

5  
2ej.



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Escuela Nacional de Estudios Profesionales  
"ZARAGOZA"

## SIMULACION DE SEPARADORES MULTITAPAS CON TRES FASES

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
JULIO CESAR BARCENAS ESCOBAR

Asesor: Dr. Antonio Montalvo Robles



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## CONTENIDO

INDICE DE FIGURAS	ii
INDICE DE TABLAS	iii
RESUMEN	iv

### CAPITULOS

I. INTRODUCCION	1
II. MODELO MATEMATICO	6
III. REVISION BIBLIOGRAFICA	17
IV. DESARROLLO DEL MODELO	33
V. EVALUACION DE PROPIEDADES TERMOFISICAS	40
VI. PROBLEMAS RESUELTOS	47
VII. CONCLUSIONES	64

### APENDICES

A. ECUACIONES MODIFICADAS	66
B. ALGORITMO DE GAUTMAN Y SEIDER	72
C. CONSTANTES Y COEFICIENTES	76
NOTACION	79
BIBLIOGRAFIA	82

## INDICE DE FIGURAS

2.1	ESQUEMA DE UNA ETAPA TEORICA . . . . .	7
2.2	ESQUEMA DE UN SEPARADOR MULTITETAPAS GENERAL . .	8
6.1	DATOS DEL PROBLEMA 1 . . . . .	49
6.1.1	PERFILES DE COMPOSICION (PROBLEMA 1) . . . . .	51
6.2	DATOS DEL PROBLEMA 2 . . . . .	52
6.2.1	PERFILES DE COMPOSICION (PROBLEMA 2) . . . . .	54
6.3	DATOS DEL PROBLEMA 3 . . . . .	56
6.3.1	PERFILES DE COMPOSICION (PROBLEMA 3) . . . . .	58
6.4	DATOS DEL PROBLEMA 4 . . . . .	59
6.4.1	PERFILES DE COMPOSICION (PROBLEMA 4) . . . . .	61

## INDICE DE TABLAS

2.1	ECUACIONES BASICAS DEL MODELO . . . . .	10
2.2	ECUACIONES INDEPENDIENTES . . . . .	14
2.3	VARIABLES DEL MODELO . . . . .	15
4.1	RESUMEN DEL NUEVO ALGORITMO . . . . .	38
6.1	RESULTADOS DEL PROBLEMA 1 . . . . .	50
6.2	RESULTADOS DEL PROBLEMA 2 . . . . .	53
6.3	RESULTADOS DEL PROBLEMA 3 . . . . .	57
6.4	RESULTADOS DEL PROBLEMA 4 . . . . .	60
6.5	CARACTERISTICAS DE LA CONVERGENCIA . . . . .	63

## RESUMEN

El objetivo central de este trabajo fue desarrollar una metodología para la simulación rigurosa de un separador multietapas general, que fuera particularmente eficiente para separadores en los que se presentan tres fases (líquido-líquido-vapor). La metodología desarrollada combina los recientes avances en el cálculo del equilibrio líquido-líquido-vapor logrados por Gautman y Seider (1979a,b) con las características del concepto "DE ADENTRO HACIA AFUERA", propuesto originalmente por Boston y Sullivan (1974) para destilación y consolidado posteriormente por Boston (1979a,b), para separación con dos fases en general. En el nuevo algoritmo, las eficiencias de etapa de Murphree se incorporan para considerar el "acercamiento al equilibrio" de cada líquido con el vapor empleándose las versiones de Boston y Sullivan (1974) y Myers y Seider (1976) de los métodos de Broyden y Wegstein, respectivamente, para acelerar la convergencia. La aplicación del algoritmo propuesto a una serie de problemas de destilación con tres fases permite observar que su comportamiento es satisfactorio. El tiempo de CPU requerido por cada uno de los problemas estudiados se comparan favorablemente, para los mismos casos, con los reportados por Ross y Seider (1980). El nuevo algoritmo, por su planteamiento, se puede aplicar a destilación sencilla, destilación azeotrópica, destilación extractiva, destilación con tres fases, absorción sencilla y absorción con rehervidor. Adicionalmente, el algoritmo fue incorporado al simulador de procesos ASPEN (Advanced System for Process ENgineering) instalado en el Instituto Mexicano del Petróleo.

# CAPITULO I

## INTRODUCCION

La creciente necesidad de hacer un mejor uso de la energía disponible, minimizar los costos de operación e incrementar la productividad de los procesos químicos ha conducido a que éstos se diseñen y estudien de una manera más sistemática. Esto último se ha logrado en parte, debido al extraordinario desarrollo de las capacidades de algunos simuladores de procesos, entre los que se encuentran el FLOWTRAN [Monsanto, 1977], DESIGN/2000 [ChemShare, 1979], GPS-II [McDonnell-Douglas Automation, 1979], CONCEPT [Computer Aided Design Centre, 1980], PROCESS [Simulation Sciences, 1980] y ASPEN PLUS [Aspen Technology, 1982], los cuales están disponibles comercialmente.

En general, dichos simuladores siempre incluyen entre sus modelos para operaciones unitarias los destinados a la simulación de separadores multietapas, particularmente para columnas de destilación y absorción. Lo anterior se debe a que estos separadores representan una porción bastante grande del capital invertido en la industria química y del petróleo.

Un tipo especial de los separadores anteriormente mencionados, en el cual pueden coexistir tres fases (líquido-líquido-vapor) en cualquiera de sus etapas, ha despertado el interés de los ingenieros de proceso en los últimos años e inclusive se han publicado varios artículos acerca de su simulación. Este interés radica, por un lado, en que al poner en

juego una segunda fase líquida, parcialmente miscible con la primera, se pueda lograr una separación selectiva adicional, ahorrándose con esto energía térmica en el proceso y por el otro, en que en muchas ocasiones no es posible evitar la indeseable formación de las dos fases líquidas.

Actualmente, existen varios procesos que a nivel industrial emplean este tipo de separadores, destacándose los siguientes :

En la fermentación de grano para obtener etanol se producen pequeñas cantidades de una mezcla de alcoholes con peso molecular mayor [Kirk y Othmer, 1961]. Esta mezcla se acumula en las etapas centrales del separador y siendo parcialmente miscible con el agua provoca que el líquido se desdoble en dos fases en varias etapas de la sección de agotamiento. Para evitar lo anterior, dicha mezcla se puede remover mediante una extracción lateral. La localización y flujo de esta extracción se han determinado experimentalmente, consumiéndose una gran cantidad de recursos y esfuerzo, debido a que dependen fuertemente de las condiciones de operación del separador.

En la producción de halogenuros de metilo, el tetracloruro de carbono reacciona con el ácido fluorhídrico para producir  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CFC}_l_3$  [Ross y Seider, 1980]. Cuando el HCl se remueve por el domo de una columna de destilación, el HF que no reaccionó y el  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  forman dos fases líquidas en la sección de agotamiento. Una extracción lateral en esta sección incrementa la concentración del  $\text{CFC}_l_3$  en el producto que se obtiene en el fondo.



En el proceso Keyes se emplea destilación azeotrópica con tres fases para obtener alcohol etílico puro [Henley y Seader, 1981]. En este proceso se agrega benceno a la mezcla agua-etanol, formándose un azeótropo ternario el cual, al condensarse en el domo de la columna, se desdobra en dos fases líquidas. La fase rica en benceno se refluja y la otra se alimenta a una segunda columna para la recuperación de etanol y benceno. El alcohol etílico seco se obtiene como producto en el fondo.

En la producción de acrilonitrilo mediante la oxidación catalítica de una mezcla de propileno, amoníaco y aire se forman adicionalmente acetonitrilo, ácido cianhídrico, monóxido y dióxido de carbono, nitrógeno y agua como subproductos. Esto hace necesario que el proceso incluya equipos para la reacción, recuperación, purificación y tratamiento de subproductos.

El acrilonitrilo se separa del acetonitrilo por destilación extractiva con agua en la sección de recuperación. Cuando el destilado condensa se forma una fase acuosa y otra orgánica, las cuales se separan por medio de un decantador. La fase acuosa se recircula a la alimentación mientras que la fase orgánica, la cual consiste de acrilonitrilo, ácido cianhídrico y agua, se bombea a la parte superior de la columna de la sección de purificación. En esta columna se obtiene por el domo, esencialmente, todo el ácido cianhídrico presente en la alimentación. Una corriente lateral se extrae de la mitad de la columna, se enfria y se separan las fases acuosa y orgánica mediante un decantador; la fase acuosa se bombea a una columna de

enfriamiento y la fase orgánica se recircula a la parte superior de la columna. El acrilonitrilo seco se obtiene como producto en el fondo.

Otros ejemplos incluyen la remoción criogénica de nitrógeno del gas natural, donde el sistema nitrógeno-metano-etano presenta dos fases líquidas [Yu y colaboradores, 1969] y el secado de ácidos carboxílicos mediante destilación con tres fases.

Una revisión bibliográfica muestra que existen varios algoritmos para la simulación rigurosa de este tipo de separadores, los cuales presentan una serie de limitaciones, entre las que son determinantes los problemas en su convergencia y la falta de una aplicabilidad general.

En respuesta a lo discutido anteriormente, el objetivo central de este trabajo fue desarrollar una metodología para la simulación rigurosa de un separador multietapas general, que fuera particularmente eficiente para separadores en los que se presentan tres fases (líquido-líquido-vapor).

La metodología desarrollada combina los recientes avances en el cálculo del equilibrio líquido-líquido-vapor logrados por Gautman y Seider (1979a,b) con las características del concepto "DE ADENTRO HACIA AFUERA", propuesto originalmente por Boston y Sullivan (1974) para destilación y consolidado posteriormente por Boston (1979a,b), para separación con dos fases en general. En el nuevo algoritmo, las eficiencias de etapa de Murphree se incorporan para considerar el "acercamiento al equilibrio" de cada líquido con el vapor empleándose las versiones de Boston y

Sullivan (1974) y Myers y Seider (1976) de los métodos de Broyden y Wegstein, respectivamente, para acelerar la convergencia.

El nuevo algoritmo, por su planteamiento, se puede aplicar a destilación sencilla, destilación azeotrópica, destilación extractiva, destilación con tres fases, absorción sencilla y absorción con rehervidor.

La aplicación de este algoritmo a una serie de problemas de destilación con tres fases permite observar que su comportamiento es satisfactorio. El tiempo de CPU requerido por cada uno de los problemas estudiados se comparan favorablemente, para los mismos casos, con los reportados por Ross y Seider (1980).

En base a estos resultados y a que el algoritmo desarrollado conserva el concepto "DE ADENTRO HACIA FUERA", se cree que su comportamiento para el resto de las operaciones debe ser al menos similar al de Boston (1979a,b).

Finalmente, fuera del objetivo central, adicionalmente, el algoritmo fue incorporado al simulador de procesos ASPEN (Advanced System for Process ENgineering) instalado en el Instituto Mexicano del Petróleo. Con esto, el algoritmo adquiere una mayor versatilidad debido a la disponibilidad de una amplia variedad de modelos para evaluar las propiedades termofísicas, rutinas para la conversión de unidades y facilidades para la graficación de datos y resultados intermedios.

## CAPITULO II

### MODELO MATEMATICO

En este capítulo se plantea en términos matemáticos el problema que se estudiará en este trabajo. Primeramente se formulan las ecuaciones del modelo para posteriormente presentar un análisis de grados de libertad.

#### II.1 ECUACIONES DEL MODELO

Considérese un separador general, continuo, operando en régimen permanente, el cual consiste de un número de etapas arregladas de tal forma que generan una cascada a contracorriente. En las figuras 2.1 y 2.2 se muestran representaciones esquemáticas, de una de las etapas y del separador completo respectivamente; nótese que las etapas están numeradas de abajo hacia arriba.

La alimentación a la etapa  $j$  está representada por  $F_j$ , con una composición global  $z_{ij}$  de la especie  $i$ , una temperatura  $T_j^F$ , una presión  $P_j^F$  y una entalpía global  $H_j^F$ .  $V_j$  es el vapor desprendido de la etapa  $j$ , con las propiedades intensivas  $y_{ij}$ ,  $H_j$ ,  $T_j$  y  $P_j$ . De esta corriente se puede generar una extracción lateral  $W_j$ , con las mismas propiedades intensivas. Similarmente, los líquidos que dejan la etapa  $j$  están cuantificados por  $L_j$  y  $L_j''$ , con las propiedades intensivas  $x_{ij}$ ,  $x_{ij}''$ ,  $h_j$ ,  $h_j''$ ,  $T_j$  y  $P_j$ . Las extracciones laterales  $U_j$  y  $U_j''$  se pueden obtener con las mismas características de las corrientes que las generan. El calor que se transfiere de  $o$  a la etapa  $j$ , está representado por

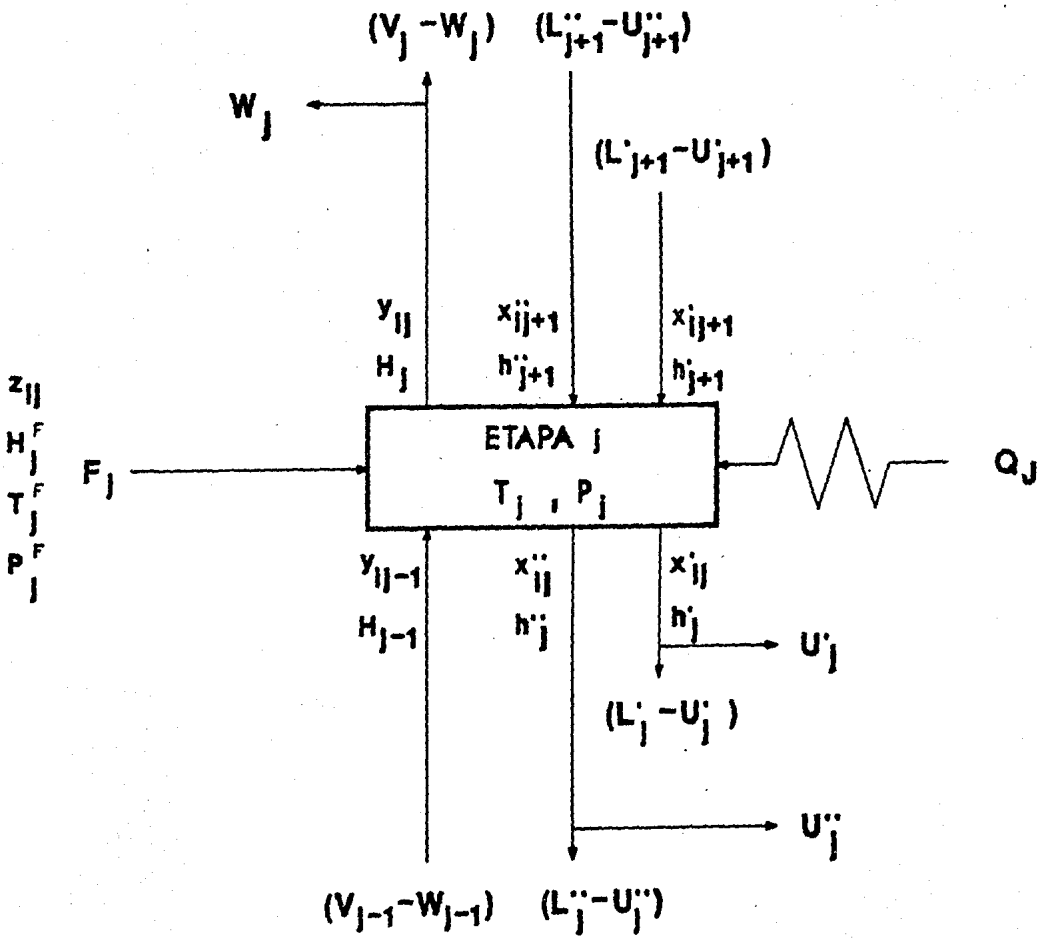


FIGURA 2.1- ESQUEMA DE UNA ETAPA TEORICA

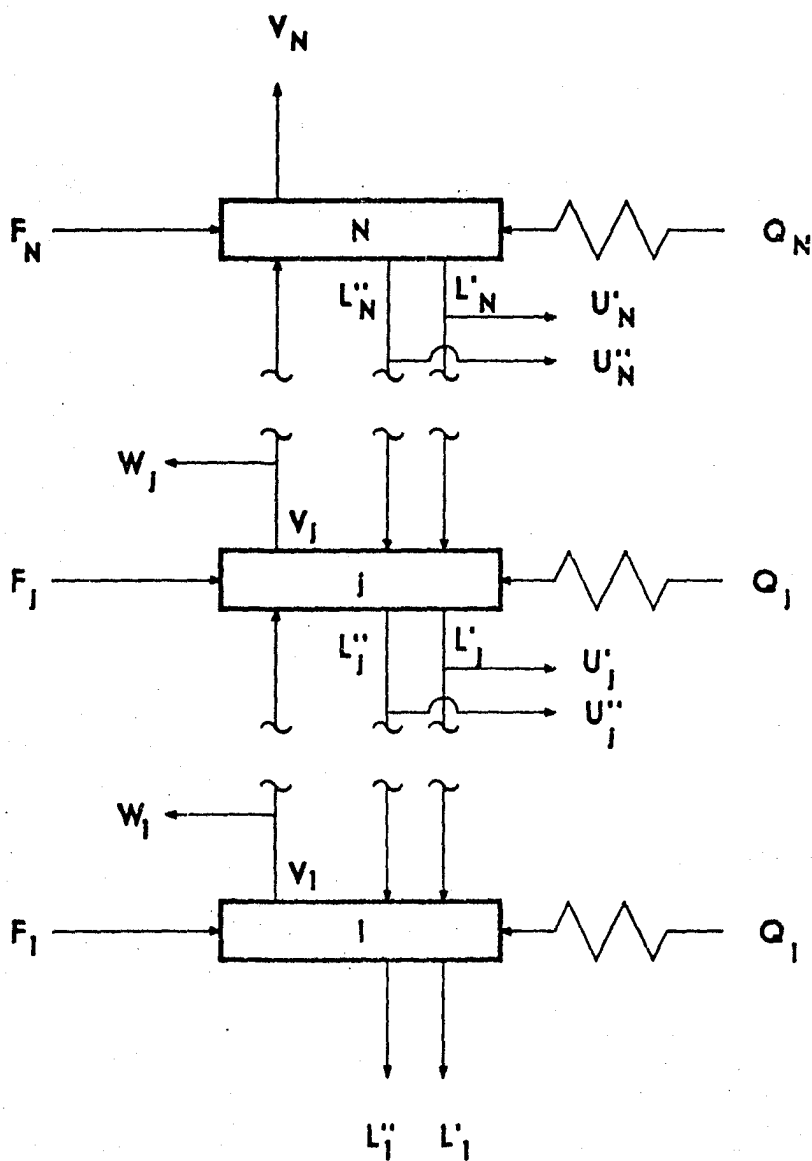


FIGURA 2.2- ESQUEMA DE UN SEPARADOR  
MULTIETAPAS GENERAL

$Q_j$ , lo cual permite considerar cambiadores de calor intermedios, condensador y/o rehervidor en el modelo.

