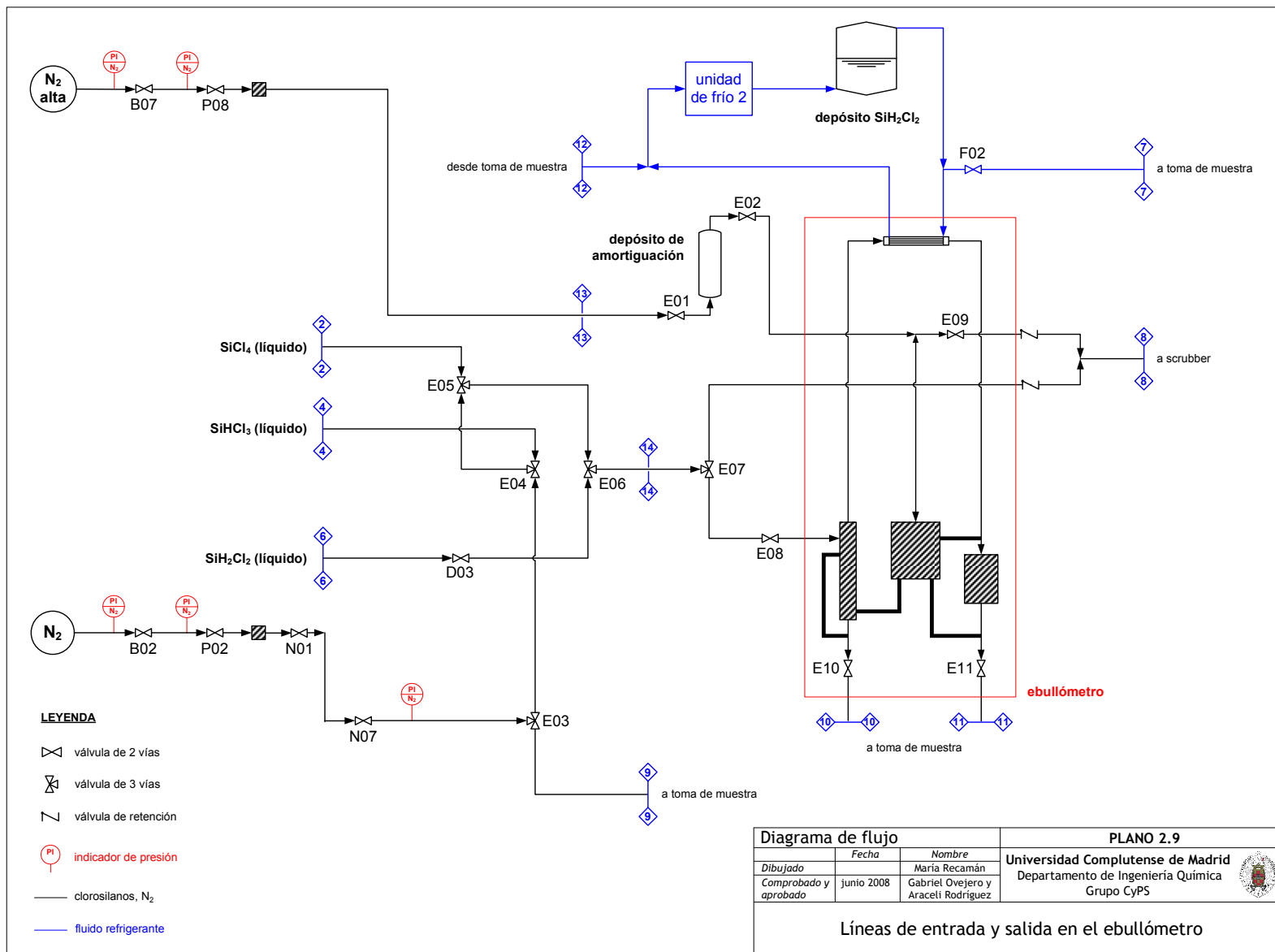
análogo al utilizado para almacenar el SiHCl_3 y el SiCl_4 . Exactamente, el SiH_2Cl_2 abandonaba la tubería envainada (desde P07 en los planos 2.7 y 2.8) para dirigirse a un depósito refrigerado donde condensaría antes de ser utilizado en fase líquida. Tal y como muestra la figura 2.24, el depósito refrigerado de SiH_2Cl_2 es similar a los depósitos de SiHCl_3 y SiCl_4 . Desgraciadamente, el sistema no funcionó dada la baja presión de SiH_2Cl_2 a la salida de su línea de suministro, 2 bar. Esta presión tan baja no facilitó ni su condensación a temperaturas de $-10\text{ }^\circ\text{C}$ a $-15\text{ }^\circ\text{C}$ ni su circulación en cantidades apreciables hacia el depósito. Hubiese sido necesario incorporar en dicha línea un compresor para aumentar la presión del SiH_2Cl_2 que llega al depósito. En consecuencia, ante la imposibilidad de condensar SiH_2Cl_2 con el sistema tal y como se había diseñado, en el ebullómetro finalmente sólo se utilizaron SiHCl_3 y SiCl_4 .

2.3.3.3 Líneas de entrada y salida en el ebullómetro

La entrada distribuida al ebullómetro de los clorosilanos en fase líquida se realizó a través del panel de válvulas cuya imagen frontal se muestra en la figura 2.26, y en el que las líneas se conectan tal y como muestra el plano 2.9. Dado que no era necesario conocer la composición de la carga inicial al ebullómetro, no hubo que controlar con exactitud el flujo másico de cada clorosilano.



Figura 2.26. Imagen del panel de válvulas utilizado para distribuir la entrada de clorosilanos al ebullómetro.



El sistema de entrada al ebulómetro incluía, además, una línea de N_2 (válvula N07 en los planos 2.7 y 2.9) para la limpieza de líneas entre experimento y experimento. Dicho N_2 no sólo se utilizaba para limpiar las líneas de entrada de clorosilanos sino también las líneas de toma de muestra (válvula E03 en los planos 2.7 y 2.9).

En el ebulómetro también se utilizó N_2 de alta presión (válvula P08 en los planos 2.7 y 2.9) para fijar la presión de la separación líquido-vapor. Antes de entrar al ebulómetro, el N_2 de alta presión (pureza 5.0) pasaba por el depósito de amortiguación.

El N_2 que durante un experimento fluía continuamente a través de la válvula de regulación de presión en el ebulómetro (válvula E09 en los planos 2.7 y 2.9) y el N_2 utilizado para la limpieza de las líneas circulaban, por diferencia de presión, hacia el lavador (*scrubber*). Las válvulas de retención de estas líneas impedían que estas corrientes de N_2 no deseadas retrocedieran de vuelta al ebulómetro. Desde el lavador (*scrubber*), el N_2 circulaba hacia el exterior de las instalaciones a través del sistema de ventilación y extracción (véase la figura 2.29).

El circuito de fluido refrigerante del depósito de SiH_2Cl_2 se utilizó también en el condensador del ebulómetro y, como se explicará posteriormente, en los condensadores de toma de muestra. El poder frigorífico del monoetilenglicol tras su paso por el depósito de SiH_2Cl_2 era más que suficiente para condensar la fase vapor obtenida en el ebulómetro y mantener las muestras de líquido y vapor condensado a baja temperatura. Este circuito cerrado suponía una alternativa eficaz para el aprovechamiento energético integral del sistema de refrigeración.

2.3.3.4 Tratamiento de los efluentes con clorosilanos

Los efluentes de la instalación con un alto contenido en clorosilanos se neutralizaron en un lavador o *scrubber*, tal y como se representa en la figura 2.27.

El efecto de vacío originado por el tubo de Venturi que incluía el sistema de lavado y la presión superior a la atmosférica de los efluentes a tratar, garantizaban una diferencia de presión suficiente para la llegada de dichas corrientes al depósito con la disolución neutralizante de NaOH (15-20 %). La neutralización de los efluentes con clorosilanos generaba pequeñas cantidades de silicatos y cloruros que se acumulaban en el fondo del depósito. Por otro lado, la corriente en fase gas neutralizada estaba formada fundamentalmente por N_2 que, a través de una tubería vertical, circulaba hacia el exterior del edificio en el que se ubicaban las instalaciones. Los extractores de la parte superior de la cabina donde se situaban todos los equipos (véase la figura 2.29) facilitaba el flujo de este efluente en fase gas.

La disolución de NaOH se recirculaba continuamente hacia el depósito, pasando previamente por el tubo de Venturi al que entraba por su sección convergente. El efluente a neutralizar, sin embargo, llegaba al tubo de Venturi a través de su garganta. Este sistema de contacto entre ambas corrientes era adecuado para manejar efluentes a temperatura elevada e, incluso, con sólidos presentes.

El dispositivo de neutralización utilizado era especialmente eficaz para el tratamiento de corrientes en fase gas. No obstante, se empleó el mismo sistema para neutralizar todos los efluentes de las instalaciones, ya que el objetivo era disponer de una instalación simple a la vez que versátil. En consecuencia, cuando se vaciaba el ebulómetro se procedía lentamente y con cautela. En concreto, se intercalaba alternativamente el paso de una pequeña cantidad de efluente en fase líquida con el paso de una gran cantidad de N_2 de limpieza.

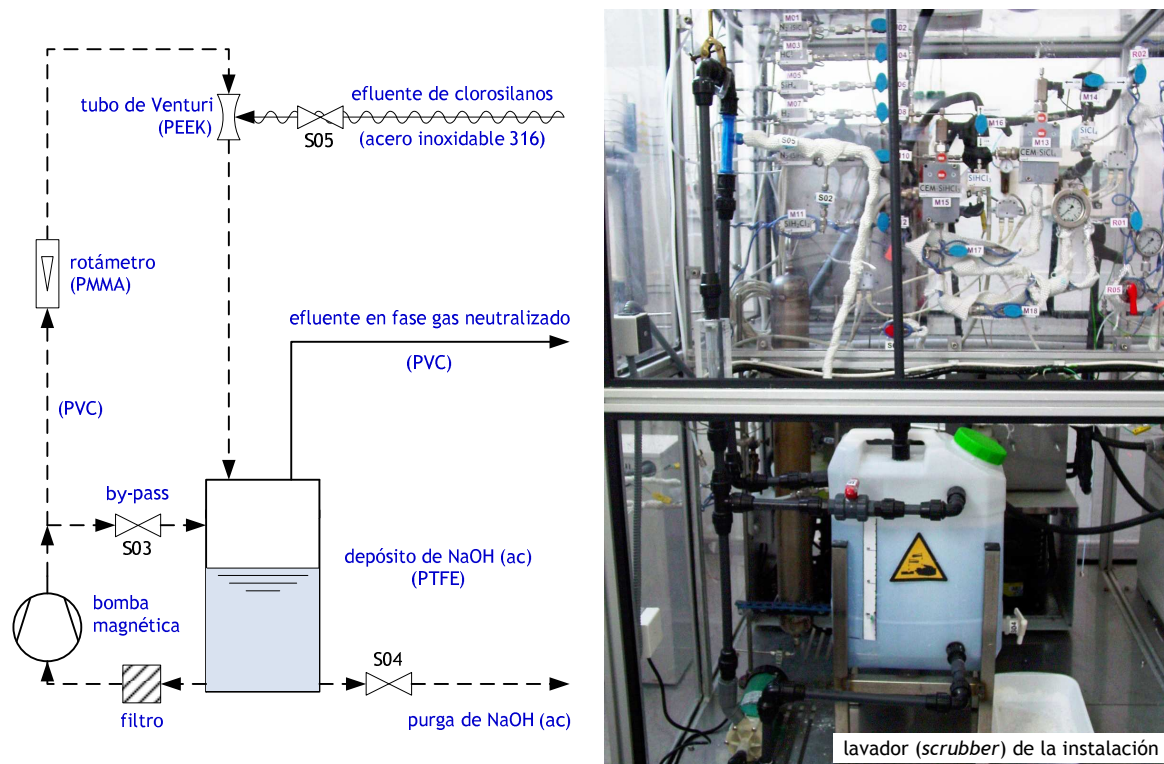


Figura 2.27. Esquema e imagen del sistema de lavado (*scrubber*) utilizado para la neutralización de los efluentes de la instalación.

Por otro lado, las corrientes de *split* y purga del cromatógrafo de gases se dirigían directamente al exterior de las instalaciones, facilitando su salida con los extractores situados en la parte superior de la cabina de los equipos (véase la figura 2.29). Estas corrientes, muy diluidas en He y de pequeño caudal, circulaban desde el cromatógrafo al exterior a través de una tubería de 1/8" en acero inoxidable 316, tal y como muestra la figura 2.28.

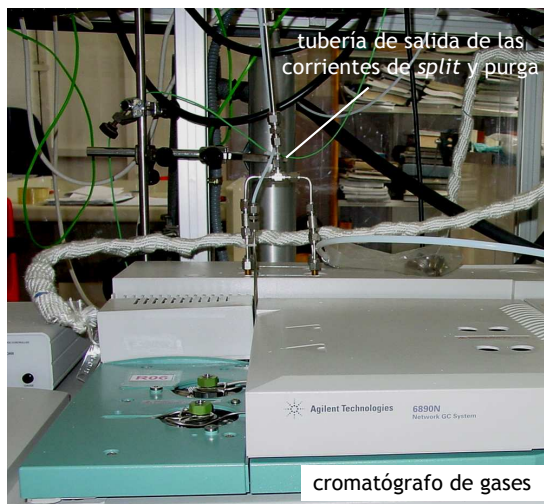


Figura 2.28. Imagen de la tubería de salida hacia el exterior de las corrientes de *split* y purga del cromatógrafo de gases.

2.3.3.5 Medidas de seguridad, protección y prevención

La primera medida de seguridad, protección y prevención adoptada en las instalaciones es la ubicación de todos los equipos en el interior de una cabina ventilada, tal y como se muestra en la figura 2.29. La cabina, con estructura armada con perfiles de aluminio y ventanas de policarbonato, tenía unas dimensiones de 2,4 x 1,5 x 2,0 m³ y en su interior se ubicaban el ebulómetro, el reactor de lecho fijo, las unidades de frío, el cromatógrafo de gases/detector masas y las líneas y paneles de distribución de los compuestos en fase gas y fase líquida.

La cabina contribuía a aislar las instalaciones del resto del laboratorio y facilitaba su ventilación mediante cuatro extractores (figura 2.29).

Además de estas medidas primarias de seguridad, también se implementaron otros sistemas tales como detectores y alarmas (figura 2.29). Se instalaron detectores de fugas para gases tóxicos y/o explosivos. En concreto, se instaló un detector de H₂ en la parte más alta del laboratorio, un detector de SiH₄ en la zona más baja y un detector de HCl a una altura intermedia. Los tres detectores se situaban a distintas alturas dada la diferente densidad de estos compuestos. El detector de HCl también servía para clorosilanos puesto que, una vez que estos compuestos entraban en contacto con el ambiente exterior, se descomponían para dar HCl y SiO₂.

Un panel general de control localizado en el laboratorio efectuaba un seguimiento del correcto funcionamiento del sistema de extracción doble de la cabina de SiH₄ y la temperatura en el zuncho calefactor de SiH₂Cl₂, y disparaba las alarmas en caso de fugas. En ese caso, un panel en el exterior del laboratorio indicaba el compuesto responsable de la fuga, así como su nivel, para prevenir la entrada al laboratorio. Una bocina y un semáforo, también en el exterior, advertían en caso de peligro. Por último, también se disponía de un extintor portátil de dióxido de carbono para enfriamiento y sofocación de fuegos de clase B, que podía ser utilizado en presencia de corriente eléctrica.

Durante los experimentos con clorosilanos realizados en el ebulómetro se produjeron dos fugas que generaron HCl. En ambas fugas, todos los sistemas de detección y las alarmas funcionaron correctamente. Únicamente se entró al laboratorio, utilizando máscara facial y filtro de purificación de gases, para cerrar las ventanas de la cabina y alguna válvula manual. No se volvió a entrar al laboratorio hasta que la fuga se dispó y los sistemas de control lo indicaban.

2.3.3.6 Resultados de los experimentos

Únicamente se realizaron dos experimentos de medida de la presión de vapor (P^s) y la temperatura de equilibrio (T) con clorosilanos. En ambos experimentos se utilizó SiCl₄ y se fijó una presión de 3,5 bar. Los dos experimentos permitieron confirmar, una vez más, el correcto funcionamiento del ebulómetro y, además, la reproducibilidad de los datos obtenidos bajo las mismas condiciones.

La carga y el funcionamiento del ebulómetro se efectuó tal y como ya se ha comentado con anterioridad al describir las instalaciones. Los datos P^s - T obtenidos en ambos experimentos coinciden y se representan en la figura 2.30 acompañados de datos bibliográficos. Su valor exacto se recoge en la tabla 2.27 del anexo 2.E.



Figura 2.29. Imágenes de la cabina ventilada en la que se ubicaban los equipos, así como de los dispositivos de seguridad implementados (detectores, extintor, paneles de control y alarmas visuales y sonoras).

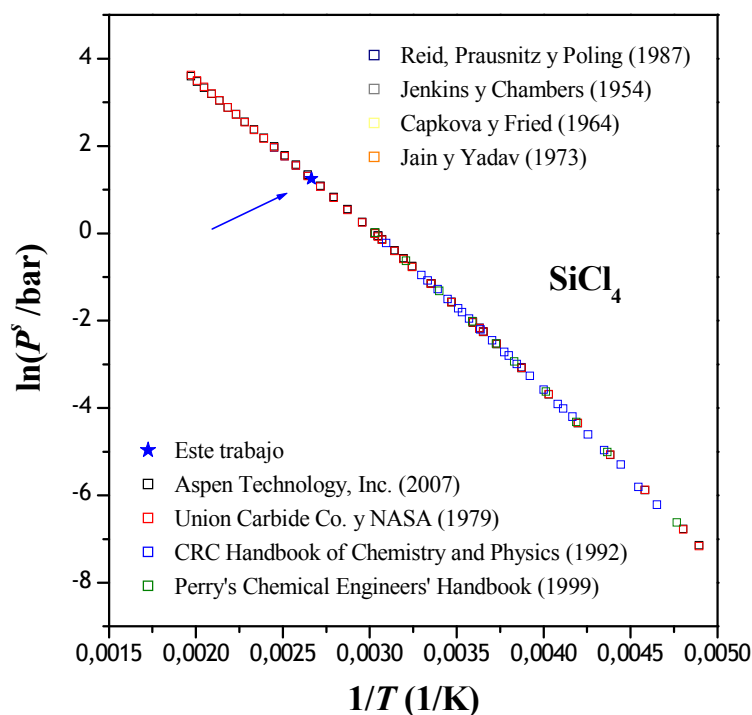


Figura 2.30. Datos experimentales obtenidos en este trabajo y datos bibliográficos [14, 36-37, 41-45] de la presión de vapor (P^s) y la temperatura de equilibrio (T) para el SiCl_4 .

2.3.4 Funcionamiento del ebulómetro con toma de muestra: clorosilanos

El primer paso de puesta a punto del ebulómetro sin toma de muestra ayudó a ajustar el diseño del equipo y confirmar su correcto funcionamiento en la separación líquido-vapor bajo condiciones de equilibrio.

La siguiente etapa consistió en la definición y puesta en marcha del sistema de muestreo para analizar la composición del líquido y el vapor en equilibrio y, por tanto, llegar a la determinación completa de los datos P - T - x - y de ELV.

El sistema de muestreo ideado, cuya descripción se muestra a continuación, se probó directamente sobre los clorosilanos. En las siguientes líneas, además, también se recogen los resultados de las pruebas realizadas.

2.3.4.1 Muestreo de las fases líquida y vapor en equilibrio

La toma de muestra en un equipo en el que se pueden analizar datos de ELV a presiones por encima de la atmosférica y en el que, además, hay que manejar compuestos que no pueden entrar en contacto con el H_2O y el O_2 es complejo. Su configuración debía contemplar los siguientes aspectos:

- La vaporización parcial de las muestras debía evitarse porque, en caso de producirse, ocasionaría un cambio en su composición. Por tanto, dado que la medida de datos de ELV

en el ebullómetro podía efectuarse a alta presión, era necesario minimizar la expansión de volumen y la caída de presión durante el muestreo.

- La toma de muestra de líquido y vapor condensado debía ser prácticamente simultánea ya que, de lo contrario, se modificarían las condiciones de equilibrio.
- El sistema de muestreo e inyección debía ser adecuado para condiciones de alta presión.
- La utilización de clorosilanos, sensibles a la presencia de O_2 y H_2O , obligaba a que el muestreo se efectuara en atmósfera inerte y que las muestras se mantuvieran aisladas del ambiente exterior.

En consecuencia, atendiendo a las observaciones anteriores y tras consultar varias opciones, se eligió el sistema de muestreo representado en el esquema de la figura 2.31.

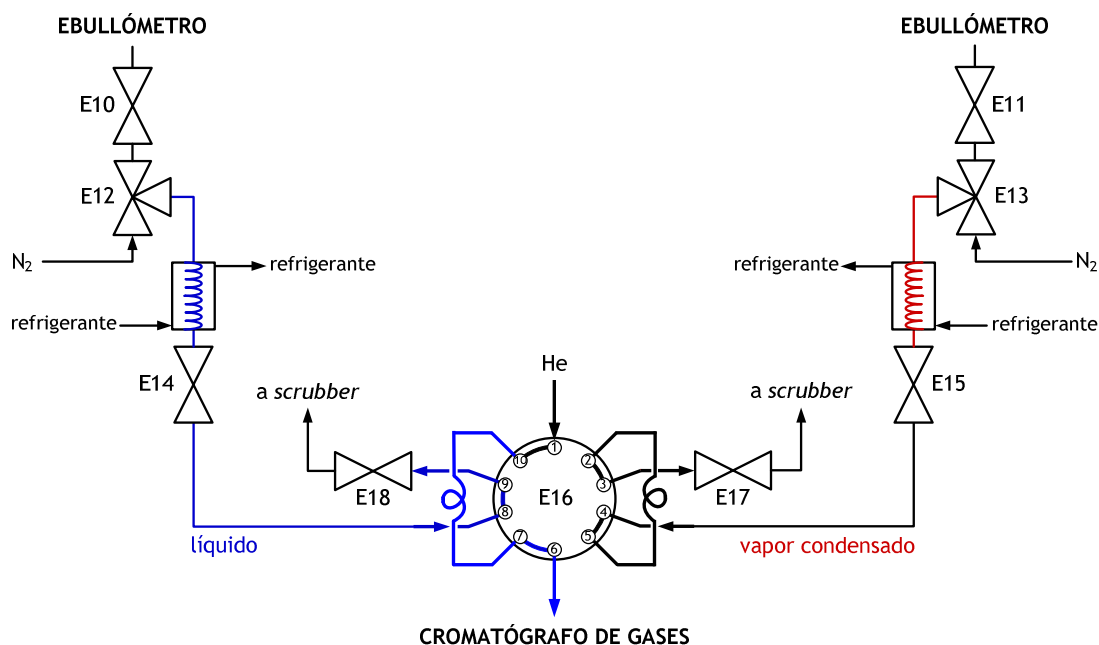


Figura 2.31. Esquema del sistema de muestreo e inyección utilizado para analizar las muestras de líquido y vapor condensado del ebullómetro.

Tal y como muestra la figura 2.31, el elemento esencial del sistema de muestreo e inyección era la válvula VA-2C10WEPH de 10 vías y 2 posiciones de VICI AG (Valco Instruments Co. Inc.). Se trataba de una válvula utilizada en cromatografía de líquidos, con conexiones de 1/16" y capaz de soportar una presión de inyección de 400 psi (28 bar) a una temperatura máxima de 225 °C y hasta 5000 psi (345 bar) a una temperatura máxima de 75 °C. Las válvulas habituales en cromatografía de gases soportan una presión máxima de 300 psi (20 bar), aunque pueden trabajar a mayor temperatura. La válvula de 10 vías era de acción manual y podía manejar, indistintamente, muestras en fase gas o fase líquida. Además, disponía de una carcasa exterior para purgas, que eliminaba cualquier posibilidad de difusión hacia la atmósfera o hacia el interior de la válvula. De esta manera, las muestras de carácter pirofórico, tóxicas o sensibles al H_2O podían ser inyectadas de forma aislada y segura. El cuerpo de la válvula era de Nitronic 60 y

su rotor de Valcon E. El Nitronic 60 es un acero inoxidable similar al acero ASTM 316, pero con mayor resistencia a la oxidación y al desgaste en superficies de engranaje y rodamiento. El Valcon E es un material compuesto de PAEK/PTFE de gran resistencia ante una combinación simultánea de condiciones drásticas de presión y temperatura.

Una vez alcanzadas las condiciones de equilibrio, la toma de muestra de líquido y vapor condensado podía efectuarse simultáneamente con el sistema propuesto. La toma de muestra se iniciaba cerrando las válvulas de salida de la zona refrigerada (válvulas E14 y E15), y colocando las válvulas de tres vías situadas a la entrada de dicha zona (válvulas E12 y E13) en la posición que permitía el paso de las muestras procedentes del ebulómetro. Cuando se decidía efectuar la toma de muestra, se abrían simultáneamente las válvulas de salida del ebulómetro (válvulas E10 y E11) que, rápidamente, se volvían a cerrar al igual que las válvulas de tres vías. La toma de muestra simultánea de líquido y vapor condensado ocasionaba una variación de nivel en el ebulómetro de aproximadamente 1 cm, equivalente a un volumen total de muestreo del orden de 8,5 mL. De esta manera, ambas muestras se mantenían unos minutos en la zona refrigerada con la intención de reducir todavía más su temperatura. El monoetilenglicol utilizado como refrigerante procedía de la unidad de frío de SiH_2Cl_2 (véase la figura 2.24).

La inyección de ambas muestras se efectuaba sucesivamente. Si, por ejemplo, se empezaba analizando la muestra en fase líquida, se mantenía cerrada la válvula de restricción (válvula E18), situada después de la válvula de 10 vías (válvula E16), y se abría la válvula de salida de la zona refrigerada (válvula E14). Como resultado de este cambio en la posición de las válvulas, la muestra fluía y cargaba el *loop* correspondiente con un volumen interno de $\sim 80 \mu\text{L}$. El siguiente paso era accionar manualmente la válvula de 10 vías (válvula E16) para que el gas portador (He) arrastrara la muestra hacia el cromatógrafo de gases, tal y como muestra esquemáticamente la figura 2.31. La inyección de la segunda muestra se efectuaba una vez finalizado el análisis cromatográfico de la primera muestra, y siguiendo los mismos pasos generales anteriormente descritos. Entre muestra y muestra las líneas se limpiaban con N_2 y, además, haciendo vacío con el tubo de Venturi del sistema de lavado (*scrubber*). Durante la limpieza se abrían las válvulas de restricción (válvulas E17 y E18) y las válvulas de salida de la zona refrigerada (válvulas E14 y E15), a la vez que la posición de las válvulas de tres vías (válvulas E12 y E13) permitía el paso de N_2 . Durante esta etapa de limpieza, también se alternaba la posición de la válvula de muestreo e inyección (válvula E16) con la intención de limpiar ambos *loops*.

El sistema de muestreo e inyección del ebulómetro se implementó en las instalaciones tal y como refleja el diagrama de flujo del plano 2.10. En dicho plano también se puede apreciar como se han integrado las líneas del sistema de refrigeración de SiH_2Cl_2 en el condensador del ebulómetro y en las zonas refrigeradas de su sistema de muestreo.

La figura 2.32 recoge algunas imágenes del sistema de muestreo, inyección y análisis de las muestras de líquido y vapor condensado del ebulómetro.

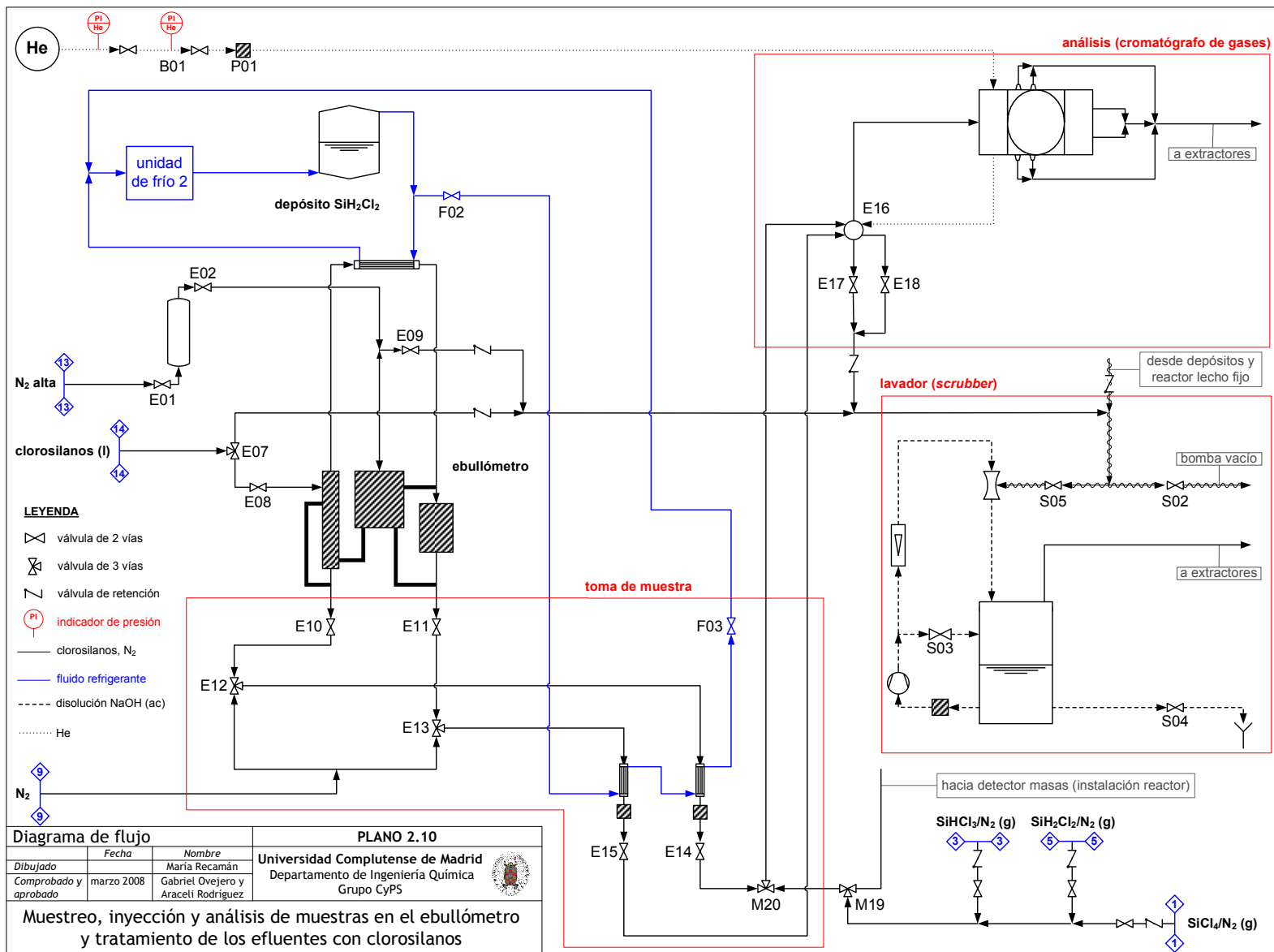




Figura 2.32. Imágenes del sistema de muestreo e inyección utilizado en el ebulómetro.

La figura 2.32 muestra que la zona de muestreo en el ebulómetro, aislada con espuma elastomérica, y la zona de inyección en el cromatógrafo de gases están alejadas la una de la otra. Ambas se conectan mediante líneas de $\frac{1}{8}$ " y $\frac{1}{16}$ " en acero inoxidable ASTM 316. La configuración ideal hubiese sido que el cromatógrafo de gases se ubicara justo debajo del punto de toma muestra en el ebulómetro, aunque por motivos de limitación espacial y flexibilidad de las instalaciones no fue posible aplicar esta alternativa. Esta disposición minimizaría el recorrido de las muestras hasta su punto de inyección en el cromatógrafo y, por tanto, el volumen interno de las líneas de muestreo. De esta manera, se minimizaría la posible vaporización parcial de las muestras y, por ende, la variación de su composición durante la inyección en el cromatógrafo. Como se verá posteriormente, la no idoneidad de esta disposición tan alejada de las zonas de muestreo e inyección ha sido causa de errores experimentales durante los experimentos de ELV con toma de muestra.

2.3.4.2 Resultados de los experimentos

Sólo se realizaron cinco experimentos de ELV con toma de muestra y, en todos ellos, se utilizó la mezcla binaria SiHCl₃-SiCl₄ a 3,5 bar. En estos experimentos, los procedimientos de carga del ebulómetro, toma de muestras y análisis cromatográfico, vaciado del ebulómetro y tratamiento de los efluentes seguían las pautas generales ya descritas con anterioridad.

El análisis cromatográfico con detector TCD (*Thermal Conductivity Detector*) de las muestras de líquido y vapor condensado se efectuó siguiendo las condiciones detalladas en el anexo 2.B. Puesto que no se pudo calibrar el cromatógrafo con mezclas de clorosilanos, hubo que recurrir a una opción alternativa para relacionar la señal del TCD, el área del pico cromatográfico, y la composición de la muestra analizada. Exactamente se utilizó el factor de respuesta molar relativo, RMR_i , para cuantificar la intensidad de la señal del detector TCD ante un soluto i . En bibliografía [46] es posible localizar numerosos valores experimentales del factor de respuesta de un detector TCD, aunque no para los clorosilanos. En consecuencia, sus factores de respuesta RMR_i fueron estimados [47-48]. Su predicción era posible ya que el factor RMR_i es independiente del tipo de filamento del detector, su temperatura, la corriente eléctrica utilizada, el caudal de gas portador y la concentración de soluto. En general, la predicción de los factores RMR_i es una práctica más útil que la técnicas convencionales de calibrado cuando se trabaja con compuestos problemáticos para los cuales su determinación resulta costosa, peligrosa y requiere mucho tiempo.

El método que aquí se aplica para la estimación de los factores RMR_i fue desarrollado por Barry y Rosie en 1971 [47], estando su fundamento teórico basado en la teoría cinética. La precisión de los factores RMR_i estimados con esta técnica, respecto de los correspondientes valores experimentales, es del orden de ± 3 % para compuestos clorados ligeros [48]. En este método el factor RMR_i se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$RMR_i = \left[\frac{d_i + d_p}{d_{st} + d_p} \right]^2 \left[\frac{M_i - M_p}{M_{st} - M_p} \right]^\alpha \quad (2.12)$$

donde d es el diámetro de colisión (Å), M es el peso molecular (g/mol) y los subíndices i , p y st se refieren, respectivamente, al soluto analizado, el gas portador (He) y el compuesto de referencia estándar utilizado en el método de estimación. Concretamente, este método utiliza el benceno como compuesto de referencia estándar, al que asigna arbitrariamente $RMR_{st} = 100$. Por último, α toma un valor de 0,25 cuando se utiliza He como gas portador.

Por otro lado, entre las numerosas expresiones que existen para estimar el diámetro de colisión [47-50], se eligió la siguiente correlación (ecuación (2.13)) que proporcionó buenos resultados cuando se aplicó sobre el CH₃Cl.

$$d = 0,618(V_c)^{1/3} (T_c)^{1/8} \quad (2.13)$$

donde T_c es la temperatura crítica (K), P_c es la presión crítica (Pa) y V_c es el volumen crítico (cm³/mol).

Atendiendo a las ecuaciones (2.12) y (2.13), se estimaron unos factores de respuesta de $RMR_{\text{SiHCl}_3} = 116$ y $RMR_{\text{SiCl}_4} = 136$. Ambos factores están próximos a 100 y, por tanto, existe una relación de proporcionalidad bastante directa entre el área del pico cromatográfico del soluto i y su concentración en la muestra analizada. Finalmente, la verdadera respuesta del detector TCD ante cada soluto se obtuvo dividiendo su señal entre su factor RMR_i . La composición en términos de fracción molar de la muestra analizada se determinó normalizando dichas respuestas.

Siguiendo las indicaciones anteriores, se estimó la composición de las fases líquida y vapor en equilibrio de los cinco experimentos realizados. Los resultados se recogen en la tabla 2.17 del anexo 2.E y en la figura 2.33.

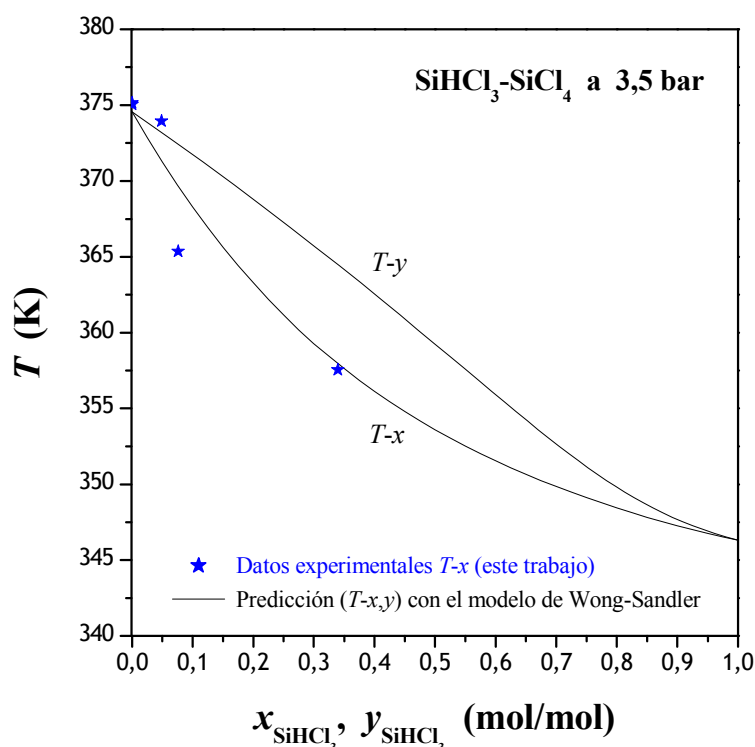


Figura 2.33. Datos P - T - x - y de ELV experimentales y predichos con el modelo de Wong-Sandler para la mezcla SiHCl₃-SiCl₄ a 3,5 bar.

Realmente, en este trabajo sólo se muestran los resultados de la fase líquida porque los correspondientes a la fase vapor estaban acompañados de tal error que carecían de sentido. En la figura 2.33 los datos experimentales de la fase líquida en equilibrio se comparan con los datos predichos bajo las mismas condiciones con el modelo de Wong-Sandler desarrollado para esta mezcla. Como se aprecia en la figura 2.33, los datos experimentales presentan desviaciones considerables respecto de los valores que cabría esperar

Estas desviaciones son resultado de ciertas limitaciones e inconvenientes del diseño del sistema de muestreo e inyección. Como ya se ha comentado al describir la instalación experimental, la zona de muestreo y la zona de inyección en el cromatógrafo estaban alejadas. En consecuencia, el volumen interno que debía recorrer la muestra era notable en comparación con su propio volumen. Esta disposición ocasionaba una expansión de la muestra, con el consiguiente cambio

de presión que provocaba su vaporización parcial y cambio de composición. Es decir, aunque el funcionamiento del ebulómetro era satisfactorio, su sistema de muestreo e inyección debía perfeccionarse. Tal y como había sido utilizado hasta el momento los errores experimentales asociados eran importantes. Especialmente, se requería aproximar al máximo las zonas de muestreo e inyección, así como intensificar la refrigeración de las muestras. El objetivo era minimizar su vaporización parcial y cambio de composición.

Los experimentos se detuvieron con el objetivo de mejorar el sistema de muestreo, aunque finalmente no se pudo proseguir con la experimentación.

2.4 Resumen y conclusiones

En este capítulo de la memoria se ha descrito el trabajo realizado en torno al ELV de las mezclas de clorosilanos (SiCl_4 , SiHCl_3 y SiH_2Cl_2). El objetivo inicial de este estudio era el desarrollo de un modelo termodinámico adecuado a aplicar en el diseño de los equipos de separación líquido-vapor del proceso de obtención de SoG-Si.

La falta de datos de ELV experimentales de las mezclas de clorosilanos al inicio de este trabajo, así como la imposibilidad de llevar a cabo una predicción de los mismos, motivó su determinación experimental directa en el laboratorio.

La elección del modelo termodinámico más apropiado se realizó a partir del ajuste a los modelos de Wilson, NRTL, UNIQUAC y Wong-Sandler, de los datos de ELV experimentales obtenidos a 760 mmHg para las mezclas binarias de CCl_4 , CHCl_3 y CH_2Cl_2 . Ante la falta de datos experimentales para los clorosilanos en esta etapa del trabajo, se decidió utilizar los compuestos organoclorados análogos a los clorosilanos, para los cuales cabrían esperar un comportamiento general similar. El resultado de este estudio fue la elección del modelo termodinámico de Wong-Sandler para describir, posteriormente, el ELV de las mezclas de clorosilanos. Los motivos principales para dicha elección fueron:

- Todos los modelos ajustaban satisfactoriamente los datos de ELV de las mezclas binarias de CCl_4 , CHCl_3 y CH_2Cl_2 . Sin embargo, el modelo de Wilson tenía una capacidad de predicción limitada y el modelo UNIQUAC no podía ser aplicado a los clorosilanos.
- La combinación simultánea de una ecuación cúbica de estado y un modelo de energía libre de exceso, confiere al modelo de Wong-Sandler un mayor potencial para la correcta predicción del ELV en condiciones de presión y temperatura diferentes a las utilizadas para desarrollar el modelo.
- Atendiendo a las referencias bibliográficas, los equipos del proceso de purificación de silicio podían operar en un amplio intervalo desde la presión atmosférica hasta aproximadamente 25 bar, o incluso 50 bar. Las condiciones de presión a utilizar no sólo dependían de la eficacia obtenida en la separación líquido-vapor sino también de la fuente de silicio (SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 o SiH_4). Esta última cuestión planteó cierta incertidumbre al inicio de este trabajo y fue desarrollada, esencialmente, durante el proyecto EPIMETSI.

En cuanto a la medida de los datos de ELV de las mezclas de clorosilanos, su carácter pirofórico, tóxico y corrosivo, así como su gran reactividad en presencia de O_2 y H_2O , obligó a diseñar y construir un equipo específico que operara bajo atmósfera inerte y controlada de N_2 . Este equipo permitía la medida de datos de ELV P - T - x - y a presión fija y su nombre técnico era ebulómetro.

Puesto que también interesaba la medida de datos de ELV en el intervalo de alta presión, el ebullómetro se construyó en acero inoxidable 316 e Inconel® 600, materiales de resistencia química y mecánica apropiada bajo las condiciones de presión y temperatura de trabajo y con los compuestos a utilizar. El diseño mecánico final del ebullómetro y sus accesorios se muestra en los planos 2.1 a 2.6. Su puesta a punto sin toma de muestra se realizó con los compuestos organoclorados ya utilizados con anterioridad (CCl_4 , CHCl_3 y CH_2Cl_2), llegando a los siguientes resultados y conclusiones:

- El ebullómetro finalmente construido era un equipo versátil para la medida de datos de ELV desde presión atmosférica hasta ~100 bar.
- Tras varios ajustes realizados sobre el diseño inicial del equipo (modificación del material de construcción, reducción de su volumen interno y mejora de los dispositivos de medida de presión y temperatura), el ebullómetro finalmente utilizado garantizaba una correcta separación líquido-vapor en equilibrio en las condiciones de operación apropiadas.
- El diseño del ebullómetro podría perfeccionarse con la incorporación de nuevas modificaciones tales como un mayor ángulo de inclinación del condensador, un remate final en bisel del tubo de goteo de vapor condensado, un cambio del material de construcción del visor o una reducción todavía mayor del volumen interno no útil del ebullómetro. Sería recomendable trabajar en estas u otras mejoras, si se tiene intención de proseguir la investigación relacionada con este equipo.

La puesta a punto del ebullómetro con toma de muestra se realizó directamente con clorosilanos y se centró, fundamentalmente, en la toma de muestra. Seguidamente, se comentan los principales resultados y conclusiones:

- La carga y descarga de clorosilanos en el ebullómetro debía realizarse en atmósfera inerte de N_2 , puesto que los clorosilanos son compuestos sensibles al H_2O y al O_2 .
- La impulsión de SiCl_4 y SiHCl_3 hacia o desde el ebullómetro se realizaba con N_2 y/o vacío. El sistema funcionaba correctamente, siempre y cuando no se produjeran fugas que provocaran el contacto de los clorosilanos con el ambiente exterior y, por tanto, su descomposición para dar HCl y SiO_2 . Si se trabajara con caudales superiores a los utilizados en este trabajo, sería recomendable el uso de bombas magnéticas.
- El SiH_2Cl_2 se suministraba en fase gas y, entonces, debía ser condensado para poder utilizarlo en el ebullómetro. Su baja presión de suministro, cuyo valor máximo era 2 bar, dificultó el correcto funcionamiento de su sistema de condensación a $-15\text{ }^\circ\text{C}$. En consecuencia, en los experimentos con clorosilanos tan sólo se emplearon SiHCl_3 y SiCl_4 . Los cambios a realizar para resolver este problema quedaron pendientes de ser realizados.
- El sistema de toma de muestra utilizado (véase la figura 2.31) necesitaba, inexorablemente, ser mejorado. La idea propuesta era buena, pero su materialización final presentaba el gran inconveniente de una distancia excesiva entre el punto de toma de muestra y su punto de inyección en el cromatógrafo de gases. En consecuencia, la muestra se expandía en un gran volumen antes de la inyección, ocasionando una caída de presión que provocaba su vaporización parcial y, por ende, modificaba su composición. Desgraciadamente, no se pudo llegar a resolver este problema que era esencial para consolidar el funcionamiento del ebullómetro. La situación ideal consistiría en ubicar el cromatógrafo justo debajo del punto de toma de muestra en el ebullómetro. Esta disposición reduciría extraordinariamente el volumen interno de muestreo e inyección, debiendo ir acompañada por una intensa refrigeración previa de las muestras.

- La neutralización del efluente del ebulómetro se efectuó por neutralización con NaOH (ac.) en un equipo de lavado (*scrubber*), provisto de un tubo de Venturi donde se produce el primer contacto entre la corriente a tratar y la disolución neutralizante. El vaciado del ebulómetro se realizaba, lentamente, a través de las mismas líneas utilizadas para la toma de muestra. Sería recomendable incorporar una línea diferente y, posiblemente, eliminar el tubo de Venturi que está especialmente pensado para corrientes en fase gas.

En 2005 se hizo público el informe del proyecto *Low cost solar array project: feasibility of the silane process for producing semiconductor-grade silicon* [14], desarrollado por la compañía Union Carbide Corporation. Dicho informe incluía datos sobre el ELV de mezclas de clorosilanos que, ante la imposibilidad de disponer de datos de origen propio, fueron utilizados para desarrollar el modelo de Wong-Sandler aplicable a estas mezclas (véase la tabla 2.10). Este modelo sería utilizado, posteriormente, para el diseño de las columnas de destilación y otros equipos de separación líquido-vapor presentes en la unidad de separación y purificación de SiHCl₃ del proyecto CENTESIL.

2.5 Anexos

Anexo 2.A

Las tablas y figuras de este anexo muestran algunas propiedades básicas de los clorosilanos (SiH₂Cl₂, SiHCl₃ y SiCl₄) y organoclorados (CH₂Cl₂, CHCl₃ y CCl₄) utilizados en este trabajo.

Tabla 2.12. Propiedades básicas de los clorosilanos y organoclorados utilizados en este trabajo. Fuente: [32, 36-37, 44-45].

Propiedad	SiCl ₄	SiHCl ₃	SiH ₂ Cl ₂	CCl ₄	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂
T_{ne} (K)	330,8	305,0	281,5	349,9	334,3	313,0
T_c (K)	507,0	479,0	449,5	556,5	536,4	510,0
P_c (bar)	35,9	41,7	44,9	45,1	54,8	60,8
V_c (cm ³ /mol)	326	268	237	276	239	185
Z_c	0,278	0,281	0,285	0,269	0,293	0,265
ω	0,2318	0,2031	0,1648	0,1930	0,2180	0,1990
p (D)	0,02	1,24	1,77	0,01	1,16	1,81
M (g/mol)	169,896	135,452	101,007	153,823	119,378	84,933
ΔH_f^{gi} (J/mol)	-657000	-513000	-314000	-100500	-101300	-95460
ΔG_f^{gi} (J/mol)	-617000	-482000	-399180	-58280	-68580	-68910
q_i (param.UNIQUAC)	-	-	-	2,91	2,41	1,9880
r_i (param.UNIQUAC)	-	-	-	3,39	2,87	2,2564

Las figuras 2.34 a 2.36 muestran la variación de la presión de vapor (P^s) de los clorosilanos y organoclorados utilizados en función de la temperatura (T).

La figura 2.37 presenta la distribución de carga sobre cada uno de los átomos de estas moléculas.

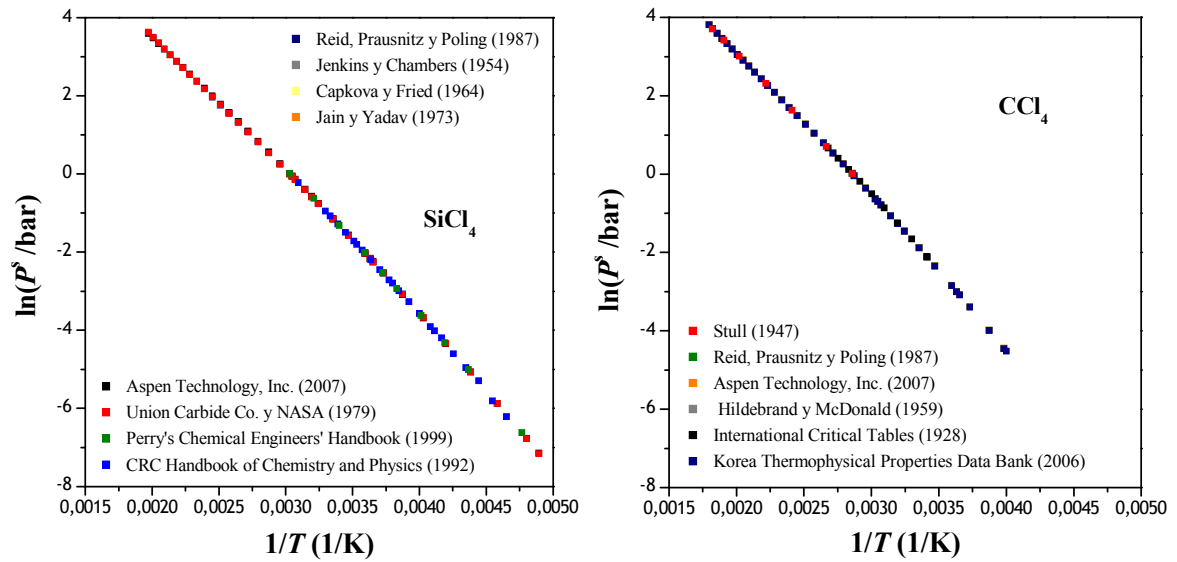


Figura 2.34. Variación de $\ln(P^s)$ en función de $1/T$ para el SiCl_4 y el CCl_4 . Fuente: [14, 32-33, 36-37, 39-45].

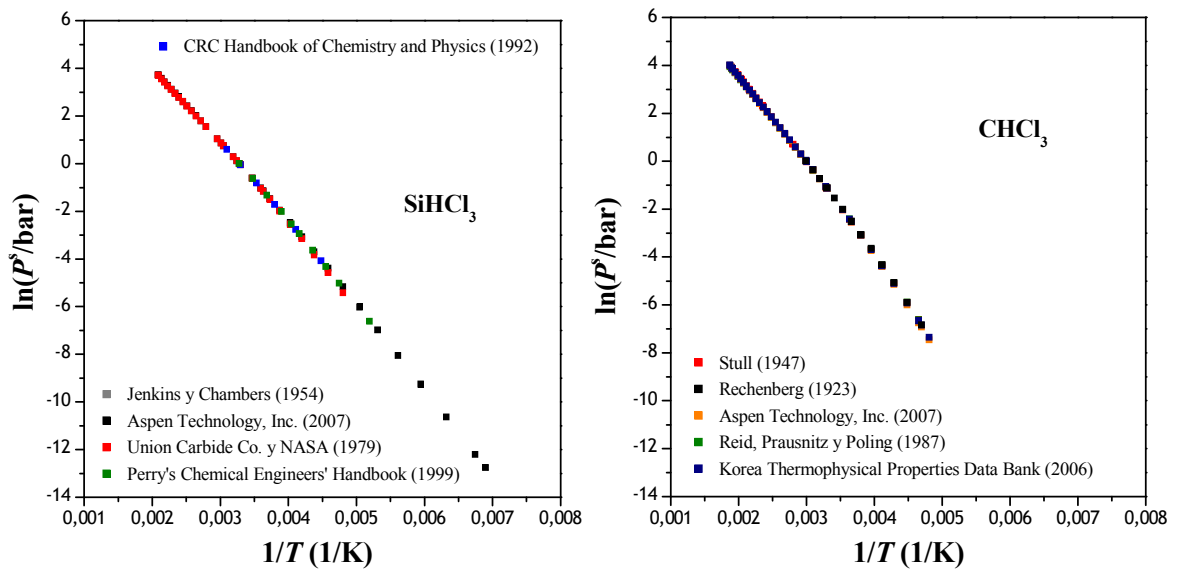


Figura 2.35. Variación de $\ln(P^s)$ en función de $1/T$ para el SiHCl_3 y el CHCl_3 . Fuente: [14, 32-33, 36-38, 41, 44-45].

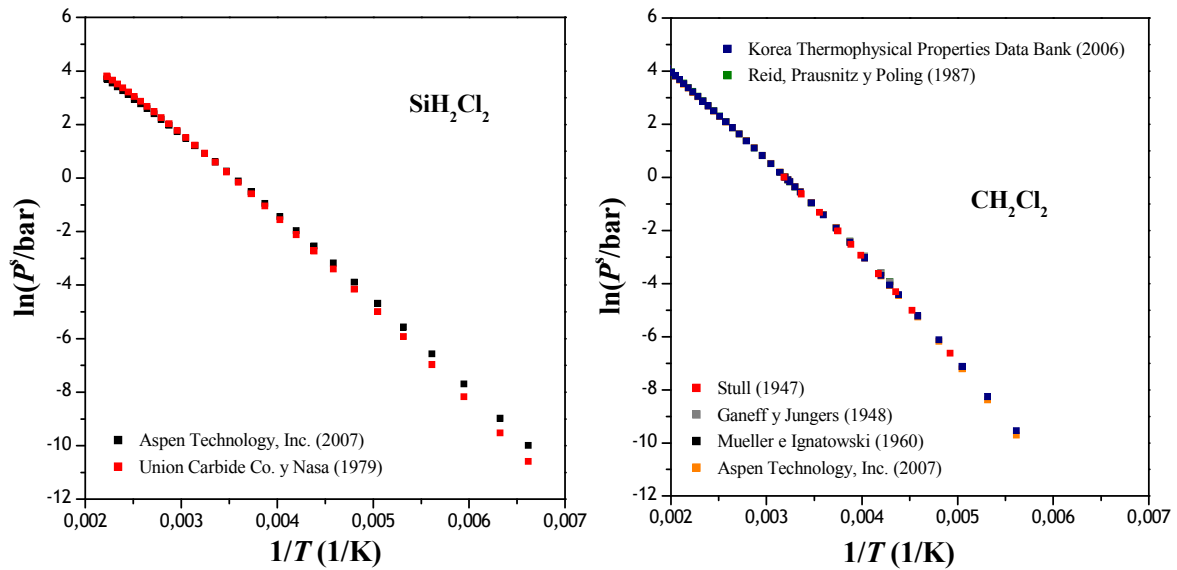


Figura 2.36. Variación de $\ln(P^s)$ en función de $1/T$ para el SiH_2Cl_2 y el CH_2Cl_2 . Fuente: [14, 33-37].

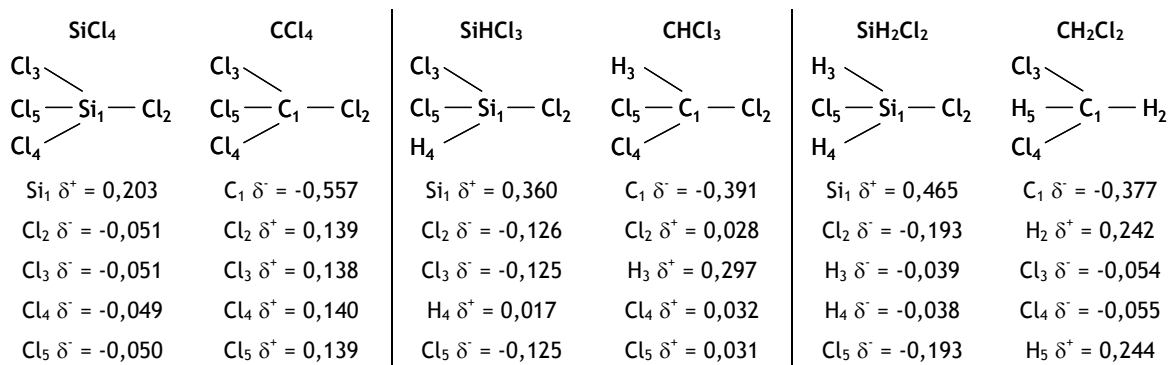


Figura 2.37. Distribución de cargas sobre cada uno de los átomos que conforman las moléculas de organoclorados y clorosilanos utilizadas. Fuente: [51].

Anexo 2.B

En los experimentos de ELV, se utilizó la cromatografía de gases para analizar la composición de las fases en equilibrio. A continuación, se describen las condiciones del análisis cromatográfico aplicado sobre las muestras de organoclorados y clorosilanos, respectivamente.

a) Análisis cromatográfico de las muestras de organoclorados

Antes del análisis, las muestras se diluyeron en 2-propanol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$) en una proporción 3:1. El análisis se realizó en un cromatógrafo de Varian modelo CP-3800 bajo las siguientes condiciones:

- Detector de ionización de llama (FID, *Flame Ionization Detector*).
- Columna capilar CP-Sil 5 CB *fused silica* de Varian:

- Fase estacionaria: dimetilpolisiloxano (apolar).
- Longitud: 45 m.
- Diámetro interno: 0,53 mm.
- Espesor de la fase estacionaria: 5,00 μm .
- Relación de *split*: 10:1.
- Temperatura del inyector: 220 °C.
- Temperatura del detector: 300 °C.
- Programa de temperatura en el horno: véase la tabla 2.13.
- Tiempos de retención: véase el cromatograma de la figura 2.38.
 - $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ ~4,0 min.
 - CH_2Cl_2 ~4,7 min.
 - CHCl_3 ~6,5 min.
 - CCl_4 ~7,4 min.
- Rectas de calibrado:
 - $[\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3] = 2,41 \cdot 10^7$ [cuentas de área] $_{\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3}$
 - $[\text{CH}_2\text{Cl}_2] = 5,11 \cdot 10^6$ [cuentas de área] $_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$
 - $[\text{CHCl}_3] = 2,85 \cdot 10^6$ [cuentas de área] $_{\text{CHCl}_3}$
 - $[\text{CCl}_4] = 1,85 \cdot 10^6$ [cuentas de área] $_{\text{CCl}_4}$

Tabla 2.13. Programa de temperatura utilizado en el análisis de las muestras de organoclorados.

T (°C)	Rampa de T (°C/min)	t de la etapa (min)	t total (min)
60	-	5	5
60 a 200	40	3,5	8,5
200	-	5	13,5

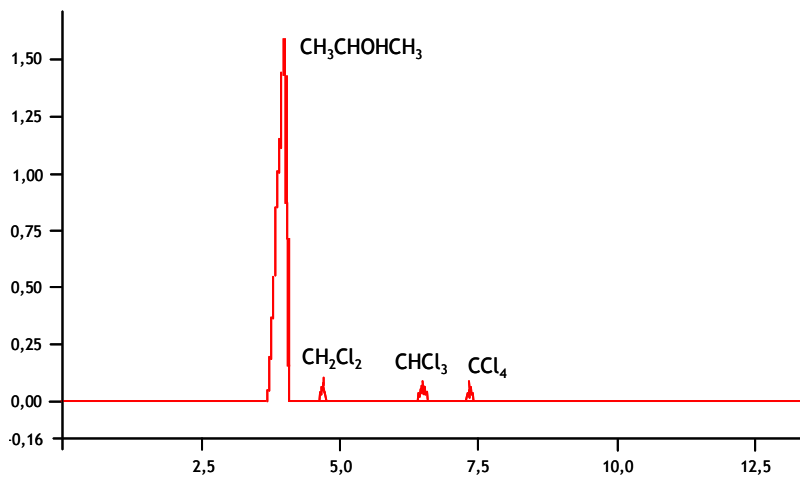


Figura 2.38. Cromatograma de una muestra de organoclorados.

b) Análisis cromatográfico de las muestras de clorosilanos

Las muestras de clorosilanos procedentes directamente del ebulómetro fueron analizadas en línea en un cromatógrafo de gases 6890N de Agilent. El análisis fue realizado bajo las siguientes condiciones:

- Detector de conductividad térmica (TCD, *Thermal Conductivity Detector*).
- Columna capilar RTX-1 *fused silica* de Restek:
 - Fase estacionaria: dimetilpolisiloxano (apolar).
 - Longitud: 29,4 m.
 - Diámetro interno: 0,25 mm.
 - Espesor de la fase estacionaria: 0,25 μm .
- Relación de *split*: 200:1.
- Temperatura del inyector: 220 °C.
- Temperatura del detector: 240 °C.
- Programa de temperatura en el horno: véase la tabla 2.14.
- Tiempos de retención: véase el cromatograma de la figura 2.39.
 - N_2 ~2,36 min.
 - SiHCl_3 ~2,7 min.
 - SiCl_4 ~3,1 min.
 - No hay datos para el SiH_2Cl_2 .
- Rectas de calibrado: no se llegó a efectuar un calibrado de muestras de clorosilanos.

Tabla 2.14. Programa de temperatura utilizado en el análisis de las muestras de clorosilanos.

T (°C)	Rampa de T (°C/min)	t de la etapa (min)	t total (min)
40	-	6	6
40 a 200	40	4	10
200	-	4	14

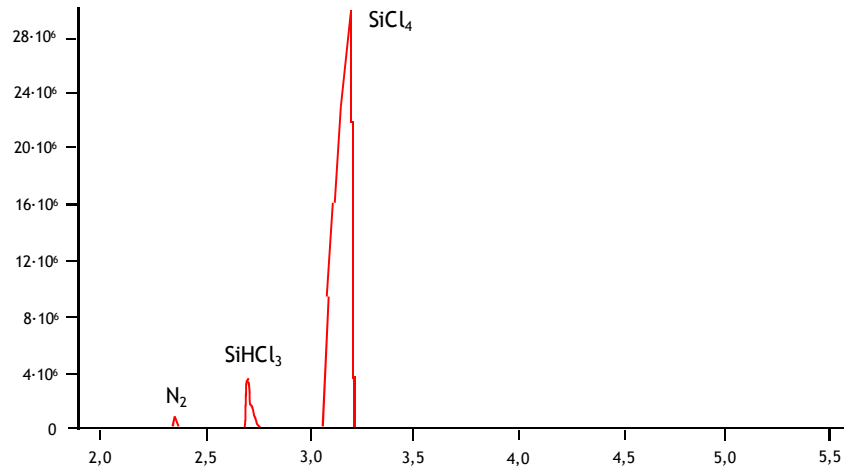


Figura 2.39. Cromatograma de una muestra de clorosilanos.

Anexo 2.C

A continuación, se presentan las expresiones básicas de los modelos termodinámicos (Wilson, NRTL, UNIQUAC y Wong-Sandler) aplicados para la correlación y predicción de los datos de ELV [2-3, 52-61].

Con el propósito de aplicar los modelos para la predicción del ELV, sus parámetros se definen mediante expresiones que dependen de la temperatura [36]. El uso de parámetros independientes de la temperatura, aunque suficiente para la correlación, no proporciona buenos resultados cuando se extrapola [2-3]. En esta etapa del trabajo, la definición de los parámetros como función de la temperatura era esencial. A priori, no se conocía el intervalo de presión, y por ende de temperatura, en el que operarían no sólo las columnas de destilación de clorosilanos sino también otros equipos tales como el separador gas (vapor)-líquido.

Las siguientes ecuaciones describen la propiedad termodinámica G^E/RT como función de la temperatura y la composición para mezclas binarias (componentes 1 y 2). El coeficiente de actividad del componente i en fase líquida, γ_i , se obtiene desarrollando dichas expresiones tal y como indica la ecuación (2.3). Es decir, la función $\ln \gamma_i$ es una propiedad molar parcial con respecto a G^E/RT .

$$\left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{G^E}{RT} \right) \right]_{P,T,x_j \neq x_i} = \frac{\bar{G}^E}{RT} = \ln \gamma_i \quad (2.3)$$

a) Modelo de Wilson (1964)

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \quad (2.14)$$

donde:

$$\ln(\Lambda_{ij}) = \ln\left(\frac{V_j^L}{V_i^L}\right) - \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij}T \quad (2.15)$$

$$\lambda_{ii} \neq \lambda_{jj}, \lambda_{ij} = \lambda_{ji}, (i, j) = (1, 2) \text{ y } (2, 1)$$

b) Modelo NRTL (Renon y Prausnitz, 1968)

$$\frac{G^E}{RT} = x_1x_2 \left[\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} \right] \quad (2.16)$$

donde:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (2.17)$$

$$\alpha_{ij} = e_{ij} + f_{ij}(T - 273,15), \tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ji}}{RT} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij}T \quad (2.18)$$

$$g_{ii} \neq g_{jj}, g_{ij} = g_{ji}, \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \Rightarrow e_{ij} = e_{ji} \text{ y } f_{ij} = f_{ji}, (i, j) = (1, 2) \text{ y } (2, 1)$$

El parámetro α tiene en cuenta el carácter no aleatorio de las disoluciones en fase líquida. Renon y Prausnitz clasificaron las mezclas binarias atendiendo a consideraciones cualitativas del sistema y sus componentes (polaridad, propiedades de auto-asociación de los compuestos puros o valor de la energía libre de exceso de la mezcla), recomendando valores concretos de α entre 0,2 y 0,47 para cada mezcla.

Con posterioridad, otros autores tales como Marina y Tassios o Joy y Kyle [60-61] detectaron cierta ambigüedad y contradicción en la asignación anterior del valor de α . Por ejemplo, Renon y Prausnitz sugirieron un valor de $\alpha = 0,3$ para la mezcla binaria nitroetano-tetracloruro de carbono. Sin embargo, para la mezcla binaria nitrometano-tetracloruro de carbono, muy similar a la anterior, el valor de α recomendado era 0,47. Es decir, sin ningún tipo de lógica aparente el valor del parámetro α es muy distinto. Por otro lado, en 1966 Renon y Prausnitz recomendaron un valor de $\alpha = 0,2$ para la mezcla agua-etil acetato, modificándolo en 1969 a 0,4.

Marina y Tassios realizaron un estudio exhaustivo sobre el parámetro α variando su valor desde -2,0 a +0,7 llegando, incluso, desde -10 a +10 con algunas mezclas. El resultado de sus investigaciones reveló la existencia de dos mínimos en la desviación de las correlaciones con el modelo NRTL. Un mínimo acusado en el intervalo de α de 0,2-0,5 y un mínimo que se alcanza suavemente en la proximidad de -1. Las observaciones anteriores provocaron que estos autores recomendaran la utilización de $\alpha = -1$. No obstante, la opinión más extendida es que el valor de α sea obtenido directamente en el ajuste de los datos experimentales. Cualquiera de estas

opciones parece predecir mejor el ELV de mezclas multicomponente o la posible existencia de inmiscibilidad [2, 60-61]. En este trabajo el valor de α se obtuvo por ajuste.

c) Modelo UNIQUAC (Abrams y Prausnitz, 1975)

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \left[\ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) \right] + x_2 \left[\ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} - q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \right] \quad (2.19)$$

donde:

$$\tau_{ij} = \exp \left(-\frac{u_{ij} - u_{ji}}{RT} \right) = \exp \left(a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij} T \right) \quad (2.20)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^2 q_j x_j}, \quad \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^2 r_j x_j} \quad (2.21)$$

$$u_{ii} \neq u_{jj}, \quad u_{ij} = u_{ji}, \quad z = 10, \quad l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1), \quad (i, j) = (1, 2) \text{ y } (2, 1)$$

d) Modelo de Wong-Sandler (1992)

En este trabajo el modelo de Wong-Sandler combina la ecuación cúbica de estado de Soave-Redlich-Kwong (1972) y el modelo NRTL (1968). Así, la energía libre de exceso de la mezcla que se calcula a partir de la ecuación cúbica de estado debe coincidir con la energía libre de exceso de la mezcla obtenida con el modelo de coeficientes de actividad (ecuación (2.22)).

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{a}{bRT} - \sum_{i=1}^2 x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right) C^* \quad (2.22)$$

donde:

- $C^* = -\ln(2)$ cuando se utiliza la ecuación cúbica de estado de Soave-Redlich-Kwong (ecuación (2.23)).
- a_i y b_i son, respectivamente, los parámetros de cohesión y covolumen de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong referidos al componente i (ecuaciones (2.24) y (2.25)).
- a y b son los parámetros de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong referidos al par binario ij (12 ó 21), que se obtienen con la regla de mezcla de Wong-Sandler (ecuaciones (2.26) y (2.27)).

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a f(T)}{V(V+b)} \quad (2.23)$$

$$a_i = \frac{0,42747 R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}}, \quad b_i = \frac{0,08664 R T_{ci}}{P_{ci}} \quad (2.24)$$

$$f(T) = \left[1 + m_i \left(1 - T_{ii}^{1/2} \right) \right]^2, \quad m_i = 0,48508 + 1,55171\omega_i - 0,15613\omega_i^2 \quad (2.25)$$

$$B(x, T) = b - \frac{a}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (2.26)$$

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right) \right] (1 - k_{ij}) \quad (2.27)$$

$$k_{ij} = k_{ji}, \quad (i, j) = (1, 2) \text{ y } (2, 1)$$

k_{ij} es el nuevo parámetro de interacción binaria que, para la aplicación del modelo de Wong-Sandler, hay que incorporar a los parámetros del modelo NRTL.

e) Coeficientes de actividad a dilución infinita

Los coeficientes de actividad a dilución infinita (γ_i^∞) se calculan a partir de la ecuación de la energía libre de exceso de cada modelo termodinámico, tal y como se indica a continuación:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{G^E}{RT} \right) \right]_{P, T, x_j \neq x_i} = \ln \gamma_i^\infty \quad (2.28)$$

Las expresiones utilizadas para calcular γ_i^∞ en mezclas binarias a partir de los modelos anteriores son:

- Modelo de Wilson:
$$\begin{cases} \ln \gamma_1^\infty = 1 - \ln \Lambda_{12} - \Lambda_{12} \\ \ln \gamma_2^\infty = 1 - \ln \Lambda_{21} - \Lambda_{21} \end{cases} \quad (2.29)$$

- Modelo NRTL y modelo de Wong-Sandler:
$$\begin{cases} \ln \gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12} \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \\ \ln \gamma_2^\infty = \tau_{12} + \tau_{21} \exp(-\alpha_{21} \tau_{21}) \end{cases} \quad (2.30)$$

- Modelo UNIQUAC:
$$\begin{cases} \ln \gamma_1^\infty = \ln \frac{r_1}{r_2} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{q_1 r_2}{q_2 r_1} + l_1 + q_1 - \frac{r_1 l_2}{r_2} - q_1 (\tau_{12} + \ln \tau_{21}) \\ \ln \gamma_2^\infty = \ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{q_2 r_1}{q_1 r_2} + l_2 + q_2 - \frac{r_2 l_1}{r_1} - q_2 (\tau_{21} + \ln \tau_{12}) \end{cases} \quad (2.31)$$

Anexo 2.D

La tabla 2.15 reúne las principales propiedades físicas y mecánicas de los aceros inoxidables ASTM 316 e Inconel® 600 utilizados para la construcción del ebulómetro de alta presión.

Tabla 2.15. Principales propiedades físicas y mecánicas de los aceros ASTM 316 e Inconel® 600. Fuente: [30-31].

Material	ASTM 316	Inconel® 600
Composición química típica (%)	C: 0,04 Cr: 17,2 Ni: 10,2 Mo: 2,1	C: 0,15 Cr: 14,0-17,0 Ni (+Co): 72 Mn: 1
Propiedades mecánicas a 20 °C	$R_{p0,2}$: 220 MPa R_m : 520 MPa A_5 : 45 % KV : 60 J	$R_{p0,2}$: 170-345 MPa R_m : 550-690 MPa A_5 : 35-55 % KV : 155 J (a 21 °C)
Densidad (ρ_m)	8,0 kg/m ³ (a 20 °C)	8,47 kg/m ³ (a 20 °C)
Módulo de elasticidad (E)	200 GPa (20°C) 172 GPa (400 °C)	206 GPa (20°C) 193 GPa (400 °C)
Coefficiente de dilatación térmica (α)	16,0·10 ⁻⁶ K ⁻¹ (20°C a 100 °C) 17,5·10 ⁻⁶ K ⁻¹ (20°C a 400 °C)	13,3·10 ⁻⁶ K ⁻¹ (21°C a 100 °C) 14,5·10 ⁻⁶ K ⁻¹ (21°C a 400 °C)
Conductividad térmica (k_m)	15 W/m/°C (a 20°C) 20 W/m/°C (a 400 °C)	14,9 W/m/°C (a 20°C) 20,5 W/m/°C (a 400 °C)
Calor específico (c_m)	500 J/kg/K (a 20 °C)	444 J/kg/K (a 20 °C)
Resistividad eléctrica (ρ_e)	0,75 $\mu\Omega\cdot m$ (a 20 °C)	1,03 $\mu\Omega\cdot m$ (a 20 °C)

Anexo 2.E

Las tablas 2.16 y 2.17 recogen los resultados experimentales obtenidos en los experimentos de ELV realizados con organoclorados y clorosilanos en el ebulómetro de alta presión.

Tabla 2.16. Datos de presión de vapor (P^s) y temperatura de equilibrio (T) obtenidos en los experimentos realizados en el ebulómetro de alta presión con CH₂Cl₂, CHCl₃ y CCl₄.

CH ₂ Cl ₂		CHCl ₃		CCl ₄	
T (K)	P^s (bar)	T (K)	P^s (bar)	T (K)	P^s (bar)
314,55	1,04	416,85	8,4	446,35	9,9
317,15	1,14	419,85	8,9	452,15	10,8
319,45	1,24	422,55	9,4	457,45	11,7
321,55	1,34	425,15	9,9	462,35	12,6
323,95	1,45	427,95	10,4	467,05	13,5
325,45	1,54	430,25	10,9		
327,55	1,65	427,35	10,9		
329,35	1,75	429,85	11,4		
331,15	1,85	432,15	11,9		
332,65	1,95	434,35	12,4		
335,85	2,15	436,75	12,9		
338,75	2,35	438,95	13,4		
341,45	2,55	440,95	13,9		
343,95	2,75	443,05	14,4		
346,25	2,95	445,05	14,9		
348,65	3,15	447,05	15,4		
350,85	3,35	448,95	15,9		

CH_2Cl_2		CHCl_3		CCl_4	
T (K)	P^s (bar)	T (K)	P^s (bar)	T (K)	P^s (bar)
353,05	3,55	452,75	16,9		
354,85	3,75	456,25	17,9		
356,75	3,95	459,35	18,9		
361,05	4,45	462,45	19,9		
365,15	4,95	465,85	20,9		
369,05	5,45	468,45	21,9		
372,75	5,95	471,85	22,9		
376,15	6,45	474,95	24,0		
379,35	6,93	477,25	24,9		
382,35	7,45	479,75	25,9		
385,25	7,94	482,45	26,9		
387,95	8,44	487,55	28,9		
390,65	8,94	491,95	30,9		
393,25	9,44	496,55	32,9		
395,65	9,94	500,45	34,9		
397,85	10,4	504,35	36,9		
400,25	10,9	508,35	38,9		
403,05	11,9	512,15	40,9		
407,15	12,9	520,35	45,9		
411,05	13,9	525,35	50,9		
414,55	14,9	530,45	55,9		
418,15	15,9				
421,25	16,9				
424,35	17,9				
427,65	18,9				
430,25	19,9				
433,35	20,9				
438,45	22,9				
443,45	24,9				
448,35	26,9				
452,75	28,9				
456,95	30,9				
466,85	35,9				
475,75	40,9				
483,45	45,9				

Tabla 2.17. Datos P - T - x obtenidos en los experimentos realizados en el ebulómetro de alta presión con la mezcla SiHCl_3 - SiCl_4 .

