

4 veces



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**APORTACIONES AL CALCULO Y OPTIMIZACION DE
SISTEMAS DE RECTIFICACION INTERMITENTE**

105

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

ANTONIO RAFAEL FLORES LUNA

MEXICO, D. F.

1974



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 esta 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.

CLAS. Tesis

ADQ. 1974

FECHA

PROC. M-t. 1959 103



QUIMICA

PRESIDENTE	CARLOS BOLIVAR TERRAZAS
VOCAL	ANTONIO VALIENTE BARDERAS
SECRETARIO	CUAUHTEMOC PEREDA CHAVEZ
1er.SUPLENTE	ANTONIO FRIAS MENDOZA
2do.SUPLENTE	JOSE FCO. GUERRA RECASENS

Sitio donde se desarrolló el tema: INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO
SUBDIRECCION DE REFINACION Y
PETROQUIMICA.

Sustentante: ANTONIO RAFAEL FLORES LUNA

Asesor del tema: CUAUHTEMOC PEREDA CHAVEZ

A MIS PADRES

CON MI MAS PROFUNDO AGRADECIMIENTO

A MI MAS GRANDE ESTIMULO :

KEIKO

A LA HONROSA MEMORIA DE MIS ABUELOS

A MIS TIOS Y TIAS

I N D I C E

	Pág.
1.0 Introducción.	8
2.0 Generalidades sobre destilación intermitente.	10
2.1 Definiciones.	
2.1.1 Mezcla Binaria.	
2.1.2 Ley de Raoult.	
2.1.3 Curva de Equilibrio.	
2.1.4 Volatilidad Relativa.	11
3.0 Modos de Operación.	12
3.1 Destilación Diferencial.	
3.2 Rectificación Intermitente.	14
3.2.1 Rectificación con Relación de Reflujo Constante.	16
3.2.2 Rectificación con Relación de Reflujo Variable.	17
4.0 Métodos Gráficos.	19
4.1 Método de Integración Gráfica.	
4.2 Método de Porciento de Líquido Drenado.	23
4.2.1 Aplicaciones del Método.	27
5.0 Proposición de un Método de Simulación.	28
5.1 Antecedentes.	
5.2 Desarrollo del Método.	30
5.3 Diagrama de Flujo.	33
5.4 Método de Müller.	40

	Pág.
5.4.1 Fundamentos.	
5.4.2 Deducción.	41
5.4.3 Secuela de Cálculo.	43
5.4.4 Algoritmo de Cálculo de la Subrutina. Diagrama de Flujo.	45
5.5. Resultados.	47
6.0 Otros Métodos.	50
6.1 Ecuación Generalizada para Mezclas Diluidas.	
6.2 Procedimiento de Cálculo para un Método de Destilación poco conocido	52
6.2.1 Técnica de Operación.	53
6.2.2 Procedimiento.	
7.0 Método de Optimización.	58
7.1 Generalidades.	
7.1.1 Etapa.	
7.1.2 Estado del Sistema.	59
7.1.3 Ecuación Fundamental.	
7.1.4 Política.	60
7.1.5 Principio de Optimizabilidad.	
7.1.6 Técnica de Generalización.	61
7.1.7 Proceso Discreto.	
7.1.8 Proceso Continuo.	
7.1.9 Secuela de Cálculo.	
7.2 Deducción de las Fórmulas de Optimización.	62

	Pág.
7.2.1 Planteamiento.	63
7.2.2 Desarrollo.	65
7.3 Solución Numérica.	71
7.3.1 Ecuaciones Diferencia.	72
7.4 Algoritmo de Cómputo. Diagrama de Flujo.	73
7.4.1 Conclusiones.	74
Anexo.	
Bibliografía.	

1.0 Introducción.

Durante mucho tiempo la importancia de las destilaciones intermitentes ha quedado relegada a un segundo plano, pues casi cualquier trabajo relacionado con la destilación como operación unitaria se ha enfocado a los sistemas de carácter continuo y no sin razón, ya que éstos tienen una aplicación mucho más amplia como procesos industriales y en la experimentación garantizan la estabilidad de las variables de operación; sin embargo esta aplicabilidad ha llevado al extremo de ver en muchas ocasiones a la destilación intermitente desde un punto de vista puramente empírico, sólo recientemente se ha despertado un interés por llegar a un conocimiento más profundo de sus características; interés que se ha visto alentado en gran parte por el constante mejoramiento de los instrumentos de control y por la proliferación de procesos que requieren de la purificación exhaustiva de pequeños lotes de material, como es muy frecuente en industrias similares a la farmacéutica o de la perfumería, por mencionar sólo algunas, en las que se le considera de gran utilidad debido a que su propia naturaleza capacita a la destilación intermitente para abordar con gran versatilidad la purificación de una extensa variedad de mezclas operando en el mismo equipo.

De acuerdo con esa tendencia, este trabajo intenta esbozar un panorama general de los métodos de cálculo reportados en la literatura y a la vez satisfacer la necesidad de un método de cálculo por computación que sea relativamente sencillo en su ejecución y con una exactitud que permita la programación expedita del trabajo de operación; por último se hace la presentación y el desarrollo de un método de optimización que dado el caso proporcione con absoluta certeza la mejor estrategia para efectuar una destilación intermitente.

El siguiente trabajo está dedicado al tratamiento de las mezclas binarias -- como una simplificación práctica al problema del control y optimización de la destilación de las mezclas multicomponentes.

2.0 Generalidades sobre destilación intermitente.

2.1 Definiciones.

2.1.1 Mezcla Binaria.

Se considera como mezcla binaria aquélla constituida por sólo dos componentes con identidad real o hipotética y que para los propósitos de la destilación --- puedan separarse en base a su diferente punto de ebullición.

2.1.2 Ley de Raoult.

Esta ley establece la relación entre las composiciones de la fase vapor y de la fase líquida de una solución ideal cuando éstas se encuentran en equilibrio; es decir, que la fase vapor depende (en cuanto a su composición) de la presión total del sistema y de las presiones de vapor de los componentes puros que integran la solución, considerando que estas últimas varían solamente con la temperatura.

En forma algebraica: $P_a = P_a X_a$ Ec. 2-1

$$y_a = \frac{P_a}{P_t} = \frac{P_a}{P_t} X_a$$

donde P_a : Presión parcial del componente (a) en el vapor.

P_a : Presión de vapor de (a) a la temperatura dada.

X_a : Fracción mol del componente (a) en el líquido.

y_a : Fracción mol del componente (a) en el vapor.

P_t : Presión total.

2.1.3 Curva de Equilibrio.

Es el conjunto de puntos (x, y) definidos por la ecuación (2.1) para una mezcla binaria e ideal; en general, si se grafica la composición de la fase gaseosa -

en las ordenadas y de la fase líquida en las abscisas, a la línea engendrada se le denomina curva de equilibrio.

2.1.4 Volatilidad Relativa.

La volatilidad relativa de una mezcla binaria se define como el cociente de las Presiones de vapor de sus dos componentes cuando éstos se encuentran en el estado puro, es decir:

$$\alpha_{ab} = \frac{P_a}{P_b} \quad \text{Ec. 2-2}$$

y en vista de que la volatilidad relativa de dos componentes no varía con la temperatura, puede tomarse como parámetro constante para la construcción de la curva de equilibrio a partir de la ecuación

$$y = \frac{\alpha X}{1 + X(\alpha - 1)} \quad \text{Ec. 2-3}$$

que se deduce directamente de la definición de volatilidad relativa y de la ley de Raoult.

En caso de que se presentase alguna variación sensible del valor de α con la modificación de la temperatura de referencia, deberá considerarse como constante para todo el proceso el promedio de los valores correspondientes a las temperaturas extremas.

3.0 Modos de Operación.

En seguida se hace una breve descripción de los métodos más comunes en la operación de las destilaciones intermitentes y se presenta la deducción de sus ecuaciones.

3.1 Destilación Diferencial.

El caso más simple de las destilaciones intermitentes ó por lotes se conoce como Destilación Diferencial y en ella el vapor generado por ebullición del líquido es retirado del contacto con éste tan pronto como se va formando, y es recibido en un acumulador después de condensarlo, Fig. 2-1; Rayleigh desarrolló una ecuación -- que interrelaciona sus parámetros de operación de acuerdo con las consideraciones siguientes:

En cualquier momento de una destilación diferencial (ref. 1) hay W moles de líquido en la olla y puede considerarse que la fracción mol del componente más volátil está en equilibrio con sus vapores, por tanto la cantidad total del componente "a" en el líquido es $x_w W$, la cantidad que en ese instante se evapora es dW , la nueva composición del líquido será $x_w - dx_w$ y su peso $W - dW$ y $y dW$ será el vapor recibido en el condensador, en suma el balance de materia para esa evaporación diferencial queda planteado como:

$$x_w W = (x_w - dx_w)(W - dW) + y dW \quad \text{Ec.3-1}$$

$$x_w W = x_w W - x_w dW + dx_w W - W dx_w + y dW \quad \text{Ec.3-2}$$

finalmente si se cancelan términos iguales y $dx_w W$ porque es un término diferencial de orden mayor, obtendremos la siguiente expresión:

$$\frac{dW}{W} = \frac{dx_w}{(y - x_w)} \quad \text{Ec.3-3}$$

integrable para los límites inicial y final de x_w y W :

$$\ln \frac{W_f}{W_i} = \int_{x_{w0}}^{x_{wf}} \frac{dx_w}{(y - x_w)} \quad \text{Ec.3-4}$$

Este tipo de destilación se aplica casi exclusivamente a procesos de índole comercial y resulta efectivo sólo en caso de que los componentes que se desee separar difieran ampliamente en sus puntos de ebullición; es característica del mismo que para una alta concentración del componente más volátil debe aceptarse un bajo rendimiento, pues una mayor recuperación sólo se puede obtener a costa de un detrimento en la pureza; por tanto esta forma de destilar es recomendable para aquellos casos en que la carga tiene una pureza relativamente pequeña del componente más volátil, (ref. 2).