Asociadas con cada etapa teórica del separador propuesto existen las ecuaciones que se muestran en la tabla 2.1, las cuales describen los procesos físicos que en ella ocurren, relacionando las variables mostradas en las figuras 2.1 y 2.2. Estas ecuaciones son:

- Las M ó BALANCES DE MATERIA POR COMPONENTE.
- Las E ó RELACIONES DE EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO-VAPOR.
- Las S ó SUMATORIAS DE FRACCIONES MOL.
- Las H ó BALANCES DE ENERGIA.

Las ecuaciones anteriores representan las ecuaciones básicas del modelo, frecuentemente referidas en la literatura como las ecuaciones MESH. A lo largo de este trabajo se conservará esta denominación cuando se haga referencia a ellas.

Un balance de materia de especial interés se obtiene sumando los balances globales desde la etapa 1 hasta una etapa arbitraria  $j$  :

$$\begin{aligned}
 MT_j &= \sum_{m=1}^j (E_m - W_m - U'_m - U''_m) - (V_j - W_j) + \\
 &\quad (L'_{j+1} - U'_{j+1}) + (L''_{j+1} - U''_{j+1}) = 0 \quad (2-1)
 \end{aligned}$$

$$M_{ij} = (V_{j-1} - W_{j-1})y_{ij-1} + F_j z_{ij} - V_j y_{ij} - L'_j x'_{ij} - L''_j x''_{ij} \\ + (L'_{j+1} - U'_{j+1})x'_{ij+1} + (L''_{j+1} - U''_{j+1})x''_{ij+1} = 0 \quad (2-2)$$

$$E'_{ij} = y_{ij} - K'_{ij}x'_{ij} = 0 \quad (2-3)$$

$$E''_{ij} = y_{ij} - K''_{ij}x''_{ij} = 0 \quad (2-4)$$

o

$$E_{ij} = x''_{ij} - K^D_{ij}x'_{ij} = 0 \quad (2-5)$$

$$S'_j = \sum_{i=1}^C (y_{ij} - x'_{ij}) = 0 \quad (2-6)$$

$$S''_j = \sum_{i=1}^C (y_{ij} - x''_{ij}) = 0 \quad (2-7)$$

$$S_j = \sum_{i=1}^C (x''_{ij} - x'_{ij}) = 0 \quad (2-8)$$

$$H_j = (V_{j-1} - W_{j-1})H_{j-1} + Q_j + F_j H^E_j - V_j H_j - L'_j h'_j - L''_j h''_j \\ + (L'_{j+1} - U'_{j+1})h'_{ij+1} + (L''_{j+1} - U''_{j+1})h''_{ij+1} = 0 \quad (2-9)$$

donde  $i = 1, \dots, C$   
 $j = 1, \dots, N$

TABLA 2.1- ECUACIONES BASICAS DEL MODELO



Hasta aquí se ha establecido el modelo matemático como un conjunto de ecuaciones bien definidas; la única suposición implícita en el modelo es que las fases presentes en cada una de las etapas del separador coexisten en equilibrio. Sin embargo, las etapas rara vez operan en el equilibrio, a causa del mezclado imperfecto y las resistencias a la transferencia de masa entre las fases.

Para considerar el problema anteriormente mencionado, cuando se tienen sólo dos fases (líquido-vapor) en cada etapa, es común que se incorpore la eficiencia de etapa de Murphree dentro de las relaciones de equilibrio.

Para el caso más general, donde se contemplan dos fases líquidas, es evidente que se deben emplear dos eficiencias de Murphree. Estas eficiencias serán una medida del "acercamiento al equilibrio" de cada líquido con el vapor lo cual puede representarse como sigue:

$$\eta_j' = \frac{(y_{ij} - y_{ij-1})}{(K_{ij}'x_{ij} - y_{ij-1})} \quad (2-10)$$

$$\eta_j'' = \frac{(y_{ij} - y_{ij-1})}{(K_{ij}''x_{ij}'' - y_{ij-1})} \quad (2-11)$$

Por último, es importante puntualizar que el considerar valores diferentes para las eficiencias de etapa de Murphree anteriores ( $\eta' \neq \eta''$ ), modificará la ecuación (2-5) la cual establece el equilibrio líquido-líquido. La modificación de esta ecuación involucra cambios sustanciales en la metodología de solución de las ecuaciones del modelo, lo que se discutirá con detalle en el capítulo IV.

## II.2 ANALISIS DE GRADOS DE LIBERTAD

Las ecuaciones del modelo que se establecieron en la sección anterior parecen ser simples pero son no-lineales y están fuertemente interrelacionadas. La solución de estas ecuaciones, que será realmente el problema al cual se abocará este trabajo, involucra cálculos intrínsecamente iterativos, complejos y numerosos dependiendo de las variables que se especifiquen.

Una forma sencilla de determinar cuántas de las variables del modelo se pueden especificar es mediante un análisis de los grados de libertad que presenta el sistema.

Este análisis consiste en el conteo, tanto del número de ecuaciones independientes como del número total de variables que describen el proceso. Con esto, el número de variables que se pueden especificar arbitrariamente, o número de grados de libertad, se obtiene de la substracción de éstos dos valores.

Antes de proceder al conteo de las ecuaciones, se debe tener presente que, en adición a las ecuaciones del modelo, se necesitan correlaciones para predecir tanto las constantes de equilibrio ( $K$ 's) como las entalpías de líquido y vapor ( $h$ 's y  $H$ 's respectivamente).

En general, estas correlaciones son ecuaciones complejas que describen las relaciones entre las propiedades termofísicas y las variables de estado. Por simplicidad, estas correlaciones se pueden expresar en las formas funcionales siguientes:

$$K_{ij} = K_{ij}(P_j, T_j, x_{ij}, y_{ij}) \quad (2-12)$$

$$h_j = h_j(P_j, T_j, x_{ij}) \quad (2-13)$$

$$H_j = H_j(P_j, T_j, y_{ij}) \quad (2-14)$$

Si éstas correlaciones no se toman en cuenta como ecuaciones, ni las tres propiedades como variables, cada etapa está definida por sólo  $(4+3C)$  ecuaciones.

En la tabla 2.2 se señalan las ecuaciones independientes para el separador completo; las cuales suman  $N(4+3C)$  ecuaciones. Por otro lado, la tabla 2.3 muestra las variables del modelo, dando un total de  $N(14+4C)+1$  variables. Por lo tanto, se pueden especificar  $N(10+C)+1$  variables. Aquí no hay restricción alguna para fijar un tipo de variable en particular; sin embargo, para efectuar simulaciones de separadores ya existentes o de los cuales se tienen los parámetros de diseño, normalmente se especifican las siguientes variables: el número de etapas  $N$ , las alimentaciones  $F_j$  y sus propiedades intensivas  $z_{1j}$ ,  $T_j^F$ ,  $P_j^F$ , las extracciones laterales  $W_j$ ,  $U_j'$ ,  $U_j''$ , las eficiencias de Murphree  $\eta_j'$  y  $\eta_j''$ , el perfil de presiones  $P_j$  y las cargas térmicas  $Q_j$ . Este conjunto de especificaciones es consistente en

TIPO DE ECUACION	NUMERO DE ECUACIONES
Balances de materia por componente, $M_{ij}$	CN
Relaciones de equilibrio, $E_{ij}$ y $E'_{ij}$	2CN
Sumatorias, $S_j$ , $S'_j$ y $S''_j$	3N
Balances de energia, $H_j$	N
Número total de ecuaciones	N(4+3C)

TABLA 2.2- ECUACIONES INDEPENDIENTES

TIPO DE VARIABLE	NUMERO DE VARIABLES
Fracciones mol, $z_{ij}, y_{ij}, x'_{ij}, x''_{ij}$	4CN
Alimentaciones, $F_j$	N
Flujos interetapas, $v_j, L'_j, L''_j$	3N
Extracciones laterales, $w_j, U'_j, U''_j$	3N
Eficiencias de Murphree, $\eta'_j, \eta''_j$	2N
Temperaturas, $T_j^F, T_j$	2N
Presiones, $P_j^F, P_j$	2N
Cargas térmicas, $Q_j$	N
Número de etapas, N	1
Número total de variables	$N(14+4C)+1$

TABLA 2.3- VARIABLES DEL MODELO

cuanto a su número, dejando como variables independientes o variables para las cuales se resolverán las ecuaciones a las siguientes : las fracciones mol  $y_{ij}$ ,  $x'_{ij}$  y  $x''_{ij}$ , los flujos interetapas  $V_j$ ,  $L'_j$  y  $L''_j$  y el perfil de temperaturas  $T_j$ .

## CAPITULO III.

### REVISION BIBLIOGRAFICA

En la primera sección de este capítulo se discutirán brevemente los métodos rigurosos de solución para separadores homogéneos; los métodos para separadores heterogéneos se revisarán en la segunda sección. Las dos últimas secciones estarán dedicadas al equilibrio líquido-líquido-vapor y a la eficiencia de etapa respectivamente.

#### III.1 SEPARACION HOMOGENEA

No es difícil inferir que la solución rigurosa de las ecuaciones del modelo establecido en el capítulo anterior implicará la extensión de alguna de las metodologías para separadores en los cuales se considera la coexistencia de sólo dos fases (líquido-vapor). Este tipo de separadores serán referidos de aquí en adelante como separadores homogéneos.

La gran cantidad de literatura dedicada a los métodos rigurosos para separadores homogéneos hace poco objetiva la discusión detallada de cada uno de estos métodos en este trabajo. Revisiones detalladas de los primeros métodos se encuentran en fuentes de fácil acceso [Robinson y Gilliland (1950), Holland (1963) y Smith (1963)]. Discusiones más recientes, que se complementan entre ellas, son las de Henley y Seader (1981), Wang y Wang (1981) y Holland (1983). Por esto, esta sección se abocará, más bien, a puntualizar las características relevantes de los métodos más representativos.

Aunque cada una de las fuentes anteriormente citadas hace una clasificación diferente, parece que la más conveniente, para los fines de este estudio, será la que considera a todos estos métodos como miembros de una de las dos clases siguientes.

### III.1.1 METODOS DE CORRECCION SIMULTANEA

En esta clase de métodos, los valores estimados de todas las variables independientes se corrigen simultáneamente, dentro del procedimiento de solución de las ecuaciones MESH. Normalmente, se usan variantes de la técnica de Newton-Raphson para este fin. Esta técnica linealiza todas las ecuaciones MESH expresándolas como expansiones de primer orden de sus series de Taylor alrededor de estimados de las variables. En su forma más general, estas expansiones incluyen los términos originados por la dependencia de los modelos de las propiedades termofísicas con las variables independientes o de iteración.

El sistema de ecuaciones lineales generado se resuelve para el conjunto de correcciones de las variables de iteración, las cuales se emplean para obtener nuevos estimados de estas variables. Este procedimiento se repite hasta que las ecuaciones se satisfacen o las magnitudes de las correcciones son lo "suficientemente pequeñas".

La matriz Jacobiana del sistema, generalmente de dimensiones elevadas, tiene una estructura dispersa, de lo cual se puede sacar ventaja para desarrollar un procedimiento de solución eficiente.



La estructura de la matriz Jacobiana queda determinada por la forma en que se agrupan las ecuaciones. Esta matriz se debe invertir en cualquier procedimiento de solución; por tanto, la eficiencia de los métodos de corrección simultánea dependerá directamente de la manera en que se genera e invierte la matriz Jacobiana.

Los primeros métodos de corrección simultánea fueron propuestos por Wang y Oleson (1964) y Naphtali (1965). Wang y Oleson agruparon las ecuaciones por tipo, mientras que Naphtali las agrupó por etapa. Como lo puntualiza Goldstein y Stanfield (1970), el primer ordenamiento es más eficiente para problemas que involucran gran número de componentes (menos de 25) y el segundo es más eficiente para problemas con gran número de etapas (menos de 50).

Naphtali y Sandholm (1971) investigaron a detalle el método original de Naphtali, extendiéndolo para incluir las eficiencias de etapa de Murphree. En este método, la matriz Jacobiana tiene una estructura tridiagonal a bloques, lo cual hace posible que se pueda invertir con una técnica análoga al algoritmo de Thomas [Lapidus, 1962], donde los elementos de la matriz son submatrices. Esta estructura tridiagonal considera las derivadas de las constantes de equilibrio con respecto a la composición, lo cual permite resolver problemas con mezclas altamente no-ideales.

Ishii y Otto (1973) agruparon las ecuaciones por tipo. En el cálculo de las derivadas parciales, suponen que la composición de la fase vapor no afecta a las constantes de equilibrio y que las entalpías son sólo función de la temperatura y la presión,

con lo cual la matriz Jacobiana queda con una estructura adecuada para resolverse por eliminación en bloques, de una serie de submatrices bi- y tridiagonales.

Fredenslund y colaboradores (1977) incorporaron la evaluación de los coeficientes de actividad por el método de contribución de grupos UNIFAC al algoritmo de Naphtali-Sandholm.

Shah y Bishnoi (1978) emplearon el mismo procedimiento que Ishii-Otto, considerando las ecuaciones de estado de Redlich-Kwong-Soave y Peng-Robinson.

Gallun y Holland (1980) introdujeron una modificación del método Cuasi-Newton de Broyden (1965) para resolver las ecuaciones, conservando el arreglo por etapa de las mismas. El uso de esta técnica evita la necesidad de obtener expresiones analíticas de las derivadas parciales.

Métodos de reciente publicación, en esta clase, son los de Li y Frost (1981) y Buzzi Ferraris (1983).

En general, estos métodos requieren de un espacio de almacenamiento bastante grande, considerándose esto como una desventaja significativa cuando surgieron los primeros métodos. Con la capacidad de las computadoras de hoy en día y los avances en las técnicas que manejan matrices dispersas esta consideración ha pasado a un segundo plano.

Una de las características más importantes de esta clase de métodos es que la velocidad de convergencia, siendo de segundo orden, se incrementa cuando se está cerca de la solución. Esto puede ser una ventaja o una desventaja para un mismo caso. Si los estimados iniciales de las variables de iteración están

cercanos a la solución, la convergencia se alcanzará en relativamente pocas iteraciones comparadas con las de otros métodos. Por otro lado, si los estimados iniciales están alejados de la solución, la convergencia puede ser excesivamente lenta e inclusive no ser alcanzada cuando se tiene mezclas altamente no-ideales o procesos de separación inestables.

### III.1.2 METODOS POR SUBARREGLO DE ECUACIONES

En este tipo de métodos las ecuaciones MESH se subarreglan para formar nuevos grupos de ecuaciones, los cuales se resuelven en un orden prescrito, uno a la vez, para un correspondiente subconjunto de las variables independientes. Los valores generados se sustituyen entonces en el siguiente grupo de ecuaciones, estableciéndose con esto una técnica de corte, la cual se repite hasta que todas las ecuaciones se satisfacen.

Aunque en el subarreglo anteriormente citado se considera la posibilidad de combinaciones entre las ecuaciones MESH, la agrupación de las ecuaciones se hace, en general, por etapa o por tipo.