P (bar)	T (K)	x_{SiHCl_3} (fracción molar)	x_{SiCl_4} (fracción molar)
3,45	375,15	0,0000	1,0000
3,45	375,05	0,0000	1,0000
3,45	373,95	0,0488	0,9512
3,45	365,35	0,0762	0,9238
3,45	357,55	0,3395	0,6605

2.6 Nomenclatura

a	parámetro de cohesión de la mezcla en la ecuación cúbica de estado de Soave-Redlich-Kwong, $\text{Pa}\cdot\text{m}^6/\text{mol}^2$
a_i	parámetro de cohesión del componente i de la mezcla en la ecuación cúbica de estado de Soave-Redlich-Kwong, $\text{Pa}\cdot\text{m}^6/\text{mol}^2$
a_{ij}	factor que expresa la dependencia con la temperatura de los parámetros utilizados en los modelos termodinámicos
ASTM	Sociedad americana de ensayos y materiales (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
b	parámetro de covolumen de la mezcla en la ecuación cúbica de estado de Soave-Redlich-Kwong, m^3/mol
b_i	parámetro de covolumen del componente i de la mezcla en la ecuación cúbica de estado de Soave-Redlich-Kwong, m^3/mol
b_{ij}	factor que expresa la dependencia con la temperatura de los parámetros utilizados en los modelos termodinámicos, K
B	segundo coeficiente del virial, m^3/mol
BCl_3	tricloruro de boro
B_2H_6	diborano
c_{ij}	factor que expresa la dependencia con la temperatura de los parámetros utilizados en los modelos termodinámicos
c_m	calor específico de los aceros inoxidables ASTM 316 e Inconel® 600, $\text{J}/\text{kg}/\text{K}$
C	número de componentes del sistema en la regla de las fases de Gibbs
C	carbono
CCl_4	tetracloruro de carbono
CEM	evaporación y mezcla controlada (<i>Controlled Evaporation and Mixing</i>)
CHCl_3	cloroformo
CH_2Cl_2	diclorometano
$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	2-propanol
CH_3Cl	cloruro de metilo
Cl	cloro
Cl_2	cloro
Cr	romo
Cu	cobre
CVD	deposición química en fase vapor (<i>Chemical Vapour Deposition</i>)
d	diámetro de colisión del soluto analizado con un detector TCD (d_i), el gas portador (d_p) o el compuesto de referencia (d_{st}), (Å)

d_{ij}	factor que expresa la dependencia con la temperatura de los parámetros utilizados en los modelos termodinámicos, 1/K
DOE/JPL	<i>Department Of Energy/Jet Propulsion Laboratory</i>
e_{ij}	factor que expresa la dependencia con la temperatura de los parámetros utilizados en los modelos termodinámicos
E	módulo de elasticidad del acero inoxidable ASTM 316, GPa
ELV	Equilibrio Líquido-Vapor
EPDM	caucho de etileno-propileno-dieno (polímero)
f_{ij}	factor que expresa la dependencia con la temperatura de los parámetros utilizados en los modelos termodinámicos, 1/K
f_i^L	fugacidad del componente i en fase líquida, bar
f_i^V	fugacidad del componente i en fase vapor, bar
F	número de fases en equilibrio en la regla de las fases de Gibbs
FID	detector de ionización de llama (<i>Flame Ionization Detector</i>)
$(FP)_i$	factor de corrección de Poynting: $(FP)_i = \exp\left(\frac{V_i^L (P - P_i^s)}{RT}\right)$
g_{ij}	energía de interacción entre los componentes i y j (modelo NRTL), J/mol
G_{ij}	parámetro de interacción del modelo NRTL
G^E	energía libre molar de exceso de la mezcla, J/mol
\bar{G}_i^E	energía libre molar parcial de exceso del componente i en la mezcla, J/mol
H	hidrógeno
H ₂	hidrógeno
H^E	entalpía molar de exceso de la mezcla, J/mol
HCl	cloruro de hidrógeno
He	helio
H ₂ O	agua
Id.	número de experimento
k	número de datos experimentales
k_{ij}	parámetro de interacción binaria utilizado en la regla de mezcla de Wong-Sandler
k_m	conductividad térmica de los aceros inoxidables ASTM 316 e Inconel® 600, W/m/K
K_i	relación de equilibrio líquido-vapor
l_i	parámetro que relaciona r_i y q_i para el componente i (modelo UNIQUAC)
L	número de grados de libertad en la regla de las fases de Gibbs

M	peso molecular, cm^3/mol
M	peso molecular del soluto analizado con un detector TCD (M_i), el gas portador (M_p) o el compuesto de referencia (M_{st}), (g/mol)
MG-Si	silicio de grado metalúrgico (<i>Metallurgical Grade Silicon</i>)
Mo	molibdeno
N_2	nitrógeno
NaOH	hidróxido sódico
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
Ni	níquel
NRTL	<i>Non-Random Two Liquid</i>
O_2	oxígeno
p	momento dipolar, D
P	presión, bar
P_c	presión crítica, bar
P_i	presión parcial del componente i en la mezcla en fase líquida, bar
P_i^s	presión de vapor del componente i , bar
PAEK	poliariletercetona (polímero)
PEEK	polieteretercetona (polímero)
PH_3	fosfina
PMMA	polimetilmetacrilato (polímero)
PTFE	politetrafluoroetileno (polímero)
PVC	policloruro de vinilo (polímero)
q_i	parámetro de área correspondiente al componente i (modelo UNIQUAC)
r_i	parámetro de volumen correspondiente al componente i (modelo UNIQUAC)
R	constante de los gases, 8,314 J/mol/K
RMR_i	factor de respuesta molar relativo de un detector TCD
Si	silicio
SiCl_4	tetracloruro de silicio
SiHCl_3	triclorosilano
SiH_2Cl_2	diclorosilano
SiH_4	silano
SiO_2	sílice
SoG-Si	silicio de grado solar (<i>Solar Grade Silicon</i>)
t	tiempo, min

T	temperatura, K
T_c	temperatura crítica, K
T_{ne}	punto normal (a 760 mmHg) de ebullición, K
TCD	detector de conductividad térmica (<i>Thermal Conductivity Detector</i>)
UNIFAC	<i>UNiversal quasi-chemical Functional-group Activity Coefficients</i>
UNIQUAC	<i>UNiversal QUAsi-Chemical</i>
u_{ij}	energía de interacción entre los componentes i y j (modelo UNIQUAC), J/mol
V_c	volumen crítico, cm ³ /mol
V^E	volumen molar de exceso de la mezcla, m ³ /mol
V_1^L	volumen molar del componente i como líquido puro (modelo de Wilson), m ³ /mol
V^L	volumen molar de la fase líquida, m ³ /mol
V^V	volumen molar de la fase vapor, m ³ /mol
WS	modelo de Wong-Sandler
x	composición referida al componente más volátil de la mezcla en la fase líquida, mol/mol
x_i	composición del componente i en fase líquida, mol/mol
$x_{i, estimada}$	dato estimado con un modelo termodinámico para la composición del componente i en fase líquida, mol/mol
$x_{i, experimental}$	dato experimental para la composición del componente i en fase líquida, mol/mol
y	composición referida al componente más volátil de la mezcla en la fase vapor, mol/mol
y_i	composición del componente i en fase vapor, mol/mol
$y_{i, estimada}$	dato estimado con un modelo termodinámico para la composición del componente i en fase vapor, mol/mol
$y_{i, experimental}$	dato experimental para la composición del componente i en fase vapor, mol/mol
z	número de coordinación, normalmente $z = 10$ (modelo UNIQUAC)
Z_c	factor de compresibilidad crítico
α	constante utilizada en el método de estimación de RMR_i y cuyo valor es 0,25 cuando se trabaja con He como gas portador
α	coeficiente de dilatación térmica de los aceros inoxidables ASTM 316 e Inconel® 600, K ⁻¹
α_{ij}	parámetro que contempla la ausencia de azar en disoluciones líquidas (modelo NRTL)
α_{12} o α_{ij}	volatilidad relativa

δ^-	distribución de carga negativa sobre el átomo de una molécula
δ^+	distribución de carga positiva sobre el átomo de una molécula
Λ_{ij}	parámetro de interacción del modelo de Wilson
ΔG_f^{gi}	energía libre de formación del gas ideal a 25 °C, J/mol
ΔH_f^{gi}	entalpía de formación del gas ideal a 25 °C, J/mol
ΔH^{LV}	entalpía molar de vaporización, J/mol
ΔT	diferencia entre el valor estimado y el valor experimental de la temperatura de equilibrio, K
Δy	diferencia entre el valor estimado y el valor experimental de la composición de la fase vapor en equilibrio, mol/mol
ϕ_i	fracción de volumen correspondiente al componente i (modelo UNIQUAC)
ϕ_i^L	coeficiente de fugacidad del componente i en fase líquida
ϕ_i^V	coeficiente de fugacidad del componente i en fase vapor
γ_i	coeficiente de actividad del componente i de la mezcla en fase líquida
γ_i^∞	coeficiente de actividad del componente i de la mezcla en fase líquida a dilución infinita
λ_{ij}	energía de interacción entre los componentes i y j (modelo de Wilson), J/mol
ρ_e	resistividad eléctrica de los aceros inoxidable ASTM 316 e Inconel® 600, $\mu\Omega\cdot m$
ρ_m	densidad de los aceros inoxidable ASTM 316 e Inconel® 600, kg/m^3
σ_{std}	desviación estándar calculada para cada parámetro de los modelos termodinámicos, unidades del parámetro
τ_{ij}	parámetro de interacción de los modelos NRTL y UNIQUAC
θ_i	fracción de área correspondiente al componente i (modelo UNIQUAC)
ω	factor acéntrico

2.7 Referencias

- [1] Othmer, D. F. y Morley, F. R.. Composition of vapors from boiling binary systems. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1946, 38(7), 751-757.
- [2] Vidal, J.. *Thermodynamics: applications in chemical engineering and the petroleum industry* (209-327). Paris: Editions Technip (Institut Français du Pétrole Publications), 2003.
- [3] Orbey, H. y Sandler, S. I.. *Modeling vapor-liquid equilibria: cubic equations of state and their mixing rules* (1-207). Cambridge: Cambridge University Press, 1998.

- [4] Smith, J. M.; Van Ness, H. C. y Abbott, M. M.. *Introducción a la termodinámica en ingeniería química* (359-529). México D. F.: McGraw-Hill Interamericana Editores (5ª edición), 2000.
- [5] Van Ness, H. C.. Thermodynamics in the treatment of (vapor+liquid) equilibria. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1995, 27(2), 113-134.
- [6] Redlich, O. y Kister, A. T.. Thermodynamics of nonelectrolyte solutions: x-y-T relations in a binary system. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1948, 40(3), 341-345.
- [7] Redlich, O. y Kister, A. T.. Thermodynamics of nonelectrolytic solutions: algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1948, 40(2), 345-348.
- [8] Herington, E. F. G.. Tests for the consistency of experimental isobaric vapour-liquid equilibrium data. *Journal of the Institute of Petroleum*, 1951, 37, 457-470.
- [9] Wisniak, J.. A new test for the thermodynamic consistency of vapor-liquid equilibrium. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1993, 32(7), 1531-1533.
- [10] Góral, M.; Oracz, P. y Warycha, S.. Vapour-liquid equilibria (IV): the ternary system carbon tetrachloride-methanol-chloroform at 293,15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 1988, 44, 77-93.
- [11] Góral, M.; Oracz, P. y Warycha, S.. Vapour-liquid equilibria (V): the ternary system carbon tetrachloride-methanol-chloroform at 303,15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 1990, 55, 337-354.
- [12] Hansen, H. K.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A.; Schiller, M. y Gmehling, J.. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1991, 30(10), 2352-2355.
- [13] Company consortium for the revision, extension and further development of the group contribution methods UNIFAC, modified UNIFAC (Dortmund) and the predictive equation of state PSRK. UNIFAC matrix, 2006. URL: http://134.106.215.86/UNIFAC/downloads/pub_mod_par.pdf, <http://134.106.215.86/UNIFAC/Default.htm> (visitado: 06/09/2007).
- [14] Union Carbide Corporation y NASA. Low cost solar array project: feasibility of the silane process for producing semiconductor-grade silicon: final report october 1979-march 1979 (NASA-CR-162172 JPL Contract 954334). *NASA Technical Reports Server*, 25 agosto 2005. URL: <http://ntrs.nasa.gov/search.jsp>
- [15] Kister, H. Z.. *Distillation design* (1-17). New York: McGraw-Hill Book Company Inc., 1992.
- [16] Christov, M. y Dohrn, R.. Review: High-pressure fluid phase equilibria—Experimental methods and systems investigated (1994-1999). *Fluid Phase Equilibria*, 2002, 202, 153-218.
- [17] Hála, E.; Pick, J.; Fried, V. y Vilím O.. *Vapour-liquid equilibrium* (253-287). London: Pergamon Press Ltd., 1958.
- [18] Nakayama, T.; Sagara, H.; Arai, K. y Saito, S.. High pressure liquid-liquid equilibria for the system of water, ethanol and 1,1-difluoroethane at 323,2 K. *Fluid Phase Equilibria*, 1987, 38(1-2), 109-127.
- [19] Figuiere, P.; Hom, J. F.; Laugier, S.; Renon, H.; Richon, D. y Szwarc, H.. Vapor-liquid equilibria up to 40000 kPa and 400 °C: a new static method. *AIChE Journal*, 1980, 26(5), 872-875.

- [20] Othmer, D. F.; Moeller, W. P.; Englund, S. W. y Christopher, R. G.. Composition of vapors from boiling binary systems. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1951, 43(3), 707-711.
- [21] Othmer, D. F.; Silvis, S. J. y Spiel, A.. Composition of vapors from boiling binary solutions. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1952, 44(8), 1864-1872.
- [22] Scheeline, H. W. y Gilliland, E. R.. Vapor-liquid equilibrium in the system propane-isobutylene. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1939, 31(8), 1050-1057.
- [23] Gelus, E.; Marple Jr., S. y Miller, M. E.. Vapor-liquid equilibria of hydrocarbon systems above atmospheric pressure. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1949, 41(8), 1757-1761.
- [24] Othmer, D. F. y Morley, F. R.. Composition of vapors from boiling binary solutions. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1946, 38(7), 751-757.
- [25] Othmer, D. F.. Composition of vapors from boiling solutions: improved equilibrium still. *Analytical Chemistry Journal*, 1948, 20(8), 763-766.
- [26] Industrial Chemistry-Gmehling Group (Institute for Pure and Applied Chemistry, Carl von Ossietzky Universität of Oldenburg). URL: <http://www.uni-oldenburg.de/tchemie/7179.html> (visitado: 04/11/ 2003).
- [27] Chemical Engineering and Plant Design Group (Department of Chemical Technology, Helsinki University of Technology). URL: <http://www.tkk.fi/Units/ChemEng/research/VLE/index.html> (visitado: 05/11/2003).
- [28] The Laboratory of Thermodynamics (Department of Thermodynamics Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Science). URL: http://che.konyang.ac.kr/Course/THERMO/Links/vle_lab.htm (visitado: 05/11/2003).
- [29] Laboratory of Thermophysical Properties GmbH (Carl von Ossietzky Universität of Oldenburg). URL: http://www.ltp-oldenburg.de/our_experimental_facilities.htm (visitado: 04/11/2003).
- [30] Outokumpu Stainless AB. Steel grades, properties and global standards. URL: <http://www.outokumpu.com> (visitado: 16/02/2008).
- [31] Special Metals Corporation. INCONEL® alloy 600. URL: <http://www.specialmetals.com/products/index.php> (visitado: 11/09/2005).
- [32] Chemical Engineering Research Information Centre (Korea). Korea thermophysical properties data bank. URL: <http://www.cheric.org/research/kdb/hcprop/cmprch.php> (visitado: 04/05/06).
- [33] Stull, D. R.. Vapor pressure of pure substances organic compounds. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1947, 39(4), 517-540.
- [34] Ganef, J. M. y Jungers, J. C.. Tensions de Vapeur du Systeme CH₃Cl-CH₂Cl₂. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 1948, 57, 82-87.
- [35] Mueller, C. R. e Ignatowski, A. J.. Equilibrium and transport properties of the carbon tetrachloride-methylene chloride system. *Journal of Chemical Physics*, 1960, 32(5), 1430-1434.
- [36] Programa de simulación Aspen Plus® Versión 2006. Aspen Technology Inc. URL: <http://www.aspentech.com/products/aspen-plus.cfm>.

- [37] Reid, R. C.; Prausnitz, J. M. y Poling, B. E.. *The properties of gases and liquids* (656-660). New York: McGraw-Hill Book Company Inc. (4^a edición), 1987.
- [38] Rechenberg, C. V.. *Einfache und fraktionierte destillation*. Leipzig: Shimmel, 1923.
- [39] Washburn, E. W. y West, C. J.. *International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology (III)* (248). New York: McGraw-Hill Book Company Inc., 1928.
- [40] Hildenbrand, D. L. y McDonald, R. A.. The heat of vaporization and vapor pressure of carbon tetrachloride: the entropy from calorimetric data. *Journal of Chemical Physics*, 1959, 63, 1525.
- [41] Jenkins, A. C. y Chambers, G. F.. Vapor pressures of silicon compounds. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1954, 46(11), 2367-2369.
- [42] Capkova, A. y Fried, V.. Gleichgewicht flüssigkeit-dampf im system tetrachlorsilan-trimethylchlorsilan. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1964, 29, 336-340.
- [43] Jain, D. V. S. y Yadav, O. P.. Thermodynamics of n-alkane solutions: part VIII-vapour pressures and excess free energies for the SiCl₄/n-hexane system. *Indian Journal of Chemistry*, 1973, 11, 28-30.
- [44] Lide, D. R. (Ed.). *CRC handbook of chemistry and physics* (4-94, 5-14, 5-74, 5-94, 6-51, 6-66, 6-101, 6-116, 6-166 y 9-22). Florida: CRC Press (73^a edición), 1992.
- [45] Perry, R. H.; Green D. W. y Maloney, J. O. (Eds.). *Perry's chemical engineers' handbook* (2-22, 2-59, 2-152, 2-193, 2-320 y 2-321). México D. F.: McGraw-Hill Interamericana Editores (6^a edición), 1999.
- [46] Dietz, W. A.. Response factors for gas chromatographic analyses. *Journal of Gas Chromatography*, 1967, 5(2), 68-71.
- [47] Height, M. J.; Kennedy, E. M. y Dlugogorski, B. Z.. Thermal conductivity detection relative molar response factors for halogenated compounds. *Journal of Chromatography A*. 1999, 841(2), 187-195.
- [48] Barry, E. F. y Rosie, D. M.. Response prediction of the thermal conductivity detector with light carrier gases. *Journal of Chromatography*, 1971, 59, 269-279.
- [49] Stiel, L. I. y Thodos, G.. Force constants for polar substances: their prediction from critical properties. *AIChE Journal*, 1964, 10(2), 266-269.
- [50] Flynn, L. W. y Thodos, G.. Lennard-Jones force constants from viscosity data: their relationship to critical properties. *AIChE Journal*, 1962, 8(3), 362-365.
- [51] Paul J. Schupf Scientific Computing Center (Chemistry Department, Colby College, Waterville). Molecular structure calculations. URL: <http://www.colby.edu/chemistry/webmo/mointro.html> (29/09/2003).
- [52] Gmehling, J. y Onken, U.. Vapor-liquid equilibrium data collection. En *DECHEMA: Chemistry Data Series*. Frankfurt am Main: Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen e. v., 1977.
- [53] Wong, D. S. H. y Sandler, S. I.. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. *AIChE Journal*, 1992, 38(5), 671-680.

- [54] Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N. y Gomes de Azevedo, E.. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. New Jersey: PTR Prentice Hall (2ª edición), 1986.
- [55] Wong, D. S. H.; Orbey, H. y Sandler, S. I.. Equation of state mixing rule for nonideal mixtures using available activity coefficient model parameters and that allows extrapolation over large ranges of temperature and pressure. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1992, 31(8), 2033-2039.
- [56] Twu, C. H.; Tilton, B. y Bluck, D.. The strengths and limitations of equation of state models and mixing rules, 3 octubre 1999, 1-36. URL: <http://www.simsci-esscor.com/us/eng/newsandevents/PapersStudies/Papers-Studies.htm> (visitado: 10/04/2007).
- [57] Twu, C. H.; Sim, W. D. y Tassone, V.. Getting a handle on advanced cubic equations of state. *Chemical Engineering Progress*, 2002, 98(11), 58-65.
- [58] Valderrama, J. O.. Review: The state of the cubic equations of state. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(8), 1603-1618.
- [59] Soave, G.. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 1972, 27, 1197-1203.
- [60] Marina, J. M. y Tassios, D. P.. Effective local compositions in phase equilibrium correlations. *Industrial and Engineering Chemistry: Process Design and Development*, 1973, 12(1), 67-71.
- [61] Marina, J. M. y Tassios, D. P.. Prediction of ternary liquid-liquid equilibrium from binary data. *Industrial and Engineering Chemistry: Process Design and Development*, 1973, 12(3), 271-274.

3 Separación y purificación de triclorosilano

El objetivo final de este trabajo es la configuración y diseño de un procedimiento adecuado para la separación y purificación de la fuente de silicio utilizada en el reactor de deposición en fase vapor, de tal modo que se traten de resolver las mayores limitaciones presentes en los procesos convencionales. Por tanto, dicho proceso debe cubrir los siguientes puntos:

- Separar y purificar la fuente de silicio, esto es SiHCl_3 , con las especificaciones de concentración y caudal requeridas. El SiHCl_3 a purificar debe ser tal que permita una producción de 50 t/año de SoG-Si.
- Minimizar la generación de corrientes residuales a través de la recirculación de las corrientes intermedias, de forma que las únicas salidas del proceso correspondan a pequeñas purgas necesarias para mantener los niveles de concentración requeridos.
- Maximizar el aprovechamiento de las corrientes secundarias, principalmente de H_2 y SiCl_4 , mediante su recirculación y paso por alguna de las etapas del proceso con el fin de reutilizarlas bajo las condiciones adecuadas en aquellos puntos donde fueran útiles.
- Minimizar los costes de fabricación, por ejemplo, reduciendo el consumo de materias primas y de energía mediante el diseño de un proceso en ciclo cerrado.

3.1 Definición del proceso de purificación de triclorosilano

En el proceso de obtención de SoG-Si a partir de MG-Si, el SiHCl_3 está presente en cantidades notables en el propio efluente del reactor de deposición y, además, también forma parte del efluente del reactor de síntesis. La unidad de síntesis aporta el SiHCl_3 inicial, reponiendo el caudal necesario para llegar a la producción anual de aproximadamente 50 t de SoG-Si. Es decir, ambas corrientes requieren tratamientos de separación y purificación.

3.1.1 Tecnología elegida para la separación y purificación de triclorosilano

En el capítulo 1, *Introducción*, se pasó revista de las alternativas utilizadas en mayor o menor extensión en los procesos de separación y purificación de clorosilanos. De dicha revisión, se concluyó que la configuración del proceso objeto de este trabajo debía incluir:

- Separación gas (vapor)-líquido por condensación del efluente del reactor de síntesis y del efluente del reactor de deposición. Sin incorporar al proceso producto adicional alguno que conlleve el riesgo de impurezas, la condensación permite la separación de dichos efluentes en dos corrientes útiles: una corriente rica en H_2 que podría ser reutilizada en ambos reactores, y una corriente rica en clorosilanos, entre ellos, el SiHCl_3 . Con el objetivo de reducir al máximo el consumo de energía que conlleva esta separación, se

debe evitar que la condensación tenga lugar en condiciones de elevada presión y temperatura.

- Incorporación de un módulo de membranas para la purificación de la corriente gaseosa (vapor) rica en H₂. La idea consiste en poder reutilizar la corriente rica en H₂ en otros puntos del proceso donde es necesaria. En las membranas utilizadas para la purificación de H₂ se separa, por un lado, una corriente de permeado muy pura en H₂. Por otro lado, se separa una corriente de residuo de la que formarían parte los compuestos de mayor tamaño que acompañaban inicialmente al H₂. Si el SiHCl₃ forma parte de la corriente de residuo, siempre sería posible recircular al menos una parte de dicha corriente para minimizar su pérdida.
- Separación de la corriente de clorosilanos por destilación para la obtención de SiHCl₃ con una pureza de ~99,999 %. Cuando la corriente a tratar es una mezcla formada esencialmente por clorosilanos, la destilación es la tecnología utilizada habitualmente para la separación y purificación de aquél utilizado como fuente de silicio. Una configuración apropiada a aplicar en este proceso es la formada por dos columnas de destilación en serie. En la primera columna, que recibe la corriente inicial de clorosilanos y una serie de impurezas, el objetivo es la separación por colas de los compuestos más pesados que el SiHCl₃. Concretamente, debe obtenerse una corriente de SiCl₄ con una pureza de ~98 %, siendo el resto SiHCl₃. Dicha corriente se recircula hacia el reactor de síntesis. La corriente de destilado de la primera columna se alimenta a la segunda, cuyo objetivo es la separación de una corriente residuo con 99,999 % de SiHCl₃. En esta columna la corriente de destilado está formada por las impurezas más ligeras.
- Utilización de filtros de cartucho a la entrada de equipos tales como el separador gas (vapor)-líquido y las columnas de destilación. Los filtros son esenciales para prevenir que las impurezas en forma sólida pueden ocasionar la obstrucción de las líneas de flujo y/o un mal funcionamiento de los equipos.

3.1.2 Procesos propuestos para la separación y purificación de triclorosilano

Atendiendo a la tecnología elegida para la purificación de SiHCl₃, se proponen los siguientes procesos:

- *Tratamiento separado de los efluentes del reactor de síntesis y del reactor de deposición en fase vapor:* la separación y purificación de SiHCl₃ se lleva a cabo en dos unidades similares, en una de ellas se trata el efluente de la síntesis y en la otra el efluente del reactor de deposición en fase vapor.
- *Tratamiento conjunto de los efluentes de los reactores de síntesis y de deposición en fase vapor:* la purificación de SiHCl₃ se realiza sobre la mezcla de los efluentes de ambos reactores en una sola unidad.

3.1.2.1 Tratamiento separado de los efluentes de los reactores de síntesis y de deposición en fase vapor (proceso A)

El proceso que a continuación se propone para la obtención de SoG-Si a partir de MG-Si incluye dos unidades de purificación. En la primera de dichas unidades se trata el efluente del reactor de síntesis y en la segunda el efluente del reactor de deposición en fase vapor. Ambas unidades, aunque de funcionamiento prácticamente independiente, deben cumplir los objetivos anteriormente descritos.

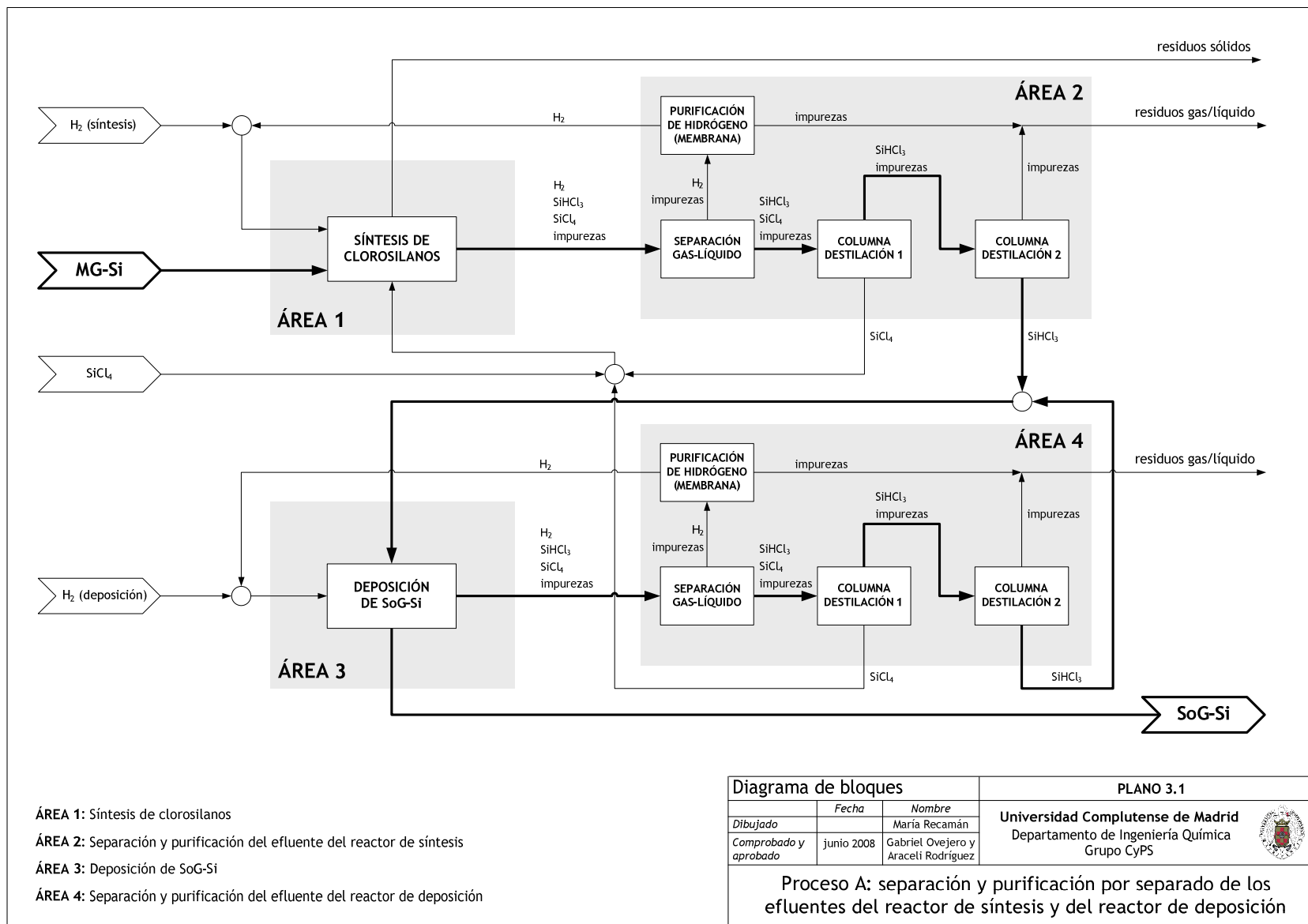
El plano 3.1 corresponde al diagrama de bloques de dicho proceso dividido en cuatro áreas:

- Área 1: síntesis de clorosilanos.
- Área 2: separación y purificación del efluente del área 1 (síntesis de clorosilanos).
- Área 3: deposición en fase vapor de SoG-Si.
- Área 4: separación y purificación del efluente del área 3 (deposición de SoG-Si).

En el área 1 tiene lugar la síntesis de clorosilanos. La reacción transcurre en un reactor de lecho fluidizado de MG-Si en el que, además, también se utilizan H_2 y $SiCl_4$ como reactivos. Por tanto, el efluente de la síntesis no sólo está formado por $SiHCl_3$ sino también por $SiCl_4$, H_2 y silicio que no han reaccionado, clorosilanos que se forman durante la reacción (SiH_2Cl_2 , ...) e impurezas tales como cloruros metálicos ($CaCl_2$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, ...), siloxanos y polisilanos. El uso combinado de filtros y ciclones en el área 1 permite la separación eficaz de las impurezas en formas sólida (partículas de silicio, siloxanos, polisilanos, $CaCl_2$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, ...).

La corriente gaseosa, libre de sólidos, abandona el área 1 y se dirige al área 2 donde se purifica para obtener $SiHCl_3$ con el grado de pureza deseado. El primer tratamiento que recibe esa corriente consiste en una condensación parcial y posterior separación gas (vapor)-líquido. La corriente se enfría a cierta presión, separándose en una corriente en fase líquida, formada esencialmente por clorosilanos y algunas impurezas y una corriente gaseosa (vapor) rica en H_2 . Con el objetivo de reutilizar las corrientes secundarias, la corriente gaseosa se somete a una purificación adicional mediante su paso a través de una membrana. El H_2 así purificado se recircula hacia el reactor de síntesis ubicado en el área 1. La corriente líquida que resulta de la separación gas (vapor)-líquido inicial, se purifica en un sistema formado por dos columnas de destilación en serie. Inicialmente, la corriente se alimenta a la primera columna, por cuyo fondo se separa $SiCl_4$ que se recircula hacia el área 1. La corriente de destilado de la primera columna, rica en $SiHCl_3$, se lleva a la segunda columna donde se eliminan el resto de impurezas por cabeza. Es decir, en esta columna se eliminan los compuestos más volátiles que el $SiHCl_3$. La corriente de $SiHCl_3$ finalmente purificada se lleva al reactor de deposición en fase vapor localizado en el área 3.

En el área 3 tiene lugar la reacción de deposición en fase vapor de SoG-Si en presencia de H_2 . En el reactor tiene lugar la rotura del $SiHCl_3$, dando como resultado la deposición de SoG-Si y un efluente gaseoso que contiene H_2 , el $SiHCl_3$ que no ha reaccionado y productos secundarios de la reacción como $SiCl_4$ y HCl .



La corriente gaseosa que abandona el área 3 se dirige al área 4 donde se lleva a cabo la recuperación del SiHCl_3 y el SiCl_4 que contiene. La configuración del área 4 es similar a la del área 2. Es decir, en el área 4 el efluente gaseoso se somete a una condensación parcial y posterior separación gas (vapor)-líquido, en la que se obtiene una corriente gaseosa (vapor) rica en H_2 y una corriente líquida rica en clorosilanos. La incorporación de un módulo de membranas para la purificación de H_2 permite recircular la corriente gaseosa hacia el área 3. Por otro lado, la corriente líquida es tratada en dos columnas de destilación en serie similares a las existentes en el área 2. En la primera de ellas se separa SiCl_4 como residuo y una corriente rica en SiHCl_3 como destilado. Mientras que la corriente de SiCl_4 se recircula hacia el reactor del área 1, la corriente rica en SiHCl_3 se alimenta a la segunda columna en la que se eliminan sus impurezas más volátiles. El SiHCl_3 así purificado se utiliza en el reactor de deposición del área 3.

Este proceso, al que desde ahora en adelante se referirá como proceso A, está pensado para una planta de obtención de SoG-Si que cuenta únicamente con un reactor de síntesis y un reactor de deposición en fase vapor.

Para la síntesis de clorosilanos (área 1) se utiliza un reactor de lecho fluidizado que opera en continuo. Sin embargo, el reactor de deposición en fase vapor (área 3) está pensado para funcionar por cargas. Por tanto, mientras que el área 2 opera en continuo, el área 4 funciona en discontinuo y al ritmo que lo hace el reactor de deposición en fase vapor. En la tabla 3.1 se resume el modo y tiempo de operación de cada una de las áreas del proceso A, tal y como se ha utilizado en el proyecto CENTESIL.

Tabla 3.1. Tiempo y modo de operación de cada una de las áreas del proceso A. Fuente: proyecto CENTESIL para el diseño de una planta de purificación de 50 t/año de SoG-Si.

Áreas 1 y 2	Áreas 3 y 4
funcionamiento continuo 300 días hábiles/año	funcionamiento discontinuo 300 días hábiles/año 25 cargas/año <> 12 días totales/carga 6,5 días de producción/carga 5,5 días de parada y puesta en marcha/carga
300 días de producción/año	162,5 días de producción/año

El proceso así planteado presenta dos claros inconvenientes desde los puntos de vista técnico y económico:

- El duplicado de la unidad de separación y purificación de SiHCl_3 , al tratar los efluentes de los dos reactores de forma separada.
- El diferente modo de operación de cada una de las unidades de reacción y separación.

Estas dos circunstancias incrementan la complejidad operativa del proceso, el tamaño de los equipos y, en consecuencia, el valor del capital inmovilizado y de los costes de fabricación. Sin embargo, y dado el carácter de esta iniciativa, una planta piloto de esta envergadura supone una alternativa de compromiso entre el desarrollo de una nueva configuración para el proceso de purificación de silicio y la actitud conservadora de quien da sus primeros pasos en este ámbito. El proceso así configurado permite desarrollar un conocimiento práctico (*know-how*) sobre cada

uno de los equipos principales (reactor de síntesis, reactor de deposición en fase vapor y columnas de destilación), antes de dar un paso más hacia la creación de una gran planta a escala industrial. Un proceso industrial de este tipo debe funcionar en continuo para ser competitivo. Ello requiere la presencia de una batería de reactores de deposición en fase vapor, que salven la discontinuidad que ocasiona el funcionamiento de un único reactor. Por tanto, se requiere mayor seguridad en cuanto al correcto funcionamiento del reactor de deposición en fase vapor, puesto que será necesario disponer de varios equipos en la planta y ello supone una inversión económica notable. En este sentido, la destilación es una tecnología ampliamente establecida y muy desarrollada, con lo cual a priori se puede garantizar un funcionamiento más estable de las columnas.

3.1.2.2 Tratamiento conjunto de los efluentes de los reactores de síntesis y de deposición en fase vapor (proceso B)

En esta ocasión, a diferencia del proceso anterior, sólo es necesaria una unidad de separación y purificación en la que sean tratados de forma conjunta los efluentes de ambos reactores.

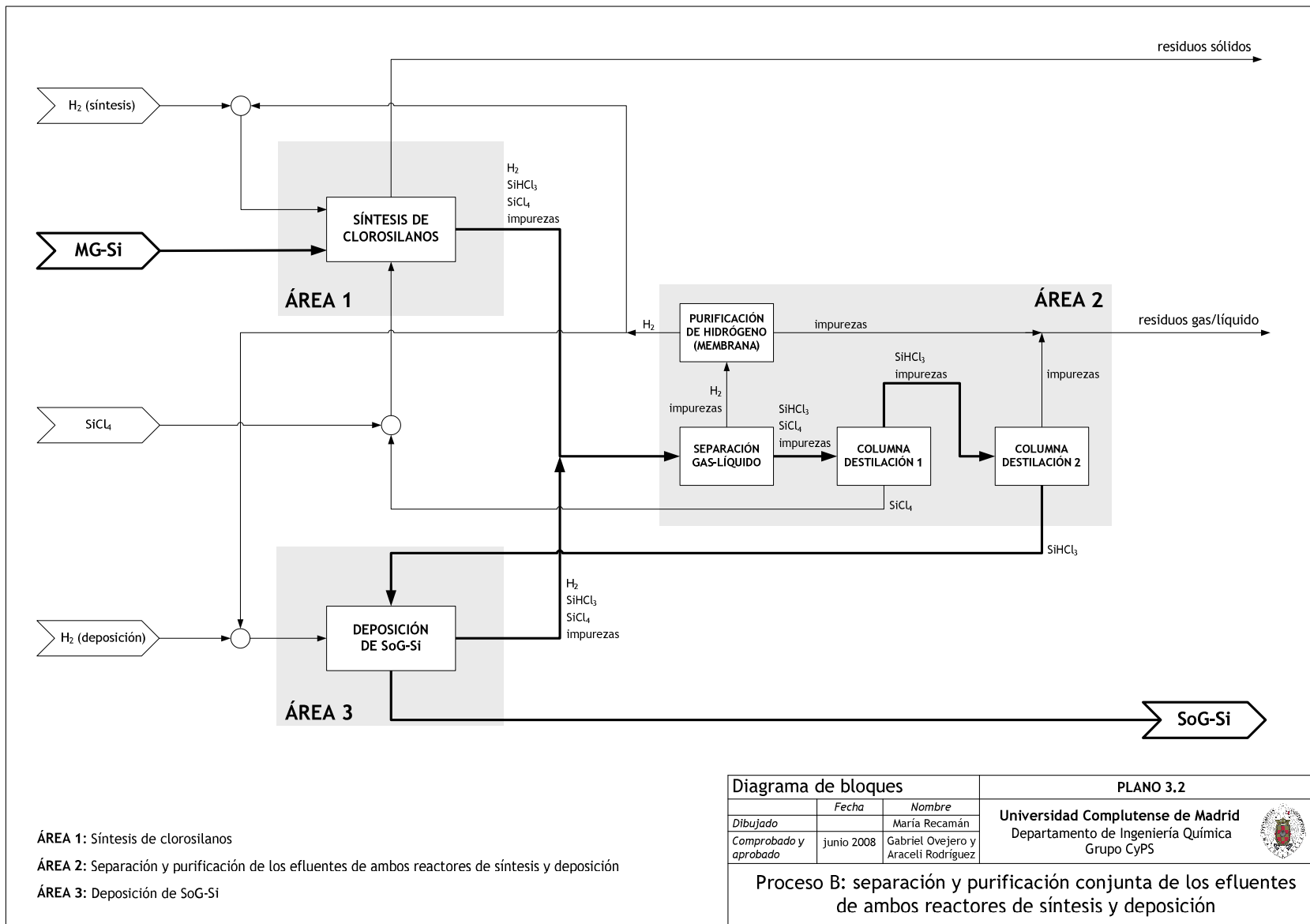
El diagrama de bloques de este nuevo proceso, que se representa en el plano 3.2, incluye sólo tres áreas:

- Área 1: síntesis de clorosilanos.
- Área 2: separación y purificación de los efluentes del área 1 y el área 3.
- Área 3: deposición de SoG-Si.

La síntesis de clorosilanos y la deposición en fase vapor, al igual que se ha descrito anteriormente, tienen lugar en el área 1 y el área 3 respectivamente. La corriente gaseosa que procede del reactor de síntesis está formada por H_2 , SiHCl_3 , SiCl_4 y otros productos secundarios e impurezas. El efluente del reactor de deposición en fase vapor también contiene H_2 , SiHCl_3 , SiCl_4 e impurezas. En esta nueva opción, ambas corrientes se mezclan y alimentan a una única unidad de separación y purificación (área 2).

En el área 2 la corriente formada por la mezcla de ambos efluentes se somete inicialmente a una condensación parcial y posterior separación gas (vapor)-líquido. Se enfría a cierta presión, y se separa en una corriente líquida, formada esencialmente por clorosilanos e impurezas, y una corriente gaseosa (vapor), rica en H_2 al que también acompañan algunas impurezas. La corriente gaseosa se recircula hacia los reactores de las áreas 1 y 3, previo paso de dicha corriente a través de un módulo de membranas para la purificación de H_2 . Mientras tanto, la corriente líquida se purifica en dos columnas de destilación en serie. Dicha corriente empieza el recorrido en la primera columna cuyo residuo contiene SiCl_4 , que se recircula hacia el área 1. Por otro lado, la corriente de destilado se lleva a la segunda columna, por cuya parte superior se eliminan las impurezas más volátiles que el SiHCl_3 . La corriente de colas de esta segunda columna contiene SiHCl_3 de gran pureza que se utiliza como fuente de SoG-Si en el área 3.

En este proceso, al que se denominará proceso B, todas las unidades operan en continuo. Ello se consigue mediante la utilización de varios reactores de deposición en paralelo cuyo funcionamiento en conjunto rompe la discontinuidad que caracteriza a cada una de ellos de forma individual.



Este nuevo proceso supera los puntos débiles del proceso A, con todo lo que ello implica para la economía del proceso. Por un lado, se evita el duplicado de equipos y, por otro lado, se reduce el tamaño de los ya existentes. En una planta diseñada para una capacidad de producción de 50 t/año de SoG-Si, los caudales a tratar se reducen como resultado de su funcionamiento en continuo durante 300 días/año.

3.2 Diseño de la unidad de purificación

A continuación, se describen las etapas clave que se han seguido para el diseño de la/s unidad/es de separación y purificación de cada uno de los procesos propuestos (proceso A y proceso B). Asimismo, se recogen los resultados correspondientes a sus corrientes y el diseño de los equipos que son objeto de este trabajo, las columnas de destilación.

3.2.1 Proceso A: área 2

El área 2 del proceso A consiste en la unidad de separación y purificación que trata el efluente de la síntesis (área 1) con el objetivo de obtener el SiHCl₃ de gran pureza que se debe utilizar en el reactor de deposición en fase vapor (área 3).

3.2.1.1 Diagrama de flujo del área 2 (proceso A)

Como resultado de las numerosas alternativas y opciones ensayadas en cuanto a la disposición concreta de los equipos y la conexión entre corrientes, se llegó a la configuración definitiva cuyo diagrama de flujo se muestra en el plano 3.3.

En el área 2 se trata el efluente del reactor de síntesis (corriente 200) para obtener una corriente de SiHCl₃ (corriente 230) con una pureza de ~99,999 %. Además, se obtienen dos corrientes secundarias que se pueden recircular hacia el reactor de síntesis en el área 1: SiCl₄ al ~98 % (corriente 220) e H₂ al ~99 % (corriente 210).

A continuación, se describe la ruta seguida desde la corriente 200 que llega del área 1 a la corriente 230 que se dirige hacia el área 3.

En primer lugar, la corriente 200 circula hacia un condensador parcial y posterior separador gas (vapor)-líquido (equipo D-210) cuyo objetivo es separar de dicha corriente H₂ y, además, otras impurezas incondensables que pudieran estar presentes tales como CH₄, SiH₄, B₂H₆, PH₃, HCl o AsH₃. Como resultado de la separación, se obtiene una corriente formada principalmente por gases incondensables (corriente 208) y una corriente líquida rica en clorosilanos (corriente 207).

La corriente 208 se somete a una separación adicional mediante su paso a través de un módulo de membranas específico para la purificación de H₂ (equipo S-220). La corriente purificada de aproximadamente 99 % de H₂ (corriente 210) se recircula hacia el reactor de síntesis en el área 1. La corriente residual procedente de la membrana (corriente 211) se recircula hacia el separador D-210 (corriente 214) después de una pequeña purga (corriente 213). Como se verá posteriormente, la recirculación de la corriente 214 es esencial para recuperar el mayor caudal

posible de SiHCl_3 . La purga es necesaria para eliminar impurezas y así evitar su acumulación y obtener SiHCl_3 con las especificaciones requeridas.

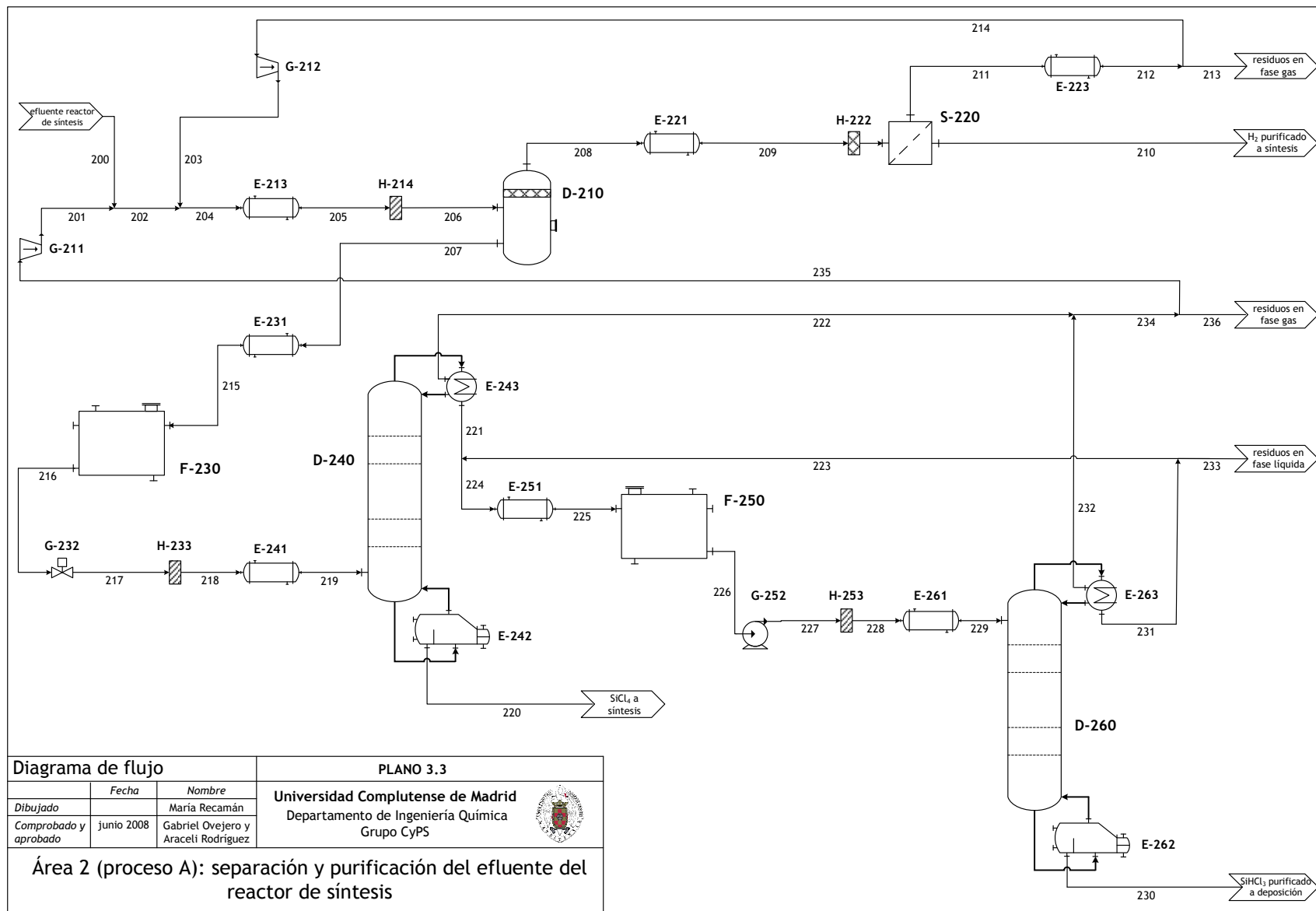
La corriente líquida 207 está formada básicamente por clorosilanos e impurezas. Tras el ajuste de sus condiciones de presión y temperatura, esta corriente se alimenta (corriente 219) a la primera columna de destilación (equipo D-240). Su objetivo es la separación de SiHCl_3 e impurezas ligeras por cabeza de columna y de SiCl_4 por colas. La corriente de SiCl_4 (corriente 220) se separa con una pureza de ~98 % y se recircula hacia el reactor de síntesis ubicado en el área 1.

La corriente que sale por cabeza de la columna D-240 (corriente 221) está formada fundamentalmente por SiHCl_3 . Dicha corriente, tras modificar adecuadamente sus condiciones de presión y temperatura, se introduce (corriente 229) en la segunda columna de destilación (equipo D-260). Por fondo de columna se obtiene la corriente de SiHCl_3 (corriente 230) de gran pureza (~99,999 %) que se alimenta al reactor de deposición en fase vapor del área 3. Las impurezas más volátiles (SiH_2Cl_2 , BCl_3 , ...) se eliminan como corriente de destilado por cabeza de columna. De la corriente de destilado líquida (corriente 231), una parte se purga (corriente 233) y el resto se recircula (corriente 223) hacia la entrada de la columna D-260. Nuevamente, la purga mantiene el nivel de impurezas en el valor requerido y la recirculación permite la mayor recuperación posible de SiHCl_3 .

Las dos columnas de destilación están equipadas con condensadores parciales (equipos E-243 y E-263). Las corrientes gaseosas (vapor) que abandonan dichos condensadores (corrientes 222 y 232) se recirculan (corriente 235) hacia la entrada del separador D-210 tras una purga parcial previa (corriente 236).

La siguiente lista incluye otros equipos secundarios utilizados en el área 2 y que son necesarios para el almacenamiento y acondicionamiento de las corrientes:

- Depósitos intermedios F-230 y F-250, de uso general para el almacenamiento de las corrientes de entrada a las columnas de destilación D-240 y D-260, respectivamente.
- Compresores G-211 y G-212, bomba G-252 y válvula de reducción de presión G-232, utilizados para el acondicionamiento de la presión en las corrientes de entrada al separador D-210 y las columnas D-240 y D-260.
- Filtros H-214, H-233 y H-253, que evitan la entrada de posibles partículas sólidas en los equipos principales D-210, D-240 y D-260.
- Intercambiadores de calor E-213, E-241 y E-261, en los que se ajusta la temperatura de las corrientes de entrada al separador D-210 y las columnas D-240 y D-260.
- Intercambiadores de calor E-221, E-223, E-231 y E-251, ubicados en determinados puntos del proceso con el objetivo de evitar la vaporización o condensación parcial de las corrientes y poder así manejarlas en una sola fase.



3.2.1.2 Corriente de entrada al área 2 (proceso A)

En el área 2 se debe separar y purificar la corriente que procede de la síntesis de clorosilanos (área 1), esto es, la corriente 200. El caudal y la concentración de los componentes de dicha corriente se han estimado a partir de los siguientes datos:

- La concentración de SiHCl_3 en base libre de H_2 en el efluente del reactor de síntesis es del orden de 15-25 % molar [1-3].
- En la síntesis de clorosilanos, el rendimiento a SiHCl_3 oscila normalmente en el intervalo 20-30 % molar [1-9].
- La relación H_2/SiCl_4 a la entrada del reactor de síntesis es 2,8 mol/mol, estando su valor habitual entre 1 y 5 [3].
- En el efluente del área 1 se asumió la presencia de SiH_2Cl_2 como producto secundario de la reacción, en una cantidad tal que su concentración máxima en dicha corriente era de 2 % molar sobre el contenido total en SiHCl_3 y SiCl_4 [1-3].
- La pureza del MG-Si utilizado en la reacción de síntesis es de 98-99 %, por lo que en el efluente del área 1 se admitió una concentración de impurezas (CH_4 , SiH_4 , B_2H_6 , PH_3 , HCl , AsH_3 , BCl_3 y PCl_3) de 2 % molar en base a la concentración total de SiHCl_3 y SiCl_4 .
- La reacción de síntesis de clorosilanos tiene lugar a 500 °C y 35 bar, valores dentro de los intervalos habituales de 400-800 °C y 20-40 bar [1-10]. Las mismas condiciones se utilizaron para definir el efluente del reactor de síntesis de clorosilanos que llega al área 2.
- El reactor de síntesis de clorosilanos del área 1 está diseñado para una capacidad nominal de 12800 mol/h de H_2 , SiHCl_3 y SiCl_4 en el efluente.
- El área 2 opera en continuo durante 300 días hábiles/año.

La tabla 3.2 recoge los datos correspondientes a la corriente 200, que son el punto de referencia con el que se inició el diseño de esta unidad.

Tabla 3.2. Datos correspondientes a la corriente 200 del área 2 (proceso A).

T (°C)	500					
P (bar)	35					
q_n (mol/h)	12990,8128					
	$q_{n,i}$ (mol/h)		$q_{n,i}$ (mol/h)		$q_{n,i}$ (mol/h)	
	H_2	9153,4684	HCl	9,2244	SiCl_4	2708,2183
	CH_4	9,2244	AsH_3	9,2244	PCl_3	9,2244
	SiH_4	9,2244	SiH_2Cl_2	73,7951	AlCl_3	0
	B_2H_6	9,2244	BCl_3	9,2244		
	PH_3	9,2244	SiHCl_3	981,5358		

3.2.1.3 Condiciones de operación en el separador D-210

Al separador D-210 se alimenta la corriente que procede del reactor de síntesis después de su condensación parcial (E-213). Se obtienen una corriente gaseosa (vapor), corriente 208, y una corriente líquida, corriente 207.

En las siguientes líneas se establecen las condiciones de presión y temperatura más adecuadas para:

- Recuperar el mayor caudal posible de SiHCl₃ en la corriente 207.
- Reducir la presencia de H₂ y otras impurezas muy volátiles en la corriente 207.

En este proceso existe un módulo de membranas (S-220) para la purificación de la corriente gaseosa 208. Su corriente de permeado formada por H₂ de gran pureza (corriente 210) se recircula al área 1, mientras que su corriente residual (corriente 211) se recircula nuevamente al separador D-210 (corriente 214), excepto una fracción que se purga (corriente 213).

a) Temperatura (*T*), presión (*P*) y relación de recirculación (*RR*)

Se ha llevado a cabo un análisis de sensibilidad en el que se estudió la influencia de la temperatura (*T*) y la presión (*P*) en el separador D-210, así como el efecto de la relación de recirculación (*RR*), sobre el caudal y la concentración de SiCl₄, SiHCl₃, SiH₂Cl₂ e H₂ en la corriente líquida 207, que es la corriente de producto principal del separador D-210.

La relación de recirculación (*RR*) a la que se hace referencia se define como la relación entre los caudales molares de la corriente que se recircula (corriente 214) y la corriente previa (corriente 212). Estas dos corrientes tienen la misma composición, están a las mismas condiciones de operación y la diferencia de sus caudales es la fracción que se purga (corrientes 213). Es decir:

$$RR (\%) = \frac{q_n (214)}{q_n (212)} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Por otro lado, se analizó el efecto sobre el caudal y la composición de los compuestos anteriores por las siguientes razones:

- El SiHCl₃ es el compuesto que se desea purificar en el área 2 para utilizar como fuente de SoG-Si.
- En el separador D-210, el objetivo es la separación del H₂ y otros gases incondensables o impurezas muy volátiles.
- El SiCl₄ y el SiH₂Cl₂ son los clorosilanos inmediatamente más pesado y ligero, respectivamente, que el SiHCl₃.

En la figura 3.1 se muestran los resultados del efecto de la temperatura, la presión y la relación de recirculación sobre el caudal de la corriente líquida 207 y en la figura 3.2 los correspondientes al efecto sobre la composición.

En las gráficas sólo se muestran resultados para los intervalos 20-30 °C, 4-21 bar y 90-99 % de recirculación. También se ensayaron otros valores fuera de estos intervalos, aunque finalmente se eligieron éstos puesto que parecían los más apropiados para alcanzar los objetivos del separador D-210. Por debajo de 20 °C el caudal de SiHCl_3 en la corriente 207 aumenta ligeramente. Sin embargo, también crece significativamente el caudal de SiH_2Cl_2 , H_2 y otras impurezas volátiles. Para temperaturas superiores a 30 °C se pierde demasiado caudal de SiHCl_3 como parte de la corriente gaseosa (vapor). Por otro lado, mientras que presiones inferiores a 4 bar dan lugar a grandes pérdidas de SiHCl_3 en la corriente 207, presiones superiores a 21 bar no aportan una mejora adicional a la ya obtenida hasta esa presión. Por lo que corresponde a la relación de recirculación, valores inferiores al 90 % proporcionan resultados muy negativos en cuanto al caudal de SiHCl_3 recuperado en la corriente 207. Concretamente, si no se efectuara recirculación alguna el proceso no sería viable. No obstante, tampoco se puede recircular el 100 % de la corriente gaseosa, porque es necesaria una pequeña purga para mantener el nivel de impurezas en el valor exigido.

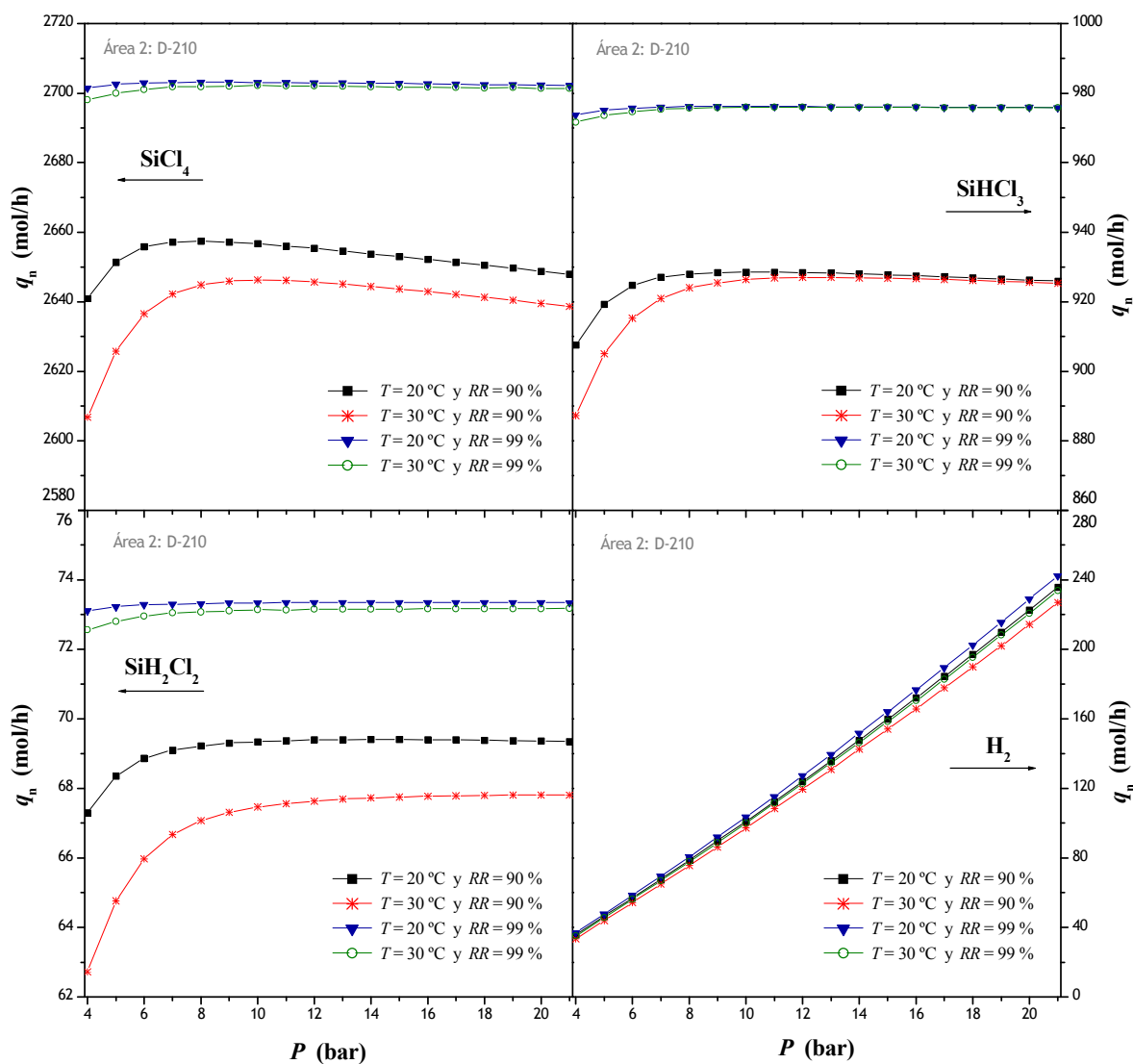


Figura 3.1. Efecto de la presión (P), la temperatura (T) y la relación de recirculación (RR) sobre el caudal molar de SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 e H_2 en la corriente 207.

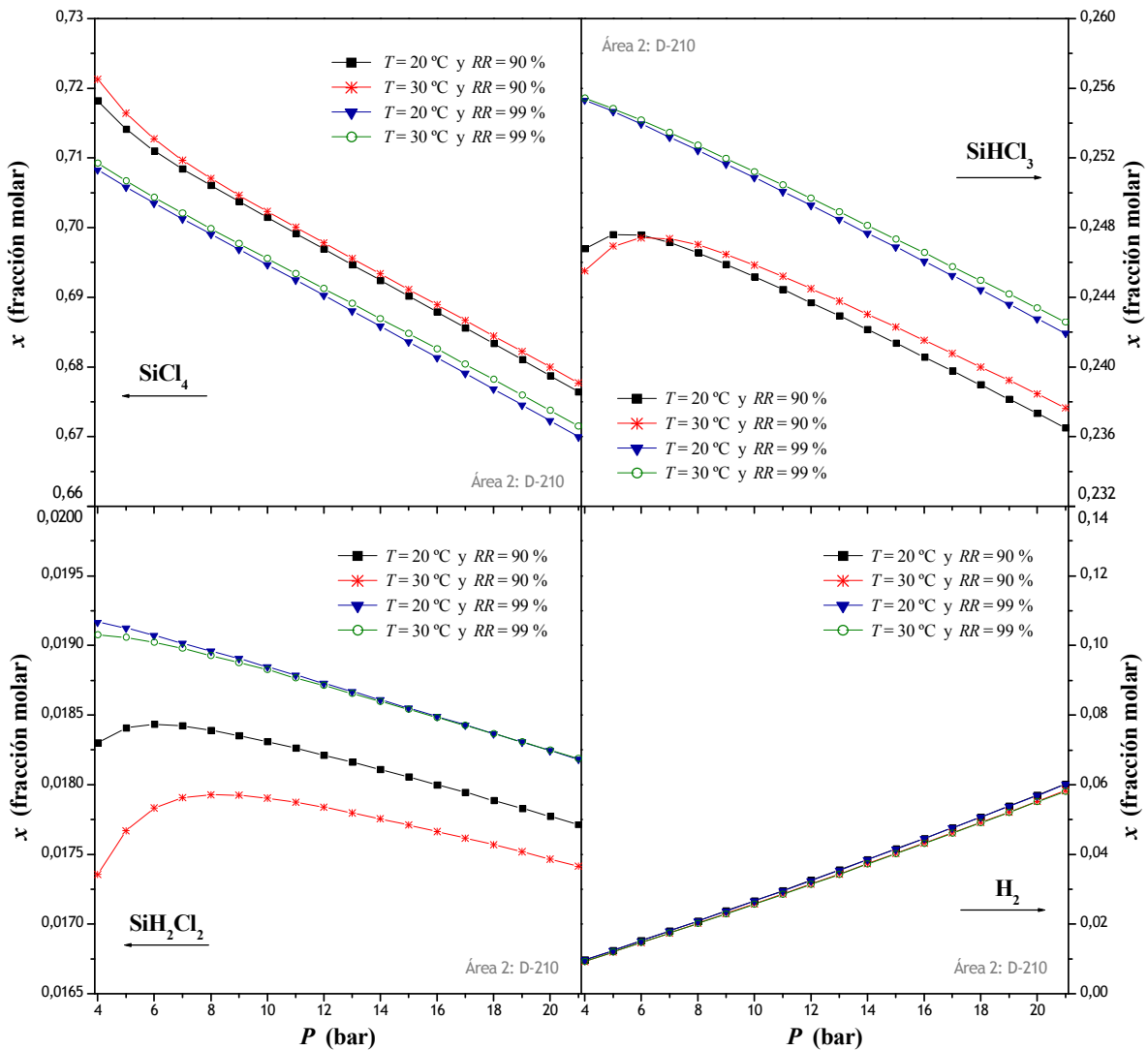


Figura 3.2. Efecto de la presión (P), la temperatura (T) y la relación de recirculación (RR) sobre la concentración de SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 e H_2 en la corriente 207.

Por encima de 8 bar, el efecto de la presión sobre el caudal molar individual de SiCl_4 , SiHCl_3 y SiH_2Cl_2 en la corriente 207 es poco significativo. Si la presión es inferior a 8 bar se produce una disminución brusca de sus caudales molares individuales. No obstante, la presión tiene un efecto negativo muy relevante sobre el H_2 . A mayor presión, mayor es la solubilidad del H_2 en la fase líquida y, en consecuencia, mayor es su caudal molar en la corriente líquida 207. Como resultado del aumento del caudal de H_2 y el valor bastante estable del caudal molar de los clorosilanos, la subida de presión provoca un incremento de la concentración de H_2 y una disminución de la concentración de clorosilanos en la corriente líquida 207. La caída de concentración de SiHCl_3 en la corriente 207 no interesa porque aumenta la concentración de impurezas y, entonces, es más compleja la separación posterior para obtener SiHCl_3 con las especificaciones requeridas. Es decir, la separación se debe realizar a una presión no demasiado alta, por ejemplo 10 bar, que proporcionando el mismo caudal de SiHCl_3 no suponga un gasto importante en energía de compresión y, además, mantenga en valores bajos el nivel de impurezas altamente volátiles.

En el intervalo 20-30 °C, y fijada la presión, sea cual sea la temperatura elegida apenas existe diferencia en el caudal molar y la concentración de H₂ en la corriente líquida 207. Sin embargo, para los clorosilanos el resultado debido al cambio de temperatura está asociado a la relación de recirculación.

Cuando sólo se recircula el 90 %, a 20 °C, el caudal molar de SiH₂Cl₂ en la corriente líquida 207 es superior que el obtenido a 30 °C. Esa diferencia es notable y, en consecuencia, a 20 °C su concentración también es mayor que la obtenida a 30 °C. Este aumento en la concentración de SiH₂Cl₂ con la disminución de temperatura es negativo para el proceso de purificación. Por otro lado, aunque para el SiHCl₃ y el SiCl₄ su caudal molar en la corriente líquida 207 es mayor a 20 °C que a 30 °C, su concentración es ligeramente superior cuando se trabaja a 30 °C. Esta tendencia se debe al efecto de la temperatura sobre otras impurezas altamente volátiles de la corriente líquida 207 (CH₄, SiH₄, B₂H₆, PH₃, HCl, AsH₃, BCl₃). Su solubilidad en fase líquida aumenta a baja temperatura. Por tanto, a 20 °C aumenta su concentración en la corriente 207, disminuyendo la de SiHCl₃ y SiCl₄.

Cuando la recirculación aumenta hasta el 99 %, el efecto de la temperatura es poco significativo tanto sobre los caudales molares individuales como sobre la concentración de los compuestos de la corriente líquida 207. Se puede trabajar a 30 °C y lograr prácticamente la misma separación que a 20 °C. Además, se invertiría menos energía en el enfriamiento de la corriente que llega al separador D-210.

Por otro lado, el aumento de la recirculación presenta la gran ventaja de incrementar el caudal molar de SiHCl₃ recuperado en la corriente 207. Es esencial recuperar el suficiente SiHCl₃ para poder alcanzar 50 t/año de SoG-Si en el reactor de deposición en fase vapor sin necesidad de utilizar un reactor de síntesis de clorosilanos de mayor tamaño. No obstante, aunque el aumento de la fracción recirculada no afecta al H₂ que llega a la corriente 207, sí provoca un aumento en el caudal y la concentración de SiH₂Cl₂. Esta impureza debe ser eliminada en las columnas de destilación.

b) Condiciones de operación elegidas

Los resultados obtenidos en el análisis de sensibilidad se utilizaron para establecer los valores de presión, temperatura y relación de recirculación que llevaban a la mejor separación. Esto es, las condiciones que permiten recuperar en la corriente 207 el mayor caudal posible de SiHCl₃, al tiempo que se mantiene bajo el nivel de impurezas altamente volátiles. Sus valores se recogen en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Condiciones de operación en el separador D-210 del área 2 (proceso A).

<i>T</i> (°C)	<i>P</i> (bar)	<i>RR</i> (%)
30	10	99

3.2.1.4 Configuración y condiciones de operación en las columnas D-240 y D-260

La corriente líquida 207, que abandona el separador D-210, se dirige al sistema formado por las dos columnas de destilación en serie, columna D-240 y columna D-260. El objetivo es llegar, finalmente, a una corriente de SiHCl₃ con una pureza mínima de 99,999 % molar.

En primer lugar, la corriente líquida que procede del separador (corriente 207), una vez que se ajusta su presión y temperatura se alimenta a la columna D-240 (corriente 219). En esta columna se separan de la corriente 219 los compuestos más pesados que el SiHCl₃. Concretamente, por colas se separa un residuo que contiene fundamentalmente SiCl₄ y, además, PCl₃. En cabeza de columna se utiliza un condensador parcial debido a la presencia de pequeñas cantidades de gases incondensables como el H₂ y el HCl. Por tanto, el destilado consiste en una corriente líquida (corriente 221) y una corriente gaseosa (vapor) (corriente 222). La corriente 222 es una pequeña fracción de todo el destilado y se recircula al separador D-210. La corriente 221 está formada mayoritariamente por SiHCl₃ y las impurezas más volátiles (BCl₃, SiH₂Cl₂, AsH₃, HCl, PH₃, B₂H₆, CH₄, H₂).

A continuación, esa corriente 221 rica en SiHCl₃ se alimenta a la columna D-260. En esta ocasión, por el fondo de esta columna se separa el SiHCl₃ con la pureza requerida, mientras que por cabeza se separan las impurezas más volátiles. Al igual que en la primera columna, la columna D-260 también utiliza un condensador parcial debido a la presencia de esas impurezas altamente volátiles y difíciles de condensar. Por tanto, nuevamente se vuelve a obtener una corriente de destilado líquida (corriente 231) y una corriente de destilado gaseosa (vapor) (corriente 232). La corriente 232 se recircula de vuelta al separador D-210, mientras que la corriente 231 se recircula de nuevo hacia la entrada de la columna D-260, puesto que su contenido en SiHCl₃ todavía es considerable (~10 %). Para alcanzar ese nivel de pureza tan elevado en la corriente de colas de la columna D-260, se requiere sacrificar una fracción importante del SiHCl₃ que, entonces, deja la columna como parte del destilado. Por ello, con la intención de recuperar el SiHCl₃ presente en el destilado y no perderlo, lo que encarece en exceso el proceso, se recircula de vuelta a la columna la mayor fracción posible de dicha corriente.

En este apartado, se examinan los principales parámetros que afectan al funcionamiento de las columnas de destilación D-240 y D-260: el número de pisos teóricos de separación (N), la posición del piso de alimentación (N_A), la relación de reflujo externa (L_D/D), la presión en cabeza de columna (P_1), la temperatura de la corriente de alimentación (T_A), la temperatura en el condensador parcial (T_1) y los caudales molares de alimento (A), destilado (D) y residuo (R). Se trata de que las columnas de destilación funcionen cumpliendo los siguientes objetivos:

- La columna de destilación D-240 debe separar el SiCl₄ de forma tal que la relación entre la fracción molar de SiHCl₃ y la suma de las fracciones molares de SiHCl₃ y SiCl₄ en el destilado sea como mínimo 0,99999 molar (99,999 % molar) y, preferiblemente, 0,999995 molar (99,9995 % molar). Es decir:

$$\frac{x_{D,\text{SiHCl}_3}}{x_{D,\text{SiHCl}_3} + x_{D,\text{SiCl}_4}} \geq 0,999995 \quad (3.2)$$

En la columna D-240 el SiHCl₃ y el SiCl₄ son, respectivamente, el componente clave ligero y el componente clave pesado. Esto es, la corriente de destilado está enriquecida en SiHCl₃ y la corriente de residuo en SiCl₄. La corriente de destilado rica en SiHCl₃ se purifica para llegar a especificaciones en la columna D-260, de donde sale como residuo. Es decir, una vez separado el SiCl₄ en la columna D-240, no se puede volver a separar del SiHCl₃ en la columna D-260. El SiCl₄ es más pesado que el SiHCl₃, y en la columna D-260 el SiHCl₃ es, precisamente, el componente clave pesado. Por ello, en la columna D-240 el objetivo es llegar a una separación tal que la relación (3.2) entre las concentraciones de SiHCl₃ y SiCl₄

en el destilado sea como mínimo 0,99999 molar (99,999 % molar). Esta concentración es la mínima exigida para el SiHCl_3 utilizado como fuente de SoG-Si. Se prefiere que dicha relación alcance el valor de 0,999995 molar (99,9995 % molar) para compensar que en la segunda columna no se pueda separar cierta cantidad de las impurezas más volátiles que el SiHCl_3 .

- La columna D-260 debe separar por colas una corriente líquida con una concentración mínima de SiHCl_3 de 0,99999 molar (99,999 % molar). Se requiere esta pureza para utilizar el SiHCl_3 como fuente de SoG-Si en el reactor de deposición en fase vapor (área 3).
- La columna D-240 debe separar, además, una corriente de residuo con una concentración mínima de SiCl_4 de 0,98 molar (98 % molar). Esta corriente se puede reutilizar en el reactor de síntesis de clorosilanos (área 1).
- Ambas columnas D-240 y D-260 deben trabajar para llegar al mayor caudal posible de SiHCl_3 con la pureza exigida.

a) Número de pisos teóricos (N), posición óptima del piso de alimentación (N_A) y relación de reflujo externa (L_D/D)

A continuación, se ofrecen los resultados utilizados para elegir el número de pisos teóricos (N), la posición óptima del piso de alimentación (N_A) y la relación de reflujo externa (L_D/D) en las columnas D-240 y D-260.

Columna D-240

En la columna D-240 se estudió el efecto del número de pisos teóricos (N), la posición óptima del piso de alimentación (N_A) y la relación de reflujo externa (L_D/D) sobre la relación (3.2) entre las concentraciones de SiCl_4 y SiHCl_3 en el destilado (corriente 221). El análisis se realizó para una presión en cabeza de columna (P_1) de 3,5 bar y una temperatura en su condensador parcial (T_1) de 47 °C.

Los resultados se muestran en las figuras 3.3 y 3.4. Es necesario indicar que cuando se habla del número total de pisos teóricos de la columna, se están incluyendo también el condensador parcial y la caldera, ubicados en el primer y último piso respectivamente.

En cada una de las gráficas de la figura 3.3 se estudia para un determinado número de pisos teóricos (N), y dependiendo de la posición del piso de alimentación (N_A), cómo influye la relación de reflujo externa (L_D/D) sobre la relación dada por la ecuación (3.2).

Cuando se realizó el análisis de sensibilidad, se observó que es necesario un número mínimo de pisos teóricos del orden de 60 para alcanzar el objetivo de 0,99999 molar para la relación (3.2). Además, se limitó el número máximo de pisos a estudiar a 70. Por encima de 70 pisos, la separación mejora muy suavemente. Además, tampoco interesan columnas demasiado altas ya que los caudales de trabajo no son muy grandes y, en consecuencia, el diámetro de las columnas es bastante reducido, obteniéndose columnas demasiado esbeltas.

Por otro lado, la posición óptima del piso de alimentación se localiza próxima a la caldera.

La relación de reflujo externa se ha limitado al intervalo 10-20 mol/mol. Un valor inferior no sólo limita poder alcanzar el grado de separación requerido, sino que también supone diámetros de columna demasiado reducidos. Un diámetro muy pequeño no es conveniente dado el gran

número de pisos que se necesitan en la columna. Una relación de reflujo por encima de 20, al igual que un número de pisos superior a 70, apenas produce incrementos significativos en el valor de la relación (3.2).

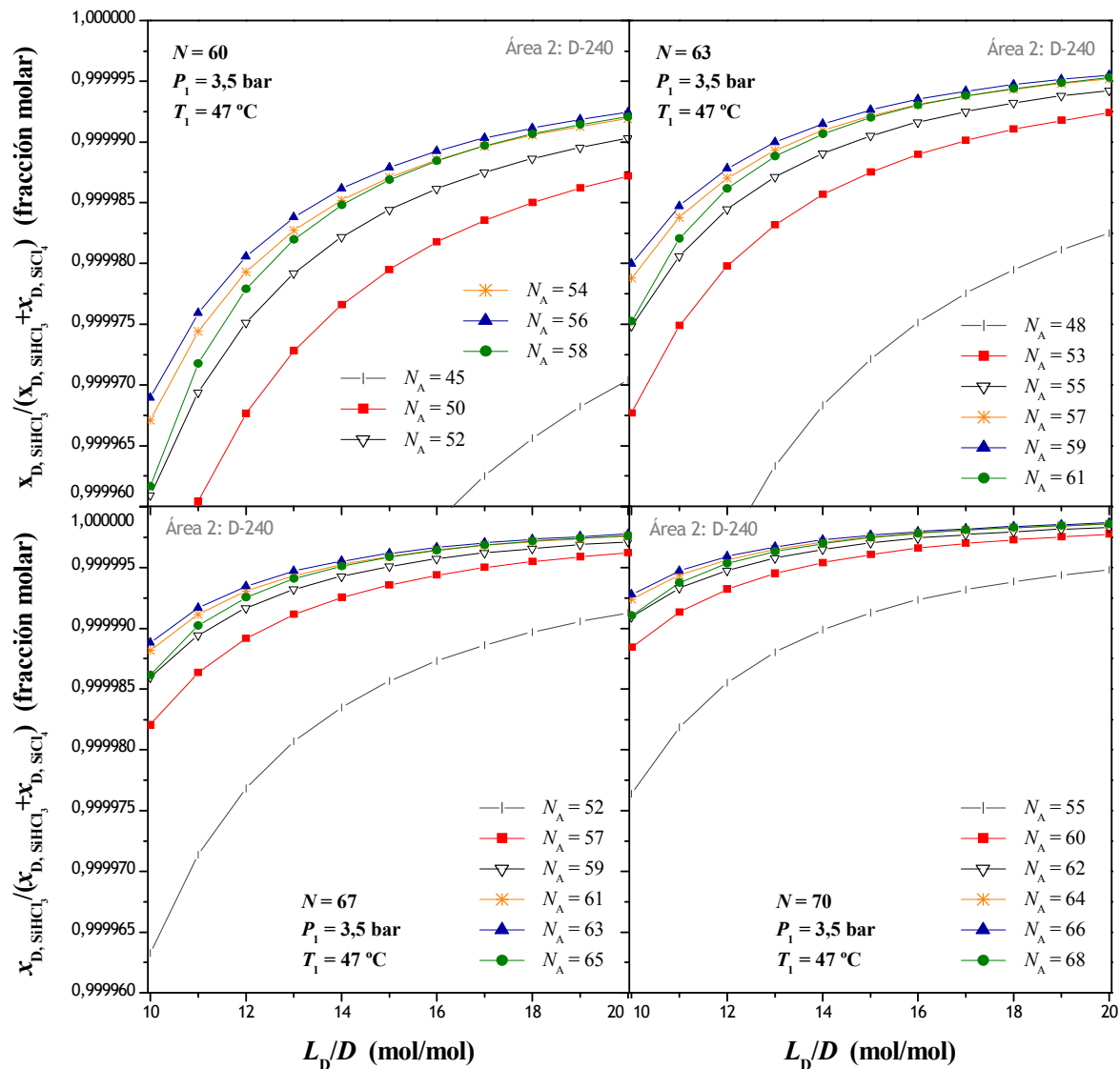


Figura 3.3. Efecto del número de pisos teóricos de separación (N), la posición del piso de alimentación (N_A) y la relación de reflujo externa (L_D/D) sobre la relación entre las concentraciones de SiHCl_3 y SiCl_4 en el destilado (corriente 221) de la columna D-240 ($x_{D, \text{SiHCl}_3} / (x_{D, \text{SiHCl}_3} + x_{D, \text{SiCl}_4})$). Presión y temperatura en el condensador parcial: $P_1 = 3,5 \text{ bar}$ y $T_1 = 47 \text{ }^\circ\text{C}$.