El método recomendado para mejorar la pureza del producto consiste en destilar cuantas veces se estime necesario aquella fracción para la que se desea una mayor calidad.

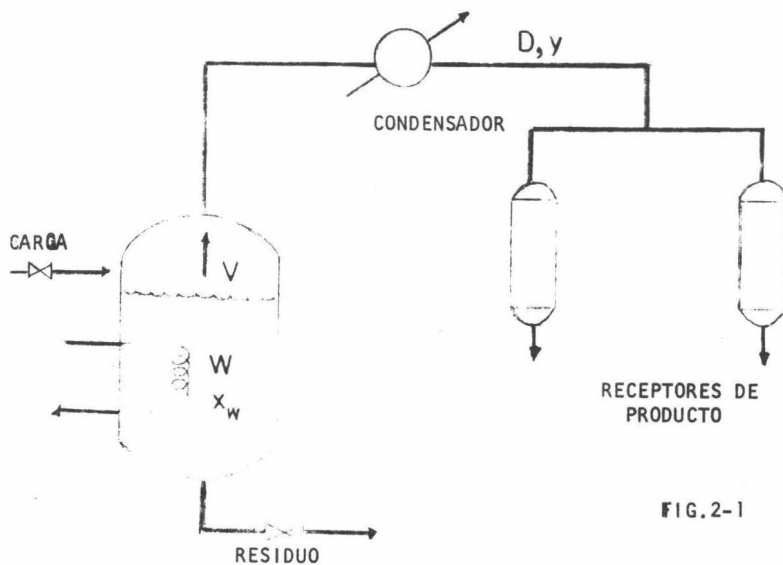


FIG.2-1

3.2 Rectificación Intermitente.

Un sistema de rectificación consta básicamente de:

- a).- Un recipiente con calentamiento en el cual se genera vapor a partir de una mezcla líquida cargada por lotes al recipiente.
- b).- Una columna de rectificación a lo largo de la cual se ponen en contacto a contracorriente los flujos de vapor y de líquido.
- c).- Un condensador que recibe todo el vapor que llega hasta la parte superior de la columna y parte de él se retorna para constituir el reflujo líquido, el resto desemboca al exterior del sistema en forma de producto. Fig. 3-1.

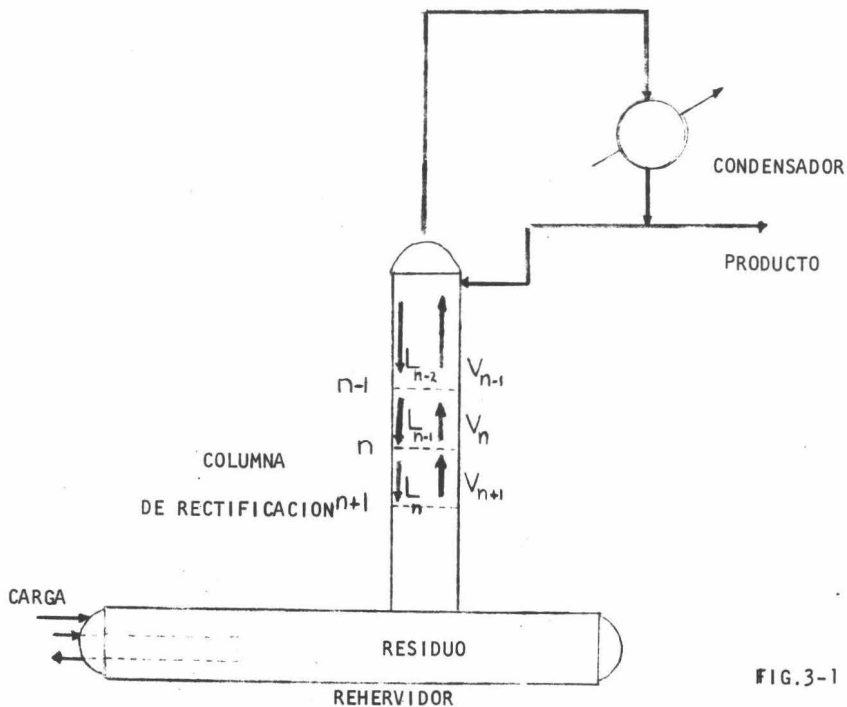


FIG.3-1

Ese reflujo se dirige a través de la columna de tal forma que se logre un contacto íntimo con los vapores ascendentes, gracias al cual tienen lugar los mecanismos de transferencia de calor y de materia (ref. 1).

El primero se origina debido a la diferencia de temperaturas que existe entre las partes superior e inferior de la columna, de modo que el líquido se calienta conforme baja y el vapor se enfría al subir; paralelamente se lleva a cabo el intercambio de masa por medio de la condensación progresiva del componente menos volátil de los vapores y la evaporación del más ligero en el reflujo, lo que a su vez origina una estratificación de mezclas con una determinada composición a lo largo de la columna de tal forma que los vapores que llegan al condensador son los más ricos con respecto al más volátil y el líquido que baja a la olla es el más pobre.

Como la mayor parte del calor transferido entre las dos fases está en forma de calor latente, si el valor molar de ese calor es aproximadamente el mismo para ambas fases, entonces en cada plato teórico de la columna habrá las mismas moles de vapor condensado que de líquido evaporado y por tanto, los flujos de vapor y líquido a contracorriente permanecerán sensiblemente constantes a lo largo de la misma.

De acuerdo con la Fig. 3 (que representa un equipo típico para la rectificación intermitente), al efectuar un balance de materia alrededor del plato (n) hasta el condensador se obtiene que:

$$V_{n+1} = L_n + D \quad \text{Ec.3-5}$$

y para el componente más volátil:

$$V_{n+1}(y_{n+1}) = L_n X_n + D X_D \quad \text{Ec.3-5a}$$

rearrreglando:

$$y_{n+1} = \frac{L_n}{V_{n+1}} X_n + \frac{D}{V_{n+1}} X_D \quad \text{Ec.3-6}$$

L y V son los flujos molares de la fase líquida y gaseosa respectivamente, D es el flujo de destilado, (n) y $(n+1)$ designan a los platos teóricos contiguos en línea descendente.

Entre los modos de operación más comúnmente empleados para efectuar una rectificación intermitente se encuentran los que a continuación se describen:

3.2.1 Rectificación con Relación de Reflujo Constante.

Este enfoque implica la elección de la proporción de reflujo cuyo valor se mantiene constante durante toda la operación mientras la concentración del destilado decrece (para su cálculo se supone una retención nula de líquido a través de la columna).

De acuerdo con el balance efectuado alrededor del condensador y el plato superior a la olla, la rapidez de desaparición de la carga es igual a la rapidez de obtención del producto P , es decir:

$$-\frac{dW}{dt} = \frac{dP}{dt} \quad \text{Ec.3-7}$$

y para cualquier componente:

$$-\frac{d(Wx_w)}{dt} = x_D \frac{dP}{dt} \quad \text{Ec.3-8}$$

donde x_w es la composición de ese componente en la olla.

Combinando (3-7) y (3-8) resulta:

$$\frac{dW}{W} = \frac{dx_w}{x_D - x_w} \quad \text{Ec.3-9}$$

integrando para los límites inicial y final:

$$\int_{W_0}^{W_f} \frac{dW}{W} = \int_{x_{w0}}^{x_{wf}} \frac{dx_w}{x_D - x_w} \quad \text{Ec.3-9a}$$

$$\ln \frac{W_f}{W_o} = \int_{x_{w0}}^{x_{wf}} \frac{d x_w}{x_D - x_w}$$

Ec.3-10

El valor de la integral, al igual que en el caso anterior, puede calcularse por diferentes métodos cuya descripción presentaremos posteriormente.

3.2.2 Rectificación con Relación de Reflujo Variable.

Este método se realiza mediante el ajuste continuo del reflujo con objeto de mantener una pureza constante en el producto destilado. Inicialmente la carga -- en la olla se encuentra relativamente rica con respecto al componente más volátil, -- por ello una relación de reflujo de bajo valor es suficiente para producir el efecto -- deseado, pero conforme avanza la destilación se hace necesario aumentarla progresiva-- mente hasta el momento en que es impráctico persistir en la purificación (ref. 3).