Los métodos clásicos de Lewis y Matheson (1932) y Thiele y Geddes (1933) agruparon las ecuaciones por etapa, resolviéndose en ambos métodos etapa por etapa desde los extremos de la columna hacia la etapa donde se encuentra la alimentación. La diferencia fundamental entre estos dos métodos es que mientras Lewis y Matheson dejan a las distribuciones en los productos como variables independientes, Thiele y Geddes dejan a las temperaturas y los flujos en las etapas como tales variables.

El desarrollo del "método Theta" por Holland (1963) mejoró significativamente la utilidad de los procedimientos etapa por etapa. En este método la convergencia es más rápida y confiable. Sin embargo, como lo puntualiza Friday y Smith (1964), los procedimientos etapa por etapa son básicamente inadecuados para columnas complejas. Además, fallan frecuentemente cuando se tienen mezclas no-ideales o con amplio rango de puntos de ebullición. La mayoría de los métodos por subarreglo de ecuaciones usados hoy en día, son los que agrupan las ecuaciones por tipo.

Amundson y Pontinen (1958) fueron los primeros que agruparon las ecuaciones de esta forma. En este método las ecuaciones de balance de materia por componente (M) se combinan con las relaciones de equilibrio (E), generando el nuevo grupo de ecuaciones ME, el cual se resuelve para las fracciones mol. Posteriormente, las ecuaciones de punto de burbuja PB, obtenidas de la combinación de las relaciones de equilibrio (E) con las ecuaciones de las sumatorias de fracciones mol (S), se resuelven para las temperaturas. Finalmente, el balance de materia total (MT) se combina con las ecuaciones de balance de energía (H) obteniéndose las ecuaciones MTH, con las cuales se generan nuevos estimados para los flujos. Tanto el sistema de ecuaciones MTH como el sistema ME, tienen estructuras matriciales dispersas, bi- y tridiagonales respectivamente, las cuales no fueron explotadas en este procedimiento.

Sujata (1961), por otro lado, propuso que de las ecuaciones S, los flujos totales fueran corregidos sumando los flujos por componente obtenidos de la solución de las ecuaciones ME y que las ecuaciones de balance de energía (H) fueran resueltas para las temperaturas, mediante alguna técnica numérica.

Wang y Henke (1966) modificaron el método de Amundson-Pontinen, resolviendo las ecuaciones ME, por vez primera, en una forma tridiagonal usando el algoritmo de Thomas [Lapidus, 1962]. Emplearon el método de Mueller (1956) para resolver las ecuaciones de punto de burbuja (PB) y la forma bidiagonal de la matriz del sistema de ecuaciones MTH fue resuelta por sustitución recursiva.

Mientras que el método de Sujata es especialmente efectivo para operaciones con mezclas de amplio rango de puntos de ebullición, tales como la absorción, el método de Wang-Henke lo es para operaciones con mezclas donde los puntos de ebullición están cercanos, como ocurre en destilación.

Tomich (1970), con el fin de considerar esta dos operaciones, propuso corregir simultáneamente los valores de las temperaturas y los flujos a partir de las ecuaciones PB y MTH, empleando el método Cuasi-Newton de Broyden (1965).

Montalvo y Kauffman (1983) también corrigieron simultáneamente las temperaturas y los flujos, pero aplicando un método de Newton amortiguado. En este procedimiento las derivadas parciales se evaluaron numericamente.

La principal desventaja de estos dos métodos es el esfuerzo computacional asociado con la evaluación e inversión de la matriz

Jacobiana, sobre todo cuando las constantes de equilibrio y las entalpías se calculan como funciones de la composición, además de la temperatura.

Boston y Sullivan (1974) propusieron un algoritmo con dos ciclos principales anidados, donde la dependencia de la composición de las constantes de equilibrio y las entalpías se considera sólo en el ciclo externo. En el ciclo interno las ecuaciones se resuelven, actualizándose las propiedades mediante modelos aproximados, por lo que a este algoritmo se le conoce como un procedimiento " DE ADENTRO HACIA AFUERA " .

Este último método hace uso de una serie de constantes empíricas, denominadas por los autores como parámetros de volatilidad y energía (parámetros VE) los cuales se usan como variables de iteración del ciclo externo, mientras que como variables de iteración del ciclo interno se emplean tanto factores de agotamiento normalizados (parámetros S) como relaciones de los flujos interetapas con sus respectivas extracciones laterales (parámetros R).

El ciclo interno se inicia resolviendo las ecuaciones ME, de donde se obtienen nuevos estimados para los flujos por componente. La matriz tridiagonal de este sistema se invierte por el algoritmo de Thomas modificado [Boston y Sullivan, 1972]. En seguida, las ecuaciones de punto de burbuja (PB) se resuelven por el método de la K de referencia usando un modelo simple para ésta, lo cual permite obtener valores para la temperatura sin necesidad de iteraciones.

Finalmente, el ciclo se completa resolviendo las ecuaciones MTH para los flujos. Aquí los parámetros S y R se calculan y si no están dentro de una tolerancia dada se usa un método de Broyden modificado para corregirlos.

En el ciclo externo los parámetros VE se evalúan y comparan con sus valores previos; si la comparación no es satisfactoria, se aplica un factor de amortiguamiento preseleccionado entre 0.5 y 1.

La aplicación de este algoritmo a problemas de destilación mostró que es eficiente y excepcionalmente estable por lo que Boston (1979a,b) lo extendió para manejar absorción sencilla y con rehervidor y hacerlo aplicable a sistemas altamente no-ideales. Además, lo adaptó para determinar un conjunto de variables de diseño, dentro de un rango especificado, que satisfagan restricciones de diseño arbitrarias o para minimizar una función arbitraria sujeta a restricciones de igualdad y desigualdad.

El método extendido resultó ser estable, convergente y bastante rápido para todo tipo de problemas de separación líquido-vapor, incluyendo soluciones altamente no-ideales y absorción [Gupta y Gallier, 1979].

Shewchuk (1977), por otro lado, propuso que antes de resolver las ecuaciones ME se actualicen las constantes de equilibrio con aquellos términos que dependen solamente de las composiciones de la fase líquida. El sistema de ecuaciones ME se

resuelve entonces para todos los componentes simultáneamente, usando la técnica para matrices dispersas de Bending y Hutchison (1973).

### III.2 SEPARACION HETEROGENEA

En esta sección se presentará un breve resumen de los métodos publicados para la solución rigurosa de separadores en los cuales coexisten tres fases (líquido-líquido-vapor). Este tipo de separadores serán referidos a lo largo de este trabajo como separadores heterogéneos.

Block y Hegner (1976) propusieron uno de los primeros algoritmos para este tipo de separadores. En este método las ecuaciones fueron subarregladas y resueltas de la forma siguiente:

1. Se dan estimados iniciales para las fracciones mol globales de líquido y la temperatura en cada etapa.
2. Las ecuaciones de las sumatorias de las fracciones mol de los líquidos (S1) se combinan con el balance de materia líquida (M1) y con la relación de equilibrio líquido-líquido (E1) para generar el nuevo grupo de ecuaciones MEL. Estas ecuaciones se resuelven a partir de estimados para las composiciones globales de líquido, obteniéndose valores para los cocientes  $L'/(L'+L'')$  y las composiciones de los líquidos ( $x', x''$ ).
3. Con estas composiciones se obtienen nuevos estimados para las temperaturas y las fracciones mol de vapor resolviendo las ecuaciones de punto de burbuja (PB).



4. Las entalpías se evalúan a estas temperaturas y entonces el sistema de ecuaciones MTH se resuelve para los flujos ( $V$ ,  $L'$ ,  $L''$ ).
5. Se prueba si el balance de materia por componente (M) se satisface con estos resultados. Si no, se generan nuevos estimados para las composiciones globales de líquido resolviendo el balance de materia por componente (M) por la técnica de Newton-Raphson y se regresa al paso 2 .

Boston y Shah (1979) propusieron una extensión del algoritmo de Boston y Sullivan (1974), usando modelos aproximados para actualizar las propiedades termofísicas.

Este método consta de cuatro ciclos iterativos anidados, siendo las variables de iteración del ciclo más externo al más interno, los parámetros de los modelos de las propiedades, los parámetros  $S$  y  $R$ , los cocientes  $L''/L'$  y las  $K$ 's de referencia respectivamente.

Las ecuaciones fueron resueltas como sigue :

1. Se dan estimados iniciales para las variables de iteración de los cuatro ciclos.
2. Se resuelven las ecuaciones ME para las composiciones de líquido y vapor. Con estas composiciones, se resuelven las ecuaciones de punto de burbuja (PB) para las  $K$ 's de referencia y las temperaturas. Este paso se repite hasta que los valores de las  $K$ 's de referencia convergen.
3. Se calculan los cocientes  $L''/L'$  y las composiciones de los líquidos ( $x'$ ,  $x''$ ) con modelos aproximados para las

propiedades. Si los valores de los cocientes  $L''/L'$  no han convergido este procedimiento se repite desde el paso 2 .

4. Se resuelven las ecuaciones MTH para los flujos ( $V$ ,  $L'$ ,  $L''$ ). Con estos resultados se calculan los parámetros  $S$  y  $R$ . Si los valores de estos parámetros no han convergido este procedimiento se repite desde el paso 2 .
5. Se efectúan cálculos rigurosos para obtener las composiciones de los líquidos ( $x'$ ,  $x''$ ) y los cocientes  $L''/L'$  en cada etapa. Con estos resultados se calculan nuevos valores para los parámetros de los modelos aproximados de las propiedades. Si estos parámetros no han convergido este procedimiento se repite desde el paso 2 .

Ross y Seider (1980) propusieron otra extensión del algoritmo de Boston y Sullivan (1974), usando también modelos aproximados para actualizar las propiedades termofísicas e incorporando eficiencias de etapa de Murphree en el modelo.

Este método consta de dos ciclos iterativos anidados, siendo las variables de iteración del ciclo externo e interno los flujos globales de líquido ( $L$ ) y las composiciones globales de líquido ( $\bar{x}$ ) respectivamente.

Las ecuaciones fueron resueltas de la manera siguiente :

1. Se dan estimados iniciales para las fracciones mol, los flujos y la temperatura en cada etapa.
2. Se efectúan cálculos rigurosos para obtener las composiciones de los líquidos ( $x'$ ,  $x''$ ) y los cocientes  $L''/L'$  en cada etapa.

3. Se calculan los parámetros de los modelos aproximados de las propiedades.
4. Se resuelven las ecuaciones ME para las composiciones de vapor y líquido ( $y$ ,  $x'$ ,  $x''$ ).
5. Se calculan los cocientes  $L''/L'$  y las composiciones de los líquidos ( $x'$ ,  $x''$ ), resolviendo las ecuaciones MEL en cada etapa.
6. Se resuelven las ecuaciones de punto de burbuja para las  $K$ 's y las temperaturas, usando las eficiencias de etapa de Murphree.
7. Se obtienen los flujos ( $V$ ,  $L'$ ,  $L''$ ) resolviendo las ecuaciones MTH.
8. Se prueba si los flujos de líquido ( $L$ ) han convergido. Si no, se generan nuevos estimados para estos aplicando el método de Wegstein modificado [Myers y Seider, 1976] y se regresa al paso 4 .
9. Se prueba si tanto el cambio promedio y máximo de las temperaturas como el cambio máximo de las composiciones globales de líquido satisfacen ciertas tolerancias; de no ocurrir esto último, se corrigen las composiciones globales de líquido aplicando un factor de amortiguamiento (seleccionado entre 0.4 y 0.6) y se regresa al paso 2 .

Buzzi Ferraris y Moribdelli (1981) desarrollaron un programa para computadora que incluye una variante del método de Block y Hegner (1976) y la extensión del método de Naphtali (1965). Para iniciar los cálculos en este programa debe suponerse el número de

fases líquidas que se presentan en cada una de las etapas, lo cual es una desventaja significativa. Para comprobar si realmente se presenta el número supuesto de fases líquidas se prueba con un método Multiflash cuando se tiene una solución. Si la prueba no es satisfactoria se repite todo el procedimiento de solución hasta que el número de fases líquidas sea igual al supuesto.

### III.3 EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO-VAPOR

La coexistencia de tres fases (líquido-líquido-vapor) en un separador heterogéneo se presenta normalmente sólo en algunas etapas del mismo por lo que es necesario determinar en cuáles etapas se desdoblará el líquido así como las composiciones y proporciones de cada fase.

Los autores que se mencionarán a continuación se han abocado a este problema cuando la separación se efectúa en una sola etapa.

Henley y Rosen (1969) tratan de resolver la combinación de las ecuaciones de las sumatorias de las fracciones mol con el balance de materia y con las relaciones de equilibrio, suponiendo que coexisten las tres fases. Si no se alcanza una solución, suponen dos fases líquidas y tratan de resolver la combinación de ecuaciones correspondiente. Si nuevamente no se alcanza una solución, suponen fase líquida y vapor y tratan de resolver la combinación de ecuaciones correspondiente.

Dluzniewski y Adler (1972) usan el método Rand de minimización de la energía libre de Gibbs para determinar las

composiciones de un número de fases en equilibrio menor al número máximo posible dado por la Regla de las Fases de Gibbs.

Gautam y Seider (1979a,b) muestran que el método Rand es competitivo con el de Henley y Rosen para sistemas donde la distribución de fases se desconoce en el equilibrio; sin embargo, cuando se tienen estimados iniciales pobres para las composiciones, se pueden eliminar fases prematuramente, obteniéndose un "mínimo restringido" de la energía libre de Gibbs.

Para resolver lo anterior, Gautam y Seider (1979b) extendieron el algoritmo que divide fases de Boston y Fournier (1978). En esta extensión los autores toman una fase, dividiéndola en dos fases de prueba usando un algoritmo aproximado para obtener las composiciones de las mismas. Si la energía libre de Gibbs se reduce comparada con la de la fase original, se retienen las fases de prueba, de otro modo se descartan dichas fases. Este método ha mostrado un comportamiento satisfactorio cuando se tienen sistemas líquido-líquido-vapor.

#### III.4 EFICIENCIA DE ETAPA

Aunque entre los ingenieros de proceso existe el sentir de que la presencia de dos líquidos en las etapas de un separador disminuye la eficiencia de las mismas, en realidad no se encontraron datos en la literatura abierta que apoyen esto. Por ejemplo, Schoenborn y colaboradores (1941) midieron las eficiencias globales de torres de destilación heterogénea. Para

el sistema tricloroetileno-tolueno-agua no observaron algún decremento de la eficiencia de la torre comparada con torres bajo las mismas condiciones a las que no se les suministró agua.

Por otro lado, Shinsky (1977) afirma que la eficiencia de etapa puede disminuir cuando la fase líquida pesada no rebasa la altura del derramadero, pero que esto se puede evitar con un diseño apropiado de los derramaderos de los platos.

Smith (1963) reporta varias correlaciones para la eficiencia de etapa de separadores homogéneos que dependen de factores hidráulicos y de las propiedades de transporte; sin embargo, para separadores heterogéneos no se encontraron correlaciones equivalentes.

## CAPITULO IV

### DESARROLLO DEL NUEVO METODO

Los métodos de corrección simultánea son, por lo expuesto en el capítulo anterior, ineficientes en separadores que tienen muchas etapas (más de 50) y muchos componentes (más de 25), pero una desventaja aun más significativa radica en el hecho de que este tipo de métodos son muy sensibles a los estimados iniciales de las variables de iteración, siendo muy difícil efectuar estimaciones iniciales buenas para una amplia gama de problemas.

Debido a lo anterior, se ha preferido extender, para el caso de separadores heterogéneos, el procedimiento " DE ADENTRO HACIA AFUERA " propuesto originalmente por Boston y Sullivan (1974), el cual pertenece al tipo de métodos que subarreglan las ecuaciones del modelo.

En la tabla 4.1 se muestra un resumen de la metodología propuesta para separadores heterogéneos, la cual se discute detalladamente a continuación :

#### PASO 1

El programa calcula los estimados iniciales de la siguiente forma :

- Se obtiene una alimentación compuesta, adicionando todas las corrientes de alimentación. Se determinan sus temperaturas de burbuja y de rocío a la presión de la etapa media por el método de la K de referencia. Se asignan estos valores a la primera y última etapa del separador respectivamente. El

perfil inicial de temperaturas (T) se obtiene interpolando linealmente entre estos valores.

- Se estiman las constantes de equilibrio para todas las etapas y todos los componentes interpolando linealmente las K's del domo y el fondo obtenidas en el cálculo anterior.
- Se consideran flujos molares constantes a lo largo del separador para obtener los perfiles iniciales, tanto de los flujos de líquido (L) como los de vapor (V).
- Se resuelve la matriz tridiagonal de los sistemas de ecuaciones ME (A-1) para los flujos de vapor por componente.
- Se evalúan los flujos de líquido por componente mediante las relaciones de equilibrio.
- Se calculan los perfiles iniciales tanto de las fracciones mol de líquido ( $\bar{x}$ ) como las de vapor (y) a partir de sus respectivos flujos por componente.