En las gráficas de la figura 3.3 se aprecia que, en todos los casos, al aumentar la relación de reflujo externa aumenta la relación (3.2) entre las concentraciones de SiHCl_3 y SiCl_4 . El SiHCl_3 y el SiCl_4 son, respectivamente, el componente clave ligero y el componente clave pesado en la columna D-240. Como es natural, al aumentar la relación de reflujo disminuye apreciablemente la concentración de componente clave pesado en la corriente de destilado y, en consecuencia, la relación entre su concentración y la del componente clave ligero.

Por encima de 65 pisos teóricos, aproximadamente, un incremento en la relación de reflujo supone un aumento muy poco significativo en el valor de la relación (3.2). Entre 60 y 65 pisos, la subida es más acusada.

Por otro lado, se observa que para cada valor del número total de pisos teóricos (N) existe una posición óptima del piso de alimentación (N_A) para la cual se alcanza el máximo valor de la relación (3.2) entre las concentraciones de SiHCl_3 y SiCl_4 . La tabla 3.4 ofrece un ejemplo de dicha tendencia para $N = 63$.

Tabla 3.4. Efecto de la relación de reflujo externa (L_D/D) y la posición del piso de alimentación (N_A) sobre la relación (3.2) entre las concentraciones de SiHCl_3 y SiCl_4 en el destilado para la columna D-240 con $N = 63$ pisos teóricos, $P_1 = 3,5$ bar y $T_1 = 47$ °C.

L_D/D (mol/mol)	N_A	$\frac{x_{D,\text{SiHCl}_3}}{x_{D,\text{SiHCl}_3} + x_{D,\text{SiCl}_4}}$
18	57	0,9999944
	58	0,9999946
	59	0,9999947
	60	0,9999947
	61	0,9999944
19	57	0,9999948
	58	0,9999951
	59	0,9999952
	60	0,9999951
	61	0,9999949
20	57	0,9999952
	58	0,9999954
	59	0,9999955
	60	0,9999955
	61	0,9999953

Atendiendo a la información anterior, se elaboraron las gráficas de la figura 3.4.

En la figura 3.4a se representa, por un lado, la relación (3.2) entre las concentraciones de SiHCl_3 y SiCl_4 en la corriente de destilado en función del número de pisos teóricos (N) y la posición óptima del piso de alimentación (N_A). Por otro lado, en esa misma gráfica se representa la fracción molar de SiHCl_3 en el destilado. La gráfica se elaboró para una relación de reflujo externa $L_D/D = 19$ mol/mol. Se eligió este valor para la relación de reflujo externa por dos razones esenciales. En primer lugar, para esta relación de reflujo externa el diámetro de la columna alcanzaba el valor mínimo aceptable de aproximadamente 0,5 m. Para una relación de reflujo externa inferior, el diámetro de la columna disminuía por debajo del valor anterior. Entonces, la estructura de la columna corría el riesgo de falta de estabilidad al ser su esbeltez, o relación altura/diámetro, muy grande. En segundo lugar, la relación de reflujo de 19 mol/mol permitía alcanzar el nivel de separación buscado. Una ligera variación de la relación de reflujo externa en torno a 19 mol/mol no ocasiona una disminución de la relación (3.2) por debajo del objetivo (véase la tabla 3.4).

En la figura 3.4b también se representan las relaciones de concentración analizadas en la gráfica anterior, pero esta vez frente a la relación de reflujo externa. Los datos de la gráfica corresponde a un número de pisos de equilibrio de $N = 63$ y una posición óptima del piso de alimentación $N_A = 59$. Se utilizó un número total de pisos teóricos de 63 porque, tratando de limitar en la medida de lo posible la altura de la columna, este número de pisos permitía alcanzar el objetivo para la relación (3.2) mínimo de 0,99999 y, preferiblemente, 0,999995.

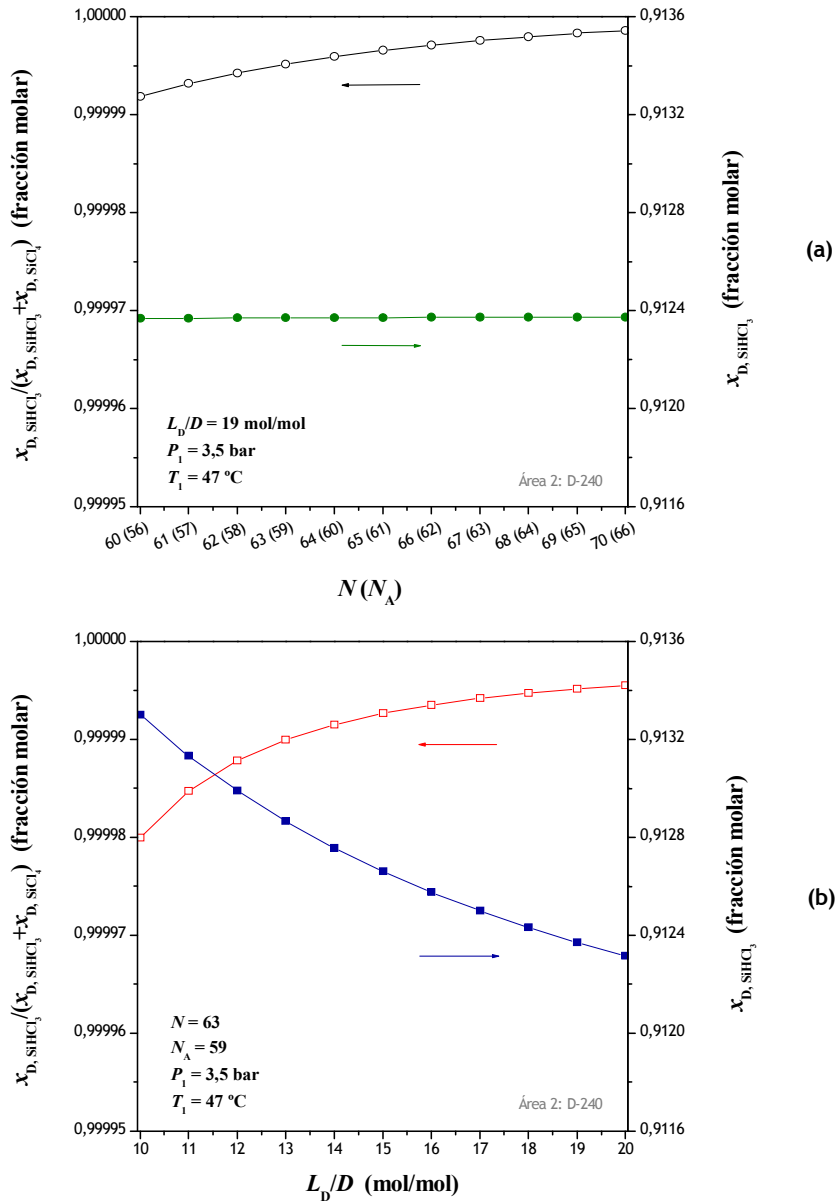


Figura 3.4. Efecto sobre la concentración de SiHCl_3 (x_{D, SiHCl_3}) y la relación entre las concentraciones de SiHCl_3 y SiCl_4 ($x_{D, \text{SiHCl}_3} / (x_{D, \text{SiHCl}_3} + x_{D, \text{SiCl}_4})$) en el destilado (corriente 221) de la columna D-240 de: **(a)** N y N_A para $L_D/D = 19 \text{ mol/mol}$, **(b)** L_D/D para $N = 63$ y $N_A = 59$. Presión y temperatura en el condensador parcial: $P_1 = 3,5 \text{ bar}$ y $T_1 = 47 \text{ }^\circ\text{C}$.

La figura 3.4a muestra que, al aumentar el número de pisos teóricos de la columna, no se aprecian cambios significativos en la concentración de SiHCl_3 en el destilado. Sin embargo, la relación (3.2) entre su fracción molar y la de SiCl_4 aumenta, aunque muy lentamente. Por encima de un número de pisos teóricos $N = 63$, para una posición óptima del alimento $N_A = 59$, la relación (3.2) supera el valor de 0,999995.

En la figura 3.4b se observa que, para un número de pisos teóricos $N = 63$ y una posición óptima del alimento $N_A = 59$, al aumentar la relación de reflujo externa disminuye la fracción molar de SiHCl_3 en el destilado. Esa disminución tiene lugar en un intervalo muy pequeño (0,9122-0,9134) y se debe a que la corriente se enriquece también en otros compuestos muy volátiles (SiH_2Cl_2 , BCl_3 , AsH_3 , ...). Estas impurezas ligeras hay que separarlas en la segunda columna de destilación (columna D-260). No obstante, la relación (3.2) aumenta con la relación de reflujo externa. Por encima de una relación de reflujo externa de 13 mol/mol, se supera el valor mínimo deseado de 0,99999 para la relación (3.2), siendo su incremento más gradual a partir de aproximadamente 15 mol/mol.

Para la columna D-240, a partir de los resultados obtenidos en el análisis anterior, se eligieron los valores de número de pisos teóricos $N = 63$, posición óptima del piso de alimentación $N_A = 59$ y relación de reflujo externa $L_D/D = 19$ mol/mol. Estos parámetros son adecuados para que esta columna funcione de forma que se obtenga el grado de separación deseado, es decir, un valor para la relación (3.2) de ~0,999995.

Columna D-260

En la columna D-260 se procedió de forma análoga que en la columna D-240. Es decir, se analizó el efecto del número de pisos teóricos de separación (N), la posición del piso de alimentación (N_A) y la relación de reflujo externa (L_D/D) sobre, en este caso, la concentración de SiHCl_3 en el residuo (corriente 230). El estudio se realizó a una presión en cabeza de columna (P_1) de 3,5 bar y a una temperatura en su condensador parcial (T_1) de 16 °C.

Las figuras 3.5 y 3.6 recogen los resultados del análisis de sensibilidad. En las gráficas de la figura 3.5 se evalúa como influyen la posición del piso de alimentación (N_A) y la relación de reflujo externa (L_D/D) sobre la concentración de SiHCl_3 en el residuo, para diferentes valores del número de pisos teóricos de separación (N).

Durante el análisis, se comprobó que son necesarios más de 23 pisos teóricos de separación para llegar a la pureza mínima que debe tener la corriente de residuo, 0,99999 molar en SiHCl_3 . Por encima de 30 pisos la concentración de SiHCl_3 aumenta muy lentamente, y a partir de 40 el cambio es insignificante. Además, para alcanzar ese grado de separación, el piso de alimentación en la columna D-260 debe estar próximo al condensador.

Los resultados representados en la figura 3.5 corresponden a una relación de reflujo en el intervalo 10-20 mol/mol. Si se utilizan valores por debajo de 10 mol/mol, es muy difícil llegar a la concentración de 0,99999 molar sin utilizar una columna de gran altura y un diámetro comparativamente muy pequeño. Por encima de 20 mol/mol, el efecto del reflujo sobre la concentración es poco significativo, especialmente cuando el número de pisos de la columna es superior a 30.

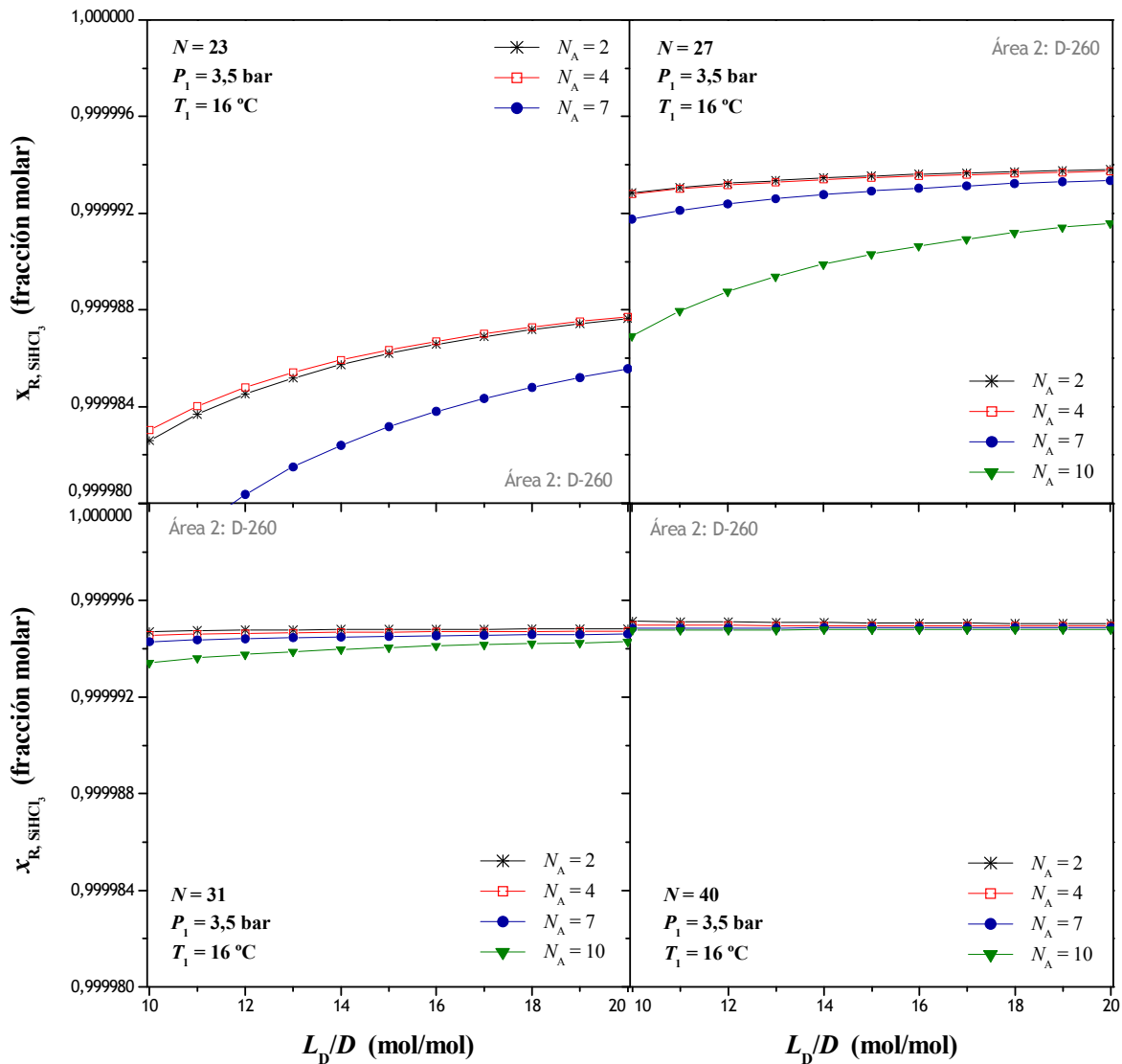


Figura 3.5. Efecto del número de pisos teóricos de separación (N), la posición del piso de alimentación (N_A) y la relación de reflujo externa (L_D/D) sobre la concentración de SiHCl_3 (x_{R, SiHCl_3}) en el residuo (corriente 230) de la columna D-260. Presión y temperatura en el condensador parcial: $P_1 = 3,5$ bar y $T_1 = 16$ °C.

Atendiendo a las gráficas de la figura 3.5, se aprecia que en la columna D-260 el aumento en la relación de reflujo externa no modifica significativamente la concentración de SiHCl_3 . Concretamente, su efecto es de poca importancia por encima de 30 pisos. En este caso la corriente de entrada a la columna D-260 está formada fundamentalmente por SiHCl_3 , siendo el caudal de impurezas mucho más reducido. Entonces, en el nivel de separación al que debe operar la columna, el enriquecimiento de residuo por efecto del reflujo es muy suave.

En las gráficas se aprecia que para cada número total de pisos en la columna, existe un piso óptimo de entrada de la alimentación y que, en todos los casos, oscila entre el piso 2 y el piso 4. Exactamente, se eligió como piso óptimo el número 4 porque no sólo permite llegar a grandes niveles de concentración de SiHCl_3 en el residuo (véase la tabla 3.5), sino que también contribuye a un comportamiento más estable de la columna al estar más alejado del condensador (piso 1).

Tabla 3.5. Efecto de la relación de reflujo externa (L_D/D) y el piso de alimentación (N_A) sobre la concentración de SiHCl_3 en el residuo de la columna D-260 con $N = 31$ pisos teóricos, $P_1 = 3,5$ bar y $T_1 = 16$ °C.

L_D/D (mol/mol)	N_A	x_{R,SiHCl_3}
18	2	0,9999948
	3	0,9999948
	4	0,9999947
	5	0,9999947
	6	0,9999946
19	2	0,9999948
	3	0,9999948
	4	0,9999947
	5	0,9999947
	6	0,9999946
20	2	0,9999948
	3	0,9999948
	4	0,9999947
	5	0,9999947
	6	0,9999947

Los resultados obtenidos en el análisis de sensibilidad anterior se utilizaron para construir las gráficas de la figura 3.6.

En la figura 3.6a se representa la concentración de SiHCl_3 en el residuo en función del número de pisos teóricos de separación (N) y la posición óptima del piso de alimentación (N_A). Todos los datos representados corresponden a una relación de reflujo externa de 19 mol/mol. Se utilizó este valor porque, básicamente, era la relación de reflujo externa a partir de la cual se obtenía un diámetro de columna suficiente para evitar que ésta fuera demasiado esbelta. Además, tal y como se observa en la tabla 3.5, para cada valor de N y su N_A óptimo una variación de la relación de reflujo externa en torno a 19 mol/mol apenas varía la concentración de SiHCl_3 en el residuo.

La figura 3.6b representa la concentración de SiHCl_3 en función de la relación de reflujo externa para un número de pisos teóricos $N = 31$ y una posición óptima del piso de alimentación $N_A = 4$. Se eligieron 31 pisos totales porque permiten una separación tal que la concentración de SiHCl_3 en el residuo es superior a 0,99999 molar.

En esta ocasión, la concentración de SiHCl_3 en el residuo de la columna D-260 se ve más afectada por el número de pisos de separación que por la relación de reflujo.

La figura 3.6a indica que el incremento del número de pisos de la columna de destilación ocasiona, como es lógico, un aumento en el grado de separación. No obstante, el efecto del número de pisos teóricos empieza a ser poco significativo por encima de 31 pisos, aproximadamente. Es decir, por encima de este valor existe una tendencia asintótica de la concentración.

La figura 3.6b confirma la tendencia que ya se preveía en la figura 3.5. La variación de la relación de reflujo externa en el intervalo 10-20 mol/mol no supone cambio alguno, al menos fácilmente perceptible, sobre la concentración de SiHCl_3 en el residuo. Por tanto, la elección del valor de la relación de reflujo externa L_D/D debe atender, además, a otros criterios distintos de

la propia separación. Por ejemplo, en este caso se debería utilizar una relación de reflujo elevada para que el diámetro de la columna sea suficientemente grande .

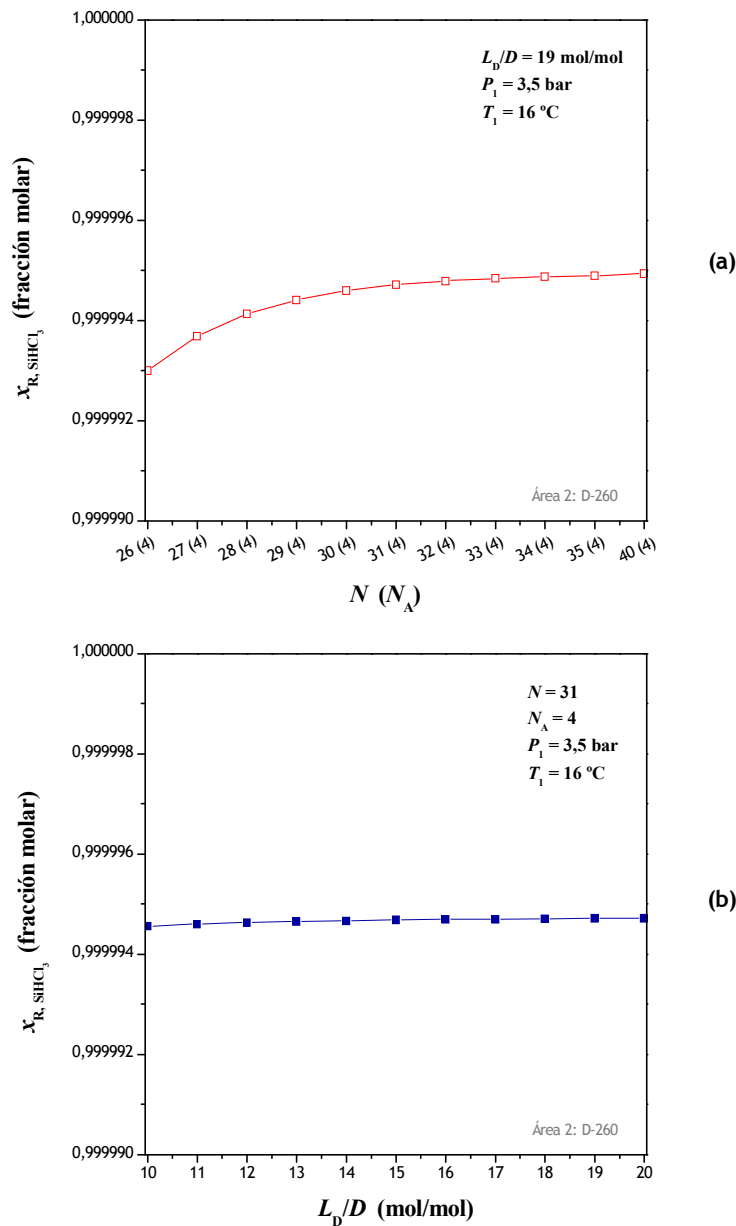


Figura 3.6. Efecto sobre la concentración de SiHCl_3 (x_{R, SiHCl_3}) en el residuo (corriente 230) de la columna D-260 de: **(a)** N y N_A para $L_D/D = 19 \text{ mol/mol}$, **(b)** L_D/D para $N = 31$ y $N_A = 4$. Presión y temperatura en el condensador parcial: $P_1 = 3,5 \text{ bar}$ y $T_1 = 16 \text{ }^\circ\text{C}$.

Concretamente, la separación en la columna D-260 es más que aceptable cuando se utiliza un número de pisos téoricos $N = 31$, una posición óptima del piso de alimentación $N_A = 4$ y una relación de reflujo externa $L_D/D = 19 \text{ mol/mol}$. No sólo se obtiene SiHCl_3 con la pureza requerida sino que, además, se garantiza cierto margen en caso de posibles errores en el diseño o el funcionamiento de la unidad. Tal es el caso de una estimación por exceso de la eficacia real de separación.

b) Presión en cabeza de columna (P_1)

Hasta el momento, los cálculos se han realizado con una presión en cabeza de columna (P_1) de 3,5 bar. Esta presión es la utilizada en la primera columna del proceso original de Union Carbide [3], en la que también se separa SiCl_4 como residuo.

El análisis de sensibilidad realizado en la columna D-240 consistió en estudiar la variación de la concentración de SiHCl_3 , la concentración de SiCl_4 y la relación (3.2) entre ambas tanto en el destilado como en el residuo, en función de la presión de la columna. En el caso de la columna D-260, sólo se analizó la variación de la concentración de SiHCl_3 en su residuo.

En ambos análisis, cuyos resultados se muestran en las figuras 3.7 y 3.8, se utilizaron los valores del número de pisos teóricos (N), la posición óptima del piso de alimentación (N_A) y la relación de reflujo externa (L_D/D) determinados en el apartado anterior.

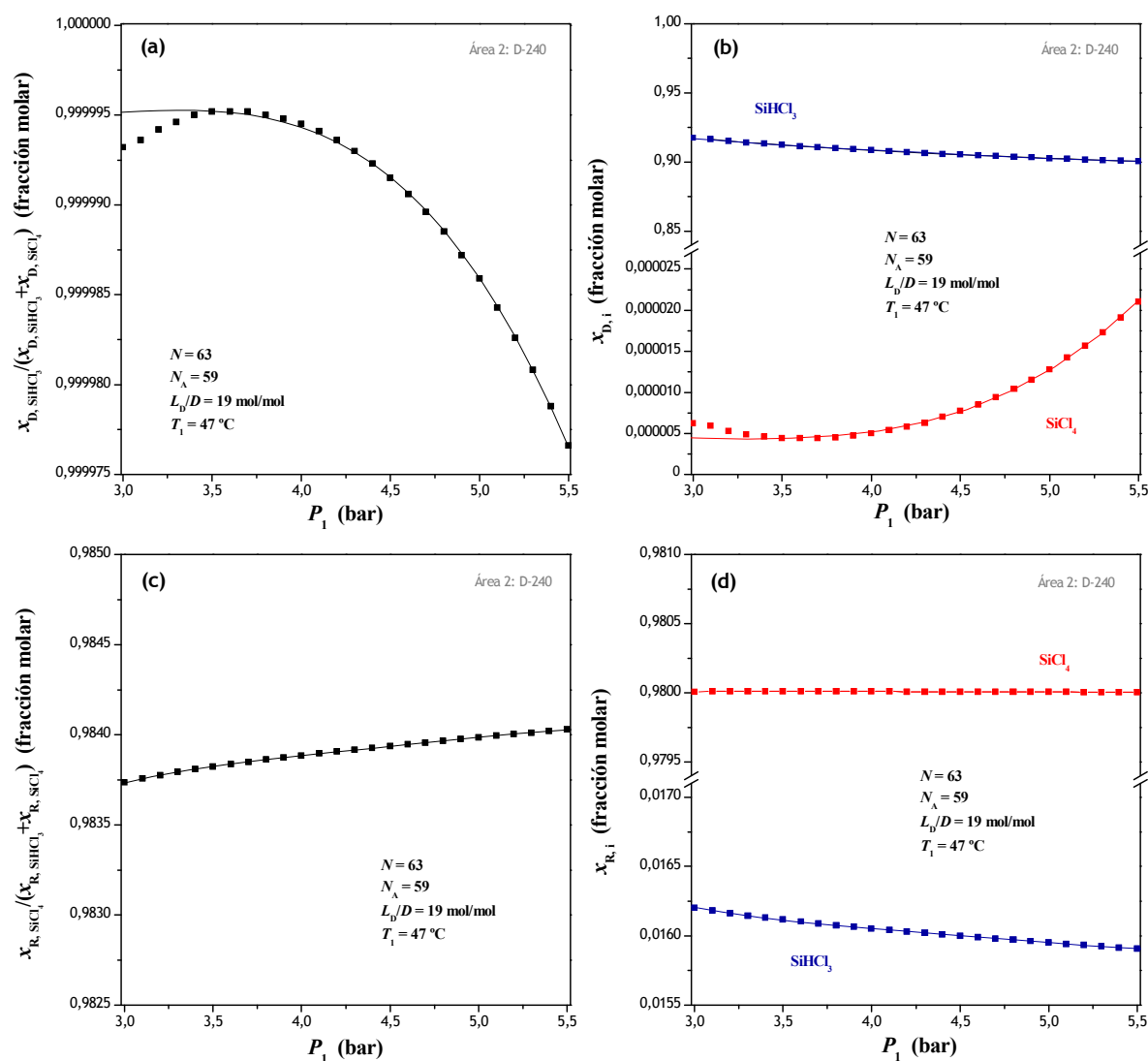


Figura 3.7. Estudio del efecto de la presión de operación (P_1) de la columna D-240 ($N = 63$, $N_A = 59$, $L_D/D = 19 \text{ mol/mol}$ y $T_1 = 47 \text{ °C}$) sobre: (a) la relación entre las concentraciones de SiHCl_3 y SiCl_4 en el destilado ($x_{D, \text{SiHCl}_3} / (x_{D, \text{SiHCl}_3} + x_{D, \text{SiCl}_4})$), (b) la concentración de SiHCl_3 (x_{D, SiHCl_3}) y la concentración de SiCl_4 (x_{D, SiCl_4}) en el destilado, (c) la relación entre las concentraciones de SiHCl_3 y SiCl_4 en el residuo ($x_{R, \text{SiHCl}_3} / (x_{R, \text{SiHCl}_3} + x_{R, \text{SiCl}_4})$), (d) la concentración de SiHCl_3 (x_{R, SiHCl_3}) y la concentración de SiCl_4 (x_{R, SiCl_4}) en el residuo.

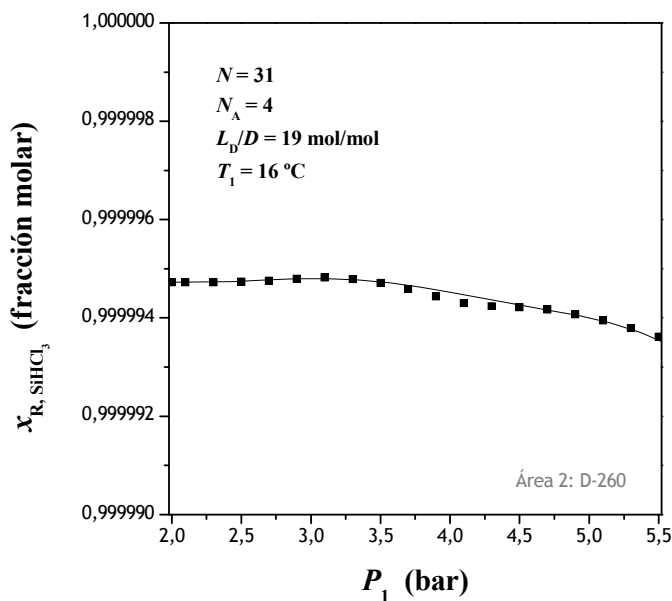


Figura 3.8. Estudio del efecto de la presión de operación (P_1) de la columna D-260 ($N = 31$, $N_A = 4$, $L_D/D = 19$ mol/mol y $T_1 = 16$ °C) sobre la concentración de SiHCl₃ en el residuo ($x_{R, SiHCl_3}$).

En el análisis de sensibilidad realizado sobre la columna D-240 son realmente importantes las gráficas de las figuras 3.7a y 3.7d, es decir, el efecto de la presión sobre la relación (3.2) entre las concentraciones de SiHCl₃ y SiCl₄ en el destilado, así como su efecto sobre la concentración de SiCl₄ en el residuo. Las demás gráficas se elaboraron con la intención de explicar el comportamiento anómalo de la relación (3.2). Aunque en la figura 3.7 sólo se representan las tendencias obtenidas por encima de 3 bar, por debajo de dicha presión se ha observado que la relación (3.2) se dispara inicialmente hacia valores muy bajos y, a continuación, hasta el valor unidad.

En una mezcla líquida, el coeficiente de actividad a dilución infinita es una medida de sus desviaciones de la idealidad. Si estas desviaciones existen, en un medio muy diluido es donde se ponen de manifiesto de forma más clara. En el capítulo 2, *Equilibrio líquido-vapor (ELV) de las mezclas de clorosilanos*, se realizó el ajuste de los datos de equilibrio líquido-vapor de la mezcla SiHCl₃-SiCl₄ a 740 mmHg utilizando el modelo de Wong-Sandler. En ese ajuste se obtuvo un coeficiente de actividad a dilución infinita de 0,83 para el SiCl₄. Por tanto, existe una ligera desviación negativa de la idealidad. Es decir, no es posible que el SiCl₄ se elimine completamente del destilado y, por tanto, que se llegue exactamente a 1 en la relación (3.2) con la precisión requerida.

Este comportamiento anómalo detectado por debajo de 3 bar está relacionado con el propio modelo de Wong-Sandler. Concretamente, algunos autores [11-13] advierten la existencia de algunas limitaciones en este modelo, que todavía no han sido resueltas al ser de reciente aplicación. Dichas limitaciones parecen estar relacionadas con sus reglas de mezcla constituidas por las siguientes ecuaciones:

$$B(x, T) = b - \frac{a}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (3.3)$$

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right) \right] (1 - k_{ij}) \quad (3.4)$$

$$\frac{G_\gamma^E}{C^* RT} = \frac{a}{bRT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \quad (3.5)$$

donde $C^* = -\ln(2)$ cuando se utiliza la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong.

La ecuación (3.3) asegura la correcta dependencia cuadrática con la composición del segundo coeficiente del virial, B , tal y como establece la teoría de la mecánica estadística y sea cual sea la ecuación cúbica de estado empleada. Por tanto, en el modelo de Wong-Sandler la regla de mezcla para el covolumen (b) deja de ser lineal y no se cumple la relación $b = \sum_i x_i b_i$.

Algunos autores [11-13] indican que, en consecuencia, el modelo puede dar valores poco realistas para el volumen de exceso de la fase densa (fase líquida), afectando profundamente la influencia de la presión sobre el equilibrio. Además, también comentan que las reglas de mezcla de este tipo pueden presentar problemas de convergencia cuando se aplican a sistemas con un elevado número de componentes. Concretamente, este inconveniente está relacionado con el conocido como “efecto de dilución”. Esto es, al aumentar el número de componentes de la mezcla, la fracción molar de cada uno de ellos se reduce significativamente. Por tanto, las contribuciones de los términos de composición de mayor orden son cada vez más pequeñas. Como resultado, estas reglas de mezcla terminan reduciéndose en la práctica a las reglas clásicas de Van der Waals de un único parámetro, que no describen correctamente el equilibrio de mezclas no ideales.

Teniendo en cuenta el grado de separación que se desea en este proceso, es probable que se produzcan errores de esta naturaleza al aplicar el modelo. De hecho, tal y como se observa en la figura 3.7b, parece existir un problema relacionado con valores extremadamente bajos de la concentración, en este caso la concentración de SiCl_4 en el destilado. Cuando la concentración no alcanza niveles tan extremos, su variación con la presión es más estable (véanse las figuras 3.7c y 3.7d).

Por otro lado, estos autores también informan de la existencia de desviaciones cuando el modelo se aplica a sistemas asimétricos. Dichas desviaciones están relacionadas con la ecuación (3.5) del modelo, que permite combinar cualquier ecuación cúbica de estado y modelo de coeficientes de actividad para la estimación del equilibrio tanto a alta como a baja densidad. Esta relación resulta de aproximar correctamente la energía libre de Helmholtz en exceso (A^E) a presión infinita a la energía libre de Gibbs en exceso (G^E) a baja presión, dado el carácter esencialmente independiente de la presión de A^E .

Estos autores comprobaron que las desviaciones en sistemas asimétricos se deben a que no se satisfacen los siguientes supuestos, que son fundamentales en el modelo de Wong-Sandler:

- Verificación rigurosa del supuesto que ha dado lugar a la ecuación (3.5).

- En ocasiones, algunas bases de datos como DECHEMA ya ofrecen los parámetros del modelo de coeficientes de actividad a baja presión. En ese caso, tan sólo es necesario realizar el ajuste de k_{ij} . Por tanto, la energía libre de Gibbs de exceso que se obtiene a partir de la ecuación cúbica de estado (G_{EOS}^E) debe coincidir con la que se obtiene a partir del modelo de coeficientes de actividad (G_{γ}^E) utilizado.

La asimetría de un sistema no sólo depende de la diferencia de tamaño molecular entre los componentes de la mezcla, sino también de la diferencia entre sus coeficientes de actividad a dilución infinita (γ_i^{∞}). Una medida apropiada del grado de asimetría relacionado con el tamaño molecular es la relación entre los parámetros de covolumen de los componentes de la mezcla (b_i/b_j). Cuanto mayor es la relación b_i/b_j (ecuación (3.6)), mayor es la asimetría de tamaño del sistema.

$$\frac{b_i}{b_j} \approx \frac{T_{ci} P_{cj}}{T_{cj} P_{ci}} \quad (3.6)$$

En la tabla 3.6 se muestra un ejemplo de la aplicación del modelo de Wong-Sandler sobre sistemas simétricos y asimétricos. La información procede de un estudio en profundidad realizado por Coutsikos y colaboradores [13].

Tabla 3.6. Resultados obtenidos en el ajuste de los datos de ELV de varios sistemas simétricos y asimétricos utilizando el modelo de Wong-Sandler. Fuente: adaptación de [13].

Sistema	T (K)	b_1/b_2	γ_1^{∞}	γ_2^{∞}	Grado de asimetría	Δp (%)	$\Delta y \cdot 10^3$ (mol/mol)
metanol(1)/agua(2)	298	2,2	1,9	1,6	simétrico	0,65	3,6
butano(1)/metanol(2)	323	1,8	8,5	15	asimétrico	8,5	12,7
n-hexano(1)/C ₃₂ H ₆₆ (2)	298	8,5	0,67	0,44	asimétrico	-	-
1-butanol(1)/agua(2)	308	4,3	59	4,5	muy asimétrico	6,4	32,0
1-hexanol(1)/agua(2)	294	5,9	347	5,4	muy asimétrico	12,7	27,8

Los datos recogidos en la tabla anterior indican que, cuanto mayor es la asimetría del sistema, peor es la evaluación del equilibrio tal y como refleja la mayor desviación obtenida para la presión (Δp) y la composición de la fase vapor (Δy).

Coutsikos y colaboradores detectaron que estas desviaciones tienen su origen en el parámetro de interacción binaria (k_{ij}). Confirmaron que en sistemas simétricos es suficiente un único valor de k_{ij} para una evaluación del equilibrio que cumpla los supuestos del modelo. No obstante, en sistemas asimétricos su verificación exige la variación de k_{ij} con la composición, tal y como revela la figura 3.9. En dicha figura se aprecia, además, que cuanto mayor es la asimetría del sistema más acusada es esta variación.

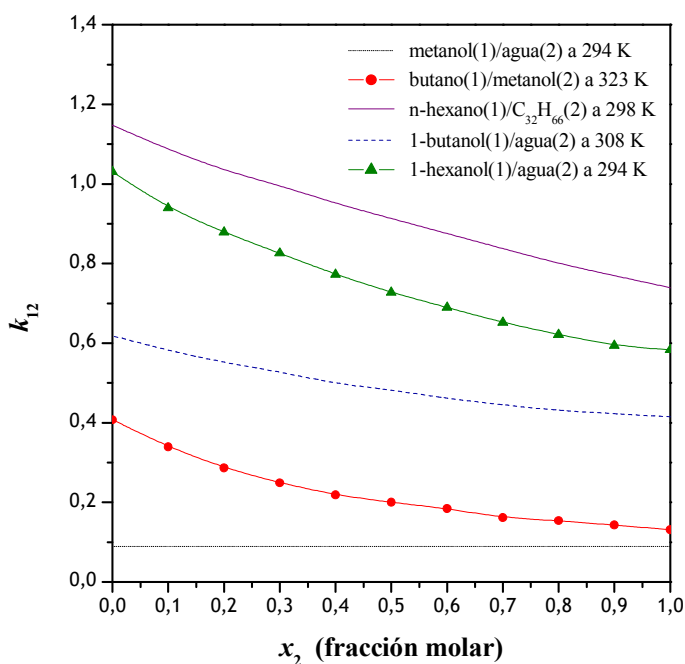


Figura 3.9. Valor que debería tener k_{ij} para que se cumplan los supuestos del modelo de Wong-Sandler y, por tanto, su evaluación del ELV en los sistemas representados sea correcta. Fuente: adaptación de [13].

El estudio realizado por Coutsikos concluye que el modelo de Wong-Sandler funciona correctamente, y es incluso superior a otros modelos, sólo en sistemas simétricos. Únicamente cuando k_{ij} es constante se confirma, además, la dependencia cuadrática con la composición del segundo coeficiente del virial (ecuación (3.3)). Si k_{ij} varía con la composición ya no se satisface este principio establecido por la mecánica estadística. Asimismo, la dependencia con la composición ocasiona que k_{ij} pueda llegar a alcanzar valores superiores a la unidad, que son poco realistas desde el punto de vista físico.

Teniendo en cuenta el estudio anterior, es probable que las desviaciones observadas en la figura 3.7 estén relacionadas con una naturaleza asimétrica del sistema formado por los clorosilanos y sus impurezas. Con el propósito de comprobarlo, se trató de evaluar el grado de asimetría de este sistema.

En la tabla 3.7 se ha analizado la simetría en algunos de los posibles pares de compuestos de la corriente a tratar en las columnas D-240 y D-260. A partir de los datos de temperatura crítica (T_c) y presión crítica (P_c) de cada compuesto se calculó b_1/b_2 . Los coeficientes de actividad a dilución infinita sólo pudieron ser calculados para las mezclas binarias de los clorosilanos. Estos datos se obtuvieron en el capítulo 2, *Equilibrio líquido-vapor (ELV) de las mezclas de clorosilanos*, a partir del ajuste de datos experimentales de bibliografía [3]. Los datos recogidos en la tabla 3.7 indican que las mezclas de clorosilanos son simétricas. Por tanto, el modelo de Wong-Sandler funciona correctamente con dichos compuestos. Sin embargo, la corriente del proceso no sólo contiene clorosilanos sino también impurezas (H_2 , CH_4 , SiH_4 , B_2H_6 , PH_3 , HCl , AsH_3 , BCl_3 , PCl_3). Dado que no se disponía de datos de equilibrio de las mezclas clorosilano/impureza, sólo se pudo evaluar el término b_1/b_2 . A pesar de ello, en algunos casos esta relación es más que suficiente para concluir si el sistema binario considerado es simétrico o no. Como se observa en la tabla 3.7, las impurezas del tipo H_2 o HCl confieren un carácter claramente asimétrico al sistema. En

el caso del BCl₃, por ejemplo, sería necesario disponer de información relativa a los coeficientes de actividad a dilución infinita para extraer alguna conclusión definitiva.

Tabla 3.7. Evaluación del grado de asimetría de los sistemas formados por los clorosilanos y algunas de sus impurezas.

Sistema	<i>P</i> (bar)	<i>b</i> ₁ / <i>b</i> ₂	γ_1^∞	γ_2^∞	Grado de asimetría
SiCl ₄ (1)/SiHCl ₃ (2)	0,99	1,23	0,83	0,90	simétrico
SiCl ₄ (1)/SiH ₂ Cl ₂ (2)	-	1,41	-	-	-
SiHCl ₃ (1)/SiH ₂ Cl ₂ (2)	7	1,15	0,75	0,61	simétrico
SiHCl ₃ (1)/SiH ₂ Cl ₂ (2)	14	1,15	0,74	0,62	simétrico
SiHCl ₃ (1)/SiH ₂ Cl ₂ (2)	21	1,15	0,74	0,63	simétrico
SiCl ₄ (1)/H ₂ (2)	-	5,59	-	-	asimétrico
SiCl ₄ (1)/HCl(2)	-	3,61	-	-	asimétrico
SiCl ₄ (1)/BCl ₃ (2)	-	1,21	-	-	?
SiHCl ₃ (1)/H ₂ (2)	-	4,54	-	-	asimétrico
SiHCl ₃ (1)/HCl(2)	-	2,94	-	-	asimétrico
SiHCl ₃ (1)/BCl ₃ (2)	-	0,98	-	-	?
SiH ₂ Cl ₂ (1)/H ₂ (2)	-	3,96	-	-	asimétrico
SiH ₂ Cl ₂ (1)/HCl(2)	-	2,56	-	-	asimétrico
SiH ₂ Cl ₂ (1)/BCl ₃ (2)	-	0,86	-	-	?

En resumen, los sistemas formados por clorosilanos e impurezas son asimétricos. Además, su grado de asimetría es tanto mayor cuanto mayor sea el contenido en SiCl₄, H₂ o HCl, puesto que en sus mezclas binarias la relación *b*₁/*b*₂ es mucho mayor. Es decir, a mayor contenido en SiCl₄, H₂ o HCl mayores pueden ser las desviaciones que ocasiona la aplicación del modelo de Wong-Sandler.

Esta circunstancia explicaría por qué en la figura 3.8 (columna D-240) no se detectan las desviaciones que aparecen en la figura 3.7 (columna D-260) por debajo de 3 bar. En la columna D-240 el contenido de la corriente en SiCl₄ es elevado. Sin embargo, a la columna D-260 llega una corriente de la que prácticamente se ha eliminado todo el SiCl₄. Por debajo de 3 bar, la figura 3.8 revela una tendencia asintótica de la concentración de SiHCl₃ en el residuo de la columna D-260. Por esta razón, es posible que en la columna D-240 también se obtuviera realmente una evolución similar en lugar de las desviaciones observadas, si el contenido en SiCl₄ de su corriente fuera inferior.

En definitiva, a partir de la información aportada por las figuras 3.7 y 3.8, y teniendo en cuenta la limitación del modelo, se eligió una presión de operación en torno a 3 bar en cada una de las columnas de destilación. Concretamente, 3,6 bar para la columna D-240 y 3,4 para la columna D-260. De esta manera, en ambas columnas se cumplen los siguientes objetivos:

- En la columna D-240, para la presión elegida la relación (3.2) entre las concentraciones de SiHCl₃ y SiCl₄ en el destilado alcanza un valor cercano a 0,999995 molar y la concentración de SiCl₄ en el residuo es 0,98 molar.
- En la columna D-260, la presión de 3,4 bar permite llegar al mayor valor posible de la concentración de SiHCl₃ en el residuo (> 0,99999 molar).

c) Temperatura de la corriente de alimentación a las columnas (T_A)

Debido a la elevada relación de reflujo utilizada en las columnas D-240 y D-260, su funcionamiento es muy poco sensible a la temperatura de la corriente de alimentación (T_A).

En la tabla 3.8 se recogen algunos resultados obtenidos para la relación (3.2) entre las concentraciones de SiHCl_3 y SiCl_4 en el destilado de la columna D-240 y la concentración de SiHCl_3 en el residuo de la columna D-260, al variar la temperatura T_A . Los resultados indican que el valor de dichas concentraciones es prácticamente el mismo independientemente de la temperatura T_A utilizada.

Tabla 3.8. Efecto de la temperatura del alimento (T_A) sobre la relación (3.2) entre las concentraciones de SiHCl_3 y SiCl_4 en el destilado de la columna D-240 ($N = 63$, $N_A = 59$, $L_D/D = 19$ mol/mol, $P_1 = 3,6$ bar y $T_1 = 47$ °C) y sobre la concentración de SiHCl_3 en el residuo de la columna D-260 ($N = 31$, $N_A = 4$, $L_D/D = 19$ mol/mol, $P_1 = 3,4$ bar y $T_1 = 16$ °C).

T_A (°C)	$\frac{x_{D,\text{SiHCl}_3}}{x_{D,\text{SiHCl}_3} + x_{D,\text{SiCl}_4}}$ en D-240	x_{R,SiHCl_3} en D-260
15	0,9999952	0,9999948
20	0,9999952	0,9999948
25	0,9999952	0,9999948
30	0,9999952	0,9999948
35	0,9999952	0,9999948
65	0,9999952	0,9999947
70	0,9999952	0,9999947

Por esa razón, se eligió T_A atendiendo a la temperatura aproximada que se alcanza en el piso de alimentación de acuerdo con el perfil de temperaturas de cada columna. Es decir, 62 °C en la columna D-240 y 25 °C en la columna D-260.

d) Temperatura en los condensadores parciales de las columnas (T_1)

Se realizaron unas últimas simulaciones con el propósito de afinar, si era posible, la temperatura en el condensador parcial de cada columna (T_1). Los valores utilizados hasta el momento ya eran bastante apropiados, y el cambio apenas pudo mejorar la separación. Finalmente, las temperaturas T_1 utilizadas en el diseño son 47 °C en el condensador parcial de la columna D-240 y 15 °C en el condensador de la columna D-260.

e) Relación entre los caudales molares de destilado y alimento, $[D/A]$, y relación entre los caudales molares de residuo y alimento, $[R/A]$, de cada columna

El destilado de la columna D-240 (corriente 221) se alimenta a la columna D-260, cuyo residuo (corriente 230) está formado por el SiHCl_3 purificado que se utiliza en el reactor de deposición en fase vapor (área 3).

Como se ha comprobado durante las simulaciones, los niveles de concentración deseados no se alcanzan para cualquier valor del caudal de destilado y residuo de las columnas. Éste es el motivo por el cual se realizó el siguiente análisis de sensibilidad, cuyo propósito es establecer los caudales que posibilitan la mejor separación.

Las dos columnas de destilación están en serie, siendo el destilado la corriente objetivo en la columna D-240 y el residuo la corriente objetivo en la columna D-260. Se estudió simultáneamente el efecto de la relación entre los caudales molares de destilado y alimento de la columna D-240, $[D/A]_{D-240}$, y la relación entre los caudales molares de residuo y alimento de la columna D-260, $[R/A]_{D-260}$, sobre:

- La relación (3.2) entre las concentraciones de SiHCl_3 y SiCl_4 en el destilado de la columna D-240: $\left[x_{D, \text{SiHCl}_3} / (x_{D, \text{SiHCl}_3} + x_{D, \text{SiCl}_4}) \right]_{D-240}$.
- La concentración de SiCl_4 en el residuo de la columna D-240: $\left[x_{R, \text{SiCl}_4} \right]_{D-240}$.
- La concentración de SiHCl_3 en el residuo de la columna D-260: $\left[x_{R, \text{SiHCl}_3} \right]_{D-260}$.

Los resultados del análisis se recogen en las figuras 3.10, 3.11 y 3.12. En cada una de ellas se representan las superficies de respuesta que corresponden a la concentración que se alcanza según el valor de $[D/A]_{D-240}$ y $[R/A]_{D-260}$.

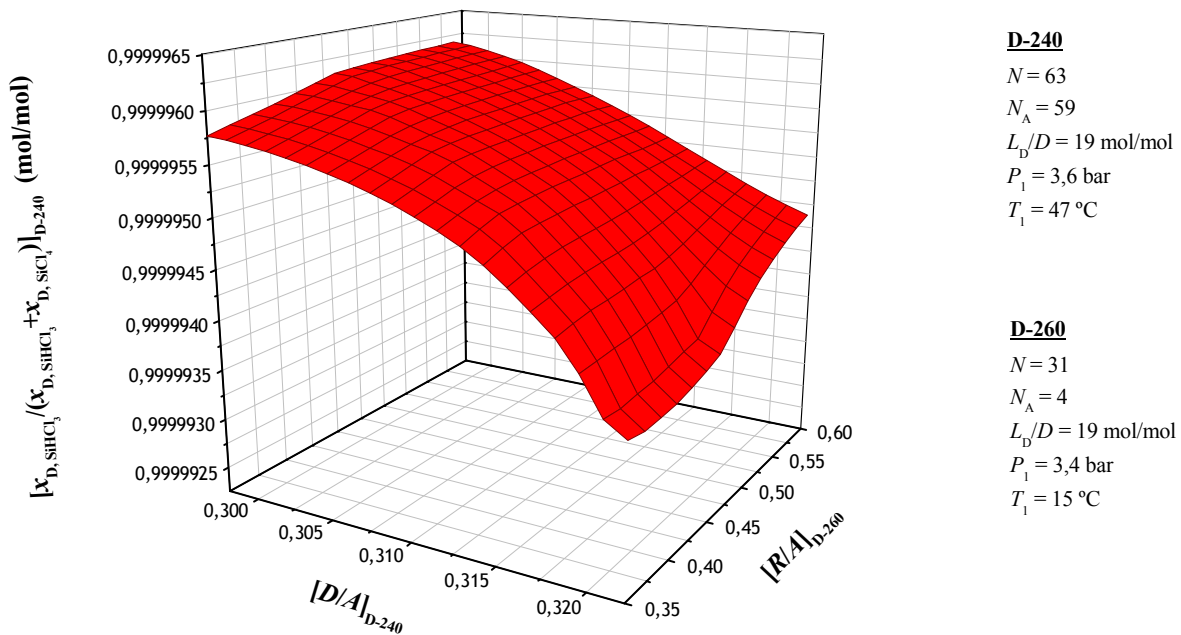
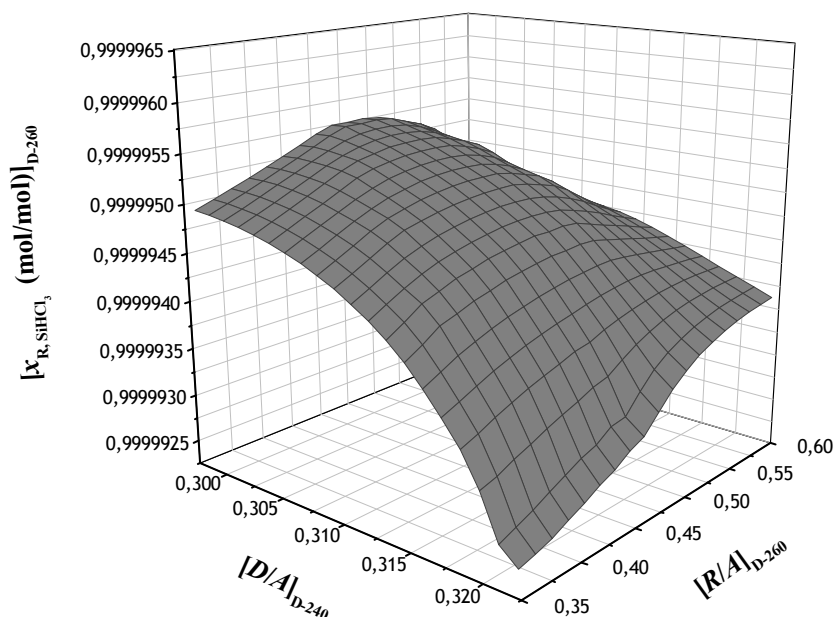


Figura 3.10. Efecto simultáneo de la relación entre los caudales molares de destilado y alimento de la columna D-240, $[D/A]_{D-240}$, y la relación entre los caudales molares de residuo y alimento de la columna D-260, $[R/A]_{D-260}$, sobre la relación entre las concentraciones de SiHCl_3 y SiCl_4 en el destilado de la columna D-240,

$$\left[x_{D, \text{SiHCl}_3} / (x_{D, \text{SiHCl}_3} + x_{D, \text{SiCl}_4}) \right]_{D-240} .$$

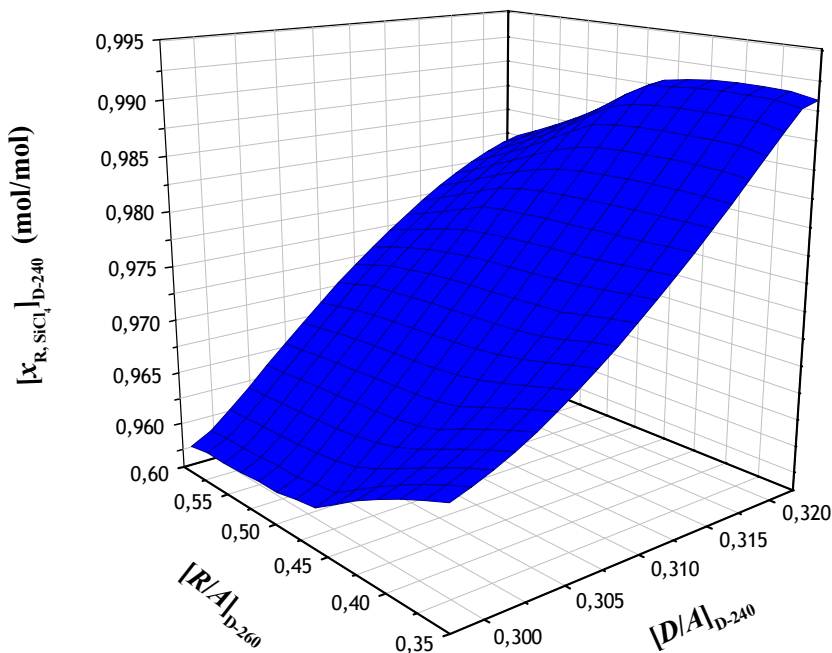
**D-240**

$N = 63$
 $N_A = 59$
 $L_D/D = 19 \text{ mol/mol}$
 $P_1 = 3,6 \text{ bar}$
 $T_1 = 47 \text{ }^\circ\text{C}$

D-260

$N = 31$
 $N_A = 4$
 $L_D/D = 19 \text{ mol/mol}$
 $P_1 = 3,4 \text{ bar}$
 $T_1 = 15 \text{ }^\circ\text{C}$

Figura 3.11. Efecto simultáneo de la relación entre los caudales molares de destilado y alimento de la columna D-240, $[D/A]_{D-240}$, y la relación entre los caudales molares de residuo y alimento de la columna D-260, $[R/A]_{D-260}$, sobre la concentración de SiHCl_3 en el residuo de la columna D-260, $[x_{R, \text{SiHCl}_3}]_{D-260}$.

**D-240**

$N = 63$
 $N_A = 59$
 $L_D/D = 19 \text{ mol/mol}$
 $P_1 = 3,6 \text{ bar}$
 $T_1 = 47 \text{ }^\circ\text{C}$

D-260

$N = 31$
 $N_A = 4$
 $L_D/D = 19 \text{ mol/mol}$
 $P_1 = 3,4 \text{ bar}$
 $T_1 = 15 \text{ }^\circ\text{C}$

Figura 3.12. Efecto simultáneo de la relación entre los caudales molares de destilado y alimento de la columna D-240, $[D/A]_{D-240}$, y la relación entre los caudales molares de residuo y alimento de la columna D-260, $[R/A]_{D-260}$, sobre la concentración de SiCl_4 en el residuo de la columna D-240, $[x_{R, \text{SiCl}_4}]_{D-240}$.

Los intervalos utilizados para $[D/A]_{D-240}$ y $[R/A]_{D-260}$ son 0,30-0,32 y 0,35-0,60 respectivamente. Las figuras 3.10 y 3.11 reflejan que, en dichos intervalos, la relación $\left[\frac{x_{D, \text{SiHCl}_3}}{(x_{D, \text{SiHCl}_3} + x_{D, \text{SiCl}_4})} \right]_{D-240}$ y la concentración $[x_{R, \text{SiHCl}_3}]_{D-260}$ alcanzan valores superiores a 0,99999 molar, tal y como se desea. Concretamente, la tendencia general consiste en que dichas concentraciones aumentan notablemente a menor $[D/A]_{D-240}$ y muy ligeramente a mayor $[R/A]_{D-260}$. Sin embargo, es necesario matizar que la concentración $[x_{R, \text{SiHCl}_3}]_{D-260}$ vuelve a disminuir para los valores más bajos de $[D/A]_{D-240}$ y los valores más altos de $[R/A]_{D-260}$.

Realmente, no interesan valores muy bajos de $[D/A]_{D-240}$ por dos motivos:

- Para valores bajos de $[D/A]_{D-240}$ se sacrifica mucho caudal de SiHCl_3 , que no se puede recuperar en la corriente final de SiHCl_3 purificado que se lleva al área 3. Cuando $[D/A]_{D-240}$ es muy bajo, el caudal de la corriente de destilado de la columna D-240 disminuye. Como esta corriente está formada principalmente por SiHCl_3 , entonces disminuye el contenido en SiHCl_3 de dicha corriente que se pierde formando parte del residuo. Por tanto, el caudal de SiHCl_3 que llega a la columna D-260 se reduce y, en consecuencia, también la producción neta de SiHCl_3 de gran pureza.
- La figura 3.12 indica que la concentración $[x_{R, \text{SiCl}_4}]_{D-240}$ sigue exactamente la tendencia inversa que la relación $\left[\frac{x_{D, \text{SiHCl}_3}}{(x_{D, \text{SiHCl}_3} + x_{D, \text{SiCl}_4})} \right]_{D-240}$ y la concentración $[x_{R, \text{SiHCl}_3}]_{D-260}$. Esto es, aumenta significativamente a mayor $[D/A]_{D-240}$ y gradualmente a menor $[R/A]_{D-260}$. Uno de los objetivos del proceso es recuperar SiCl_4 con la pureza suficiente, del orden de 98 %, para reutilizarlo en el reactor de síntesis. Esta condición es imprescindible para la viabilidad del proceso.

Los objetivos del proceso son $[x_{R, \text{SiHCl}_3}]_{D-260} \geq 0,99999$ molar, $[x_{R, \text{SiCl}_4}]_{D-240} \geq 0,98$ molar y el mayor caudal molar $[R]_{D-260}$ posible. Entonces, atendiendo a tales objetivos y a la información aportada por las figuras 3.10, 3.11 y 3.12, se deduce que los valores idóneos de $[D/A]_{D-240}$ y $[R/A]_{D-260}$ deben localizarse en los siguientes intervalos:

- $[D/A]_{D-240} \sim 0,314-0,321$
- $[R/A]_{D-260} \sim 0,351-0,513$

Los caudales molares utilizados finalmente en las columnas D-240 y D-260 proporcionan los siguientes valores de $[D/A]_{D-240} \approx 0,317$ y $[R/A]_{D-260} \approx 0,487$.

f) Condiciones de operación y parámetros elegidos

En la tabla 3.9 se resumen las condiciones de operación y los parámetros fijados para las columnas D-240 y D-260 a partir del resultado de los análisis anteriores. Estos valores fueron utilizados en el diseño de la unidad de separación y purificación del área 2 (proceso A).

Tabla 3.9. Condiciones de operación y parámetros elegidos para las columnas D-240 y D-260 del área 2 (proceso A).

Parámetro	D-240	D-260
N	63	31
N_A	60	4
L_D/D (mol/mol)	19	19
P_1 (bar)	3,6	3,4
T_A (°C)	62	25
T_1 (°C)	47	15
$[D/A]_{D-240}$	0,317	-
$[R/A]_{D-260}$	-	0,487

3.2.1.5 Recirculación

La recirculación, especialmente en el proceso a escala industrial, es esencial para obtener el máximo rendimiento de algunas corrientes intermedias. Si no se recircula, la pérdida significativa de este caudal tiene dos efectos negativos importantes sobre la viabilidad del proceso. Por un lado, obliga a disponer de sistemas más complejos y de mayor tamaño para el tratamiento de los efluentes. Por otro lado, se pierden cantidades significativas del compuesto de interés, esto es, SiHCl_3 . En estas circunstancias no sólo se reduce el caudal final de SiHCl_3 que se puede llegar a obtener sino que, además, los niveles de pureza obtenidos son inferiores a los exigidos. Durante el cálculo y diseño de esta unidad de separación y purificación se comprobó que la recirculación contribuye a aumentar el caudal y la concentración de SiHCl_3 , puesto que en las corrientes recirculadas existen cantidades significativas de este compuesto.

En el apartado 3.2.1.3, *Condiciones de operación en el separador D-210*, ya se evaluó el efecto de la recirculación sobre la primera separación gas (vapor)-líquido del proceso. Se decidió que, para alcanzar unos mínimos de caudal y concentración en la corriente 207, se debía recircular el 99 % de la corriente 212 y, por tanto, purgar el 1 %.

Las otras corrientes que es importante recircular son las corrientes de destilado 222, 231 y 232 de las columnas D-240 y D-260.

La corriente de destilado en fase vapor (corrientes 222 y 232) es de pequeño caudal. Hacia el separador D-210 se recirculó el 99 % (corriente 235), mientras que la purga constituía el 1 % restante (corriente 236).

El caudal de la corriente 231 es importante, no siendo viable llevarlo directamente a tratamiento de residuos ya que su recirculación es fundamental. En las simulaciones realizadas se comprobó que, para satisfacer los balances y las especificaciones de concentración, el caudal purgado debe ser siempre el mismo. Aunque se utilicen diferentes porcentajes de caudal recirculado, únicamente cambian los caudales de las corrientes intermedias del proceso. Finalmente, se decidió recircular el 90 % de la corriente 231 (corriente 223), o lo que es lo mismo, purgar el 10 % (corriente 233). Su recirculación contribuye a aumentar el caudal y la concentración de SiHCl_3 y, también, el diámetro de la columna D-260. Una recirculación superior al 90 % da problemas para cerrar los balances y apenas mejora la concentración o conduce a un mayor diámetro para la columna D-260. Para valores inferiores del caudal recirculado, los resultados empeoran.

3.2.2 Proceso A: área 4

En el área 4 tiene lugar la separación y purificación del efluente de la deposición (área 3), con el objetivo de recuperar el SiHCl_3 para volver a utilizarlo como fuente de SoG-Si (área 3).

3.2.2.1 Diagrama de flujo del área 4 (proceso A)

La configuración finalmente elegida para el área 4 se representa en el plano 3.4. Básicamente, consta de las mismas etapas de separación que el área 2 dado que su objetivo es el mismo.

El área 4 recibe el efluente del reactor de deposición (corriente 400) para obtener finalmente una corriente de SiHCl_3 con una pureza en torno a 99,999 % (corriente 435). En el área 4 también se obtienen dos corrientes secundarias, cuyo nivel de concentración es adecuado para ser reutilizadas en otros puntos del proceso. Son la corriente formada por SiCl_4 al ~98 % (corriente 423) que se recircula hacia el área 1, y la corriente de H_2 con una pureza de ~99 % (corriente 411) que se reutiliza en el reactor de deposición (área 3).

La corriente 400 circula hacia un separador gas (vapor)-líquido (equipo D-410) en el que se separan fundamentalmente H_2 y HCl . Es decir, las corrientes de salida del separador D-410 son una corriente gaseosa (vapor) rica en H_2 (corriente 409) y una corriente líquida con clorosilanos (corriente 408).

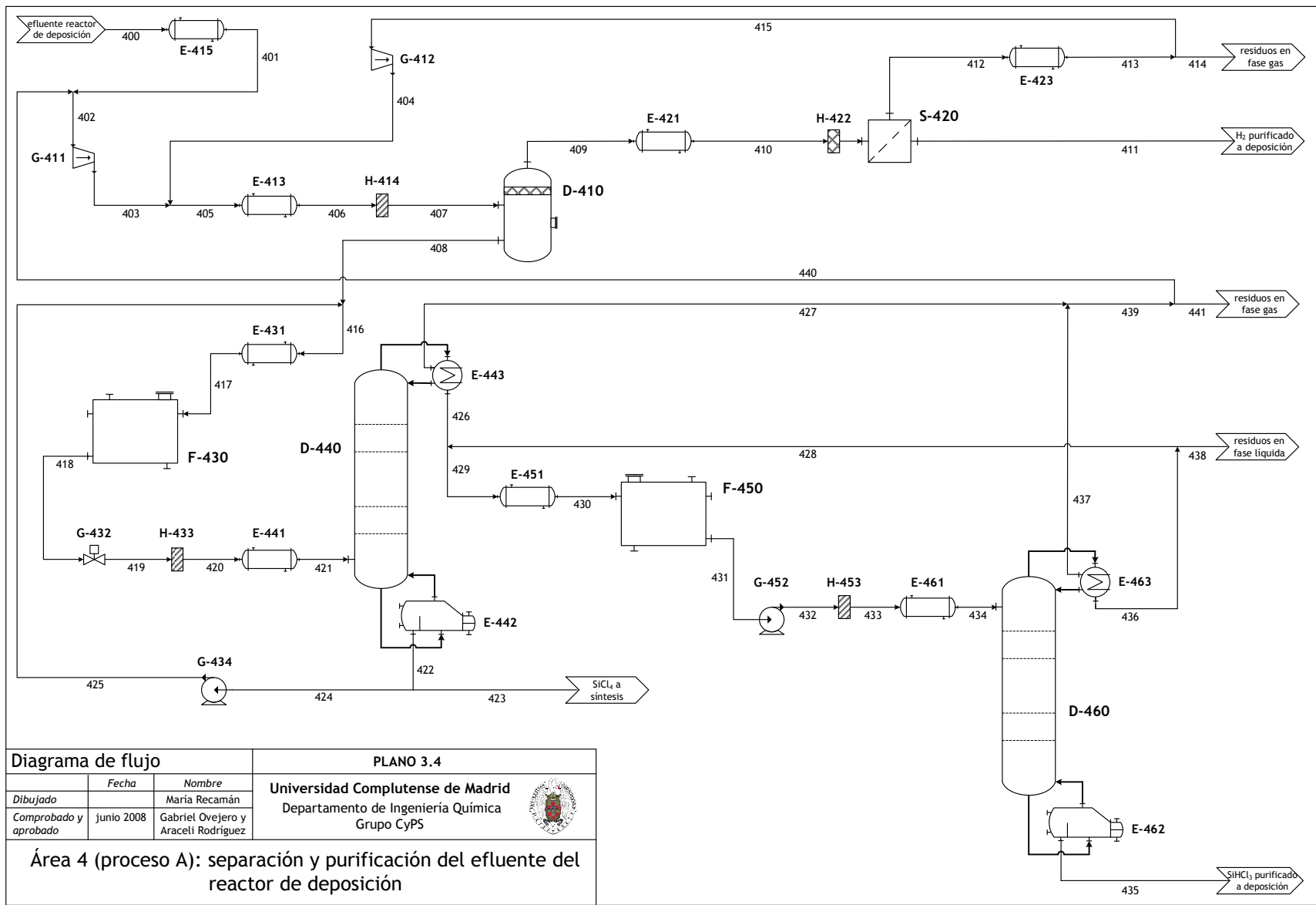
La corriente 409 se purifica a su paso a través de una membrana (equipo S-420), proporcionando una corriente de H_2 (corriente 411) que se reutiliza en el área 3. Mientras tanto, la corriente residual que deja el módulo de membranas (corriente 412) se recircula hacia el separador D-410 (corriente 415) tras una pequeña purga (corriente 414).

La corriente 408 rica en clorosilanos, después de alcanzar las condiciones apropiadas de presión y temperatura, se dirige (corriente 421) a la primera columna de destilación (equipo D-440). La columna D-440 funciona de modo que separa una corriente de SiCl_4 de gran pureza (~98 %) por colas (corriente 422) y una corriente líquida rica en SiHCl_3 por cabeza (corriente 426). Una fracción de la corriente 422 (corriente 423) se reutiliza en el reactor de síntesis del área 1. El resto de la corriente 422 (corriente 424) se lleva, nuevamente, hacia la entrada de la columna D-440.

La corriente 426, después del ajuste de su presión y temperatura, se lleva (corriente 434) a la segunda columna de destilación (equipo D-460). Por fondo de dicha columna se separa una corriente de SiHCl_3 con una pureza de ~99,999 % (corriente 435) que se dirige al área 3. Las impurezas más volátiles que el SiHCl_3 se eliminan como destilado, siendo su corriente líquida (corriente 436) recirculada hacia la entrada de esta columna (corriente 428) después de una pequeña purga (corriente 438).

En ambas columnas de destilación se utilizan condensadores parciales (equipos E-443 y E-463). Las corrientes gaseosas (vapor) procedentes de ambos condensadores (corrientes 427 y 437) se recirculan (corriente 440) hacia el separador D-410 tras una purga (corriente 441).

En todo el proceso las purgas son necesarias para reducir el contenido en impurezas de la corriente de SiHCl_3 y, también, de las corrientes secundarias de SiCl_4 e H_2 . Por otro lado, las recirculaciones internas contribuyen al máximo aprovechamiento de las corrientes y la recuperación del mayor caudal posible de SiHCl_3 .



Otros equipos secundarios que son necesarios para el correcto funcionamiento del proceso son:

- Depósitos intermedios F-430 y F-450, en los que se almacenan las corrientes de entrada a las columnas D-440 y D-460, respectivamente.
- Compresores G-411 y G-412, bombas G-434 y G-452 y válvula de reducción de presión G-432, utilizados para ajustar la presión de las corrientes de entrada al separador D-410 y las columnas D-440 y D-460.
- Filtros H-414, H-433 y H-453, que retienen las partículas sólidas que puedan estar presentes en las corrientes de entrada a los equipos D-410, D-440 y D-460.
- Intercambiadores de calor E-413, E-441 y E-461, utilizados para ajustar la temperatura de las corrientes de entrada al separador D-410 y las columnas D-440 y D-460.
- Intercambiadores de calor E-421, E-423, E-431 y E-451, que impiden la vaporización o condensación parcial de la corriente en determinados puntos del proceso.

3.2.2.2 Corriente de entrada al área 4 (proceso A)

La corriente 400, que es la corriente de entrada a la unidad de separación y purificación del área 4, procede de la reacción de deposición que tiene lugar en el área 3. Su caudal y concentración han sido estimados con la siguiente información:

- La concentración de SiHCl_3 en la corriente de SiHCl_3 e H_2 de entrada al reactor de deposición oscila en torno a 5-20 % molar [1-2, 14], siendo utilizado un valor medio de 15 % molar.
- La conversión de SiHCl_3 en el reactor de deposición es de 30 % molar aproximadamente [10, 14-16].
- La selectividad hacia la reacción de deposición de silicio es 1/3, esto es, sólo el 10 % molar del SiHCl_3 total alimentado origina silicio [14-16].
- La selectividad hacia la reacción de descomposición a SiCl_4 es 2/3, es decir, el 20 % molar del SiHCl_3 de entrada al reactor forma productos secundarios [14-16].
- En el efluente de la reacción de deposición no se han considerado impurezas del tipo cloruros metálicos, CH_4 , AsH_3 ..., puesto que la corriente de entrada está formada por compuestos de gran pureza que reaccionan para obtener SoG-Si [17].
- La reacción de deposición tiene lugar bajo unas condiciones de 1100 °C y 3 bar, valores situados en los intervalos habituales de 850-1350 °C y 1-3 bar respectivamente [1, 4, 10, 14-15].
- El reactor de deposición tiene una capacidad de producción en torno a 50 t/año de SoG-Si.
- El reactor de deposición y, por tanto, la unidad de separación y purificación del área 4 funcionan en discontinuo con un tiempo total de producción de 162,5 días/año (véase la tabla 3.1).

La tabla 3.10 recoge los datos correspondientes a la corriente 400, punto de partida con el que se realizó el diseño de la unidad de separación y purificación del área 4.

Tabla 3.10. Datos correspondientes a la corriente 400 del área 4 (proceso A).

T (°C)	1100					
P (bar)	3					
q_n (mol/h)	30888,5855					
	$q_{n,i}$ (mol/h)		$q_{n,i}$ (mol/h)		$q_{n,i}$ (mol/h)	
	H ₂	26323,7699	HCl	456,4816	SiCl ₄	912,9631
	CH ₄	0	AsH ₃	0	PCl ₃	0
	SiH ₄	0	SiH ₂ Cl ₂	0	AlCl ₃	0
	B ₂ H ₆	0	BCl ₃	0		
	PH ₃	0	SiHCl ₃	3195,3709		

3.2.2.3 Condiciones de operación en el separador D-410

En el separador D-410 el efluente de la deposición se separa en una corriente gaseosa (vapor), corriente 409, y una corriente líquida, corriente 408.

Al igual que en el área 2 de este mismo proceso (véase el apartado 3.2.1.3, *Condiciones de operación en el separador D-210*), en esta unidad también se realizó un análisis de sensibilidad con el objetivo de elegir las condiciones de presión (P) y temperatura (T) del separador D-410 que permitían recuperar en la corriente 408 el mayor caudal posible de SiHCl₃, manteniendo valores reducidos para la concentración de H₂, HCl y otras impurezas volátiles.

Además, también se estudió el efecto de la recirculación (RR) de la corriente residual 412, que se origina tras el paso de la corriente 409 por un módulo de membranas para la purificación de H₂. En esta ocasión, la relación de recirculación (RR) utilizada se define como:

$$RR (\%) = \frac{q_n (415)}{q_n (413)} \cdot 100 \quad (3.7)$$

En el análisis de sensibilidad se estudió, concretamente, el efecto de las variables anteriores sobre el caudal molar y la concentración de SiCl₄, SiHCl₃, HCl e H₂ en la corriente 408.

Las tendencias observadas en el estudio realizado se utilizaron para elegir, finalmente, las condiciones que se recogen en la tabla 3.11, que permiten cumplir los principales objetivos de máxima recuperación de SiHCl₃ y concentración reducida de impurezas muy volátiles en la corriente 408.

Tabla 3.11. Condiciones de operación en el separador D-410 del área 4 (proceso A).

T (°C)	P (bar)	RR (%)
30	10	99

3.2.2.4 Configuración y condiciones de operación en las columnas D-440 y D-460

La corriente líquida que deja el separador D-410 se trata en el sistema formado por las dos columnas de destilación D-440 y D-460. Al final de esta separación por destilación se llega a una corriente de SiHCl_3 con una concentración de 99,999 % molar.

Las columnas D-440 y D-460 están colocadas en serie, y su configuración y funcionamiento básico es similar al ya descrito para las columnas D-240 y D-260 ubicadas en el área 2 de este mismo proceso. Las únicas diferencias características de las columnas del área 4 son:

- En la corriente a tratar en las columnas D-440 y D-460, las únicas impurezas más volátiles que el SiHCl_3 son el H_2 y el HCl . La corriente que se separa en las columnas del área 2 contiene, además, BCl_3 , SiH_2Cl_2 , AsH_3 , PH_3 , B_2H_6 y CH_4 .
- En la columna D-440, a diferencia de lo que ocurre en el área 2, no toda la corriente de residuo obtenida (corriente 422) se lleva directamente hacia el reactor de síntesis de clorosilanos. Si así se hiciera, sería imposible que sus corrientes de destilado y residuo cumplieran las especificaciones de concentración requeridas. Por ese motivo, una fracción de la corriente 422 se lleva de nuevo a la entrada de dicha columna (corriente 424).

Con el propósito de elegir los parámetros y las condiciones de operación de las columnas D-440 y D-460 que garantizaban la separación deseada, se realizaron diferentes análisis de sensibilidad en los que se estudió el efecto del número de pisos teóricos de separación (N), la posición del piso de alimentación (N_A), la relación de reflujo externa (L_D/D), la presión en cabeza de columna (P_1), la temperatura de la corriente de alimentación (T_A), la temperatura en el condensador parcial (T_1) y los caudales molares de alimento (A), destilado (D) y residuo (R).