En vista de que la concentración del destilado se mantiene constante, la masa destilada del componente más ligero es igual a la diferencia entre las masas inicial y actual de ese componente en la olla, es decir:

$$(W_o - W) x_D = W_o x_{w0} - W x_w$$

rearrreglando:

Ec.3-11

$$\frac{W}{W_o} = \frac{x_D - x_{w0}}{x_D - x_w}$$

Ec.3-12

y derivando W con respecto a t :

$$\frac{dW}{dt} = \frac{W_o(x_D - x_{w0})}{(x_D - x_w)^2} \frac{dx_w}{dt}$$

Ec.3-13

Suponiendo un flujo molar constante $D=V-L$ y como

$$\frac{dW}{dt} = -D = (L-V)$$

Ec.3-14

sustituyendo (3-13) en (3-14) y despejando dt :

$$dt = \frac{W_o(x_D - x_{w0})}{(L-V)(x_D - x_w)^2} dx_w$$

integrando para las condiciones inicial y final se obtiene:

$$\theta = \frac{W_0 (X_D - X_{W0})}{V} \int_{X_{W0}}^{X_{Wf}} \frac{dX_w}{\left(1 - \frac{L}{V}\right) (X_D - X_w)^2} \quad \text{Ec.3-15}$$

expresión que da la relación entre el tiempo necesario para la destilación de la carga desde una concentración inicial X_{W0} ; hasta X_{Wf} como valor final.

4.0 Métodos Gráficos.

Considerando la semejanza de las ecuaciones (3-3), (3-10) y (3-15), haremos una descripción de los procedimientos aplicables a la solución de los tres tipos de operación (y por comodidad los denominaremos DD, RRC y RRV según el orden en que se describieron) particularizando únicamente cuando exista una diferencia fundamental.

4.1 Método de Integración Gráfica.

Para el caso en que la solución se aborda a través de la integración gráfica (ref. 1) de las funciones $\frac{dx_w}{y-x_w}$, $\frac{dx_w}{x_D-x_w}$ y $\frac{dx_w}{(1-L/V)(x_D-x_w)^2}$ que se encuentran en las ecuaciones mencionadas, puede seguirse el procedimiento siguiente:

Como primer paso es necesario establecer gráficamente la relación entre las variables y y x_w .

En el método de destilación Diferencial dicha relación puede determinarse directamente en la lectura de la curva de equilibrio líquido-vapor.

Para la función $\frac{dx_w}{x_D-x_w}$, tras de graficar esa curva deben trazarse una serie de rectas con la misma pendiente de modo que todas partan de la intersección de un valor arbitrario diferente x_D con la diagonal $y=x$. Fig. 4-1.

Posteriormente se determina para cada una el número de platos teóricos (representados por las líneas horizontales de los escalones trazados entre las diferentes rectas y la curva de equilibrio) según el método de McCabe-Thiele.

Entre todas las líneas de operación ensayadas variando posición y pendiente, la única que representa correctamente las condiciones de operación en el preciso instante en que se inicia la destilación (cuando se observa la primera gota de destila-

do) es aquella que genera el número exacto de platos teóricos que tiene la columna empleada, (considerados a partir del valor inicial de X_W hasta la concentración deseada, X_{D_0} , de la primera gota del destilado).

En seguida se procede a obtener los valores correspondientes de X_W y $\frac{1}{X_D - X_W}$ para cada una de las líneas de operación de igual pendiente que la mencionada; para ninguna el valor de X_D debe ser menor que el valor inicial X_{W_0} porque en ese caso las concentraciones en la olla y el domo se han igualado y por tanto ya no es posible continuar con la purificación por la ausencia de un gradiente de concentraciones.

Para el tercer caso se aplica la misma secuela de elaboración de la curva de equilibrio, líneas de operación y platos teóricos; con la particularidad de que

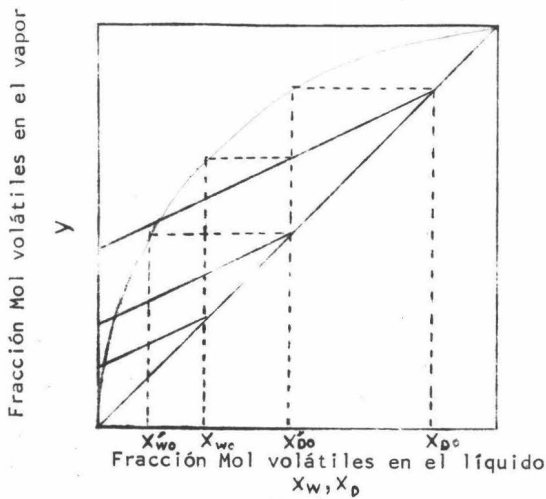


FIG.4-1

aquellas no se trazan con una pendiente constante (en este caso el parámetro constante es X_D , aquí las líneas de operación tendrán al trazarse diferente pendiente y partirán siempre de la intersección de un único valor de X_D con la diagonal $Y=X$. -- Como en el caso anterior, la línea que describe correctamente las condiciones iniciales de la destilación será aquella que genere un número de platos teóricos tal que el último coincida con la abscisa que marca la concentración inicial de la olla.

Fig. 4-2

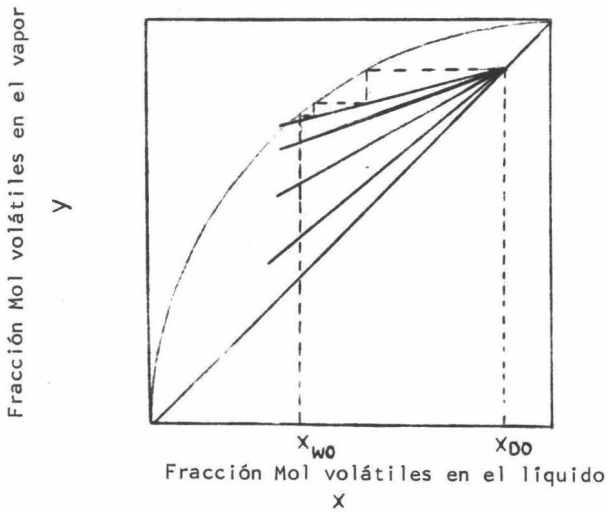


FIG.4-2

En seguida se procede como todos los casos a elaborar la tabulación de los dos factores que constituyen la función integrable, o sea X_W y $\frac{1}{y - X_W}$ para DD,

y $\frac{1}{(1 - \frac{L}{V})(X_D - X_W)^2}$ para RRV, X_W y $\frac{1}{X_D - X_W}$ para RRC.

Por último, después de elaborar la gráfica correspondiente a los valores — anotados en cada tabulación se efectúa la integración del área bajo la curva cuya — forma general se presenta en el siguiente esquema. Fig. 4-3.

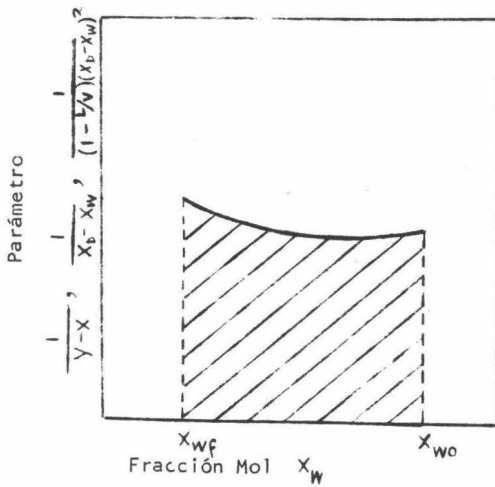


FIG.4-3

El valor del área así obtenido puede entonces ser sustituido en las ecuaciones (3-4), (3-10) y (3-15) para que cada una sea resuelta según su forma. De este modo se pueden obtener valores tales como la cantidad de destilado, carga residual y sus concentraciones, así como el tiempo total de destilación y la trayectoria seguida en la relación de reflujo (cuya importancia es capital para la formación de un criterio apropiado acerca del camino más práctico para realizar una destilación).

4.2 Método del Por Ciento de Líquido Drenado.

Como una segunda opción se presenta el método propuesto por Haring, Grootenhuis y Knol (ref. 4) basado en que el flujo de destilado puede considerarse como un porcentaje del vapor condensado en el domo, y en que su valor puede determinarse partiendo de la expresión que describe la línea de operación en el diagrama de McCabe Thiele:

$$y_{n+1} = \frac{L_n}{V_{n+1}} x_n + \frac{D}{V_{n+1}} x_D \quad \text{Ec.4-1}$$

cuya forma es muy similar a la de una recta $y = mx + b$ donde b es la ordenada al origen de la recta, es decir:

$$b = \frac{D}{V_{n+1}} (x_D) \quad \text{Ec.4-2}$$

Dividiendo entre D al numerador y denominador de la ec. 4-2 obtendremos que:

$$b = \frac{1}{\frac{V_{r+1}}{D}} x_D = \frac{x_D}{\frac{L}{D} + \frac{D}{D}} = \frac{x_D}{R + 1} \quad \text{Ec.4-3}$$

Esta última expresión explica la relación entre b y x_D para un valor determinado de R , sin embargo para los propósitos del método resulta poco práctico representar R en forma gráfica, porque varía en el rango de 0 a ∞ , por ello se prefiere reorganizar la Ec. 4-2 del modo siguiente:

$$\frac{b}{x_D} = \frac{D}{V_{n+1}} = \frac{D}{V} \quad \text{Ec.4-4}$$

donde $\frac{D}{V}$ es el valor de la relación entre el flujo del destilado y el flujo total - de vapores condensados y por tanto si a dicha relación se le expresa como porcentaje habremos dado lugar a la definición de un nuevo parámetro P donde:

$$P = \frac{b}{x_D} (100) = 100 \frac{D}{V} \quad \text{Ec.4-5}$$

Cuya principal ventaja consiste en su rango (0 - 100).

Por otra parte en un diagrama de Mc Cabe Thiele es fácilmente determinable el valor de $\frac{b}{x_D}$ y por ello el método procede a partir de su ejecución.