## PASO 2

Se intenta calcular, para cada etapa, estimados de las fracciones mol globales de las fases líquidas ( $x'$ ,  $x''$ ), usando el algoritmo aproximado de Gautman y Seider (ver el apéndice B).

## PASO 3

Se resuelven las ecuaciones MEL (A-20) para los cocientes de flujos de líquidos ( $\beta=L''/L'$ ) y las fracciones mol de los líquidos ( $x'$ ,  $x''$ ) en cada etapa donde se hayan logrado estimados para estas últimas minimizando, la energía libre de Gibbs mediante el método de Wegstein modificado [Myers y Seider, 1976].



## PASO 4

Se calculan los parámetros para los modelos aproximados empleándose las propiedades evaluadas con modelos lo suficientemente precisos, los cuales pueden ser complejos o simples dependiendo del tipo de especies que se manejen y las condiciones de operación del separador.

## PASO 5

Se inicia el ciclo interno calculando las constantes de equilibrio ( $K'$ ,  $K''$ ) a partir de las constantes de equilibrio de referencia y las volatilidades relativas respectivas.

## PASO 6

Se resuelve la matriz tridiagonal de los sistemas de ecuaciones ME (A-1) para los flujos de vapor por componente ( $v$ ), aplicando el algoritmo de Thomas [Lapidus, 1962]. Los flujos de líquido por componente ( $l'$ ,  $l''$ ) se evalúan a partir de las relaciones de equilibrio.

## PASO 7

Se corrigen los flujos negativos en los perfiles de los flujos por componente ( $v$ ,  $l'$ ,  $l''$ ) igualándolos con sus respectivas fracciones mol ( $y$ ,  $x'$ ,  $x''$ ). Estos flujos negativos son ocasionados porque, generalmente, entre iteraciones algunos estimados de las variables de estado caen fuera de la región de validez de las correlaciones de las propiedades.

## PASO 8

Se calculan y normalizan las fracciones mol ( $y$ ,  $x'$ ,  $x''$ ) a partir de los flujos por componente. Las fracciones mol globales de líquido ( $\bar{x}$ ) se calculan de estos resultados.

## PASO 9

Se resuelven las ecuaciones MEL (A-20), para los cocientes de los flujos líquidos ( $\beta=L''/L'$ ) y las fracciones mol de los líquidos ( $x'$ ,  $x''$ ), en cada etapa donde se haya alcanzado una solución en el paso 3 de la iteración próxima anterior del ciclo externo. Esto debe hacerse debido a que en este paso pueden quedar descartadas, desde la primera iteración del ciclo interno, etapas que resultaron heterogéneas de los cálculos rigurosos efectuados en el ciclo externo.

## PASO 10

Se actualizan las constantes de equilibrio de referencia ( $K'_r$ ,  $K''_r$ ) mediante las ecuaciones de punto de burbuja (A-8,9) cuando se consideran etapas eficientes al 100% ó las ecuaciones de punto de rocío (A-12,13) cuando las eficiencias de etapa de Murphree de las fases líquidas ( $\eta'$ ,  $\eta''$ ) son menores del 100%.

## PASO 11

Se calcula la temperatura en cada etapa, utilizando el modelo aproximado (5-2) con la  $K$  de referencia de la fase líquida presente en mayor proporción; hacerlo con la fase presente en menor proporción puede provocar inestabilidad en la convergencia.

## PASO 12

Se actualizan las entalpías del vapor y de los líquidos ( $H$ ,  $h'$ ,  $h''$ ) por medio del modelo aproximado (5-5,6) el cual depende únicamente de la temperatura.

## PASO 13

Se resuelve la matriz bidiagonal del sistema de ecuaciones MTH (A-14) para los flujos del vapor y de los líquidos ( $V$ ,  $L'$ ,  $L''$ ), empleando sustitución recursiva.

## PASO 14

Se verifica si el valor absoluto del promedio de los cocientes  $(L'_k - L'_{k-1})/L'_{k-1}$  es menor que una tolerancia preestablecida. Si no ocurre esto, se corrigen los flujos de líquido ( $L$ ) aplicando el método de Broyden modificado [Boston y Sullivan, 1974].

## PASO 15

Se verifica si los valores absolutos, tanto del cambio promedio y máximo de las temperaturas ( $T_k - T_{k-1}$ ) como del cambio máximo de las fracciones mol globales de líquido ( $\bar{x}_k - \bar{x}_{k-1}$ ) son menores a tolerancias preestablecidas. Si no sucede esto, se corrigen las fracciones mol globales de líquido aplicando el método de Wegstein modificado [Myers y Seider, 1976].

1- Estimados iniciales para :

$$\bar{x}, y, L, V, T$$

2- Estimados para :

$$x', x''$$

3- Resolver las ecuaciones MEL (A-20) de forma que minimizen la energía libre de Gibbs para :

$$z, x', x''$$

4- Calcular los parámetros para los modelos aproximados de las propiedades :

$$oc', oc'', K'_r, K''_r, A, B, H, h', h'', c'_p, c''_p, c''_p$$

5- Evaluar las constantes de equilibrio :

$$K' = K'_r oc', \quad K'' = K''_r oc''$$

6- Resolver la matriz tridiagonal de los sistemas de ecuaciones ME (A-1) para :

$$v, l', l''$$

7- Corregir flujos negativos :

$$v = y, \quad l' = x', \quad l'' = x''$$

8- Calcular las fracciones mol :

$$y, x', x'', x$$

9- Resolver las ecuaciones MEL (A-20) para :

$$z, x', x''$$

10- Actualizar las constantes de equilibrio de referencia con las ecuaciones de punto de burbuja (A-8,9) para  $n' = n'' = 1$  ó con las de punto de rocío (A-12,13) para  $n' = n'' < 1$

11- Calcular las temperaturas :

$$T = \frac{B}{A - \ln K'_r}$$

12- Actualizar por temperatura las entalpías :

$$H, h', h''$$

13- Resolver el sistema de ecuaciones MTH (A-14) para :

$$V, L', L''$$

14- Verificar si L ha convergido. Si no, corregir L por el método de Broyden modificado y regresar al paso 5.

15- Verificar si  $\bar{x}$  ha convergido. Si no, corregir  $\bar{x}$  por el método de Wegstein modificado y regresar al paso 2.

En este procedimiento se considera que cuando se presentan dos fases líquidas en alguna etapa, éstas coexisten en equilibrio lo cual permite que la minimización de la energía libre de Gibbs se emplee como criterio de estabilidad de fase en el paso 3 .

Ahora bien, la consideración de equilibrio de las fases líquidas no es una limitación severa si en la operación de las etapas el tiempo de residencia es "suficientemente grande" para que dicho equilibrio se alcance. El tiempo de residencia requerido para que alcancen el equilibrio una fase líquida y otra vapor es, en general, demasiado grande. No obstante, este método permite medir el acercamiento al equilibrio de cada líquido con el vapor a través de las eficiencias de etapa de Murphree, las cuales son implícitamente iguales ( $\eta' = \eta''$ ) por la suposición de equilibrio entre las fases líquidas.

## CAPITULO V

### EVALUACION DE PROPIEDADES TERMOFISICAS

La primera sección de este capítulo se dedicará a los modelos aproximados para la actualización de las propiedades termofísicas. Los modelos complejos para la evaluación de tales propiedades serán discutidos en la segunda sección.

#### V.1 MODELOS APROXIMADOS

En el capítulo anterior se propuso actualizar las constantes de equilibrio de referencia y las entalpías del ciclo interno mediante modelos aproximados.

Antes de establecer el modelo aproximado para las constantes de equilibrio de referencia se debe tener presente que dichas constantes pueden aproximarse, en forma genérica, mediante la expresión :

$$K(x,y,T,P) = K_r(T)oc(x,y,T,P) \quad (5-1)$$

con la cual se trata de aprovechar la relativa insensibilidad a la temperatura y composición de las volatidades relativas ( $oc$ 's), manteniéndolas constantes en el ciclo interno. En este ciclo entonces, el efecto de la temperatura en los equilibrios líquido-vapor se considerará directamente en las constantes de equilibrio de referencia.

Por otro lado, es bien conocido que la dependencia de las constantes de equilibrio con la temperatura se puede representar

aproximadamente por una función exponencial del recíproco de la temperatura absoluta. Esta funcionalidad aproximada rara vez resulta inadecuada en intervalos pequeños de temperatura. Sobre esta base, el modelo adoptado para las constantes de equilibrio de referencia en el ciclo interno es :

$$\ln K_r = A - \frac{B}{T} \quad (5-2)$$

donde :

$$B = \sum_{i=1}^C -y_i \frac{d(\ln K_i)}{d(1/T)} \quad (5-3)$$

Si  $K_r$  se considera como la unidad en el ciclo externo, por sustitución de esto en la ecuación (5-2) :

$$A = \frac{B}{T} \quad (5-4)$$

De manera similar, en el cálculo de las entalpías los calores específicos permanecen aproximadamente constantes para intervalos pequeños de temperatura. Atendiendo esto, el modelo adoptado para las entalpías tanto de líquido como de vapor en el ciclo interno es :

$$h = \sum_{i=1}^C x_i [h_i^* + c_p^l (T - T^*)] \quad (5-5)$$

$$H = \sum_{i=1}^C y_i [H_i^* + c_p^v (T - T^*)] \quad (5-6)$$

donde :

$$c_{p_i}^l = \frac{dh_i^*}{dT} \quad (5-7)$$

$$c_{p_i}^v = \frac{dH_i^*}{dT} \quad (5-8)$$

## V.2 MODELOS COMPLEJOS

La predicción de las propiedades termofísicas mediante expresiones dependientes de la temperatura, la presión y las composiciones consume una gran parte del tiempo de cómputo dentro de la simulación de separadores multietapas. Por esto, es de especial importancia seleccionar expresiones lo suficientemente precisas, las cuales presentaran un mayor o menor grado de complejidad dependiendo de las especies que se manejen y las condiciones de operación del separador.

A pesar de lo señalado anteriormente, en este trabajo no se estudió el comportamiento del algoritmo propuesto con los distintos métodos de predicción de propiedades sino que con el fin de comparar resultados se emplearon los reportados por otros algoritmos de solución.



Por otro parte, debido a que el algoritmo propuesto fue incorporado a la versión 6.1 del Simulador de Procesos ASPEN (Advanced System for Process ENgineering) instalado en el Instituto Mexicano del Petróleo, la forma de cálculo y la presentación de los modelos de las propiedades se mostrará en lo que resta de este capítulo.

### CONSTANTES DE EQUILIBRIO

El cálculo de las constantes de equilibrio líquido-vapor se hace mediante la siguiente expresión :

$$K = \frac{\phi^{\circ} P^{\circ} \gamma \theta^E}{\bar{\phi} P} \quad (5-9)$$

donde :

$\phi^{\circ}$  = Coeficiente de fugacidad de líquido saturado

$P^{\circ}$  = Presión de vapor de líquido

$\gamma$  = Coeficiente de actividad de líquido

$\theta^E$  = Corrección por presión alta

$\bar{\phi}$  = Coeficiente de fugacidad de vapor

$P$  = Presión del sistema

Para los casos particulares que se estudiaron en este trabajo se consideró que por operar los separadores a presiones bajas  $\phi^0 = \theta^E = \hat{\phi} = 1$ .

#### PRESIONES DE VAPOR

Las presiones de vapor de liquido en la expresión anterior fueron evaluadas empleándose la ecuación de Antoine extendida, la cual presenta la forma siguiente :

$$\ln P^0 = a_1 + \frac{a_2}{a_3 + T} + a_4 T + a_5 \ln T + a_6 T^{a_7} \quad (5-10)$$

Nótese que esta ecuación se reduce a la ecuación de Antoine simple cuando  $a_4$ ,  $a_5$  y  $a_6$  valen cero.

#### COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Los coeficientes de actividad de liquido fueron calculados usando la ecuación modificada del modelo NRTL (Non-Random, Two-Liquid). La forma de la ecuación es :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{M-1} x_j S_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^{M-1} x_k G_{ki}} +$$

$$+ \sum_{j=1}^N \left[ \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \left( S_{ij} + \frac{\sum_{m=1}^N x_m S_{mj} G_{mj}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \right) \right] \quad (5-11)$$

donde :

$$\begin{aligned} S_{ij} &= a_{ij} + b_{ij}/T \\ G_{ij} &= \exp(-c_{ij} S_{ij}) \\ S_{ii} &= 0 \\ G_{ii} &= 1 \\ c_{ij} &= c_{ji} \end{aligned}$$

#### ENTALPIAS

Para líquidos y vapores reales, el cambio de entalpia se puede evaluar integrando :

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right) dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right) dP + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right) dn_i \quad (5-12)$$

En este trabajo no se consideraron caídas de presión en los separadores estudiados, por lo que el segundo sumando de la expresión anterior fue igualado a cero.

Cuando tanto la fase líquida como la vapor son soluciones ideales, lo cual se supuso en este estudio, el último sumando de la expresión vale cero y la entalpia de cada fase es el promedio molar de las entalpias de las especies puras.

A presiones moderadas, el cambio de entalpia con respecto a la temperatura se puede evaluar satisfactoriamente por una función polinomial. Sobre esta base, se empleó tanto para la fase líquida como para la vapor, la expresión siguiente :

$$c_p = \frac{dH}{dT} = b_1 + b_2T + b_3T^2 + b_4T^3 \quad (5-13)$$

Finalmente, para calcular las entalpías se tomó como estado de referencia al líquido puro a 298 K .

## CAPITULO VI

### PROBLEMAS RESUELTOS

En este capítulo se reportan los resultados de algunas de las simulaciones efectuadas con el algoritmo propuesto en el capítulo IV para separadores heterogéneos involucrados en problemas típicos de la industria química.

Antes de discutir como se simularon dichos separadores, es importante señalar que el algoritmo propuesto fue codificado a lenguaje FORTRAN e incorporado a la versión 6.1 del Simulador de Procesos ASPEN (Advanced System for Process ENgineering) instalado en una computadora VAX 11/750 del Instituto Mexicano del Petróleo.

Las propiedades termofísicas se evaluaron tal como se describe en el capítulo V, utilizando las constantes críticas y los coeficientes para los modelos que se reportan en el apéndice C .

Aunque cualquiera de los perfiles de los estimados iniciales se pueden alimentar en forma independiente al simulador, se decidió no suministrar algún estimado inicial en todos los separadores estudiados, permitiendo que dichos estimados se calcularan conforme a la secuencia descrita en el paso 1 del algoritmo propuesto.

Los primeros tres problemas que se estudiaron son los reportados por Block y Hegner (1976), mientras que el último, fue el analizado por Ross y Seider (1980).

A continuación se describen cada uno de los problemas mencionados :

#### PROBLEMA 1

El primer caso consiste en la eliminación de agua de una mezcla con compuestos orgánicos. Esta operación se puede ejemplificar mediante una columna de agotamiento donde la alimentación esta compuesta por una mezcla de n-butanol y acetato butílico saturada con agua. En la figura 6.1 se muestran las especificaciones de dicha columna. La alimentación se introduce en la etapa 6. La etapa 7 representa el condensador y el decantador. La fase orgánica se refluja a la columna, mientras que la acuosa (prácticamente agua) se obtiene como destilado. En el fondo el producto es una mezcla de n-butanol y acetato butílico con trazas de agua. En la tabla 6.1 se muestran los resultados numéricos que se obtuvieron de la simulación.

#### PROBLEMA 2

La separación de compuestos orgánicos del mismo tipo pero con puntos de ebullición alejados, en presencia de agua, se puede ejemplificar con la columna que se presenta en la figura 6.2 . La alimentación esta compuesta por una mezcla de n-butanol, agua y propanol, la cual se introduce en la etapa 8 . La etapa 1 representa el rehervidor y el decantador. En las etapas 1 a 6 se presentan dos fases líquidas; en el fondo una fase es prácticamente agua y la otra fase es rica en n-butanol. El producto en el domo es un destilado rico en propanol. En la tabla 6.2 se muestran los resultados numéricos que se obtuvieron de la simulación.