El estudio se efectuó siguiendo las mismas pautas que en el procedimiento aplicado sobre las columnas D-240 y D-260 de este mismo proceso. Los objetivos perseguidos en esta ocasión también son similares a los establecidos entonces para las columnas del área 2:

- En la columna D-440 se debe llegar a una separación tal que la relación (3.2) entre las concentraciones de SiHCl_3 y SiCl_4 en el destilado (corriente 426) alcance el valor mínimo de 0,99999 molar (99,999 % molar) y, preferiblemente, 0,999995 molar (99,9995 % molar).
- La columna D-460 debe separar por colas una corriente de SiHCl_3 (corriente 435) con una concentración mínima de 0,99999 molar (99,999 % molar).
- El residuo de la columna D-440 (corriente 422) debe tener una concentración mínima en SiCl_4 de 0,98 molar (98 % molar).
- Se debe obtener el mayor caudal posible de SiHCl_3 con las especificaciones de concentración requeridas.

La tabla 3.12 reúne los parámetros y las condiciones de operación finalmente elegidas para realizar el cálculo y diseño de las columnas D-440 y D-460 de la unidad de separación y purificación del área 4 (proceso A).

Tabla 3.12. Condiciones de operación y parámetros elegidos para las columnas D-440 y D-460 del área 4 (proceso A).

Parámetro	D-440	D-460
N	64	32
N_A	61	4
L_D/D (mol/mol)	19	10
P_1 (bar)	4,1	4,3
T_A (°C)	69,4	25
T_1 (°C)	46	16
$[D/A]_{D-440}$	0,341	-
$[R/A]_{D-460}$	-	0,66

En el área 4 es realmente difícil obtener una corriente final de SiHCl_3 con una concentración de 0,99999 molar, sin utilizar un elevado número de pisos teóricos (N) y una gran relación de reflujo externa (L_D/D) en la columna D-440. En la columna análoga del área 2 de este proceso, la columna D-240, la separación estaba más favorecida. El motivo tiene su origen en la naturaleza de la corriente alimentada a cada columna. La relación molar $\text{SiCl}_4/\text{SiHCl}_3$ en la corriente de alimentación a la columna D-440 es $\sim 1,9$, mientras que en la columna D-240 es $\sim 2,5$. Como ya se había comentado con anterioridad al hablar del ELV de las mezclas de clorosilanos (véase el apartado 2.2.3, *Relación de equilibrio líquido-vapor y volatilidad relativa*), la tendencia de la volatilidad relativa de la mezcla binaria $\text{SiHCl}_3\text{-SiCl}_4$ indica que su separación está favorecida a baja concentración de SiHCl_3 . Es decir, a mayor relación $\text{SiCl}_4/\text{SiHCl}_3$, más sencilla es su separación y, por tanto, menor es el número de pisos teóricos de separación (N) requeridos. No obstante, existen dos razones principales por las cuales, a pesar de este inconveniente, no se trabajó por encima de 64 pisos teóricos en la columna D-440. El primer motivo está relacionado con el hecho de que una columna con una esbeltez o relación altura/diámetro muy elevada tiene más problemas de estabilidad, además de que su mecanización y mantenimiento resultan más complejos. En segundo lugar, en el proyecto CENTESIL la nave prevista para ubicar los equipos tiene una altura máxima de 9 m.

En la columna D-460, un aumento en el número de pisos teóricos (N) y la relación de reflujo externa (L_D/D) tampoco mejoraba significativamente la separación. Este comportamiento se debe a que en la corriente de entrada a la columna D-460 las únicas impurezas más volátiles que el SiHCl_3 son H_2 y HCl . Estos compuestos son altamente volátiles y, concretamente el H_2 , un gas incondensable. En las condiciones de operación utilizadas, el funcionamiento de la columna D-460 se encuentra dentro de los límites de máxima solubilidad de dichos compuestos, altamente volátiles, en el SiHCl_3 . Es decir, la principal impureza que acompaña al SiHCl_3 en dicha corriente es, precisamente, el SiCl_4 no separado en la columna de destilación anterior.

Los objetivos de la separación correspondientes a la concentración y el caudal de las corrientes 423 y 435 fueron finalmente alcanzados tras el ajuste de otras variables del proceso, tales como la presión de operación en cada columna (P_1), sus caudales molares de destilado (D) y residuo (R) o el grado de recirculación de sus corrientes de destilado. Ni la temperatura de la corriente de alimentación (T_A) ni la temperatura en el condensador parcial (T_1) de cada columna ocasionaban cambios significativos sobre la separación.

Cuando se estudió el efecto de la presión en cabeza de columna (P_1), también se detectó el comportamiento anómalo de la concentración con la presión, que es resultado de limitaciones

existentes en la aplicación del modelo de Wong-Sandler a sistemas asimétricos (véase el apartado 3.2.1.4, *Configuración y condiciones de operación en las columnas D-240 y D-260*).

Tras el análisis del efecto de la relación entre los caudales molares de destilado y alimento de la columna D-440, $[D/A]_{D-440}$, y la relación entre los caudales molares de residuo y alimento de la columna D-460, $[R/A]_{D-460}$, sobre las corrientes 423 y 435 se llegó a la conclusión de que, para alcanzar los objetivos perseguidos, la relación de caudales en las corrientes de ambas columnas debía localizarse en los siguientes valores:

- $[D/A]_{D-440} \sim 0,341-0,343$
- $[R/A]_{D-460} \sim 0,32-0,66$

3.2.2.5 Recirculación

Al igual que ocurría en el área 2 de este mismo proceso, la recirculación de algunas corrientes intermedias del área 4 es básica para alcanzar la concentración deseada, no sólo de SiHCl_3 sino también de SiCl_4 .

Inicialmente, la recirculación ya se trató en el apartado 3.2.2.3, *Condiciones de operación en el separador D-410*. En esa ocasión, se decidió recircular el 99 % de la corriente 413 (corriente 415) y eliminar como purga (corriente 414) el resto de dicha corriente. Esa recirculación era fundamental para que el contenido en SiHCl_3 de la corriente 408 que abandonaba el separador D-410 fuera significativo.

Por otro lado, también se debe actuar sobre las corrientes de destilado 427, 436 y 437 de las columnas D-440 y D-460. Dada la naturaleza del efluente del reactor de deposición, los caudales de dichas corrientes son reducidos. Por tanto, fue posible recircular el 99 % del destilado en fase vapor (corrientes 427 y 437) hacia el separador D-410, y el 99 % del destilado en fase líquida (corriente 436) hacia la entrada de la columna D-460. Es decir, se purga el 1 % de cada corriente de destilado.

Además, en el área 4 también es necesario aplicar la recirculación sobre el residuo de la columna D-440 (corriente 422). La columna D-440 no sólo debe proporcionar un destilado rico en SiHCl_3 sino que, además, su residuo debe tener un contenido mínimo en SiCl_4 del 98 % molar. Los objetivos de concentración para ambas corrientes requieren la recirculación de una fracción de la corriente 422. Exactamente, el cálculo definitivo de esta unidad se realizó con una recirculación del 86 % de la corriente 422 (corriente 424). El 14 % restante (corriente 423) es la corriente de SiCl_4 que se puede reutilizar en el reactor de síntesis del área 1. Un porcentaje de recirculación inferior no facilitaba la concentración exigida, mientras que valores superiores dificultaban el cierre de los balances al tiempo que no mejoraban de forma relevante la concentración.

3.2.3 Proceso B: área 2

En el proceso B, la unidad de separación y purificación del área 2 trata simultáneamente los efluentes de la reacción de síntesis (área 1) y la reacción de deposición (área 3). Su principal objetivo es obtener SiHCl_3 con la pureza suficiente para ser utilizado como fuente de SoG-Si.

3.2.3.1 Diagrama de flujo del área 2 (proceso B)

En el plano 3.5 se representa el diagrama de flujo correspondiente al área 2 en la que se tratan conjuntamente los efluentes de las reacciones de síntesis y deposición en fase vapor.

El efluente del reactor de deposición (corriente 200) y el efluente del reactor de síntesis (corriente 204) llegan al área 2, donde se mezclan y purifican conjuntamente (corriente 205) para obtener SiHCl_3 con una pureza de $\sim 99,999\%$ (corriente 235). Además, también se obtienen H_2 al $\sim 99\%$ (corriente 213) y SiCl_4 con una concentración de $\sim 98\%$ (corriente 225). La corriente 235 se lleva hacia el reactor de deposición en el área 3. La corriente 213 se reparte en dos fracciones, una de las cuales se dirige al área 1 (corriente 214) mientras que la otra se dirige al área 3 (corriente 215). La corriente 225 se recircula hacia el reactor de síntesis del área 1.

Inicialmente, la corriente 205 se enfría y separa en una corriente gaseosa (vapor) (corriente 211) y una corriente líquida (corriente 210) en un separador gas (vapor)-líquido (equipo D-210). La corriente 211 es rica en H_2 e impurezas del tipo CH_4 , SiH_4 , B_2H_6 , PH_3 , HCl o AsH_3 . La corriente 210 contiene, entre otros compuestos, SiHCl_3 . La corriente 211 circula hacia una membrana (equipo S-220) donde se obtienen una corriente de permeado (corriente 213) rica en H_2 y una corriente residual (corriente 216) con impurezas y también clorosilanos. La corriente 213 se divide y recircula, posteriormente, hacia el reactor de síntesis (corriente 214) y el reactor de deposición (corriente 215). Por otro lado, la corriente 216 se recircula hacia el separador D-210 (corriente 219) tras una purga (corriente 218) para reducir su contenido en impurezas.

Tras el acondicionamiento de sus condiciones de presión y temperatura, la corriente 210 se alimenta (corriente 224) a la primera columna de destilación (equipo D-240). En la columna D-240 se separa un destilado rico en SiHCl_3 (corriente 226) y un residuo rico en SiCl_4 (corriente 225). La corriente 225 se lleva al área 1. La corriente 226, una vez que alcanza las condiciones de presión y temperatura adecuadas, se dirige (corriente 234) a la segunda columna de destilación (equipo D-260) por cuyo fondo se separa la corriente purificada de SiHCl_3 (corriente 235). La corriente 235 se utiliza como fuente de SoG-Si en el área 3. En la columna D-260, las impurezas más volátiles que el SiHCl_3 se separan como corriente de destilado. El destilado en fase líquida (corriente 236) se purga (corriente 238) y, seguidamente, se alimenta de nuevo a la columna D-260 (corriente 228). Las corrientes de destilado en fase vapor (corrientes 227 y 237) que se obtienen en los condensadores parciales de ambas columnas (equipos E-243 y E-263) se llevan al separador D-210 (corriente 240) después de pequeñas purgas (corriente 241).

Además de los equipos principales ya mencionados existen, también, otros equipos secundarios:

- Depósitos intermedios F-230 y F-250, para el almacenamiento de las corrientes que entran a las columnas D-240 y D-260, respectivamente.
- Compresores G-211 y G-212, bomba G-252 y válvula de reducción de presión G-232, para el ajuste de la presión en las corrientes de entrada al separador D-210 y las columnas D-240 y D-260.
- Filtros H-214, H-233 y H-253, que evitan la llegada de posibles partículas sólidas a los equipos D-210, D-240 y D-260.
- Intercambiadores de calor E-213, E-241 y E-261, para el ajuste de la temperatura en las corrientes de entrada al separador D-410 y las columnas D-440 y D-460.
- Intercambiadores de calor E-221, E-223, E-231 y E-251, que impiden la vaporización o condensación parcial de las corrientes, facilitando que circulen en una sola fase.

3.2.3.2 Corriente de entrada al área 2 (proceso B)

En el área 2 del proceso B se purifican simultáneamente los efluentes del área 3, corriente 200, y del área 1, corriente 204. Todas las unidades del proceso B operan en continuo durante 300 días/año para una capacidad de producción de 50 t/año de SoG-Si. Es decir, el área 3 proporciona un efluente correspondiente a esta capacidad de producción, mientras que el efluente del área 1 aporta el SiHCl_3 suficiente para mantenerla.

Los datos correspondientes a las corrientes 200 y 204 se recogen en la tabla 3.13, y han sido elaborados con la misma información utilizada para definir los efluentes de las reacciones de síntesis y deposición en el proceso A.

Tabla 3.13. Datos correspondientes a las corrientes 200 y 204 del área 2 (proceso B).

Corriente	200	204
T (°C)	1100	500
P (bar)	3	35
q_n (mol/h)	16731,3171	12415,0001
	$q_{n,i}$ (mol/h)	$q_{n,i}$ (mol/h)
H_2	14258,7087	8747,7448
CH_4	0	8,8155
SiH_4	0	8,8155
B_2H_6	0	8,8155
PH_3	0	8,8155
HCl	247,2608	8,8155
AsH_3	0	8,8155
SiH_2Cl_2	0	70,5241
BCl_3	0	8,8155
SiHCl_3	1730,8259	938,0296
SiCl_4	494,5217	2588,1776
PCl_3	0	8,8155
AlCl_3	0	0

3.2.3.3 Condiciones de operación en el separador D-210

En el separador D-210, la corriente formada por los efluentes de las reacciones de síntesis y deposición se separa en una corriente gaseosa (vapor), corriente 211, y una corriente líquida, corriente 210. En esta separación el objetivo es eliminar de la corriente 210 los gases incondensables e impurezas más volátiles.

Con el objetivo de elegir las condiciones de presión (P) y temperatura (T) en el separador D-210 que contribúan a recuperar el mayor caudal y la mayor concentración posibles de SiHCl_3 en la corriente 210, se realizó un análisis de sensibilidad análogo al aplicado con anterioridad sobre los separadores gas (vapor)-líquido del proceso A (véase el apartado 3.2.1.3, *Condiciones de operación en el separador D-210*). El análisis de sensibilidad también se utilizó para elegir la fracción de la corriente 216 que debía ser recirculada nuevamente hacia el separador D-210. La

corriente 216 es la corriente residual obtenida en la purificación de la corriente 211 a su paso por un módulo de membranas. En esta unidad, la relación de recirculación (RR) se define como:

$$RR (\%) = \frac{q_n (219)}{q_n (217)} \cdot 100 \quad (3.8)$$

Atendiendo a los resultados obtenidos en el análisis de sensibilidad y los objetivos buscados, finalmente se eligieron las condiciones de presión, temperatura y relación de recirculación reunidas en la tabla 3.14.

Tabla 3.14. Condiciones de operación en el separador D-210 del área 2 (proceso B).

T (°C)	P (bar)	RR (%)
30	10	99

3.2.3.4 Configuración y condiciones de operación en las columnas D-240 y D-260

La corriente líquida que abandona el separador D-210 se purifica en el sistema formado por las columnas D-240 y D-260 para obtener SiHCl₃ con una concentración de 99,999 % molar.

El sistema formado por estas columnas tiene una configuración similar al construido por las columnas ubicadas en el área 2 del proceso B. La única diferencia entre ellas es la composición de su corriente de alimentación.

Al igual que en el proceso A, en esta unidad también se efectuaron varios análisis de sensibilidad para establecer los valores más adecuados de los parámetros y las condiciones de operación de las columnas D-240 y D-260: el número de pisos teóricos de separación (N), la posición del piso de alimentación (N_A), la relación de reflujo externa (L_D/D), la presión en cabeza de columna (P_1), la temperatura de la corriente de alimentación (T_A), la temperatura en el condensador parcial (T_1) y los caudales molares de alimento (A), destilado (D) y residuo (R). Se trata de que la separación cumpla los siguientes objetivos:

- En la columna D-240, la relación (3.2) entre las concentraciones de SiHCl₃ y SiCl₄ en el destilado (corriente 226) debe ser como mínimo 0,99999 molar (99,999 % molar) y, preferiblemente, 0,999995 molar (99,9995 % molar).
- La columna D-260 debe separar por colas una corriente de SiHCl₃ (corriente 235) con una concentración mínima de 0,99999 molar (99,999 % molar).
- El residuo de la columna D-240 (corriente 225) debe tener una concentración mínima en SiCl₄ de 0,98 molar (98 % molar).
- Ambas columnas D-240 y D-260 deben perseguir la obtención del mayor caudal posible de SiHCl₃.

Las tendencias obtenidas para las variables anteriores fueron analizadas siguiendo el mismo procedimiento que en el proceso A (véase el apartado 3.2.1.4, *Configuración y condiciones de*

operación en las columnas D-240 y D-260). Teniendo en cuenta los objetivos de concentración y caudal buscados, se seleccionaron las condiciones y parámetros que se muestran en la tabla 3.15.

Tabla 3.15. Condiciones de operación y parámetros elegidos para las columnas D-240 y D-260 del área 2 (proceso B).

Parámetro	D-240	D-260
N	66	28
N_A	62	4
L_D/D (mol/mol)	19	8
P_1 (bar)	3,8	3,1
T_A (°C)	65,3	25
T_1 (°C)	47	33
$[D/A]_{D-240}$	0,501	-
$[R/A]_{D-260}$	-	0,413

Cuando se estudió el efecto del número de pisos teóricos de separación (N), la posición del piso de alimentación (N_A) y la relación de reflujo externa (L_D/D) sobre el caudal y la concentración de las corrientes 225 y 235, se obtuvieron tendencias similares a las observadas en las columnas del proceso A. La principal diferencia radica en que los niveles de concentración a los que se llega en el área 2 del proceso B y su variación con N , N_A y L_D/D son intermedias entre las que resultan en las áreas 2 y 4 del proceso A. Este resultado se debe, fundamentalmente, a que en el proceso A se tratan de forma separada los efluentes de las reacciones de síntesis y deposición, mientras que en el proceso B se trata la mezcla conjunta de ambos efluentes que, por tanto, tiene una composición intermedia.

Al igual que ocurría en el proceso A, la concentración también presenta una variación anómala con la presión (P_1), especialmente por debajo de 3-3,5 bar. Este comportamiento anómalo con la presión es explicado por el carácter asimétrico que algunos compuestos como el H_2 y el HCl confieren a la corriente de clorosilanos. Esta asimetría da lugar a una evaluación errónea del ELV cuando el modelo de Wong-Sandler se aplica por debajo de ~3 bar.

El grado de separación obtenido en las columnas D-240 y D-260 apenas se ve afectado por la temperatura de su corriente de alimentación (T_A). La elevada relación de reflujo externa utilizada en cada columna ocasiona que el gran caudal que circula por su interior sea capaz de amortiguar cualquier diferencia de temperatura. Por otro lado, los valores recogidos en la tabla 3.15 para la temperatura en el condensador parcial de cada columna (T_1) eran los que proporcionaban los mejores resultados para las concentraciones de las corrientes 225 y 235.

Por último, el análisis de sensibilidad realizado sobre los caudales de destilado, residuo y alimento de las columnas D-240 y D-260 revelaba que la relación entre los caudales molares de destilado y alimento de la columna D-240, $[D/A]_{D-240}$, y la relación entre los caudales molares de residuo y alimento de la columna D-260, $[R/A]_{D-260}$ debían localizarse en los siguientes intervalos:

- $[D/A]_{D-240} \sim 0,501-0,505$
- $[R/A]_{D-260} \sim 0,381-0,413$

3.2.3.5 Recirculación

La recirculación de ciertas corrientes de esta unidad de separación es esencial para la viabilidad del proceso B, especialmente si se aplica a escala industrial. La recirculación es necesaria para reducir el volumen de corrientes residuales a tratar y aumentar, en consecuencia, el caudal de las corrientes principales del proceso así como su pureza.

Anteriormente (3.2.3.3. *Condiciones de operación en el separador D-210*), ya se decidió aplicar la recirculación sobre el 99 % de la corriente 217. La finalidad de dicha recirculación era aumentar el caudal y la concentración de SiHCl_3 en la corriente líquida que se obtiene en el separador D-210 (corriente 210).

Además, también se deben recircular fracciones de las corrientes 227, 236 y 237.

Las corrientes 227 y 237 son las corrientes de destilado en fase vapor de las columnas D-240 y D-260. En este proceso, se decidió recircular hacia el separador D-210 el 99 % de su caudal (corriente 228) y purgar la fracción restante (corriente 238). El caudal de purga es el mínimo necesario para alcanzar los objetivos relativos a la pureza de las corrientes.

La recirculación de la corriente 236 tiene un efecto notable sobre la corriente de residuo de la columna D-260 utilizada como fuente de SoG-Si en el reactor de deposición en fase vapor (área 3). El motivo es su elevado caudal y gran contenido en SiHCl_3 . Además, su recirculación también contribuye a aumentar el diámetro de la columna D-260, ya que la corriente recirculada se dirige de nuevo a dicha unidad. En concreto, se recirculó el 90 % de la corriente 236 (corriente 228). Una recirculación inferior limita la pureza de SiHCl_3 que se puede alcanzar y disminuye el diámetro de la columna hasta valores poco prácticos.

3.3 Corrientes de la unidad de purificación

En las siguientes líneas se muestran los resultados obtenidos para las corrientes de cada una de las unidades de separación y purificación de SiHCl_3 propuestas:

- Área 2 del proceso A.
- Área 4 del proceso A.
- Área 2 del proceso B.

Concretamente, se ofrecen los datos correspondientes a las principales propiedades de las corrientes, los balances de materia y energía, así como una descripción en mayor detalle de las principales corrientes recuperadas.

3.3.1 Balances de materia y energía y propiedades de las corrientes

En el anexo 3.A, las tablas 3.41, 3.42 y 3.43 recogen la información más relevante de las corrientes de cada unidad de separación y purificación:

- Tabla 3.41: corrientes del área 2 (proceso A) representadas en el plano 3.3.
- Tabla 3.42: corrientes del área 4 (proceso A) representadas en el plano 3.4.
- Tabla 3.43: corrientes del área 2 (proceso B) representadas en el plano 3.5.

3.3.2 Principales corrientes recuperadas

La unidad de separación y purificación de cada uno de los procesos propuestos (proceso A y proceso B) no sólo tiene como objetivo final la purificación de SiHCl_3 , sino también la recuperación de corrientes útiles de SiCl_4 e H_2 . A continuación, se muestran y comparan los resultados obtenidos para dichas corrientes en ambos procesos.

3.3.2.1 Corrientes recuperadas en el proceso A (área 2 y área 4)

Los caudales y la concentración de las corrientes de SiHCl_3 , SiCl_4 e H_2 recuperadas en las unidades de separación y purificación del proceso A se recogen en la tabla 3.16.

En cuanto a la concentración de dichas corrientes, los datos indican que se alcanzan los objetivos planteados al inicio del cálculo y diseño de las áreas 2 y 4. Esto es, $\geq 99,999$ % molar de SiHCl_3 (corrientes 230 y 435), ≥ 98 % molar de SiCl_4 (corrientes 220 y 423) y ≥ 98 % molar de H_2 (corrientes 210 y 411). Particularmente, es más difícil alcanzar estos niveles de concentración en la corriente de H_2 del área 4, dado su mayor contenido en impurezas que se concentran esencialmente bajo la forma de HCl.

Los reactores de síntesis y deposición en fase vapor deben recibir aproximadamente los siguientes caudales de SiHCl_3 , SiCl_4 e H_2 , teniendo en cuenta la información utilizada en los apartados 3.2.1.2 (*Corriente de entrada al área 2 (proceso A)*) y 3.2.2.2 (*Corriente de entrada al área 4 (proceso A)*) para definir las corrientes de entrada a las áreas 2 y 4:

- Al reactor de síntesis (área 1) deben entrar de forma continua durante 300 días/año ~ 9640 mol H_2 /h (19 kg H_2 /h) y 3440 mol SiCl_4 /h (585 kg SiCl_4 /h).
- La obtención de 50 t/año de SoG-Si (véase la tabla 3.1) obliga a suministrar ~ 4570 mol SiHCl_3 /h (618 kg SiHCl_3 /h) y ~ 25870 mol H_2 /h (52 kg H_2 /h) durante cada uno de los 25 procesos/año que tienen lugar en el reactor de deposición (área 2).

La información recogida en la tabla 3.16 indica que el área 4 aporta ~ 3130 mol SiHCl_3 /h (corriente 435) al mismo ritmo que se requiere a la entrada del reactor de deposición (área 3). Por tanto, es necesario reponer ~ 1440 mol SiHCl_3 /h en cada una de las 25 deposiciones/año. El área 2 suministra de modo continuo durante 300 días/año un caudal de SiHCl_3 de ~ 930 mol/h (corriente 230), que se puede repartir adecuadamente para cubrir el déficit de SiHCl_3 en el área 3. Es decir, el proceso A puede proporcionar todo el SiHCl_3 necesario para obtener 50 t/año de SoG-Si, aunque de forma compleja dado el distinto modo de operación de las unidades de separación y los reactores. Es más, se podría llegar a purificar en exceso sobre el estrictamente necesario en la deposición ~ 21 kg SiHCl_3 /h obtenidos de forma continua durante 300 días/año.

Por otro lado, la corriente 220 del área 2 suministra ~ 2740 mol SiCl_4 /h durante 300 días/año. Es decir, recirculando completamente dicho caudal hacia la entrada del reactor de síntesis (área 1), todavía se deben restituir ~ 700 mol SiCl_4 /h. En cada una de las cargas durante las cuales operan tanto el reactor de deposición como el área 4, se obtienen ~ 925 mol SiCl_4 /h (corriente 423) que también se pueden recircular hacia el reactor de síntesis. No obstante, aunque dicho caudal se invirtiera íntegramente en la síntesis de clorosilanos, todavía sería necesario reponer ~ 34 kg/h de SiCl_4 fresco. Esto es, en el mejor de los casos el SiCl_4 fresco supone tan solo el 6 % del SiCl_4

total que se necesita a la entrada del reactor de síntesis, pudiendo recuperar el 94 % restante en el propio proceso.

Tabla 3.16. Corrientes de SiHCl₃, SiCl₄ e H₂ recuperadas en el proceso A.

Compuesto principal <i>i</i>	SiHCl ₃		SiCl ₄		H ₂	
	2	4	2	4	2	4
Área de purificación	2	4	2	4	2	4
Producción (días/año)	300	162,5	300	162,5	300	162,5
Modo de operación	continuo	discontinuo	continuo	discontinuo	continuo	discontinuo
Nº corriente	230	435	220	423	210	411
q_n (mol/h)	932,000000	3127,000004	2743,960468	925,860212	9190,771502	26733,483243
q_m (kg/h)	126,240969	423,557896	464,725272	156,665648	20,167413	69,047128
Pureza de <i>i</i> (f. molar)	0,999993	0,999991	0,984821	0,980102	0,994686	0,983541
Pureza de <i>i</i> (f. masa)	0,999992	0,999989	0,987922	0,984072	0,913802	0,767657
$q_{n,i}$ (mol/h)						
H ₂	0	0	0	0	9141,929120	26293,485000
CH ₄	0	0	0	0	8,926983	0
SiH ₄	0	0	0	0	8,758979	0
B ₂ H ₆	0	0	0	0	8,522595	0
PH ₃	0	0	0,000002	0	8,027552	0
HCl	0	0	0,000002	0,000069	8,036050	439,998243
AsH ₃	0	0	0,000044	0	6,570223	0
SiH ₂ Cl ₂	0,000047	0	1,312348	0	0	0
BCl ₃	0,001548	0	0,051774	0	0	0
SiHCl ₃	931,993642	3126,972980	31,072186	18,422756	0	0
SiCl ₄	0,004763	0,027024	2702,310300	907,437387	0	0
PCl ₃	0	0	9,213812	0	0	0
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0
$q_{m,i}$ (kg/h)						
H ₂	0	0	0	0	18,429032	53,004511
CH ₄	0	0	0	0	0,143213	0
SiH ₄	0	0	0	0	0,281314	0
B ₂ H ₆	0	0	0	0	0,235817	0
PH ₃	0	0	0	0	0,272917	0
HCl	0	0	0	0,000003	0,293000	16,042618
AsH ₃	0	0	0,000003	0	0,512119	0
SiH ₂ Cl ₂	0,000005	0	0,132556	0	0	0
BCl ₃	0,000181	0	0,006066	0	0	0
SiHCl ₃	126,239974	423,553305	4,208775	2,495391	0	0
SiCl ₄	0,000809	0,004591	459,112521	154,170255	0	0
PCl ₃	0	0	1,265350	0	0	0
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0

En cuanto a las corrientes de H₂, hay que considerar su consumo tanto en el reactor de síntesis (área 1) como en el reactor de deposición (área 3).

El área 2, que trata el efluente del reactor de síntesis, separa una corriente secundaria de ~9190 mol H₂/h (corriente 210). Aún cuando dicho caudal se recircule íntegramente hacia el reactor de síntesis, todavía se deben reponer ~450 mol/h de H₂ fresco (0,9 kg H₂/h). Es decir, el caudal de H₂ fresco constituye el 5 % del total de H₂ necesario a la entrada del reactor. El 95 % restante procede de la unidad de separación y purificación del área 2.

Durante la reacción de deposición (área 3) se genera una pequeña cantidad de H₂. En consecuencia, la corriente de H₂ purificada en el área 4 (corriente 411) tiene un caudal ligeramente superior al que por término medio se necesita en dicho reactor. Sin embargo, en cualquier caso es recomendable purgar una pequeña porción de la corriente 411 e incorporar H₂ fresco. El objetivo consiste en mantener la proporción de H₂ exigida a la entrada del reactor de deposición y, al mismo tiempo, una pureza de H₂ suficientemente elevada. Es necesario recordar que el caudal de H₂ en la corriente de alimentación del reactor de deposición debe ser tal que, la concentración de SiHCl₃ en dicha corriente oscile entre el 5 y el 20 % molar.

La tabla 3.17 resume de forma aproximada la integración de corrientes que se podría realizar en el proceso A.

Tabla 3.17. Reutilización en el reactor de síntesis de clorosilanos (área 1) y el reactor de deposición en fase vapor (área 3) de las corrientes de SiHCl₃, SiCl₄ e H₂ obtenidas en las unidades de separación del proceso A (áreas 2 y 4).

Reactor	Reactor de síntesis (área 1) proceso continuo, 300 días/año		Reactor de deposición (área 3) proceso discontinuo, 162,5 días/año	
	SiCl ₄	H ₂	SiHCl ₃	H ₂
Compuesto de entrada al reactor	SiCl ₄	H ₂	SiHCl ₃	H ₂
Caudal total de entrada al reactor	~3440 mol/h (-585 kg/h)	~9640 mol/h (-19 kg/h)	~4570 mol/h (-618 kg/h)	~25870 mol/h (-52 kg/h)
Área desde la que se puede recircular hacia el reactor	áreas 2 y 4	área 2	áreas 2 y 4	área 4
% de caudal recirculado respecto del caudal total de entrada al reactor	≤ 94 %	≤ 95 %	≤ 100 %	≤ 100 %
% de caudal fresco a reponer respecto del caudal total de entrada al reactor	≥ 6 %	≥ 5 %	≥ 0 %	≥ 0 %
Caudal obtenido en exceso y no necesario a la entrada del reactor	-	-	~153 mol/h (-21 kg/h) 300 días/año, continuo	≥ 866 mol/h (≥ 2 kg/h) 162,5 días/año, discontinuo

3.3.2.2 Corrientes recuperadas en el proceso B (área 2)

La tabla 3.18 muestra que las corrientes de SiHCl₃, SiCl₄ e H₂ obtenidas en la unidad de separación y purificación del proceso B alcanzan los niveles de concentración deseados:

- Concentración de SiHCl₃ en la corriente 235 ≥ 99,999 % molar.
- Concentración de SiCl₄ en la corriente 225 ≥ 98 % molar.
- Concentración de H₂ en las corrientes 214 y 215 ≥ 98 % molar.

El proceso B, cuya capacidad de producción es de 50 t/año de SoG-Si, opera globalmente en continuo durante 300 días/año. En el apartado 3.2.3.2, *Corriente de entrada al área 2 (proceso B)*, se definieron los efluentes del reactor de síntesis (corriente 204) y del reactor de deposición

(corriente 200) cuya mezcla es tratada en el área 2 de este proceso. Los caudales de las corrientes de alimentación en las áreas 1 y 3 que originan, respectivamente, los efluentes 204 y 200 son:

- Al reactor de síntesis (área 1) deben llegar ~9215 mol H₂/h (19 kg H₂/h) y 3290 mol SiCl₄/h (559 kg SiCl₄/h).
- Al sistema de deposición del área 3 se deben alimentar ~2475 mol SiHCl₃/h (335 kg SiHCl₃/h) y ~14010 mol H₂/h (28 kg H₂/h).

Tabla 3.18. Corrientes de SiHCl₃, SiCl₄ e H₂ recuperadas en el proceso B.

Compuesto principal <i>i</i>	SiHCl ₃	SiCl ₄	H ₂	
Área de purificación	2	2	2	2
Producción (días/año)	300	300	300	300
Modo de operación	continuo	continuo	continuo	continuo
Nº corriente	235	225	214	215
<i>q_n</i> (mol/h)	2475,000000	3134,218531	9230,000000	14031,155000
<i>q_m</i> (kg/h)	335,242814	530,361201	22,463816	34,148784
Pureza de <i>i</i> (f. molar)	0,999995	0,980387	0,987878	0,987878
Pureza de <i>i</i> (f. masa)	0,999995	0,984326	0,818251	0,818251
<i>q_{n,i}</i> (mol/h)				
H ₂	0	0	9118,118035	13861,075565
CH ₄	0	0	3,392432	5,157068
SiH ₄	0	0	3,375885	5,131915
B ₂ H ₆	0	0	3,349498	5,091802
PH ₃	0	0	3,284225	4,992575
HCl	0	0,000015	95,467586	145,126814
AsH ₃	0	0,000016	3,012338	4,579262
SiH ₂ Cl ₂	0,000100	0,856900	0	0
BCl ₃	0,001600	0,032300	0	0
SiHCl ₃	2474,988700	51,780300	0	0
SiCl ₄	0,009600	3072,747100	0	0
PCl ₃	0	8,801900	0	0
AlCl ₃	0	0	0	0
<i>q_{m,i}</i> (kg/h)				
H ₂	0	0	18,381033	27,942267
CH ₄	0	0	0,054401	0,082699
SiH ₄	0	0	0,108405	0,164795
B ₂ H ₆	0	0	0,092692	0,140908
PH ₃	0	0	0,111659	0,169741
HCl	0	0	3,480799	5,291401
AsH ₃	0	0,000001	0,234826	0,356974
SiH ₂ Cl ₂	0,000014	0,086500	0	0
BCl ₃	0,000200	0,003800	0	0
SiHCl ₃	335,241000	7,013700	0	0
SiCl ₄	0,001600	522,048400	0	0
PCl ₃	0	1,208800	0	0
AlCl ₃	0	0	0	0

El área 2 del proceso B puede suministrar integramente el caudal de SiHCl_3 que se necesita para la deposición de SoG-Si. No es necesaria la utilización de fuentes de SiHCl_3 ajenas al proceso.

Por otro lado, dada la pequeña generación de H_2 que tiene lugar durante la deposición, las corrientes 214 y 215 del área 2 son suficientes para cubrir completamente la demanda de H_2 durante las reacciones de síntesis y deposición. Sin embargo, y aunque teóricamente no es necesario, sería recomendable realizar alguna purga ocasional sobre las corrientes 214 y 215 y reponer el caudal preciso con H_2 fresco. De esta manera, se mantendría la pureza de ambas corrientes en un nivel adecuado. Además, en ocasiones será necesario aumentar o disminuir el caudal de H_2 que entra al reactor de deposición, con el objetivo de ajustar la concentración de SiHCl_3 en dicha corriente dentro del intervalo 5-20 % molar.

El área 2 de este proceso abastece al reactor de síntesis (área 1) con un caudal aproximado de 3130 mol de SiCl_4 /h. Por tanto, a dicho reactor se deben alimentar, además, ~360 mol/h de SiCl_4 fresco (~27 kg/h). Este caudal supone un 5 % sobre el total de SiCl_4 utilizado en el área 1, valor ligeramente inferior al obtenido en el proceso A.

Los datos recogidos en la tabla 3.19 reflejan la mayor eficacia del proceso B respecto del proceso A en cuanto a la recuperación y aprovechamiento integral de sus corrientes intermedias. Además, el proceso B también presenta otras ventajas importantes. En primer lugar, la operación en continuo de todas sus áreas de trabajo facilita notablemente su funcionamiento y control. En segundo lugar, para la misma capacidad de producción el tiempo de operación se extiende a un periodo más largo de 300 días/año en todas las áreas. Es decir, se manejan caudales más pequeños y el tamaño de los equipos y, en consecuencia, el capital inmovilizado y los costes de producción se reducen.

Tabla 3.19. Reutilización en el reactor de síntesis de clorosilanos (área 1) y el reactor de deposición en fase vapor (área 3) de las corrientes de SiHCl_3 , SiCl_4 e H_2 obtenidas en la unidad de separación del proceso B (área 2).

Reactor	Reactor de síntesis (área 1) proceso continuo, 300 días/año		Reactor de deposición (área 3) proceso continuo, 300 días/año	
	SiCl_4	H_2	SiHCl_3	H_2
Compuesto de entrada al reactor	SiCl_4	H_2	SiHCl_3	H_2
Caudal total de entrada al reactor	~3290 mol/h (~559 kg/h)	~9215 mol/h (~19 kg/h)	~2475 mol/h (~335 kg/h)	~14010 mol/h (~28 kg/h)
Área desde la que se puede recircular hacia el reactor	área 2	área 2	área 2	área 2
% de caudal recirculado respecto del caudal total de entrada al reactor	≤ 95 %	≤ 100 %	≤ 100 %	≤ 100 %
% de caudal fresco a reponer respecto del caudal total de entrada al reactor	≥ 5 %	≥ 0 %	≥ 0 %	≥ 0 %
Caudal obtenido en exceso y no necesario a la entrada del reactor	-	-	-	-

3.3.3 Purgas

La recirculación de las corrientes intermedias del proceso obliga a la realización de purgas que eviten la acumulación global de impurezas y que, por tanto, contribuyan a mantener la concentración de determinadas corrientes en los niveles requeridos.

3.3.3.1 Caudal purgado en el proceso A

En las unidades de separación y purificación del proceso A (áreas 2 y 4) las corrientes 213, 233, 236, 414, 438 y 441 son purgas cuyo caudal total alcanza el valor de 226 mol/h (21 kg/h). El caudal total de SiHCl₃ en dicha purga asciende a 68 mol/h (9 kg/h). Esto es, su purga supone un 1,6 % del total de SiHCl₃ que entra a las áreas 2 y 4. El resto del caudal purgado corresponde a las impurezas que acompañan al SiHCl₃.

3.3.3.2 Caudal purgado en el proceso B

Las corrientes de purga en el área 2 del proceso B son las corrientes 218, 238 y 241. Su caudal total es de 276 mol/h (30 kg/h), de los que 142 mol/h (19 kg/h) corresponden a SiHCl₃. Por tanto, se purga un 5,3 % del total de SiHCl₃ que entra a la unidad de separación y purificación. Es decir, en el proceso B las purgas son de mayor magnitud que en el proceso A.

A pesar de todo, y aunque todavía es posible mejorar la configuración y las condiciones de operación de esta unidad, estas purgas son de pequeña cuantía y se pueden considerar aceptables. La razón por la cual las purgas son mayores en el proceso B está relacionada con la purificación conjunta de los efluentes de ambos reactores. El efluente del reactor de deposición (corriente 200) tiene un mayor contenido en SiCl₄, HCl e H₂, y carece de otro tipo de impurezas tales como CH₄, SiH₄, B₂H₆, PH₃, AsH₃, SiH₂Cl₂, BCl₃ y PCl₃ que están presentes en el efluente del reactor de síntesis (corriente 204). Entonces, al combinar ambos efluentes el contenido en impurezas aumenta respecto al que se obtiene cuando se tratan de forma individual. Además, estas impurezas abarcan todo el intervalo desde los compuestos más ligeros hasta los más pesados que el SiHCl₃, siendo necesaria la realización de purgas más grandes para alcanzar la concentración deseada. Por otro lado, tal y como muestran las tablas 3.16 y 3.18, la corriente de SiHCl₃ obtenida en el proceso B (corriente 235) tiene una pureza mayor que la obtenida en el proceso A (corrientes 230 y 435). Una pureza de SiHCl₃ mayor requiere purgar mayores caudales.

3.4 Equipos de la unidad de purificación

El objetivo final de este trabajo es el cálculo y diseño de las columnas de destilación utilizadas para la separación de las mezclas de clorosilanos e impurezas:

- Columnas D-240, D-260, D-440 y D-460 del proceso A (áreas 2 y 4).
- Columnas D-240 y D-260 del proceso B (área 2).

En este apartado se recogen los resultados correspondientes a los cálculos hidráulicos realizados sobre dichas columnas, y se describe su estructura y configuración interna.

Además, también se identifican otros equipos que aparecen en el diagrama de flujo (planos 3.3 a 3.5) tales como los intercambiadores de calor, el módulo de membranas para la purificación de H₂, los filtros, las bombas y los compresores.

3.4.1 Columnas de destilación

La tabla 3.20 reúne los parámetros básicos de las columnas e identifica las corrientes del diagrama de flujo (planos 3.3 a 3.5) que son tratadas en cada una de ellas.

Tabla 3.20. Datos básicos de las columnas de destilación de cada unidad propuesta para la purificación de SiHCl_3 .

Equipo	Área 2 (proceso A)-plano 3.3		Área 4 (proceso A)-plano 3.4		Área 2 (proceso B)-plano 3.5	
	D-240	D-260	D-440	D-460	D-240	D-260
Descripción	1ª columna	2ª columna	1ª columna	2ª columna	1ª columna	2ª columna
Corr. alimentación	219	229	421	434	224	234
Corr. destilado	221 y 222	231 y 232	426 y 427	436 y 437	226 y 227	236 y 237
Corr. residuo	220	230	422	435	225	235
N	63	31	64	32	66	28
N_A	59	4	61	4	62	4
T_A (°C)	62,0	25,0	69,4	25,0	65,3	25,0
T_1 (°C)	47,0	15,0	46,0	16,0	47,0	34,0
T_n (°C)	102,0	72,1	106,8	81,3	103,9	68,7
P_1 (bar)	3,60	3,40	4,10	4,30	3,80	3,10
L_D/D (mol/mol)	19,00	19,00	19,00	10,00	19,00	8,00
L_R/R (mol/mol)	9,86	23,09	11,29	7,13	21,16	14,12

Las columnas de destilación utilizadas en los procesos A y B son columnas de relleno. No se utilizaron columnas de platos por los siguientes motivos principales [18-20]:

- Las columnas de destilación de los procesos A y B tienen un diámetro inferior a 80 cm. En columnas de diámetro inferior a 2-3 ft (70-90 cm), el acceso a su interior para la instalación o el mantenimiento de los platos presenta una gran complejidad mecánica y supone un coste elevado. En estas condiciones es recomendable la utilización de columnas de relleno.
- Ciertos tipos de relleno tienen una eficacia de separación muy superior a la de los platos, lo que permite reducir notablemente la altura de las columnas. En los procesos A y B, las columnas son de pequeño diámetro y elevado número de pisos teóricos. Además, la nave en cuyo interior deben instalarse los equipos de la planta tiene una altura limitada. Por tanto, en esta ocasión la utilización de relleno es una opción realmente apropiada. Por otro lado, las columnas de relleno permiten adoptar una solución de compromiso más flexible entre capacidad y eficacia de separación. Si se utilizan rellenos pequeños se pierde capacidad para ganar etapas de separación. Por el contrario, rellenos grandes aumentan la capacidad de la columna a expensas de la pérdida de su eficacia de separación.
- Cuando las columnas de destilación son de diámetro reducido y la corriente líquida es corrosiva, ocasiona ensuciamiento o arrastra sólidos, la sustitución del relleno cuando se deteriora es una alternativa incluso más económica que la desinstalación y/o sustitución de los platos.

- La retención de líquido (*hold-up*) en una columna de relleno es inferior que en columnas de platos, y los clorosilanos son compuestos de los que, por sus propiedades, interesa mantener un inventario reducido en el interior de las columnas.
- La caída de presión por piso teórico de separación es inferior en las columnas de relleno. Esta ventaja contribuye a la economía del proceso, especialmente cuando la columna opera a baja presión y su corriente de destilado debe ser comprimida. Por ejemplo, en este proceso la presión de operación en ambas columnas de destilación es similar. Entonces, si la caída de presión en la primera columna es de pequeña magnitud, menor es la relación de compresión posterior a la que se debe someter el destilado y, en consecuencia, menor es el gasto energético.

No obstante, las columnas de relleno también presentan algunas limitaciones entre las que es posible citar las siguientes:

- El cálculo y diseño de los elementos internos de una columna de relleno es menos preciso que el de una columna de platos. En particular, el diseño de una columna de relleno tal que su intervalo estable de operación o relación de retorno sea superior a 2 ó 3 es una tarea compleja. La relación de retorno (*turndown*) es la relación entre el caudal máximo y el caudal mínimo que puede manejar una columna de destilación. Puesto que la unidad de separación objetivo de este trabajo tiene escala de planta piloto y es de carácter experimental, no es esencial que esta relación sea especialmente elevada. Es suficiente con que las columnas sean flexibles para soportar los periodos de puesta en marcha y parada.
- La acumulación de partículas sólidas sobre los rellenos se da con mayor facilidad que sobre los platos. Por tanto, es indispensable la presencia de filtros a la entrada de las columnas, así como la selección previa de rellenos y elementos internos adecuados que no favorezcan la acumulación de sólidos.

A continuación, se describen los cálculos hidráulicos, el tipo de relleno y elementos internos seleccionados, así como el diseño mecánico preliminar de las columnas.

3.4.1.1 Elección del relleno

Actualmente, los rellenos más frecuentemente utilizados en columnas de destilación son los rellenos al azar y los rellenos estructurales [18-19, 21]. En las columnas de destilación de este proceso se decidió utilizar un relleno estructural de hoja corrugada. Los principales motivos para esta elección se pueden consultar en el anexo 3.B.

Cada tipo de relleno estructural de hoja corrugada tiene unas características geométricas y operativas específicas que proporciona su fabricante. En general, las propiedades del relleno sobre las que a priori se toma una primera decisión son el material con el que está construido y su superficie específica. A su vez, deben comprobarse los datos correspondientes a los intervalos de caudal, eficacia o caída de presión dentro de los cuales su funcionamiento es satisfactorio. El relleno elegido debe permitir alcanzar los objetivos de separación exigidos en las condiciones concretas del proceso.

En lo que se refiere al material del relleno, éste deber ser tal que su deterioro y corrosión en las condiciones de operación y dada la naturaleza de la corriente sean mínimos.

Las condiciones de operación de estas columnas son relativamente suaves, tanto en términos de presión como de temperatura (véanse las tablas 3.41 a 3.43 y las tablas 3.45 a 3.50 de los anexos). El aspecto más delicado está relacionado con el manejo de los clorosilanos. Todos los equipos, las líneas y las conexiones del proceso deben estar aisladas del ambiente exterior. Se debe evitar el contacto de los clorosilanos con el oxígeno y la humedad ambiental porque, entonces, se descompondrían para dar sílice (SiO_2) y cloruro de hidrógeno (HCl), obligando a la parada inmediata de la zona afectada. Es decir, la circulación de los clorosilanos en un entorno seco e inerte tiene prioridad absoluta. En estas condiciones, el acero ASTM 316 es un material adecuado. Sus características generales son [22]:

- Es un acero austenítico de gran resistencia bajo condiciones criogénicas y de alta temperatura y, además, fácilmente soldable.
- Su bajo contenido en carbono le proporciona excelentes propiedades mecánicas tales como una gran ductilidad, maleabilidad y resistencia al impacto.
- Su contenido en cromo (Cr) y molibdeno (Mo) garantizan su resistencia a la corrosión en ambientes agresivos. El cromo pasiva la superficie del acero con la formación de una película de óxido de cromo que proporciona al material propiedades antioxidantes. El molibdeno contribuye a aumentar su resistencia a la corrosión por picaduras y a la corrosión bajo tensiones. Ambos elementos también aumentan la dureza del acero.
- El níquel (Ni) mejora la maleabilidad y soldabilidad del acero, así como su dureza y resistencia al impacto puesto que es un elemento que no forma carburos sino que permanece en disolución.
- Su corrosión en un ambiente 100 % de HCl , seco hasta 250 °C o húmedo hasta 20 °C, oscila entre 0,1 y 1 mm/año. Normalmente, cuando se realiza el diseño mecánico de los equipos se admite una corrosión mínima de 2 mm/año (norma ASME VIII-1).

En el anexo 3.C, la tabla 3.44 recoge información más detallada sobre las principales propiedades mecánicas y físicas del acero ASTM 316.

En cuanto a la superficie específica del relleno, hay que tener en cuenta que la eficacia de los rellenos estructurales de hoja corrugada aumenta al disminuir el espacio entre hojas adyacentes. Por tanto, su eficacia mejora cuando aumenta su superficie específica y se favorece la distribución uniforme y el contacto íntimo entre líquido y vapor en el lecho. Es decir, el tamaño del relleno que maximiza la eficacia minimiza la capacidad, debiendo adoptar una solución de compromiso.

En este proceso, el objetivo básico no es maximizar la capacidad de las columnas sino la eficacia de la separación. Interesa potenciar esta última propiedad debido a los niveles de concentración tan altos que se exigen, y porque a mayor eficacia del relleno menor es la altura final de las columnas. Por ese motivo se buscó un relleno de gran superficie específica que, por otro lado, suponen un coste superior dado su mayor peso por unidad de volumen. A pesar de ello, no se espera que el coste aumente de forma acusada ya que las columnas son de pequeño diámetro. Quizá el principal inconveniente de la utilización de un relleno de gran superficie específica es su menor resistencia al ensuciamiento. Por tanto, en este proceso la presencia de filtros y ciclones es de vital importancia.

Tras una búsqueda exhaustiva, se eligió el relleno estructural Mellapalk Plus® 752Y de Sulzer Chemtech Ltd.. Se trata de uno de los rellenos de mayor eficacia de separación y, por tanto, menor altura equivalente del plato teórico (*HETP*). Además, tiene una gran capacidad y su

rendimiento ha sido confirmado con ensayos de categoría 1 en las instalaciones del consorcio F.R.I. (Fractionation Research Inc.) [23-24].

La figura 3.13 revela que, para un factor F entre 0,3 y 2,3 Pa^{0,5} y una presión de operación de 0,96 bar, la $HETP$ del relleno Mellapak Plus® 752Y permanece prácticamente constante y con el valor de -0,16 m (-6”). El factor F es una medida del flujo de vapor en la columna y se calcula a partir de su velocidad superficial (u_s) y densidad (ρ_v), tal y como indica la ecuación (3.9).

$$\text{factor } F = u_s \sqrt{\rho_v} \quad (\text{Pa}^{0,5}) \quad (3.9)$$

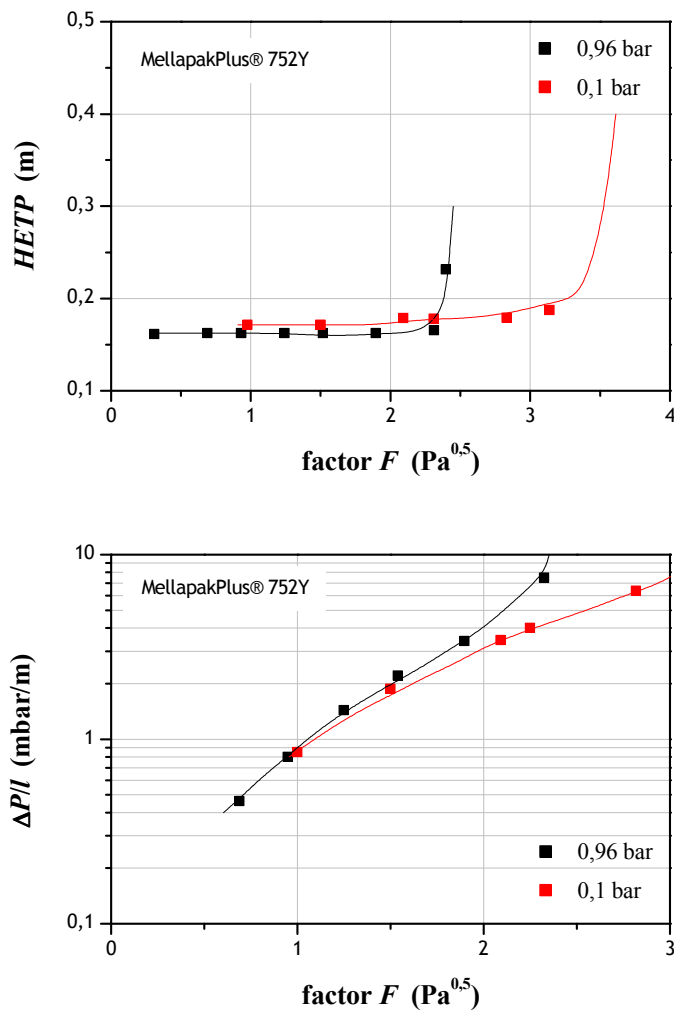


Figura 3.13. Eficacia de separación ($HETP$) y caída de presión por unidad de longitud ($\Delta P/l$) en función del factor F para el relleno MellapakPlus® 752Y. Presión de separación: 0,96 bar y 0,1 bar. Fuente: adaptación de [23-26].

Las tablas 3.45 a 3.50 del anexo 3.D recogen los perfiles de propiedades de cada una de las columnas de destilación de los procesos A y B. Entre dichas propiedades se encuentra el factor F para cada piso teórico de separación que, en todos los casos, oscila entre 1 y 1,5 Pa^{0,5}. Por tanto, la $HETP$ de -0,16 estimada para el relleno MellaPak Plus® 752Y es apropiada para las condiciones

de flujo de estas columnas, existiendo incluso cierto margen en caso de un aumento de los caudales de trabajo. Aunque las columnas de este proceso trabajan a una presión en torno a 3-4 bar, la *HETP* estimada a partir de los datos a 0,96 bar (figura 3.13) es aceptable. La figura 3.13 indica que el efecto de la presión de separación sobre la eficacia del relleno MellapakPlus® 752Y es poco significativo, o incluso positivo si no se trabaja a vacío. Además, en el intervalo del factor F de 1-1,5 Pa^{0,5}, la presión de separación tampoco parece tener una gran influencia sobre la caída de presión por unidad de longitud ($\Delta P/l$).

Finalmente, tal y como recomiendan algunos autores [19], el cálculo y diseño de estas columnas se realizó con una *HETP* un 10 % mayor que la obtenida a partir de la información de Sulzer [23-26]. Es decir, se utilizó una *HETP* de -0,18 m (-7").

Evidentemente, se pudo haber elegido otro tipo de relleno estructural de hoja corrugada. Sin embargo, se consideró que el relleno MellapakPlus® 752Y se ajusta bastante bien a las condiciones de esta separación, y que su eficacia es bastante elevada a la vez que estable en un amplio intervalo de presión y caudales de operación. Otros rellenos comerciales tenían una eficacia inferior o de variación apreciable en dichos intervalos. Por ejemplo, los rellenos estructurales Flexipac®, Intalox® y Gempak® de Koch-Glitsch tienen *HETPs* que oscilan entre 8" en el mejor de los casos hasta valores superiores a 20". La eficacia del relleno MAX-PAC™ de Jaeger puede oscilar entre 10" y 40" para valores del factor F entre 1 y 2 Pa^{0,5}. La *HETP* de los rellenos Montz-Pak B1-350 y Montz-Pak BSH-750 es del orden de 11-15" y 6", respectivamente. Más información relativa a la eficacia de separación de un amplio número de rellenos se puede consultar en las referencias [19] y [26].

Las principales características geométricas y superficiales del relleno MellapakPlus® 752Y se recogen en la tabla 3.21.

Tabla 3.21. Características del relleno estructural MellapakPlus® 752Y utilizado en las columnas de destilación de los procesos A y B. Fuente: [19, 25, 27].

Nombre del relleno	MellapakPlus® 752Y
Fabricante	Sulzer Chemtech Ltd.
Tipo de relleno	relleno estructural corrugado
Material	acero inoxidable ASTM 316
Características superficiales	
tipo de hoja del relleno estructural	hoja corrugada, texturada y perforada
espesor de hoja (t)	0,004-0,008 in (10,16·10 ⁻⁵ -20,32·10 ⁻⁵ m)
superficie específica del relleno (a_p)	495 m ² /m ³
fracción hueca del relleno (ε)	0,978
factor de empaquetamiento en la curva GPDC (figura 3.16) (F_p)	40 ft ⁻¹ (131 m ⁻¹)
Geometría del elemento de relleno	
altura del elemento de relleno (h_p)	8-12 in (0,20-0,30 m)
ángulo de rotación de elementos adyacentes (θ)	90 °
ángulo de inclinación de las hojas respecto al eje vertical (θ)	45 °
Geometría de corrugado	
ángulo (θ)	45 ° (vértice redondeado)
altura (h)	0,47 in (11,94·10 ⁻³ m)
longitud de la base (B)	0,95 in (24,13·10 ⁻³ m)
longitud lateral (S)	0,67 in (17,02·10 ⁻³ m)

Una importante característica de corrugado del relleno MellapakPlus® es que la orientación de la parte superior e inferior de cada elemento de relleno se aproxima gradualmente al eje vertical (véase la figura 3.14). La principales ventajas de esta geometría son:

- El flujo de vapor cambia suavemente de dirección en la interfaz entre dos elementos de relleno.
- El flujo de vapor en la interfaz es casi paralelo al eje vertical de la columna, disminuyendo su velocidad en un ~25 % respecto del valor que alcanza en el interior del elemento de relleno.

Los dos factores anteriores reducen la caída de presión y las fuerzas de corte en esta zona, que son especialmente críticas debido a la presencia de películas de líquido de mayor espesor y menos estables. En consecuencia, el riesgo de inundación prematura en esta zona disminuye drásticamente [23-26, 28-29] .

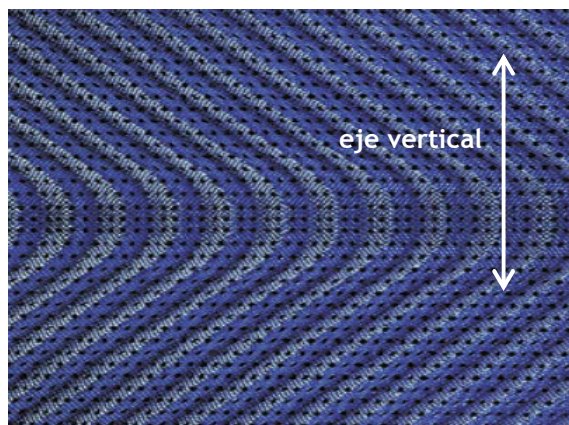


Figura 3.14. Geometría característica de la interfaz entre elementos de relleno MellapakPlus® adyacentes. Fuente: [23, 25-26, 28].

3.4.1.2 Cálculos hidráulicos

El estudio fluidodinámico de una columna de relleno es imprescindible para evaluar si su diseño y operación son apropiados. Los cálculos hidráulicos de una columna se aplican para determinar sus condiciones de inundación, máxima capacidad de operación (MCO), caída de presión y otras magnitudes características de su funcionamiento. Una vez elegido el relleno, el diseño de la columna y concretamente el cálculo de su diámetro deben realizarse atendiendo a dichas magnitudes.

La figura 3.15 es una representación de la tendencia habitual de la caída de presión y la eficacia de separación en función de los caudales de vapor y líquido en una columna con relleno estructural de hoja corrugada [19, 26].

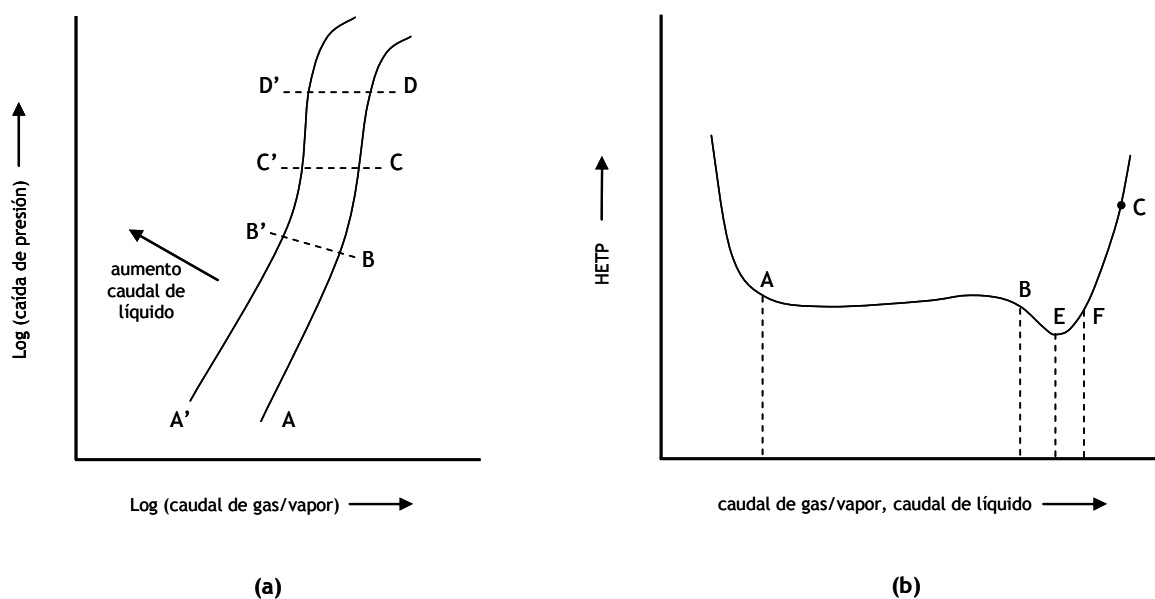


Figura 3.15. Curvas características en una columna con relleno estructural de hoja corrugada: (a) caída de presión frente a caudal de vapor, (b) eficacia de separación frente a caudales de vapor y líquido. Fuente: adaptación de [19].

La figura 3.15a indica que, a caudal de líquido constante, la caída de presión aumenta de manera gradual a medida que lo hace el caudal de vapor en la denominada “región de pre-carga” (región A-B). En un relleno estructural de hoja corrugada esa caída de presión se debe a cambios en la dirección de flujo, dado que los huecos de este relleno son regulares y de tamaño uniforme. Si el caudal de vapor sigue en aumento, se alcanza un punto en el que su velocidad es tal que dificulta el drenaje de la fase líquida. Entonces, el líquido empieza a acumularse o “cargar” el lecho, reduciendo la sección de paso disponible para el flujo de la fase vapor. Esta zona recibe el nombre de “región de carga” (región B-C) y se caracteriza porque la presión disminuye con mayor rapidez. Concretamente, ante una subida mayor de la velocidad del vapor se alcanza un punto de operación, el “punto de inundación” (punto C), en el que el volumen del líquido acumulado es tan grande que su presencia ya es continua sobre toda la superficie del relleno. Se dice que la columna se ha inundado y, en estas condiciones, se produce un aumento muy acusado de la caída de presión.

A mayor caudal de líquido, la tendencia es similar. La única diferencia radica en que la presencia de más líquido reduce progresivamente el paso libre para la fase vapor. Entonces, la curva de caída de presión, aunque prácticamente paralela a la que se obtiene a menor caudal de líquido, se localiza ligeramente por encima (curva A'-B'-C').

La figura 3.15b muestra que la eficacia de separación es prácticamente constante en la “región de pre-carga” (región A-B). Al aumentar la velocidad del gas más allá del punto B, ya en la “región de carga”, la eficacia pasa inicialmente por un máximo (punto E) debido a la mayor retención (*holdup*) de líquido. A continuación, la eficacia decae (región E-C) debido al fuerte arrastre de líquido por parte del vapor, llegando finalmente al “punto de inundación” (punto C). La MCO se alcanzaría en el punto F y corresponde al máximo caudal de vapor que proporciona una eficacia normal de separación.

Por regla general, las columnas de relleno se diseñan para condiciones de operación en la región A-B porque la eficacia de presión es independiente de los caudales y la caída de presión aumenta

de manera uniforme con el flujo de vapor. Aunque la eficacia de separación es mayor en la región B-F, esta zona se evita dada su gran proximidad al punto de inundación. En la práctica, el criterio más conservador es dimensionar las columnas bajo unas condiciones que correspondan al 70-80 % de la velocidad superficial que se alcanza en el punto de inundación. También se puede realizar el diseño con un margen del 10-20 % respecto del punto de MCO que, aproximadamente, se ubica un 5 % por debajo del punto de inundación. Por tanto, atendiendo a este criterio, el diseño de las columnas debe realizarse bajo unas condiciones que corresponden al 75-85 % de la velocidad de inundación [19]. Además, la caída de presión estimada ($\Delta P/l$) no debe superar un valor máximo recomendado ($\Delta P_{\max}/l$). En el caso de rellenos estructurales, Sulzer recomienda una caída máxima de presión de 12 mbar/m [30].

En los cálculos hidráulicos de cada columna de destilación se utilizaron los datos correspondientes a los máximos caudales de líquido y vapor. Esta información se obtiene a partir de los perfiles recogidos en las tablas 3.45 a 3.50 del anexo 3.D.

Inicialmente, se realizó una primera estimación del diámetro del relleno en los sectores de agotamiento y enriquecimiento de cada columna. Se utilizaron unas condiciones de diseño del orden del 75 % de la velocidad de inundación. Puesto que los diámetros calculados para ambas secciones no diferían mucho entre sí, se eligió el mayor de ellos como diámetro del relleno (d) y, por tanto, como diámetro interno de toda la columna. A continuación, con dicho diámetro se recalculó el punto de inundación y se procedió a la estimación de las condiciones de MCO, la retención de líquido (*holdup*) y la mínima velocidad de mojado.

La práctica habitual en la industria es la interpolación de las magnitudes anteriores mediante gráficas GPDC (*Generalized Pressure Drop Correlation*) específicas para cada relleno. En estas gráficas, las correlaciones generalizadas para la caída de presión se combinan con datos experimentales reales. Aunque se podrían utilizar únicamente correlaciones empíricas, siempre que sea posible se debe recurrir a la interpolación ya que es más precisa y fiable. La figura 3.16 presenta la gráfica GPDC del relleno MellapakPlus® 752Y [27].

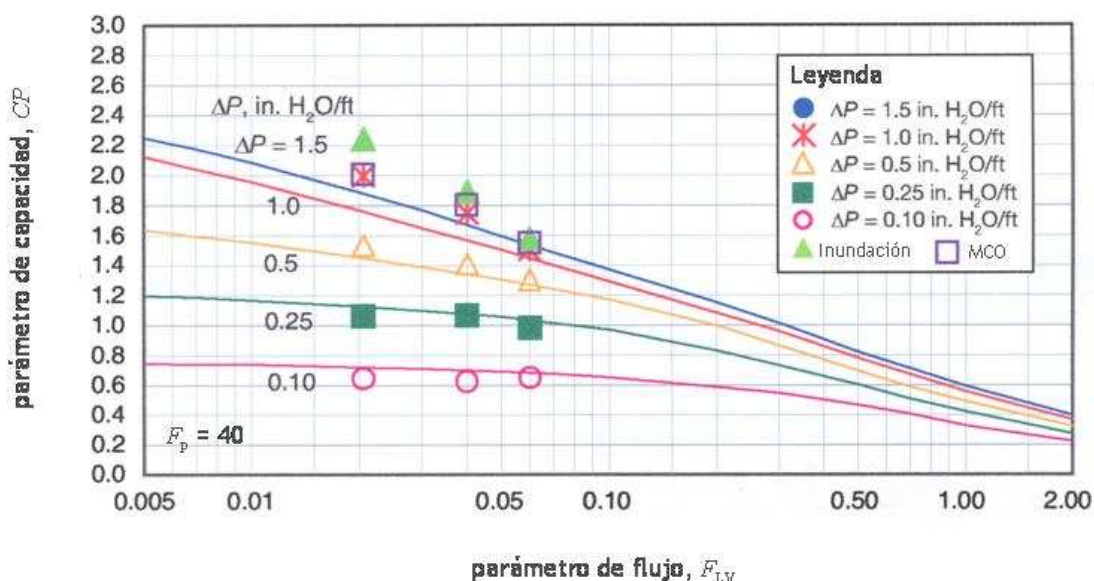


Figura 3.16. Gráfica de interpolación GPDC del relleno MellapakPlus® 752Y. Fuente: adaptación de [27].

En caso de que las condiciones de operación sean tales que en la gráfica GPDC no existan suficientes datos experimentales para la inundación o la MCO, entonces su estimación se puede efectuar mediante las correlaciones de Kister y Gill (ecuaciones (3.10) y (3.11)) [19, 27].

$$\Delta P_{\text{inundación}} / l = 0,12 F_p^{0,7} \quad (3.10)$$

$$u_{s, \text{MCO}} = 0,95 u_{s, \text{inundación}} \quad (3.11)$$

El uso de la gráfica GPDC (figura 3.16) requiere el cálculo del parámetro de flujo (F_{LV}) y el parámetro de capacidad (CP).

F_{LV} es un parámetro de valor constante para cada columna objeto de diseño y representa la relación entre la energía cinética del líquido y la energía cinética del vapor. Se calcula, tal y como indica la ecuación (3.12), a partir de los caudales máscicos de líquido ($q_{m,L}$) y vapor ($q_{m,v}$) y sus densidades (ρ_L y ρ_V).

$$F_{LV} = \frac{q_{m,L}}{q_{m,v}} \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}} \quad (3.12)$$

Por otro lado, CP se calcula como indica la ecuación (3.13) utilizando el factor C (C_s), el factor de empaquetamiento del relleno (F_p) y la viscosidad cinemática de la fase líquida (ν_L). El parámetro de capacidad describe el balance entre las fuerzas de cantidad de movimiento de la fase vapor, que actúan atrapando las gotas de líquido, y las fuerzas gravitacionales, que resisten el arrastre ascendente del líquido. Los valores de CP y C_s son diferentes según estén referidos a las condiciones de diseño o a los puntos de inundación o MCO.

$$CP = C_s F_p^{0,5} \nu_L^{0,05} \quad (3.13)$$

donde:

- C_s (en ft/s) representa la velocidad superficial del vapor (u_s) corregida con las densidades de las fases líquida y vapor (ρ_L y ρ_V):

$$C_s = u_s \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L - \rho_V}} \quad (3.14)$$

- F_p es un parámetro empírico que depende del tamaño y la forma del relleno. En la gráfica GPDC del relleno Mellapak® Plus 752Y su valor es 40 (véase la figura 3.16).
- ν_L (en cSt) se obtiene dividiendo la viscosidad dinámica del líquido, μ_L (en cP), entre su gravedad específica.

Una vez estimado el diámetro interno de la columna, se calcula la velocidad superficial del vapor en las condiciones de diseño ($u_{s, \text{diseño}}$) para obtener $C_{s, \text{diseño}}$ y $CP_{\text{diseño}}$. La caída de presión media en la columna ($\Delta P/l$) se estima, entonces, con ayuda de la figura 3.16 y los valores calculados para F_{LV} y $CP_{\text{diseño}}$.

En cuanto a la evaluación del punto de inundación, la primera opción consiste en utilizar los datos experimentales que conforman la curva de inundación en la figura 3.16. Concretamente, a partir de dicha curva se estima el parámetro de capacidad en el punto de inundación ($CP_{\text{inundación}}$) utilizando el F_{LV} calculado. Si la gráfica GPDC no proporciona datos experimentales suficientes, entonces se debe proceder de otra manera. Se utiliza la ecuación (3.10) para estimar la caída de presión en el punto de inundación ($\Delta P_{\text{inundación}}/l$), y a partir de la curva correspondiente de caída de presión de la figura 3.16 y de F_{LV} se estima $CP_{\text{inundación}}$. La evaluación del margen de operación en las condiciones de diseño respecto de las condiciones de inundación se efectúa tal y como se indica a continuación:

$$\% \text{ inundación} = \frac{CP_{\text{diseño}}}{CP_{\text{inundación}}} 100 \quad (3.15)$$

La estimación del punto de MCO sigue un procedimiento similar al anterior. La única diferencia radica en que si no se dispone de datos experimentales, se utiliza la ecuación (3.11) para calcular la velocidad superficial en el punto de MCO ($u_{s, \text{MCO}}$). Con dicha velocidad se calculan $C_{s, \text{MCO}}$ y CP_{MCO} . La situación de las condiciones de diseño respecto al punto de MCO se evalúa de la siguiente manera:

$$\% \text{ MCO} = \frac{CP_{\text{diseño}}}{CP_{\text{MCO}}} 100 \quad (3.16)$$

Las tablas 3.22 a 3.27 reúnen los resultados obtenidos en los cálculos hidráulicos realizados sobre las columnas de los procesos A y B.

Tabla 3.22. Cálculos hidráulicos de la columna D-240 (área 2-proceso A): $N = 63$, $N_A = 59$, $L_D/D = 19$ mol/mol, $P_1 = 3,6$ bar y $T_1 = 47$ °C.

DISEÑO	
diámetro del lecho relleno (d)	0,52 m
área de la sección transversal del lecho (A_s)	0,22 m ²
nº total de pisos teóricos de separación (N)	61 (del piso 2 al piso 62)
sector enriquecimiento (N_e)	57 (del piso 2 al piso 58)
sector agotamiento (N_a)	4 (del piso 59 al piso 62)
altura equivalente del piso teórico ($HETP$)	0,1778 m (7 in)
altura total de lecho de relleno ($N \times HETP$)	10,8 m
sector enriquecimiento ($N_e \times HETP$)	10,1 m
sector agotamiento ($N_a \times HETP$)	0,7 m
parámetro de flujo (F_{LV})	0,1502
factor C ($C_{s, \text{diseño}}$)	0,0369 m/s (0,1211 ft/s)
velocidad superficial del vapor ($u_{s, \text{diseño}}$)	0,2743 m/s (0,8998 ft/s)
parámetro de capacidad ($CP_{\text{diseño}}$)	0,6961
velocidad superficial del líquido (G)	0,0053 m ³ /s/m ² (7,75 gal(US)/min/ft ²)
caída de presión media/longitud lecho ($\Delta P/l$)	1,31 mbar/m (0,16 in de H ₂ O/ft)
caída de presión media total en la columna (ΔP)	0,014 bar
máxima caída de presión recomendada/longitud lecho ($\Delta P_{\text{max}}/l$)	12 mbar/m (1,47 in de H ₂ O/ft)
INUNDACIÓN ¹	
factor C ($C_{s, \text{inundación}}$)	0,0465 m/s (0,1527 ft/s)
velocidad superficial del vapor ($u_{s, \text{inundación}}$)	0,3457 m/s (1,1341 ft/s)
parámetro de capacidad ($CP_{\text{inundación}}$)	0,8774
% inundación	79 %
MÁXIMA CAPACIDAD DE OPERACIÓN (MCO) ²	
factor C ($C_{s, \text{MCO}}$)	0,0442 m/s (0,1450 ft/s)
velocidad superficial del vapor ($u_{s, \text{MCO}}$)	0,3284 m/s (1,0774 ft/s)
parámetro de capacidad (CP_{MCO})	0,8335
% MCO	84 %
RETENCIÓN DE LÍQUIDO (holdup)	
volumen de líquido retenido por piso de separación (h_L)	0,0021 m ³ /piso
% h_L /volumen de lecho	5,4 %
MÍNIMA VELOCIDAD DE MOJADO	
% capacidad mínima respecto de capacidad de diseño	60 %
caudal mínimo de líquido bajo condiciones de diseño ($q_{L, \text{min}}$)	0,0007 m ³ /s (11,15 gal(US)/min)
caudal mínimo de líquido a capacidad mínima ($q_{L, \text{min}} @ C_{\text{min}}$)	0,0004 m ³ /s (6,69 gal(US)/min)
velocidad mínima de líquido a capacidad mínima ($G_{\text{min}} @ C_{\text{min}}$)	0,0020 m ³ /s/m ² (2,88 gal(US)/min/ft ²)

¹ Valores obtenidos por interpolación, aunque deben ser utilizados con precaución porque se alejan ligeramente de los datos experimentales.

² Valores obtenidos a partir de la correlación de Kister y Gill (ecuación (3.11)).

Tabla 3.23. Cálculos hidráulicos de la columna D-260 (área 2-proceso A): $N = 31$, $N_A = 4$, $L_D/D = 19$ mol/mol, $P_1 = 3,4$ bar y $T_1 = 15$ °C.

DISEÑO	
diámetro del lecho relleno (d)	0,43 m
área de la sección transversal del lecho (A_s)	0,15 m ²
n° total de pisos teóricos de separación (N)	29 (del piso 2 al piso 30)
sector enriquecimiento (N_e)	3 (del piso 2 al piso 4)
sector agotamiento (N_a)	26 (del piso 5 al piso 30)
altura equivalente del piso teórico ($HETP$)	0,1778 m (7 in)
altura total de lecho de relleno ($N \times HETP$)	5,2 m
sector enriquecimiento ($N_e \times HETP$)	0,5 m
sector agotamiento ($N_a \times HETP$)	4,6 m
parámetro de flujo (F_{LV})	0,1277
factor C ($C_{s, \text{diseño}}$)	0,0389 m/s (0,1275 ft/s)
velocidad superficial del vapor ($u_{s, \text{diseño}}$)	0,3177 m/s (1,0422 ft/s)
parámetro de capacidad ($CP_{\text{diseño}}$)	0,7351
velocidad superficial del líquido (G)	0,0049 m ³ /s/m ² (7,20 gal(US)/min/ft ²)
caída de presión media/longitud lecho ($\Delta P/l$)	1,70 mbar/m (0,21 in de H ₂ O/ft)
caída de presión media total en la columna (ΔP)	0,009 bar
máxima caída de presión recomendada/longitud lecho ($\Delta P_{\text{max}}/l$)	12 mbar/m (1,47 in de H ₂ O/ft)
INUNDACIÓN ¹	
factor C ($C_{s, \text{inundación}}$)	0,0544 m/s (0,1784 ft/s)
velocidad superficial del vapor ($u_{s, \text{inundación}}$)	0,4444 m/s (1,4581 ft/s)
parámetro de capacidad ($CP_{\text{inundación}}$)	1,0284
% inundación	71 %
MÁXIMA CAPACIDAD DE OPERACIÓN (MCO) ¹	
factor C ($C_{s, \text{MCO}}$)	0,0502 m/s (0,1645 ft/s)
velocidad superficial del vapor ($u_{s, \text{MCO}}$)	0,4099 m/s (1,3447 ft/s)
parámetro de capacidad (CP_{MCO})	0,9484
% MCO	78 %
RETENCIÓN DE LÍQUIDO (holdup)	
volumen de líquido retenido por piso de separación (h_L)	0,0014 m ³ /piso
% h_L /volumen de lecho	5,3 %
MÍNIMA VELOCIDAD DE MOJADO	
% capacidad mínima respecto de capacidad de diseño	60 %
caudal mínimo de líquido bajo condiciones de diseño ($q_{L, \text{min}}$)	0,0005 m ³ /s (7,42 gal(US)/min)
caudal mínimo de líquido a capacidad mínima ($q_{L, \text{min}} @ C_{\text{min}}$)	0,0003 m ³ /s (4,45 gal(US)/min)
velocidad mínima de líquido a capacidad mínima ($G_{\text{min}} @ C_{\text{min}}$)	0,0019 m ³ /s/m ² (2,84 gal(US)/min/ft ²)

¹ Valores obtenidos por interpolación.