De entre todos los valores de P (para un par determinado x_D y x_W el mayor es aquél calculado con la línea de pendiente menor, correspondiente al valor mínimo de reflujo y un número infinito de platos.

Si además se trazan líneas similares con otros valores de x_D (que para mayor claridad en la Fig. 4-4 difieren en un plato teórico de distancia) entonces se puede generar un conjunto de valores $b_1, b_2, \dots, b_n, x_1, x_2, \dots, x_n$. Con los cuales calcular los porcentajes $100 \frac{b_1}{x_1}, 100 \frac{b_2}{x_2}, \dots$ etc. que graficados constituyen la Fig. 4.5.

Donde los porcentajes de extracción para un número infinito de platos y diferentes concentraciones de destilado quedan representados por los puntos P_1, P_2, \dots etc.

En particular P_1 corresponde al 100% de condensado drenado (reflujo nulo) y por tanto la composición x_1 del producto puede obtenerse empleando un solo plato y basta la olla para efectuar la purificación.

Por último, si para cada una de esas líneas de reflujo mínimo se traza -- una serie de rectas paralelas de modo que cada una requiera un número finito de platos y si se grafican sus valores P y x_D , así como los que resultan de otro conjun-

to de rectas trazadas con un número total de 3 platos y diferentes concentraciones --
 iniciales, nos da la Fig. 4-6

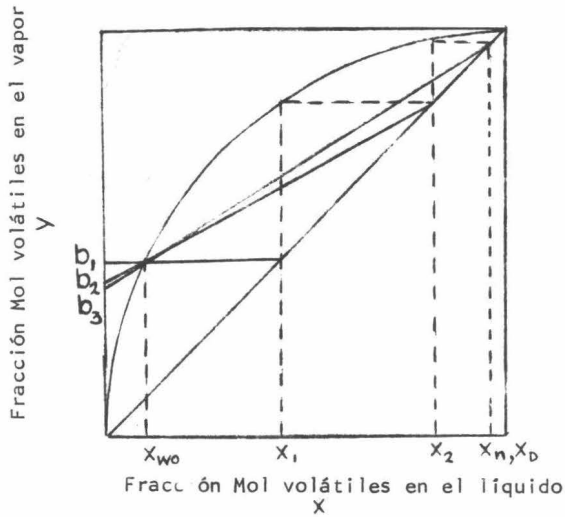


FIG.4-4

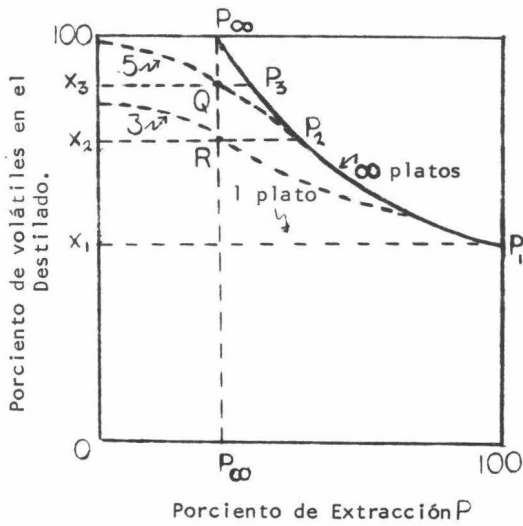


FIG.4-5

En la última figura se hace evidente la conocida regla según la cual "conforme decrece el contenido de volátiles en la olla al avanzar la operación, su purificación se hace más difícil y es necesario un viraje hacia un porcentaje de drenado menor para conservar constante la pureza del destilado", gráficamente dicha operación queda representada por una línea horizontal que va cortando de derecha a izquierda el haz de curvas con igual número de platos teóricos pero diferente valor de X_W .

Si se añade que las curvas con diferentes número de platos pero la misma X_W convergen en el 100% de P , también queda ilustrada otra regla que dice -- "una relación de reflujo muy baja (P grande) no puede ser compensada por un gran número de platos teóricos".

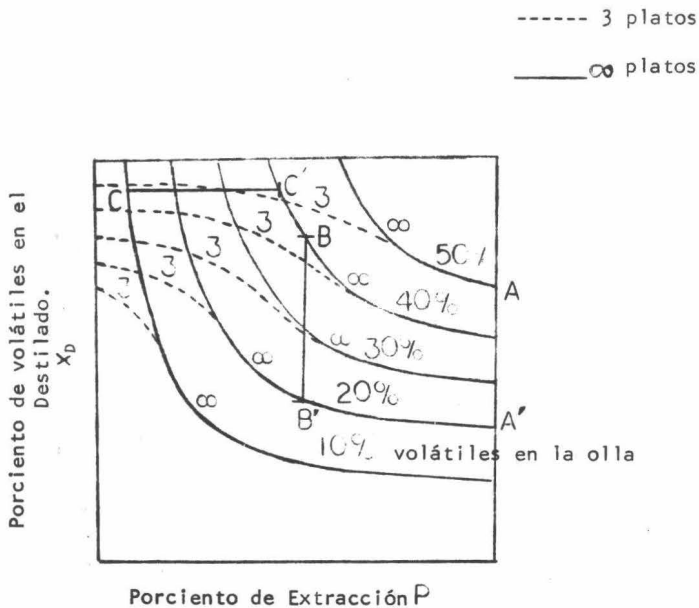


FIG.4-6

4.2.1 Aplicaciones del método.

La característica más relevante del método radica en que el diagrama resultante puede ser empleado para programar el desempeño de una destilación teniendo presente que los 3 métodos de destilación descritos pueden representarse en el diagrama Fig. 4-6 como rectas con una determinada posición; así, la destilación diferencial es una línea vertical (A-A') que parte desde la intersección de la curva correspondiente (valor inicial de X_w y un número de platos teóricos como parámetros constantes) con la recta del 100% de P hacia abajo hasta el punto en que la ordenada X_D es igual a X_{w_0} .

Igualmente, una línea vertical (B-B') trazada sobre un valor específico de P y que parta desde la curva mencionada hasta otra con el valor final de X_w , representa una operación con relación de reflujo constante (P constante).

Por último, la destilación con reflujo variable queda definida por una línea horizontal (C-C') bajo consideraciones semejantes a los anteriores.

5.0 Proposición Método de Simulación.

5.1 Antecedentes.

En los últimos años se han desarrollado un esfuerzo considerable dirigido al desarrollo de nuevos métodos de diseño para las columnas de destilación intermitente, así la mayoría de las suposiciones adoptadas en los cálculos para columnas de destilación continua o en el estado estable han sido incorporadas a la teoría de la destilación intermitente.

Independiente de aquellas han surgido tres complicaciones propias de la destilación intermitente que aumentan considerablemente las dificultades implícitas en los cálculos, a saber:

1.- Estado inestable. Las composiciones a través de toda la columna están cambiando continuamente conforme se retira producto.

2.- Retención líquida en la columna. La cantidad física de retención a través de la columna puede tener un marcado efecto en los resultados si el volumen de la carga no es bastante mayor que esa retención.

3.- Estabilización. La duración de la operación previa a la obtención de producto tiene un efecto considerable en la economía del proceso.

De las tres, las dos primeras han recibido cierta atención mientras que la tercera se ha abordado recientemente.

Gran parte de los trabajos han sido enfocados al desarrollo de técnicas basadas en la ecuación de Rayleigh y sus derivaciones, según quedaron descritos en capítulos precedentes, sin embargo este enfoque había quedado reducido por mucho tiempo a un valor casi puramente académico, debido a que todas las soluciones eran de naturaleza gráfica.

Entre los intentos más destacados para el establecimiento de un algoritmo de simulación se encuentran los de Pigford y sus colaboradores (ref. 20) que realizaron algunos intentos para resolver por medio de una computadora analógica la ecuación resultante del balance de materia planteado en forma diferencial y que incluye la modificación correspondiente a la retención de líquido en la columna:

$$H \frac{dx_n}{dt} = L x_{n+1} - V y_{n-1} - L x_n + V y_n$$

que a causa de las limitaciones del equipo, el estudio quedó limitado al de una mezcla binaria con flujos molares constantes y una volatilidad relativa constante.

Empleando las mismas consideraciones y una retención líquida constante, Rose y Johnson (ref. 21 y 22) lograron efectuar por medio de una computadora digital el cálculo de las curvas de destilación que se describen en el método del porcentaje líquido de drenado (sección 4.2), sin embargo la lentitud del cálculo limitó su aplicación.

Posteriormente estos mismos autores resolvieron un conjunto de ecuaciones diferenciales para una mezcla binaria con retención líquida aplicando una serie de Taylor que también resultó impráctica.

En forma similar O'Brien (ref. 23) estudió comparativamente otros métodos solución, pero en todos los casos concluyó que el método de diferencias finitas (ref. 6) era el más apropiado.

Huckaba y Tour (ref. 24) derivaron un método para mezclas binarias en el que a partir del procedimiento de prueba y error, estructuraron una curva similar a la fig. 4.5 y para cuyo cálculo recomiendan el empleo de una masa constante en la retención líquida, mientras que en otro trabajo (ref. 25) es el volumen de la retención el que se considera constante.

Meadows (ref. 26) hizo la proposición exitosa de un sistema de ecuacio-

nes diferenciales aplicadas a la resolución de una destilación para mezclas multicomponentes, sin embargo en todos los casos descritos su empleo se reduce a un plano puramente científico.