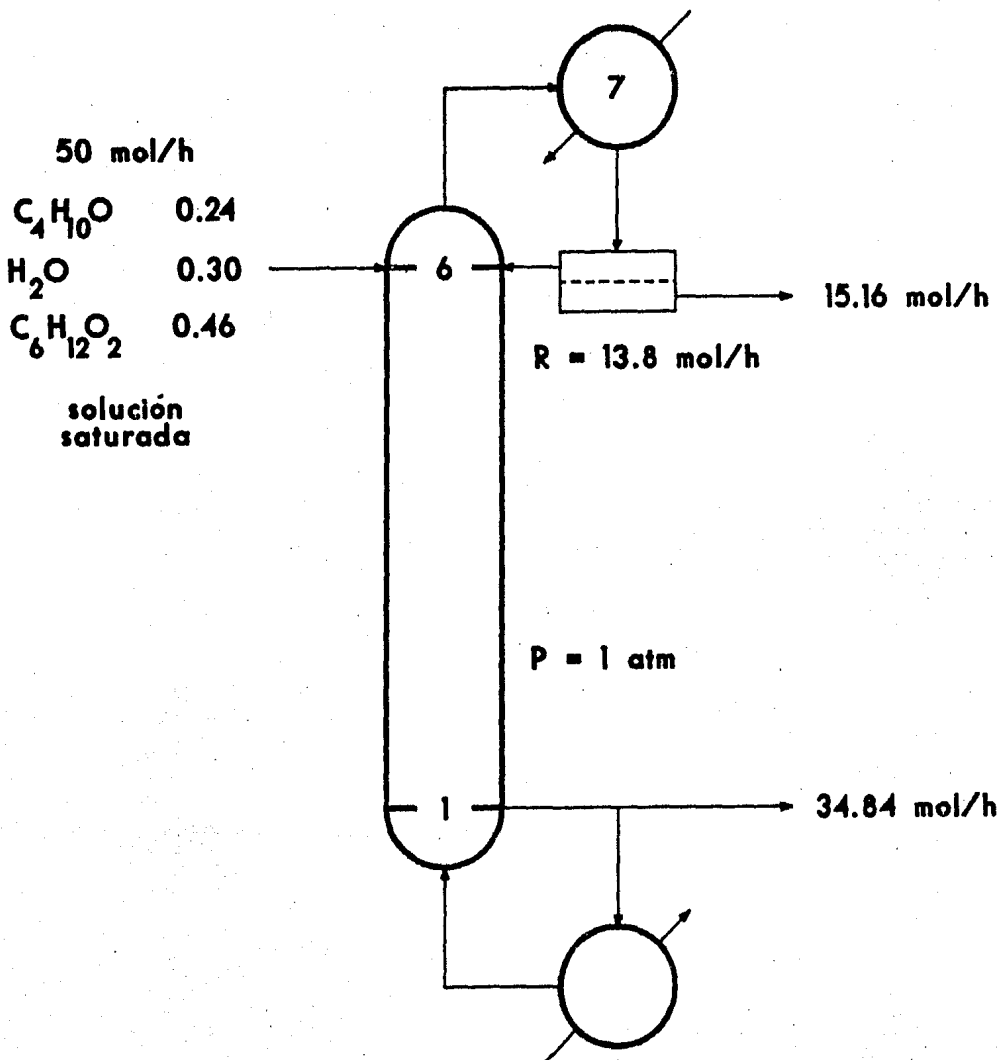


FIGURA 6.1- DATOS DEL PROBLEMA 1

COMPONENTES : N-BUTANOL(1) , AGUA(2) , N-BUTIL ACETATO(3)

PARAMETRO DE WEGSTEIN EN EL CALCULO EQ. LIQ-LIQ, QMAX = 1.0  
 TOLERANCIA PARA ERRORES DE FLUJO DE LIQUIDO, E1/N = 0.001  
 PARAMETRO DE BROYDEN EN EL CICLO INTERNO, ERMS = 0.001  
 TOLERANCIA PARA CAMBIO PROMEDIO DE TEMPERATURA, E2/N = 0.020  
 TOLERANCIA PARA CAMBIO MAXIMO DE TEMPERATURA, E3 = 0.010  
 TOLERANCIA PARA CAMBIO MAXIMO DE COMPOSICIONES, E4 = 0.001  
 PARAMETRO DE WEGSTEIN EN EL CICLO EXTERNO, QMAX = 1.0

N	T	V			Y1	Y2	Y3							
		L	L'	L''	X1	X2	X3	X1'	X2'	X3'	X1''	X2''	X3''	
7	90.4	0.00			0.249101	0.302216	0.448683							
7		28.96	16.12	12.84	0.111957	0.692101	0.195942	0.008101	0.991225	0.000674	0.249109	0.303217	0.447674	
6	90.6	28.96			0.112021	0.692271	0.195708							
6		64.06			0.251122	0.300147	0.448731							
5	92.3	28.41			0.140207	0.657196	0.202597							
5		63.82			0.302009	0.217211	0.480780							
4	101.2	28.14			0.250361	0.476175	0.273464							
4		65.13			0.383223	0.071987	0.544790							
3	113.1	29.72			0.433174	0.156861	0.409965							
3		69.21			0.415215	0.012342	0.572443							
2	116.9	33.16			0.495106	0.024976	0.479918							
2		70.11			0.401341	0.001690	0.596969							
1	118.1	34.63			0.460196	0.003121	0.536683							
1		34.84			0.342177	0.000177	0.657646							

CARGAS TERMICAS : QC = 330.7 WATT , QR = 382.1 WATT

UNIDADES : T(GRAD. C) ; V,L,L',L''(MOL/H) ; Y,X',X''(MOL/MOL)

TABLA 6.1- RESULTADOS DEL PROBLEMA 1



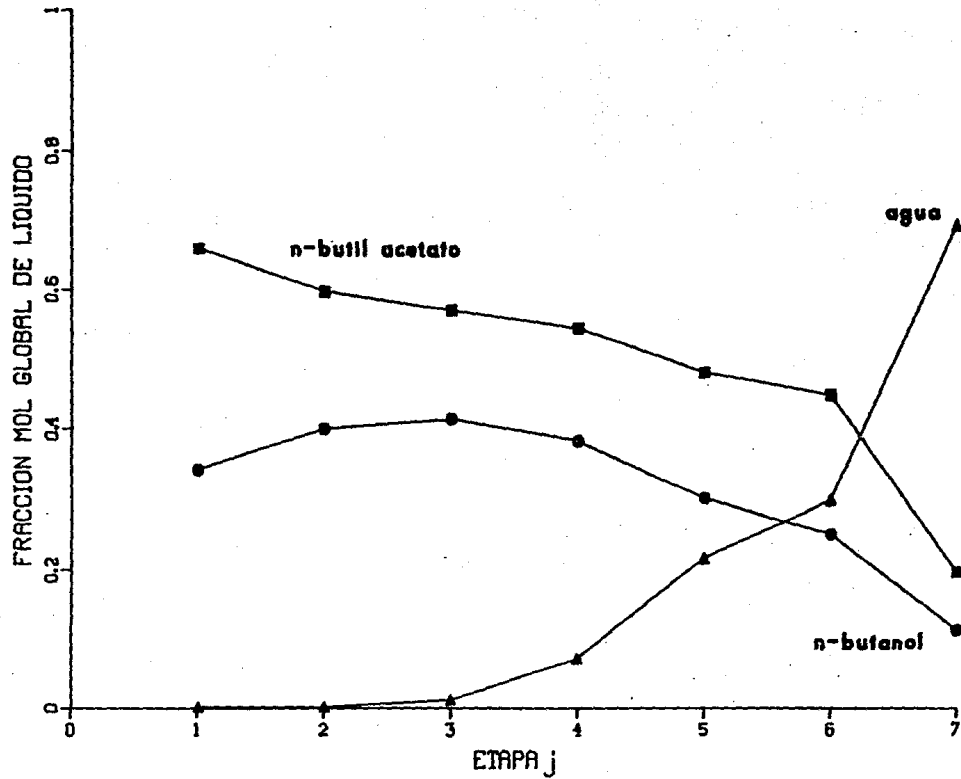


FIGURA 6.1.1- PERFILES DE COMPOSICION (PROBLEMA 1)

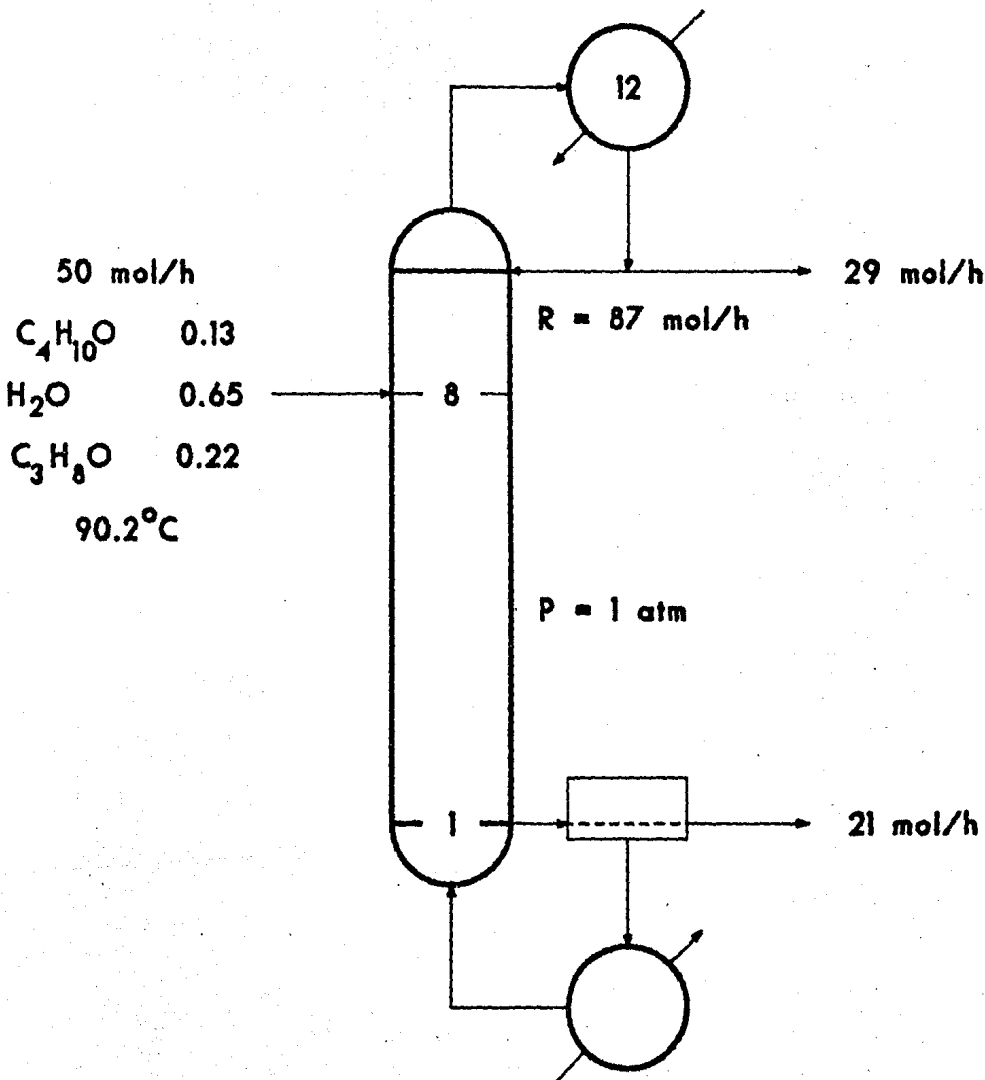


FIGURA 6.2- DATOS DEL PROBLEMA 2

COMPONENTES : N-BUTANOL(1) , AGUA(2) , 1-PROPANOL(3)

PARAMETRO DE WEGSTEIN EN EL CALCULO EQ. L10-L10, QMAX = 1.0  
 TOLERANCIA PARA ERRORES DE FLUJO DE LIQUIDO, E1/N = 0.001  
 PARAMETRO DE BROYDEN EN EL CICLO INTERNO, ERMS = 0.001  
 TOLERANCIA PARA CAMBIO PROMEDIO DE TEMPERATURA, E2/N = 0.020  
 TOLERANCIA PARA CAMBIO MAXIMO DE TEMPERATURA, E3 = 0.010  
 TOLERANCIA PARA CAMBIO MAXIMO DE COMPOSICIONES, E4 = 0.001  
 PARAMETRO DE WEGSTEIN EN EL CICLO EXTERNO, QMAX = 1.0

N	T	V	L'	L''	Y1	Y2	Y3	X1'	X2'	X3'	X1''	X2''	X3''
		L			X1	X2	X3						
12	88.5	0.00			0.030470	0.619741	0.349788						
12		116.00			0.030117	0.620669	0.349214						
11	89.1	116.00			0.030117	0.620669	0.349214						
11		86.32			0.056729	0.648446	0.294825						
10	89.7	115.33			0.050037	0.641461	0.308503						
10		85.71			0.083507	0.674135	0.242357						
9	90.2	114.72			0.070009	0.660618	0.269374						
9		85.28			0.106050	0.692200	0.201750						
8	90.6	114.29			0.086777	0.674044	0.239179						
8		140.43			0.128674	0.690394	0.180932						
7	91.1	119.44			0.104184	0.690359	0.205457						
7		139.95			0.144675	0.703215	0.152110						
6	91.5	118.97			0.122903	0.705439	0.171658						
6		139.51	138.50	1.01	0.160563	0.714046	0.125390	0.161542	0.712423	0.126035	0.026910	0.935816	0.037274
5	91.8	118.53			0.141513	0.718196	0.140291						
5		139.12	128.79	10.33	0.175773	0.722740	0.101487	0.187875	0.704690	0.107434	0.024858	0.947822	0.027320
4	92.1	118.13			0.159341	0.728467	0.112193						
4		138.77	119.08	19.68	0.189642	0.729813	0.080545	0.217090	0.692380	0.090530	0.023595	0.956267	0.020138
3	92.4	117.78			0.175616	0.736830	0.087554						
3		138.47	111.92	26.55	0.201941	0.735421	0.062638	0.244477	0.681518	0.074005	0.022627	0.962654	0.014719
2	92.6	117.47			0.190085	0.743441	0.066474						
2		138.20	106.44	31.76	0.212538	0.739958	0.047504	0.269422	0.672064	0.058513	0.021889	0.967508	0.010604
1	92.8	117.20			0.202600	0.748753	0.048647						
1		21.00	19.17	1.83	0.268197	0.690642	0.041161	0.291736	0.663887	0.044376	0.021322	0.971235	0.007443

CARGAS TERMICAS : QC = 1348.3 WATT , QR = 1347.5 WATT

UNIDADES : T(GRAD. C) ; V,L,L',L''(MOL/H) ; Y,X',X''(MOL/MOL)

TABLA 6.2- RESULTADOS DEL PROBLEMA 2

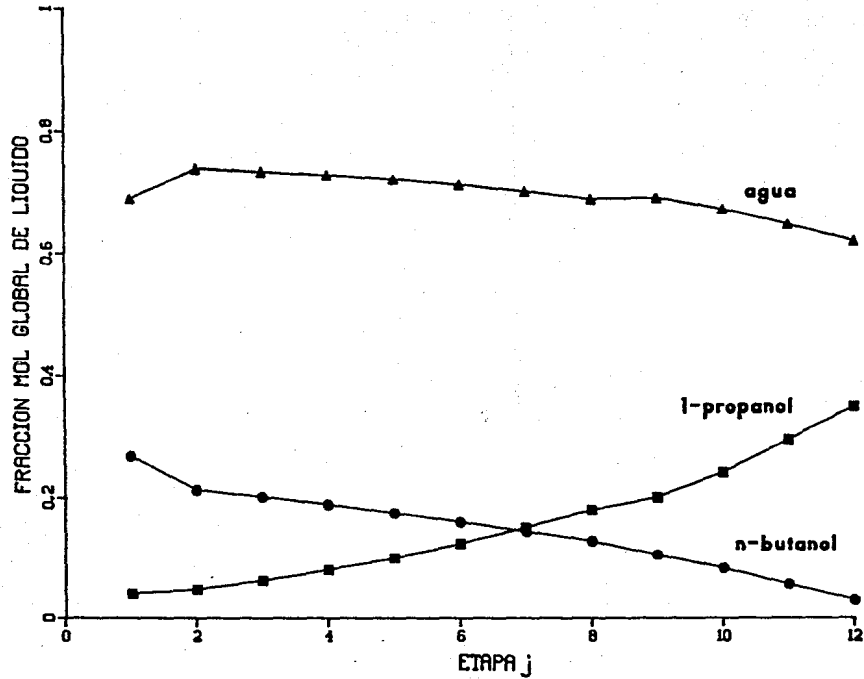


FIGURA 6.2.1- PERFILES DE COMPOSICION (PROBLEMA 2)

### PROBLEMA 3

En este caso se estudia el efecto de extraer líquido de etapas intermedias del problema anterior. Las modificaciones que se efectuaron a dicha columna se muestran en la figura 6.3. La extracción lateral de la etapa 4 representa el decantador. La fase acuosa separada en este decantador se desaloja y la fase orgánica se regresa a la etapa inmediata inferior. Sólo en las etapas 4 a 6 se presentan dos fases líquidas. En la tabla 6.3 se muestran los resultados numéricos que se obtuvieron de la simulación. Comparando los perfiles calculados para las composiciones, figura 6.3, con aquellos del problema anterior, figura 6.2, se notan pequeñas variaciones en la sección de rectificación de la columna. Sin embargo, en la sección de agotamiento la composición del butanol se incrementa considerablemente.

### PROBLEMA 4

En este último caso se estudia la rectificación de etanol ejemplificada mediante la columna que se presenta en la figura 6.4. La alimentación esta compuesta por una mezcla de etanol, agua y n-butanol, la cual se introduce en la etapa 6. La etapa 1 representa el rehervidor y el decantador. En las etapas 1 a 4 se presentan dos fases líquidas; nuevamente, en el fondo una fase es prácticamente agua y la otra fase es rica en n-butanol. El producto en el domo es un destilado rico en etanol. En la tabla 6.4 se muestran los resultados numéricos que se obtuvieron de la simulación.