Tabla 3.24. Cálculos hidráulicos de la columna D-440 (área 4-proceso A): $N = 64$, $N_A = 61$, $L_D/D = 19$ mol/mol, $P_1 = 4,1$ bar y $T_1 = 46$ °C.

DISEÑO	
diámetro del lecho relleno (d)	0,85 m
área de la sección transversal del lecho (A_s)	0,57 m ²
nº total de pisos teóricos de separación (N)	62 (del piso 2 al piso 63)
sector enriquecimiento (N_e)	59 (del piso 2 al piso 60)
sector agotamiento (N_a)	3 (del piso 61 al piso 63)
altura equivalente del piso teórico ($HETP$)	0,1778 m (7 in)
altura total de lecho de relleno ($N \times HETP$)	11,0 m
sector enriquecimiento ($N_e \times HETP$)	10,5 m
sector agotamiento ($N_a \times HETP$)	0,5 m
parámetro de flujo (F_{LV})	0,1592
factor C ($C_{s, \text{diseño}}$)	0,0362 m/s (0,1189 ft/s)
velocidad superficial del vapor ($u_{s, \text{diseño}}$)	0,2528 m/s (0,8294 ft/s)
parámetro de capacidad ($CP_{\text{diseño}}$)	0,6830
velocidad superficial del líquido (G)	0,0054 m ³ /s/m ² (7,89 gal(US)/min/ft ²)
caída de presión media/longitud lecho ($\Delta P/l$)	1,25 mbar/m (0,15 in de H ₂ O/ft)
caída de presión media total en la columna (ΔP)	0,014 bar
máxima caída de presión recomendada/longitud lecho ($\Delta P_{\text{max}}/l$)	12 mbar/m (1,47 in de H ₂ O/ft)
INUNDACIÓN ¹	
factor C ($C_{s, \text{inundación}}$)	0,0452 m/s (0,1483 ft/s)
velocidad superficial del vapor ($u_{s, \text{inundación}}$)	0,3152 m/s (1,0341 ft/s)
parámetro de capacidad ($CP_{\text{inundación}}$)	0,8516
% inundación	80 %
MÁXIMA CAPACIDAD DE OPERACIÓN (MCO) ²	
factor C ($C_{s, \text{MCO}}$)	0,0429 m/s (0,1409 ft/s)
velocidad superficial del vapor ($u_{s, \text{MCO}}$)	0,2994 m/s (0,9824 ft/s)
parámetro de capacidad (CP_{MCO})	0,8090
% MCO	84 %
RETENCIÓN DE LÍQUIDO (holdup)	
volumen de líquido retenido por piso de separación (h_L)	0,0055 m ³ /piso
% h_L /volumen de lecho	5,5 %
MÍNIMA VELOCIDAD DE MOJADO	
% capacidad mínima respecto de capacidad de diseño	60 %
caudal mínimo de líquido bajo condiciones de diseño ($q_{L, \text{min}}$)	0,0020 m ³ /s (31,04 gal(US)/min)
caudal mínimo de líquido a capacidad mínima ($q_{L, \text{min}} @ C_{\text{min}}$)	0,0012 m ³ /s (18,63 gal(US)/min)
velocidad mínima de líquido a capacidad mínima ($G_{\text{min}} @ C_{\text{min}}$)	0,0021 m ³ /s/m ² (3,04 gal(US)/min/ft ²)

¹ Valores obtenidos por interpolación, aunque deben ser utilizados con precaución porque se alejan ligeramente de los datos experimentales.

² Valores obtenidos a partir de la correlación de Kister y Gill (ecuación (3.11)).

Tabla 3.25. Cálculos hidráulicos de la columna D-460 (área 4-proceso A): $N = 32$, $N_A = 4$, $L_D/D = 10$ mol/mol, $P_1 = 4,3$ bar y $T_1 = 16$ °C.

DISEÑO	
diámetro del lecho relleno (d)	0,43 m
área de la sección transversal del lecho (A_s)	0,15 m ²
n° total de pisos teóricos de separación (N)	30 (del piso 2 al piso 31)
sector enriquecimiento (N_e)	3 (del piso 2 al piso 4)
sector agotamiento (N_a)	27 (del piso 5 al piso 31)
altura equivalente del piso teórico ($HETP$)	0,1778 m (7 in)
altura total de lecho de relleno ($N \times HETP$)	5,3 m
sector enriquecimiento ($N_e \times HETP$)	0,5 m
sector agotamiento ($N_a \times HETP$)	4,8 m
parámetro de flujo (F_{LV})	0,1277
factor C ($C_{s, \text{diseño}}$)	0,0361 m/s (0,1186 ft/s)
velocidad superficial del vapor ($u_{s, \text{diseño}}$)	0,2607 m/s (0,8552 ft/s)
parámetro de capacidad ($CP_{\text{diseño}}$)	0,6815
velocidad superficial del líquido (G)	0,0056 m ³ /s/m ² (8,25 gal(US)/min/ft ²)
caída de presión media/longitud lecho ($\Delta P/l$)	1,55 mbar/m (0,19 in de H ₂ O/ft)
caída de presión media total en la columna (ΔP)	0,008 bar
máxima caída de presión recomendada/longitud lecho ($\Delta P_{\text{max}}/l$)	12 mbar/m (1,47 in de H ₂ O/ft)
INUNDACIÓN ¹	
factor C ($C_{s, \text{inundación}}$)	0,0452 m/s (0,1482 ft/s)
velocidad superficial del vapor ($u_{s, \text{inundación}}$)	0,3257 m/s (1,0687 ft/s)
parámetro de capacidad ($CP_{\text{inundación}}$)	0,8516
% inundación	80 %
MÁXIMA CAPACIDAD DE OPERACIÓN (MCO) ²	
factor C ($C_{s, \text{MCO}}$)	0,0429 m/s (0,1408 ft/s)
velocidad superficial del vapor ($u_{s, \text{MCO}}$)	0,3094 m/s (1,0152 ft/s)
parámetro de capacidad (CP_{MCO})	0,8090
% MCO	84 %
RETENCIÓN DE LÍQUIDO (holdup)	
volumen de líquido retenido por piso de separación (h_L)	0,0014 m ³ /piso
% h_L /volumen de lecho	5,5 %
MÍNIMA VELOCIDAD DE MOJADO	
% capacidad mínima respecto de capacidad de diseño	60 %
caudal mínimo de líquido bajo condiciones de diseño ($q_{L, \text{min}}$)	0,0004 m ³ /s (7,10 gal(US)/min)
caudal mínimo de líquido a capacidad mínima ($q_{L, \text{min}} @ C_{\text{min}}$)	0,0003 m ³ /s (4,26 gal(US)/min)
velocidad mínima de líquido a capacidad mínima ($G_{\text{min}} @ C_{\text{min}}$)	0,0018 m ³ /s/m ² (2,69 gal(US)/min/ft ²)

¹ Valores obtenidos por interpolación.

² Valores obtenidos a partir de la correlación de Kister y Gill (ecuación (3.11)).

Tabla 3.26. Cálculos hidráulicos de la columna D-240 (área 2-proceso B): $N = 66$, $N_A = 62$, $L_D/D = 19$ mol/mol, $P_1 = 3,8$ bar y $T_1 = 47$ °C.

DISEÑO	
diámetro del lecho relleno (d)	0,81 m
área de la sección transversal del lecho (A_s)	0,51 m ²
nº total de pisos teóricos de separación (N)	64 (del piso 2 al piso 65)
sector enriquecimiento (N_e)	60 (del piso 2 al piso 61)
sector agotamiento (N_a)	4 (del piso 62 al piso 65)
altura equivalente del piso teórico ($HETP$)	0,1778 m (7 in)
altura total de lecho de relleno ($N \times HETP$)	11,4 m
sector enriquecimiento ($N_e \times HETP$)	10,7 m
sector agotamiento ($N_a \times HETP$)	0,7 m
parámetro de flujo (F_{LV})	0,1470
factor C ($C_{s, \text{diseño}}$)	0,0373 m/s (0,1222 ft/s)
velocidad superficial del vapor ($u_{s, \text{diseño}}$)	0,2701 m/s (0,8862 ft/s)
parámetro de capacidad ($CP_{\text{diseño}}$)	0,7024
velocidad superficial del líquido (G)	0,0051 m ³ /s/m ² (7,53 gal(US)/min/ft ²)
caída de presión media/longitud lecho ($\Delta P/l$)	1,34 mbar/m (0,16 in de H ₂ O/ft)
caída de presión media total en la columna (ΔP)	0,015 bar
máxima caída de presión recomendada/longitud lecho ($\Delta P_{\text{max}}/l$)	12 mbar/m (1,47 in de H ₂ O/ft)
INUNDACIÓN ¹	
factor C ($C_{s, \text{inundación}}$)	0,0486 m/s (0,1594 ft/s)
velocidad superficial del vapor ($u_{s, \text{inundación}}$)	0,3523 m/s (1,1559 ft/s)
parámetro de capacidad ($CP_{\text{inundación}}$)	0,9161
% inundación	77 %
MÁXIMA CAPACIDAD DE OPERACIÓN (MCO) ²	
factor C ($C_{s, \text{MCO}}$)	0,0462 m/s (0,1514 ft/s)
velocidad superficial del vapor ($u_{s, \text{MCO}}$)	0,3347 m/s (1,0981 ft/s)
parámetro de capacidad (CP_{MCO})	0,8703
% MCO	81 %
RETENCIÓN DE LÍQUIDO (holdup)	
volumen de líquido retenido por piso de separación (h_L)	0,0049 m ³ /piso
% h_L /volumen de lecho	5,4 %
MÍNIMA VELOCIDAD DE MOJADO	
% capacidad mínima respecto de capacidad de diseño	60 %
caudal mínimo de líquido bajo condiciones de diseño ($q_{L, \text{min}}$)	0,0018 m ³ /s (28,00 gal(US)/min)
caudal mínimo de líquido a capacidad mínima ($q_{L, \text{min}} @ C_{\text{min}}$)	0,0011 m ³ /s (16,80 gal(US)/min)
velocidad mínima de líquido a capacidad mínima ($G_{\text{min}} @ C_{\text{min}}$)	0,0021 m ³ /s/m ² (3,06 gal(US)/min/ft ²)

¹ Valores obtenidos por interpolación.

² Valores obtenidos a partir de la correlación de Kister y Gill (ecuación (3.11)).

Tabla 3.27. Cálculos hidráulicos de la columna D-260 (área 2-proceso B): $N = 28$, $N_A = 4$, $L_D/D = 8$ mol/mol, $P_1 = 3,1$ bar y $T_1 = 34$ °C.

DISEÑO	
diámetro del lecho relleno (d)	0,56 m
área de la sección transversal del lecho (A_s)	0,24 m ²
n° total de pisos teóricos de separación (N)	26 (del piso 2 al piso 27)
sector enriquecimiento (N_e)	3 (del piso 2 al piso 4)
sector agotamiento (N_a)	23 (del piso 5 al piso 27)
altura equivalente del piso teórico ($HETP$)	0,1778 m (7 in)
altura total de lecho de relleno ($N \times HETP$)	4,6 m
sector enriquecimiento ($N_e \times HETP$)	0,5 m
sector agotamiento ($N_a \times HETP$)	4,1 m
parámetro de flujo (F_{LV})	0,1248
factor C ($C_{s, \text{diseño}}$)	0,0392 m/s (0,1285 ft/s)
velocidad superficial del vapor ($u_{s, \text{diseño}}$)	0,3359 m/s (1,1020 ft/s)
parámetro de capacidad ($CP_{\text{diseño}}$)	0,7412
velocidad superficial del líquido (G)	0,0048 m ³ /s/m ² (7,10 gal(US)/min/ft ²)
caída de presión media/longitud lecho ($\Delta P/l$)	1,71 mbar/m (0,21 in de H ₂ O/ft)
caída de presión media total en la columna (ΔP)	0,008 bar
máxima caída de presión recomendada/longitud lecho ($\Delta P_{\text{max}}/l$)	12 mbar/m (1,47 in de H ₂ O/ft)
INUNDACIÓN ¹	
factor C ($C_{s, \text{inundación}}$)	0,0552 m/s (0,1811 ft/s)
velocidad superficial del vapor ($u_{s, \text{inundación}}$)	0,4736 m/s (1,5539 ft/s)
parámetro de capacidad ($CP_{\text{inundación}}$)	1,0452
% inundación	71 %
MÁXIMA CAPACIDAD DE OPERACIÓN (MCO) ¹	
factor C ($C_{s, \text{MCO}}$)	0,0511 m/s (0,1677 ft/s)
velocidad superficial del vapor ($u_{s, \text{MCO}}$)	0,4385 m/s (1,4388 ft/s)
parámetro de capacidad (CP_{MCO})	0,9677
% MCO	77 %
RETENCIÓN DE LÍQUIDO (holdup)	
volumen de líquido retenido por piso de separación (h_L)	0,0023 m ³ /piso
% h_L /volumen de lecho	5,3 %
MÍNIMA VELOCIDAD DE MOJADO	
% capacidad mínima respecto de capacidad de diseño	60 %
caudal mínimo de líquido bajo condiciones de diseño ($q_{L, \text{min}}$)	0,0007 m ³ /s (11,40 gal(US)/min)
caudal mínimo de líquido a capacidad mínima ($q_{L, \text{min}} @ C_{\text{min}}$)	0,0004 m ³ /s (6,84 gal(US)/min)
velocidad mínima de líquido a capacidad mínima ($G_{\text{min}} @ C_{\text{min}}$)	0,0018 m ³ /s/m ² (2,60 gal(US)/min/ft ²)

¹ Valores obtenidos por interpolación.

Los resultados anteriores muestran que, para todas las columnas, los porcentajes de inundación y MCO se localizan en los intervalos de 70-80 % y 75-85 %, respectivamente. Además, la caída de presión media ($\Delta P/l$) estimada está muy por debajo del valor máximo recomendado ($\Delta P_{\max}/l$). Es decir, se puede considerar que su operación en condiciones normales es correcta, y que el diámetro calculado para cada una de ellas es adecuado.

En las tablas también se recogen los valores de la velocidad superficial de la fase vapor ($u_{s, \text{diseño}}$), la velocidad superficial de la fase líquida (G) y la caída de presión total en la columna (ΔP) en las condiciones de diseño.

Otro de los parámetros hidráulicos analizados fue el volumen de líquido retenido en los espacios huecos del relleno o *holdup*. Una buena transferencia de materia, así como una buena operación de la columna, requieren un *holdup* razonable pero pequeño. Una retención de líquido elevada ocasiona un aumento no deseado de la caída de presión, el peso del relleno, la carga total que deben soportar los elementos internos de la columna y su base y el tiempo de drenaje de la columna [19, 26]. Además, estas condiciones no son recomendables en sistemas consituidos por fluidos térmicamente inestables.

Existen varios modelos para la estimación del volumen de líquido retenido (*holdup*) por piso de separación, siendo utilizada en este trabajo la correlación de Bravo, Rocha y Fair [26, 31]:

$$h_L = h_t \text{ HETP } A_s \quad (3.17)$$

donde:

- A_s es el área de la sección transversal del lecho (tablas 3.22 a 3.27).
- *HETP* es la altura equivalente del piso teórico (tablas 3.22 a 3.27).
- h_t representa la fracción de líquido retenido y se calcula (ecuación (3.18)) a partir del factor de corrección adimensional que tiene en cuenta la superficie de relleno mojada (F_t , ecuación (3.19)), la gravedad efectiva (g_{ef} en m/s^2 , ecuación (3.20)), la densidad y la viscosidad de la fase líquida (ρ_L en kg/m^3 y μ_L en $\text{N}\cdot\text{s/m}^2$, tablas 3.45 a 3.50), la velocidad superficial del líquido en la columna (G en $\text{m}^3/\text{s}/\text{m}^2$, tablas 3.22 a 3.27) y las siguientes propiedades del relleno MellapakPlus® 752Y (tabla 3.21): fracción hueca del relleno (ε), longitud lateral de corrugado (S en m) y ángulo de corrugado (θ_c en $^\circ$).

$$h_t = \left(4 \frac{F_t}{S} \right)^{2/3} \left(\frac{3 \mu_L G}{\rho_L \varepsilon \text{ sen} \theta_c g_{\text{ef}}} \right)^{1/3} \quad (3.18)$$

$$F_t = \frac{29,12 (\text{We}_L \text{Fr}_L)^{0,15} S^{0,359}}{\text{Re}_L^{0,2} \varepsilon^{0,6} (\text{sen} \theta_c)^{0,3} (1 - 0,93 \cos \gamma)} \quad (3.19)$$

$$g_{\text{ef}} = g \left(\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_L} \right) \left(1 - \frac{\Delta P/l}{1025} \right) \quad (3.20)$$

En las ecuaciones anteriores, además, se utilizan los números adimensionales de Froude (Fr_L), Reynolds (Re_L) y Weber (We_L) referidos a la fase líquida, así como el ángulo de contacto entre la superficie del relleno y la película de líquido (γ):

$$Fr_L = \frac{G^2}{S g}, \quad Re_L = \frac{G S \rho_L}{\mu_L} \quad \text{y} \quad We_L = \frac{G^2 S \rho_L}{\sigma} \quad (3.21)$$

$$\cos\gamma = \begin{cases} 5,211 \cdot 10^{-16,835\sigma} & \text{para } \sigma \geq 0,055 \\ 0,9 & \text{para } \sigma < 0,055 \end{cases} \quad (3.22)$$

En la “región de pre-carga” (región A-B), la retención de líquido es prácticamente independiente de la velocidad superficial de la fase vapor (u_s) y aumenta significativamente con la velocidad de la fase líquida (G). Desgraciadamente, en estas columnas no se puede apreciar dicha tendencia porque los valores de u_s y G son aproximadamente del mismo orden en todas ellas. Cuando se calculó el porcentaje de líquido retenido respecto al volumen total de relleno, se obtuvo un valor prácticamente constante de 5,3-5,5 % (tablas 3.22 a 3.27) que confirma la observación anterior. Este porcentaje es relativamente pequeño, especialmente si se tiene en cuenta que en rellenos estructurales puede llegar hasta valores cercanos al 15 % [19].

Por último, se evaluaron las condiciones de operación de las columnas respecto de la mínima velocidad de mojado. La mínima velocidad de mojado representa el límite inferior de estabilidad de un relleno, y es la carga de líquido por debajo de la cual la película de líquido que cubre la superficie del relleno se rompe. Es decir, el relleno se seca ante la falta de líquido y, en consecuencia, el área para la transferencia de materia disminuye y la eficacia de separación decae. En el caso de rellenos estructurales metálicos de hoja corrugada, las cargas de líquido más pequeñas que garantizan su buen funcionamiento son del orden de 0,1 gal(US)/min/ft² ($6,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}/\text{m}^2$) [19].

Para evaluar si el caudal de líquido en cada columna es claramente superior al valor mínimo recomendado, se calculó el caudal y la velocidad superficial de la fase líquida bajo las condiciones más adversas. Se utilizó el menor caudal de líquido obtenido en la columna (tablas 3.45 a 3.50) y se consideró que ésta operaba a capacidad mínima, esto es, al 60 % de la carga habitual en condiciones de diseño. De esta manera, se estimó la velocidad superficial de la fase líquida en cada columna que, como se observa en las tablas 3.22 a 3.27, está muy por debajo de 0,1 gal(US)/min/ft². El relleno MellapakPlus® 752Y, en particular, puede llegar a operar con cargas mínimas de líquido de hasta 0,02 gal(US)/min/ft² ($1,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}/\text{m}^2$) [26]. Es decir, no existe riesgo de un mal funcionamiento de las columnas por falta de caudal de líquido suficiente.

El gradiente de tensión superficial es otro de los factores que afectan de manera relevante a las propiedades de mojado del relleno, o lo que es lo mismo, a la rotura de la película de líquido sobre su superficie. En general, un sistema se considera “positivo” desde el punto de vista de la tensión superficial, cuando esta propiedad disminuye a medida que el líquido desciende en la columna. Se considera “negativo” cuando la tensión superficial aumenta, y “neutral” cuando apenas varía. La tendencia de la película de líquido a romper es mayor en un sistema “negativo” que en uno “positivo”, de forma que para un sistema “negativo” la mínima velocidad de mojado puede ser el doble que para un sistema positivo [19]. Además, cuanto mayor sea el gradiente de

tensión superficial, más rápida es la variación de las propiedades de mojado ante cambios de concentración. En las tablas del anexo 3.D (tablas 3.45 a 3.50) se muestran los resultados obtenidos en cada piso de las columnas para el índice M o índice de Marangoni (ecuación (3.23)). Este parámetro evalúa simultáneamente el efecto de la concentración y la tensión superficial [19, 26].

$$\text{índice } M = \frac{d\sigma}{dx}(x - x_i) \quad (3.23)$$

donde:

- $(x-x_i)$ representa la fuerza impulsora para la transferencia de materia en mol/mol.
- $\frac{d\sigma}{dx}$ es la variación de tensión superficial con la concentración en (N/m)/(mol/mol).

Tal y como indican los resultados del anexo 3.D, en cada columna el índice de Marangoni apenas varía de un piso de separación al siguiente. Es decir, la tensión superficial permanece prácticamente constante en cada columna que, por tanto, se puede considerar un sistema “neutro” desde el punto de vista de la tensión superficial. Esta condición evita variaciones significativas en las propiedades de mojado del relleno y, además, contribuye a mantener una eficacia de separación constante en cada columna.

Los problemas de mojado del relleno son frecuentes en sistemas orgánicos acuosos y, especialmente, tienden a aparecer en el extremo del intervalo de composiciones con mayor tensión superficial, es decir, la fase acuosa [19]. La tensión superficial del agua varía, aproximadamente, desde 0,076 N/m a 0°C hasta 0,059 N/m a 100 °C. La tensión superficial en este sistema (tablas 3.45 a 3.50) alcanza el máximo de 0,016 N/m que, ciertamente, se aleja de los valores anteriores.

En definitiva, los cálculos hidráulicos realizados prueban que, en condiciones de diseño, cabe esperar un funcionamiento correcto de todas las columnas.

3.4.1.3 Diseño mecánico

En este apartado se describe la configuración interna de las columnas, identificando sus elementos internos así como su disposición. Además, se muestran los resultados del diseño mecánico preliminar, en el que se definen las principales dimensiones de los recipientes y la información básica necesaria para su correcto diseño y construcción.

El pequeño diámetro de estas columnas sugiere la utilización de bridas para la conexión de sus secciones. En estas condiciones, la instalación de huecos de inspección (*manholes*), a través de los cuales introducir en el interior de las columnas el relleno y demás elementos internos o efectuar tareas de mantenimiento, no es una opción viable.

Entre los elementos internos de una columna de relleno se incluyen los soportes, los distribuidores y/o los colectores. Su número, tipo y posición dependen de las dimensiones y las condiciones de operación de la unidad. En particular, los elementos internos de estas columnas

se seleccionaron entre la oferta de Sulzer, ya que también suministra el relleno MellapakPlus® 752Y. Su función se describe a continuación, y su ubicación en las columnas se muestra en el plano 3.6.

Por regla general, se recomienda la incorporación de un soporte para el relleno cada 12-20 ft (4-6 m) de altura [19, 32]. Los soportes para rellenos estructurales son del tipo barra plana (*flat-bar*) [33]. En concreto, se eligió el soporte tipo TE de Sulzer, específico para rellenos con una superficie específica superior a 350 m²/m³ [34]. Atendiendo a las dimensiones de las dos columnas de cada área y a las indicaciones anteriores, se decidió instalar tantos soportes como se indica en el plano 3.6.

A causa de irregularidades en la distribución de ambas fases sobre la sección transversal de la columna, cada cierta altura de relleno la concentración deja de ser uniforme y la eficacia de la columna disminuye [26]. Por esta razón, la presencia del distribuidor de la corriente en fase líquida es esencial. En rellenos estructurales la distribución de líquido es menos exigente que en rellenos al azar, para los cuales se recomienda cada 12 ft (4 m) aproximadamente [32]. Los distribuidores más habitualmente utilizados son los de tipo orificio, que distribuyen la fase líquida en forma de gotas o chorros mediante puntos de irrigación uniformemente distribuidos y con igual velocidad de flujo en todos ellos. Teniendo en cuenta que el diámetro de estas columnas es inferior a 0,8 m y las cargas de líquido son de 0,005-0,006 m³/s/m² (18-22 m³/h/m²) bajo condiciones de diseño (tablas 3.22 a 3.27), la figura 3.17 revela que la mejor opción es un distribuidor tipo canal VKG. El plano 3.6 muestra su número y disposición en cada columna. Las principales características de este distribuidor son [34]:

- Diámetro de columna: 0,25-2 m.
- Relación de retorno (*turndown*) en la columna: valor máximo de 3:1.
- Carga de la fase líquida: 1-100 m³/h/m² (0,0003-0,03 m³/s/m²).
- Carga de la fase vapor: factor F hasta 4,5 Pa^{0,5}.
- Densidad de puntos de goteo: 40-200 puntos de goteo/m². En concreto, a partir de la información aportada por Sulzer y siendo la velocidad de la fase líquida de estas columnas de ~20 m³/h/m², se recomiendan 80 puntos de goteo/m² y perforaciones de 8 mm de diámetro.
- La superficie abierta para el flujo de vapor es del orden del 45 % de la sección transversal de la columna.

En el plano 3.6 también se indican los puntos de instalación de los colectores. Su función es recoger todo el líquido, incluso el que cae por las paredes, favorecer su mezcla y alimentarlo al distribuidor situado debajo [33]. En particular, se decidieron utilizar colectores tipo SL de Sulzer con bandejas inclinadas que aseguran el acercamiento de líquido a expensas de una mínima caída de presión [34].

Por último, se examinaron los sistemas de entrada de la corriente de alimentación y las corrientes de reflujo de destilado y residuo desde el condensador y la caldera, respectivamente. Las corrientes líquidas de alimentación o destilado que entran a la columna no deben impactar directamente sobre los orificios del distribuidor, ya que perjudicarían el flujo disminuyendo la eficacia de la separación. El líquido debe descargarse al menos 1 in (0,025 m) por debajo de la zona superior del distribuidor por la que sale la corriente en fase vapor [26]. Se trata de evitar

que el líquido invada la zona de circulación del vapor o que el vapor arrastre el líquido. Los sistemas de Sulzer que mejor se adaptan a las condiciones de esta separación son la entrada tipo LV para corrientes en fase líquida y la entrada LRP cuando hay alguna fracción gaseosa [34]. En cuanto a la corriente en fase vapor recirculada desde la caldera, su entrada a la columna debe efectuarse por debajo del relleno y a una distancia suficiente que evite su distribución irregular en la columna. En general, en el caso de columnas de hasta 1 m de diámetro se recomienda que la entrada se localice a unos 400 mm por debajo del relleno [26]. En columnas de pequeño diámetro, la opción más eficaz es la utilización de tuberías con perforaciones o ranuras en su parte inferior [26]. Se trata de las entradas tipo GIG de Sulzer [34].

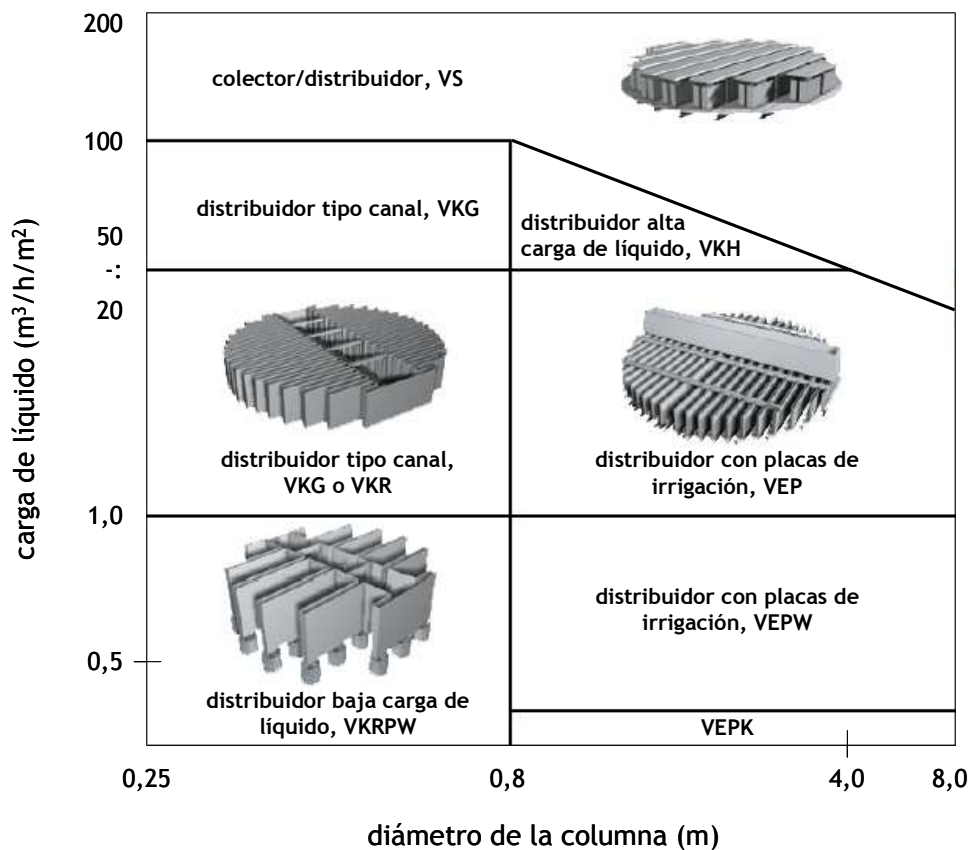
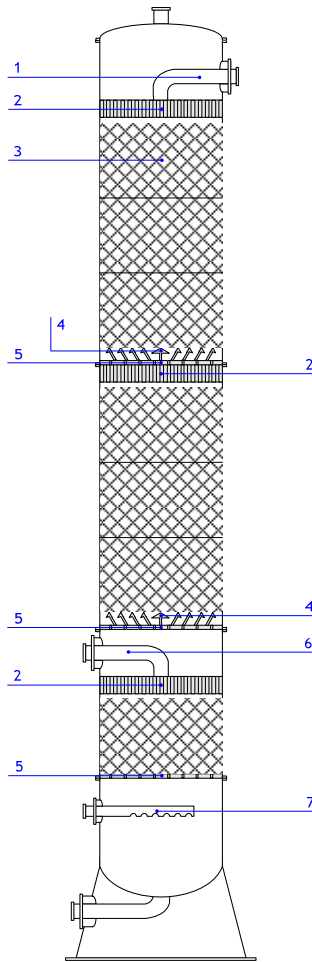
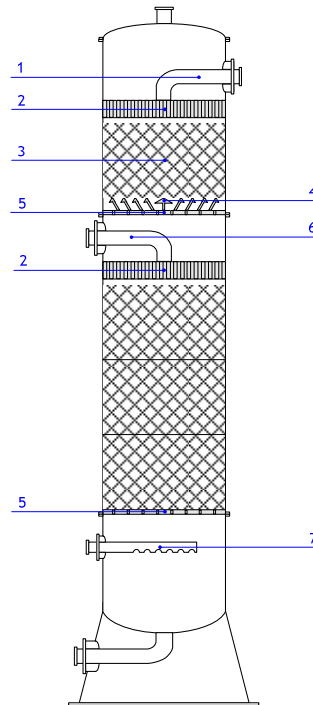


Figura 3.17. Elección de un distribuidor de líquido de Sulzer Chemtech Ltd. Fuente: adaptación de [34].



Primera columna de destilación
(D-240 o D-440)



Segunda columna de destilación
(D-260 o D-460)



4. Colector tipo vano SL de Sulzer Chemtech Ltd.



3. Relleno MellapakPlus® 752Y de Sulzer Chemtech Ltd.



5. Soporte tipo barra plana TE de Sulzer Chemtech Ltd.



1. Reflujo de destilado: entrada LV de Sulzer Chemtech Ltd.



2. Distribuidor tipo canal VKG de Sulzer Chemtech Ltd.

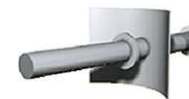


Sistema de descarga VKG



6a. Entrada LV (100% líquido) de Sulzer Chemtech Ltd.

6. Alimentación



7. Reflujo de residuo: entrada GIG de Sulzer Chemtech Ltd.



6b. Entrada LRP (líquido+gases) de Sulzer Chemtech Ltd.

Diseño mecánico			PLANO 3.6	
<i>Dibujado</i>	<i>Fecha</i>	<i>Nombre</i>	Universidad Complutense de Madrid Departamento de Ingeniería Química Grupo CyPS	
<i>Comprobado y aprobado</i>	junio 2008	María Recamán		
		Gabriel Ovejero y Araceli Rodríguez		
Estructura básica y elementos internos de la primera (D-240 o D-440) y la segunda (D-260 o D-460) columna de destilación				



Las hojas de diseño mecánico 3.1 a 3.6 recogen los datos básicos necesarios para un diseño más ajustado y la definitiva construcción de las columnas.

Los datos se obtuvieron siguiendo la sección VIII (división I) del código ASME [18, 35] para recipientes a presión. El procedimiento utilizado para obtener la información reunida en las tablas se describe en el anexo 3.E, donde específicamente se aplica a la columna D-440 del área 4 (proceso A).

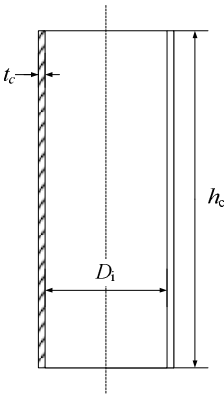
A continuación, se mencionan algunas de las principales decisiones que se han tomado y que afectan al diseño y la estructura de las columnas:

- El material elegido para la construcción de las columnas es el acero inoxidable ASTM 316, por la misma razón que también se decidió utilizarlo para el relleno MellapakPlus® 752Y.
- Las columnas tienen cierres torisféricos porque son los más frecuentemente utilizados en recipientes que operan hasta 15 bar.
- Las zonas “abiertas” inicialmente consideradas en cada columna (véanse las hojas de diseño mecánico 3.1 a 3.6 y el anexo 3.E) son la entrada de alimentación (A), la salida de la corriente hacia el condensador (B), la entrada del reflujo de destilado (C), la entrada del reflujo de residuo (D) y la salida de la corriente hacia la caldera (E). No obstante, es posible que haya que considerar otras zonas “abiertas” tales como las conexiones de los sistemas de instrumentación y control.
- Ya que en una zona “abierta” las tensiones son mayores que en otros puntos del recipiente, el efecto se compensa incrementando el espesor de sus paredes adyacentes. En estas columnas se decidió insertar parcialmente en el recipiente la tubería de conexión con o sin anillo de refuerzo adicional. Otras alternativas como los anillos de refuerzo forjados tienen mejores propiedades mecánicas. Sin embargo, su utilización supone un mayor coste y sólo se recomienda cuando la zona abierta tiene una gran superficie o se trabaja en condiciones muy severas.
- El soporte tipo falda es el más habitual en columnas de destilación.
- En recipientes de gran tamaño como las columnas de destilación, la base del soporte más adecuada es la doble chapa con cartela de refuerzo entre ambas.
- La conexión entre las distintas secciones de cada columna se realiza mediante bridas de tipo deslizante (*slip-on*) que, normalmente, están soldadas al cuerpo cilíndrico desde el exterior. Las bridas deslizantes son más baratas y fáciles de alinear que las de cuello soldable (*welding-neck*). Sin embargo, tienen menor resistencia a las cargas por vibración o sacudida. En la zona en la que se desea instalar la planta piloto de purificación de silicio, el riesgo de seísmos es mínimo y la torsión debida al viento es limitada dado que las columnas estarán prácticamente protegidas en el interior de una nave.
- En equipos de proceso se suelen utilizar bridas de cara con resalte y, en estos casos, cuando además se trabaja bajo posibles condiciones de corrosión se aconsejan juntas de tipo CGI.
- Si las bridas y el cuerpo cilíndrico de las columnas tienen dimensiones próximas a las estándar en cuanto a diámetro y espesor de pared, su construcción será siempre más económica. Si sus dimensiones no encajen apropiadamente dentro de esos valores, habrá que recurrir a un diseño y construcción a medida que es siempre más caro.

HOJA DE DISEÑO MECÁNICO 3.1: columna D-240 (área 2-proceso A)

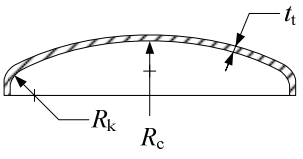
CARCASA CILÍNDRICA

$P_d = 4,04$ bar
 $T_d = 234$ °C
 Material: ASTM 316
 $J = 1$
 D_i (10S) = 0,548 m
 21,564"
 $h_c = 14,11$ m
 t_c (10S) = 0,006 m
 0,218"
 $t_{ca} = 0,002$ m (mín.)



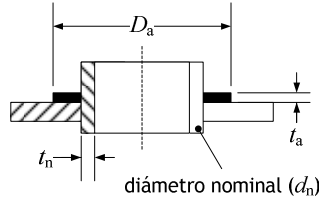
CIERRES TORISFÉRICOS

$P_d = 4,04$ bar
 $T_d = 234$ °C
 Material: ASTM 316
 $J = 1$
 $R_c = 0,438$ m
 $R_k = 0,026$ m
 $t_t = 0,005$ m (mín.)
 $t_{ca} = 0,002$ m (mín.)



ZONAS ABIERTAS

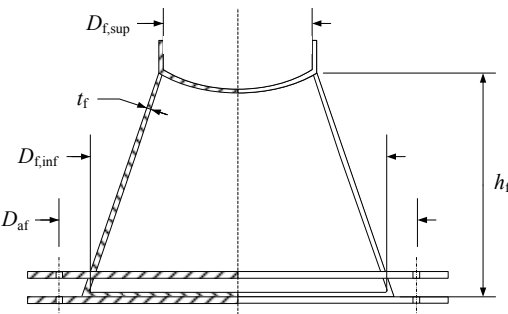
Zona	Tipo conexión	d_n (mm)	t_n (mm)	Anillo de refuerzo
A	40S inserta	25	3,378	$D_a = 35$ mm, $t_a = 2$ mm
B	80S inserta	90	5,740	$D_a = 150$ mm, $t_a = 2$ mm
C	40S inserta	25	3,378	$D_a = 35$ mm, $t_a = 2$ mm
D	80S inserta	90	5,740	$D_a = 150$ mm, $t_a = 2$ mm
E	40S inserta	32	3,556	$D_a = 51$ mm, $t_a = 2$ mm



SOPORTE

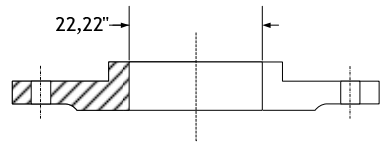
$W = 15370$ N
 $M_v = 27760$ N·m
 $M_{vf} = 30290$ N·m
 Tipo de soporte: falda cónica
 $D_{f,sup} = 0,548$ m
 $D_{f,inf} = 0,986$ m
 $\theta_f = 78$ °
 $t_f = 0,006$ m
 $h_f = 0,603$ m
 Análisis de tensiones y estabilidad: correcto

$D_{af} = 1,39$ m
 $N_t = 8$
 Tipo de tornillo: M12
 $D_t = 19$ mm
 $A_t = 84$ mm²
 $d_t = 545$ mm



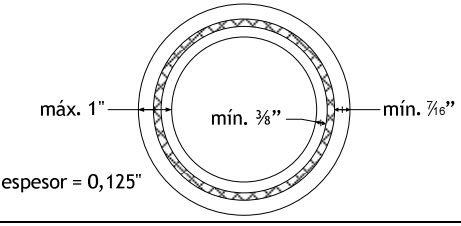
BRIDAS

Material: ASTM 316
 Tipo de brida: deslizante (*slip-on*)
 Cara de la brida con resalte (*raised face*)
 Clase (ASTM B16.5): 150 lb
 Diámetro nominal tubería: 22" (10S)

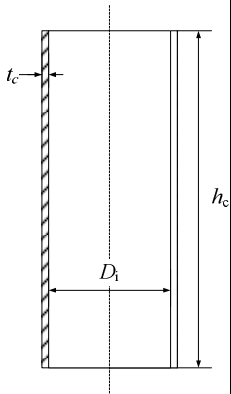
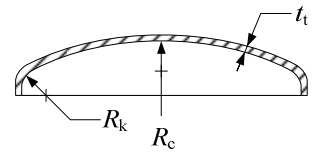
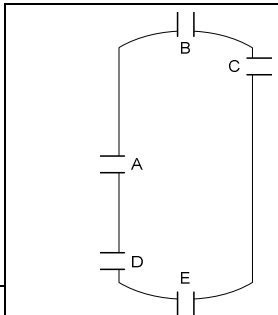
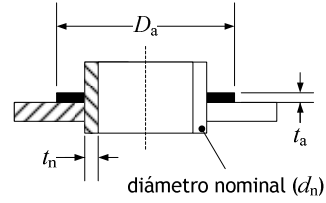
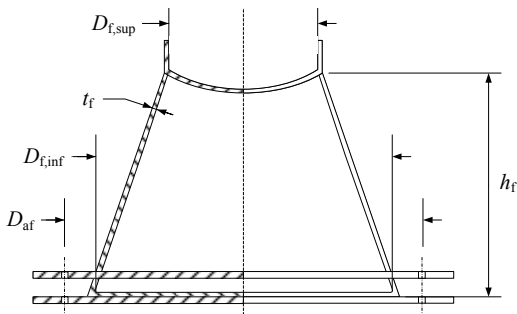
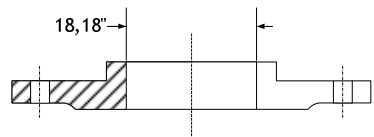
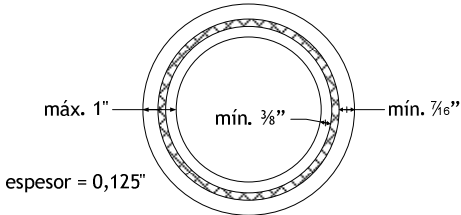


JUNTAS

Material: ASTM 316 y grafito (relleno)
 Tipo de junta: espiral (*spiral wound*) tipo CGI
 Factor $M = 3$
 Factor $y = 10000$ psi



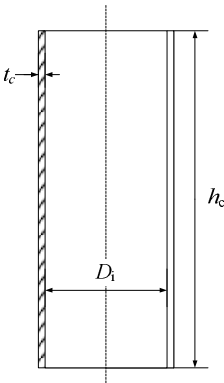
COMENTARIOS

HOJA DE DISEÑO MECÁNICO 3.2: columna D-260 (área 2-proceso A)																															
<p>CARCASA CILÍNDRICA</p> <p>$P_d = 3,81$ bar $T_d = 206$ °C Material: ASTM 316 $J = 1$ D_i (10S) = 0,448 m 17,624” $h_c = 7,64$ m t_c (10S) = 0,005 m 0,188” $t_{ca} = 0,002$ m (mín.)</p> 	<p>CIERRES TORISFÉRICOS</p> <p>$P_d = 3,81$ bar $T_d = 206$ °C Material: ASTM 316 $J = 1$ $R_c = 0,358$ m $R_k = 0,022$ m $t_t = 0,005$ m (mín.) $t_{ca} = 0,002$ m (mín.)</p> 																														
<p>ZONAS ABIERTAS</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Zona</th> <th>Tipo conexión</th> <th>d_n (mm)</th> <th>t_n (mm)</th> <th>Anillo de refuerzo</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>40S inserta</td> <td>6</td> <td>2,235</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>B</td> <td>40S inserta</td> <td>80</td> <td>5,486</td> <td>$D_a = 126$ mm, $t_a = 2$ mm</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>40S inserta</td> <td>20</td> <td>2,870</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>D</td> <td>40S inserta</td> <td>80</td> <td>5,486</td> <td>$D_a = 126$ mm, $t_a = 2$ mm</td> </tr> <tr> <td>E</td> <td>40S inserta</td> <td>25</td> <td>3,378</td> <td>$D_a = 35$ mm, $t_a = 2$ mm</td> </tr> </tbody> </table>	Zona	Tipo conexión	d_n (mm)	t_n (mm)	Anillo de refuerzo	A	40S inserta	6	2,235	-	B	40S inserta	80	5,486	$D_a = 126$ mm, $t_a = 2$ mm	C	40S inserta	20	2,870	-	D	40S inserta	80	5,486	$D_a = 126$ mm, $t_a = 2$ mm	E	40S inserta	25	3,378	$D_a = 35$ mm, $t_a = 2$ mm	 
Zona	Tipo conexión	d_n (mm)	t_n (mm)	Anillo de refuerzo																											
A	40S inserta	6	2,235	-																											
B	40S inserta	80	5,486	$D_a = 126$ mm, $t_a = 2$ mm																											
C	40S inserta	20	2,870	-																											
D	40S inserta	80	5,486	$D_a = 126$ mm, $t_a = 2$ mm																											
E	40S inserta	25	3,378	$D_a = 35$ mm, $t_a = 2$ mm																											
<p>SOPORTE</p> <p>$W = 6440$ N $M_v = 6680$ N·m $M_{vf} = 7600$ N·m Tipo de soporte: falda cónica $D_{f,sup} = 0,448$ m $D_{f,inf} = 0,896$ m $\theta_f = 76$ ° $t_f = 0,006$ m $h_f = 0,493$ m Análisis de tensiones y estabilidad: correcto</p>	<p>$D_{af} = 1,40$ m $N_t = 8$ Tipo de tornillo: M6 $D_t = 10$ mm $A_t = 20$ mm² $d_t = 550$ mm</p> 																														
<p>BRIDAS</p> <p>Material: ASTM 316 Tipo de brida: deslizante (<i>slip-on</i>) Cara de la brida con resalte (<i>raised face</i>) Clase (ASTM B16.5): 150 lb Diámetro nominal tubería: 18” (10S)</p> 	<p>JUNTAS</p> <p>Material: ASTM 316 y grafito (relleno) Tipo de junta: espiral (<i>spiral wound</i>) tipo CGI Factor $M = 3$ Factor $y = 10000$ psi</p> 																														
<p>COMENTARIOS</p>																															

HOJA DE DISEÑO MECÁNICO 3.3: columna D-440 (área 4-proceso A)

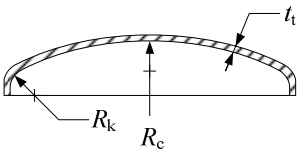
CARCASA CILÍNDRICA

$P_d = 4,63$ bar
 $T_d = 233$ °C
 Material: ASTM 316
 $J = 0,85$
 $D_i = 0,850$ m
 $h_c = 14,91$ m
 $t_c = 0,005$ m (mín.)
 $t_{ca} = 0,002$ m (mín.)



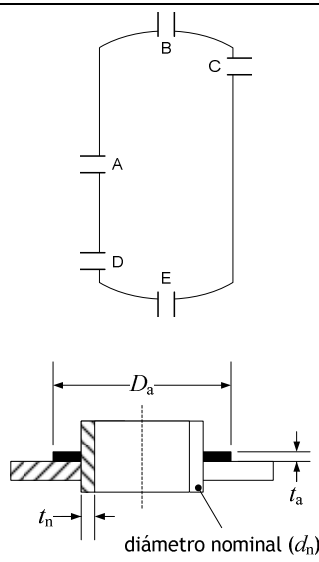
CIERRES TORISFÉRICOS

$P_d = 4,63$ bar
 $T_d = 233$ °C
 Material: ASTM 316
 $J = 1$
 $R_c = 0,680$ m
 $R_k = 0,041$ m
 $t_t = 0,005$ m (mín.)
 $t_{ca} = 0,002$ m (mín.)



ZONAS ABIERTAS

Zona	Tipo conexión	d_n (mm)	t_n (mm)	Anillo de refuerzo
A	40S inserta	25	3,378	$D_a = 35$ mm, $t_a = 2$ mm
B	40S inserta	125	6,553	$D_a = 220$ mm, $t_a = 2$ mm
C	40S inserta	40	3,683	$D_a = 62$ mm, $t_a = 2$ mm
D	40S inserta	125	6,553	$D_a = 220$ mm, $t_a = 2$ mm
E	40S inserta	50	3,912	$D_a = 84$ mm, $t_a = 2$ mm

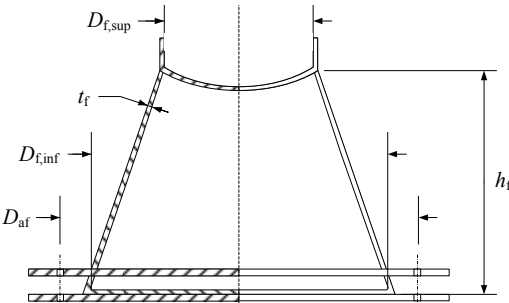


diámetro nominal (d_n)

SOPORTE

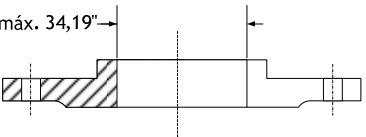
$W = 29700$ N
 $M_v = 47800$ N·m
 $M_{vf} = 53980$ N·m
 Tipo de soporte: falda cónica
 $D_{f,sup} = 0,850$ m
 $D_{f,inf} = 1,275$ m
 $\theta_f = 81$ °
 $t_f = 0,006$ m
 $h_f = 0,935$ m
 Análisis de tensiones y estabilidad: correcto

$D_{af} = 1,48$ m
 $N_t = 8$
 Tipo de tornillo: M16
 $D_t = 24$ mm
 $A_t = 157$ mm²
 $d_t = 580$ mm



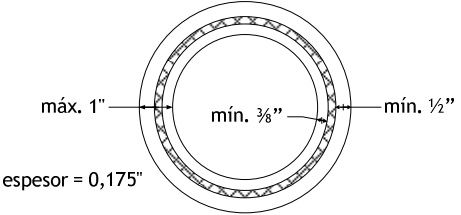
BRIDAS

Material: ASTM 316
 Tipo de brida: deslizante (*slip-on*)
 Cara de la brida con resalte (*raised face*)
 Clase (ASTM B16.5): 150 lb
 Diámetro nominal tubería: 34"



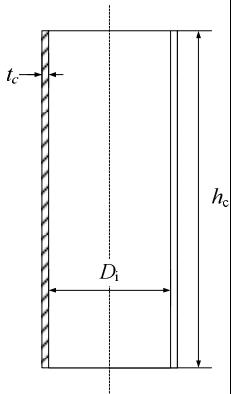
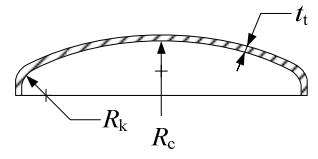
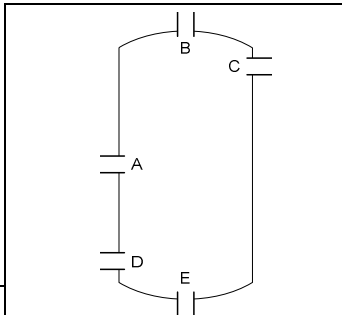
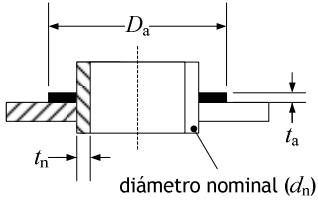
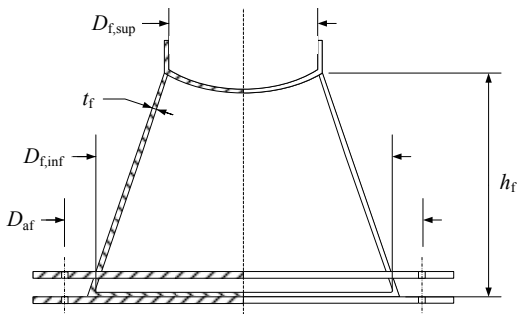
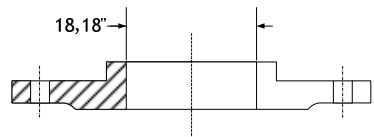
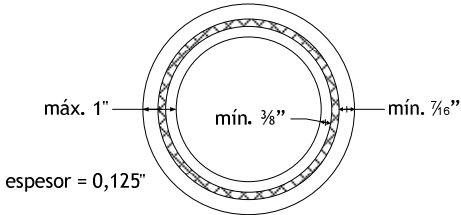
JUNTAS

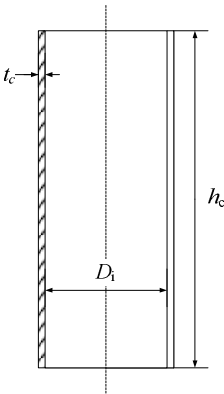
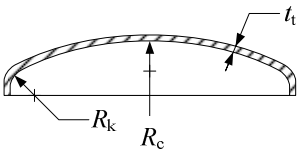
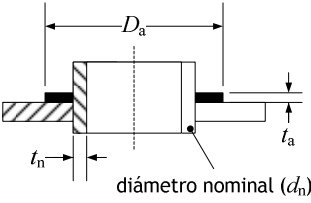
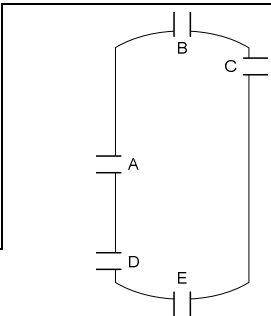
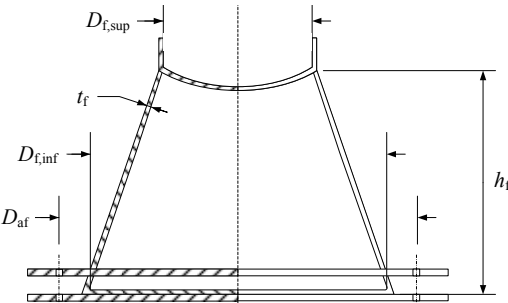
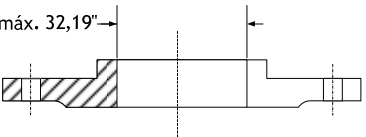
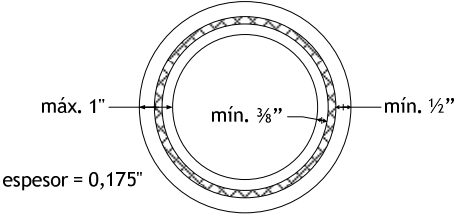
Material: ASTM 316 y grafito (relleno)
 Tipo de junta: espiral (*spiral wound*) tipo CGI
 Factor $M = 3$
 Factor $y = 10000$ psi

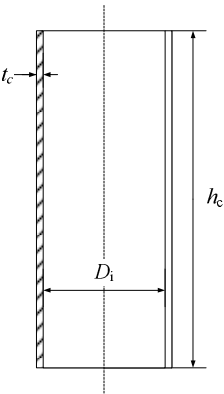
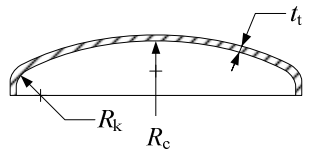
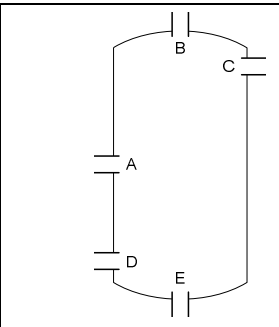
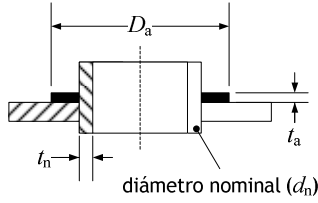
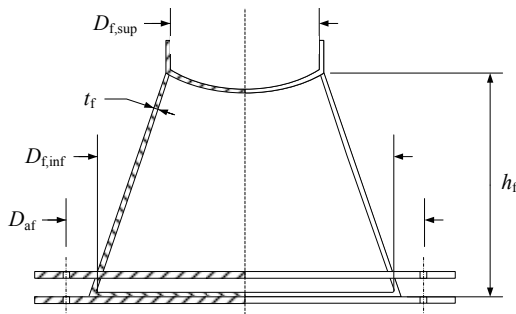
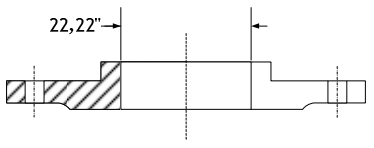
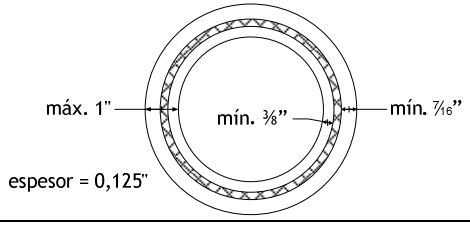


COMENTARIOS

Dimensiones no estándar (código ASME) del cuerpo cilíndrico y/o las bridas de la columna de destilación

HOJA DE DISEÑO MECÁNICO 3.4: columna D-460 (área 4-proceso A)																															
<p>CARCASA CILÍNDRICA</p> <p>$P_d = 4,79$ bar $T_d = 206$ °C Material: ASTM 316 $J = 1$ D_i (10S) = 0,448 m 17,624" $h_c = 7,74$ m t_c (10S) = 0,005 m 0,188" $t_{ca} = 0,002$ m (mín.)</p> 	<p>CIERRES TORISFÉRICOS</p> <p>$P_d = 4,79$ bar $T_d = 206$ °C Material: ASTM 316 $J = 1$ $R_c = 0,358$ m $R_k = 0,022$ m $t_t = 0,005$ m (mín.) $t_{ca} = 0,002$ m (mín.)</p> 																														
<p>ZONAS ABIERTAS</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Zona</th> <th>Tipo conexión</th> <th>d_n (mm)</th> <th>t_n (mm)</th> <th>Anillo de refuerzo</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>40S inserta</td> <td>10</td> <td>2,311</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>B</td> <td>40S inserta</td> <td>65</td> <td>5,156</td> <td>$D_a = 98$ mm, $t_a = 2$ mm</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>40S inserta</td> <td>20</td> <td>2,870</td> <td>$D_a = 27$ mm, $t_a = 2$ mm</td> </tr> <tr> <td>D</td> <td>40S inserta</td> <td>80</td> <td>5,486</td> <td>$D_a = 125$ mm, $t_a = 2$ mm</td> </tr> <tr> <td>E</td> <td>40S inserta</td> <td>25</td> <td>3,378</td> <td>$D_a = 35$ mm, $t_a = 2$ mm</td> </tr> </tbody> </table>	Zona	Tipo conexión	d_n (mm)	t_n (mm)	Anillo de refuerzo	A	40S inserta	10	2,311	-	B	40S inserta	65	5,156	$D_a = 98$ mm, $t_a = 2$ mm	C	40S inserta	20	2,870	$D_a = 27$ mm, $t_a = 2$ mm	D	40S inserta	80	5,486	$D_a = 125$ mm, $t_a = 2$ mm	E	40S inserta	25	3,378	$D_a = 35$ mm, $t_a = 2$ mm	 
Zona	Tipo conexión	d_n (mm)	t_n (mm)	Anillo de refuerzo																											
A	40S inserta	10	2,311	-																											
B	40S inserta	65	5,156	$D_a = 98$ mm, $t_a = 2$ mm																											
C	40S inserta	20	2,870	$D_a = 27$ mm, $t_a = 2$ mm																											
D	40S inserta	80	5,486	$D_a = 125$ mm, $t_a = 2$ mm																											
E	40S inserta	25	3,378	$D_a = 35$ mm, $t_a = 2$ mm																											
<p>SOPORTE</p> <p>$W = 6530$ N $M_v = 6850$ N·m $M_{vf} = 7790$ N·m Tipo de soporte: falda cónica $D_{f,sup} = 0,448$ m $D_{f,inf} = 0,896$ m $\theta_f = 76$ ° $t_f = 0,006$ m $h_f = 0,493$ m Análisis de tensiones y estabilidad: correcto</p>	<p>$D_{af} = 1,40$ m $N_t = 8$ Tipo de tornillo: M6 $D_t = 10$ mm $A_t = 20$ mm² $d_t = 550$ mm</p> 																														
<p>BRIDAS</p> <p>Material: ASTM 316 Tipo de brida: deslizante (<i>slip-on</i>) Cara de la brida con resalte (<i>raised face</i>) Clase (ASTM B16.5): 150 lb Diámetro nominal tubería: 18" (10S)</p> 	<p>JUNTAS</p> <p>Material: ASTM 316 y grafito (relleno) Tipo de junta: espiral (<i>spiral wound</i>) tipo CGI Factor $M = 3$ Factor $y = 10000$ psi</p> 																														
<p>COMENTARIOS</p>																															

HOJA DE DISEÑO MECÁNICO 3.5: columna D-240 (área 2-proceso B)																															
<p>CARCASA CILÍNDRICA</p> <p>$P_d = 4,31$ bar $T_d = 234$ °C Material: ASTM 316 $J = 0,85$ $D_i = 0,813$ m $h_c = 15,24$ m $t_c = 0,005$ m (mín.) $t_{ca} = 0,002$ m (mín.)</p> 	<p>CIERRES TORISFÉRICOS</p> <p>$P_d = 4,31$ bar $T_d = 234$ °C Material: ASTM 316 $J = 1$ $R_c = 0,650$ m $R_k = 0,039$ m $t_t = 0,005$ m (mín.) $t_{ca} = 0,002$ m (mín.)</p> 																														
<p>ZONAS ABIERTAS</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Zona</th> <th>Tipo conexión</th> <th>d_n (mm)</th> <th>t_n (mm)</th> <th>Anillo de refuerzo</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>40S inserta</td> <td>32</td> <td>3,556</td> <td>$D_a = 51$ mm, $t_a = 2$ mm</td> </tr> <tr> <td>B</td> <td>40S inserta</td> <td>125</td> <td>6,553</td> <td>$D_a = 220$ mm, $t_a = 2$ mm</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>40S inserta</td> <td>40</td> <td>3,683</td> <td>$D_a = 62$ mm, $t_a = 2$ mm</td> </tr> <tr> <td>D</td> <td>40S inserta</td> <td>125</td> <td>6,533</td> <td>$D_a = 220$ mm, $t_a = 2$ mm</td> </tr> <tr> <td>E</td> <td>40S inserta</td> <td>50</td> <td>3,912</td> <td>$D_a = 84$ mm, $t_a = 2$ mm</td> </tr> </tbody> </table> 	Zona	Tipo conexión	d_n (mm)	t_n (mm)	Anillo de refuerzo	A	40S inserta	32	3,556	$D_a = 51$ mm, $t_a = 2$ mm	B	40S inserta	125	6,553	$D_a = 220$ mm, $t_a = 2$ mm	C	40S inserta	40	3,683	$D_a = 62$ mm, $t_a = 2$ mm	D	40S inserta	125	6,533	$D_a = 220$ mm, $t_a = 2$ mm	E	40S inserta	50	3,912	$D_a = 84$ mm, $t_a = 2$ mm	
Zona	Tipo conexión	d_n (mm)	t_n (mm)	Anillo de refuerzo																											
A	40S inserta	32	3,556	$D_a = 51$ mm, $t_a = 2$ mm																											
B	40S inserta	125	6,553	$D_a = 220$ mm, $t_a = 2$ mm																											
C	40S inserta	40	3,683	$D_a = 62$ mm, $t_a = 2$ mm																											
D	40S inserta	125	6,533	$D_a = 220$ mm, $t_a = 2$ mm																											
E	40S inserta	50	3,912	$D_a = 84$ mm, $t_a = 2$ mm																											
<p>SOPORTE</p> <p>$W = 28570$ N $M_v = 47760$ N·m $M_{vf} = 53660$ N·m Tipo de soporte: falda cónica $D_{f,sup} = 0,813$ m $D_{f,inf} = 1,22$ m $\theta_f = 81$ ° $t_f = 0,006$ m $h_f = 0,894$ m Análisis de tensiones y estabilidad: correcto</p>	<p>$D_{af} = 1,42$ m $N_t = 8$ Tipo de tornillo: M16 $D_t = 24$ mm $A_t = 157$ mm² $d_t = 560$ mm</p> 																														
<p>BRIDAS</p> <p>Material: ASTM 316 Tipo de brida: deslizante (<i>slip-on</i>) Cara de la brida con resalte (<i>raised face</i>) Clase (ASTM B16.5): 150 lb Diámetro nominal tubería: 32"</p> 	<p>JUNTAS</p> <p>Material: ASTM 316 y grafito (relleno) Tipo de junta: espiral (<i>spiral wound</i>) tipo CGI Factor $M = 3$ Factor $y = 10000$ psi</p> 																														
<p>COMENTARIOS</p> <p>Dimensiones no estándar (código ASME) del cuerpo cilíndrico y/o las bridas de la columna de destilación</p>																															

HOJA DE DISEÑO MECÁNICO 3.6: columna D-260 (área 2-proceso B)																															
<p>CARCASA CILÍNDRICA</p> <p>$P_d = 3,49$ bar $T_d = 206$ °C Material: ASTM 316 $J = 1$ D_i (10S) = 0,548 m 21,564" $h_c = 7,24$ m t_c (10S) = 0,006 m 0,218" $t_{ca} = 0,002$ m (mín.)</p> 	<p>CIERRES TORISFÉRICOS</p> <p>$P_d = 3,49$ bar $T_d = 206$ °C Material: ASTM 316 $J = 1$ $R_c = 0,438$ m $R_k = 0,026$ m $t_t = 0,005$ m (mín.) $t_{ca} = 0,002$ m (mín.)</p> 																														
<p>ZONAS ABIERTAS</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Zona</th> <th>Tipo conexión</th> <th>d_n (mm)</th> <th>t_n (mm)</th> <th>Anillo de refuerzo</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>40S inserta</td> <td>10</td> <td>2,311</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>B</td> <td>40S inserta</td> <td>100</td> <td>6,020</td> <td>$D_a = 170$ mm, $t_a = 2$ mm</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>40S inserta</td> <td>25</td> <td>3,378</td> <td>$D_a = 35$ mm, $t_a = 2$ mm</td> </tr> <tr> <td>D</td> <td>40S inserta</td> <td>100</td> <td>6,020</td> <td>$D_a = 170$ mm, $t_a = 2$ mm</td> </tr> <tr> <td>E</td> <td>40S inserta</td> <td>32</td> <td>3,556</td> <td>$D_a = 51$ mm, $t_a = 2$ mm</td> </tr> </tbody> </table>	Zona	Tipo conexión	d_n (mm)	t_n (mm)	Anillo de refuerzo	A	40S inserta	10	2,311	-	B	40S inserta	100	6,020	$D_a = 170$ mm, $t_a = 2$ mm	C	40S inserta	25	3,378	$D_a = 35$ mm, $t_a = 2$ mm	D	40S inserta	100	6,020	$D_a = 170$ mm, $t_a = 2$ mm	E	40S inserta	32	3,556	$D_a = 51$ mm, $t_a = 2$ mm	 
Zona	Tipo conexión	d_n (mm)	t_n (mm)	Anillo de refuerzo																											
A	40S inserta	10	2,311	-																											
B	40S inserta	100	6,020	$D_a = 170$ mm, $t_a = 2$ mm																											
C	40S inserta	25	3,378	$D_a = 35$ mm, $t_a = 2$ mm																											
D	40S inserta	100	6,020	$D_a = 170$ mm, $t_a = 2$ mm																											
E	40S inserta	32	3,556	$D_a = 51$ mm, $t_a = 2$ mm																											
<p>SOPORTE</p> <p>$W = 7980$ N $M_v = 7300$ N·m $M_{vf} = 8600$ N·m Tipo de soporte: falda cónica $D_{f,sup} = 0,548$ m $D_{f,inf} = 0,959$ m $\theta_f = 80$ ° $t_f = 0,006$ m $h_f = 0,603$ m Análisis de tensiones y estabilidad: correcto</p>	<p>$D_{af} = 1,46$ m $N_t = 8$ Tipo de tornillo: M6 $D_t = 10$ mm $A_t = 20$ mm² $d_t = 575$ mm</p> 																														
<p>BRIDAS</p> <p>Material: ASTM 316 Tipo de brida: deslizante (<i>slip-on</i>) Cara de la brida con resalte (<i>raised face</i>) Clase (ASTM B16.5): 150 lb Diámetro nominal tubería: 22" (10S)</p> 	<p>JUNTAS</p> <p>Material: ASTM 316 y grafito (relleno) Tipo de junta: espiral (<i>spiral wound</i>) tipo CGI Factor $M = 3$ Factor $y = 10000$ psi</p> 																														
<p>COMENTARIOS</p>																															

3.4.2 Otros equipos

En las siguientes líneas se reseñan brevemente otros equipos utilizados en la separación y purificación de SiHCl₃ (planos 3.3 a 3.5).

3.4.2.1 Intercambiadores de calor

Además de la caldera y el condensador de cada una de las columnas de destilación (tablas 3.28 a 3.30), también se utilizan intercambiadores de calor en otros puntos del proceso (tablas 3.31 a 3.33). Su objetivo es evitar la vaporización o condensación parcial de una corriente o ajustar sus condiciones de entrada a otro equipo.

Claramente se requiere un diseño exhaustivo y en detalle de la red de intercambiadores de calor de cada unidad de separación. Se deben identificar los intercambiadores de calor realmente necesarios y, sobre la configuración final, se debe aplicar la integración de corrientes con el propósito de maximizar la recuperación de energía minimizando su consumo y los costes.

Tabla 3.28. Datos básicos de las calderas y los condensadores parciales de las columnas del área 2 (proceso A). Plano 3.3.

Equipo	E-242	E-243	E-262	E-263
Descripción	caldera en D-240	condensador parcial en D-240	caldera en D-260	condensador parcial en D-260
Corr. entrada	-	-	-	-
Corr. salida	220	221 y 222	230	231 y 232
T_e (°C)	-	-	-	-
T_s (°C)	102,0	47,0	72,1	15,0
P_e (bar)	3,61	3,60	3,41	3,40
P_s (bar)	3,61	3,60	3,41	3,40
$X_{V,e}$ (f. molar)	-	-	-	-
$X_{V,s}$ (f. molar)	0	0 (221) y 1 (222)	0	0 (231) y 1 (232)
Q (W)	190539	-184951	141422	-140150

Tabla 3.29. Datos básicos de las calderas y los condensadores parciales de las columnas del área 4 (proceso A). Plano 3.4.

Equipo	E-442	E-443	E-462	E-463
Descripción	caldera en D-440	condensador parcial en D-440	caldera en D-460	condensador parcial en D-460
Corr. entrada	-	-	-	-
Corr. salida	422	426 y 427	435	436 y 437
T_e (°C)	-	-	-	-
T_s (°C)	106,8	46,0	81,3	16,0
P_e (bar)	4,11	4,10	4,31	4,30
P_s (bar)	4,11	4,10	4,31	4,30
$X_{V,e}$ (f. molar)	-	-	-	-
$X_{V,s}$ (f. molar)	0	0 (426) y 1 (427)	0	0 (436) y 1 (437)
Q (W)	519265	-508665	142881	-137028

Tabla 3.30. Datos básicos de las calderas y los condensadores parciales de las columnas del área 2 (proceso B). Plano 3.5.

Equipo	E-242	E-243	E-262	E-263
Descripción	caldera en D-240	condensador parcial en D-240	caldera en D-260	condensador parcial en D-260
Corr. entrada	-	-	-	-
Corr. salida	225	226 y 227	235	236 y 237
T_e (°C)	-	-	-	-
T_s (°C)	103,9	47,0	68,7	34,0
P_e (bar)	3,82	3,80	3,11	3,10
P_s (bar)	3,82	3,80	3,11	3,10
$X_{V,e}$ (f. molar)	-	-	-	-
$X_{V,s}$ (f. molar)	0	0 (226) y 1 (227)	0	0 (236) y 1 (237)
Q (W)	465146	-459798	231779	-226589

Tabla 3.31. Datos básicos de los intercambiadores de calor del área 2 (proceso A). Plano 3.3.

Equipo	E-213	E-221	E-223	E-231	E-241	E-251	E-261
Descripción	enfriar	calentar	calentar	enfriar	calentar	enfriar	calentar
Corr. entrada	204	208	211	207	218	224	228
Corr. salida	205	209	212	215	219	225	229
T_e (°C)	425,6	30,0	64,0	30,0	4,8	30,6	11,4
T_s (°C)	30,0	64,0	104,0	5	62,0	11,0	25,0
P_e (bar)	12,00	10,00	6,95	10,00	3,60	3,40	3,40
P_s (bar)	12,00	10,00	6,95	10,00	3,60	3,40	3,40
$X_{V,e}$ (f. molar)	1	1	0,669	~0	0,028	0,012	0,007
$X_{V,s}$ (f. molar)	0,702	1	1	0,026	0,047	0	0,010
Q (W)	-117290	5019	7931	-728	1645	-1377	817

Tabla 3.32. Datos básicos de los intercambiadores de calor del área 4 (proceso A) . Plano 3.4.

Equipo	E-413	E-415	E-421	E-423	E-431	E-441	E-451	E-461
Descripción	enfriar	enfriar	calentar	calentar	enfriar	calentar	enfriar	calentar
Corr. entrada	405	400	409	412	416	420	429	433
Corr. salida	406	401	410	413	417	421	430	434
T_e (°C)	223,7	1100,0	30,0	59,0	77,6	47,5	33,7	17,7
T_s (°C)	30,0	200,0	59,0	93,0	5,0	69,4	17,0	25,0
P_e (bar)	12,00	3,00	10,00	6,95	8,10	4,10	4,10	4,30
P_s (bar)	12,00	3,00	10,00	6,95	8,10	4,10	4,10	4,30
$X_{V,e}$ (f. molar)	1	1	1	0,714	0,018	0,016	0,034	0
$X_{V,s}$ (f. molar)	0,844	1	1	1	0,010	0,016	0	0
Q (W)	-116750	-304300	12763	23725	-18877	8438	-2981	1076

Tabla 3.33. Datos básicos de los intercambiadores de calor del área 2 (proceso B). Plano 3.5.

Equipo	E-213	E-215	E-221	E-223	E-231	E-241	E-251	E-261
Descripción	enfriar	enfriar	calentar	calentar	enfriar	calentar	enfriar	calentar
Corr. entrada	207	211	211	216	210	223	229	233
Corr. salida	208	201	212	217	220	224	230	234
T_e (°C)	320,5	1100,0	30,0	61,0	30,0	4,8	36,6	19,6
T_s (°C)	30,0	200,0	61,0	97,0	5,0	65,3	19,0	25,0
P_e (bar)	12,00	3,00	10,00	6,95	10,00	3,80	3,10	3,10
P_s (bar)	12,00	3,00	10,00	6,95	10,00	3,80	3,10	3,10
$X_{V,e}$ (f. molar)	1	1	1	0,710	~0	0,029	0,020	0
$X_{V,s}$ (f. molar)	0,784	1	1	1	0,025	0,073	0	0
Q (W)	-174170	-164830	11474	19428	-7607	7083	-4092	1029

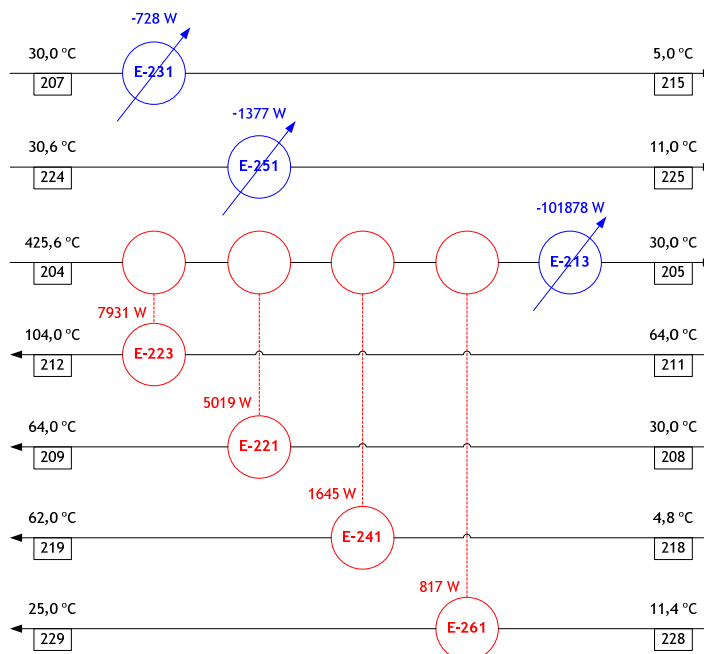


Figura 3.18. Configuración de mínimo consumo de energía de la red de intercambiadores de calor del área 2 (proceso A). Plano 3.3.

Las figuras 3.18 a 3.20 son el resultado de la aplicación de un diseño preliminar de integración energética [18, 36] sobre la distribución de flujos de calor utilizada originalmente en cada unidad de separación estudiada (tablas 3.31 a 3.33). El análisis reveló que no existen puntos (*pinch*) en los que se alcance la mínima diferencia de temperatura admitida entre corrientes que intercambian calor (20 °C). Por tanto, no existen problemas de flujo de calor a través del *pinch*. Las figuras 3.18 a 3.20 representan una posible configuración de mínima energía para la red de intercambiadores de calor de cada área que, esencialmente, consiste en:

- Área 2 (proceso A): 4 intercambiadores de calor con flujo de calor entre corrientes del proceso y 3 intercambiadores de calor en los que se requiere servicio de refrigeración.

- Área 4 (proceso A) y área 2 (proceso B): 4 intercambiadores de calor con flujo de calor entre corrientes del proceso y 4 intercambiadores de calor en los que se requiere servicio de refrigeración.