Es por ello que aún con las limitaciones teóricas enunciadas, hemos creído conveniente hacer la proposición de un método simplificado que se base en la consideración de una retención líquida despreciable y flujos molares constante a lo largo de la columna, rehabilitando los conceptos de Rayleigh en su aplicación práctica.

Así pues, el método que a continuación se propone no pretende ninguna mejora en el aspecto teórico del tratamiento a las destilaciones intermitentes, sino que trata de evitar que su solución sea un prolongado procedimiento con resultados no siempre suficientemente precisos, pues los métodos gráficos emplean invariablemente el método de McCabe Thiele, que a menudo conduce a errores de apreciación -- considerables, especialmente cuando se aplica a curvas de equilibrio con poca concavidad.

Para ser justos, hemos de señalar que el método no es sencillo ni elimina la serie de tanteos iniciales, sino que los sustituye por un método de convergencia y por tanto la secuencia de operaciones queda sistematizada y es fácilmente ejecutable con una computadora de poca capacidad.

5.2. Desarrollo del Método.

La ecuación que resuelve la computadora, relaciona las concentraciones en la fase líquida de dos platos teóricos adyacentes como función de la relación de reflujo y la volatilidad relativa según se deduce al combinar las ecuaciones de la línea de operación (4.1) y la línea de equilibrio (2-3) y (ref. 5).

Si se considera la numeración de los platos en sentido ascendente y cons_

tantes los flujos de vapor y de líquido, entonces esas ecuaciones pueden escribirse - para el plato $n+1$ como:

$$y_{n-1} = \frac{\alpha x_{n-1}}{1 + (\alpha - 1) x_{n-1}} \quad \text{Ec.5-1}$$

y

$$y_{n-1} = \frac{L}{V} x_n + \frac{D}{V} x_D \quad \text{Ec.5-2}$$

Igualando ambas:

$$\frac{\alpha x_{n-1}}{1 + (\alpha - 1) x_{n-1}} = \frac{L}{V} x_n + \frac{D}{V} x_D$$

Multiplicando esta expresión por $(1 + (\alpha - 1) x_{n-1})$ y agrupando térmi-

nos:

$$x_{n-1} (\alpha - \frac{L}{V} (\alpha - 1) x_n - \frac{D}{V} (\alpha - 1) x_D) = \frac{L}{V} x_n + \frac{D}{V} x_D$$

Despejando x_{n-1} :

$$x_{n-1} = \frac{\frac{L}{V} x_n + \frac{D}{V} x_D}{\frac{L}{V} (\alpha - 1) x_n - \frac{D}{V} (\alpha - 1) x_D} \quad \text{Ec.5-3}$$

y dividiendo entre $\frac{L}{V}$ se obtiene finalmente que:

$$x_{n-1} = \frac{x_n + \frac{D}{L} x_D}{\left(\frac{V}{L}\right) (\alpha - 1) x_n - \frac{D}{L} (\alpha - 1) x_D}$$

Esta expresión es la fórmula recursiva que puede emplearse para calcular la composición del líquido en cualquier plato (incluyendo la olla) a partir de una -- composición en el destilado.

Para simplificar, la ecuación (5-3) puede escribirse en términos de R pa_ Ec.5-4
ra quedar expresada como:

$$x_{n-1} = \frac{x_n + \left(\frac{1}{R}\right) x_D}{\alpha \frac{R+1}{R} - x_n (\alpha - 1) - x_D (\alpha - 1) \frac{1}{R}}$$

Entonces para una terna de valores α , x_D y R la Ec.(5-4) debe apli_
carse tantas veces como platos teóricos tenga la columna, calculando con x_n la com_

posición X_{n-1} del plato inferior, a partir del condensador de la columna y considerando que $X_D = X_n$ para el primer plato. Sin embargo el valor de R puede no ser el apropiado para que la composición en la olla sea precisamente el señalado como la pureza de la carga al iniciarse la destilación, y si éste es el caso, es necesario suponer otro valor de R que haga coincidir los valores calculado y preestablecido.

Esta situación es equivalente al tanteo de la pendiente de la operación sobre el diagrama de McCabe Thiele, sin embargo el procedimiento numérico se presta al empleo de un método de convergencia que realice sistemáticamente los ensayos necesarios, para este propósito se empleó el método de Müller, método medianamente conocido pero que posee una gran efectividad y elegancia en su resolución y es por ello que lo describimos posteriormente. El método considera como función de error a la diferencia entre los valores calculado y preestablecido de la composición en la olla para corregir el valor propuesto de R (considerada como variable independiente) y reducir la diferencia mencionada hasta que sea menor que una tolerancia asignada (momento en que se considera establecido el valor inicial de la relación de reflujo). El cálculo prosigue disminuyendo en una magnitud arbitraria el valor del parámetro de operación que deba ser variable según la estrategia de destilación.

Para cualquier caso este procedimiento debe aplicarse tantas veces como sea necesario hasta obtener las condiciones finales estipuladas, ya sea la concentración del destilado para RRC o de la olla para RRV.

Para cada etapa de aplicación del decremento deben también calcularse los valores correspondientes de X_W y $\frac{1}{(X_D - X_W)^2 \left(\frac{1}{R} + 1\right)}$ ó X_W y $\frac{1}{X_D - X_W}$, y con ellos proceder a la integración numérica de (3-10) ó (3-15).

Si la ec. (3-10) para RRC se escribe en forma de incrementos finitos, en

tonces:

$$\ln \left(\frac{W_f}{W_o} \right) = \sum_{X_{w_o}}^{X_{w_f}} \Delta X_w \left(\frac{1}{X_D - X_w} \right)_{\text{PROM}} = \sum_{X_{w_o}}^{X_{w_f}} \Delta X_w \Phi_{\text{PROM}} \quad \text{Ec.5-5}$$

es decir, que si $\sum_{X_{w_o}}^{X_{w_f}}$ se determina como la suma de los productos promedio de X_w y $\frac{1}{X_D - X_w}$ en dos etapas consecutivas y si se conoce W_o después de calcular $\ln \frac{W_f}{W_o}$, entonces es posible calcular W_f ; posteriormente puede encontrarse X_D promedio según la siguiente expresión:

$$X_{D \text{ PROM}} = \frac{W_o X_{w_o} - W_f X_{w_f}}{W_o - W_f} \quad \text{Ec.5-6}$$

Del mismo modo el tiempo de operación será:

$$\theta = \left(\frac{W_o - W_f}{V} \right) \left(\frac{V}{D} \right) = \left(\frac{W_o - W_f}{V} \right) (1 + R) \quad \text{Ec.5-7}$$

Para RRV la ec. (3-15) en forma de incrementos se expresa como:

$$\theta = \frac{W_o (X_{D_o} - X_{w_o})}{V} \sum_{X_{w_o}}^{X_{w_f}} \Delta X_w \frac{1}{(X_D - X_w)^2} (R+1)_{\text{PROM}} \quad \text{Ec.5-8}$$

y la cantidad de destilado W_D puede calcularse de un balance de materia, es decir:

$$W_D X_D = W_o X_{w_o} - W_f X_{w_f} \quad \text{Ec.5-9}$$

y como $W_D = W_o - W_f$, entonces:

$$(W_o - W_f) X_D = W_o X_{w_o} - W_f X_{w_f} \quad \text{Ec.5-10}$$

Sumando y restando $W_o X_{w_f}$ al segundo miembro de la igualdad, factorizando y reorganizando (5-10) obtendremos:

$$W_D = W_o - W_f = V / o \frac{X_{w_o} - X_{w_f}}{X_D - X_{w_f}} \quad \text{Ec.5-11}$$

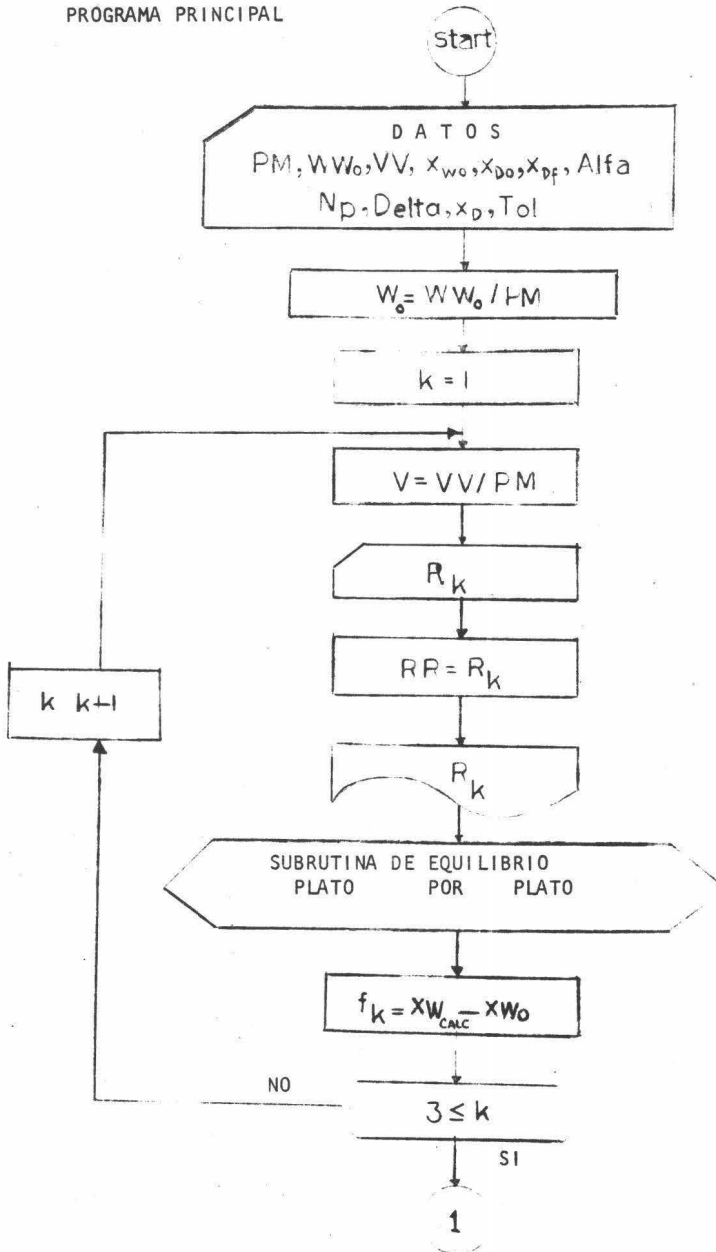
5.3 Diagrama de Flujo.