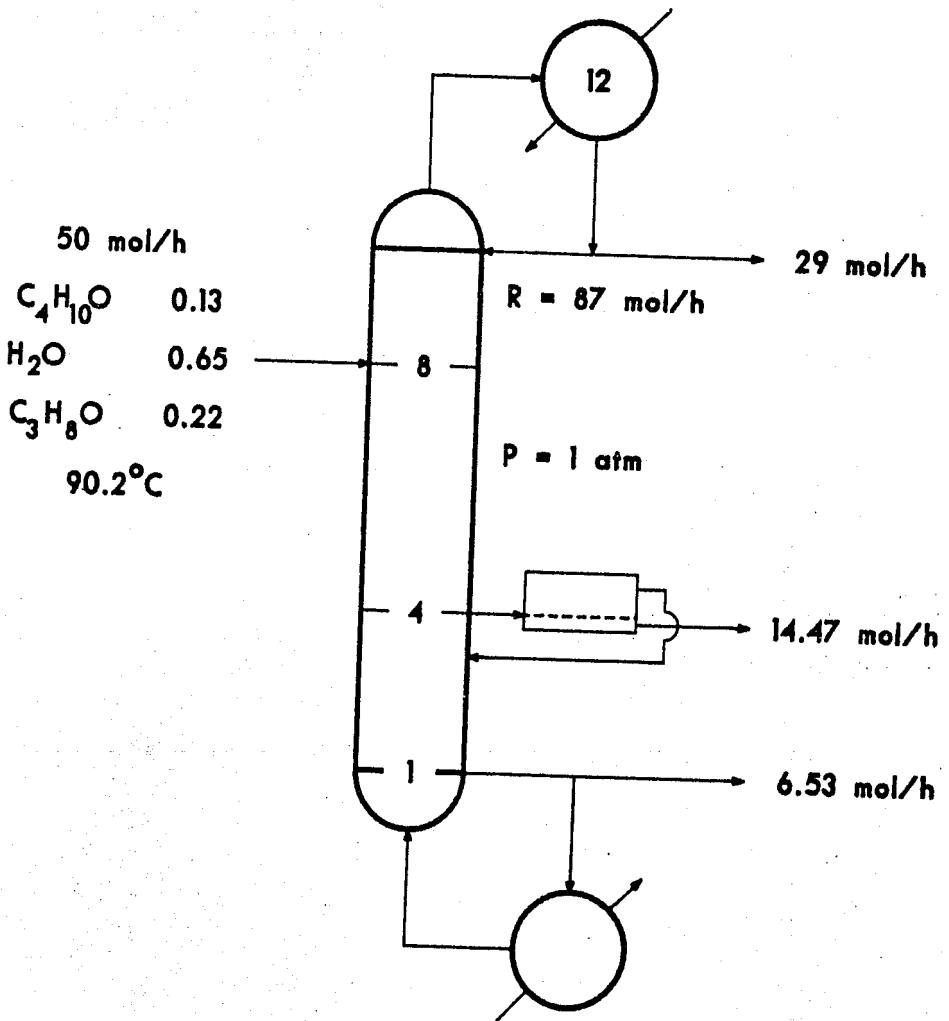


FIGURA 6.3- DATOS DEL PROBLEMA 3

COMPONENTES : N-BUTANOL(1) , AGUA(2) , 1-PROPANOL(3)

PARAMETRO DE WEBSTEIN EN EL CALCULO EQ. LIQ-LIQ, QMAX = 1.0  
 TOLERANCIA PARA ERRORES DE FLUJO DE LIQUIDO, E1/N = 0.001  
 PARAMETRO DE BROYDEN EN EL CICLO INTERNO, ERMS = 0.001  
 TOLERANCIA PARA CAMBIO PROMEDIO DE TEMPERATURA, E2/N = 0.020  
 TOLERANCIA PARA CAMBIO MAXIMO DE TEMPERATURA, E3 = 0.010  
 TOLERANCIA PARA CAMBIO MAXIMO DE COMPOSICIONES, E4 = 0.001  
 PARAMETRO DE WEBSTEIN EN EL CICLO EXTERNO, QMAX = 1.0

N	T	V	L'	L''	Y1	Y2	Y3	X1'	X2'	X3'	X1''	X2''	X3''
		L			X1	X2	X3						
12	88.5	0.00			0.030512	0.619523	0.349965						
12		116.00			0.030981	0.620473	0.348546						
11	89.1	116.00			0.030622	0.620211	0.349167						
11		85.31			0.056987	0.648117	0.294896						
10	89.7	115.33			0.050977	0.640723	0.308300						
10		85.70			0.084112	0.673997	0.241891						
9	90.2	114.70			0.071123	0.660122	0.268755						
9		85.25			0.107856	0.691775	0.200369						
8	90.6	114.28			0.088102	0.672950	0.238940						
8		140.40			0.130127	0.689106	0.180767						
7	91.1	119.43			0.106284	0.688557	0.205159						
7		139.93			0.147101	0.700927	0.151972						
6	91.5	118.96			0.125107	0.703276	0.171617						
6		139.49	138.72	0.77	0.162438	0.712096	0.125476	0.167983	0.710406	0.121611	0.027142	0.936218	0.036640
5	91.8	118.55			0.143577	0.717182	0.139241						
5		139.12	127.23	11.89	0.178105	0.722075	0.099820	0.185532	0.700377	0.114091	0.025066	0.947799	0.027135
4	92.1	118.19			0.160496	0.728708	0.110796						
4		138.76	121.07	17.69	0.190782	0.729911	0.079307	0.219193	0.694352	0.086455	0.023213	0.957097	0.019690
3	92.4	117.80			0.177992	0.735718	0.086290						
3		123.96			0.272497	0.648172	0.079331						
2	94.5	116.72			0.240748	0.678008	0.081244						
2		113.70			0.492856	0.419956	0.087188						
1	100.1	112.56			0.474902	0.438095	0.087003						
1		6.53			0.808121	0.119588	0.072291						

CONDICIONES TERMICAS : QC = 1347.9 WATT , QR = 1349.2 WATT

UNIDADES : T(GRAD. C) ; V,L,L',L''(MOL/H) ; Y,X',X''(MOL/MOL)

TABLA 6.3- RESULTADOS DEL PROBLEMA 3

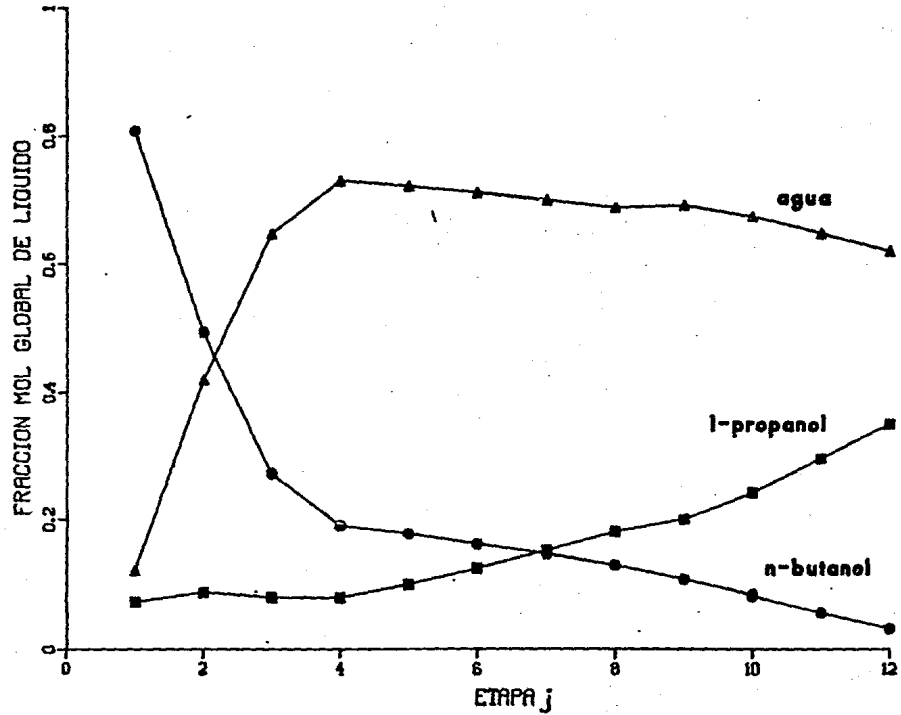


FIGURA 6.3.1- PERFILES DE COMPOSICION (PROBLEMA 3)



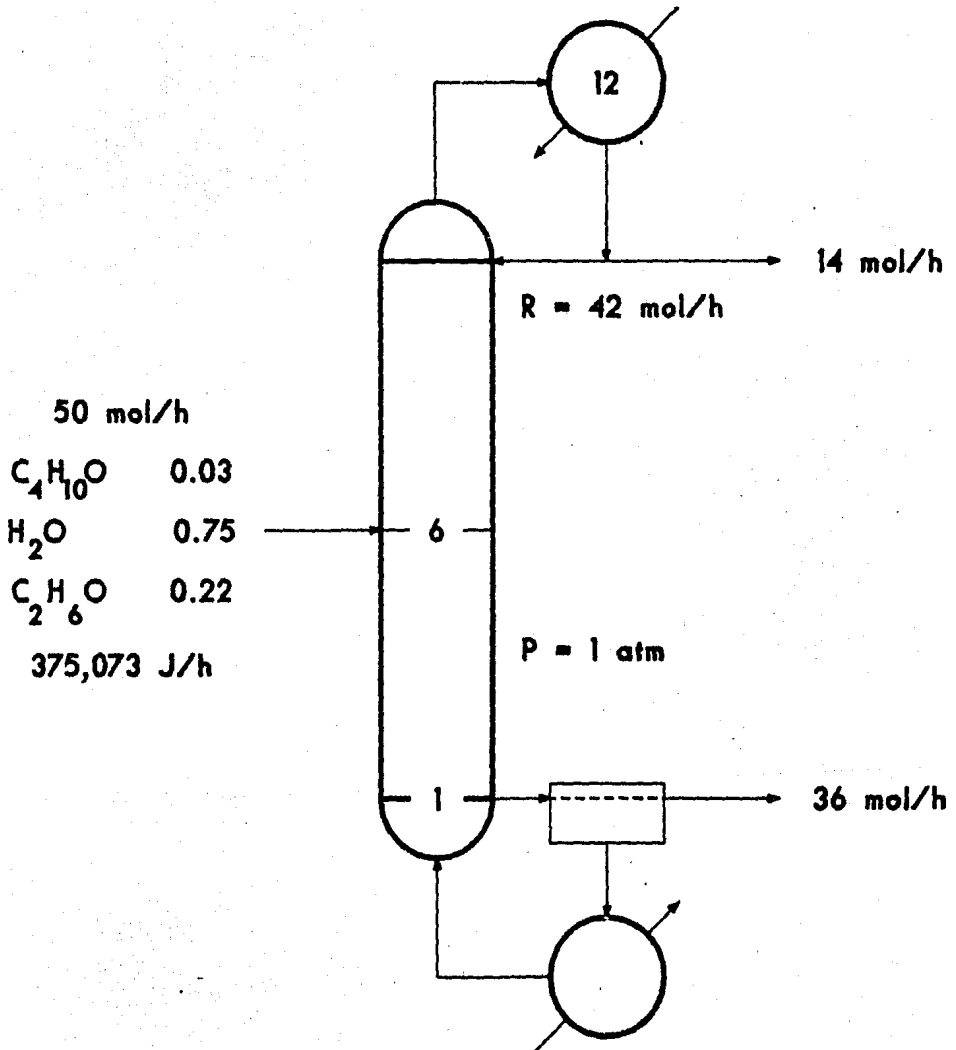


FIGURA 6.4- DATOS DEL PROBLEMA 4

COMPONENTES : N-BUTANOL(1) , AGUA(2) , ETANOL(3)

PARAMETRO DE WEGSTEIN EN EL CALCULO EQ. LIQ-LIQ, QMAX = 1.0  
 TOLERANCIA PARA ERRORES DE FLUJO DE LIQUIDO, E1/N = 0.001  
 PARAMETRO DE BROYDEN EN EL CICLO INTERNO, ERM8 = 0.001  
 TOLERANCIA PARA CAMBIO PROMEDIO DE TEMPERATURA, E2/N = 0.020  
 TOLERANCIA PARA CAMBIO MAXIMO DE TEMPERATURA, E3 = 0.010  
 TOLERANCIA PARA CAMBIO MAXIMO DE COMPOSICIONES, E4 = 0.001  
 PARAMETRO DE WEGSTEIN EN EL CICLO EXTERNO, QMAX = 1.0

N	T	V L	L'	L''	Y1 X1	Y2 X2	Y3 X3	X1'	X2'	X3'	X1''	X2''	X3''
12	77.6	0.00			0.000021	0.227513	0.772466						
12		56.00			0.000117	0.244007	0.755876						
11	77.7	56.00			0.000118	0.244006	0.755876						
11		41.90			0.000545	0.272124	0.727331						
10	77.8	55.89			0.000432	0.265097	0.734471						
10		41.76			0.002301	0.311231	0.686468						
9	78.2	55.76			0.001710	0.294337	0.703953						
9		41.55			0.007922	0.369026	0.623052						
8	80.1	55.52			0.006076	0.337512	0.656412						
8		41.12			0.022111	0.458457	0.519432						
7	80.8	55.12			0.016177	0.403955	0.579868						
7		40.67			0.041374	0.518286	0.440340						
6	81.4	54.88			0.023507	0.423075	0.553418						
6		90.61			0.040492	0.652153	0.307355						
5	82.7	54.68			0.039544	0.458508	0.501948						
5		90.19			0.058535	0.683813	0.257652						
4	84.7	54.31			0.070250	0.510622	0.419128						
4		89.66	57.13	32.53	0.085217	0.732214	0.182569	0.036196	0.830317	0.133487	0.170853	0.560112	0.269035
3	87.5	53.66			0.114166	0.588703	0.297131						
3		89.35	59.34	30.01	0.115011	0.780921	0.104068	0.023301	0.915808	0.060891	0.295162	0.514158	0.190680
2	90.2	53.21			0.164299	0.669032	0.166669						
2		89.34	61.95	27.29	0.136407	0.814713	0.048880	0.019213	0.955422	0.025365	0.402532	0.495227	0.102241
1	92.1	53.13			0.200513	0.725407	0.074080						
1		36.00	34.05	1.95	0.041698	0.947011	0.011291	0.017531	0.973013	0.009466	0.464216	0.492232	0.043552

CARGAS TERMICAS : QC = 615.6 WATT , QR = 620.8 WATT

UNIDADES : T(GRAD. C) ; V,L,L',L''(MOL/H) ; Y,X',X''(MOL/MOL)

TABLA 6.4- RESULTADOS DEL PROBLEMA 4

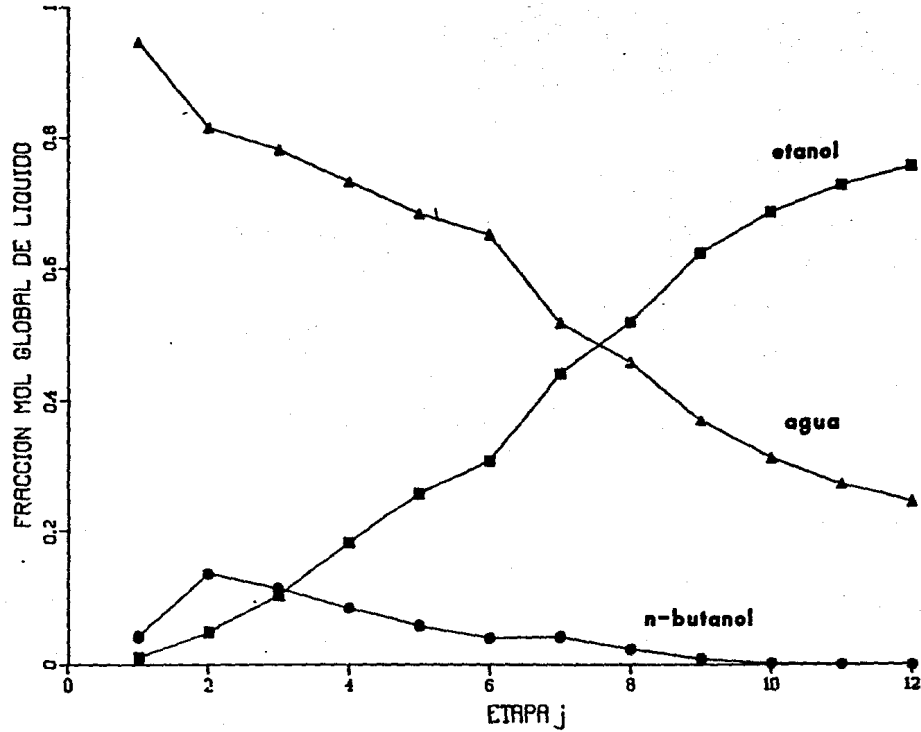


FIGURA 6.4.1- PERFILES DE COMPOSICION (PROBLEMA 4)

Finalmente, en la tabla 6.5 se muestra el número total de iteraciones del ciclo externo empleadas para alcanzar la convergencia, los tiempos de CPU obtenidos con el algoritmo propuesto y los reportados por Ross y Seider (1980) para los mismos problemas. El factor de rapidez entre las computadoras VAX 11/750 y UNIVAC 90/70 se consideró igual a 1.5 [Dongarra, 1985].