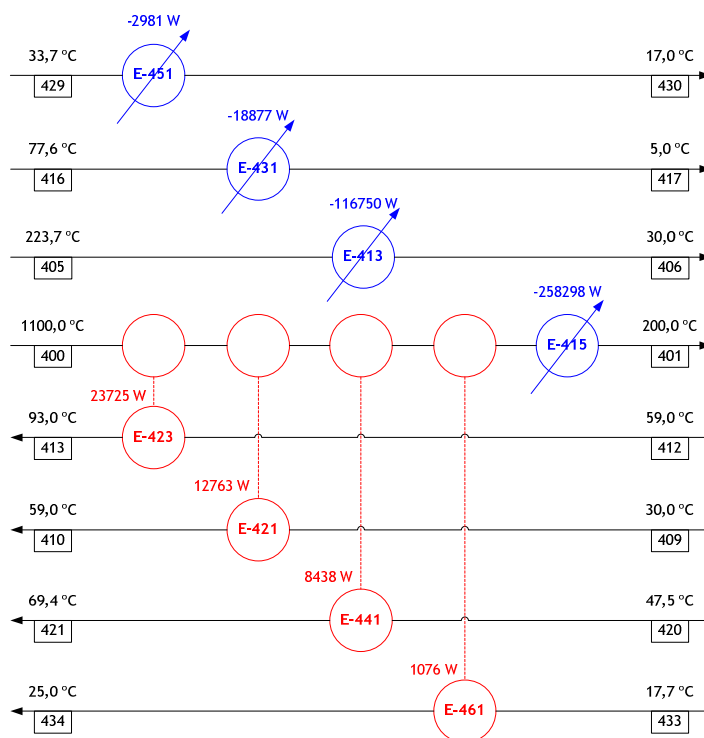


Figura 3.19. Configuración de mínimo consumo de energía de la red de intercambiadores de calor del área 4 (proceso A). Plano 3.4.

En las figuras 3.18 a 3.20 también se indica la mínima energía de refrigeración que deben suministrar los servicios de la planta.

El diseño óptimo de cada red de intercambiadores de calor exige un análisis de costes. Si en cada unidad de separación se requieren exactamente los flujos de calor considerados, el número óptimo de intercambiadores de calor es igual o superior al que establece el diseño preliminar anterior [18, 36].

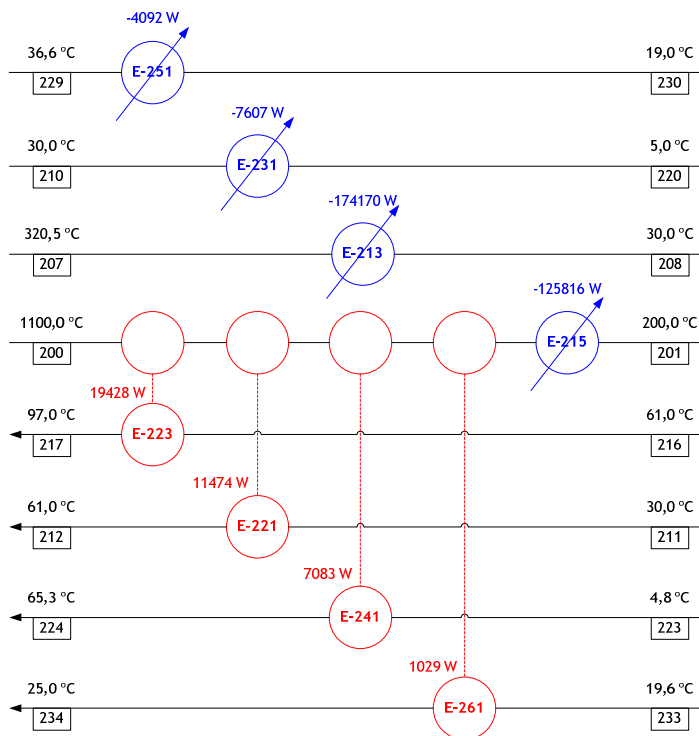


Figura 3.20. Configuración de mínimo consumo de energía de la red de intercambiadores de calor del área 2 (proceso B). Plano 3.5.

3.4.2.2 Equipos de cambio de presión

Aquí, sólo se han valorado los equipos básicos destinados al ajuste de las condiciones de presión en las corrientes de entrada a las columnas o el separador gas (vapor)-líquido. Se utilizaron válvulas de proceso, bombas y compresores enumerados en las tablas 3.34 a 3.36. Su lista completa y definitiva depende de la ubicación exacta de cada equipo en la planta y del trazado de la línea de tuberías.

Tabla 3.34. Datos básicos de los equipos de cambio de presión del área 2 (proceso A). Plano 3.3.

Equipo	G-211	G-212	G-232	G-252
Descripción	compresor	compresor	válvula	bomba
Corr. entrada	235	214	216	226
Corr. salida	201	203	217	227
T_e (°C)	45,5	104,0	5,0	11,0
T_s (°C)	100,0	144,9	4,8	11,4
P_e (bar)	3,40	6,95	10,00	3,40
P_s (bar)	12,00	12,00	5,60	5,40
Etapas del compresor	2	1	-	-
η (%)	72	72	-	30
η_m (%)	100	100	-	100
Energía refrigeración (W)	-134	-	-	-
P_a (W)	361	1677	-	32

Tabla 3.35. Datos básicos de los equipos de cambio de presión del área 4 (proceso A). Plano 3.4.

Equipo	G-411	G-412	G-432	G-434	G-452
Descripción	compresor	compresor	válvula	bomba	bomba
Corr. entrada	402	415	418	424	431
Corr. salida	403	404	419	425	432
T_e (°C)	198,1	93,0	5,0	106,8	17,0
T_s (°C)	260,0	136,2	47,5	108,1	17,6
P_e (bar)	3,00	6,95	8,10	4,11	4,10
P_s (bar)	12,00	12,00	6,10	8,10	6,30
Etapas del compresor	2	1	-	-	-
η (%)	72	72	-	30	30
η_m (%)	100	100	-	100	100
Energía refrigeración (W)	-57333	-	-	-	-
P_a (W)	77503	5658	-	305	100

Tabla 3.36. Datos básicos de los equipos de cambio de presión del área 2 (proceso B). Plano 3.5.

Equipo	G-211	G-212	G-232	G-252
Descripción	compresor	compresor	válvula	bomba
Corr. entrada	202	219	221	231
Corr. salida	203	206	222	232
T_e (°C)	193,7	97,0	5,0	19,0
T_s (°C)	260,0	139,8	4,8	19,5
P_e (bar)	3,00	6,95	10,00	3,10
P_s (bar)	12,00	12,00	5,80	5,10
Etapas del compresor	2	1	-	-
η (%)	72	72	-	30
η_m (%)	100	100	-	100
Energía refrigeración (W)	-30450	-	-	-
P_a (W)	42508	4533	-	106

3.4.2.3 Módulo de membranas para la purificación de hidrógeno

La purificación con membranas de la corriente rica en H_2 es esencial para la viabilidad del proceso. Las membranas comerciales [37-39] pueden llegar a recuperar más del 90 % en volumen del H_2 de entrada con una pureza en torno a 85-99 % en volumen. En la tabla 3.37 se indican las condiciones básicas de operación del módulo de membranas utilizado en cada área de separación y purificación.

Tabla 3.37. Datos básicos del módulo de membranas de cada unidad propuesta para la purificación de SiHCl₃.

	Área 2 (proceso A)-plano 3.3	Área 4 (proceso A)-plano 3.4	Área 2 (proceso B)-plano 3.5
Equipo	S-220	S-420	S-220
Descripción	membrana	membrana	membrana
Corr. entrada	209	410	212
Corr. salida	210 (H ₂) y 211 (impurezas)	411 (H ₂) y 412 (impurezas)	213 (H ₂) y 216 (impurezas)
T _e (°C)	64,0	59,0	61,0
T _s (°C)	64,0	59,0	61,0
P _e (bar)	9,95	9,95	9,95
P _s (bar)	6,95	6,95	6,95
Separador de gotas	H-222	H-422	H-222

3.4.2.4 Miscelánea

Por último, se identifican otros equipos también utilizados en las unidades de separación y purificación (tablas 3.38 a 3.40). Entre estos equipos se incluyen los depósitos intermedios para el almacenamiento de las corrientes de entrada a las columnas, los filtros de cartuchos que retienen posibles partículas sólidas y el recipiente a presión que se utiliza para la separación gas (vapor)-líquido.

Tabla 3.38. Datos básicos de otros equipos del área 2 (proceso A). Plano 3.3.

Equipo	F-230	F-250	D-210	H-214	H-233	H-253
Descripción	depósito	depósito	separador gas (vapor)-líquido	filtro	filtro	filtro
Corr. entrada	215	225	206	205	217	227
Corr. salida	216	226	207 (líquido) y 208 (gas/vapor)	206	218	228
T _e (°C)	5,0	11,0	30,0	30,0	4,8	11,4
T _s (°C)	5,0	11,0	30,0	30,0	4,8	11,4
P _e (bar)	10,00	3,40	10,00	12,00	5,60	5,40
P _s (bar)	10,00	3,40	10,00	10,00	3,60	3,40

Tabla 3.39. Datos básicos de varios equipos del área 4 (proceso A). Plano 3.4.

Equipo	F-430	F-450	D-410	H-414	H-433	H-453
Descripción	depósito	depósito	separador gas (vapor)-líquido	filtro	filtro	filtro
Corr. entrada	417	430	407	406	419	432
Corr. salida	418	431	408 (líquido) y 409 (gas/vapor)	407	420	433
T _e (°C)	5,0	17,0	30,0	30,0	47,5	17,6
T _s (°C)	5,0	17,0	30,0	30,0	47,5	17,7
P _e (bar)	8,10	4,10	10,00	12,00	6,10	6,30
P _s (bar)	8,10	4,10	10,00	10,00	4,10	4,30

Tabla 3.40. Datos básicos de varios equipos del área 2 (proceso B). Plano 3.5.

Equipo	F-230	F-250	D-210	H-214	H-233	H-253
Descripción	depósito	depósito	separador gas (vapor)-líquido	filtro	filtro	filtro
Corr. entrada	220	230	209	208	222	232
Corr. salida	221	231	210 (líquido) y 211 (gas/vapor)	209	223	233
T_e (°C)	5,00	19,0	30,0	30,0	4,8	19,5
T_s (°C)	5,00	19,0	30,0	30,0	4,8	19,6
P_e (bar)	10,00	3,10	10,00	12,00	5,80	5,10
P_s (bar)	10,00	3,10	10,00	10,00	3,80	3,10

3.5 Resumen y conclusiones

El proceso de obtención de SoG-Si a partir de MG-Si, objeto del proyecto CENTESIL, consta básicamente de las siguientes zonas:

- Síntesis de una mezcla de clorosilanos e impurezas por reacción química de H_2 , $SiCl_4$ y MG-Si.
- Separación y purificación del efluente de la reacción de síntesis para obtener una corriente de $SiHCl_3$ de gran pureza.
- Deposición química en fase vapor de la corriente de $SiHCl_3$ de gran pureza para obtener SoG-Si.

En este capítulo de la memoria se describe, concretamente, el trabajo realizado en torno a la unidad de separación y purificación de $SiHCl_3$. El objetivo era la definición y diseño general de dicha unidad, así como un diseño en mayor detalle de sus columnas de destilación. En el diseño de las columnas se aplicó el modelo de Wong-Sandler ya desarrollado con anterioridad, comprobando, además, que daba problemas cuando se aplicaba por debajo de 3 bar. En determinadas condiciones, la presencia de H_2 confería un gran carácter asimétrico a las mezclas con clorosilanos, siendo ya conocida esta limitación práctica en la aplicación del modelo.

La unidad de separación y purificación debía abastecer al reactor de deposición con un caudal de $SiHCl_3$ tal que la capacidad mínima de producción del proceso fuera de 50 t/año de SoG-Si.

Tras una exhaustiva revisión bibliográfica, se decidió que la unidad de separación a diseñar debía incluir los siguientes equipos básicos:

- Separador líquido-vapor, en el que tendría lugar una primera separación de los clorosilanos y sus impurezas más volátiles (H_2 , HCl , PH_3 , B_2H_6 , ...).
- Membrana para la purificación de H_2 .
- Dos columnas de destilación en serie, al final de las cuales se obtendría la corriente de $SiHCl_3$ con una pureza mínima de 99,999 %.

En este trabajo se propusieron y analizaron dos configuraciones alternativas para esta unidad:

- Proceso A: este proceso incorpora dos unidades de separación y purificación. Una unidad trata el efluente del reactor de síntesis, mientras que la segunda unidad trata el efluente del reactor de deposición. En ambos casos se obtienen corrientes de $SiHCl_3$ de gran pureza alimentadas al reactor de deposición.

- Proceso B: este proceso incorpora una única unidad de separación y purificación, que trata de forma integral los efluentes de ambos reactores. Al igual que en el caso anterior, se obtiene una corriente de SiHCl_3 de gran pureza que se lleva al reactor de deposición.

El proceso B, que requiere la utilización de una batería de reactores de deposición en paralelo, es la mejor alternativa, especialmente si se trata de una planta a escala industrial. Su funcionamiento es completamente continuo (300 días de producción/año) y supone menores costes de amortización y fabricación que el proceso A. Además, el proceso A es más complejo desde el punto de vista operativo. La unidad de operación que trata el efluente del reactor de deposición opera en discontinuo (25 deposiciones/año \ll 162,5 días de producción/año), mientras que la unidad que trata el efluente del reactor de síntesis trabaja en continuo (300 días de producción/año). No obstante, en el proyecto CENTESIL se procedió siguiendo la alternativa marcada por el proceso A. Esta opción permitía que los dos reactores del proceso funcionaran de forma independiente y, por tanto, la verificación de su correcto funcionamiento y el desarrollo de su tecnología y *know-how*, antes de proceder a un tratamiento conjunto de sus efluentes.

Este capítulo recoge los diagramas de flujo de cada unidad de separación y purificación estudiada (planos 3.3 a 3.5), sus balances de materia y energía (tablas 3.41 a 3.43), las principales propiedades físicas de cada corriente (tablas 3.41 a 3.43) y las condiciones de operación y parámetros generales de sus equipos principales (tablas 3.3, 3.11, 3.14, 3.20 y 3.28 a 3.40). A su vez, se hizo un estudio en detalle de las columnas de destilación, que incluía su hidráulica y diseño mecánico (tablas 3.22 a 3.27, plano 3.6 y hojas de diseño mecánico 3.1 a 3.6).

Al tratar de maximizar la recirculación de corrientes, los dos procesos propuestos consiguen minimizar los caudales de purga. En particular, de todo el caudal molar de SiHCl_3 que entra a cada unidad de separación y purificación se pierde como purga entre el 1 % y el 5 %. Además, cada unidad de separación y purificación es capaz de recuperar corrientes de H_2 (pureza mínima ~98 %) y SiCl_4 (pureza mínima ~98 %), que se pueden recircular a los reactores de síntesis (H_2 y SiCl_4) y deposición (H_2). En dichos reactores sólo es necesario realizar una pequeña reposición de H_2 y SiCl_4 frescos. En teoría, podría ser necesario reponer tan sólo el 5 % de SiCl_4 y el 0-5 % de H_2 sobre su caudal molar total de entrada a dichos reactores.

Por otro lado, el objetivo de 50 t/año de SoG-Si exigía purificar un caudal total de SiHCl_3 de 2475 mol/h en el proceso B y 4570 mol/h en el proceso A. El caudal mucho menor de SiHCl_3 en el proceso B, que era resultado de su funcionamiento continuo durante 300 días/año, suponía una gran ventaja frente al proceso A. La utilización de menores caudales también reducía el tamaño de los equipos.

Por último, las columnas de destilación de cada unidad de separación eran columnas de relleno que operaban a una presión de 3,5-4,5 bar. En particular se eligió el relleno Mellapak®Plus 752Y dada su gran eficacia de separación y reducida pérdida de carga. Mientras que la primera columna de cada unidad tenía 60-65 pisos teóricos de separación y 0,5-0,8 m de diámetro, la segunda columna tenía 25-30 pisos y un diámetro de 0,4-0,6 m.

En definitiva, y aunque las ideas aquí propuestas son susceptibles de mejoras y cambios, los resultados obtenidos sirvieron como referencia para el desarrollo de la configuración, diseño y construcción definitivos de la unidad de separación y purificación de la planta piloto de obtención de SoG-Si del proyecto CENTESIL.

3.6 Anexos

Anexo 3.A

Este anexo incluye las tablas que recogen las propiedades de las corrientes implicadas en cada una de las unidades de separación y purificación estudiadas, así como sus balances de materia y energía:

- Tabla 3.41: área 2 del proceso A representada en el plano 3.3.
- Tabla 3.42: área 4 del proceso A representada en el plano 3.4.
- Tabla 3.43: área 2 del proceso B representada en el plano 3.5.

Tabla 3.41. Lista de corrientes de la unidad de separación y purificación del efluente del reactor de síntesis (área 2-proceso A): propiedades y balances de materia y energía. Plano 3.3.

Corriente	200	201	202	203	204	205	206
Descripción	efluente del reactor de síntesis	corriente 235 a mayor presión	corriente formada por la 200 y la 201	corriente 214 a mayor presión	corriente formada por la 202 y la 203	corriente 204 a menor temperatura	corriente 205 filtrada (entrada a D-210)
Desde unidad	Área-1	G-211	Área-1 y G-211	G-212	Área-1, G-211 y G-212	E-213	H-214
Hacia unidad	E-213	E-213	E-213	E-213	E-213	H-214	D-210
T (°C)	500,0	100,0	491,1	144,9	425,6	30,0	30,0
P (bar)	35,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	10,00
Fase							
X_V (mol/mol)	1	1	1	1	1	0,702	0,709
X_L (mol/mol)	0	0	0	0	0	0,298	0,291
X_S (mol/mol)	0	0	0	0	0	0	0
M_V (g/mol)	47,987	70,893	48,408	80,849	53,404	9,558	10,924
M_L (g/mol)						156,636	156,924
ρ_V (kg/m ³)	26,128	27,420	9,142	27,914	11,031	4,551	4,334
ρ_L (kg/m ³)						1411,396	1412,477
$\mu_V \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	2,831	1,534	2,808	1,630	2,608	1,185	1,208

Corriente	200	201	202	203	204	205	206
$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)						37,906	38,081
k_V (W/m/K)	0,158	0,044	0,155	0,047	0,130	0,144	0,139
k_L (W/m/K)						0,103	0,103
σ (N·m)						0,018	0,018
$c_{p,V}$ (J/kg/K)	1059,345	793,510	1054,901	766,595	998,361	3297,807	2930,472
$c_{p,L}$ (J/kg/K)						543,377	543,133
H (W)	-558240	-16282	-574522	-191895	-766417	-886206	-885450
q_n (mol/h)	12990,813	243,508	13234,321	2409,967	15644,067	15644,067	15644,067
q_m (kg/h)	623,389	17,263	640,652	194,842	835,462	835,462	835,462
q_v (m ³ /h)	23,859	0,630	70,076	6,980	75,734	23,581	28,464
$q_{n,i}$ (mol/h)							
H ₂	9153,4684	101,1902	9254,6586	1005,6122	10260,2867	10260,2867	10260,2867
CH ₄	9,2244	0,9125	10,1369	26,5131	36,6500	36,6500	36,6500
SiH ₄	9,2244	1,9572	11,1815	26,0142	37,1958	37,1958	37,1958
B ₂ H ₆	9,2244	2,5573	11,7817	25,3121	37,0939	37,0939	37,0939
PH ₃	9,2244	3,2792	12,5035	23,8418	36,3455	36,3455	36,3455
HCl	9,2244	3,3192	12,5435	23,8671	36,4107	36,4107	36,4107
AsH ₃	9,2244	3,9005	13,1249	19,5136	32,6383	32,6383	32,6383
SiH ₂ Cl ₂	73,7951	20,5089	94,3039	80,8298	175,1185	175,1185	175,1185
BCl ₃	9,2244	2,1494	11,3737	9,0147	20,3868	20,3868	20,3868
SiHCl ₃	981,5358	103,7309	1085,2667	587,0230	1672,0781	1672,0781	1672,0781
SiCl ₄	2708,2183	0,0002	2708,2185	581,3979	3289,5859	3289,5859	3289,5859
PCl ₃	9,2244	0	9,2244	1,0421	10,2664	10,2664	10,2664
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
$q_{m,i}$ (kg/h)							
H ₂	18,4523	0,2040	18,6563	2,0272	20,6835	20,6835	20,6835
CH ₄	0,1480	0,0146	0,1626	0,4253	0,5880	0,5880	0,5880
SiH ₄	0,2963	0,0629	0,3591	0,8355	1,1946	1,1946	1,1946

Corriente	207	208	209	210	211	212
B ₂ H ₆	0,0831	0,9433	0,9433	0,2358	0,7075	0,7075
PH ₃	0,1440	1,0917	1,0917	0,2729	0,8188	0,8188
HCl	0,1556	1,1720	1,1720	0,2930	0,8790	0,8790
AsH ₃	0,4955	2,0485	2,0485	0,5121	1,5364	1,5364
SiH ₂ Cl ₂	9,4413	8,2468	8,2468	0	8,2468	8,2468
BCl ₃	1,3218	1,0669	1,0669	0	1,0669	1,0669
SiHCl ₃	146,1692	80,3163	80,3163	0	80,3163	80,3163
SiCl ₄	459,1134	99,7751	99,7751	0	99,7751	99,7751
PCl ₃	1,2653	0,1446	0,1446	0	0,1446	0,1446
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0

Corriente	213	214	215	216	217	218
Descripción	fracción de la corriente 212 purgada	fracción de la corriente 212 recirculada hacia el separador D-210	corriente 207 a menor temperatura (entrada a F-230)	corriente de salida del depósito intermedio F-230	corriente 216 a menor presión	corriente 217 filtrada
Desde unidad	E-223	E-223	D-210	F-230	G-232	H-233
Hacia unidad	residuos fase gas	G-212	E-231	G-232	H-233	E-241
T (°C)	104,0	104,0	5,0	5,0	4,8	4,8
P (bar)	6,95	6,95	10,00	10,00	5,60	3,60
Fase						
X _V (mol/mol)	1	1	0,026	0,026	0,027	0,028
X _L (mol/mol)	0	0	0,974	0,974	0,973	0,972
X _S (mol/mol)	0	0	0	0	0	0
M _V (g/mol)	80,849	80,849	5,853	5,853	8,761	12,384
M _L (g/mol)			157,824	157,824	157,906	157,973
ρ _V (kg/m ³)	17,919	17,919	2,531	2,531	2,123	1,929
ρ _L (kg/m ³)			1466,268	1466,268	1466,967	1467,337
μ _V · 10 ⁵ (N·s/m ²)	1,481	1,481	1,021	1,021	1,093	1,174

Corriente	213	214	215	216	217	218
$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)			47,622	47,622	47,903	44,123
k_V (W/m/K)	0,042	0,042	0,149	0,149	0,136	0,123
k_L (W/m/K)			0,106	0,106	0,106	0,106
σ (N·m)			0,020	0,020	0,020	0,020
$c_{p,V}$ (J/kg/K)	749,311	749,311	5115,811	5115,811	3530,291	2596,517
$c_{p,L}$ (J/kg/K)			559,655	559,655	588,906	596,906
H (W)	-2326	-193058	-685007	-685007	-684967	-684868
q_n (mol/h)	24,343	2409,967	4018,988	4018,988	4018,988	4018,988
q_m (kg/h)	1,968	194,842	618,484	618,484	618,484	618,484
q_v (m ³ /h)	0,110	10,873	0,662	0,662	0,868	1,144
$q_{n,i}$ (mol/h)						
H ₂	10,1577	1005,6122	102,5877	102,5877	102,5877	102,5877
CH ₄	0,2678	26,5131	0,9421	0,9421	0,9421	0,9421
SiH ₄	0,2628	26,0142	2,1599	2,1599	2,1599	2,1599
B ₂ H ₆	0,2557	25,3121	3,0036	3,0036	3,0036	3,0036
PH ₃	0,2408	23,8418	4,2353	4,2353	4,2353	4,2353
HCl	0,2411	23,8671	4,2665	4,2665	4,2665	4,2665
AsH ₃	0,1971	19,5136	6,3574	6,3574	6,3574	6,3574
SiH ₂ Cl ₂	0,8165	80,8298	93,4723	93,4723	93,4723	93,4723
BCl ₃	0,0911	9,0147	11,2810	11,2810	11,2810	11,2810
SiHCl ₃	5,9295	587,0230	1079,1255	1079,1255	1079,1255	1079,1255
SiCl ₄	5,8727	581,3979	2702,3153	2702,3153	2702,3153	2702,3153
PCl ₃	0,0105	1,0421	9,2138	9,2138	9,2138	9,2138
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0
$q_{m,i}$ (kg/h)						
H ₂	0,0205	2,0272	0,2068	0,2068	0,2068	0,2068
CH ₄	0,0043	0,4253	0,0151	0,0151	0,0151	0,0151
SiH ₄	0,0084	0,8355	0,0694	0,0694	0,0694	0,0694

Corriente	213	214	215	216	217	218
B ₂ H ₆	0,0071	0,7004	0,0831	0,0831	0,0831	0,0831
PH ₃	0,0082	0,8106	0,1440	0,1440	0,1440	0,1440
HCl	0,0088	0,8702	0,1556	0,1556	0,1556	0,1556
AsH ₃	0,0154	1,5210	0,4955	0,4955	0,4955	0,4955
SiH ₂ Cl ₂	0,0825	8,1644	9,4413	9,4413	9,4413	9,4413
BCl ₃	0,0107	1,0562	1,3218	1,3218	1,3218	1,3218
SiHCl ₃	0,8032	79,5132	146,1692	146,1692	146,1692	146,1692
SiCl ₄	0,9978	98,7773	459,1134	459,1134	459,1134	459,1134
PCl ₃	0,0014	0,1431	1,2653	1,2653	1,2653	1,2653
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0

Corriente	219	220	221	222	223	224
Descripción	corriente 218 a mayor temperatura (entrada a D-240)	corriente de tetracloruro de silicio obtenida en la columna D-240 hacia el Área-1	corriente de destilado líquida obtenida en la columna D-240	corriente de destilado en fase vapor obtenida en la columna D-240	fracción de la corriente 231 recirculada hacia la entrada de la columna D-260	corriente formada por la 221 y la 223
Desde unidad	E-241	E-242	E-243	E-243	E-263	E-243 y E-263
Hacia unidad	D-240	Área-1	E-251	residuos fase gas o G-211	E-251	E-251
T (°C)	62,0	102,0	47,0	47,0	15,0	30,6
P (bar)	3,60	3,61	3,60	3,60	3,40	3,40
Fase						
X _v (mol/mol)	0,047	0	0	1	0	0,012
X _L (mol/mol)	0,953	1	1	0	1	0,988
X _S (mol/mol)	0	0	0	0	0	0
M _v (g/mol)	81,687			71,877		57,499
M _L (g/mol)	157,473	169,363	131,631		103,836	119,689
ρ _v (kg/m ³)	11,123			10,232		7,741
ρ _L (kg/m ³)	1360,628	1194,160	1259,040		1147,153	1259,155

Corriente	219	220	221	222	223	224
$\mu_v \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	1,514			1,338		1,368
$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	30,641	17,283	24,091		21,233	32,676
k_v (W/m/K)	0,015			0,015		0,035
k_L (W/m/K)	0,073	0,049	0,070		0,074	0,121
σ (N·m)	0,014	0,011	0,015		0,015	0,015
$c_{p,v}$ (J/kg/K)	748,057			780,464		811,392
$c_{p,L}$ (J/kg/K)	1035,502	883,252	908,455		1084,501	1109,881
H (W)	-682681	-517535	-144212	-16282	-86062	-230274
q_n (mol/h)	4018,988	2743,988	1039,460	235,540	873,010	1912,470
q_m (kg/h)	618,484	464,729	136,825	16,930	90,650	227,475
q_v (m ³ /h)	1,838	0,389	0,109	1,655	0,079	0,350
$q_{n,i}$ (mol/h)						
H ₂	102,5877	$9,3 \cdot 10^{-9}$	4,6332	97,9545	3,3762	8,0094
CH ₄	0,9421	$1,5 \cdot 10^{-9}$	0,0959	0,8462	0,1837	0,2796
SiH ₄	2,1599	$4,1 \cdot 10^{-8}$	0,4264	1,7335	1,6468	2,0733
B ₂ H ₆	3,0036	$2,9 \cdot 10^{-7}$	0,7935	2,2101	3,7840	4,5775
PH ₃	4,2353	$2,5 \cdot 10^{-6}$	1,4706	2,7646	8,3084	9,7790
HCl	4,2665	$1,5 \cdot 10^{-6}$	1,4495	2,8170	8,2261	9,6756
AlH ₃	6,3574	$4,4 \cdot 10^{-5}$	3,1348	3,2227	21,7623	24,8971
SiH ₂ Cl ₂	93,4723	1,3123	74,5448	17,6152	643,0961	717,6408
BCl ₃	11,2810	0,0518	9,3884	1,8408	81,5234	90,9118
SiHCl ₃	1079,1255	31,0722	943,5212	104,5322	101,1003	1044,6215
SiCl ₄	2702,3153	2702,3103	0,0048	0,0002	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,0048
PCl ₃	9,2138	9,2138	0	0	0	0
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0
$q_{m,i}$ (kg/h)						
H ₂	0,2068	$1,9 \cdot 10^{-11}$	0,0093	0,1975	0,0068	0,0161
CH ₄	0,0151	$2,5 \cdot 10^{-11}$	0,0015	0,0136	0,0029	0,0045

Corriente	219	220	221	222	223	224
SiH ₄	0,0694	1,3·10 ⁻⁹	0,0137	0,0557	0,0529	0,0666
B ₂ H ₆	0,0831	8,0·10 ⁻⁹	0,0220	0,0612	0,1047	0,1267
PH ₃	0,1440	8,4·10 ⁻⁸	0,0500	0,0940	0,2825	0,3325
HCl	0,1556	5,6·10 ⁻⁸	0,0528	0,1027	0,2999	0,3528
AsH ₃	0,4955	3,4·10 ⁻⁶	0,2443	0,2512	1,6963	1,9406
SiH ₂ Cl ₂	9,4413	0,1326	7,5295	1,7793	64,9571	72,4866
BCl ₃	1,3218	0,0061	1,1000	0,2157	9,5520	10,6521
SiHCl ₃	146,1692	4,2088	127,8014	14,1590	13,6942	141,4956
SiCl ₄	459,1134	459,1125	0,0008	4,0·10 ⁻⁵	2,0·10 ⁻⁶	0,0008
PCl ₃	1,2653	1,2653	0	0	0	0
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0

Corriente	225	226	227	228	229	230
Descripción	corriente 224 a menor temperatura (entrada a F-250)	corriente de salida del depósito intermedio F-250	corriente 226 a mayor presión	corriente 227 filtrada	corriente 228 a mayor temperatura (entrada a D-260)	corriente de triclorosilano obtenida en la columna D-260 hacia el Área-3
Desde unidad	E-251	F-250	G-252	H-253	E-261	E-262
Hacia unidad	F-250	G-252	H-253	E-261	D-260	Área-3
T (°C)	11,0	11,0	11,4	11,4	25,0	72,1
P (bar)	3,40	3,40	5,40	3,40	3,40	3,41
Fase						
<i>X_V</i> (mol/mol)	0	0	0	0,007	0,010	0
<i>X_L</i> (mol/mol)	1	1	1	0,993	0,990	1
<i>X_S</i> (mol/mol)	0	0	0	0	0	0
M_V (g/mol)				31,894	48,767	
M_L (g/mol)	118,943	118,943	118,943	119,524	119,617	135,452
ρ_V (kg/m³)				4,584	6,689	

Corriente	225	226	227	228	229	230
ρ_L (kg/m ³)	1348,630	1348,630	1348,317	1298,357	1270,726	1184,730
$\mu_V \cdot 10^5$ (N·s/m ²)				1,286	1,411	
$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	39,553	39,553	39,502	39,392	34,315	18,492
k_V (W/m/K)				0,064	0,043	
k_L (W/m/K)	0,098	0,098	0,098	0,127	0,123	0,059
σ (N·m)	0,017	0,017	0,017	0,017	0,016	0,012
$c_{p,V}$ (J/kg/K)				1179,375	892,184	
$c_{p,L}$ (J/kg/K)	950,186	950,186	950,228	1069,216	1095,407	934,341
H (W)	-231437	-231437	-231906	-231942	-230982	-133745
q_n (mol/h)	1912,470	1912,470	1912,470	1912,470	1912,470	932,000
q_m (kg/h)	227,475	227,475	227,475	227,475	227,475	126,241
q_v (m ³ /h)	0,169	0,169	0,169	0,263	0,311	0,107
$q_{n,i}$ (mol/h)						
H ₂	8,0094	8,0094	8,0094	8,0094	8,0094	$9,3 \cdot 10^{-31}$
CH ₄	0,2796	0,2796	0,2796	0,2796	0,2796	$1,4 \cdot 10^{-24}$
SiH ₄	2,0733	2,0733	2,0733	2,0733	2,0733	0
B ₂ H ₆	4,5775	4,5775	4,5775	4,5775	4,5775	$1,6 \cdot 10^{-18}$
PH ₃	9,7790	9,7790	9,7790	9,7790	9,7790	0
HCl	9,6756	9,6756	9,6756	9,6756	9,6756	$1,1 \cdot 10^{-23}$
AsH ₃	24,8971	24,8971	24,8971	24,8971	24,8971	$3,2 \cdot 10^{-18}$
SiH ₂ Cl ₂	717,6408	717,6408	717,6408	717,6408	717,6408	$4,7 \cdot 10^{-5}$
BCl ₃	90,9118	90,9118	90,9118	90,9118	90,9118	0,0015
SiHCl ₃	1044,6215	1044,6215	1044,6215	1044,6215	1044,6215	931,9936
SiCl ₄	0,0048	0,0048	0,0048	0,0048	0,0048	0,0048
PCl ₃	0	0	0	0	0	0
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0
$q_{m,i}$ (kg/h)						
H ₂	0,0161	0,0161	0,0161	0,0161	0,0161	$1,9 \cdot 10^{-33}$

Corriente	225	226	227	228	229	230
CH ₄	0,0045	0,0045	0,0045	0,0045	0,0045	2,3·10 ⁻²⁶
SiH ₄	0,0666	0,0666	0,0666	0,0666	0,0666	0
B ₂ H ₆	0,1267	0,1267	0,1267	0,1267	0,1267	4,4·10 ⁻²⁰
PH ₃	0,3325	0,3325	0,3325	0,3325	0,3325	0
HCl	0,3528	0,3528	0,3528	0,3528	0,3528	4,1·10 ⁻²⁵
AsH ₃	1,9406	1,9406	1,9406	1,9406	1,9406	2,5·10 ⁻¹⁹
SiH ₂ Cl ₂	72,4866	72,4866	72,4866	72,4866	72,4866	4,7·10 ⁻⁶
BCl ₃	10,6521	10,6521	10,6521	10,6521	10,6521	0,0002
SiHCl ₃	141,4956	141,4956	141,4956	141,4956	141,4956	126,2400
SiCl ₄	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008
PCl ₃	0	0	0	0	0	0
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0

Corriente	231	232	233	234	235	236
Descripción	corriente de destilado líquida obtenida en la columna D-260	corriente de destilado en fase vapor obtenida en la columna D-260	fracción de la corriente 231 purgada	corriente formada por la 222 y la 232	fracción de la corriente 234 recirculada hacia la entrada del separador D-210	fracción de la corriente 234 purgada
Desde unidad	E-263	E-263	E-263	E-243 y E-263	E-243 y E-263	E-243 y E-263
Hacia unidad	residuos fase líquida o E-251	residuos fase gas o G-211	residuos fase líquida	residuos fase gas o G-211	G-211	residuos fase gas
T (°C)	15,0	15,0	15,0	45,5	45,5	45,5
P (bar)	3,40	3,40	3,40	3,40	3,40	3,40
Fase						
X_V (mol/mol)	0	1	0	1	1	1
X_L (mol/mol)	1	0	1	0	0	0
X_S (mol/mol)	0	0	0	0	0	0
M_V (g/mol)		48,646		70,893	70,893	70,893
M_L (g/mol)	103,836		103,836			

Corriente	231	232	233	234	235	236
ρ_v (kg/m ³)		7,195		9,545	9,545	9,545
ρ_L (kg/m ³)	1147,153		1147,153			
$\mu_v \cdot 10^5$ (N·s/m ²)		1,261		1,330	1,330	1,330
$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	21,233		21,234			
k_v (W/m/K)		0,017		0,015	0,015	0,015
k_L (W/m/K)	0,074		0,074			
σ (N·m)	0,015		0,015			
$c_{p,v}$ (J/kg/K)		915,028		782,646	782,646	782,646
$c_{p,L}$ (J/kg/K)	1084,501		1084,501			
H (W)	-95366	-344	-9304	-16463	-165	-16298
q_n (mol/h)	970,011	10,428	97,001	245,968	243,508	2,460
q_m (kg/h)	100,722	0,507	10,072	17,437	17,263	0,174
q_v (m ³ /h)	0,088	0,071	0,009	1,827	1,809	0,018
$q_{n,i}$ (mol/h)						
H ₂	3,7513	4,2578	0,3751	102,2123	101,1902	1,0221
CH ₄	0,2041	0,0755	0,0204	0,9217	0,9125	0,0092
SiH ₄	1,8298	0,2435	0,1830	1,9769	1,9572	0,0198
B ₂ H ₆	4,2045	0,3731	0,4204	2,5832	2,5573	0,0258
PH ₃	9,2315	0,5476	0,9232	3,3123	3,2792	0,0331
HCl	9,1401	0,5357	0,9140	3,3527	3,3192	0,0335
AsH ₃	24,1803	0,7173	2,4180	3,9399	3,9005	0,0394
SiH ₂ Cl ₂	714,5512	3,1008	71,4551	20,7160	20,5089	0,2072
BCl ₃	90,5815	0,3302	9,0582	2,1711	2,1494	0,0217
SiHCl ₃	112,3337	0,2465	11,2334	104,7787	103,7309	1,0478
SiCl ₄	1,3·10 ⁻⁵	9,3·10 ⁻⁹	1,3·10 ⁻⁶	0,0002	0,0002	2,4·10 ⁻⁶
PCl ₃	0	0	0	0	0	0
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0

Corriente	231	232	233	234	235	236
$q_{m,i}$ (kg/h)						
H ₂	0,0076	0,0086	0,0008	0,2060	0,2040	0,0021
CH ₄	0,0033	0,0012	0,0003	0,0148	0,0146	0,0001
SiH ₄	0,0588	0,0078	0,0059	0,0635	0,0629	0,0006
B ₂ H ₆	0,1163	0,0103	0,0116	0,0715	0,0708	0,0007
PH ₃	0,3139	0,0186	0,0314	0,1126	0,1115	0,0011
HCl	0,3333	0,0195	0,0333	0,1222	0,1210	0,0012
AsH ₃	1,8847	0,0559	0,1885	0,3071	0,3040	0,0031
SiH ₂ Cl ₂	72,1745	0,3132	7,2175	2,0925	2,0715	0,0209
BCl ₃	10,6134	0,0387	1,0613	0,2544	0,2518	0,0025
SiHCl ₃	15,2158	0,0334	1,5216	14,1924	14,0505	0,1419
SiCl ₄	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$
PCl ₃	0	0	0	0	0	0
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0

Tabla 3.42. Lista de corrientes de la unidad de separación y purificación del efluente del reactor de deposición (área 4-proceso A): propiedades y balances de materia y energía. Plano 3.4.

Corriente	400	401	402	403	404	405	406
Descripción	efluente del reactor de deposición	corriente 400 a menor temperatura	corriente formada por la 401 y la 440	corriente 402 a mayor presión	corriente 415 a mayor presión	corriente formada por la 403 y la 404	corriente 405 a menor temperatura
Desde unidad	Área-3	E-415	E-415, E-443 y E-463	G-411	G-412	G-411 y G-412	E-413
Hacia unidad	E-415	G-411	G-411	E-413	E-413	E-413	H-414
T (°C)	1100,0	200,0	198,1	260,0	136,2	223,7	30,0
P (bar)	3,00	3,00	3,00	12,00	12,00	12,00	12,00
Fase							
X_V (mol/mol)	1	1	1	1	1	1	0,844
X_L (mol/mol)	0	0	0	0	0	0	0,156
X_S (mol/mol)	0	0	0	0	0	0	0

Corriente	400	401	402	403	404	405	406
M_V (g/mol)	21,291	21,291	21,600	21,600	75,892	33,057	13,063
M_L (g/mol)							141,231
ρ_V (kg/m ³)	0,559	1,624	1,654	5,847	26,760	9,602	6,219
ρ_L (kg/m ³)							1353,097
$\mu_V \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	4,407	1,895	1,895	2,095	1,696	2,053	1,303
$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)							32,603
k_V (W/m/K)	0,394	0,161	0,159	0,177	0,041	0,128	0,127
k_L (W/m/K)							0,110
σ (N·m)							0,017
$c_{p,V}$ (J/kg/K)	1944,007	1756,062	1734,793	1751,080	754,593	1277,629	2457,670
$c_{p,L}$ (J/kg/K)							2441,651
H (W)	-260512	-565218	-580337	-559403	-615227	-1174630	-1299024
q_n (mol/h)	30888,586	30888,586	31167,551	31167,551	8336,888	39504,440	39504,441
q_m (kg/h)	657,636	657,636	673,209	673,209	632,700	1305,909	1305,909
q_v (m ³ /h)	1175,498	405,045	407,086	115,133	23,644	136,002	70,675
$q_{n,i}$ (mol/h)							
H ₂	26323,7699	26323,7699	26426,0038	26426,0038	2892,2834	29318,2871	29318,2871
CH ₄	0	0	0	0	0	0	0
SiH ₄	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ H ₆	0	0	0	0	0	0	0
PH ₃	0	0	0	0	0	0	0
HCl	456,4816	456,4816	543,0725	543,0725	1306,7948	1849,8679	1849,8679
AsH ₃	0	0	0	0	0	0	0
SiH ₂ Cl ₂	0	0	0	0	0	0	0
BCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
SiHCl ₃	3195,3709	3195,3709	3285,5113	3285,5113	3593,4436	6878,9549	6878,9549
SiCl ₄	912,9631	912,9631	912,9634	912,9634	544,3649	1457,3283	1457,3283
PCl ₃	0	0	0	0	0	0	0

Corriente	400	401	402	403	404	405	406
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
$q_{m,i}$ (kg/h)							
H ₂	53,0656	53,0656	53,2717	53,2717	5,8305	59,1021	59,1021
CH ₄	0	0	0	0	0	0	0
SiH ₄	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ H ₆	0	0	0	0	0	0	0
PH ₃	0	0	0	0	0	0	0
HCl	16,6436	16,6436	19,8008	19,8008	47,6466	67,4474	67,4474
AsH ₃	0	0	0	0	0	0	0
SiH ₂ Cl ₂	0	0	0	0	0	0	0
BCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
SiHCl ₃	432,8179	432,8179	445,0276	445,0276	486,7375	931,7650	931,7650
SiCl ₄	155,1091	155,1091	155,1091	155,1091	92,4856	247,5947	247,5947
PCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0

Corriente	407	408	409	410	411	412	413
Descripción	corriente 405 filtrada (entrada a D-410)	corriente líquida obtenida en el separador D-410	corriente gaseosa/vapor obtenida en el separador D-410	corriente 409 a mayor temperatura (entrada a S-420)	corriente de hidrógeno obtenida en la membrana S-420 hacia el Área-3	corriente de clorosilanos e impurezas obtenida en la membrana S-420	corriente 412 a mayor temperature
Desde unidad	H-414	D-410	D-410	E-421	H-422/S-420	H-422/S-420	E-423
Hacia unidad	D-410	E-431	E-421	H-422/S-420	Área-3	E-423	G-412 o residuos fase gas
T (°C)	30,0	30,0	30,0	59,0	59,0	59,0	93,0
P (bar)	10,00	10,00	10,00	10,00	6,95	6,95	6,95
Fase							
X_V (mol/mol)	0,857	0	1	1	1	0,714	1

Corriente	407	408	409	410	411	412	413
X_L (mol/mol)	0,143	1	0	0	0	0,286	0
X_S (mol/mol)	0	0	0	0	0	0	0
M_V (g/mol)	14,864		20,144	20,144	2,583	50,294	75,892
M_L (g/mol)	141,742	137,423				139,739	
ρ_V (kg/m ³)	5,897		8,232	7,294	0,650	12,657	17,326
ρ_L (kg/m ³)	1354,505	1356,834				1286,097	
$\mu_V \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	1,318	1,366	1,317	1,447	1,036	1,488	1,530
$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	32,836	32,460	32,795			25,575	
k_V (W/m/K)	0,122		0,051	0,117	0,188	0,052	0,037
k_L (W/m/K)	0,110	0,080				0,103	
σ (N·m)	0,017	0,016				0,014	
$c_{p,V}$ (J/kg/K)	2203,324		1767,031	1742,855	11216,820	880,414	736,356
$c_{p,L}$ (J/kg/K)	2356,063	1812,553				1604,390	
H (W)	-1295861	-643139	-647791	-634998	-3489	-650117	-626857
q_n (mol/h)	39504,441	4349,857	35154,582	35154,582	26733,484	8421,099	8421,099
q_m (kg/h)	1305,909	597,771	708,138	708,138	69,047	639,091	639,091
q_v (m ³ /h)	85,886	0,441	86,020	97,083	106,226	24,147	36,887
$q_{n,i}$ (mol/h)							
H ₂	29318,2871	103,3038	29214,9833	29214,9833	26293,4850	2921,4983	2921,4983
CH ₄	0	0	0	0	0	0	0
SiH ₄	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ H ₆	0	0	0	0	0	0	0
PH ₃	0	0	0	0	0	0	0
HCl	1849,8679	89,8749	1759,9930	1759,9930	439,9982	1319,9947	1319,9947
AsH ₃	0	0	0	0	0	0	0
SiH ₂ Cl ₂	0	0	0	0	0	0	0
BCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
SiHCl ₃	6878,9549	3249,2139	3629,7410	3629,7410	0	3629,7410	3629,7410

Corriente	407	408	409	410	411	412	413
SiCl ₄	1457,3283	907,4648	549,8636	549,8636	0	549,8636	549,8636
PCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
<i>q_{m,i}</i> (kg/h)							
H ₂	59,1021	0,2082	58,8939	58,8939	53,0045	5,8894	5,8894
CH ₄	0	0	0	0	0	0	0
SiH ₄	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ H ₆	0	0	0	0	0	0	0
PH ₃	0	0	0	0	0	0	0
HCl	67,4474	3,2769	64,1705	64,1705	16,0426	48,1279	48,1279
AsH ₃	0	0	0	0	0	0	0
SiH ₂ Cl ₂	0	0	0	0	0	0	0
BCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
SiHCl ₃	931,7650	440,1110	491,6540	491,6540	0	491,6540	491,6540
SiCl ₄	247,5947	154,1749	93,4198	93,4198	0	93,4198	93,4198
PCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0

Corriente	414	415	416	417	418	419	420
Descripción	fracción de la corriente 413 purgada	fracción de la corriente 413 recirculada hacia el separador D-410	corriente formada por la 408 y la 425	corriente 416 a menor temperatura (entrada F-430)	corriente de salida del depósito intermedio F-430	corriente 418 a menor presión	corriente 419 filtrada
Desde unidad	E-423	E-423	D-410 y G-434	E-431	F-430	G-432	H-433
Hacia unidad	residuos fase gas	G-412	E-431	F-430	G-432	H-433	E-441
<i>T</i> (°C)	93,0	93,0	77,6	5,0	5,0	47,5	47,5
<i>P</i> (bar)	6,95	6,95	8,10	8,10	8,10	6,10	4,10

Corriente	414	415	416	417	418	419	420
Fase							
X_V (mol/mol)	1	1	0,018	0,010	0,010	0,013	0,016
X_L (mol/mol)	0	0	0,982	0,990	0,990	0,987	0,984
X_S (mol/mol)	0	0	0	0	0	0	0
M_V (g/mol)	75,892	75,892	53,707	7,257	7,257	29,401	42,275
M_L (g/mol)			157,262	156,988	156,988	157,153	157,278
ρ_V (kg/m ³)	17,326	17,326	14,919	2,542	2,542	6,727	6,501
ρ_L (kg/m ³)			1310,991	1464,514	1464,514	1377,936	1378,202
$\mu_V \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	1,530	1,530		1,097	1,097	1,425	1,651
$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)			26,014	46,681	46,681	37,610	38,266
k_V (W/m/K)	0,037	0,037	0,060	0,141	0,141	0,089	0,067
k_L (W/m/K)			0,095	0,107	0,107	0,100	0,100
σ (N·m)			0,013	0,020	0,020	0,016	0,016
$c_{p,V}$ (J/kg/K)	736,356	736,356	883,139	4148,291	4148,291	1287,487	998,701
$c_{p,L}$ (J/kg/K)			1290,430	614,997	614,997	256,749	256,314
H (W)	-5815	-621042	-1713099	-1732870	-1732870	-1732520	-1732370
q_n (mol/h)	84,211	8336,888	10037,290	10037,290	10037,290	10037,290	10037,290
q_m (kg/h)	6,391	632,700	1560,147	1560,147	1560,147	1560,147	1560,147
q_v (m ³ /h)	0,369	36,518	1,820	1,362	1,362	1,719	2,173
$q_{n,i}$ (mol/h)							
H ₂	29,2150	2892,2834	103,3038	103,3038	103,3038	103,3038	103,3038
CH ₄	0	0	0	0	0	0	0
SiH ₄	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ H ₆	0	0	0	0	0	0	0
PH ₃	0	0	0	0	0	0	0
HCl	13,1999	1306,7948	89,8754	89,8754	89,8754	89,8754	89,8754
AsH ₃	0	0	0	0	0	0	0
SiH ₂ Cl ₂	0	0	0	0	0	0	0

Corriente	414	415	416	417	418	419	420
BCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
SiHCl ₃	36,2974	3593,4436	3362,3822	3362,3822	3362,3822	3362,3822	3362,3822
SiCl ₄	5,4986	544,3649	6481,7230	6481,7230	6481,7230	6481,7230	6481,7230
PCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
q_{m, i} (kg/h)							
H ₂	0,0589	5,8305	0,2082	0,2082	0,2082	0,2082	0,2082
CH ₄	0	0	0	0	0	0	0
SiH ₄	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ H ₆	0	0	0	0	0	0	0
PH ₃	0	0	0	0	0	0	0
HCl	0,4813	47,6466	3,2769	3,2769	3,2769	3,2769	3,2769
AsH ₃	0	0	0	0	0	0	0
SiH ₂ Cl ₂	0	0	0	0	0	0	0
BCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
SiHCl ₃	4,9165	486,7375	455,4399	455,4399	455,4399	455,4399	455,4399
SiCl ₄	0,9342	92,4856	1101,2208	1101,2208	1101,2208	1101,2208	1101,2208
PCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0

Corriente	421	422	423	424	425	426	427
Descripción	corriente 420 a mayor temperatura (entrada D-440)	corriente de residuo obtenida en la columna D-440	Fracción de la corriente 422: tetracloruro de silicio hacia el Área-1	fracción de la corriente 422 recirculada hacia la entrada de la columna D-440	corriente 424 a mayor presión	corriente de destilado líquida obtenida en la columna D-440	corriente de destilado en fase vapor obtenida en la columna D-440
Desde unidad	E-441	E-442	E-442	E-442	G-434	E-443	E-443
Hacia unidad	D-440	Área-1 o G-434	Área-1	G-434	E-431	E-451	residuos fase gas o G-411

Corriente	421	422	423	424	425	426	427
T (°C)	69,4	106,8	106,8	106,8	108,1	46,0	46,0
P (bar)	4,10	4,11	4,11	4,11	8,10	4,10	4,10
Fase							
X_V (mol/mol)	0,016	0	0	0	0	0	1
X_L (mol/mol)	0,984	1	1	1	1	1	0
X_S (mol/mol)	0	0	0	0	0	0	0
M_V (g/mol)	92,451						62,218
M_L (g/mol)	156,473	169,211	169,211	169,211	169,211	132,781	
ρ_V (kg/m ³)	14,190						10,111
ρ_L (kg/m ³)	1353,277	1183,015	1183,015	1183,015	1182,964	1225,174	
$\mu_V \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	1,474						1,394
$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	29,509	16,726	16,726	16,726	16,712	20,888	
k_V (W/m/K)	0,014						0,018
k_L (W/m/K)	0,072	0,048	0,048	0,048	0,049	0,063	
σ (N·m)	0,014	0,011	0,011	0,011	0,010	0,015	
$c_{p,V}$ (J/kg/K)	704,530						818,991
$c_{p,L}$ (J/kg/K)	2521,119	893,151	893,151	893,151	891,808	894,975	
H (W)	-1723566	-1244410	-174450	-1069960	-1069960	-457059	-11630
q_n (mol/h)	10037,290	6613,294	925,861	5687,433	5687,433	3232,171	191,829
q_m (kg/h)	1560,147	1119,041	156,666	962,375	962,375	429,171	11,935
q_v (m ³ /h)	2,202	0,946	0,132	0,813	0,814	0,350	1,180
$q_{n,i}$ (mol/h)							
H ₂	103,3038	1,0·10 ⁻⁶	1,4·10 ⁻⁷	8,6·10 ⁻⁷	8,6·10 ⁻⁷	18,0799	85,2240
CH ₄	0	0	0	0	0	0	0
SiH ₄	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ H ₆	0	0	0	0	0	0	0
PH ₃	0	0	0	0	0	0	0
HCl	89,8754	0,0005	0,0001	0,0004	0,0004	62,8379	27,0370

Corriente	421	422	423	424	425	426	427
AsH ₃	0	0	0	0	0	0	0
SiH ₂ Cl ₂	0	0	0	0	0	0	0
BCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
SiHCl ₃	3362,3822	131,5911	18,4228	113,1684	113,1684	3151,2259	79,5681
SiCl ₄	6481,7230	6481,6956	907,4374	5574,2582	5574,2582	0,0271	0,0003
PCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
<i>q_{m, i} (kg/h)</i>							
H ₂	0,2082	2,0·10 ⁻⁹	2,8·10 ⁻¹⁰	1,7·10 ⁻⁹	1,7·10 ⁻⁹	0,0364	0,1718
CH ₄	0	0	0	0	0	0	0
SiH ₄	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ H ₆	0	0	0	0	0	0	0
PH ₃	0	0	0	0	0	0	0
HCl	3,2769	1,8·10 ⁻⁵	2,5·10 ⁻⁶	1,5·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁵	2,2911	0,9858
AsH ₃	0	0	0	0	0	0	0
SiH ₂ Cl ₂	0	0	0	0	0	0	0
BCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
SiHCl ₃	455,4399	17,8242	2,4954	15,3288	15,3288	426,8384	10,7776
SiCl ₄	1101,2208	1101,2161	154,1703	947,0458	947,0458	0,0046	4,5·10 ⁻⁵
PCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0

Corriente	428	429	430	431	432	433	434
Descripción	fracción de la corriente 436 recirculada hacia la entrada de la columna D-460	corriente formada por la 426 y la 428	corriente 429 a menor temperatura (entrada a F-450)	corriente de salida del depósito intermedio F-450	corriente 431 a mayor presión	corriente 432 filtrada	corriente 433 a mayor temperatura (entrada a D-460)
Desde unidad	E-463	E-443 y E-463	E-451	F-450	G-452	H-453	E-461
Hacia unidad	E-451	E-451	F-450	G-452	H-453	E-461	D-460
T (°C)	16,0	33,7	17,0	17,0	17,6	17,7	25,0
P (bar)	4,30	4,10	4,10	4,10	6,30	4,30	4,30
Fase							
X_V (mol/mol)	0	0,034	0	0	0	0	0
X_L (mol/mol)	1	0,966	1	1	1	1	1
X_S (mol/mol)	0	0	0	0	0	0	0
M_V (g/mol)		56,730					
M_L (g/mol)	119,451	131,085	128,536	128,536	128,536	128,536	128,536
ρ_V (kg/m ³)		9,118					
ρ_L (kg/m ³)	1196,755	1314,586	1257,957	1257,957	1257,515	1256,640	1241,324
$\mu_V \cdot 10^5$ (N·s/m ²)		1,478					
$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	17,911	20,310	22,939	22,939	22,893	22,825	21,616
k_V (W/m/K)		0,021					
k_L (W/m/K)	0,061	0,114	0,067	0,067	0,067	0,066	0,065
σ (N·m)	0,016	0,016	0,017	0,017	0,017	0,017	0,016
$c_{p,V}$ (J/kg/K)		722,368					
$c_{p,L}$ (J/kg/K)	879,907	1045,963	861,772	861,772	861,838	862,598	872,552
H (W)	-191398	-648954	-651280	-651280	-651280	-651280	-650117
q_n (mol/h)	1510,282	4742,453	4742,453	4742,453	4742,453	4742,453	4742,453
q_m (kg/h)	180,405	609,575	609,575	609,575	609,575	609,575	609,575
q_v (m ³ /h)	0,151	1,468	0,485	0,485	0,485	0,485	0,491
$q_{n,i}$ (mol/h)							
H ₂	3,6997	21,7796	21,7796	21,7796	21,7796	21,7796	21,7796
CH ₄	0	0	0	0	0	0	0

Corriente	428	429	430	431	432	433	434
SiH ₄	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ H ₆	0	0	0	0	0	0	0
PH ₃	0	0	0	0	0	0	0
HCl	239,1165	301,9544	301,9544	301,9544	301,9544	301,9544	301,9544
AsH ₃	0	0	0	0	0	0	0
SiH ₂ Cl ₂	0	0	0	0	0	0	0
BCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
SiHCl ₃	1267,3865	4418,6124	4418,6124	4418,6124	4418,6124	4418,6124	4418,6124
SiCl ₄	0,0028	0,0299	0,0299	0,0299	0,0299	0,0299	0,0299
PCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
<i>q_{m, i} (kg/h)</i>							
H ₂	0,0075	0,0439	0,0439	0,0439	0,0439	0,0439	0,0439
CH ₄	0	0	0	0	0	0	0
SiH ₄	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ H ₆	0	0	0	0	0	0	0
PH ₃	0	0	0	0	0	0	0
HCl	8,7183	11,0095	11,0095	11,0095	11,0095	11,0095	11,0095
AsH ₃	0	0	0	0	0	0	0
SiH ₂ Cl ₂	0	0	0	0	0	0	0
BCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
SiHCl ₃	171,6695	598,5079	598,5079	598,5079	598,5079	598,5079	598,5079
SiCl ₄	0,0005	0,0051	0,0051	0,0051	0,0051	0,0051	0,0051
PCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0

Corriente	435	436	437	438	439	440	441
Descripción	corriente de triclorosilano obtenida en la columna D-460 hacia el Área-3	corriente de destilado líquida obtenida en la columna D-460	corriente de destilado en fase vapor obtenida en la columna D-460	fracción de la corriente 436 purgada	corriente formada por la 427 y la 437	fracción de la corriente 439 recirculada hacia la entrada del separador D-410	fracción de la corriente 439 purgada
Desde unidad Hacia unidad	E-462 Área-3	E-463 residuos fase líquida o E-451	E-463 residuos fase gas o G-411	E-463 residuos fase líquida	E-443 y E-463 residuos fase gas o G-411	E-443 y E-463 G-411	E-443 y E-463 residuos fase gas
T (°C)	81,3	16,0	16,0	16,0	38,6	38,6	38,6
P (bar)	4,31	4,30	4,30	4,30	4,10	4,10	4,10
Fase							
X_V (mol/mol)	0	0	1	0	1	1	1
X_L (mol/mol)	1	1	0	1	0	0	0
X_S (mol/mol)	0	0	0	0	0	0	0
M_V (g/mol)			42,188		55,796	55,796	55,796
M_L (g/mol)	135,452	119,451		119,451			
ρ_V (kg/m ³)			7,835		9,239	9,239	9,239
ρ_L (kg/m ³)	1160,105	1196,755		1196,755			
$\mu_V \cdot 10^5$ (N·s/m ²)			1,405		1,422	1,422	1,422
$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	17,110	17,911		17,911			
k_V (W/m/K)			0,018		0,018	0,018	0,018
k_L (W/m/K)	0,057	0,061		0,061			
σ (N·m)	0,011	0,016		0,016			
$c_{p,V}$ (J/kg/K)			856,540		825,982	825,982	825,982
$c_{p,L}$ (J/kg/K)	952,380	879,907		879,907			
H (W)	-447755	-193331	-3489	-1933	-14773	-14625	-148
q_n (mol/h)	3127,000	1525,538	89,954	15,255	281,784	278,966	2,818
q_m (kg/h)	423,558	182,227	3,795	1,822	15,730	15,573	0,157
q_v (m ³ /h)	0,365	0,152	0,484	0,002	1,701	1,684	0,017

Corriente	435	436	437	438	439	440	441
$q_{n,i}$ (mol/h)							
H ₂	$2,9 \cdot 10^{-21}$	3,7371	18,0426	0,0374	103,2666	102,2339	1,0327
CH ₄	0	0	0	0	0	0	0
SiH ₄	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ H ₆	0	0	0	0	0	0	0
PH ₃	0	0	0	0	0	0	0
HCl	$7,3 \cdot 10^{-21}$	241,5318	60,4287	2,4153	87,4656	86,5910	0,8747
AsH ₃	0	0	0	0	0	0	0
SiH ₂ Cl ₂	0	0	0	0	0	0	0
BCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
SiHCl ₃	3126,9730	1280,1884	11,4828	12,8019	91,0509	90,1404	0,9105
SiCl ₄	0,0270	0,0029	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	0,0003	0,0003	$2,8 \cdot 10^{-6}$
PCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
$q_{m,i}$ (kg/h)							
H ₂	$5,9 \cdot 10^{-24}$	0,0075	0,0364	0,0001	0,2082	0,2061	0,0021
CH ₄	0	0	0	0	0	0	0
SiH ₄	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ H ₆	0	0	0	0	0	0	0
PH ₃	0	0	0	0	0	0	0
HCl	$2,7 \cdot 10^{-22}$	8,8064	2,2033	0,0881	3,1891	3,1572	0,0319
AsH ₃	0	0	0	0	0	0	0
SiH ₂ Cl ₂	0	0	0	0	0	0	0
BCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
SiHCl ₃	423,5533	173,4035	1,5554	1,7340	12,3330	12,2097	0,1233
SiCl ₄	0,0046	0,0005	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$
PCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0

Tabla 3.43. Lista de corrientes de la unidad de separación y purificación de los efluentes de síntesis y deposición (área 2-proceso B): propiedades y balances de materia y energía. Plano 3.5.

Corriente	200	201	202	203	204	205	206
Descripción	efluente del reactor de deposición	corriente 200 a menor temperatura	corriente formada por la 201 y la 240	corriente 202 a mayor presión	efluente del reactor de síntesis	corriente formada por la 203 y la 204	corriente 219 a mayor presión
Desde unidad	Área-3	E-215	E-215, E-243 y E-263	G-211	Área-1	Área-1 y G-211	G-212
Hacia unidad	E-215	G-211	G-211	E-213	E-213	E-213	E-213
T (°C)	1100,0	200,0	193,7	260,0	500,0	376,7	139,8
P (bar)	3,00	3,00	3,00	12,00	35,00	12,00	12,00
Fase							
X_V (mol/mol)	1	1	1	1	1	1	1
X_L (mol/mol)	0	0	0	0	0	0	0
X_S (mol/mol)	0	0	0	0	0	0	0
M_V (g/mol)	21,291	21,291	22,611	22,611	47,987	33,252	76,281
M_L (g/mol)							
ρ_V (kg/m ³)	0,559	1,624	1,748	6,121	26,128	7,386	26,662
ρ_L (kg/m ³)							
$\mu_V \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	4,407	1,895	1,891	2,108	2,831	2,485	1,676
$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)							
k_V (W/m/K)	0,394	0,161	0,154	0,173	0,158	0,170	0,044
k_L (W/m/K)							
σ (N·m)							
$c_{p,V}$ (J/kg/K)	1944,007	1756,062	1674,932	1693,020	1059,345	1310,702	764,577
$c_{p,L}$ (J/kg/K)							
H (W)	-141886	-305869	-337270	-324477	-533817	-858294	-491949
q_n (mol/h)	16731,317	16731,317	17192,180	17192,180	12415,000	29607,180	6613,807
q_m (kg/h)	356,220	356,220	388,741	388,741	595,757	984,498	504,506
q_v (m ³ /h)	636,728	219,399	222,443	63,508	22,802	133,299	18,923
$q_{n,i}$ (mol/h)							
H ₂	14258,7087	14258,7087	14409,7034	14409,7034	8747,7448	23157,4482	2527,7113

Corriente	200	201	202	203	204	205	206
CH ₄	0	0	0,5419	0,5419	8,8155	9,3574	25,3919
SiH ₄	0	0	1,2662	1,2662	8,8155	10,0817	25,2682
B ₂ H ₆	0	0	1,7714	1,7714	8,8155	10,5869	25,0708
PH ₃	0	0	2,5237	2,5237	8,8155	11,3392	24,5819
HCl	247,2608	247,2608	321,3227	321,3227	8,8155	330,1382	714,5653
AsH ₃	0	0	3,8336	3,8336	8,8155	12,6491	22,5470
SiH ₂ Cl ₂	0	0	43,1163	43,1163	70,5241	113,6404	139,9573
BCl ₃	0	0	4,1562	4,1562	8,8155	12,9717	14,7486
SiHCl ₃	1730,8259	1730,8259	1909,4227	1909,4227	938,0296	2847,4523	2108,3872
SiCl ₄	494,5217	494,5217	494,5219	494,5219	2588,1776	3082,6995	984,2334
PCl ₃	0	0	6,5·10 ⁻²⁵	6,5·10 ⁻²⁵	8,8155	8,8155	1,3442
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
q_{m, i} (kg/h)							
H ₂	28,7438	28,7438	29,0482	29,0482	17,6344	46,6826	5,0956
CH ₄	0	0	0,0087	0,0087	0,1414	0,1501	0,4074
SiH ₄	0	0	0,0407	0,0407	0,2831	0,3238	0,8115
B ₂ H ₆	0	0	0,0490	0,0490	0,2439	0,2929	0,6937
PH ₃	0	0	0,0858	0,0858	0,2997	0,3855	0,8357
HCl	9,0153	9,0153	11,7156	11,7156	0,3214	12,0370	26,0535
AsH ₃	0	0	0,2988	0,2988	0,6871	0,9859	1,7574
SiH ₂ Cl ₂	0	0	4,3550	4,3550	7,1234	11,4784	14,1366
BCl ₃	0	0	0,4870	0,4870	1,0329	1,5199	1,7281
SiHCl ₃	234,4430	234,4430	258,6343	258,6343	127,0576	385,6918	285,5843
SiCl ₄	84,0174	84,0174	84,0174	84,0174	439,7218	523,7392	167,2176
PCl ₃	0	0	9,0·10 ⁻²⁶	9,0·10 ⁻²⁶	1,2106	1,2106	0,1846
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0

Corriente	207	208	209	210	211	212	213
Descripción	corriente formada por la 205 y la 206	corriente 207 a menor temperatura	corriente 208 filtrada (entrada a D-210)	corriente líquida obtenida en el separador D-210	corriente gaseosa/vapor obtenida en el separador D-210	corriente 211 a mayor temperatura (entrada a S-220)	corriente de hidrógeno obtenida en la membrana S-220
Desde unidad	Área-1, G-211 y G-212	E-213	H-214	D-210	D-210	E-221	H-222/S-220
Hacia unidad	E-213	H-214	D-210	E-231	E-221	H-222/S-220	Área-1 o Área-3
T (°C)	320,5	30,0	30,0	30,0	30,0	61,0	61,0
P (bar)	12,00	12,00	10,00	10,00	10,00	10,00	6,95
Fase							
X_V (mol/mol)	1	0,784	0,794	0	1	1	1
X_L (mol/mol)	0	0,216	0,206	1	0	0	0
X_S (mol/mol)	0	0	0	0	0	0	0
M_V (g/mol)	41,109	11,225	12,748		18,911	18,911	2,434
M_L (g/mol)		149,885	150,373	146,959			
ρ_V (kg/m ³)	9,995	5,344	5,058		7,684	6,807	0,609
ρ_L (kg/m ³)		1386,893	1388,395	1419,935			
$\mu_V \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	2,337	1,257	1,275		1,352	1,425	1,018
$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)		35,474	35,714	39,354			
k_V (W/m/K)	0,133	0,135	0,130		0,055	0,123	0,190
k_L (W/m/K)		0,106	0,106	0,085			
σ (N·m)		0,017	0,017	0,017			
$c_{p,v}$ (J/kg/K)	1136,934	2823,895	2529,377		1823,323	1847,703	11919,098
$c_{p,l}$ (J/kg/K)		548,514	548,132	552,262			
H (W)	-1350243	-1530023	-1528049	-1008321	-516372	-504742	696
q_n (mol/h)	36220,986	36220,986	36220,986	6279,218	29941,768	29941,768	23261,155
q_m (kg/h)	1489,004	1489,004	1489,004	922,789	566,215	566,215	56,613
q_v (m ³ /h)	148,980	60,526	73,290	0,650	73,686	83,185	92,985
$q_{n,i}$ (mol/h)							
H ₂	25685,1595	25685,1595	25685,1595	152,7238	25532,4373	25532,4373	22979,1936
CH ₄	34,7494	34,7494	34,7494	0,5515	34,1979	34,1979	8,5495

Corriente	207	208	209	210	211	212	213
SiH ₄	35,3499	35,3499	35,3499	1,3187	34,0312	34,0312	8,5078
B ₂ H ₆	35,6576	35,6576	35,6576	1,8923	33,7654	33,7654	8,4413
PH ₃	35,9211	35,9211	35,9211	2,8141	33,1070	33,1070	8,2767
HCl	1044,7035	1044,7035	1044,7035	82,3260	962,3775	962,3775	240,5944
AsH ₃	35,1962	35,1962	35,1962	4,8299	30,3663	30,3663	7,5916
SiH ₂ Cl ₂	253,5968	253,5968	253,5968	112,2258	141,3710	141,3710	0
BCl ₃	27,7202	27,7202	27,7202	12,8226	14,8976	14,8976	0
SiHCl ₃	4955,8397	4955,8397	4955,8397	2826,1550	2129,6840	2129,6840	0
SiCl ₄	4066,9331	4066,9331	4066,9331	3072,7570	994,1752	994,1752	0
PCl ₃	10,1597	10,1597	10,1597	8,8019	1,3578	1,3578	0
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
<i>q_{m, i} (kg/h)</i>							
H ₂	51,7782	51,7782	51,7782	0,3079	51,4703	51,4703	46,3233
CH ₄	0,5575	0,5575	0,5575	0,0088	0,5486	0,5486	0,1372
SiH ₄	1,1353	1,1353	1,1353	0,0424	1,0930	1,0930	0,2732
B ₂ H ₆	0,9866	0,9866	0,9866	0,0524	0,9343	0,9343	0,2336
PH ₃	1,2212	1,2212	1,2212	0,0957	1,1256	1,1256	0,2814
HCl	38,0906	38,0906	38,0906	3,0017	35,0889	35,0889	8,7722
AsH ₃	2,7434	2,7434	2,7434	0,3765	2,3669	2,3669	0,5917
SiH ₂ Cl ₂	25,6150	25,6150	25,6150	11,3356	14,2794	14,2794	0
BCl ₃	3,2480	3,2480	3,2480	1,5024	1,7455	1,7455	0
SiHCl ₃	671,2761	671,2761	671,2761	382,8070	288,4690	288,4690	0
SiCl ₄	690,9569	690,9569	690,9569	522,0500	168,9067	168,9067	0
PCl ₃	1,3952	1,3952	1,3952	1,2088	0,1865	0,1865	0
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0

Corriente	214	215	216	217	218	219	220
Descripción	fracción de la corriente 213 hacia el Área-1	fracción de la corriente 213 hacia el Área-3	corriente de clorosilanos e impurezas obtenida en la membrana S-220	corriente 216 a mayor temperatura	fracción de la corriente 217 purgada	fracción de la corriente 217 recirculada hacia el separador D-210	corriente 210 a menor temperatura (entrada a F-230)
Desde unidad	H-222/S-220	H-222/S-220	H-222/S-220	E-223	E-223	E-223	E-231
Hacia unidad	Área-1	Área-3	E-223	G-212 o residuos fase gas	residuos fase gas	G-212	F-230
T (°C)	61,0	61,0	61,0	97,0	97,0	97,0	5,0
P (bar)	6,95	6,95	6,95	6,95	6,95	6,95	10,00
Fase							
X_V (mol/mol)	1	1	0,710	1	1	1	0,025
X_L (mol/mol)	0	0	0,290	0	0	0	0,975
X_S (mol/mol)	0	0	0	0	0	0	0
M_V (g/mol)	2,434	2,434	47,785	76,281	76,281	76,281	7,130
M_L (g/mol)			145,895				150,606
ρ_V (kg/m ³)	0,609	0,609	11,954	17,226	17,226	17,226	3,083
ρ_L (kg/m ³)			1305,487				1441,762
$\mu_V \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	1,018	1,018	1,471	1,514	1,514	1,514	1,106
$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)			26,728				44,502
k_V (W/m/K)	0,190	0,190	0,058	0,040	0,040	0,040	0,140
k_L (W/m/K)			0,100				0,110
σ (N·m)			0,014				0,020
$c_{p,V}$ (J/kg/K)	11919,098	11919,098	928,193	746,767	746,767	746,767	4205,094
$c_{p,L}$ (J/kg/K)			1888,387				605,000
H (W)	264	431	-521024	-501253	-4652	-496601	-1016462
q_n (mol/h)	9230,000	14031,155	6680,613	6680,613	66,806	6613,807	6279,218
q_m (kg/h)	22,464	34,149	509,602	509,602	5,096	504,506	922,789
q_v (m ³ /h)	36,896	56,089	19,166	29,583	0,296	29,287	1,008
$q_{n,i}$ (mol/h)							
H ₂	9118,1180	13861,0756	2553,2437	2553,2437	25,5324	2527,7113	152,7238

Corriente	214	215	216	217	218	219	220
CH ₄	3,3924	5,1571	25,6484	25,6484	0,2565	25,3919	0,5515
SiH ₄	3,3759	5,1319	25,5234	25,5234	0,2552	25,2682	1,3187
B ₂ H ₆	3,3495	5,0918	25,3240	25,3240	0,2532	25,0708	1,8923
PH ₃	3,2842	4,9926	24,8302	24,8302	0,2483	24,5819	2,8141
HCl	95,4676	145,1268	721,7832	721,7832	7,2178	714,5653	82,3260
AsH ₃	3,0123	4,5793	22,7747	22,7747	0,2277	22,5470	4,8299
SiH ₂ Cl ₂	0	0	141,3710	141,3710	1,4137	139,9573	112,2258
BCl ₃	0	0	14,8976	14,8976	0,1490	14,7486	12,8226
SiHCl ₃	0	0	2129,6840	2129,6840	21,2968	2108,3872	2826,1550
SiCl ₄	0	0	994,1752	994,1752	9,9418	984,2334	3072,7570
PCl ₃	0	0	1,3578	1,3578	0,0136	1,3442	8,8019
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
q_{m,i} (kg/h)							
H ₂	18,3810	27,9423	5,1470	5,1470	0,0515	5,0956	0,3079
CH ₄	0,0544	0,0827	0,4115	0,4115	0,0041	0,4074	0,0088
SiH ₄	0,1084	0,1648	0,8197	0,8197	0,0082	0,8115	0,0424
B ₂ H ₆	0,0927	0,1409	0,7007	0,7007	0,0070	0,6937	0,0524
PH ₃	0,1117	0,1697	0,8442	0,8442	0,0084	0,8357	0,0957
HCl	3,4808	5,2914	26,3167	26,3167	0,2632	26,0535	3,0017
AsH ₃	0,2348	0,3570	1,7752	1,7752	0,0178	1,7574	0,3765
SiH ₂ Cl ₂	0	0	14,2794	14,2794	0,1428	14,1366	11,3356
BCl ₃	0	0	1,7455	1,7455	0,0175	1,7281	1,5024
SiHCl ₃	0	0	288,4690	288,4690	2,8847	285,5843	382,8070
SiCl ₄	0	0	168,9067	168,9067	1,6891	167,2176	522,0500
PCl ₃	0	0	0,1865	0,1865	0,0019	0,1846	1,2088
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0

Corriente	221	222	223	224	225	226	227
Descripción	corriente de salida del depósito intermedio F-230	corriente 221 a menor presión	corriente 222 filtrada	corriente 223 a mayor temperatura (entrada a D-240)	corriente de tetracloruro de silicio obtenida en la columna D-240 hacia el Área-1	corriente de destilado líquida obtenida en la columna D-240	corriente de destilado en fase vapor obtenida en la columna D-240
Desde unidad	F-230	G-232	H-233	E-241	E-242	E-243	E-243
Hacia unidad	G-232	H-233	E-241	D-240	Área-1	E-251	G-211 o residuos fase gas
T (°C)	5,0	4,8	4,8	65,3	103,9	47,0	47,0
P (bar)	10,00	5,80	3,80	3,80	3,82	3,80	3,80
Fase							
X_V (mol/mol)	0,025	0,027	0,029	0,073	0	0	1
X_L (mol/mol)	0,975	0,973	0,971	0,927	1	1	0
X_S (mol/mol)	0	0	0	0	0	0	0
M_V (g/mol)	7,130	10,625	14,930	95,183			69,065
M_L (g/mol)	150,606	150,741	150,875	151,058	169,216	131,950	
ρ_V (kg/m ³)	3,083	2,667	2,455	13,684			10,383
ρ_L (kg/m ³)	1441,762	1442,602	1442,796	1373,752	1190,720	1239,850	
$\mu_V \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	1,106	1,189	1,245	1,415			1,473
$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	44,502	44,801	44,922	32,616	17,117	22,183	
k_V (W/m/K)	0,140	0,124	0,108	0,013			0,016
k_L (W/m/K)	0,110	0,110	0,110	0,079	0,049	0,066	
σ (N·m)	0,020	0,020	0,020	0,014	0,011	0,015	
$c_{p,v}$ (J/kg/K)	4205,094	2910,146	2150,846	690,773			779,208
$c_{p,l}$ (J/kg/K)	605,000	610,140	608,354	2344,883	887,353	902,633	
H (W)	-1016462	-1016462	-1015965	-1009484	-589641	-389605	-24423
q_n (mol/h)	6279,218	6279,218	6279,218	6279,218	3134,218	2786,344	358,656
q_m (kg/h)	922,789	922,789	922,789	922,789	530,361	367,657	24,770
q_v (m ³ /h)	1,008	1,314	1,738	3,844	0,445	0,297	2,386
$q_{n,i}$ (mol/h)							
H ₂	152,7238	152,7238	152,7238	152,7238	$7,0 \cdot 10^{-9}$	12,5363	140,1875
CH ₄	0,5515	0,5515	0,5515	0,5515	$4,5 \cdot 10^{-10}$	0,0971	0,4543