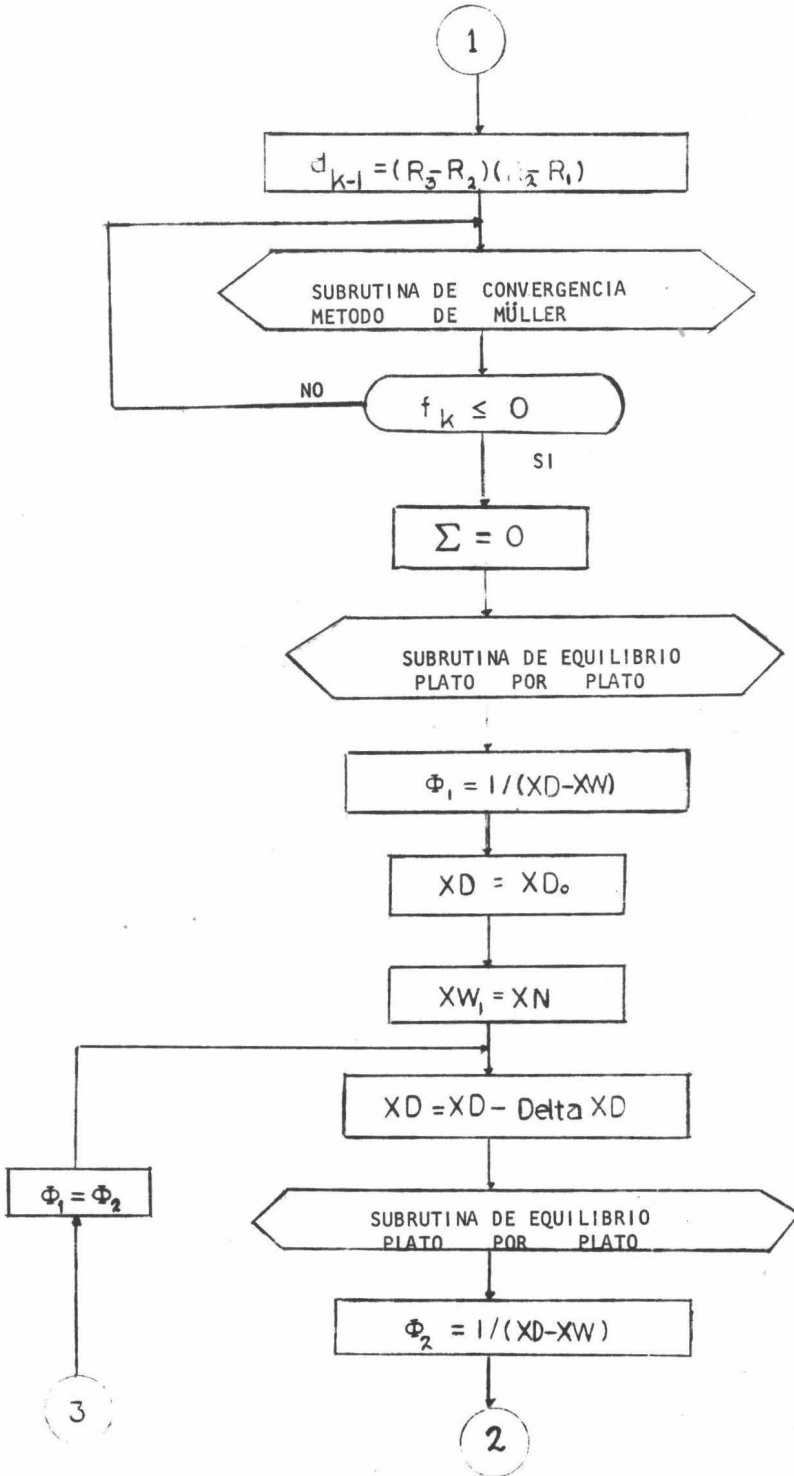
La programación de este método se hizo en una Calculadora Electrónica-Programable WANG 720-C, cuyas principales ventajas son su reducido tamaño, memoria relativamente extensa (4 K'S) y versátil manipulación de los programas grabables en cinta, que hacen preferible su operación sobre la que podría efectuarse en siste--

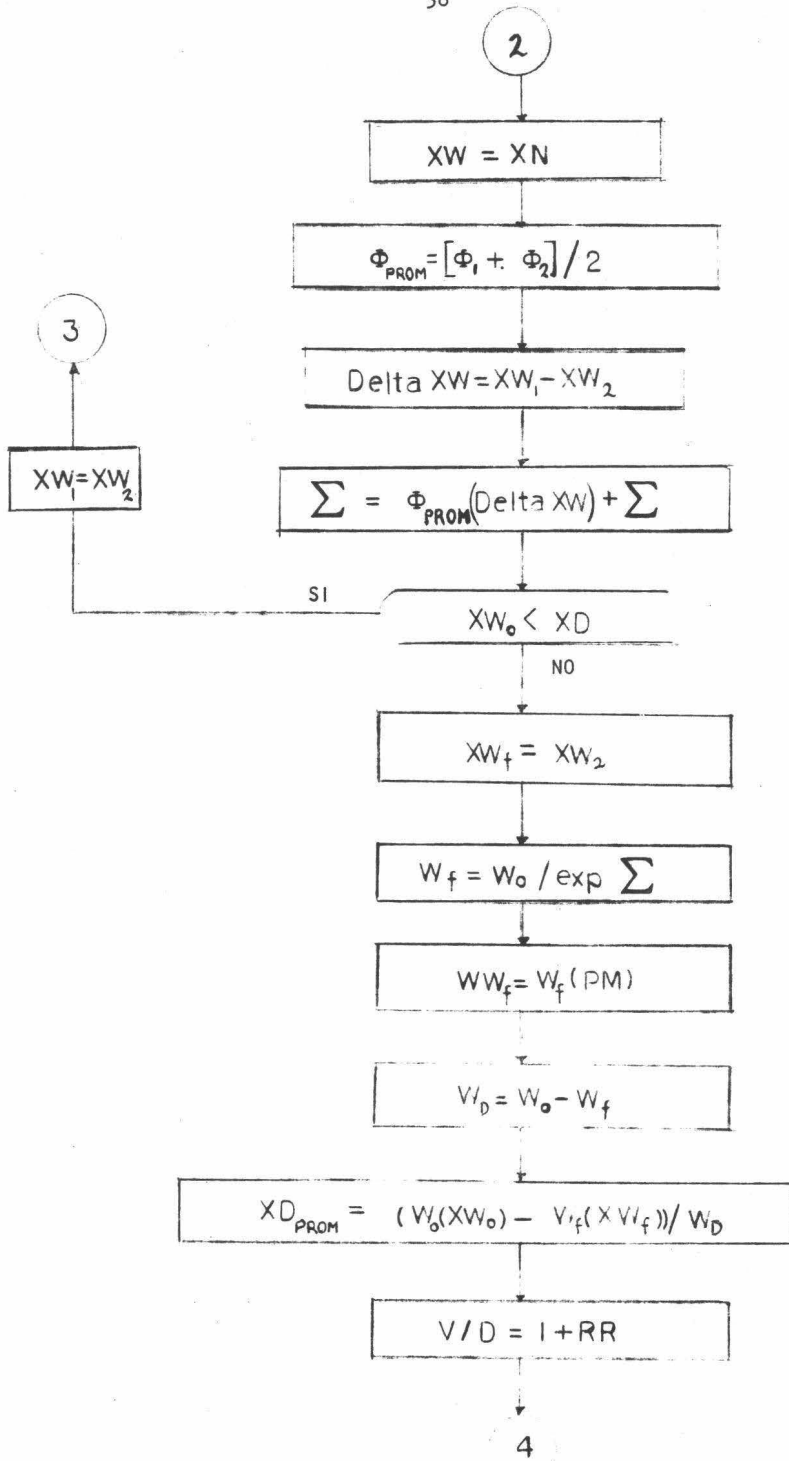
mas de mayor capacidad aún cuando el lenguaje particular de programación es bastante primitivo.