PROBLEMA	ITERACIONES CICLO EXTERNO	TIEMPOS (SEGUNDOS) DE CPU		
		*	FACTORI-	**
		VAX 11/750	ZADO ***	UNIVAC 90/70
(1) BUTANOL-AGUA-ACETATO	11	15.2	-	-
(2) BUTANOL-AGUA-PROPANOL	18	28.1	42.2	175
(3) BUTANOL-AGUA-PROPANOL	23	36.4	54.6	70
(4) BUTANOL-AGUA-ETANOL	26	44.6	66.9	100

\* obtenidos con el algoritmo propuesto

\*\* reportados por Ross y Seider (1980)

\*\*\* factor de rapidez 1.5 [Dongarra, 1985]

TABLA 6.5- CARACTERISTICAS DE LA CONVERGENCIA

## CAPITULO VII

### CONCLUSIONES

Del trabajo desarrollado a lo largo de este estudio se pueden obtener las siguientes conclusiones :

1) El algoritmo propuesto simula satisfactoriamente las torres de destilación heterogéneas estudiadas sin la necesidad de proporcionar buenos estimados iniciales para las variables independientes; el mismo método efectúa las estimaciones mediante un procedimiento simple.

2) El cálculo de las propiedades termofísicas no presenta limitación alguna para el algoritmo propuesto ya que, no obstante que en el ciclo interno las propiedades se evalúan con modelos aproximados ya establecidos, en el ciclo externo éstas se calculan con modelos lo suficientemente precisos.

3) La incorporación de las eficiencias de etapa de Murphree permiten considerar el "acercamiento al equilibrio" de cada líquido con el vapor. Esto hace posible que las simulaciones sean más realistas con sólo un incremento menor en la complejidad del algoritmo propuesto sin esta característica.

4) Los perfiles, tanto de la temperatura como de las composiciones, frecuentemente cambian abruptamente en las primeras iteraciones del ciclo externo. Durante estos periodos, es muy difícil resolver las ecuaciones MESH y el ciclo interno generalmente consume demasiadas iteraciones. Por esta razón, se limitó el ciclo interno a 12 iteraciones máximas, resolviéndose con esto el problema anteriormente mencionado.

5) El cálculo del equilibrio líquido-líquido consume en promedio un 70% del tiempo de cómputo total. Por tanto, cualquier decremento significativo en este tiempo involucrará, necesariamente, refinamientos en el cálculo de dicho equilibrio.

6) El tiempo de CPU requerido por cada uno de los problemas estudiados en este trabajo se comparan favorablemente (ver la tabla 6.5), para los mismos casos, con los reportados por Ross y Seider (1980).

7) El algoritmo propuesto, por su planteamiento, se puede aplicar a destilación sencilla, destilación azeotrópica, destilación extractiva, destilación heterogénea, absorción sencilla y absorción con rehervidor.

8) En base a los excelentes resultados obtenidos en destilación heterogénea y a que el algoritmo desarrollado conserva el concepto "DE ADENTRO HACIA FUERA", se piensa que su comportamiento para el resto de las operaciones debe ser al menos similar al de Boston (1979a,b).

9) Se cree que el objetivo central de este trabajo fue alcanzado. Fuera de este objetivo; adicionalmente, el algoritmo fue incorporado al simulador de procesos ASPEN (Advanced System for Process ENgineering) instalado en el Instituto Mexicano del Petróleo. Con esto, el algoritmo adquiere una mayor versatilidad debido a la disponibilidad de una amplia variedad de modelos para evaluar las propiedades termofísicas, rutinas para la conversión de unidades y facilidades para la graficación de datos y resultados intermedios.

## APENDICE A

### ECUACIONES MODIFICADAS

En este apéndice se presentan los subarreglos propuestos para las ecuaciones MESH. Estos subarreglos son combinaciones entre los diferentes tipos de ecuaciones que permiten resolver mas eficientemente al sistema de ecuaciones en su totalidad.

#### A.1 ECUACIONES ME

Las ecuaciones ME se obtienen de la combinación de las ecuaciones de balance de materia por componente (M) con las relaciones de equilibrio (E). La combinación particular que se efectuó en este trabajo entre las ecuaciones (2-2) y (2-10) permite que el sistema de ecuaciones generado se resuelva para los flujos de vapor por componente (v) con una matriz tridiagonal de la forma :

$$A_{ij}v_{ij-1} + B_{ij}v_{ij} + C_{ij}v_{ij+1} = D_{ij} \quad (A-1)$$

donde :

$$A_{ij} = \left(1 - \frac{w_{j-1}}{v_{j-1}}\right) - \frac{1}{v_{j-1}} \left(1 - \frac{1}{\gamma_j}\right) \left\{ \frac{L'_j}{K_{ij}} + \frac{L''_j}{K_{ij}} \right\} \quad (A-2)$$



$$B_{ij} = -1 - \frac{1}{\gamma_j v_j} + \left\{ \frac{L'_j}{K_{ij}} + \frac{L''_j}{K_{ij}} \right\} + \frac{1}{v_j} \left( 1 - \frac{1}{\gamma_{j+1}} \right) \left\{ \frac{L'_{j+1} - U'_{j+1}}{K'_{ij+1}} + \frac{L''_{j+1} - U''_{j+1}}{K''_{ij+1}} \right\} \quad (A-3)$$

$$C_{ij} = \frac{1}{\gamma_{j+1} v_{j+1}} \left\{ \frac{L'_{j+1} - U'_{j+1}}{K'_{ij+1}} + \frac{L''_{j+1} - U''_{j+1}}{K''_{ij+1}} \right\} \quad (A-4)$$

$$D_{ij} = -f_{ij} \quad (A-5)$$

## A.2 ECUACIONES PB y PR

Las ecuaciones de punto de burbuja (PB) y punto de rocío (PR) se obtienen de la combinación de las relaciones de equilibrio (E) con las sumatorias de fracciones mol (S). Cuando se considera que el equilibrio de cada líquido con el vapor se alcanza totalmente, la combinación entre las ecuaciones (2-3,4) y (2-6,7) genera las ecuaciones de punto de burbuja (PB) siguientes:

$$1 - \sum_{i=1}^C K'_{ij} x'_{ij} = 0 \quad (A-6)$$

$$1 - \sum_{i=1}^C K''_{ij} x''_{ij} = 0 \quad (A-7)$$

Una presentación de estas ecuaciones de especial interes se logra cuando se sustituye el modelo aproximado (5-1) y se despeja para las constantes de equilibrio de referencia :

$$K'_{rj} = \frac{1}{\sum_{i=1}^I y_i \alpha'_{ij} x'_{ij}} \quad (A-8)$$

$$K''_{rj} = \frac{1}{\sum_{i=1}^I y_i \alpha''_{ij} x''_{ij}} \quad (A-9)$$

Por otro lado, cuando se considera que el equilibrio de cada líquido con el vapor no se alcanza totalmente, la combinación entre las ecuaciones (2-8) y (2-10,11) genera las ecuaciones de punto de rocío (PR) siguientes :

$$1 - \frac{\sum_{i=1}^I y_{ij} + (\gamma'_j - 1)y_{ij-1}}{\gamma'_j K'_{ij}} = 0 \quad (A-10)$$

$$1 - \frac{\sum_{i=1}^I y_{ij} + (\gamma''_j - 1)y_{ij-1}}{\gamma''_j K''_{ij}} = 0 \quad (A-11)$$

De manera similar, una presentación de estas ecuaciones de especial interes se logra cuando se sustituye el modelo aproximado (5-1) y se despeja para las constantes de equilibrio de referencia :

$$K'_{rj} = \frac{\sum_{i=1}^C \frac{y_{ij} + (\eta'_j - 1)y_{ij-1}}{\gamma_j^{\infty_{ij}}}}{\quad} \quad (A-12)$$

$$K''_{rj} = \frac{\sum_{i=1}^C \frac{y_{ij} + (\eta''_j - 1)y_{ij-1}}{\gamma_j^{\infty_{ij}}}}{\quad} \quad (A-13)$$

### A.3 ECUACIONES MTH

Las ecuaciones MTH se obtienen de la combinación de las ecuaciones de balance de materia total (MT) con las de balance de energía (H). La combinación particular que se efectuó en este trabajo entre la ecuaciones (2-1) y (2-8) permite que el sistema de ecuaciones generado se resuelva para los flujos de liquido (L') con una matriz bidiagonal de la forma :

$$A_j L'_j + B_j L'_{j+1} = D_j \quad (A-14)$$

donde :

$$A_j = (1 + \beta_j)H_{j-1} - h'_j - \beta_j h''_j \quad (A-15)$$

$$B_j = -(1 + \Phi_{j+1})H_j + h'_{j+1} + \Phi_{j+1}h''_{j+1} \quad (A-16)$$

$$\begin{aligned} D_j = & -(M_{j-1} + W_{j-1} - U'_j - U''_j)H_{j-1} + \\ & (M_j + W_j - U'_{j+1} - U''_{j+1})H_j + \\ & W_{j-1}H_{j-1} - F_jH_j^F - Q_j + \\ & U'_{j+1}h'_{j+1} + U''_{j+1}h''_{j+1} \end{aligned} \quad (A-17)$$

$$M_j = \sum_{m=1}^j (F_m - W_m - U'_m - U''_m) \quad (A-18)$$

#### A.4 ECUACIONES MEL

Las ecuaciones MEL se obtienen de la combinación de las ecuaciones de las sumatorias de las fracciones mol de los líquidos (Sl) con las de balance de materia líquida (Ml) y con las relaciones de equilibrio líquido-líquido (El). Cuando se sustituye el flujo de la segunda fase líquida en las ecuaciones de balance de materia líquida (Ml) estas presentan la forma siguiente :

$$L'_j(1 + \Phi_j)\bar{x}_{ij} - L'_j x'_{ij} - L'_j \Phi_j x'_{ij} = 0 \quad (A-19)$$

La combinación particular que se efectuó en este trabajo entre las ecuaciones (2-5), (2-8) y (A-19) permite que el sistema de ecuaciones generado se resuelva para los cocientes de los flujos líquidos ( $\beta=L'/L'$ ) :

$$\sum_{i=1}^{N/C} \frac{(1 - K_{ij}^D) \bar{x}_{ij}}{1 + \beta_j K_{ij}^D} = 0 \quad (A-20)$$

Cuando las ecuaciones anteriores convergen las composiciones de las fases líquidas están dadas por :

$$x'_{ij} = \frac{(1 - \beta_j) \bar{x}_{ij}}{1 + \beta_j K_{ij}^D} \quad (A-21)$$

$$x''_{ij} = \frac{(1 - \beta_j) K_{ij}^D \bar{x}_{ij}}{1 + \beta_j K_{ij}^D} \quad (A-22)$$

**APENDICE B**  
**ALGORITMO DE GAUTMAN Y SEIDER**

En este apéndice se describe el algoritmo aproximado de Gautman y Seider (1979b) el cual divide una fase original en dos fases de prueba calculando sus composiciones.

Aunque en este algoritmo se puede partir de una fase vapor o una fase líquida para dividir las en una fase de "prueba" líquida y en una fase de "prueba" vapor ( V → LV ó L → LV ), en lo que resta de este apéndice se mostrará el caso de cuando una fase líquida se divide en dos fases líquidas de prueba ( L → LL ) que es realmente el problema que ocupa a este trabajo.

El algoritmo aproximado primero selecciona el componente  $m$  con la más alta actividad en la fase original  $s$ ,

$$a_{m,s} = \text{MAX } a_i \quad i = 1, \dots, C \quad (\text{B-1})$$

enseguida localiza el componente  $m'$  que presente la más alta actividad binaria con el componente  $m$ , considerando composiciones proporcionales a las que tenían en la fase original  $s$ ,

$$a_{m',s}^b = \text{MAX } a_i^b \quad \begin{matrix} i = 1, \dots, C \\ i \neq m \end{matrix} \quad (\text{B-2})$$

Cuando se están seleccionando los componentes  $m$  y  $m'$ , adicionalmente se debe verificar que no estén presentes en grandes cantidades en la fase original, con esto se evita que las fases de prueba tengan concentraciones similares a las aquella fase.

Las composiciones de los componentes  $m$  y  $m'$  en las fases de prueba  $t_1$  y  $t_2$  se determinan resolviendo las ecuaciones siguientes :

$$\delta_{m,t_1} x_{m,t_1} = \delta_{m,t_2} x_{m,t_2} \quad (B-3)$$

$$\delta_{m',t_1} x_{m',t_1} = \delta_{m',t_2} x_{m',t_2} \quad (B-4)$$

donde :

$$x_{m,t_k} = \frac{n_{m,t_k}}{n_{m,t_k} + n_{m',t_k}} \quad (B-5)$$

$$x_{m',t_k} = \frac{n_{m',t_k}}{n_{m,t_k} + n_{m',t_k}} \quad (B-6)$$

Con esto, se tiene un sistema de dos ecuaciones y dos incógnitas, dado que

$$n_{i,t_1} = n_{i,s} - n_{i,t_2} \quad (\text{B-7})$$

Dicho sistema de ecuaciones se resuelve mediante un procedimiento de Newton-Raphson suponiendo las propiedades termofísicas constantes en cada iteración. Si no se alcanza alguna solución se detiene el cálculo y se considera que la fase original es estable.

Los componentes restantes se ordenan de acuerdo al valor de su actividad binaria con el componente  $m$  en forma decreciente.

Si el componente  $r$  tiene el siguiente valor más alto de actividad binaria, esto es :

$$a_{r,s}^b = \text{MAX}_{\substack{i = 1, \dots, C \\ i \neq m, m'}} a_i^b \quad (\text{B-8})$$

dicho componente se distribuye en la fases  $t_1$  y  $t_2$  de acuerdo a la expresión siguiente :

$$\delta_{r,t_1} x_{r,t_1} = \delta_{r,t_2} x_{r,t_2} \quad (\text{B-9})$$



donde :

$$x_{r,t_k} = \frac{n_{r,t_k}}{n_{m,t_k} + n_{m',t_k} + n_{r,t_k}} \quad (B-10)$$

La ecuación (B-9) tiene una sola incógnita dado que

$$n_{r,t_1} = n_{r,s} - n_{r,t_2} \quad (B-11)$$

Dicha ecuación se resuelve igualmente con un procedimiento de Nuewton-Raphson. Si no se alcanza alguna solución se detiene el cálculo y se considera que la fase original es estable. Si este componente esta presente en grandes cantidades en la fase original, se distribuye después de que los componentes ordenados restantes se han distribuido.

Finalmente, la distribución de cada componente ordenado se hace considerando la distribuciones de los componentes m, m' y ordenados previamente calculadas. Por lo tanto, las composiciones obtenidas de la ecuación (B-9) no son las del equilibrio y las dos fases de prueba pueden no tener una energía libre de Gibbs menor a la de la fase original. Sin embargo, la finalidad de este algoritmo es la de proporcionar estimados de las composiciones de las fases de prueba para posteriormente efectuar cálculos rigurosos donde necesariamente dichas fases deberan tener una energía libre de Gibbs menor a la de la fase original para que sean consideradas.

## APENDICE C

### CONSTANTES Y COEFICIENTES

En este apéndice se reportan los datos necesarios para evaluar las propiedades termofísicas con los modelos propuestos en el capítulo V.

#### UNIDADES

$T_c$	Temperatura crítica en grados Kelvin .
$P_c$	Presión crítica en Pascales ( $N/m^2$ ) .
$T_b$	Temperatura de ebullición normal en grados Kelvin .
$a_1, a_2, a_3, a_4,$ $a_5, a_6, a_7$	Coefficientes del modelo (5-10) con T en grados Kelvin y $P^0$ en Pascales ( $N/m^2$ ) .
$b_1, b_2, b_3, b_4$	Coefficientes del modelo (5-11) con T en grados Kelvin y $C_p^1$ en J/Kmol-K .
$c_1, c_2, c_3, c_4$	Coefficientes del modelo (5-11) con T en grados Kelvin y $C_p^v$ en J/Kmol-K .
$\Delta H_v$	Entalpia de vaporización en J/Kmol .