Corriente	221	222	223	224	225	226	227
SiH ₄	1,3187	1,3187	1,3187	1,3187	$1,2 \cdot 10^{-8}$	0,4170	0,9016
B ₂ H ₆	1,8923	1,8923	1,8923	1,8923	$9,1 \cdot 10^{-8}$	0,7616	1,1307
PH ₃	2,8141	2,8141	2,8141	2,8141	$8,0 \cdot 10^{-7}$	1,4056	1,4085
HCl	82,3260	82,3260	82,3260	82,3260	$1,5 \cdot 10^{-5}$	40,4535	41,8725
AsH ₃	4,8299	4,8299	4,8299	4,8299	$1,6 \cdot 10^{-5}$	3,1170	1,7128
SiH ₂ Cl ₂	112,2258	112,2258	112,2258	112,2258	0,8569	99,0046	12,3643
BCl ₃	12,8226	12,8226	12,8226	12,8226	0,0323	11,5614	1,2289
SiHCl ₃	2826,1550	2826,1550	2826,1550	2826,1550	51,7803	2616,9802	157,3946
SiCl ₄	3072,7570	3072,7570	3072,7570	3072,7570	3072,7471	0,0097	0,0002
PCl ₃	8,8019	8,8019	8,8019	8,8019	8,8019	$4,1 \cdot 10^{-23}$	$6,6 \cdot 10^{-25}$
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
q_{m, i} (kg/h)							
H ₂	0,3079	0,3079	0,3079	0,3079	$1,4 \cdot 10^{-11}$	0,0253	0,2826
CH ₄	0,0088	0,0088	0,0088	0,0088	$7,2 \cdot 10^{-12}$	0,0016	0,0073
SiH ₄	0,0424	0,0424	0,0424	0,0424	$4,0 \cdot 10^{-10}$	0,0134	0,0290
B ₂ H ₆	0,0524	0,0524	0,0524	0,0524	$2,5 \cdot 10^{-9}$	0,0211	0,0313
PH ₃	0,0957	0,0957	0,0957	0,0957	$2,7 \cdot 10^{-8}$	0,0478	0,0479
HCl	3,0017	3,0017	3,0017	3,0017	$5,3 \cdot 10^{-7}$	1,4750	1,5267
AsH ₃	0,3765	0,3765	0,3765	0,3765	$1,3 \cdot 10^{-6}$	0,2430	0,1335
SiH ₂ Cl ₂	11,3356	11,3356	11,3356	11,3356	0,0865	10,0001	1,2489
BCl ₃	1,5024	1,5024	1,5024	1,5024	0,0038	1,3546	0,1440
SiHCl ₃	382,8070	382,8070	382,8070	382,8070	7,0137	354,4740	21,3193
SiCl ₄	522,0500	522,0500	522,0500	522,0500	522,0484	0,0016	$4,2 \cdot 10^{-5}$
PCl ₃	1,2088	1,2088	1,2088	1,2088	1,2088	$5,7 \cdot 10^{-24}$	$9,0 \cdot 10^{-26}$
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0

Corriente	228	229	230	231	232	233	234
Descripción	fracción de la corriente 236 recirculada hacia la entrada de la columna D-260	corriente formada por la 226 y la 228	corriente 229 a menor temperatura (entrada a F-250)	corriente de salida del depósito intermedio F-250	corriente 231 a mayor presión	corriente 232 filtrada	corriente 233 a mayor temperatura (entrada a D-260)
Desde unidad	E-263	E-243 y E-263	E-251	F-250	G-252	H-253	E-261
Hacia unidad	E-251	E-251	F-250	G-252	H-253	E-261	D-260
T (°C)	34,0	36,6	19,0	19,0	19,5	19,6	25,0
P (bar)	3,10	3,10	3,10	3,10	5,10	3,10	3,10
Fase							
X_V (mol/mol)	0	0,020	0	0	0	0	0
X_L (mol/mol)	1	0,980	1	1	1	1	1
X_S (mol/mol)	0	0	0	0	0	0	0
M_V (g/mol)		70,530					
M_L (g/mol)	119,012	126,131	125,030	125,030	125,030	125,030	125,030
ρ_V (kg/m ³)		8,490					
ρ_L (kg/m ³)	1292,398	1279,567	1331,540	1331,540	1331,212	1330,356	1318,703
$\mu_V \cdot 10^5$ (N·s/m ²)		1,362					
$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	29,618	26,714	33,013	33,013	32,959	32,843	31,238
k_V (W/m/K)		0,019					
k_L (W/m/K)	0,087	0,117	0,086	0,086	0,086	0,086	0,084
σ (N·m)	0,015	0,015	0,017	0,017	0,017	0,017	0,016
$c_{p,v}$ (J/kg/K)		683,683					
$c_{p,l}$ (J/kg/K)	969,494	1082,294	905,330	905,330	905,354	906,026	912,926
H (W)	-390768	-780373	-785025	-785025	-785025	-785025	-783862
q_n (mol/h)	3203,792	5990,136	5990,136	5990,136	5990,136	5990,136	5990,136
q_m (kg/h)	381,290	748,947	748,947	748,947	748,947	748,947	748,947
q_v (m ³ /h)	0,295	1,564	0,562	0,562	0,563	0,563	0,568
$q_{n,i}$ (mol/h)							
H ₂	3,1938	15,7301	15,7301	15,7301	15,7301	15,7301	15,7301
CH ₄	0,0638	0,1609	0,1609	0,1609	0,1609	0,1609	0,1609

Corriente	228	229	230	231	232	233	234
SiH ₄	0,6216	1,0386	1,0386	1,0386	1,0386	1,0386	1,0386
B ₂ H ₆	1,6143	2,3759	2,3759	2,3759	2,3759	2,3759	2,3759
PH ₃	4,1517	5,5572	5,5572	5,5572	5,5572	5,5572	5,5572
HCl	117,7653	158,2188	158,2188	158,2188	158,2188	158,2188	158,2188
AsH ₃	15,0031	18,1201	18,1201	18,1201	18,1201	18,1201	18,1201
SiH ₂ Cl ₂	1062,4085	1161,4131	1161,4131	1161,4131	1161,4131	1161,4131	1161,4131
BCl ₃	134,5819	146,1434	146,1434	146,1434	146,1434	146,1434	146,1434
SiHCl ₃	1864,3871	4481,3673	4481,3673	4481,3673	4481,3673	4481,3673	4481,3673
SiCl ₄	0,0009	0,0106	0,0106	0,0106	0,0106	0,0106	0,0106
PCl ₃	0	4,1·10 ⁻²³	4,1·10 ⁻²³	4,1·10 ⁻²³	4,1·10 ⁻²³	4,1·10 ⁻²³	4,1·10 ⁻²³
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
q_{m, i} (kg/h)							
H ₂	0,0064	0,0317	0,0317	0,0317	0,0317	0,0317	0,0317
CH ₄	0,0010	0,0026	0,0026	0,0026	0,0026	0,0026	0,0026
SiH ₄	0,0200	0,0334	0,0334	0,0334	0,0334	0,0334	0,0334
B ₂ H ₆	0,0447	0,0657	0,0657	0,0657	0,0657	0,0657	0,0657
PH ₃	0,1411	0,1889	0,1889	0,1889	0,1889	0,1889	0,1889
HCl	4,2938	5,7688	5,7688	5,7688	5,7688	5,7688	5,7688
AsH ₃	1,1694	1,4124	1,4124	1,4124	1,4124	1,4124	1,4124
SiH ₂ Cl ₂	107,3105	117,3106	117,3106	117,3106	117,3106	117,3106	117,3106
BCl ₃	15,7688	17,1235	17,1235	17,1235	17,1235	17,1235	17,1235
SiHCl ₃	252,5341	607,0081	607,0081	607,0081	607,0081	607,0081	607,0081
SiCl ₄	0,0002	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018
PCl ₃	0	5,7·10 ⁻²⁴	5,7·10 ⁻²⁴	5,7·10 ⁻²⁴	5,7·10 ⁻²⁴	5,7·10 ⁻²⁴	5,7·10 ⁻²⁴
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0

Corriente	235	236	237	238	239	240	241
Descripción	corriente de triclorosilano obtenida en la columna D-260 hacia el Área-3	corriente de destilado líquida obtenida en la columna D-260	corriente de destilado en fase vapor obtenida en la columna D-260	fracción de la corriente 236 purgada	corriente formada por la 227 y la 237	fracción de la corriente 239 recirculada hacia la entrada del separador D-210	fracción de la corriente 239 purgada
Desde unidad Hacia unidad	E-262 Área-3	E-263 E-251 o residuos fase líquida	E-263 G-211 o residuos fase gas	E-263 residuos fase líquida	E-243 y E-263 G-211 o residuos fase gas	E-243 y E-263 G-211	E-243 y E-263 residuos fase gas
T (°C)	68,7	34,0	34,0	34,0	42,9	42,9	42,9
P (bar)	3,11	3,10	3,10	3,10	3,10	3,10	3,10
Fase							
X_V (mol/mol)	0	0	1	0	1	1	1
X_L (mol/mol)	1	1	0	1	0	0	0
X_S (mol/mol)	0	0	0	0	0	0	0
M_V (g/mol)			75,602		70,565	70,565	70,565
M_L (g/mol)	135,452	119,012		119,012			
ρ_V (kg/m³)			9,644		8,694	8,694	8,694
ρ_L (kg/m³)	1193,744	1292,398		1292,398			
$\mu_V \cdot 10^5$ (N·s/m²)			1,256		1,414	1,414	1,414
$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m²)	19,028	29,618		29,618			
k_V (W/m/K)			0,012		0,015	0,015	0,015
k_L (W/m/K)	0,060	0,087		0,087			
σ (N·m)	0,013	0,015		0,015			
$c_{p,v}$ (J/kg/K)			695,653		753,870	753,870	753,870
$c_{p,L}$ (J/kg/K)	927,699	969,494		969,494			
H (W)	-355878	-415191	-6978	-24423	-30960	-30651	-310
q_n (mol/h)	2475,000	3408,289	106,862	204,497	465,518	460,863	4,655
q_m (kg/h)	335,243	405,628	8,079	24,338	32,849	32,521	0,328
q_V (m³/h)	0,281	0,314	0,838	0,019	3,779	3,741	0,038

Corriente	235	236	237	238	239	240	241
$q_{n,i}$ (mol/h)							
H ₂	$2,3 \cdot 10^{-24}$	3,3977	12,3325	0,2039	152,5200	150,9948	1,5252
CH ₄	$8,8 \cdot 10^{-26}$	0,0678	0,0931	0,0041	0,5474	0,5419	0,0055
SiH ₄	0	0,6613	0,3774	0,0397	1,2790	1,2662	0,0128
B ₂ H ₆	$1,0 \cdot 10^{-25}$	1,7174	0,6586	0,1030	1,7892	1,7714	0,0179
PH ₃	0	4,4167	1,1406	0,2650	2,5491	2,5237	0,0255
HCl	0	125,2822	32,9375	7,5169	74,8100	74,0619	0,7481
AsH ₃	$7,2 \cdot 10^{-21}$	15,9607	2,1595	0,9576	3,8724	3,8336	0,0387
SiH ₂ Cl ₂	0,0001	1130,2218	31,1875	67,8133	43,5518	43,1163	0,4355
BCl ₃	0,0016	143,1723	2,9692	8,5903	4,1981	4,1562	0,0420
SiHCl ₃	2474,9887	1983,3905	23,0063	119,0034	180,4008	178,5968	1,8040
SiCl ₄	0,0096	0,0010	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$	0,0003	0,0002	$2,5 \cdot 10^{-6}$
PCl ₃	0	0	0	0	$6,6 \cdot 10^{-25}$	$6,5 \cdot 10^{-25}$	$6,6 \cdot 10^{-27}$
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0
$q_{m,i}$ (kg/h)							
H ₂	$4,6 \cdot 10^{-27}$	0,0068	0,0249	0,0004	0,3075	0,3044	0,0031
CH ₄	$1,4 \cdot 10^{-27}$	0,0011	0,0015	0,0001	0,0088	0,0087	0,0001
SiH ₄	0	0,0212	0,0121	0,0013	0,0411	0,0407	0,0004
B ₂ H ₆	$2,8 \cdot 10^{-27}$	0,0475	0,0182	0,0029	0,0495	0,0490	0,0005
PH ₃	0	0,1502	0,0388	0,0090	0,0867	0,0858	0,0009
HCl	0	4,5679	1,2009	0,2741	2,7276	2,7003	0,0273
AsH ₃	$5,6 \cdot 10^{-22}$	1,2441	0,1683	0,0746	0,3018	0,2988	0,0030
SiH ₂ Cl ₂	$1,4 \cdot 10^{-5}$	114,1601	3,1501	6,8496	4,3990	4,3550	0,0440
BCl ₃	0,0002	16,7754	0,3479	1,0065	0,4919	0,4870	0,0049
SiHCl ₃	335,2410	268,6533	3,1162	16,1192	24,4356	24,1912	0,2444
SiCl ₄	0,0016	0,0002	$9,3 \cdot 10^{-7}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$
PCl ₃	0	0	0	0	$9,0 \cdot 10^{-26}$	$9,0 \cdot 10^{-26}$	$9,0 \cdot 10^{-28}$
AlCl ₃	0	0	0	0	0	0	0

Anexo 3.B

En este anexo se comentan los principales razones que motivaron la elección de un relleno estructural de hoja corrugada para las columnas de destilación del proceso de purificación de silicio. En general, existe una amplia oferta de rellenos que, básicamente, se pueden clasificar en cuatro grandes tipos [18-19, 21]:

- Sólidos rotos.
- Rellenos al azar:
 - *Rellenos de 1ª generación* (desarrollados fundamentalmente en los años 1907-1950): anillos Raschig, anillos Lessing, monturas Berl.
 - *Rellenos de 2ª generación* (1950-1970): monturas Intalox®, monturas Super Intalox®, anillos Pall®, anillos Hy-Pak®.
 - *Rellenos de 3ª generación* (1970-actualidad): monturas IMTP®, anillos CMR®, relleno Chempak™, relleno Levapak®, anillos Nutter™, anillos HcKp™, monturas FLEXIMAX™, anillos/monturas Hiflow®, relleno Jaeger Tri-Packs®, anillos NOR PAC®, relleno Intalox® Snowflake®, relleno IMPAC™, relleno LANPAC™, anillos VSP®, anillos Interpack®, relleno Tellerette®, relleno Maspac®, relleno Dinpak®, monturas SuperTorus®, anillos Ralu®, relleno ENVIPAC®, relleno Super Levapak®, ...
- Rellenos tipo rejilla (1960): Glitsch C-Grid®, Glitsch EF-25A Grid®, Koch Flexigrid® #2, Koch Flexigrid® #3, Nutter #3 Snap-Grid™, Perform® grid, ...
- Rellenos estructurales:
 - *Rellenos estructurales de malla de alambre* (1950-1970): Sulzer® AX, Sulzer® BX, Sulzer® CY, Goodloe®, Hyperfil®, Montz A™ (Montz A1™, Montz A2™ y Montz A3™)...
 - *Rellenos estructurales de hoja corrugada* (1970-actualidad): Mellapak®, Mellapak Plus®, Flexipac®, Gempak®, Montz B1®, relleno Intalox® de alto rendimiento, MAX-PAC™, Montz BSH®, Optiflow®, Flexeramic™, Ralu-Pak®, Rombopak®, Munters®, Euroform®, Impulse®, ...

Los rellenos más frecuentemente utilizados en columnas de destilación son los rellenos al azar y los rellenos estructurales. La mayor desventaja de los rellenos estructurales respecto de los rellenos al azar es su precio. En concreto, el coste de un relleno estructural por unidad de volumen suele ser de 3 a 10 veces superior al de un típico relleno al azar de 2", cuya inspección y mantenimiento es también más sencilla. Sin embargo, normalmente los rellenos estructurales también presentan mayor capacidad y eficacia, además de menor caída de presión por piso teórico de separación. En ocasiones, el ahorro que se obtiene al reducir la altura de la columna dada la mayor eficacia de estos rellenos, puede compensar apreciablemente el coste adicional que supone su utilización. Por otro lado, los rellenos estructurales por sus características geométricas también favorecen una distribución más uniforme del flujo dentro de la columna.

La elección final de un relleno u otro debe realizarse en función de sus mejores propiedades bajo las condiciones concretas de operación del proceso objeto de este trabajo. En general, un relleno estructural es la mejor opción cuando la carga de líquido en la columna es inferior a 20 gal(US)/min/ft² (0,0136 m³/s/m²). En esas condiciones, la figura 3.21 muestra que a capacidad constante, esto es, a factor de empaquetamiento constante, la superficie específica del relleno

estructural y, por tanto, su eficacia es superior. Por otro lado, para una superficie específica dada, el relleno estructural alcanza un menor factor de empaquetamiento y, en consecuencia, una mayor capacidad. Sin embargo, por encima de 20 gal(US)/min/ft² (0,0136 m³/s/m²), las diferencias entre ambos rellenos disminuyen. Exactamente, los rellenos al azar empiezan a verse favorecidos frente a los estructurales para superficies específicas por debajo de 60 ft²/ft³ (197 m²/m³) (véase la figura 3.22). Por experiencia, algunos autores [19] recomiendan cautela si se utilizan rellenos estructurales con cargas por encima 10 gal(US)/min/ft² (0,0068 m³/s/m²) y presiones de operación superiores a 100-200 psia (7-14 bar).

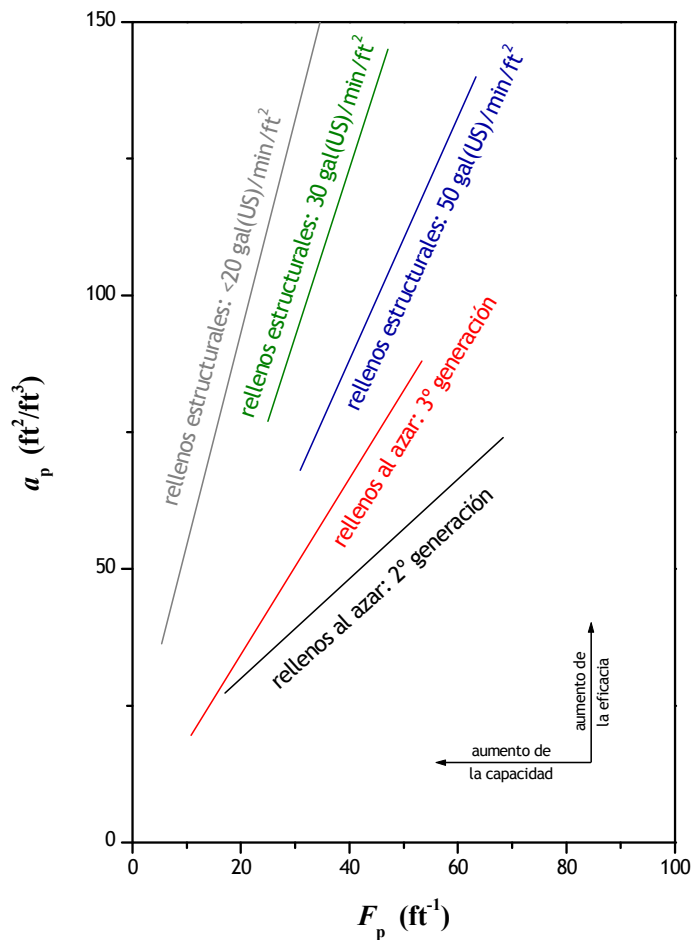


Figura 3.21. Comparación entre los rellenos al azar y los rellenos estructurales: superficie específica (a_p) frente a factor de empaquetamiento (F_p). Fuente: adaptación de [19].

La información recogida en las tablas 3.22 a 3.27 indica que la máxima carga de líquido en las columnas de este trabajo no supera 8 gal(US)/min/ft² (0,0054 m³/s/m²), y que su presión de operación es inferior a 5 bar. Es decir, el relleno estructural es una alternativa viable para esta separación, dada su gran eficacia y su reducida pérdida de carga (véase la figura 3.23). Además, se prefieren los rellenos de hoja corrugada porque son menos sensibles a la presencia de sólidos y de mayor eficacia y capacidad que los rellenos estructurales de malla.

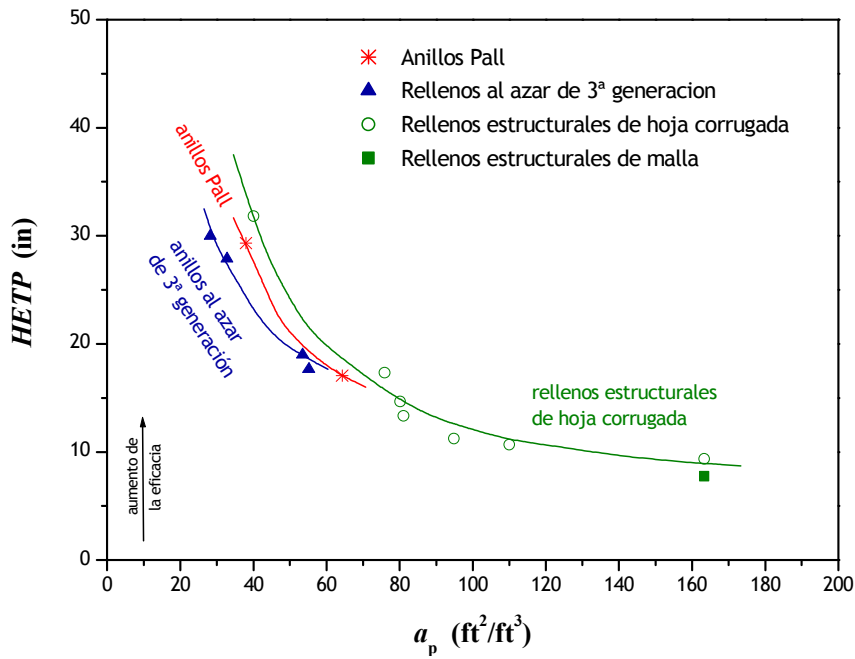


Figura 3.22. Comparación entre los rellenos al azar y los rellenos estructurales: $HETP$ frente a superficie específica (a_p). Fuente: adaptación de [19].

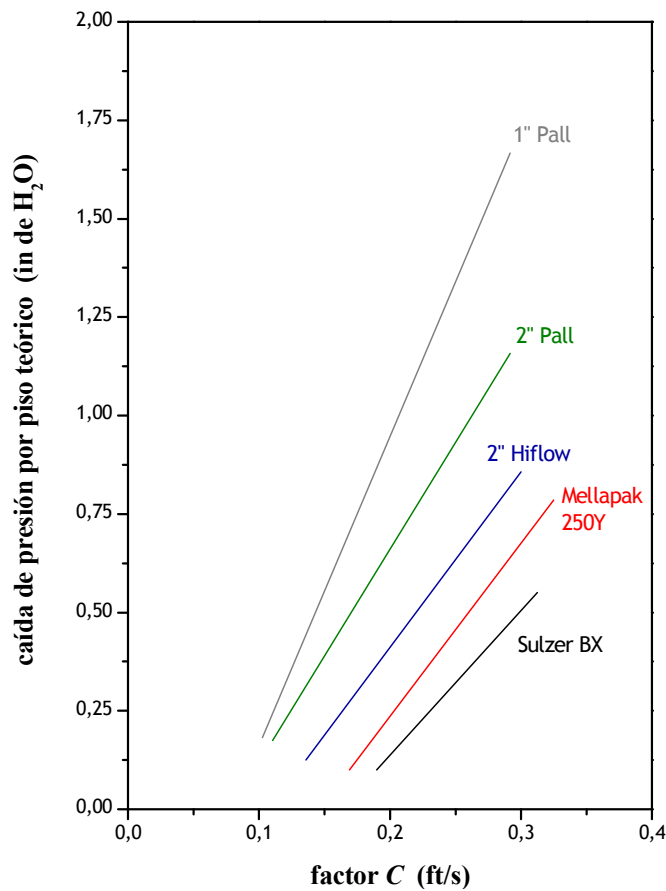


Figura 3.23. Comparación entre los rellenos al azar y los rellenos estructurales: pérdida de carga por piso teórico de separación frente a factor C . Fuente: adaptación de [19].

Anexo 3.C

La tabla 3.44 recoge las principales propiedades físicas y mecánicas del acero inoxidable ASTM 316.

Tabla 3.44. Principales propiedades físicas y mecánicas del acero inoxidable ASTM 316. Fuente: [22].

Designación internacional del material	EN: 1.4401 ASTM: 316 JIS: SUS 316
Composición química típica (%)	C: 0,04 Cr: 17,2 Ni: 10,2 Mo: 2,1
Propiedades mecánicas a 20 °C (norma EN)	$R_{p0,2}$: 220 MPa $R_{p1,0}$: 260 MPa R_m : 520 MPa A_5 : 45 % KV : 60 J
Máxima tensión de diseño (s) para equipos a presión (norma ASME VIII-1)	138 MPa (a 20 °C) 138 MPa (a 100 °C) 133 MPa (a 200 °C) 111 MPa (a 400 °C)
Densidad (ρ_m)	8,0 kg/m ³ (a 20 °C)
Módulo de elasticidad (E)	200 GPa (20°C) 172 GPa (400 °C)
Coefficiente de dilatación térmica (α)	$16,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (desde 20°C hasta 100 °C) $17,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (desde 20°C hasta 400 °C)
Conductividad térmica (k_m)	15 W/m/°C (a 20°C) 20 W/m/°C (a 400 °C)
Calor específico (c_m)	500 J/kg/K (a 20 °C)
Resistividad eléctrica (ρ_e)	0,75 $\mu\Omega \cdot m$ (a 20 °C)
Magnetizable	No

Anexo 3.D

Las tablas de este anexo incluyen la información relativa a los perfiles de propiedades en las columnas de destilación de los procesos A y B. Las propiedades consideradas son temperatura, presión, caudal, peso molecular, densidad, viscosidad, conductividad térmica, tensión superficial, capacidad calorífica, entalpía, índice de Marangoni y factor F :

- Tabla 3.45: columna D-240 de la unidad de purificación del área 2 (proceso A).
- Tabla 3.46: columna D-260 de la unidad de purificación del área 2 (proceso A).
- Tabla 3.47: columna D-440 de la unidad de purificación del área 4 (proceso A).
- Tabla 3.48: columna D-460 de la unidad de purificación del área 4 (proceso A).
- Tabla 3.49: columna D-240 de la unidad de purificación del área 2 (proceso B).
- Tabla 3.50: columna D-260 de la unidad de purificación del área 2 (proceso B).

Tabla 3.45. Perfil de propiedades en la columna D-240 (área 2-proceso A): $N = 63$, $N_A = 59$, $L_D/D = 19$ mol/mol, $P_1 = 3,6$ bar y $T_1 = 47$ °C.

Piso de separación	T (°C)	P (bar)	$q_{n,v}$ (mol/s)	$q_{n,L}$ (mol/s)	$q_{m,v}$ (kg/s)	$q_{m,L}$ (kg/s)	$q_{v,v} \cdot 10^2$ (m ³ /s)	$q_{v,L} \cdot 10^2$ (m ³ /s)
1 (condensador)	47,00	3,600	0,0654	6,7292	0,0047	0,8858	0,0460	0,0704
2	71,94	3,600	7,0833	7,4947	0,9285	1,0038	5,1958	0,0704
3	73,10	3,600	7,8489	7,5185	1,0465	1,0122	5,7656	0,0838
4	73,50	3,600	7,8726	7,5246	1,0549	1,0155	5,7851	0,0851
5	73,70	3,601	7,8788	7,5275	1,0582	1,0172	5,7904	0,0857
6	73,80	3,601	7,8816	7,5289	1,0599	1,0180	5,7927	0,0860
7	73,85	3,601	7,8831	7,5296	1,0607	1,0185	5,7937	0,0861
8	73,88	3,601	7,8838	7,5300	1,0612	1,0187	5,7940	0,0862
9	73,90	3,602	7,8842	7,5302	1,0614	1,0188	5,7940	0,0862
10	73,91	3,602	7,8844	7,5303	1,0615	1,0189	5,7939	0,0862
11	73,92	3,602	7,8845	7,5304	1,0616	1,0189	5,7936	0,0862
12	73,92	3,602	7,8846	7,5305	1,0616	1,0189	5,7933	0,0863
13	73,92	3,603	7,8846	7,5305	1,0616	1,0189	5,7930	0,0863
14	73,93	3,603	7,8847	7,5306	1,0617	1,0190	5,7927	0,0863
15	73,93	3,603	7,8847	7,5306	1,0617	1,0190	5,7924	0,0863
16	73,93	3,603	7,8848	7,5307	1,0617	1,0190	5,7921	0,0863
17	73,93	3,603	7,8849	7,5307	1,0617	1,0190	5,7918	0,0863
18	73,94	3,604	7,8849	7,5308	1,0617	1,0190	5,7915	0,0863
19	73,94	3,604	7,8850	7,5308	1,0617	1,0190	5,7912	0,0863
20	73,94	3,604	7,8850	7,5309	1,0617	1,0190	5,7909	0,0863
21	73,95	3,604	7,8851	7,5310	1,0617	1,0191	5,7906	0,0863
22	73,95	3,605	7,8851	7,5310	1,0618	1,0191	5,7903	0,0863
23	73,95	3,605	7,8852	7,5311	1,0618	1,0191	5,7900	0,0863
24	73,95	3,605	7,8852	7,5311	1,0618	1,0191	5,7897	0,0863
25	73,96	3,605	7,8853	7,5312	1,0618	1,0191	5,7894	0,0863
26	73,96	3,606	7,8854	7,5313	1,0619	1,0192	5,7891	0,0863
27	73,96	3,606	7,8854	7,5313	1,0619	1,0192	5,7888	0,0863
28	73,97	3,606	7,8855	7,5314	1,0619	1,0193	5,7886	0,0863
29	73,97	3,606	7,8856	7,5314	1,0620	1,0193	5,7883	0,0863
30	73,98	3,606	7,8856	7,5315	1,0620	1,0194	5,7880	0,0863
31	73,98	3,607	7,8857	7,5315	1,0621	1,0194	5,7877	0,0863
32	73,98	3,607	7,8857	7,5315	1,0621	1,0195	5,7875	0,0862
33	73,99	3,607	7,8857	7,5315	1,0622	1,0196	5,7872	0,0862
34	73,99	3,607	7,8857	7,5315	1,0623	1,0197	5,7870	0,0862
35	74,00	3,608	7,8857	7,5314	1,0624	1,0198	5,7867	0,0862
36	74,01	3,608	7,8856	7,5313	1,0625	1,0199	5,7864	0,0862
37	74,02	3,608	7,8855	7,5311	1,0626	1,0200	5,7861	0,0862
38	74,03	3,608	7,8852	7,5308	1,0628	1,0202	5,7858	0,0862
39	74,04	3,609	7,8849	7,5303	1,0629	1,0204	5,7855	0,0861
40	74,05	3,609	7,8845	7,5298	1,0631	1,0206	5,7851	0,0861
41	74,06	3,609	7,8839	7,5290	1,0633	1,0209	5,7847	0,0861
42	74,08	3,609	7,8832	7,5280	1,0636	1,0212	5,7842	0,0860
43	74,10	3,609	7,8822	7,5267	1,0639	1,0216	5,7837	0,0860
44	74,13	3,610	7,8809	7,5251	1,0643	1,0221	5,7831	0,0859

Piso de separación	T (°C)	P (bar)	$q_{n,v}$ (mol/s)	$q_{n,L}$ (mol/s)	$q_{m,v}$ (kg/s)	$q_{m,L}$ (kg/s)	$q_{v,v} \cdot 10^2$ (m ³ /s)	$q_{v,L} \cdot 10^2$ (m ³ /s)
45	74,16	3,610	7,8793	7,5231	1,0648	1,0227	5,7824	0,0858
46	74,20	3,610	7,8772	7,5205	1,0654	1,0234	5,7815	0,0857
47	74,25	3,610	7,8746	7,5172	1,0661	1,0242	5,7805	0,0856
48	74,31	3,611	7,8714	7,5130	1,0670	1,0253	5,7794	0,0854
49	74,39	3,611	7,8672	7,5077	1,0680	1,0267	5,7780	0,0852
50	74,49	3,611	7,8619	7,5008	1,0694	1,0285	5,7764	0,0850
51	74,63	3,611	7,8550	7,4918	1,0712	1,0308	5,7745	0,0847
52	74,83	3,612	7,8460	7,4797	1,0735	1,0340	5,7723	0,0843
53	75,11	3,612	7,8338	7,4627	1,0767	1,0382	5,7697	0,0838
54	75,54	3,612	7,8169	7,4377	1,0809	1,0442	5,7665	0,0832
55	76,23	3,612	7,7919	7,3973	1,0869	1,0525	5,7626	0,0824
56	77,47	3,612	7,7514	7,3243	1,0953	1,0639	5,7572	0,0815
57	79,80	3,613	7,6785	7,1884	1,1066	1,0773	5,7460	0,0805
58	83,98	3,613	7,5426	6,9977	1,1200	1,0910	5,7140	0,0800
59	89,62	3,613	7,3519	8,1537	1,1337	1,3168	5,6491	0,0930
60	95,11	3,613	7,3915	8,1805	1,1877	1,3533	5,7416	0,1017
61	98,85	3,614	7,4183	8,2361	1,2242	1,3813	5,7953	0,1083
62	100,94	3,614	7,4739	8,2763	1,2522	1,3975	5,8532	0,1134
63 (caldera)	101,99	3,614	7,5141	0,7622	1,2684	0,1291	5,8909	0,1163

Tabla 3.45 (CONTINUACIÓN). Perfil de propiedades en la columna D-240 (área 2-proceso A): $N = 63$, $N_A = 59$, $L_D/D = 19$ mol/mol, $P_1 = 3,6$ bar y $T_1 = 47$ °C.

Piso de separación	M_V (g/mol)	M_L (g/mol)	ρ_V (kg/m ³)	ρ_L (kg/m ³)	$\mu_V \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$k_V \cdot 10^2$ (W/m/K)	$k_L \cdot 10^2$ (W/m/K)
1 (condensador)	71,877	131,631	10,232	1259,040	1,461	24,091	1,540	7,013
2	131,079	133,940	17,870	1198,267	1,215	19,422	0,917	6,189
3	133,337	134,629	18,152	1189,664	1,215	18,828	0,911	6,036
4	133,998	134,960	18,235	1185,496	1,216	18,551	0,910	5,963
5	134,315	135,129	18,276	1183,382	1,216	18,415	0,910	5,927
6	134,476	135,215	18,297	1182,314	1,216	18,349	0,909	5,909
7	134,558	135,260	18,308	1181,777	1,217	18,317	0,909	5,900
8	134,601	135,283	18,315	1181,507	1,217	18,301	0,909	5,896
9	134,623	135,295	18,319	1181,372	1,217	18,293	0,909	5,894
10	134,635	135,302	18,321	1181,303	1,217	18,290	0,909	5,893
11	134,641	135,305	18,323	1181,269	1,217	18,288	0,909	5,892
12	134,644	135,307	18,325	1181,252	1,217	18,287	0,909	5,892
13	134,646	135,308	18,326	1181,244	1,217	18,287	0,909	5,892
14	134,647	135,309	18,327	1181,240	1,217	18,287	0,909	5,892
15	134,648	135,310	18,328	1181,241	1,217	18,287	0,909	5,892
16	134,649	135,311	18,330	1181,243	1,217	18,287	0,909	5,892
17	134,649	135,311	18,331	1181,249	1,217	18,287	0,909	5,892
18	134,650	135,312	18,332	1181,256	1,217	18,287	0,909	5,892
19	134,651	135,313	18,333	1181,267	1,217	18,288	0,909	5,892
20	134,652	135,314	18,334	1181,281	1,217	18,289	0,909	5,892

Piso de separación	M_V (g/mol)	M_L (g/mol)	ρ_V (kg/m ³)	ρ_L (kg/m ³)	$\mu_V \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$k_V \cdot 10^2$ (W/m/K)	$k_L \cdot 10^2$ (W/m/K)
21	134,653	135,315	18,336	1181,299	1,217	18,290	0,909	5,892
22	134,654	135,317	18,337	1181,321	1,217	18,291	0,909	5,893
23	134,655	135,318	18,338	1181,349	1,217	18,292	0,909	5,893
24	134,657	135,321	18,340	1181,384	1,217	18,294	0,909	5,893
25	134,659	135,323	18,341	1181,428	1,217	18,296	0,909	5,894
26	134,661	135,326	18,342	1181,481	1,217	18,299	0,909	5,894
27	134,664	135,330	18,344	1181,545	1,217	18,302	0,909	5,895
28	134,668	135,334	18,345	1181,624	1,217	18,306	0,909	5,896
29	134,672	135,339	18,347	1181,720	1,217	18,311	0,909	5,897
30	134,677	135,346	18,348	1181,836	1,217	18,317	0,909	5,898
31	134,683	135,353	18,350	1181,976	1,217	18,324	0,909	5,900
32	134,690	135,362	18,352	1182,146	1,217	18,333	0,909	5,901
33	134,699	135,373	18,354	1182,352	1,217	18,343	0,909	5,904
34	134,709	135,386	18,356	1182,600	1,217	18,356	0,909	5,906
35	134,722	135,402	18,359	1182,901	1,217	18,372	0,909	5,909
36	134,737	135,421	18,362	1183,266	1,217	18,390	0,909	5,913
37	134,755	135,444	18,365	1183,707	1,217	18,413	0,909	5,918
38	134,777	135,472	18,368	1184,241	1,217	18,441	0,909	5,923
39	134,804	135,506	18,372	1184,888	1,217	18,474	0,909	5,930
40	134,836	135,547	18,377	1185,675	1,217	18,515	0,909	5,939
41	134,875	135,597	18,382	1186,631	1,217	18,565	0,909	5,949
42	134,923	135,658	18,388	1187,795	1,217	18,626	0,909	5,961
43	134,981	135,733	18,396	1189,216	1,217	18,701	0,909	5,976
44	135,053	135,825	18,404	1190,956	1,216	18,794	0,909	5,994
45	135,140	135,938	18,415	1193,093	1,216	18,908	0,909	6,017
46	135,248	136,078	18,427	1195,729	1,216	19,050	0,909	6,046
47	135,382	136,253	18,443	1198,997	1,216	19,228	0,908	6,081
48	135,549	136,474	18,461	1203,075	1,216	19,453	0,908	6,125
49	135,759	136,755	18,485	1208,204	1,216	19,742	0,908	6,181
50	136,027	137,118	18,514	1214,713	1,216	20,116	0,907	6,253
51	136,373	137,595	18,551	1223,067	1,216	20,610	0,907	6,346
52	136,827	138,235	18,598	1233,923	1,215	21,277	0,906	6,469
53	137,437	139,120	18,661	1248,215	1,215	22,198	0,906	6,634
54	138,280	140,388	18,745	1267,197	1,215	23,503	0,905	6,857
55	139,488	142,289	18,861	1292,150	1,215	25,368	0,904	7,153
56	141,298	145,260	19,024	1322,283	1,215	27,844	0,903	7,496
57	144,122	149,867	19,259	1346,732	1,218	29,847	0,903	7,664
58	148,492	155,908	19,601	1338,595	1,224	28,315	0,905	7,208
59	154,206	161,496	20,069	1295,250	1,233	23,986	0,908	6,316
60	160,685	165,433	20,686	1249,608	1,239	20,550	0,905	5,608
61	165,029	167,712	21,125	1218,583	1,244	18,630	0,904	5,203
62	167,543	168,851	21,393	1201,960	1,247	17,708	0,903	5,007
63 (caldera)	168,799	169,363	21,531	1194,160	1,249	17,297	0,902	4,920

Tabla 3.45 (CONTINUACIÓN). Perfil de propiedades en la columna D-240 (área 2-proceso A): $N = 63$, $N_A = 59$, $L_D/D = 19$ mol/mol, $P_1 = 3,6$ bar y $T_1 = 47$ °C.

Piso de separación	$\sigma \cdot 10^2$ (N/m)	$c_{p,v}$ (J/kg/K)	$c_{p,L}$ (J/kg/K)	H_V (J/mol)	H_L (J/mol)	índice $M \cdot 10^5$ (N/m)	factor F (N/m ²) ^{0,5}
1 (condensador)	1,453	780,46	908,46	-246353	-500347		
2	1,211	619,35	940,70	-471890	-509014	-241,830	1,02
3	1,206	616,89	939,71	-482941	-512496	-4,909	1,14
4	1,205	616,28	939,00	-486345	-514160	-0,798	1,15
5	1,205	615,99	938,63	-487956	-515002	-0,338	1,15
6	1,205	615,85	938,44	-488769	-515434	-0,182	1,15
7	1,205	615,79	938,32	-489186	-515657	-0,109	1,15
8	1,204	615,75	938,25	-489401	-515772	-0,071	1,15
9	1,204	615,74	938,19	-489513	-515833	-0,051	1,15
10	1,204	615,74	938,15	-489571	-515865	-0,039	1,15
11	1,204	615,73	938,10	-489602	-515882	-0,033	1,15
12	1,204	615,74	938,05	-489619	-515891	-0,030	1,15
13	1,204	615,74	938,00	-489628	-515897	-0,028	1,15
14	1,204	615,74	937,93	-489634	-515901	-0,027	1,15
15	1,204	615,74	937,86	-489638	-515904	-0,026	1,15
16	1,204	615,74	937,77	-489641	-515906	-0,025	1,15
17	1,204	615,75	937,66	-489643	-515909	-0,025	1,15
18	1,204	615,75	937,53	-489646	-515913	-0,024	1,15
19	1,204	615,75	937,38	-489650	-515917	-0,024	1,15
20	1,204	615,75	937,21	-489654	-515921	-0,023	1,15
21	1,204	615,75	937,00	-489658	-515927	-0,023	1,15
22	1,204	615,75	936,75	-489664	-515934	-0,022	1,15
23	1,204	615,75	936,47	-489671	-515942	-0,021	1,15
24	1,204	615,75	936,14	-489679	-515952	-0,020	1,15
25	1,204	615,75	935,76	-489688	-515963	-0,019	1,15
26	1,204	615,75	935,32	-489700	-515977	-0,018	1,15
27	1,204	615,75	934,82	-489713	-515994	-0,016	1,15
28	1,204	615,75	934,26	-489730	-516015	-0,015	1,15
29	1,204	615,75	933,64	-489749	-516040	-0,012	1,15
30	1,204	615,74	932,95	-489773	-516069	-0,009	1,15
31	1,204	615,73	932,21	-489802	-516105	-0,006	1,15
32	1,204	615,73	931,43	-489836	-516148	-0,002	1,15
33	1,204	615,71	930,63	-489877	-516200	0,003	1,15
34	1,204	615,70	929,83	-489927	-516263	0,009	1,15
35	1,204	615,68	929,08	-489986	-516339	0,016	1,15
36	1,204	615,66	928,42	-490059	-516430	0,024	1,15
37	1,204	615,64	927,92	-490146	-516541	0,034	1,15
38	1,204	615,61	927,63	-490251	-516676	0,047	1,15
39	1,204	615,57	927,66	-490379	-516839	0,062	1,15
40	1,204	615,52	928,07	-490533	-517038	0,080	1,15
41	1,204	615,46	928,99	-490721	-517279	0,103	1,15
42	1,204	615,39	930,51	-490949	-517574	0,130	1,15
43	1,205	615,30	932,75	-491227	-517935	0,164	1,15
44	1,205	615,20	935,85	-491568	-518379	0,205	1,15

Piso de separación	$\sigma \cdot 10^2$ (N/m)	$c_{p,v}$ (J/kg/K)	$c_{p,L}$ (J/kg/K)	H_v (J/mol)	H_L (J/mol)	índice $M \cdot 10^5$ (N/m)	factor F (N/m ²) ^{0,5}
45	1,205	615,06	939,91	-491986	-518926	0,256	1,15
46	1,205	614,90	945,08	-492502	-519604	0,320	1,15
47	1,206	614,70	951,47	-493141	-520452	0,400	1,15
48	1,206	614,45	959,13	-493939	-521520	0,501	1,15
49	1,207	614,14	968,00	-494945	-522879	0,630	1,15
50	1,208	613,75	977,75	-496226	-524634	0,796	1,15
51	1,209	613,25	987,44	-497878	-526939	1,013	1,15
52	1,210	612,60	994,81	-500048	-530033	1,299	1,16
53	1,212	611,75	994,67	-502960	-534306	1,675	1,16
54	1,214	610,61	975,20	-506982	-540427	2,158	1,16
55	1,217	609,06	910,60	-512737	-549593	2,699	1,16
56	1,219	606,91	754,84	-521338	-563914	2,879	1,17
57	1,220	603,93	508,86	-534730	-586145	0,583	1,17
58	1,210	600,07	488,89	-555392	-615323	-9,666	1,17
59	1,185	595,90	753,92	-582367	-642049	-100,080	1,17
60	1,154	591,56	862,11	-612526	-660569	-31,300	1,21
61	1,131	589,23	879,00	-633056	-671115	-22,790	1,24
62	1,118	588,02	882,24	-644882	-676248	-12,940	1,26
63 (caldera)	1,112	587,44	883,25	-650676	-678360		

Tabla 3.46. Perfil de propiedades en la columna D-260 (área 2-proceso A): $N = 31$, $N_A = 4$, $L_D/D = 19$ mol/mol, $P_1 = 3,4$ bar y $T_1 = 15$ °C.

Piso de separación	T (°C)	P (bar)	$q_{n,v}$ (mol/s)	$q_{n,L}$ (mol/s)	$q_{m,v}$ (kg/s)	$q_{m,L}$ (kg/s)	$q_{v,v} \cdot 10^2$ (m ³ /s)	$q_{v,L} \cdot 10^2$ (m ³ /s)
1 (condensador)	15,00	3,400	0,0029	5,1747	0,0001	0,5373	0,0020	0,0468
2	47,13	3,400	5,4471	5,7676	0,5654	0,6317	3,9585	0,0468
3	51,22	3,400	6,0400	5,7091	0,6598	0,6526	4,4452	0,0549
4	55,35	3,400	5,9815	6,2411	0,6807	0,7481	4,4635	0,0589
5	60,04	3,401	5,9822	6,2063	0,7130	0,7752	4,5270	0,0603
6	64,28	3,401	5,9474	6,2051	0,7402	0,7996	4,5501	0,0623
7	67,34	3,401	5,9462	6,2156	0,7645	0,8173	4,5790	0,0650
8	69,27	3,402	5,9567	6,2249	0,7822	0,8286	4,6032	0,0673
9	70,42	3,402	5,9660	6,2306	0,7935	0,8354	4,6189	0,0690
10	71,10	3,402	5,9718	6,2338	0,8003	0,8394	4,6281	0,0700
11	71,50	3,403	5,9749	6,2353	0,8043	0,8416	4,6331	0,0706
12	71,74	3,403	5,9764	6,2360	0,8066	0,8429	4,6356	0,0709
13	71,88	3,403	5,9771	6,2363	0,8079	0,8437	4,6369	0,0711
14	71,96	3,403	5,9774	6,2363	0,8086	0,8441	4,6374	0,0712
15	72,01	3,404	5,9775	6,2364	0,8090	0,8444	4,6375	0,0712
16	72,05	3,404	5,9775	6,2364	0,8093	0,8445	4,6374	0,0713
17	72,07	3,404	5,9775	6,2364	0,8094	0,8446	4,6371	0,0713
18	72,08	3,405	5,9775	6,2364	0,8095	0,8446	4,6368	0,0713
19	72,09	3,405	5,9775	6,2364	0,8096	0,8447	4,6365	0,0713
20	72,10	3,405	5,9775	6,2365	0,8096	0,8447	4,6362	0,0713

Piso de separación	T (°C)	P (bar)	$q_{n,v}$ (mol/s)	$q_{n,L}$ (mol/s)	$q_{m,v}$ (kg/s)	$q_{m,L}$ (kg/s)	$q_{v,v} \cdot 10^2$ (m ³ /s)	$q_{v,L} \cdot 10^2$ (m ³ /s)
21	72,11	3,406	5,9776	6,2365	0,8096	0,8447	4,6358	0,0713
22	72,11	3,406	5,9776	6,2365	0,8097	0,8447	4,6355	0,0713
23	72,12	3,406	5,9777	6,2366	0,8097	0,8447	4,6351	0,0713
24	72,12	3,407	5,9777	6,2366	0,8097	0,8448	4,6347	0,0713
25	72,12	3,407	5,9777	6,2367	0,8097	0,8448	4,6344	0,0713
26	72,13	3,407	5,9778	6,2367	0,8097	0,8448	4,6340	0,0713
27	72,13	3,408	5,9778	6,2368	0,8097	0,8448	4,6337	0,0713
28	72,13	3,408	5,9779	6,2368	0,8097	0,8448	4,6333	0,0713
29	72,14	3,408	5,9780	6,2369	0,8097	0,8448	4,6329	0,0713
30	72,14	3,408	5,9780	6,2370	0,8097	0,8448	4,6326	0,0713
31 (caldera)	72,15	3,409	5,9781	0,2589	0,8097	0,0351	4,6322	0,0713

Tabla 3.46 (CONTINUACIÓN). Perfil de propiedades en la columna D-260 (área 2-proceso A): $N = 31$, $N_A = 4$, $L_D/D = 19$ mol/mol, $P_1 = 3,4$ bar y $T_1 = 15$ °C.

Piso de separación	M_v (g/mol)	M_L (g/mol)	ρ_v (kg/m ³)	ρ_L (kg/m ³)	$\mu_v \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$k_v \cdot 10^2$ (W/m/K)	$k_L \cdot 10^2$ (W/m/K)
1 (condensador)	48,646	103,837	7,195	1147,180	1,349	21,235	1,748	7,376
2	103,808	109,529	14,284	1149,871	1,148	20,185	0,906	7,182
3	109,246	114,302	14,844	1203,022	1,156	22,294	0,899	7,520
4	113,799	119,866	15,250	1241,202	1,173	23,408	0,906	7,555
5	119,192	124,909	15,750	1245,209	1,192	22,433	0,912	7,150
6	124,450	128,853	16,267	1230,772	1,206	20,911	0,913	6,673
7	128,566	131,487	16,695	1214,031	1,211	19,753	0,910	6,325
8	131,315	133,112	16,993	1201,721	1,213	19,072	0,907	6,119
9	133,010	134,079	17,180	1194,085	1,212	18,718	0,904	6,009
10	134,020	134,648	17,293	1189,720	1,211	18,551	0,902	5,953
11	134,613	134,980	17,360	1187,337	1,210	18,480	0,900	5,927
12	134,959	135,173	17,399	1186,079	1,209	18,456	0,899	5,915
13	135,161	135,287	17,423	1185,433	1,208	18,453	0,898	5,911
14	135,280	135,353	17,437	1185,110	1,207	18,458	0,898	5,911
15	135,349	135,393	17,446	1184,953	1,207	18,465	0,898	5,911
16	135,390	135,416	17,452	1184,879	1,207	18,472	0,897	5,912
17	135,415	135,430	17,456	1184,845	1,207	18,477	0,897	5,913
18	135,429	135,439	17,459	1184,829	1,207	18,481	0,897	5,913
19	135,438	135,444	17,461	1184,821	1,207	18,484	0,897	5,914
20	135,443	135,447	17,463	1184,816	1,207	18,486	0,897	5,914
21	135,447	135,449	17,465	1184,810	1,207	18,487	0,897	5,914
22	135,449	135,450	17,467	1184,804	1,207	18,487	0,897	5,915
23	135,450	135,451	17,468	1184,798	1,207	18,488	0,897	5,915
24	135,451	135,451	17,470	1184,790	1,207	18,487	0,897	5,915
25	135,451	135,451	17,471	1184,783	1,207	18,487	0,897	5,915
26	135,451	135,451	17,473	1184,774	1,207	18,487	0,897	5,915
27	135,451	135,452	17,474	1184,766	1,207	18,487	0,897	5,914
28	135,452	135,452	17,476	1184,757	1,207	18,486	0,897	5,914

Piso de separación	M_V (g/mol)	M_L (g/mol)	ρ_V (kg/m ³)	ρ_L (kg/m ³)	$\mu_V \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$k_V \cdot 10^2$ (W/m/K)	$k_L \cdot 10^2$ (W/m/K)
29	135,452	135,452	17,478	1184,748	1,207	18,486	0,897	5,914
30	135,452	135,452	17,479	1184,739	1,207	18,485	0,897	5,914
31 (caldera)	135,452	135,452	17,481	1184,730	1,207	18,485	0,897	5,914

Tabla 3.46 (CONTINUACIÓN). Perfil de propiedades en la columna D-260 (área 2-proceso A): $N = 31$, $N_A = 4$, $L_D/D = 19$ mol/mol, $P_1 = 3,4$ bar y $T_1 = 15$ °C.

Piso de separación	$\sigma \cdot 10^2$ (N/m)	$c_{p,V}$ (J/kg/K)	$c_{p,L}$ (J/kg/K)	H_V (J/mol)	H_L (J/mol)	índice $M \cdot 10^5$ (N/m)	factor F (N/m ²) ^{0,5}
1 (condensador)	1,520	915,03	1084,49	-118853	-355027		
2	1,226	652,81	1111,84	-329172	-384630	-294,390	1,03
3	1,233	644,14	1068,08	-359979	-409811	7,636	1,17
4	1,247	636,04	1017,73	-383772	-438293	-13,610	1,20
5	1,248	627,54	979,61	-411253	-463884	1,536	1,23
6	1,243	620,74	956,38	-437799	-483760	-5,398	1,26
7	1,237	616,49	944,81	-458535	-496986	-6,053	1,28
8	1,232	614,22	939,40	-472381	-505134	-4,253	1,30
9	1,230	613,10	936,83	-480920	-509985	-2,655	1,31
10	1,228	612,57	935,56	-486005	-512834	-1,635	1,32
11	1,227	612,33	934,91	-488990	-514498	-1,021	1,32
12	1,226	612,23	934,56	-490733	-515471	-0,649	1,33
13	1,226	612,20	934,37	-491750	-516040	-0,421	1,33
14	1,226	612,19	934,26	-492345	-516374	-0,278	1,33
15	1,226	612,20	934,18	-492694	-516572	-0,190	1,33
16	1,225	612,21	934,13	-492900	-516689	-0,134	1,33
17	1,225	612,22	934,11	-493022	-516759	-0,098	1,33
18	1,225	612,23	934,12	-493096	-516801	-0,076	1,33
19	1,225	612,23	934,19	-493139	-516826	-0,062	1,33
20	1,225	612,24	934,32	-493166	-516842	-0,053	1,33
21	1,225	612,25	934,45	-493182	-516851	-0,047	1,33
22	1,225	612,25	934,54	-493192	-516856	-0,043	1,33
23	1,225	612,26	934,56	-493198	-516860	-0,041	1,33
24	1,225	612,26	934,54	-493201	-516861	-0,040	1,33
25	1,225	612,27	934,49	-493203	-516862	-0,039	1,33
26	1,225	612,27	934,45	-493205	-516863	-0,038	1,33
27	1,225	612,28	934,41	-493205	-516863	-0,038	1,33
28	1,225	612,28	934,38	-493206	-516863	-0,037	1,33
29	1,225	612,28	934,36	-493206	-516863	-0,037	1,33
30	1,225	612,29	934,35	-493206	-516862	-0,037	1,33
31 (caldera)	1,225	612,29	934,34	-493206	-516862		

Tabla 3.47. Perfil de propiedades en la columna D-440 (área 4-proceso A): $N = 64$, $N_A = 61$, $L_D/D = 19$ mol/mol, $P_1 = 4,1$ bar y $T_1 = 46$ °C.

Piso de separación	T (°C)	P (bar)	$q_{n,v}$ (mol/s)	$q_{n,L}$ (mol/s)	$q_{m,v}$ (kg/s)	$q_{m,L}$ (kg/s)	$q_{v,v} \cdot 10^2$ (m ³ /s)	$q_{v,L} \cdot 10^2$ (m ³ /s)
1 (condensador)	46,00	4,1000	0,0533	18,0711	0,0033	2,3995	0,0328	0,1958
2	78,21	4,1000	19,0222	20,7910	2,5220	2,8122	12,3318	0,1958
3	79,14	4,1002	21,7421	20,8742	2,9347	2,8269	14,1119	0,2410
4	79,21	4,1004	21,8253	20,8798	2,9494	2,8279	14,1664	0,2425
5	79,21	4,1007	21,8309	20,8804	2,9504	2,8280	14,1694	0,2426
6	79,22	4,1009	21,8315	20,8806	2,9505	2,8280	14,1691	0,2426
7	79,22	4,1011	21,8317	20,8807	2,9506	2,8281	14,1685	0,2426
8	79,22	4,1013	21,8318	20,8809	2,9506	2,8281	14,1678	0,2426
9	79,22	4,1015	21,8320	20,8810	2,9506	2,8281	14,1672	0,2426
10	79,23	4,1018	21,8321	20,8811	2,9506	2,8281	14,1666	0,2426
11	79,23	4,1020	21,8323	20,8813	2,9507	2,8282	14,1659	0,2426
12	79,23	4,1022	21,8324	20,8814	2,9507	2,8282	14,1653	0,2426
13	79,23	4,1024	21,8325	20,8816	2,9507	2,8282	14,1647	0,2426
14	79,23	4,1026	21,8327	20,8817	2,9507	2,8282	14,1640	0,2426
15	79,24	4,1029	21,8328	20,8819	2,9508	2,8283	14,1634	0,2426
16	79,24	4,1031	21,8330	20,8820	2,9508	2,8283	14,1628	0,2426
17	79,24	4,1033	21,8331	20,8821	2,9508	2,8283	14,1622	0,2426
18	79,24	4,1035	21,8332	20,8823	2,9509	2,8284	14,1615	0,2426
19	79,25	4,1037	21,8334	20,8824	2,9509	2,8284	14,1609	0,2426
20	79,25	4,1040	21,8335	20,8825	2,9509	2,8284	14,1603	0,2426
21	79,25	4,1042	21,8336	20,8826	2,9510	2,8285	14,1596	0,2426
22	79,25	4,1044	21,8337	20,8826	2,9510	2,8285	14,1590	0,2426
23	79,26	4,1046	21,8337	20,8827	2,9511	2,8286	14,1583	0,2426
24	79,26	4,1048	21,8338	20,8827	2,9511	2,8286	14,1577	0,2426
25	79,26	4,1051	21,8338	20,8827	2,9512	2,8287	14,1570	0,2426
26	79,26	4,1053	21,8338	20,8827	2,9512	2,8287	14,1564	0,2426
27	79,27	4,1055	21,8338	20,8826	2,9513	2,8288	14,1557	0,2426
28	79,27	4,1057	21,8337	20,8825	2,9513	2,8289	14,1550	0,2426
29	79,27	4,1059	21,8336	20,8823	2,9514	2,8290	14,1543	0,2426
30	79,28	4,1062	21,8334	20,8821	2,9515	2,8291	14,1536	0,2426
31	79,28	4,1064	21,8332	20,8817	2,9516	2,8292	14,1528	0,2426
32	79,29	4,1066	21,8329	20,8814	2,9517	2,8294	14,1521	0,2425
33	79,29	4,1068	21,8325	20,8809	2,9519	2,8295	14,1513	0,2425
34	79,30	4,1070	21,8320	20,8802	2,9520	2,8297	14,1505	0,2425
35	79,30	4,1073	21,8313	20,8795	2,9522	2,8299	14,1496	0,2424
36	79,31	4,1075	21,8306	20,8785	2,9524	2,8302	14,1488	0,2424
37	79,32	4,1077	21,8297	20,8774	2,9527	2,8305	14,1478	0,2424
38	79,32	4,1079	21,8285	20,8760	2,9530	2,8308	14,1469	0,2423
39	79,33	4,1081	21,8271	20,8744	2,9533	2,8312	14,1458	0,2422
40	79,35	4,1083	21,8255	20,8723	2,9538	2,8317	14,1447	0,2421
41	79,36	4,1086	21,8234	20,8699	2,9543	2,8323	14,1435	0,2420
42	79,37	4,1088	21,8210	20,8669	2,9548	2,8330	14,1421	0,2419
43	79,39	4,1090	21,8180	20,8633	2,9555	2,8338	14,1407	0,2418
44	79,41	4,1092	21,8144	20,8589	2,9564	2,8348	14,1391	0,2416

Piso de separación	T (°C)	P (bar)	$q_{n,v}$ (mol/s)	$q_{n,L}$ (mol/s)	$q_{m,v}$ (kg/s)	$q_{m,L}$ (kg/s)	$q_{v,v} \cdot 10^2$ (m ³ /s)	$q_{v,L} \cdot 10^2$ (m ³ /s)
45	79,44	4,1094	21,8100	20,8536	2,9574	2,8360	14,1372	0,2414
46	79,47	4,1097	21,8047	20,8470	2,9586	2,8375	14,1351	0,2411
47	79,51	4,1099	21,7981	20,8389	2,9600	2,8392	14,1327	0,2408
48	79,56	4,1101	21,7900	20,8288	2,9618	2,8414	14,1299	0,2404
49	79,61	4,1103	21,7800	20,8162	2,9639	2,8440	14,1266	0,2400
50	79,69	4,1105	21,7673	20,8002	2,9666	2,8473	14,1226	0,2394
51	79,78	4,1108	21,7513	20,7795	2,9699	2,8514	14,1178	0,2387
52	79,91	4,1110	21,7306	20,7523	2,9740	2,8566	14,1117	0,2379
53	80,08	4,1112	21,7034	20,7155	2,9791	2,8633	14,1040	0,2368
54	80,32	4,1114	21,6666	20,6639	2,9858	2,8719	14,0938	0,2355
55	80,67	4,1116	21,6150	20,5882	2,9944	2,8831	14,0798	0,2338
56	81,22	4,1119	21,5393	20,4700	3,0057	2,8980	14,0596	0,2317
57	82,13	4,1121	21,4211	20,2734	3,0205	2,9170	14,0284	0,2289
58	83,76	4,1123	21,2246	19,9414	3,0396	2,9406	13,9762	0,2256
59	86,76	4,1125	20,8926	19,4783	3,0632	2,9736	13,8858	0,2225
60	91,58	4,1127	20,4294	19,1302	3,0961	3,0336	13,7575	0,2228
61	97,06	4,1130	20,0813	22,2519	3,1562	3,6342	13,6905	0,2622
62	102,04	4,1132	20,4148	22,4193	3,3233	3,7344	14,0358	0,2874
63	105,16	4,1135	20,5822	22,5801	3,4236	3,8012	14,2053	0,3055
64 (caldera)	106,82	4,1137	20,7431	1,8370	3,4904	0,3108	14,3380	0,3177

Tabla 3.47 (CONTINUACIÓN). Perfil de propiedades en la columna D-440 (área 4-proceso A): $N = 64$, $N_A = 61$, $L_D/D = 19$ mol/mol, $P_1 = 4,1$ bar y $T_1 = 46$ °C.

Piso de separación	M_v (g/mol)	M_L (g/mol)	ρ_v (kg/m ³)	ρ_L (kg/m ³)	$\mu_v \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$k_v \cdot 10^2$ (W/m/K)	$k_L \cdot 10^2$ (W/m/K)
1 (condensador)	62,218	132,781	10,111	1225,174	1,527	20,888	1,768	6,318
2	132,583	135,260	20,451	1166,996	1,241	17,463	0,939	5,745
3	134,978	135,424	20,796	1165,792	1,236	17,412	0,929	5,733
4	135,136	135,437	20,820	1165,721	1,236	17,409	0,929	5,732
5	135,149	135,438	20,823	1165,711	1,236	17,409	0,928	5,732
6	135,150	135,439	20,824	1165,707	1,236	17,409	0,929	5,732
7	135,150	135,439	20,825	1165,704	1,236	17,408	0,929	5,732
8	135,151	135,439	20,826	1165,702	1,236	17,408	0,929	5,732
9	135,151	135,439	20,827	1165,699	1,236	17,408	0,929	5,732
10	135,151	135,439	20,828	1165,698	1,236	17,408	0,929	5,732
11	135,151	135,439	20,829	1165,697	1,236	17,408	0,929	5,732
12	135,151	135,440	20,830	1165,697	1,236	17,408	0,929	5,732
13	135,152	135,440	20,831	1165,699	1,236	17,408	0,929	5,732
14	135,152	135,441	20,833	1165,701	1,236	17,408	0,929	5,732
15	135,153	135,441	20,834	1165,705	1,236	17,408	0,929	5,732
16	135,153	135,442	20,835	1165,711	1,236	17,408	0,929	5,732
17	135,154	135,442	20,836	1165,720	1,236	17,409	0,929	5,732
18	135,154	135,443	20,837	1165,730	1,236	17,409	0,929	5,732
19	135,155	135,444	20,838	1165,744	1,236	17,410	0,929	5,732

Piso de separación	M_V (g/mol)	M_L (g/mol)	ρ_V (kg/m ³)	ρ_L (kg/m ³)	$\mu_V \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$k_V \cdot 10^2$ (W/m/K)	$k_L \cdot 10^2$ (W/m/K)
20	135,156	135,446	20,839	1165,761	1,236	17,411	0,929	5,732
21	135,157	135,447	20,841	1165,783	1,236	17,412	0,929	5,732
22	135,159	135,449	20,842	1165,810	1,236	17,413	0,929	5,733
23	135,160	135,451	20,843	1165,843	1,236	17,414	0,929	5,733
24	135,162	135,453	20,845	1165,883	1,236	17,416	0,929	5,733
25	135,164	135,456	20,846	1165,931	1,236	17,419	0,929	5,734
26	135,167	135,459	20,847	1165,989	1,236	17,421	0,929	5,734
27	135,170	135,463	20,849	1166,059	1,236	17,425	0,929	5,735
28	135,174	135,468	20,850	1166,143	1,236	17,429	0,929	5,736
29	135,178	135,473	20,852	1166,244	1,236	17,433	0,929	5,737
30	135,184	135,480	20,854	1166,364	1,236	17,439	0,929	5,738
31	135,190	135,487	20,855	1166,508	1,236	17,446	0,929	5,740
32	135,197	135,497	20,857	1166,679	1,236	17,454	0,929	5,741
33	135,206	135,507	20,859	1166,883	1,236	17,464	0,929	5,743
34	135,216	135,520	20,862	1167,127	1,236	17,476	0,929	5,746
35	135,229	135,536	20,864	1167,417	1,236	17,490	0,929	5,749
36	135,243	135,554	20,867	1167,762	1,236	17,506	0,929	5,752
37	135,261	135,576	20,870	1168,174	1,236	17,526	0,929	5,756
38	135,282	135,601	20,874	1168,664	1,236	17,550	0,929	5,761
39	135,306	135,632	20,878	1169,250	1,236	17,578	0,929	5,767
40	135,336	135,669	20,882	1169,949	1,236	17,612	0,928	5,774
41	135,371	135,713	20,888	1170,785	1,236	17,653	0,928	5,783
42	135,413	135,766	20,894	1171,787	1,236	17,702	0,928	5,793
43	135,463	135,829	20,901	1172,988	1,236	17,761	0,928	5,805
44	135,524	135,905	20,909	1174,434	1,236	17,833	0,928	5,820
45	135,597	135,998	20,919	1176,177	1,236	17,919	0,928	5,838
46	135,685	136,110	20,931	1178,288	1,236	18,025	0,928	5,859
47	135,792	136,247	20,944	1180,854	1,236	18,154	0,928	5,886
48	135,924	136,417	20,961	1183,990	1,236	18,314	0,927	5,918
49	136,085	136,626	20,981	1187,845	1,236	18,513	0,927	5,958
50	136,286	136,889	21,006	1192,619	1,236	18,763	0,927	6,008
51	136,537	137,223	21,036	1198,585	1,235	19,082	0,926	6,071
52	136,855	137,653	21,074	1206,118	1,235	19,495	0,926	6,151
53	137,266	138,218	21,123	1215,742	1,235	20,040	0,925	6,256
54	137,806	138,980	21,185	1228,196	1,235	20,775	0,925	6,393
55	138,533	140,039	21,267	1244,495	1,234	21,790	0,924	6,575
56	139,544	141,571	21,378	1265,857	1,234	23,218	0,923	6,818
57	141,005	143,884	21,531	1292,879	1,234	25,187	0,922	7,123
58	143,209	147,464	21,748	1321,636	1,236	27,437	0,921	7,406
59	146,615	152,660	22,060	1334,482	1,240	28,141	0,921	7,345
60	151,550	158,577	22,505	1309,816	1,247	25,314	0,923	6,678
61	157,168	163,319	23,054	1264,289	1,256	21,551	0,925	5,883
62	162,789	166,572	23,678	1222,350	1,262	18,835	0,923	5,304
63	166,337	168,344	24,101	1196,418	1,267	17,404	0,922	4,995
64 (caldera)	168,267	169,211	24,344	1183,015	1,269	16,726	0,922	4,848

Tabla 3.47 (CONTINUACIÓN). Perfil de propiedades en la columna D-440 (área 4-proceso A): $N = 64$, $N_A = 61$, $L_D/D = 19$ mol/mol, $P_1 = 4,1$ bar y $T_1 = 46$ °C.

Piso de separación	$\sigma \cdot 10^2$ (N/m)	$c_{p,v}$ (J/kg/K)	$c_{p,L}$ (J/kg/K)	H_v (J/mol)	H_L (J/mol)	índice $M \cdot 10^5$ (N/m)	factor F (N/m ²) ^{0,5}
1 (condensador)	1,469	818,99	894,98	-218185	-509072		
2	1,158	622,89	947,26	-481517	-515289	-311,100	0,98
3	1,150	621,28	948,31	-490909	-515852	-7,950	1,13
4	1,150	621,22	948,20	-491540	-515900	-0,537	1,13
5	1,150	621,22	948,11	-491592	-515904	-0,064	1,13
6	1,150	621,22	948,03	-491597	-515904	-0,026	1,13
7	1,150	621,22	947,94	-491598	-515905	-0,022	1,13
8	1,150	621,22	947,84	-491598	-515905	-0,022	1,13
9	1,150	621,22	947,73	-491599	-515906	-0,022	1,13
10	1,150	621,23	947,60	-491600	-515907	-0,022	1,13
11	1,150	621,23	947,46	-491601	-515908	-0,022	1,13
12	1,150	621,23	947,30	-491602	-515909	-0,022	1,13
13	1,150	621,23	947,14	-491603	-515910	-0,021	1,13
14	1,150	621,24	946,95	-491605	-515912	-0,021	1,13
15	1,150	621,24	946,76	-491606	-515914	-0,021	1,13
16	1,150	621,24	946,55	-491609	-515917	-0,021	1,13
17	1,150	621,24	946,34	-491611	-515920	-0,020	1,13
18	1,150	621,24	946,12	-491615	-515924	-0,020	1,13
19	1,150	621,24	945,89	-491618	-515928	-0,020	1,13
20	1,149	621,25	945,65	-491623	-515934	-0,019	1,13
21	1,149	621,25	945,42	-491628	-515941	-0,018	1,13
22	1,149	621,25	945,18	-491635	-515948	-0,018	1,13
23	1,149	621,25	944,94	-491642	-515958	-0,017	1,13
24	1,149	621,25	944,70	-491651	-515969	-0,016	1,13
25	1,149	621,24	944,45	-491662	-515982	-0,015	1,13
26	1,149	621,24	944,20	-491675	-515998	-0,013	1,13
27	1,149	621,24	943,95	-491690	-516017	-0,012	1,13
28	1,149	621,24	943,68	-491707	-516039	-0,010	1,13
29	1,149	621,23	943,39	-491728	-516065	-0,007	1,13
30	1,149	621,23	943,07	-491753	-516096	-0,004	1,13
31	1,149	621,22	942,73	-491783	-516134	-0,001	1,13
32	1,149	621,21	942,34	-491818	-516178	0,003	1,13
33	1,149	621,20	941,90	-491860	-516230	0,008	1,13
34	1,149	621,18	941,39	-491910	-516292	0,013	1,13
35	1,149	621,16	940,81	-491969	-516366	0,020	1,13
36	1,149	621,14	940,13	-492039	-516454	0,028	1,13
37	1,149	621,11	939,33	-492122	-516559	0,037	1,13
38	1,150	621,08	938,39	-492221	-516684	0,048	1,13
39	1,150	621,04	937,27	-492338	-516833	0,061	1,13
40	1,150	621,00	935,95	-492479	-517011	0,077	1,13
41	1,150	620,94	934,37	-492647	-517223	0,097	1,13
42	1,150	620,87	932,48	-492847	-517479	0,120	1,13
43	1,150	620,79	930,21	-493088	-517785	0,147	1,13
44	1,150	620,70	927,49	-493378	-518155	0,181	1,13

Piso de separación	$\sigma \cdot 10^2$ (N/m)	$c_{p,v}$ (J/kg/K)	$c_{p,L}$ (J/kg/K)	H_V (J/mol)	H_L (J/mol)	índice $M \cdot 10^5$ (N/m)	factor F (N/m ²) ^{0,5}
45	1,150	620,58	924,19	-493726	-518603	0,222	1,13
46	1,151	620,44	920,19	-494149	-519147	0,272	1,13
47	1,151	620,26	915,30	-494662	-519813	0,334	1,13
48	1,151	620,05	909,31	-495289	-520632	0,411	1,13
49	1,152	619,79	901,89	-496061	-521648	0,506	1,14
50	1,153	619,47	892,64	-497019	-522922	0,627	1,14
51	1,153	619,08	880,98	-498219	-524539	0,780	1,14
52	1,154	618,58	866,10	-499741	-526622	0,978	1,14
53	1,156	617,95	846,88	-501702	-529360	1,235	1,14
54	1,157	617,15	821,71	-504278	-533051	1,572	1,14
55	1,159	616,09	788,53	-507746	-538185	2,011	1,14
56	1,162	614,68	745,51	-512564	-545610	2,550	1,14
57	1,165	612,78	695,39	-519518	-556819	3,041	1,14
58	1,167	610,16	662,71	-529984	-574169	2,614	1,14
59	1,165	606,66	715,51	-546118	-599307	-2,126	1,14
60	1,150	602,41	835,73	-569450	-627725	-15,440	1,14
61	1,122	598,44	883,93	-596004	-650202	-69,840	1,15
62	1,093	595,14	891,33	-622301	-665396	-29,790	1,20
63	1,073	593,45	892,57	-639078	-673605	-19,880	1,22
64 (caldera)	1,062	592,65	893,15	-648218	-677598		

Tabla 3.48. Perfil de propiedades en la columna D-460 (área 4-proceso A): $N = 32$, $N_A = 4$, $L_D/D = 10$ mol/mol, $P_1 = 4,3$ bar y $T_1 = 16$ °C.

Piso de separación	T (°C)	P (bar)	$q_{n,v}$ (mol/s)	$q_{n,L}$ (mol/s)	$q_{m,v}$ (kg/s)	$q_{m,L}$ (kg/s)	$q_{v,v} \cdot 10^2$ (m ³ /s)	$q_{v,L} \cdot 10^2$ (m ³ /s)
1 (condensador)	16,00	4,300	0,0250	4,4875	0,0011	0,5360	0,0135	0,0448
2	74,03	4,300	4,9362	5,2768	0,5877	0,7063	3,0298	0,0448
3	79,95	4,300	5,7256	5,4001	0,7580	0,7300	3,5444	0,0605
4	80,48	4,300	5,8488	7,0399	0,7816	0,9525	3,6231	0,0763
5	81,15	4,301	6,1713	7,0594	0,8348	0,9561	3,8260	0,0820
6	81,22	4,301	6,1908	7,0614	0,8384	0,9565	3,8382	0,0824
7	81,23	4,301	6,1928	7,0617	0,8388	0,9565	3,8393	0,0824
8	81,23	4,302	6,1931	7,0618	0,8389	0,9565	3,8392	0,0824
9	81,24	4,302	6,1932	7,0619	0,8389	0,9565	3,8390	0,0824
10	81,24	4,302	6,1933	7,0619	0,8389	0,9565	3,8388	0,0824
11	81,24	4,302	6,1933	7,0620	0,8389	0,9566	3,8386	0,0824
12	81,25	4,303	6,1934	7,0620	0,8389	0,9566	3,8384	0,0824
13	81,25	4,303	6,1934	7,0621	0,8389	0,9566	3,8382	0,0824
14	81,25	4,303	6,1935	7,0622	0,8389	0,9566	3,8380	0,0824
15	81,25	4,304	6,1936	7,0622	0,8389	0,9566	3,8378	0,0824
16	81,26	4,304	6,1936	7,0623	0,8389	0,9566	3,8376	0,0824
17	81,26	4,304	6,1937	7,0623	0,8389	0,9566	3,8374	0,0824
18	81,26	4,304	6,1937	7,0624	0,8390	0,9566	3,8372	0,0825
19	81,26	4,305	6,1938	7,0625	0,8390	0,9566	3,8370	0,0825

Piso de separación	T (°C)	P (bar)	$q_{n,v}$ (mol/s)	$q_{n,L}$ (mol/s)	$q_{m,v}$ (kg/s)	$q_{m,L}$ (kg/s)	$q_{v,v} \cdot 10^2$ (m ³ /s)	$q_{v,L} \cdot 10^2$ (m ³ /s)
20	81,27	4,305	6,1939	7,0625	0,8390	0,9566	3,8368	0,0825
21	81,27	4,305	6,1939	7,0626	0,8390	0,9566	3,8366	0,0825
22	81,27	4,305	6,1940	7,0626	0,8390	0,9566	3,8364	0,0825
23	81,27	4,306	6,1940	7,0627	0,8390	0,9567	3,8362	0,0825
24	81,28	4,306	6,1941	7,0628	0,8390	0,9567	3,8360	0,0825
25	81,28	4,306	6,1942	7,0628	0,8390	0,9567	3,8358	0,0825
26	81,28	4,307	6,1942	7,0629	0,8390	0,9567	3,8356	0,0825
27	81,28	4,307	6,1943	7,0629	0,8390	0,9567	3,8354	0,0825
28	81,29	4,307	6,1943	7,0630	0,8390	0,9567	3,8352	0,0825
29	81,29	4,307	6,1944	7,0631	0,8390	0,9567	3,8349	0,0825
30	81,29	4,308	6,1945	7,0631	0,8391	0,9567	3,8347	0,0825
31	81,30	4,308	6,1945	7,0632	0,8391	0,9567	3,8345	0,0825
32 (caldera)	81,30	4,308	6,1946	0,8686	0,8391	0,1177	3,8343	0,0825

Tabla 3.48 (CONTINUACIÓN). Perfil de propiedades en la columna D-460 (área 4-proceso A): $N = 32$, $N_A = 4$, $L_D/D = 10$ mol/mol, $P_1 = 4,3$ bar y $T_1 = 16$ °C.