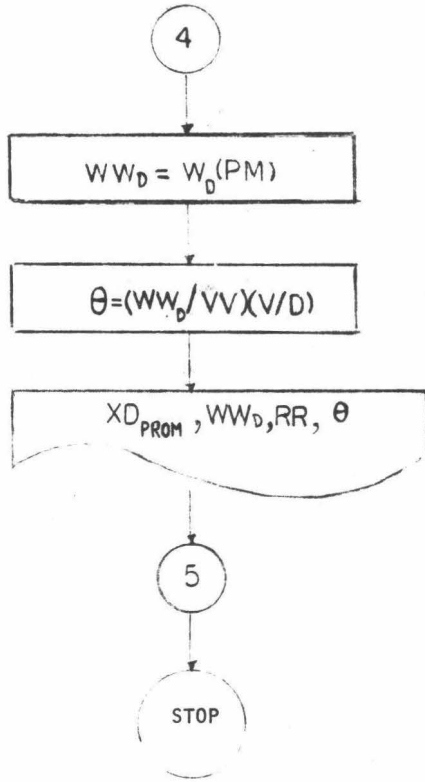
A continuación se presenta el diagrama de flujo del algoritmo de cálculo aplicado a una destilación a relación de reflujo constante:

PROGRAMA PRINCIPAL

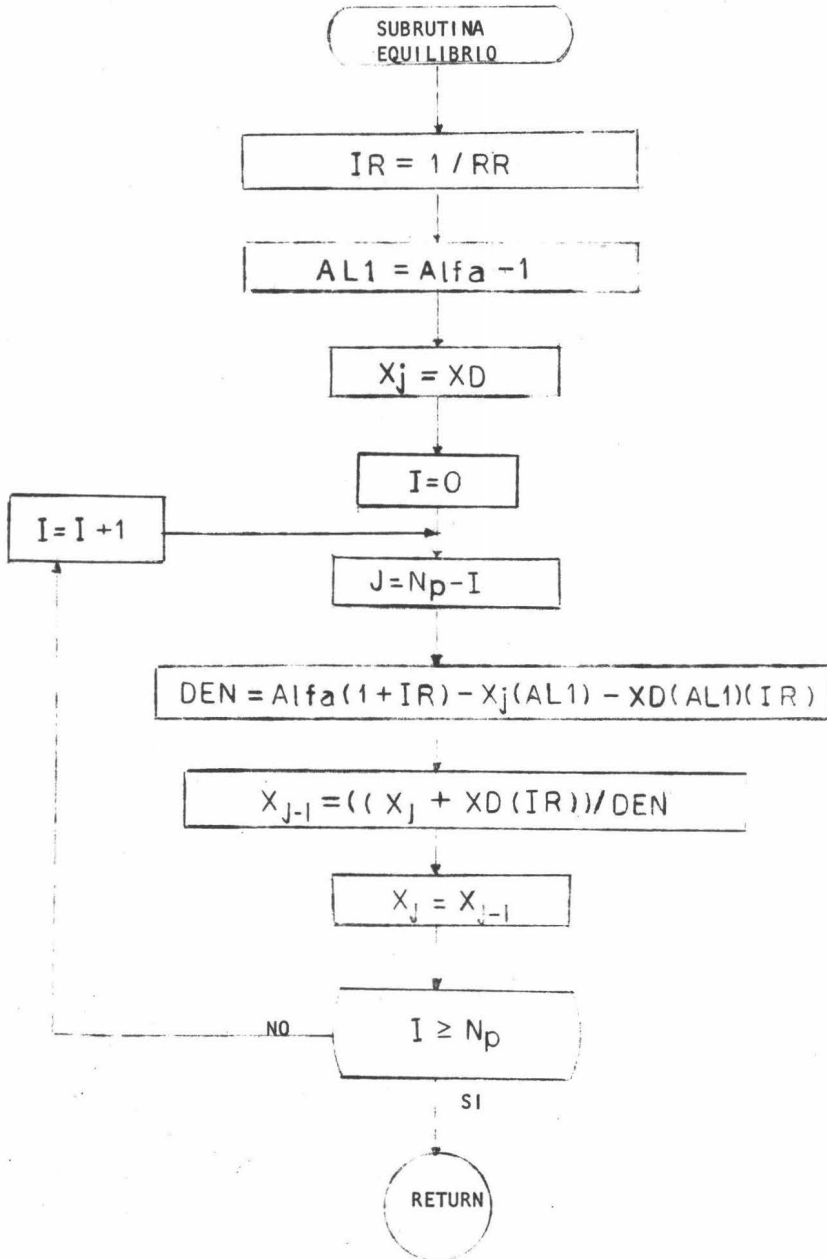








SUBROUTINA DE EQUILIBRIO PLATO POR PLATO.



Nomenclatura.

RR = Relación de reflujo L/D

PM = Peso Molecular promedio de la mezcla.

WW₀ = Carga inicial en la olla (lb).

W₀ = Carga inicial en la olla (lbmol).

VV = Gasto de vaporización (lb/hr).

V = Gasto de vaporización (lbmol/hr).

XW₀ = Concentración inicial en la olla.

XD₀ = Concentración inicial en el destilado.

Alfa = Volatilidad relativa promedio.

N_p = Número de platos teóricos.

Delta X_D = Decremento de X_D

Tol = Tolerancia.

R_k = Estimado inicial para la relación de reflujo.

f_k = Función de error de R_k

WW_D = Masa de destilado (lb)

W_D = Masa de destilado (lb mol)

WW_F = Carga final en la olla (lb)

W_F = Carga final en la olla (lbmol)

θ = Tiempo total de destilado (hr).

5.4 Método de Müller.

Como cualquier otro método de convergencia, el método de Müller es un procedimiento de iteraciones sucesivas que parte de una primera aproximación a la raíz de una ecuación para ir mejorándola por medio de una fórmula de recurrencia hasta obtener la aproximación deseada.

En particular, dicha fórmula se deduce para el método de Müller como una adaptación de la expresión general del polinomio de interpolación de Lagrange (ref. 6), por tanto creemos conveniente presentar a continuación algunas de sus características.

5.4.1 Fundamentos.

La forma general del polinomio de interpolación de Lagrange puede escribirse como:

$$l(z) = f(z_0) L_0 + \dots + f(z_k) L_k + \dots + f(z_n) L_n \quad \text{Ec.5-12}$$

y cada uno de los coeficientes L_k para $k = 0, 1, \dots, n$ queda definido según la siguiente expresión:

$$L_k = \frac{(z - z_0) \dots (z - z_{k-1})(z - z_{k+1}) \dots (z - z_n)}{(z_k - z_0) \dots (z_k - z_{k-1})(z_k - z_{k+1}) \dots (z_k - z_n)} \quad \text{Ec.5-13}$$

donde $l(z)$ se considera como el polinomio de interpolación aplicado a los puntos $[z_0, f(z_0)]$, $[z_1, f(z_1)]$, \dots y $[z_n, f(z_n)]$.

Por otra parte, la deducción de la fórmula mencionada se apoya en las siguientes propiedades de los coeficientes L_k :

a).- Son polinomios de grado n de acuerdo con el número $n+1$ de puntos a los que deba aplicarse $l(z)$ y su valor es:

$$L_K = 0 \quad \text{si} \quad \begin{array}{l} X = X_0 \\ \vdots \\ X = X_{K-1} \\ \\ X = X_{K+1} \\ \vdots \\ X = X_n \end{array}$$

pero

$$L_K = 1 \quad \text{si} \quad X = X_K$$

b).- El valor de cada coeficiente depende exclusivamente del valor de Z_K en cada uno de los puntos de ajuste y nunca de su correspondiente $f(Z_K)$.

c).- Su forma permanece invariable si Z_K es reemplazada por la variable S_K a través de la transformación:

$$Z_K = g S_K + a \quad \text{para } k = 0, 1, \dots, n$$

en la que g y a son constantes y $g \neq 0$

$$L_K = \frac{(s - s_0) \dots (s - s_{K-1})(s - s_{K+1}) \dots (s - s_n)}{(s_K - s_0) (s_K - s_{K-1})(s_K - s_{K+1}) (s_K - s_n)} \quad \text{Ec.5-14}$$

5.4.2 Deducción.

Por comodidad el método de Muller emplea solamente polinomios de segundo grado para la deducción de su fórmula de recurrencia, éste equivale geométricamente a ajustar una cónica sobre cada ternia de puntos propuestos, es decir si es el polinomio de interpolación para los puntos $[Z_{K-3}, f(Z_{K-3})]$, $[Z_{K-2}, f(Z_{K-2})]$ y $[Z_{K-1}, f(Z_{K-1})]$

entonces

$$l(Z_K) = f(Z) \frac{(Z_K - Z_{K-1})(Z - Z_{K-2})}{K-3 \frac{(Z - Z_{K-1})(Z - Z_{K-2})}{K-3 \quad K-1 \quad K-3 \quad K-2}} + f(Z) \frac{(Z_K - Z_{K-2})(Z - Z_{K-1})}{K-2 \frac{(Z - Z_{K-2})(Z - Z_{K-1})}{K-2 \quad K-3 \quad K-2 \quad K-1}} + f(Z) \frac{(Z - Z_{K-3})(Z - Z_{K-2})}{K-3 \frac{(Z - Z_{K-3})(Z - Z_{K-2})}{K-1 \quad K-3 \quad K-1 \quad K-2}}$$

Ec.5-15

o expresado como función de Z_K puede escribirse que:

$$l(z_k) = A(z_k) + B(z_k) + C \quad \text{Ec.5-16}$$

Además si en las ecuaciones anteriores se sustituye z_j por la variable $\frac{1}{d_j d_{j-1}}$ de acuerdo con la transformación:

$$z_j = h_{j-2} \left(\frac{1}{d_j d_{j-1}} \right) + z_{j-1} \quad \text{Ec.5-17}$$

donde $h_j = z_j - z_{j-1}$ y $d_j = \frac{h_j}{h_{j-1}}$ Ec.5-18

para $j=k-3, k-2, k-1, k, \dots$ entonces $l(z_k)$ puede expresarse también como función de $\frac{1}{d_k d_{k-1}}$

es decir:

$$A \left(\frac{1}{d_k d_{k-1}} \right)^2 + B \left(\frac{1}{d_k d_{k-1}} \right) + C = l(z_k) \quad \text{Ec.5-19}$$

Por otra parte, tratándose de una interpolación, Müller reconoció que -- considerando una de las raíces de $l(z)$ como aproximación sucesiva a la raíz de -- $f(z)$ podría llegar con toda certeza a la convergencia, es por ello que su fórmula de recurrencia resulta directamente de la raíz de la ec (5-19).