## CONSTANTES Y COEFICIENTES

	AGUA	ETANOL	1-PROPANOL	n-BÚTANOL	n-BUTIL ACETATO
$T_c$	647.3	516.2	536.7	562.9	579.0
$P_c$	22048300	6383480	5167580	4417770	3141080
$T_b$	373.2	351.5	370.4	390.9	399.2
$a_1 \times 10^3$	65154.4	81075.3	96772.3	11313.4	15111.8
$a_2 \times 10^3$	-6842910	-7827800	-8912220	-9897530	5355150
$a_3$	0	0	0	0	0
$a_4 \times 10^9$	2783510	-1858590	-735492	2001700	11149900
$a_5 \times 10^6$	-6136380	-7961310	-10307400	-12921500	2376370
$a_6$	0	0	0	0	0
$a_7$	-	-	-	-	-
$b_1$	50830	-67491	-69463	-235440	-199488
$b_2 \times 10^3$	213020	1843800	2156800	4024900	4377490
$b_3 \times 10^6$	-631210	-7302700	-8604200	-14312200	-14447820
$b_4 \times 10^9$	648550	10529600	12541500	18182000	18231700
$c_1$	33913	1000	11346	10509	24487
$c_2 \times 10^3$	-3014	260840	287210	381420	608320
$c_3 \times 10^6$	15198	-159350	-113040	-165800	240460
$c_4 \times 10^9$	-4857	39649	6322	17124	15016
$\Delta H_v$	44529300	43713900	47163900	51730200	83211200

## COEFICIENTES PARA EL MODELO NRTL (5-11)

SISTEMA n-BUTANOL(1), AGUA(2), n-BUTIL ACETATO(3)

i,j	$a_{ij}$	$a_{ji}$	$c_{ij}$
1,2	0.90047	3.51307	0.48000
2,3	5.04652	1.75717	0.34000
3,1	-0.30827	1.15161	0.30000

SISTEMA n-BUTANOL(1), AGUA(2), 1-PROPANOL(3)

i,j	$a_{ij}$	$a_{ji}$	$c_{ij}$
1,2	0.90047	3.51307	0.48000
2,3	2.74250	-0.07149	0.30000
3,1	-0.61259	0.71640	0.30000

SISTEMA n-BUTANOL(1), AGUA(2), ETANOL(3)

i,j	$a_{ij}$	$a_{ji}$	$c_{ij}$
1,2	-0.16360	4.19930	0.29700
2,3	1.69210	0.09130	0.26800
3,1	0.93380	-0.92480	0.30400

En los tres sistemas :

$$a_{ii} = 0.0$$

$$b_{ii} = 0.0$$

$$b_{ij} = 0.0$$

$$c_{ii} = 0.0$$

$$c_{ij} = c_{ji}$$

## NOTACION

79

C	Número de componentes
CPU	Unidad central de procesamiento
E	Relaciones de equilibrio
El	Relaciones de equilibrio líquido-líquido
F	Flujo de alimentación
f	Flujo de alimentación por componente
H	Balances de energía
K	Constantes de equilibrio
L	Flujo de líquido
l	Flujo de líquido por componente
M	Balances de materia por componente
ME	Combinación de las ecuaciones M y E
MESH	Ecuaciones básicas del modelo
MEL	Combinación de las ecuaciones S, M y El
Ml	Balances de materia líquida
MT	Balances de materia total
MTH	Combinación de las ecuaciones MT y H
N	Número de etapas
P	Presión
PB	Ecuaciones de punto de burbuja

PR	Ecuaciones de punto de rocío
Q	Carga térmica
R	Reflujo
S	Sumatorias de las fracciones mol
Sl	Sumatorias de las fracciones mol de líquido
T	Temperatura
U	Flujo de líquido extraído
u	Flujo de líquido extraído por componente
V	Flujo de vapor
v	Flujo de vapor por componente
W	Flujo de vapor extraído
w	Flujo de vapor extraído por componente
x	Fracción mol de líquido
$\bar{x}$	Fracción mol global de líquido
y	Fracción mol de vapor
z	Fracción mol de la alimentación

#### LETRAS GRIEGAS

$\alpha$	Volatilidad relativa
$\beta$	Cociente de los flujos líquidos ( $L''/L'$ )
$\Delta$	Cambio en alguna propiedad
$\eta$	Eficiencia de etapa de Murphree

**SUPERINDICES**

'	Primera fase líquida
''	Segunda fase líquida
*	Denota un estado de referencia
b	Propiedad binaria
D	Denota el desdoblamiento del líquido
F	Propiedad de la alimentación

**SUBINDICES**

b	Propiedad en el punto de ebullición
c	Propiedad crítica
i	Denota al componente
j	Denota a la etapa
k	Denota la iteración actual
m	Denota a un grupo de etapas
r	Propiedad de referencia
v	Propiedad de vaporización

## BIBLIOGRAFIA

- Amundson, N.R. y A.J. Pontinen; MULTICOMPONENT DISTILLATION CALCULATIONS ON A LARGE DIGITAL COMPUTER; IEC, vol. 50, no. 5, p. 730 (1958).
- Amundson, N.R. y J.W. Tierney; MULTICOMPONENT DISTILLATION CALCULATIONS ON A LARGE DIGITAL COMPUTER II - GENERALIZATION WITH SIDE-STREAM STRIPPING; AIChE Journal, vol. 5, no. 3, p. 295 (1959).
- Aspen Technology, Inc., 251 Vassar Street, Cambridge, Massachusetts 02139, E.U.A.; Gallier, P.W., Evans, L.B., Britt, H.I., Boston, J.F.; ASPEN PLUS, THE PROCESS SIMULATOR; Proc. Summer Comput. Simul. Conf., p. 473 (1982).
- Bending, M.J. y H.P. Hutchison; THE CALCULATION OF STEADY STATE INCOMPRESIBLE FLOW IN LARGE NETWORKS OF PIPES; Chem. Eng. Sci., vol. 28, p. 1857 (1973).
- Block, U. y B. Hegner; DEVELOPMENT AND APPLICATION OF A SIMULATION MODEL FOR THREE-PHASE DISTILLATION; AIChE Journal, vol. 22, no. 3, p. 582 (1976).
- Boston, J.F.; INSIDE-OUT ALGORITHMS FOR MULTICOMPONENT SEPARATION PROCESS CALCULATIONS; Presentado en el 178th Meeting of ACS, Washington, D.C., E.U.A., Septiembre 11-13 (1979).



Boston, J.F.; ALGORITHMS FOR DISTILLATION CALCULATIONS WITH BOUNDED - VARIABLE DESIGN CONSTRAINTS AND EQUALITY - OR INEQUALITY - CONSTRAINED OPTIMIZATION; Presentado en el 86th National Meeting of AIChE, Houston, E.U.A., Abril 1-5 (1979).

Boston, J.F. y V.B. Shah; AN ALGORITHM FOR RIGOROUS DISTILLATION CALCULATIONS WITH TWO LIQUID PHASES; Presentado en el 86th National Meeting of AIChE, Houston, E.U.A., Abril 1-5 (1979).

Boston, J.F. y S.L. Sullivan; AN IMPROVED ALGORITHM FOR SOLVING THE MASS BALANCE EQUATIONS IN MULTISTAGE SEPARATION PROCESSES; Can. Jour. of Chem. Eng., vol. 50, p. 663 (1972).

Boston, J.F. y S.L. Sullivan; A NEW CLASS OF SOLUTION METHODS FOR MULTICOMPONENT, MULTISTAGE, SEPARATION PROCESSES; Can. Jour. of Chem. Eng., vol. 52, p. 52 (1974).

Broyden, C.G.; A CLASS OF METHODS FOR SOLVING NONLINEAR SIMULTANEOUS EQUATIONS; Math. of Comp., vol. 19, p. 577 (1965).

Buzzi Ferraris, G.; A POWERFUL IMPROVEMENT OF THE GLOBAL NEWTON-RAPHSON METHOD FOR MULTISTAGED MULTICOMPONENT SEPARATORS; Comp. and Chem. Eng.; vol. 7, no. 2, p. 73 (1983).

Buzzi Ferraris, G. y M. Morbidelli; DISTILLATION MODELS FOR TWO PARTIALLY IMMISCIBLE LIQUIDS; AIChE Journal, vol. 27, no. 6, p. 881 (1981).

ChemShare Corporation; DISTILL, DESIGN, REFINE; 2500 Transco Tower, Houston, Texas 770027, E.U.A. (1979).

Computer Aided Design Centre, Madingley Road, Cambridge CB30HD, Inglaterra; Thambynayagam, R.K.M., Branch S.J., y P. Winter; CONCEPT MARK IV : A NEW APPROACH TO PROCESS FLOWSHEETING; Presentado en el 227th Event of the EFCE, CHEMPLANT'80, Heviz, Hungria, Septiembre 3-5 (1980).

Dluzniewski, J.H. y S.B. Adler; CALCULATION OF COMPLEX REACTION AND/OR PHASE EQUILIBRIA PROBLEMS; Inst. Chem. Eng. Symp. Series No. 5, Inst. Chem. Eng., Inglaterra (1972).

Dongarra, J.J.; PERFORMANCE OF VARIOUS COMPUTERS USING STANDARD LINEAR EQUATIONS SOFTWARE IN A FORTRAN ENVIRONMENT; Presentado en el Computational Quantum Chemistry Symposium No. 19, Florida, E.U.A., Marzo 25 (1985).

Fredenslund, A., Gmehling, J., Michelsen M.L., Rasmussen P. y J.M. Prausnitz; COMPUTERIZED DESIGN OF MULTICOMPONENT DISTILLATION COLUMNS USING THE UNIFAC GROUP CONTRIBUTION METHOD FOR CALCULATION OF ACTIVITY COEFFICIENTS; IEC Proc. Des. Dev., vol. 16, no. 4, p. 450 (1977).

Friday, J.R. y B.D. Smith; AN ANALYSIS OF THE EQUILIBRIUM STAGE PROBLEM - FORMULATION AND CONVERGENCE; AIChE Journal, vol. 10, no. 5, p. 698 (1964).

Gallun, S.E. y C.D. Holland; A MODIFICATION OF BROYDEN'S METHOD FOR THE SOLUTION OF SPARSE SYSTEMS - WITH THE APPLICATION TO DISTILLATION PROBLEMS DESCRIBED BY NONIDEAL THERMODYNAMIC

FUNCTIONS; *Comp. and Chem. Eng.*, vol. 4, no. 2, p. 93 (1980).

Gautman, R. y W.D. Seider; COMPUTATION OF PHASE AND CHEMICAL EQUILIBRIUM : PART 1 - LOCAL AND CONSTRAINED MINIMA IN GIBBS FREE ENERGY; *AIChE Journal*, vol. 25, no. 6, p. 991 (1979).

Gautman, R. y W.D. Seider; COMPUTATION OF PHASE AND CHEMICAL EQUILIBRIUM : PART 2 - PHASE-SPLITTING; *AIChE Journal*, vol. 25, no. 6, p. 999 (1979).

Goldstein, R.P. y R.B. Stanfield; FLEXIBLE METHOD FOR THE SOLUTION OF DISTILLATION DESIGN PROBLEMS USING THE NEWTON-RAPHSON TECHNIQUE; *IEC Proc. Des. Dev.*, vol. 9, no. 1, p. 78 (1970).-

Gupta, P.K. y P.W. Gallier; DISTILLATION PROGRAMS IN THE ASPEN SIMULATOR; Presentado en el 86th National Meeting of AIChE, Houston, E.U.A., Abril 1-5 (1979).

Henley, E.J. y E.M. Rosen; MATERIAL AND ENERGY BALANCE COMPUTATIONS, John Wiley (1969).

Henley, E.J. y J.D. Seader; EQUILIBRIUM-STAGE SEPARATION OPERATIONS IN CHEMICAL ENGINEERING; John Wiley (1981).

Holland, C.D.; MULTICOMPONENT DISTILLATION; Prentice Hall (1963).

- Holland, C.D.; HISTORY OF THE DEVELOPMENT OF DISTILLATION COMPUTER MODELS; AIChE Symp. Series, vol. 80, no. 235, p. 15 (1983).
- Hutchison, H.P. y C.F. Shewchuk; A COMPUTATIONAL METHOD FOR MULTIPLE DISTILLATION TOWERS; Trans. Inst. Chem. Eng., vol. 52, p. 325 (1974).
- Ishii, Y. y F.D. Otto; A GENERAL ALGORITHM FOR MULTISTAGE, MULTICOMPONENT SEPARATION CALCULATIONS; Can. Jour. of Chem. Eng., vol. 51, p. 601 (1973).
- Kirk, R.E. y D.F. Othmer; ALCOHOL INDUSTRIAL, Enciclopedia de Tecnologia Quimica; UTEHA (1961).
- Lápidus, L.; DIGITAL COMPUTATION FOR CHEMICAL ENGINEER; McGraw Hill (1962).
- Lewis, W.K. y G.L. Matheson; STUDIES IN DISTILLATION DESIGN OF RECTIFYING COLUMNS FOR NATURAL AND REFINERY GASOLINE; IEC, vol. 24, no. 5, p. 494 (1932).
- Li, M.C. y R.J. Frost; A FLEXIBLE SOLUTION METHOD FOR GENERALIZED EQUILIBRIUM STAGE COLUMNS; Can. Jour. of Chem. Eng., vol. 59, p. 388 (1981).
- McDonnell-Douglas Automation Company; GENERAL PROCESS SIMULATION PROGRAM (desarrollado por Phillips Petroleum Company); Box 516, St. Louis, Missouri 63166, E.U.A. (1979).

Monsanto Company, Engineering Technology-F4EE, 800 N. Lindbergh Blvd., St. Louis, Missouri 63166, E.U.A.; Rosen, E.M. y A.C. Pauls; COMPUTER AIDED CHEMICAL PROCESS DESIGN : THE FLOWTRAN SYSTEM; Comp. and Chem. Eng., vol. 1, no. 1, p. 11 (1977).

Montalvo, A. y S. Kaufmann; THE APPLICATION OF A MODIFIED DAMPED NEWTON METHOD FOR THE SIMULATION OF VAPOR-LIQUID STAGewise PROCESSES; Comp. and Chem. Eng., vol. 7, no. 2, p. 93 (1983).

Myers, A.L. y W.D. Seider; INTRODUCTION TO CHEMICAL ENGINEERING AND COMPUTER CALCULATIONS; Prentice-Hall (1976).

Naphtali, L.M. y D.P. Sandholm; MULTICOMPONENT SEPARATION CALCULATIONS BY LINEARIZATION; AIChE Journal, vol. 17, no. 1, p. 148 (1971).

Robinson, C.S. y E.R. Gilliland; ELEMENTS OF FRACTIONAL DISTILLATION; McGraw Hill (1950).

Ross, B.A. y W.D. Seider; SIMULATION OF THREE PHASE DISTILLATION TOWERS; Comp. and Chem. Eng., vol. 5, p. 7 (1980).

Schoenborn, E.M., Koffolt, J.H. y J.R. Withrow; RECTIFICATION IN THE PRESENCE OF AN INSOLUBLE COMPONENT; Trans. AIChE, vol. 37, p. 997 (1941).

- Shah, M.K. y P.R. Bishnoi; MULTISTAGE MULTICOMPONENT SEPARATION CALCULATIONS USING THERMODYNAMIC PROPERTIES EVALUATED BY THE SRK/PR EQUATION OF STATE; Can. Jour. of Chem. Eng., vol. 56, p. 478 (1978).
- Shewchuk, C.F.; EXTENSION OF THE QUASI-LINEAR METHOD FOR NON-IDEAL DISTILLATION CALCULATIONS; Trans. Inst. Chem. Eng., vol. 55, p. 130 (1977).
- Shinsky, F.G.; DISTILLATION CONTROL; McGraw Hill (1977).
- Simulation Sciencies Inc.; PROCESS SIMULATION PROGRAM; 1400 North Harbor Blvd., Fullerton, California 92635, E.U.A. (1980).
- Smith, B.D.; DESIGN OF EQUILIBRIUM STAGE PROCESSES; McGraw Hill (1963).
- Sujata, A.D.; ABSORBER-STRIPPER CALCULATIONS MADE EASIER; Hydr. Proc. Petrol. Refin., vol. 40, no. 12, p. 137 (1961).
- Thiele, E.W. y R.L. Geddes; COMPUTATION OF DISTILLATION APPARATUS FOR HYDROCARBON MIXTURES; IEC, vol. 25, no. 3, p. 289 (1933).
- Tomich, J.F.; A NEW SIMULATION METHOD FOR EQUILIBRIUM STAGE PROCESSES; AIChE Journal, vol. 16, no. 2, p. 229 (1970).

Wang, J.C. y G.E. Henke; TRIDIAGONAL MATRIX FOR DISTILLATION;  
Hydr. Proc., vol. 45, no. 8, p. 155 (1966).

Wang, Y.L. y A.P. Oleson; DISTILLATION CALCULATIONS FOR COMPLEX  
TOWERS; Comunicación privada (1964).

Wang, Y.L. y J.C. Wang; A REVIEW ON THE MODELING AND SIMULATION  
OF MULTI-STAGE SEPARATION PROCESSES; Foundations of  
Computer-Aided Chemical Process Design, vol. 2, p. 121  
(1981).

Yu, P., Elshayal, I.M. y B.C. Lu; LIQUID-LIQUID-VAPOR  
EQUILIBRIA IN THE NITROGEN-METHANE-ETHANE SYSTEM; Can. Jour.  
of Chem. Eng., vol. 47, p. 495 (1969).