Piso de separación	M_v (g/mol)	M_L (g/mol)	ρ_v (kg/m ³)	ρ_L (kg/m ³)	$\mu_v \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$k_v \cdot 10^2$ (W/m/K)	$k_L \cdot 10^2$ (W/m/K)
1 (condensador)	42,188	119,451	7,835	1196,755	1,413	17,911	1,776	6,132
2	119,060	133,850	19,398	1167,195	1,264	17,351	0,999	5,758
3	132,385	135,175	21,385	1161,617	1,247	17,167	0,946	5,695
4	133,639	135,293	21,574	1161,094	1,246	17,149	0,942	5,690
5	135,271	135,435	21,819	1160,372	1,243	17,123	0,936	5,682
6	135,433	135,450	21,844	1160,298	1,243	17,121	0,935	5,681
7	135,450	135,452	21,848	1160,283	1,243	17,120	0,935	5,681
8	135,451	135,452	21,850	1160,276	1,243	17,120	0,935	5,681
9	135,452	135,452	21,851	1160,268	1,243	17,119	0,935	5,681
10	135,452	135,452	21,853	1160,261	1,243	17,119	0,935	5,681
11	135,452	135,452	21,854	1160,254	1,243	17,118	0,935	5,681
12	135,452	135,452	21,856	1160,247	1,243	17,118	0,935	5,680
13	135,452	135,452	21,857	1160,239	1,243	17,118	0,935	5,680
14	135,452	135,452	21,858	1160,232	1,243	17,117	0,935	5,680
15	135,452	135,452	21,860	1160,225	1,243	17,117	0,935	5,680
16	135,452	135,452	21,861	1160,218	1,243	17,117	0,935	5,680
17	135,452	135,452	21,862	1160,210	1,243	17,116	0,935	5,680
18	135,452	135,452	21,864	1160,203	1,243	17,116	0,935	5,680
19	135,452	135,452	21,865	1160,196	1,243	17,115	0,935	5,680
20	135,452	135,452	21,866	1160,189	1,243	17,115	0,935	5,680
21	135,452	135,452	21,868	1160,182	1,243	17,115	0,935	5,680
22	135,452	135,452	21,869	1160,174	1,243	17,114	0,935	5,680
23	135,452	135,452	21,871	1160,167	1,243	17,114	0,935	5,680
24	135,452	135,452	21,872	1160,160	1,243	17,113	0,935	5,680
25	135,452	135,452	21,873	1160,153	1,243	17,113	0,935	5,680
26	135,452	135,452	21,875	1160,146	1,243	17,113	0,935	5,680

Piso de separación	M_V (g/mol)	M_L (g/mol)	ρ_V (kg/m ³)	ρ_L (kg/m ³)	$\mu_V \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$k_V \cdot 10^2$ (W/m/K)	$k_L \cdot 10^2$ (W/m/K)
27	135,452	135,452	21,876	1160,139	1,243	17,112	0,935	5,679
28	135,452	135,452	21,877	1160,132	1,243	17,112	0,935	5,679
29	135,452	135,452	21,879	1160,125	1,243	17,112	0,935	5,679
30	135,452	135,452	21,880	1160,118	1,243	17,111	0,935	5,679
31	135,452	135,452	21,882	1160,112	1,243	17,111	0,935	5,679
32 (caldera)	135,452	135,452	21,883	1160,105	1,243	17,111	0,935	5,679

Tabla 3.48 (CONTINUACIÓN). Perfil de propiedades en la columna D-460 (área 4-proceso A): $N = 32$, $N_A = 4$, $L_D/D = 10$ mol/mol, $P_1 = 4,3$ bar y $T_1 = 16$ °C.

Piso de separación	$\sigma \cdot 10^2$ (N/m)	$c_{p,V}$ (J/kg/K)	$c_{p,L}$ (J/kg/K)	H_V (J/mol)	H_L (J/mol)	índice $M \cdot 10^5$ (N/m)	factor F (N/m ²) ^{0,5}
1 (condensador)	1,619	856,54	879,91	-125923	-456221		
2	1,185	630,59	945,17	-426788	-509919	-434,280	0,91
3	1,139	624,55	951,39	-480335	-514708	-46,130	1,11
4	1,135	624,10	951,96	-485381	-515134	-94,650	1,14
5	1,129	623,39	952,70	-491902	-515640	-5,446	1,21
6	1,129	623,34	952,60	-492553	-515693	-0,562	1,22
7	1,129	623,34	952,59	-492621	-515698	-0,083	1,22
8	1,129	623,34	952,68	-492628	-515698	-0,033	1,22
9	1,129	623,34	952,70	-492628	-515698	-0,028	1,22
10	1,129	623,34	952,71	-492628	-515698	-0,028	1,22
11	1,129	623,35	952,72	-492628	-515697	-0,027	1,22
12	1,129	623,35	952,72	-492628	-515697	-0,027	1,22
13	1,129	623,35	952,73	-492628	-515697	-0,027	1,22
14	1,129	623,36	952,73	-492628	-515696	-0,027	1,22
15	1,129	623,36	952,74	-492627	-515696	-0,027	1,22
16	1,129	623,36	952,74	-492627	-515696	-0,027	1,22
17	1,128	623,37	952,75	-492627	-515695	-0,027	1,22
18	1,128	623,37	952,75	-492627	-515695	-0,027	1,22
19	1,128	623,37	952,75	-492627	-515695	-0,027	1,22
20	1,128	623,38	952,76	-492627	-515694	-0,027	1,22
21	1,128	623,38	952,76	-492627	-515694	-0,027	1,22
22	1,128	623,38	952,76	-492626	-515694	-0,027	1,22
23	1,128	623,39	952,76	-492626	-515693	-0,027	1,22
24	1,128	623,39	952,75	-492626	-515693	-0,027	1,22
25	1,128	623,39	952,74	-492626	-515693	-0,027	1,22
26	1,128	623,40	952,73	-492626	-515693	-0,027	1,22
27	1,128	623,40	952,71	-492626	-515692	-0,027	1,22
28	1,128	623,40	952,68	-492625	-515692	-0,027	1,22
29	1,128	623,41	952,63	-492625	-515692	-0,027	1,22
30	1,128	623,41	952,57	-492625	-515691	-0,027	1,22
31	1,128	623,41	952,49	-492625	-515691	-0,027	1,22
32 (caldera)	1,128	623,42	952,38	-492625	-515691	-0,027	1,22

Tabla 3.49. Perfil de propiedades en la columna D-240 (área 2-proceso B): $N = 66$, $N_A = 62$, $L_D/D = 19$ mol/mol, $P_1 = 3,8$ bar y $T_1 = 47$ °C.

Piso de separación	T (°C)	P (bar)	$q_{n,v}$ (mol/s)	$q_{n,L}$ (mol/s)	$q_{m,v}$ (kg/s)	$q_{m,L}$ (kg/s)	$q_{v,v} \cdot 10^2$ (m ³ /s)	$q_{v,L} \cdot 10^2$ (m ³ /s)
1 (condensador)	47,00	3,800	0,0996	16,5986	0,0069	2,1902	0,0663	0,1766
2	74,53	3,800	17,4722	18,6737	2,2992	2,5131	12,1767	0,1766
3	75,66	3,800	19,5473	18,7476	2,6221	2,5314	13,6418	0,2122
4	75,90	3,800	19,6212	18,7588	2,6404	2,5361	13,6957	0,2147
5	76,01	3,801	19,6324	18,7628	2,6451	2,5383	13,7038	0,2155
6	76,06	3,801	19,6364	18,7648	2,6473	2,5393	13,7064	0,2159
7	76,09	3,801	19,6384	18,7658	2,6483	2,5399	13,7073	0,2161
8	76,10	3,801	19,6394	18,7663	2,6489	2,5402	13,7073	0,2162
9	76,11	3,802	19,6400	18,7667	2,6492	2,5404	13,7070	0,2162
10	76,12	3,802	19,6403	18,7669	2,6494	2,5404	13,7065	0,2162
11	76,12	3,802	19,6405	18,7671	2,6495	2,5405	13,7058	0,2163
12	76,13	3,802	19,6407	18,7672	2,6495	2,5405	13,7052	0,2163
13	76,13	3,803	19,6408	18,7674	2,6496	2,5406	13,7045	0,2163
14	76,13	3,803	19,6410	18,7675	2,6496	2,5406	13,7037	0,2163
15	76,13	3,803	19,6411	18,7676	2,6496	2,5406	13,7030	0,2163
16	76,14	3,803	19,6412	18,7677	2,6496	2,5406	13,7023	0,2163
17	76,14	3,804	19,6414	18,7679	2,6497	2,5407	13,7016	0,2163
18	76,14	3,804	19,6415	18,7680	2,6497	2,5407	13,7009	0,2163
19	76,14	3,804	19,6416	18,7681	2,6497	2,5407	13,7002	0,2163
20	76,15	3,804	19,6417	18,7682	2,6497	2,5408	13,6994	0,2163
21	76,15	3,804	19,6419	18,7684	2,6498	2,5408	13,6987	0,2163
22	76,15	3,805	19,6420	18,7685	2,6498	2,5408	13,6980	0,2163
23	76,15	3,805	19,6421	18,7686	2,6498	2,5409	13,6973	0,2163
24	76,16	3,805	19,6422	18,7688	2,6499	2,5409	13,6966	0,2163
25	76,16	3,805	19,6424	18,7689	2,6499	2,5410	13,6959	0,2163
26	76,16	3,806	19,6425	18,7690	2,6500	2,5410	13,6952	0,2163
27	76,17	3,806	19,6426	18,7691	2,6500	2,5411	13,6945	0,2163
28	76,17	3,806	19,6427	18,7692	2,6501	2,5411	13,6939	0,2163
29	76,17	3,806	19,6429	18,7693	2,6501	2,5412	13,6932	0,2163
30	76,18	3,807	19,6430	18,7694	2,6502	2,5413	13,6925	0,2163
31	76,18	3,807	19,6431	18,7695	2,6503	2,5414	13,6918	0,2163
32	76,18	3,807	19,6431	18,7696	2,6504	2,5415	13,6912	0,2163
33	76,19	3,807	19,6432	18,7696	2,6505	2,5416	13,6905	0,2163
34	76,19	3,808	19,6432	18,7695	2,6506	2,5417	13,6898	0,2163
35	76,20	3,808	19,6431	18,7694	2,6508	2,5419	13,6891	0,2162
36	76,20	3,808	19,6431	18,7693	2,6509	2,5421	13,6885	0,2162
37	76,21	3,808	19,6429	18,7690	2,6511	2,5423	13,6878	0,2162
38	76,21	3,808	19,6426	18,7686	2,6513	2,5426	13,6870	0,2162
39	76,22	3,809	19,6422	18,7681	2,6516	2,5428	13,6863	0,2161
40	76,23	3,809	19,6417	18,7674	2,6518	2,5432	13,6855	0,2161
41	76,24	3,809	19,6410	18,7665	2,6522	2,5436	13,6847	0,2160
42	76,25	3,809	19,6401	18,7653	2,6526	2,5440	13,6838	0,2160
43	76,26	3,810	19,6389	18,7638	2,6530	2,5446	13,6829	0,2159
44	76,27	3,810	19,6374	18,7620	2,6536	2,5452	13,6819	0,2158

Piso de separación	T (°C)	P (bar)	$q_{n,v}$ (mol/s)	$q_{n,L}$ (mol/s)	$q_{m,v}$ (kg/s)	$q_{m,L}$ (kg/s)	$q_{v,v} \cdot 10^2$ (m ³ /s)	$q_{v,L} \cdot 10^2$ (m ³ /s)
45	76,29	3,810	19,6356	18,7596	2,6542	2,5460	13,6808	0,2157
46	76,31	3,810	19,6332	18,7567	2,6550	2,5469	13,6796	0,2156
47	76,34	3,811	19,6303	18,7531	2,6559	2,5480	13,6782	0,2154
48	76,36	3,811	19,6267	18,7486	2,6570	2,5493	13,6768	0,2152
49	76,40	3,811	19,6223	18,7431	2,6583	2,5510	13,6751	0,2150
50	76,44	3,811	19,6167	18,7361	2,6600	2,5530	13,6732	0,2147
51	76,50	3,812	19,6097	18,7272	2,6620	2,5555	13,6710	0,2143
52	76,57	3,812	19,6008	18,7160	2,6645	2,5586	13,6684	0,2138
53	76,66	3,812	19,5896	18,7014	2,6676	2,5625	13,6653	0,2133
54	76,78	3,812	19,5750	18,6822	2,6715	2,5676	13,6616	0,2126
55	76,94	3,812	19,5558	18,6563	2,6766	2,5741	13,6570	0,2118
56	77,17	3,813	19,5299	18,6199	2,6831	2,5826	13,6512	0,2107
57	77,50	3,813	19,4935	18,5662	2,6916	2,5941	13,6434	0,2093
58	78,02	3,813	19,4398	18,4812	2,7031	2,6095	13,6323	0,2075
59	78,88	3,813	19,3549	18,3348	2,7185	2,6298	13,6148	0,2053
60	80,44	3,814	19,2085	18,0678	2,7388	2,6546	13,5830	0,2026
61	83,35	3,814	18,9414	17,6386	2,7636	2,6829	13,5164	0,1999
62	88,14	3,814	18,5122	19,1094	2,7919	3,0221	13,3874	0,2160
63	94,34	3,814	18,2388	19,0352	2,8748	3,1114	13,3767	0,2289
64	99,37	3,815	18,1646	19,1676	2,9640	3,1967	13,4388	0,2450
65	102,39	3,815	18,2969	19,2965	3,0493	3,2507	13,5889	0,2605
66 (caldera)	103,90	3,815	18,4259	0,8706	3,1034	0,1473	13,7053	0,2703

Tabla 3.49 (CONTINUACIÓN). Perfil de propiedades en la columna D-240 (área 2-proceso B): $N = 66$, $N_A = 62$, $L_D/D = 19$ mol/mol, $P_1 = 3,8$ bar y $T_1 = 47$ °C.

Piso de separación	M_V (g/mol)	M_L (g/mol)	ρ_V (kg/m ³)	ρ_L (kg/m ³)	$\mu_V \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$k_V \cdot 10^2$ (W/m/K)	$k_L \cdot 10^2$ (W/m/K)
1 (condensador)	69,065	131,950	10,383	1239,850	1,473	22,184	1,582	6,634
2	131,591	134,578	18,882	1184,196	1,226	18,498	0,927	5,978
3	134,140	135,024	19,221	1179,087	1,223	18,181	0,918	5,896
4	134,568	135,197	19,279	1176,900	1,224	18,042	0,917	5,859
5	134,733	135,282	19,302	1175,809	1,224	17,975	0,917	5,841
6	134,814	135,325	19,314	1175,257	1,224	17,941	0,917	5,831
7	134,856	135,347	19,321	1174,977	1,224	17,924	0,917	5,827
8	134,877	135,359	19,325	1174,834	1,224	17,916	0,917	5,825
9	134,888	135,365	19,327	1174,761	1,224	17,912	0,917	5,824
10	134,894	135,368	19,329	1174,722	1,224	17,910	0,917	5,823
11	134,897	135,370	19,331	1174,701	1,224	17,909	0,917	5,823
12	134,899	135,371	19,332	1174,690	1,224	17,908	0,917	5,823
13	134,900	135,372	19,333	1174,683	1,224	17,908	0,917	5,823
14	134,901	135,372	19,335	1174,679	1,224	17,908	0,917	5,823
15	134,901	135,373	19,336	1174,677	1,224	17,908	0,917	5,823
16	134,902	135,373	19,337	1174,677	1,224	17,908	0,917	5,823
17	134,902	135,374	19,338	1174,678	1,224	17,908	0,917	5,823

Piso de separación	M_V (g/mol)	M_L (g/mol)	ρ_V (kg/m ³)	ρ_L (kg/m ³)	$\mu_V \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$k_V \cdot 10^2$ (W/m/K)	$k_L \cdot 10^2$ (W/m/K)
18	134,902	135,374	19,340	1174,681	1,224	17,908	0,917	5,823
19	134,903	135,375	19,341	1174,685	1,224	17,908	0,917	5,823
20	134,903	135,375	19,342	1174,692	1,224	17,908	0,917	5,823
21	134,904	135,376	19,343	1174,701	1,224	17,909	0,917	5,823
22	134,905	135,377	19,344	1174,713	1,225	17,909	0,917	5,823
23	134,906	135,378	19,346	1174,728	1,225	17,910	0,917	5,823
24	134,907	135,380	19,347	1174,748	1,225	17,911	0,917	5,823
25	134,908	135,381	19,348	1174,772	1,225	17,912	0,917	5,824
26	134,910	135,383	19,350	1174,802	1,225	17,914	0,917	5,824
27	134,911	135,385	19,351	1174,839	1,225	17,915	0,917	5,824
28	134,914	135,388	19,352	1174,885	1,225	17,918	0,917	5,825
29	134,916	135,391	19,354	1174,940	1,225	17,920	0,917	5,825
30	134,919	135,395	19,355	1175,008	1,225	17,924	0,917	5,826
31	134,923	135,399	19,357	1175,089	1,225	17,928	0,917	5,827
32	134,927	135,405	19,358	1175,188	1,225	17,933	0,917	5,828
33	134,932	135,411	19,360	1175,306	1,225	17,938	0,917	5,829
34	134,938	135,419	19,362	1175,449	1,225	17,946	0,917	5,831
35	134,946	135,428	19,364	1175,621	1,225	17,954	0,917	5,832
36	134,955	135,439	19,366	1175,828	1,225	17,964	0,917	5,834
37	134,965	135,452	19,368	1176,077	1,225	17,977	0,917	5,837
38	134,978	135,468	19,371	1176,376	1,225	17,992	0,917	5,840
39	134,993	135,487	19,374	1176,735	1,225	18,010	0,917	5,844
40	135,011	135,510	19,377	1177,167	1,225	18,032	0,917	5,848
41	135,032	135,537	19,381	1177,687	1,225	18,058	0,917	5,854
42	135,058	135,570	19,385	1178,313	1,225	18,089	0,917	5,860
43	135,090	135,609	19,389	1179,066	1,225	18,127	0,917	5,868
44	135,128	135,657	19,395	1179,976	1,224	18,173	0,917	5,877
45	135,173	135,715	19,401	1181,075	1,224	18,229	0,917	5,889
46	135,228	135,785	19,408	1182,406	1,224	18,298	0,917	5,903
47	135,295	135,870	19,417	1184,022	1,224	18,381	0,917	5,919
48	135,376	135,974	19,427	1185,991	1,224	18,483	0,916	5,940
49	135,476	136,102	19,439	1188,399	1,224	18,608	0,916	5,965
50	135,598	136,261	19,454	1191,358	1,224	18,764	0,916	5,997
51	135,749	136,458	19,472	1195,015	1,224	18,960	0,916	6,035
52	135,938	136,707	19,494	1199,568	1,224	19,206	0,916	6,084
53	136,175	137,024	19,521	1205,284	1,224	19,522	0,915	6,146
54	136,477	137,433	19,555	1212,534	1,223	19,933	0,915	6,225
55	136,868	137,973	19,598	1221,838	1,223	20,477	0,914	6,328
56	137,383	138,703	19,655	1233,935	1,223	21,213	0,913	6,464
57	138,079	139,720	19,729	1249,854	1,223	22,235	0,913	6,646
58	139,049	141,195	19,829	1270,887	1,223	23,685	0,912	6,890
59	140,454	143,430	19,967	1297,896	1,223	25,718	0,911	7,204
60	142,582	146,924	20,163	1327,684	1,224	28,151	0,910	7,514
61	145,903	152,101	20,446	1343,188	1,228	29,156	0,911	7,498
62	150,812	158,146	20,854	1320,264	1,235	26,316	0,913	6,831
63	157,618	163,453	21,491	1270,008	1,243	21,972	0,912	5,931

Piso de separación	M_V (g/mol)	M_L (g/mol)	ρ_V (kg/m ³)	ρ_L (kg/m ³)	$\mu_V \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$k_V \cdot 10^2$ (W/m/K)	$k_L \cdot 10^2$ (W/m/K)
64	163,176	166,775	22,056	1227,077	1,251	19,120	0,912	5,331
65	166,659	168,462	22,440	1202,429	1,255	17,728	0,911	5,034
66 (caldera)	168,426	169,216	22,644	1190,720	1,257	17,117	0,910	4,903

Tabla 3.49 (CONTINUACIÓN). Perfil de propiedades en la columna D-240 (área 2-proceso B): $N = 66$, $N_A = 62$, $L_D/D = 19$ mol/mol, $P_1 = 3,8$ bar y $T_1 = 47$ °C.

Piso de separación	$\sigma \cdot 10^2$ (N/m)	$c_{p,v}$ (J/kg/K)	$c_{p,L}$ (J/kg/K)	H_V (J/mol)	H_L (J/mol)	índice $M \cdot 10^5$ (N/m)	factor F (N/m ²) ^{0,5}
1 (condensador)	1,452	779,21	902,63	-239778	-503740		
2	1,190	620,47	942,75	-475919	-512159	-261,610	1,04
3	1,183	618,45	943,03	-486916	-514232	-7,036	1,17
4	1,182	618,11	942,76	-488991	-515087	-0,707	1,18
5	1,182	617,97	942,59	-489822	-515508	-0,198	1,18
6	1,182	617,90	942,50	-490230	-515724	-0,102	1,18
7	1,182	617,87	942,44	-490438	-515835	-0,065	1,18
8	1,182	617,85	942,40	-490546	-515893	-0,047	1,18
9	1,182	617,85	942,36	-490602	-515924	-0,037	1,18
10	1,182	617,84	942,33	-490632	-515940	-0,032	1,18
11	1,182	617,85	942,30	-490648	-515948	-0,029	1,18
12	1,182	617,85	942,26	-490656	-515953	-0,027	1,18
13	1,182	617,85	942,22	-490661	-515956	-0,026	1,18
14	1,182	617,85	942,17	-490664	-515958	-0,026	1,18
15	1,182	617,85	942,11	-490666	-515960	-0,025	1,18
16	1,182	617,86	942,04	-490668	-515962	-0,025	1,18
17	1,182	617,86	941,96	-490669	-515963	-0,025	1,18
18	1,182	617,86	941,86	-490671	-515966	-0,024	1,18
19	1,181	617,86	941,75	-490673	-515968	-0,024	1,18
20	1,181	617,87	941,62	-490676	-515971	-0,024	1,18
21	1,181	617,87	941,46	-490679	-515974	-0,023	1,18
22	1,181	617,87	941,28	-490682	-515978	-0,023	1,18
23	1,181	617,87	941,06	-490687	-515983	-0,023	1,18
24	1,181	617,87	940,81	-490691	-515990	-0,022	1,18
25	1,181	617,87	940,53	-490697	-515997	-0,021	1,18
26	1,181	617,87	940,20	-490704	-516005	-0,020	1,18
27	1,181	617,87	939,83	-490713	-516016	-0,019	1,18
28	1,181	617,87	939,40	-490723	-516028	-0,018	1,18
29	1,181	617,87	938,92	-490735	-516043	-0,017	1,18
30	1,181	617,87	938,39	-490749	-516061	-0,015	1,18
31	1,181	617,87	937,81	-490767	-516082	-0,013	1,18
32	1,181	617,86	937,16	-490787	-516108	-0,011	1,18
33	1,181	617,86	936,47	-490812	-516139	-0,008	1,18
34	1,181	617,85	935,73	-490841	-516175	-0,005	1,18
35	1,181	617,84	934,94	-490876	-516219	-0,001	1,18
36	1,181	617,83	934,12	-490918	-516272	0,004	1,18

Piso de separación	$\sigma \cdot 10^2$ (N/m)	$c_{p,v}$ (J/kg/K)	$c_{p,L}$ (J/kg/K)	H_v (J/mol)	H_L (J/mol)	índice $M \cdot 10^5$ (N/m)	factor F (N/m ²) ^{0,5}
37	1,181	617,82	933,27	-490968	-516335	0,010	1,18
38	1,181	617,80	932,40	-491028	-516411	0,017	1,18
39	1,181	617,78	931,52	-491100	-516502	0,025	1,18
40	1,181	617,75	930,63	-491186	-516611	0,035	1,18
41	1,181	617,72	929,74	-491290	-516743	0,047	1,18
42	1,181	617,68	928,83	-491414	-516901	0,061	1,18
43	1,182	617,63	927,91	-491564	-517092	0,079	1,18
44	1,182	617,57	926,96	-491744	-517322	0,100	1,18
45	1,182	617,50	925,96	-491962	-517601	0,125	1,18
46	1,182	617,42	924,86	-492225	-517939	0,156	1,18
47	1,182	617,32	923,63	-492545	-518351	0,194	1,18
48	1,182	617,19	922,18	-492934	-518855	0,241	1,18
49	1,183	617,04	920,42	-493410	-519475	0,299	1,18
50	1,183	616,85	918,18	-493994	-520241	0,371	1,18
51	1,183	616,61	915,25	-494717	-521196	0,461	1,18
52	1,184	616,32	911,26	-495618	-522398	0,574	1,18
53	1,185	615,96	905,64	-496752	-523929	0,719	1,18
54	1,186	615,51	897,47	-498196	-525909	0,907	1,19
55	1,187	614,93	885,14	-500062	-528520	1,152	1,19
56	1,188	614,18	865,85	-502522	-532046	1,474	1,19
57	1,190	613,20	834,52	-505841	-536962	1,895	1,19
58	1,193	611,88	782,19	-510464	-544088	2,419	1,19
59	1,196	610,09	695,82	-517151	-554891	2,924	1,19
60	1,198	607,61	577,34	-527259	-571789	2,631	1,20
61	1,196	604,25	536,08	-542987	-596832	-1,715	1,20
62	1,182	600,12	718,11	-566180	-625917	-65,110	1,20
63	1,150	595,27	860,71	-597953	-651066	-31,260	1,22
64	1,121	592,09	883,49	-624193	-666538	-29,710	1,24
65	1,102	590,39	886,56	-640595	-674220	-18,790	1,26
66 (caldera)	1,093	589,61	887,35	-648822	-677475		

Tabla 3.50. Perfil de propiedades en la columna D-260 (área 2-proceso B): $N = 28$, $N_A = 4$, $L_D/D = 8$ mol/mol, $P_1 = 3,1$ bar y $T_1 = 34$ °C.

Piso de separación	T (°C)	P (bar)	$q_{n,v}$ (mol/s)	$q_{n,L}$ (mol/s)	$q_{m,v}$ (kg/s)	$q_{m,L}$ (kg/s)	$q_{v,v} \cdot 10^2$ (m ³ /s)	$q_{v,L} \cdot 10^2$ (m ³ /s)
1 (condensador)	34,00	3,100	0,0297	7,8114	0,0022	0,9297	0,0233	0,0719
2	58,25	3,100	8,7879	8,3248	1,0446	1,0629	7,3070	0,0719
3	63,07	3,100	9,3012	8,3906	1,1778	1,0990	7,8176	0,0840
4	65,04	3,101	9,3670	10,3342	1,2139	1,3700	7,9018	0,1042
5	66,68	3,101	9,6467	10,3655	1,2768	1,3871	8,1591	0,1118
6	67,51	3,101	9,6780	10,3794	1,2939	1,3962	8,1945	0,1144
7	67,98	3,101	9,6919	10,3869	1,3031	1,4013	8,2106	0,1160
8	68,24	3,102	9,6994	10,3910	1,3082	1,4043	8,2190	0,1168
9	68,40	3,102	9,7035	10,3933	1,3111	1,4059	8,2233	0,1173

Piso de separación	T (°C)	P (bar)	$q_{n,v}$ (mol/s)	$q_{n,L}$ (mol/s)	$q_{m,v}$ (kg/s)	$q_{m,L}$ (kg/s)	$q_{v,v} \cdot 10^2$ (m ³ /s)	$q_{v,L} \cdot 10^2$ (m ³ /s)
10	68,49	3,102	9,7058	10,3945	1,3128	1,4069	8,2254	0,1176
11	68,54	3,103	9,7070	10,3952	1,3138	1,4074	8,2263	0,1177
12	68,57	3,103	9,7077	10,3956	1,3143	1,4077	8,2264	0,1178
13	68,59	3,103	9,7081	10,3959	1,3146	1,4079	8,2262	0,1179
14	68,61	3,104	9,7084	10,3960	1,3148	1,4080	8,2258	0,1179
15	68,62	3,104	9,7085	10,3961	1,3149	1,4081	8,2252	0,1179
16	68,62	3,104	9,7086	10,3962	1,3150	1,4081	8,2246	0,1179
17	68,63	3,104	9,7087	10,3963	1,3150	1,4082	8,2240	0,1179
18	68,63	3,105	9,7088	10,3964	1,3151	1,4082	8,2233	0,1180
19	68,64	3,105	9,7089	10,3965	1,3151	1,4082	8,2226	0,1180
20	68,64	3,105	9,7090	10,3966	1,3151	1,4082	8,2219	0,1180
21	68,65	3,106	9,7091	10,3967	1,3151	1,4083	8,2212	0,1180
22	68,65	3,106	9,7092	10,3968	1,3151	1,4083	8,2205	0,1180
23	68,65	3,106	9,7093	10,3969	1,3151	1,4083	8,2199	0,1180
24	68,66	3,107	9,7094	10,3971	1,3152	1,4083	8,2192	0,1180
25	68,66	3,107	9,7096	10,3972	1,3152	1,4083	8,2185	0,1180
26	68,67	3,107	9,7097	10,3973	1,3152	1,4083	8,2178	0,1180
27	68,67	3,108	9,7098	10,3974	1,3152	1,4083	8,2171	0,1180
28 (caldera)	68,67	3,108	9,7099	0,6875	1,3152	0,0931	8,2164	0,1180

Tabla 3.50 (CONTINUACIÓN). Perfil de propiedades en la columna D-260 (área 2-proceso B): $N = 28$, $N_A = 4$, $L_D/D = 8$ mol/mol, $P_1 = 3,1$ bar y $T_1 = 34$ °C.

Piso de separación	M_V (g/mol)	M_L (g/mol)	ρ_V (kg/m ³)	ρ_L (kg/m ³)	$\mu_V \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$k_V \cdot 10^2$ (W/m/K)	$k_L \cdot 10^2$ (W/m/K)
1 (condensador)	75,602	119,012	9,644	1292,398	1,256	29,618	1,171	8,678
2	118,866	127,675	14,295	1265,161	1,174	25,344	0,903	7,601
3	126,627	130,975	15,066	1240,833	1,182	22,635	0,892	6,931
4	129,591	132,566	15,362	1225,521	1,187	21,279	0,890	6,589
5	132,360	133,816	15,649	1212,048	1,190	20,226	0,886	6,320
6	133,700	134,516	15,790	1204,105	1,192	19,663	0,885	6,173
7	134,449	134,915	15,871	1199,557	1,193	19,363	0,884	6,094
8	134,876	135,143	15,917	1197,004	1,193	19,204	0,884	6,051
9	135,121	135,273	15,944	1195,588	1,193	19,120	0,883	6,029
10	135,261	135,348	15,960	1194,808	1,193	19,077	0,883	6,017
11	135,341	135,391	15,970	1194,380	1,193	19,055	0,883	6,010
12	135,387	135,416	15,977	1194,145	1,193	19,044	0,883	6,007
13	135,414	135,431	15,981	1194,015	1,193	19,039	0,883	6,006
14	135,429	135,439	15,984	1193,942	1,193	19,036	0,883	6,005
15	135,439	135,444	15,986	1193,899	1,193	19,035	0,883	6,004
16	135,444	135,447	15,988	1193,873	1,193	19,034	0,883	6,004
17	135,447	135,449	15,990	1193,855	1,193	19,034	0,883	6,004
18	135,449	135,450	15,992	1193,841	1,193	19,034	0,883	6,004
19	135,450	135,451	15,993	1193,830	1,193	19,033	0,883	6,004
20	135,451	135,451	15,995	1193,820	1,193	19,033	0,883	6,004

Piso de separación	M_V (g/mol)	M_L (g/mol)	ρ_V (kg/m ³)	ρ_L (kg/m ³)	$\mu_V \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$\mu_L \cdot 10^5$ (N·s/m ²)	$k_V \cdot 10^2$ (W/m/K)	$k_L \cdot 10^2$ (W/m/K)
21	135,451	135,451	15,997	1193,810	1,193	19,032	0,883	6,004
22	135,451	135,451	15,998	1193,801	1,193	19,032	0,883	6,004
23	135,451	135,452	16,000	1193,791	1,193	19,031	0,883	6,004
24	135,452	135,452	16,001	1193,782	1,193	19,031	0,883	6,004
25	135,452	135,452	16,003	1193,772	1,193	19,030	0,883	6,003
26	135,452	135,452	16,004	1193,763	1,193	19,030	0,883	6,003
27	135,452	135,452	16,006	1193,753	1,193	19,029	0,883	6,003
28 (caldera)	135,452	135,452	16,007	1193,744	1,193	19,029	0,883	6,003

Tabla 3.50 (CONTINUACIÓN). Perfil de propiedades en la columna D-260 (área 2-proceso B): $N = 28$, $N_A = 4$, $L_D/D = 8$ mol/mol, $P_1 = 3,1$ bar y $T_1 = 34$ °C.

Piso de separación	$\sigma \cdot 10^2$ (N/m)	$c_{p,V}$ (J/kg/K)	$c_{p,L}$ (J/kg/K)	H_V (J/mol)	H_L (J/mol)	índice $M \cdot 10^5$ (N/m)	factor F (N/m ²) ^{0,5}
1 (condensador)	1,453	695,65	969,49	-238232	-439057		
2	1,291	623,83	955,74	-412595	-478618	-161,28	1,13
3	1,275	616,38	941,49	-449462	-494956	-16,43	1,24
4	1,271	613,31	935,35	-464302	-502911	-57,61	1,27
5	1,266	610,78	931,60	-477859	-509129	-4,509	1,32
6	1,264	609,57	929,68	-484599	-512626	-1,619	1,33
7	1,264	608,93	928,68	-488380	-514621	-0,8479	1,34
8	1,263	608,60	928,16	-490535	-515762	-0,4992	1,34
9	1,263	608,43	927,87	-491766	-516415	-0,3122	1,34
10	1,263	608,34	927,72	-492472	-516790	-0,2049	1,34
11	1,262	608,29	927,66	-492876	-517006	-0,1413	1,34
12	1,262	608,27	927,67	-493109	-517131	-0,1027	1,34
13	1,262	608,27	927,71	-493244	-517203	-0,07897	1,34
14	1,262	608,26	927,76	-493322	-517245	-0,06427	1,34
15	1,262	608,27	927,77	-493367	-517270	-0,05509	1,34
16	1,262	608,27	927,76	-493394	-517284	-0,04933	1,34
17	1,262	608,27	927,74	-493409	-517292	-0,0457	1,34
18	1,262	608,28	927,72	-493419	-517297	-0,0434	1,34
19	1,262	608,28	927,70	-493424	-517300	-0,04194	1,34
20	1,262	608,29	927,69	-493427	-517301	-0,041	1,34
21	1,262	608,29	927,68	-493429	-517302	-0,04039	1,34
22	1,262	608,29	927,68	-493430	-517302	-0,04	1,34
23	1,262	608,30	927,68	-493430	-517302	-0,03975	1,34
24	1,262	608,30	927,68	-493431	-517302	-0,03958	1,34
25	1,262	608,31	927,68	-493431	-517302	-0,03948	1,34
26	1,262	608,31	927,69	-493431	-517301	-0,0394	1,34
27	1,262	608,32	927,69	-493431	-517301	-0,03935	1,34
28 (caldera)	1,262	608,32	927,70	-493430	-517301		

Anexo 3.E

A continuación, se describe el procedimiento seguido en el diseño mecánico de las columnas de los procesos A y B. Los recipientes a presión son típicamente diseñados, fabricados, instalados, inspeccionados y probados atendiendo a la sección VIII del código ASME. En concreto, se siguió la división I de dicho código para recipientes sometidos a una presión entre 15 psig (~1 barg) y 3000 psig (~207 barg). Esta norma es apropiada para estas columnas, ya que su presión de operación es del orden de 3-5 bar.

El diseño se efectuó atendiendo a las indicaciones recogidas en las referencias [18] y [35], y aquí se aplica a la columna D-440 del área 4 (proceso A).

a) Determinación de las condiciones iniciales necesarias para el diseño (D_i , P_d , T_d , h_c y s)

En primer lugar se deben fijar el diámetro interno de la columna (D_i), la presión (P_d) y la temperatura (T_d) de diseño y la altura (h_c) de la carcasa cilíndrica de la columna. También se debe estimar la máxima tensión de diseño (s) del material de construcción utilizado bajo las condiciones de operación.

D_i se tomó igual al diámetro del lecho de relleno (d).

P_d es la máxima presión de trabajo en la columna D-440 incrementada en un 10 %. La máxima presión de trabajo se calculó como la suma de la presión en el fondo de la columna (4,11 bar) y la presión hidrostática debida al líquido que se podría acumular en esta zona cuya altura es igual a D_i . Se recomienda que la altura libre sin relleno en los extremos superior e inferior de la columna sea como mínimo $D_i/2$ [26].

Se consideró que la máxima temperatura que se podía alcanzar en la columna, utilizada como T_d , era la temperatura crítica media de la corriente de residuo.

h_c no sólo debe incluir la altura del relleno (tabla 3.24) sino también la altura de los elementos internos. La columna D-440 comprendía 3 soportes de relleno, 3 distribuidores de líquido y 2 colectores. Además, hay que considerar los tramos sin relleno en los extremos superior e inferior donde se localizan las entradas/salidas de destilado y residuo, así como el tramo de entrada de alimentación. A este respecto, se efectuaron las siguientes aproximaciones:

- Se utilizó una altura igual a $D_i/2$ para la zona de alimentación y destilado, y una altura igual a D_i para la zona de residuo.
- No se encontraron datos sobre la altura del soporte TE de Sulzer, entonces se utilizó como referencia la altura del soporte SP2 de Raschig (0,12 m).
- Dado que tampoco se disponía de información para el colector SL de Sulzer, se utilizó la altura del colector CV de Raschig (0,20 m).
- La altura de líquido en el distribuidor, cuyo valor mínimo bajo condiciones de diseño debe ser 0,05 m, es proporcional al cuadrado del caudal de líquido [40]. Por tanto, si se considera como situación más desfavorable una relación entre el caudal máximo y el caudal de diseño de 2:1, la altura de líquido sobre el distribuidor debe ser 4:1. Es decir, la altura mínima que debería tener cada distribuidor es de 0,2 m.
- Entre cada distribuidor y el relleno debe haber una separación del orden de 0,15 m [26].

El material de construcción elegido para las columnas de destilación de este proceso es el acero inoxidable ASTM 316. Su máxima tensión a la temperatura de diseño (s) se estimó a partir de los datos recogidos en la tabla 3.44 (anexo C).

La tabla 3.51 recoge los valores de D_i , T_d , P_d , h_c y s finalmente utilizados.

Tabla 3.51. Valores de D_i , P_d , T_d , h_c y s utilizados en el diseño mecánico de la columna D-440 (área 4-proceso A).

D_i (m)	P_d (bar)	T_d (°C)	h_c (m)	s (bar)
0,850	4,63	233	14,91	1318

b) Cálculo del espesor de la carcasa cilíndrica y las tapas superior e inferior de la columna

Los espesores del cuerpo cilíndrico (t_c) y los cierres torisféricos (t_t) de la columna se determinaron, respectivamente, a partir de las ecuaciones (3.24) y (3.25).

$$t_c = \frac{P_d (D_i / 2)}{sJ - 0,6P_d} \quad (3.24)$$

$$t_t = \frac{P_d R_c C_{ck}}{2sJ + P_d (C_{ck} - 0,2)} \quad (3.25)$$

donde:

- J es el coeficiente de soldadura. Los cierres son de una pieza y, por tanto, carecen de soldadura y $J = 1$. Dada las dimensiones de la carcasa cilíndrica, se puede admitir la presencia de algún punto de soldadura de inspección puntual. Es decir, $J = 0,85$.
- R_c es el radio de corona del cierre torisférico (hoja de diseño mecánico 3.3). Es habitual que la relación R_c/D_c sea 0,8 ó 1. Como todavía no se dispone de datos relativos al diámetro externo (D_c) de la columna y se desea minimizar la altura, se utilizó $R_c/D_i = 0,8$.
- C_{ck} es el factor de concentración de la tensión en el cierre torisférico, estando definido mediante la siguiente ecuación:

$$C_{ck} = 0,25 \left(3 + \sqrt{R_c/R_k} \right) \quad (3.26)$$

- R_k es el radio del cierre torisférico en la zona de contacto con el cuerpo cilíndrico (hoja de diseño mecánico 3.3). Normalmente $R_k/R_c = 0,06$.

Existe un espesor mínimo de pared necesario para garantizar que el recipiente es suficientemente rígido para soportar su propio peso y cualquier otra carga fortuita. El espesor mínimo para recipientes de diámetro ≤ 1 m es 0,003 m, valor al que hay que añadir 0,002 m como corrosión mínima permitida (t_{ca}) sobre el material.

Cuando se aplicaron las ecuaciones (3.24) y (3.25) sobre la columna D-440, t_c y t_t no alcanzaron el mínimo recomendado. Por tanto, se asumió $t_c = t_t = 0,005$ m.

Si $D_i = 0,850$ m, entonces $D_c = 0,855$ m.

c) Cálculo del refuerzo en las zonas “abiertas” de la columna

Las zonas “abiertas” del recipiente son, en principio, aquéllas en las que se establecen las conexiones de entrada y salida de alimentación, destilado o residuo.

Para la alimentación en fase líquida se recomiendan [33] velocidades de entrada a la columna del orden de 3-5 ft/s (0,9-1,5 m/s). Por otro lado, se habla [41] de velocidades típicas en tubería de 5-6 ft/s (1,5-1,8 m/s) en fase líquida y 2000-5000 ft/min (10-25 m/s) en fase gas. En particular, se asumió una velocidad de 5 ft/s (~1,5 m/s) para la alimentación, el reflujo de entrada a la columna y la corriente de residuo que la abandona. Por otro lado, se admitió una velocidad de 2000 ft/min (~10 m/s) para el destilado en fase vapor que se dirige al condensador y la fracción de residuo recirculada de vuelta a la columna. A partir de los valores para la velocidad y el caudal de dichas corrientes (tablas 3.42 y 3.47), se estimó el diámetro nominal (d_n) así como el diámetro interno (d_i) de la tubería 40S conectada [42].

Entonces, se debe comprobar si las paredes del recipiente y las conexiones son suficientes para soportar las tensiones adicionales, o bien si es necesario un refuerzo complementario. La comprobación abarcó los siguientes pasos:

- Cálculo del área que es necesario reforzar (A_r).

$$A_r = d_i t_c F \quad (3.27)$$

donde F es un factor de corrección cuyo valor se ha tomado igual a la unidad.

- Cálculo de la superficie de refuerzo que aportan las paredes del recipiente y la conexión en cada zona “abierta” (A_a).

$$A_a = A_{a1} + A_{a2} \quad (3.28)$$

$$A_{a1} \text{ debe ser el mayor valor de } \begin{cases} A_{a1} = (t_c - t_{ca}) d_i \\ A_{a1} = 2(t_c - t_{ca})(t_c - t_{ca} + t_n) \end{cases} \quad (3.29)$$

$$A_{a2} \text{ debe ser el menor valor de } \begin{cases} A_{a2} = 2(t_n - t_m) 2,5(t_c - t_{ca}) \\ A_{a2} = 2(t_n - t_m) 2,5 t_n \end{cases} \quad (3.30)$$

donde:

- t_n es el espesor de la tubería 40S [42].
- t_m es el espesor mínimo requerido para la pared de la conexión (ecuación (3.24)).
- Si $A_a \leq A_r$, entonces las paredes del recipiente y la conexión no son suficientes y se debe incluir un anillo de refuerzo adicional.
- Estimación del espesor (t_a) y diámetro exterior (D_a) del anillo de refuerzo, tal que se cumplan las siguientes condiciones:

$$D_a \leq 2d_i \quad (3.31)$$

$$A_{a'} = A_r - A_a \quad (3.32)$$

$$A_a = (D_a - d_i - 2t_n)t_a \quad (3.33)$$

donde A_a es la superficie que debe reforzar el anillo.

Cuando se aplicó este procedimiento a las zonas “abiertas” anteriormente consideradas, se comprobó que todas las conexiones requerían un refuerzo adicional (tabla 3.52).

Tabla 3.52. Zona “abiertas” y refuerzo adicional en la columna D-440 (área 4-proceso A).

Zona abierta	Tipo de conexión	d_n (mm)	t_n (mm)	D_a (mm)	t_a (mm)
A (alimentación)	40S inserta	25	3,378	35	2
B (corriente hacia condensador)	40S inserta	125	6,553	220	2
C (reflujo de destilado)	40S inserta	40	3,683	62	2
D (reflujo de residuo)	40S inserta	125	6,553	220	2
E (corriente hacia caldera)	40S inserta	50	3,912	84	2

d) Cálculo del peso muerto y otras cargas que debe soportar la columna

El principal peso muerto que debe soportar la columna se debe al cuerpo cilíndrico y al relleno.

El peso debido a la carcasa cilíndrica (W_c) se calcula como indica la siguiente ecuación :

$$W_c = C_c \pi \rho_m D_m g (h_c + 0,8D_m) t_c \quad (3.34)$$

donde:

- C_c es una factor de corrección que tiene en cuenta los elementos internos de la columna y cuyo valor es 1,15 para columnas de destilación.
- ρ_m es la densidad del acero inoxidable ASTM 316 (tabla 3.44).
- D_m es el diámetro medio del recipiente, esto es, $D_i + t_c$.

El peso del relleno (W_p) se calcula, tal y como muestra la ecuación (3.35), a partir de la altura ($N \times HETP$), diámetro (d), superficie específica (a_p) y fracción hueca (ε) del lecho de relleno y la densidad del acero ASTM 316 (ρ_m). Todos estos datos se recogen en la tabla 3.44 y en las tablas 3.21 y 3.24.

$$W_p = \frac{\pi d^2}{4} (N \times HETP) (1 - \varepsilon) \rho_m g \quad (3.35)$$

Otra posible carga a la que se puede someter la columna es la tensión de torsión debida al viento (M_v). Está previsto que todas estas columnas se ubiquen en el interior de una nave que dispone

de una zona abierta en su parte superior. Por tanto, por seguridad es recomendable el cálculo de M_v :

$$M_v = P_v (D_i + 2t_c) \frac{h_c^2}{2} \quad (3.36)$$

donde P_v es la presión dinámica del viento cuyo valor medio en el territorio español es de 500 N/m².

En la tabla 3.53 se muestran los valores obtenidos para las cargas que debe resistir la columna.

Tabla 3.53. Principales cargas que debe soportar la columna D-440 (área 4-proceso A).

$W = W_c + W_p$ (N)	M_v (N·m)
29700	47800

Con los datos de la tabla 3.53 se realizó un análisis de las tensiones debidas a la presión, los pesos muertos y el viento, y también se valoró la estabilidad elástica de la columna. En este trabajo sólo se comentan los resultados del análisis, pudiendo consultar las ecuaciones utilizadas en [18]. En concreto, se comprobó que la máxima tensión a la que puede estar sometida la columna está muy por debajo de s . El análisis de estabilidad también resultó satisfactorio.

e) Diseño del soporte de la columna

Se deben estimar el diámetro (D_f), el espesor de pared (t_f) y la altura (h_f) del soporte tipo falda de la columna. Además, hay que determinar las dimensiones del anillo situado en su base donde se asientan los tornillos con los que la columna se asegura a los cimientos. El anillo debe acomodar, al menos, 8 tornillos estándar de cabeza hexagonal de diámetro D_t y con una distancia mínima entre cada dos (d_t) de aproximadamente 600 mm.

Cada tornillo debe soportar una tensión definida mediante su superficie (A_t) como:

$$A_t = \frac{1}{N_t s_t} \left(\frac{4M_{vf}}{D_{af}} - W \right) \quad (3.37)$$

donde:

- N_t es el número de tornillos en el anillo de la base.
- s_t es la máxima tensión de diseño admitida en los tornillos, normalmente $125 \cdot 10^6$ N/m².
- D_{af} es el diámetro del anillo en la circunferencia donde se asientan los tornillos.
- M_{vf} es la tensión total de torsión en la base calculada mediante la ecuación (3.38).

$$M_{vf} = P_v (D_f + 2t_f) \frac{(h_c + h_f)^2}{2} \quad (3.38)$$

Inicialmente, se consideró una falda cilíndrica con D_f igual al diámetro interno de la columna, y se tanteó el valor de D_{af} con el propósito de cumplir los requisitos antes mencionados. No obstante, la falda cilíndrica no permitía cumplir tales objetivos y hubo que recurrir a una falda cónica. Su diámetro en el extremo superior ($D_{f,sup}$) es igual al diámetro interno de la columna. En esta ocasión, no sólo hubo que buscar el valor más adecuado para D_{af} sino también para el diámetro de la falda en el extremo inferior ($D_{f,inf}$). θ_f es el ángulo en la base de la falda cónica (ecuación (3.39)). Como t_f se utilizó el valor mínimo recomendado de 6 mm y para h_f un valor un 10 % superior a $D_{f,sup}$.

$$\theta_f = \arctan \frac{D_{f,inf}}{D_{f,inf} - D_{f,sup}} \quad (3.39)$$

Las dimensiones definitivas para la falda cónica de la columna D-440 se recogen en la tabla 3.54.

Tabla 3.54. Dimensiones de la falda cónica utilizada como soporte en la columna D-440.

$D_{f,sup}$ (m)	$D_{f,inf}$ (m)	θ_f (°)	t_f (m)	h_f (m)	$D_{a,t}$ (m)	N_t	Tornillo	D_t (mm)	A_t (mm ²)	d_t (mm)
0,850	1,28	80,5	0,006	0,935	1,48	8	M16	24	157	580

El soporte de la columna debe resistir todas las cargas a las que se puede someter. Por ello se evaluaron los esfuerzos de tensión y compresión, comprobando en ambos casos que el diseño de su estructura era correcto. Las ecuaciones empleadas se pueden consultar en [18].

f) Diseño de las bridas y las juntas

El acero inoxidable ASTM 316 pertenece al grupo de materiales 2.2 de acuerdo con el código ASME B16.5. La tabla de las combinaciones adecuadas de presión y temperatura para los materiales del grupo 2.2 [43], indica que la primera clase a la que se acomodan las condiciones de diseño de la columna D-440 es la clase 150 lb. En esta clase, el diámetro nominal de las tuberías conectadas mediante bridas oscila entre ½" (15 mm) y 24" (600 mm). Cuando el diámetro es superior a 24" (600 mm) hay que recurrir a bridas de la clase 150# para grandes diámetros, cubiertas por el Estándar Industrial (*Industry Standard*) aunque no estrictamente por el código ASME.

Atendiendo a las dimensiones disponibles para las bridas de tipo deslizante (*slip-on*) de la clase 150 lb y al diámetro del cuerpo cilíndrico de la columna D-440, la brida estándar que mejor se ajusta tiene un diámetro interno de 34,19" (0,868 m) [44-45]. Por otro lado, el diámetro nominal de la tubería necesaria es 34" (0,864 m). Es decir, el diámetro externo de la carcasa cilíndrica de la columna debería ser 34" (0,864 m). En el código ASME, las tuberías estándar de acero

inoxidable se construyen hasta diámetros nominales de 30" (750 mm). Por tanto, es probable que el cuerpo cilíndrico y las bridas de esta columna haya que construirlos a medida.

En principio, en la columna D-440 se utilizarán los diámetros interno y externo calculados en etapas anteriores. En otras columnas de este trabajo es factible la utilización de bridas y tuberías de dimensiones estandar.

Por otro lado, la elección de las juntas se realizó teniendo en cuenta la opción habitual en bridas de tipo deslizante (*slip-on*) y los factores M e y para la junta elegida. El factor M o factor de mantenimiento, es la relación entre la carga residual sobre la junta y la presión interna del recipiente. Cuanto mayor sea el valor de M , más conservador es el diseño de la junta y menor probabilidad de fugas en la unión. El factor y representa la mínima tensión de compresión sobre la superficie de contacto de la junta.

Normalmente se utilizan bridas de cara con resalte (*raised face*), para las cuales se recomiendan juntas tipo CGI cuando se trabaja en ambientes corrosivos. Se trata de juntas en espiral (*spiral wound*) con anillos exterior e interior y relleno en la zona en espiral [46-47]. Los anillos exterior e interior así como la cubierta de la zona en espiral son de acero inoxidable ASTM 316. Un material de relleno adecuado y habitual es el grafito. Este material flexible y de baja permeabilidad puede ser utilizado desde temperaturas criogénicas hasta 550 °C en ambientes oxidantes y hasta 800 °C en ambientes no oxidantes. En este tipo de juntas $M = 3$ e $y = 10000$ psi (69 MPa). Las dimensiones de las juntas dependen de las bridas utilizadas. En general, para diámetros internos inferiores a 40" (1016 mm) se recomiendan juntas de 0,175" (4 mm) de espesor y sección transversal con una anchura máxima de 1" (25 mm). En concreto, para diámetros internos de la junta del orden de 24-50" (610-1270 mm) se recomienda una anchura mínima del anillo exterior de ½" (13 mm) y una anchura mínima del anillo interior de ⅜" (10 mm) [46].

3.7 Nomenclatura

a	parámetro de cohesión de la mezcla en las ecuaciones cúbicas de estado, $\text{Pa}\cdot\text{m}^6/\text{mol}^2$
a_i	parámetro de cohesión del componente i de la mezcla en las ecuaciones cúbicas de estado, $\text{Pa}\cdot\text{m}^6/\text{mol}^2$
a_p	superficie específica del relleno, m^2/m^3
A	caudal de la corriente de entrada a la columna de destilación, mol/h
A_5	elongación de rotura, %
A_a	superficie de refuerzo que proporcionan las paredes de las conexiones y el recipiente en una zona "abierta" del mismo, m^2
$A_{a'}$	superficie del anillo de refuerzo utilizado en la zona "abierta" de un recipiente, m^2
A_{a1}	contribución de la pared del recipiente a A_a , m^2
A_{a2}	contribución de la pared de la conexión a A_a , m^2

A^E	energía libre de Helmholtz molar de exceso, J/mol
A_{EOS}^E	energía libre de Helmholtz molar de exceso obtenida a partir de una ecuación cúbica de estado, J/mol
A_{γ}^E	energía libre de Helmholtz molar de exceso obtenida a partir de un modelo de coeficientes de actividad en fase líquida, J/mol
A_r	superficie que es necesario reforzar en la zona “abierta” de un recipiente, m^2
A_s	área de la sección transversal del lecho de relleno, m^2
AlCl_3	tricloruro de aluminio
AsH_3	arsina
ASME	Sociedad americana de ingenieros mecánicos (<i>American Society of Mechanical Engineers</i>)
ASTM	Sociedad americana de ensayos y materiales (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
b	covolumen de la mezcla en las ecuaciones cúbicas de estado, m^3/mol
b_i	covolumen del componente i de la mezcla en las ecuaciones cúbicas de estado, m^3/mol
B	longitud de la base de corrugado en el relleno estructural, m
\mathbf{B}	segundo coeficiente del virial, m^3/mol
BCl_3	tricloruro de boro
B_2H_6	diborano
C	carbono
C_c	factor de corrección utilizado en el cálculo del peso de la carcasa cilíndrica de una columna
C_{ck}	factor de concentración de la tensión en un cierre torisférico
c_m	calor específico del acero inoxidable ASTM 316, J/kg/K
$c_{p,L}$	capacidad calorífica a presión constante del líquido, J/kg/K
$c_{p,V}$	capacidad calorífica a presión constante del vapor, J/kg/K
$C_{s, \text{diseño}}$	factor C correspondiente a las condiciones de diseño de la columna, m/s
$C_{s, \text{inundación}}$	factor C correspondiente a las condiciones de inundación en la columna, m/s
$C_{s, \text{MCO}}$	factor C correspondiente a las condiciones de máxima capacidad de operación en la columna, m/s
CH_4	metano
$CP_{\text{diseño}}$	parámetro de capacidad correspondiente a las condiciones de diseño de la columna
$CP_{\text{inundación}}$	parámetro de capacidad correspondiente a las condiciones de inundación en la columna

CP_{MCO}	parámetro de capacidad correspondiente a las condiciones de máxima capacidad de operación en la columna
Cr	chromo
CVD	deposición química en fase vapor (<i>Chemical Vapour Deposition</i>)
d	diámetro del lecho de relleno, m
d_i	diámetro interno de una tubería, m
d_n	diámetro nominal de una tubería, m
d_t	distancia entre cada dos tornillos situados en la base del soporte de una columna de destilación, mm
D	caudal de la corriente de destilado que abandona la columna de destilación, mol/h
D_a	diámetro exterior del anillo de refuerzo utilizado en la zona “abierta” de un recipiente, m
D_{af}	diámetro del anillo de soporte de una columna en la circunferencia donde se asientan los tornillos, m
D_e	diámetro externo de la columna de destilación, m
D_f	diámetro interno del soporte tipo falda cilíndrica de una columna de destilación, m
$D_{f,inf}$	diámetro interno del soporte tipo falda cónica en su extremo inferior, m
$D_{f,sup}$	diámetro interno del soporte tipo falda cónica en su extremo superior, m
D_i	diámetro interno de la columna de destilación, m
D_m	diámetro medio de la columna de destilación, esto es, D_i+t_c , m
D_t	diámetro de un tornillo estándar de cabeza hexagonal, mm
E	módulo de elasticidad del acero inoxidable ASTM 316, GPa
EN	norma europea (<i>European Norm</i>)
F	factor de corrección utilizado en el cálculo de la superficie a reforzar en la zona “abierta” de un recipiente
F_{LV}	parámetro de flujo
F_p	factor de empaquetamiento del relleno utilizado en las curvas GPDC, m^{-1}
F_t	factor de corrección que, teniendo en cuenta la superficie efectiva del relleno mojada, se aplica en el cálculo de la retención de líquido en la columna (<i>holdup</i>).
factor F	factor de flujo de gas/vapor que circula a través de la columna, $(N/m^2)^{0.5}$
factor M	factor de mantenimiento de una junta
factor y	mínima tensión de compresión sobre la superficie de contacto de una junta, psi
Fr_L	número adimensional de Froude definido para la fase líquida en un relleno estructural de hoja corrugada
g	aceleración de la gravedad, $9,81 m/s^2$

g_{ef}	gravedad efectiva, m/s^2
G	velocidad superficial del líquido en la columna bajo las condiciones de diseño, $m^3/s/m^2$
G^E	energía libre de Gibbs molar de exceso de la mezcla, J/mol
G_{EOS}^E	energía libre de Gibbs molar de exceso de la mezcla obtenida a partir de una ecuación cúbica de estado, J/mol
G_{γ}^E	energía libre de Gibbs molar de exceso de la mezcla obtenida a partir de un modelo de coeficientes de actividad, J/mol
G_{min}	velocidad superficial mínima de líquido en la columna en las condiciones de diseño, $m^3/s/m^2$
$G_{min} @ C_{min}$	velocidad superficial mínima de líquido en la columna en condiciones de capacidad mínima, $m^3/s/m^2$
GPDC	correlaciones generalizadas para la caída de presión en el relleno (<i>Generalized Pressure Drop Correlation</i>)
h	altura de corrugado en el relleno estructural, m
h_c	altura del cuerpo cilíndrica de una columna de destilación, m
h_f	altura del soporte de una columna de destilación, m
h_L	volumen de líquido retenido en el relleno por piso de separación de la columna (<i>holdup</i>), $m^3/piso$
h_p	altura del elemento de relleno estructural, m
h_t	fracción de líquido retenido en el relleno (<i>holdup</i>)
H	flujo de energía de la corriente, W
H_2	hidrógeno
H_L	entalpía del líquido, J/mol
H_V	entalpía del vapor, J/mol
HCl	cloruro de hidrógeno
HETP	altura equivalente del piso teórico (<i>Height Equivalent to a Theoretical Plate</i>), m
índice M	índice de Marangoni, N/m
J	coeficiente de soldadura
JIS	estándar industrial japonés (<i>Japanese Industrial Standard</i>)
k_{ij}	parámetro de interacción binaria utilizado en la regla de mezcla de Wong-Sandler
k_L	conductividad térmica del líquido, W/m/K
k_m	conductividad térmica del acero inoxidable ASTM 316, W/m/K
k_V	conductividad térmica del vapor, W/m/K
KV	resistencia al impacto o tenacidad, J

L_D/D	relación de reflujo externa de destilado en cabeza de columna, mol/mol
L_R/R	relación de reflujo externa de residuo en fondo de columna, mol/mol
M_L	peso molecular medio del líquido, g/mol
M_V	tensión de torsión debida al viento que soporta una columna de destilación, N·m
M_V	peso molecular medio del vapor, g/mol
M_{vf}	tensión de torsión debida al viento en la base de una columna de destilación, N·m
MCO	Máxima Capacidad de Operación
MG-Si	silicio de grado metalúrgico (<i>Metallurgical Grade Silicon</i>)
Mo	molibdeno
N	número total de pisos teóricos de separación de la columna
N_a	número total de pisos teóricos de separación en el sector de agotamiento de la columna
N_A	posición del piso de alimentación
N_e	número total de pisos teóricos de separación en el sector de enriquecimiento de la columna
N_t	número de tornillos utilizados en la base del soporte de una columna de destilación
$N \times HETP$	altura total del lecho de relleno de la columna, m
$N_a \times HETP$	altura total del lecho de relleno del sector de agotamiento de la columna, m
$N_e \times HETP$	altura total del lecho de relleno del sector de enriquecimiento de la columna, m
Ni	níquel
P	presión, bar
P_1	presión en cabeza de columna, bar
P_a	potencia del compresor o de la bomba, W
P_{ci}	presión crítica del compuesto i , bar
P_d	presión utilizada en el diseño mecánico de las columnas de destilación, bar
P_e	presión de la corriente a la entrada del equipo, bar
P_s	presión de la corriente a la salida del equipo, bar
P_v	presión dinámica del viento, N/m ²
PCl ₃	tricloruro de fósforo
PH ₃	fosfina
$q_{L, \min}$	caudal mínimo de líquido en la columna bajo las condiciones de diseño, m ³ /s
$q_{L, \min} @ C_{\min}$	caudal mínimo de líquido en la columna bajo condiciones de capacidad mínima, m ³ /s
q_m	caudal másico total de la corriente, kg/h

$q_{m,i}$	caudal másico del componente i en la corriente, kg/h
$q_{m,L}$	caudal másico total de la corriente líquida, kg/h
$q_{m,V}$	caudal másico total de la corriente de vapor, kg/h
q_n	caudal molar total de la corriente, mol/h
$q_{n,i}$	caudal molar del componente i en la corriente, mol/h
$q_{n,L}$	caudal molar total de la corriente líquida, mol/h
$q_{n,V}$	caudal molar total de la corriente de vapor, mol/h
q_v	caudal volumétrico total de la corriente, m ³ /h
$q_{v,L}$	caudal volumétrico total de la corriente líquida, m ³ /h
$q_{v,V}$	caudal volumétrico total de la corriente de vapor, m ³ /h
Q	flujo de energía calorífica en el intercambiador de calor, W
R	constante de los gases, 8,314 J/mol/K
R	caudal de la corriente de residuo que abandona la columna de destilación, mol/h
R_c	radio de corona de un cierre torisférico, m
R_k	radio de un cierre torisférico en la zona de contacto con la carcasa cilíndrica del recipiente, m
R_m	resistencia a la tracción, MPa
$R_{p0,2}$	límite de elasticidad (flexión 0,2 %), MPa
$R_{p1,0}$	límite de elasticidad (flexión 1,0 %), MPa
Re_L	número adimensional de Reynolds definido para la fase líquida en un relleno estructural de hoja corrugada
RR	relación de recirculación en el separador gas (vapor)-líquido, %
s	máxima tensión del acero inoxidable ASTM 316 utilizada en el diseño de equipos a presión, MPa
s_t	máxima tensión de diseño admitida en los tornillos situados en la base del soporte de una columna de destilación, N/m ²
S	longitud lateral de corrugado en el relleno estructural, m
SiCl ₄	tetracloruro de silicio
SiHCl ₃	triclorosilano
SiH ₂ Cl ₂	diclorosilano
SiH ₄	silano
SoG-Si	silicio de grado solar (<i>Solar Grade Silicon</i>)
t	espesor de la hoja del relleno estructural, m
t'	corrosión mínima permitida, m
t_a	espesor del anillo de refuerzo utilizado en la zona “abierta” de un recipiente, m

t_c	espesor de la carcasa cilíndrica de un recipiente, m
t_{ca}	corrosión mínima permitida en el diseño mecánico, m
t_f	espesor de pared del soporte de una columna de destilación, m
t_m	espesor mínimo requerido para la pared de una conexión, m
t_n	espesor de una tubería, m
t_t	espesor del cierre torisférico de un recipiente, m
T	temperatura, °C
T_1	temperatura en el condensador de la columna, °C
T_{ci}	temperatura crítica del compuesto i , K
T_d	temperatura utilizada en el diseño mecánico de las columnas de destilación, °C
T_e	temperatura de la corriente a la entrada del equipo, °C
T_n	temperatura en la caldera de la columna, °C
T_s	temperatura de la corriente a la salida del equipo, °C
u_s	velocidad superficial del vapor en la columna, m/s
$u_{s, \text{diseño}}$	velocidad superficial del vapor en la columna en las condiciones de diseño, m/s
$u_{s, \text{inundación}}$	velocidad superficial del vapor en la columna en las condiciones de inundación, m/s
$u_{s, \text{MCO}}$	velocidad superficial del vapor en la columna en las condiciones de máxima capacidad de operación, m/s
W	peso muerto total que soporta una columna de destilación, esto es, $W_c + W_p$, N
W_c	carga que soporta una columna de destilación correspondiente al peso muerto del recipiente, N
W_p	carga que soporta una columna de destilación correspondiente al peso muerto del relleno, N
W_p	vatio pico, esto es, energía producida por un módulo fotovoltaico en las siguientes condiciones estándar de ensayo: módulo en funcionamiento a 25°C con plena irradiación solar de 1000 W/m ² (AM1.5)
We_L	número adimensional de Weber definido para la fase líquida en un relleno estructural de hoja corrugada
$x_{D, i}$	concentración del componente i en la corriente de destilado, mol/mol
x_i	concentración del componente i en la corriente, mol/mol
$x_{R, i}$	concentración del componente i en la corriente de residuo, mol/mol
X_L	fracción de la corriente en fase líquida, mol/mol
X_S	fracción de la corriente en fase sólida, mol/mol
X_V	fracción de la corriente en fase vapor, mol/mol
$X_{V, e}$	fracción de la corriente en fase vapor a la entrada del equipo, mol/mol

$X_{V,s}$	fracción de la corriente en fase vapor a la salida del equipo, mol/mol
α	coeficiente de dilatación térmica del acero inoxidable ASTM 316, K^{-1}
Δp	desviación relativa media de la presión en el punto de burbuja, %
ΔP	caída de presión media total en la columna, bar
$\Delta P_{\text{inundación}}/l$	caída de presión media en la columna en el punto de inundación por unidad de longitud del lecho de relleno, in de $\text{H}_2\text{O}/\text{ft}$
$\Delta P/l$	caída de presión media en la columna por unidad de longitud del lecho de relleno, mbar/m
$\Delta P_{\text{max}}/l$	caída de presión máxima permitida en la columna por unidad de longitud del lecho de relleno, mbar/m
Δy	desviación absoluta media de la composición de la fase vapor, mol/mol
ε	fracción hueca del relleno
η	eficacia politrópica del compresor o eficacia de la bomba, %
η_m	eficacia mecánica del compresor o de la bomba, %
γ_i^∞	coeficiente de actividad a dilución infinita del componente i de la mezcla
μ_L	viscosidad dinámica del líquido, $\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$
μ_V	viscosidad dinámica del vapor, $\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$
ρ_e	resistividad eléctrica del acero inoxidable ASTM 316, $\mu\Omega\cdot\text{m}$
ρ_L	densidad del líquido, kg/m^3
ρ_m	densidad del acero inoxidable ASTM 316, kg/m^3
ρ_V	densidad del vapor, kg/m^3
θ_c	ángulo de corrugado en el relleno estructural, °
θ_f	ángulo en la base de la falda cónica de una columna de destilación, °
θ_r	ángulo de rotación de elementos adyacentes de relleno estructural, °
θ_v	ángulo de inclinación de las hojas del relleno estructural respecto al eje vertical de la columna, °
σ	tensión superficial, $\text{N}\cdot\text{m}$
ν_L	viscosidad cinemática de la fase líquida, cSt.

3.8 Referencias

- [1] Coleman, L. M. (Union Carbide Corporation). Process for the production of ultrahigh purity silane with recycle from separation columns. United States Patent US 4340574, 1982.
- [2] Breneman, W. C. (Union Carbide Corporation). High purity silane and silicon production. United States Patent US 4676967, 1987.
- [3] Union Carbide Corporation y NASA. Low cost solar array project: feasibility of the silane process for producing semiconductor-grade silicon: final report october 1979-march 1979 (NASA-CR-162172 JPL Contract 954334). *NASA Technical Reports Server*, 25 agosto 2005. URL: <http://ntrs.nasa.gov/search.jsp>
- [4] Lord, S. M.. Method for improving the efficiency of a silicon purification process. United States Patent US 6368568, 2002.
- [5] Block, H. D.; Mleczko, L.; Leimkühler, H. J.; Weber, R.; Werner, K.; Schwanke, D.; Schäfer, J. P. y Wagner, G. (SolarWorld AG). Method for the production of high purity silicon. International Patent WO 02/48034 A1, 2002.
- [6] Block, H. D.; Mleczko, L.; Bulan, A.; Weber, R.; Buchholz, S. y Sill, T.. Unisted States Patent US 2004/0062702 A1, 2004.
- [7] Block, H. D.; Mleczko, L.; Leimkühler, H. J.; Weber, R.; Werner, K.; Schwanke, D.; Schäfer, J. P. y Wagner G. (SolarWorld AG). Method for production of high purity silicon. United States Patent US 6887448, 2005.
- [8] DeLuca, J. P. (MEMC Electronic Materials). Closed loop process for producing polycrystalline silicon and fumed silica. United States Patent US 5910295, 1999.
- [9] Block, H. D.; Mleczko, L.; Leimkühler, H. J.; Weber, R.; Werner, K.; Schwanke, D.; Schäfer, J. P. y Wagner, G.. Method for the production of high purity silicon. United States Patent US 2004/0047797 A1, 2004.
- [10] Zadde, V. V.; Pinov, A. B.; Strebkov, D. S.; Belov, E. P.; Efimov, N. K.; Lebedev, E. N.; Korobkov, E. I.; Blake, D. y Touryan, K.. New method of solar grade silicon production. *Proceedings of the 12th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes*, 11-14 agosto 2002, Colorado, 179-189.
- [11] Orbey, H. y Sandler, S. I.. *Modeling vapor-liquid equilibria: cubic equations of state and their mixing rules* (1-207). Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [12] Vidal, J.. *Thermodynamics: Applications in chemical engineering and the petroleum industry* (209-327). Paris: Editions Technip (Institut Français du Pétrole Publications), 2003.
- [13] Coutsikos, P.; Kalospiros, N. S. y Tassios, D. P.. Capabilities and limitations of the Wong-Sandler mixing rules. *Fluid Phase Equilibria*, 1995, 108(1), 59-78.
- [14] O'Mara, W. C.; Herring, R. B. y Hunt, L. P.. *Handbook of semiconductor silicon technology* (33-89). New Jersey: Noyes Publications, 1990.
- [15] Ceccaroli, B. y Lohne, O.. Chapter 5: solar grade silicon feedstock. En Luque, A. y Hegedus, S. (Eds.), *Handbook of photovoltaic science and engineering* (153-204). Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 2003.

- [16] Ingle, W.; Peffley, M. y Nagaraja Setty, H. S. (Motorola Incorporated). Trichlorosilane production process. United States Patent US 4526769, 1985.
- [17] Griesshammer, R.; Koepl, F.; Lorenz, H. y Steudten, F. (Wacker Chemie AG). Process for working up the residual gases obtained in the deposition of silicon and in the conversion of silicon tetrachloride. United States Patent US 4454104, 1984.
- [18] Sinnott, R. K. (Ed.). Volume 6: chemical engineering design. En *Coulson and Richardson's chemical engineering* (117-123 y 492-633). Oxford: Butterworth-Heinemann (3ª edición), 2001.
- [19] Kister, H. Z.. *Distillation design* (421-692). New York: McGraw-Hill Book Company Inc., 1992.
- [20] Bennett, D. L. y Kovak, K. W.. Optimize distillation columns. Part I: trayed columns. Part II: packed columns. *Chemical Engineering Progress*, 2000, 96(5), 19-34.
- [21] Schweitzer, P. A. (Ed.). *Handbook of separation techniques for chemical engineers* (315-372). New York: McGraw-Hill Book Company Inc. (3ª edición), 1997.
- [22] Outokumpu Stainless AB. Steel grades, properties and global standards. URL: <http://www.outokumpu.com> (visitado: 16/02/2008).
- [23] Sulzer Chemtech Ltd.. Structured packings for distillation, absorption and reactive distillation (10/01/2005). URL: <http://www.sulzerchemtech.com/en/DesktopDefault.aspx/tabid-148/> (visitado: 20/09/2007).
- [24] Moser, F. y Kessler, A.. Increased capacity thanks to improved geometry. *Sulzer Technical Review*, 1999, 3, 24-26.
- [25] Bennett, K. y Pilling M. (Sulzer Chemtech Ltd.). Efficiency benefits of high performance structured packings. *Texas Technology Showcase 2003: Separation and Distillation Technology Session*, 17-19 marzo 2003, Houston, conferencia. URL: <http://texasiof.ces.utexas.edu/texasshowcase/pdfs/presentations/d2/mpilling.pdf> (visitado: 26/09/2007).
- [26] Kolev, N.. *Packed bed columns for absorption, desorption, rectification and direct heat transfer* (1-145, 334-394, 430-433, 442-453 y 488-537). Amsterdam: Elsevier B. V. (1ª edición), 2006..
- [27] Kister, H. Z.; Scherffius, J.; Afshar, K. y Abkar, E.. Realistically predict capacity and pressure drop for packed bed. *Chemical Engineering Progress*, 2007, 103(7), 28-38.
- [28] Spiegel, L. (Sulzer Chemtech Ltd.). Improving styrene separation using Mellapak™Plus. *European Federation of Chemical Engineering (EFCE): Working Party on Distillation, Absorption and Extraction*, 5 junio 2003, Helsinki, conferencia. URL: <http://www.tkk.fi/Units/ChemEng/efce/2003/presentations/spiegel.pdf> (visitado: 26/09/2007).
- [29] Brunazzi, E.; Paglianti, A.; Spiegel, L. y Tolaini, F.. Hydrodynamics of a gas-liquid column equipped with MellapakPlus packing. *Proceedings of the International Conference on Distillation and Absorption*, 30 septiembre-12 octubre 2002, Baden-Baden, 6-17. URL: <http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/distillation02/dokument/6-17.pdf> (visitado: 17/03/2008).
- [30] Programa de simulación Aspen Plus® Versión 2006. Aspen Technology Inc. URL: <http://www.aspentech.com/products/aspen-plus.cfm>.

- [31] Rocha, J. A.; Bravo, J. L. y Fair, J. R.. Distillation columns containing structured packings: a comprehensive model for their performance (1. Hydraulic models). *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1993, 32(4), 641-651.
- [32] Ludwig, E. E.. Volume 2: packed towers. En *Applied process design for chemical and petrochemical plants* (129-160). Houston: Gulf Publishing Company, 1979.
- [33] Rukovena, F.. Properly install column internals. *Chemical Processing: Process Engineering and Manufacturing Articles*, 18 febrero 2007. URL: <http://www.chemicalprocessing.com/articles/2007/030.html?page=1> (visitado: 10/03/2008).
- [34] Sulzer Chemtech Ltd.. Internals for packed columns (25/09/2007). URL: <http://www.sulzerchemtech.com/en/DesktopDefault.aspx/tabid-148/> (visitado: 12/01/2008).
- [35] Carucci, V. A.. *ASME career development series "Education for growth": overview of pressure vessel design (instructor's guide)*. New York: ASME International, 1999.
- [36] Villasin, M.; Obenza, K.; Lanuza, M. y Nguyen, T.. Heat exchanger networks (CHE 396 Senior Design). Laboratory for Product and Process Design, University of Illinois, Chicago. URL: <http://vienna.bioengr.uic.edu/teaching/che396/sepProj/Presentation.pdf> (visitado: 23/02/2008).
- [37] Air Liquide. Hydrogen Membrane Technology. URL: <http://www.medal.airliquide.com/en/hydrogen-membrane-gas-separation/hydrogen-membrane-technology.html> (visitado: 17/09/2007).
- [38] Fleming, G. (Air Liquide). Membrane Technology for Hydrogen Recovery (24/08/2006). URL: [http://www.topsoe.com/site.nsf/vALLWEBDOCID/EOTT-6THR44/\\$file/Fleming.pdf](http://www.topsoe.com/site.nsf/vALLWEBDOCID/EOTT-6THR44/$file/Fleming.pdf) (visitado: 17/09/2007).
- [39] Membrane Technology & Research Inc.. Hydrogen purification in refineries. URL: http://www.mtrinc.com/hydrogen_purification_in_refineries.html (visitado: 17/09/2007).
- [40] Koshy, T. D. y Rukovena, F.. Distillation pilot plant design, operating parameters and scale-up considerations. The Chemical Engineers' Resource Page. URL: <http://www.cheresources.com/distillationmodel.pdf> (visitado: 08/03/2008).
- [41] Ludwig, E. E.. Volume 1: fluid flow. En *Applied process design for chemical and petrochemical plants* (52). Houston: Gulf Publishing Company, 1964.
- [42] The Engineering ToolBox. Carbon, alloy and stainless steel pipes: ASME/ANSI B36.10/19. URL: http://www.engineeringtoolbox.com/steel-pipes-dimensions-d_43.html (visitado: 16/03/2008).
- [43] The Engineering ToolBox. ANSI B16.5: maximum pressure and temperature ratings. URL: http://www.engineeringtoolbox.com/ansi-flanges-pressure-temperature-d_342.html (visitado: 16/03/2008).
- [44] Tian Yuan (HK) International Limited. Flange ANSI B 16.1 industry standard. URL: http://www.chnflange.com/technical_data.htm (visitado: 16/03/2008).
- [45] The Engineering ToolBox. Flanges and bolt dimensions: 150 lb to 2500 lb-ASME/ANSI B16.5. URL: http://www.engineeringtoolbox.com/flanges-bolts-dimensions-d_464.html (visitado: 16/03/2008).
- [46] Flexitallic Ltd.. Gasket design criteria. URL: www.flexitallic.com/pdf/designCriteria.pdf (visitado: 16/03/2008).

- [47] Columbia Rubber and Gasket. Gaskets and gasket material: spiral wound gaskets. URL: <http://www.crgco.com/swgaskets.htm> (visitado: 16/03/2008).