Es decir:

$$\frac{1}{d_k d_{k-1}} = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad \text{Ec.5-20}$$

y si en (5-19) se sustituyen las expresiones (5-17) y (5-18), después de despejar -- obtendremos:

$$d_k = \frac{-2f(z_{k-1})(1+d_{k-1})}{B \pm \sqrt{B^2 - 4f(z_{k-1})d_{k-1}(1+d_{k-1})}C} \quad \text{Ec.5-21}$$

donde B y C quedan definidas según (5-19) como:

$$B = f(z_{k-3})(d_{k-1})^2 - f(z_{k-2})(1+d_{k-1})^2 + f(z_{k-1})(1+2d_{k-1})$$

$$C = f(z_{k-3})(d_{k-1}) - f(z_{k-2})(1+d_{k-1}) + f(z_{k-1}) \quad k \geq 3$$

La ecuación (5-21) constituye la fórmula de recurrencia de Müller y en ella quedan asociadas a un mismo tiempo las operaciones de interpolación y cálculo de las raíces mencionadas (ref. 7, 8 y 9).

5.4.3. Secuela de cálculo.

El cálculo numérico del método de Müller se inicia con la proposición arbitraria de tres puntos $[Z_0, f(Z_0)]$, $[Z_1, f(Z_1)]$ y $[Z_2, f(Z_2)]$, cuyas coordenadas se sustituyen en (5-16) para obtener las raíces β y γ de la ecuación (5-16) y para decidir si β o γ debe considerarse la primera aproximación (Z_3) de la raíz Z en la ecuación $f(Z)=0$ deben calcularse $f(\beta)$ y $f(\gamma)$ para ser comparados con el siguiente criterio:

Si $|f(\beta)| > |f(\gamma)|$, γ será el valor que se adjudique a (Z_3), de lo contrario β será el elegido.

La siguiente interacción emplea una nueva terna de puntos constituida por $[Z_1, f(Z_1)]$, $[Z_2, f(Z_2)]$ y $[Z_3, f(Z_3)]$ para estimar Z_4 del mismo modo como se estimó Z_3 ; este procedimiento debe repetirse tantas veces como sea necesario hasta lograr que $f(Z)$ se aproxime a 0 dentro de una tolerancia preestablecida.

El único requisito para la proposición de estos puntos consiste en que el valor de Z , después de satisfecha la convergencia, debe quedar incluido en el intervalo $[Z_0, Z_1]$ es decir debe presentarse un cambio de signo en sus correspondientes funciones de error lo que asegura que la curva debe cortar el eje de las abscisas y que dentro de ese intervalo se encuentra una de las raíces de la función de error.

En la fig. 5-1 se hace la representación geométrica de la aplicación de los métodos de Müller y Newton-Raphson a la resolución de una ecuación $G(x)=0$; para el primero, la iteración inicial se efectuó empleando los puntos P_0, P_1 , y P_2 sobre los que se traza la parábola I_0 , y de la intersección de su raíz x_3 con $G(x)$ resulta el punto P_3 que reemplaza a P_0 para formar la terna de puntos sobre los que se traza I_1 , cuya raíz es finalmente la solución de $G(x)=0$.

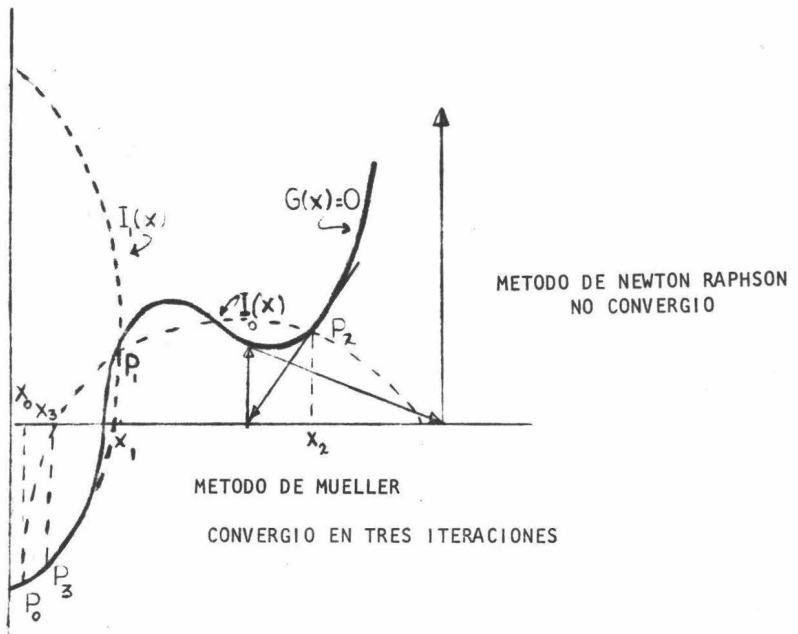
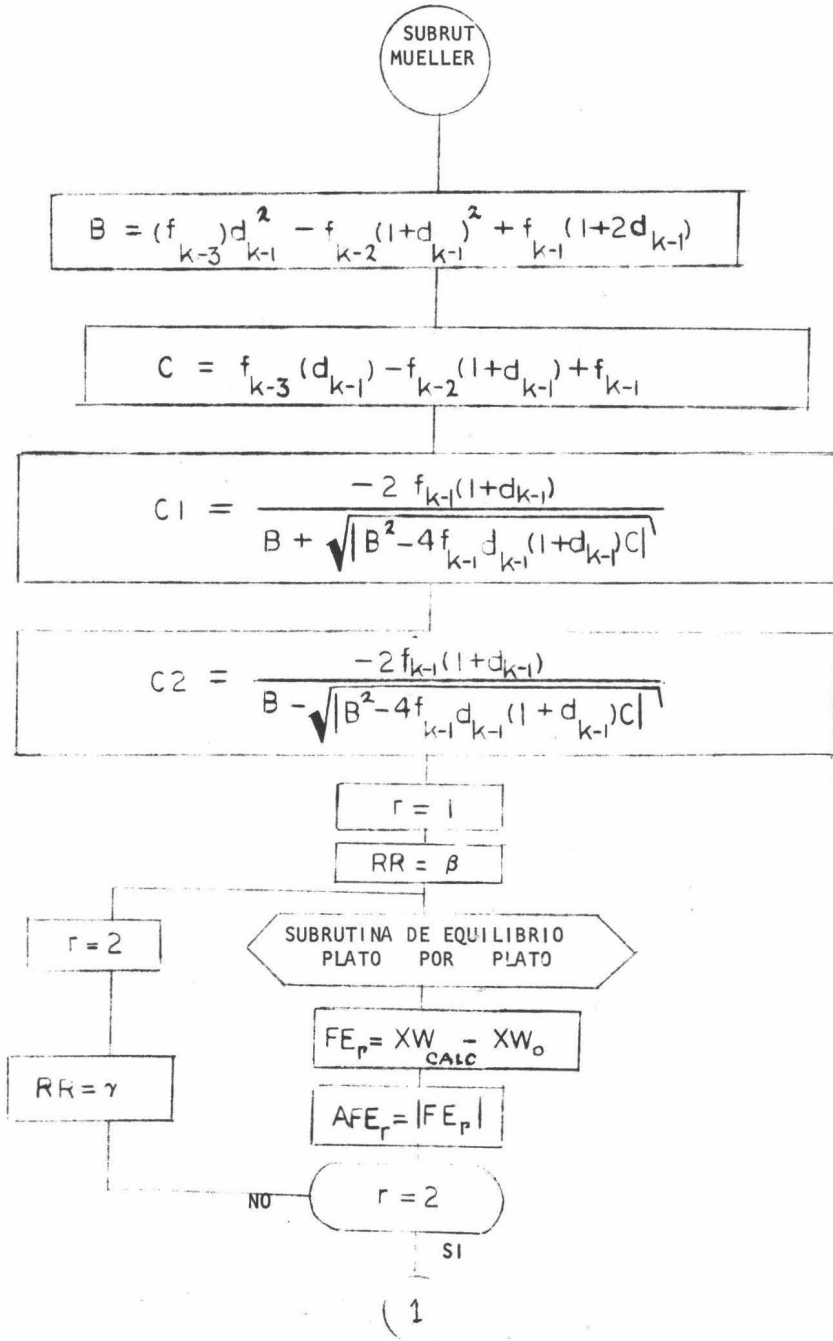
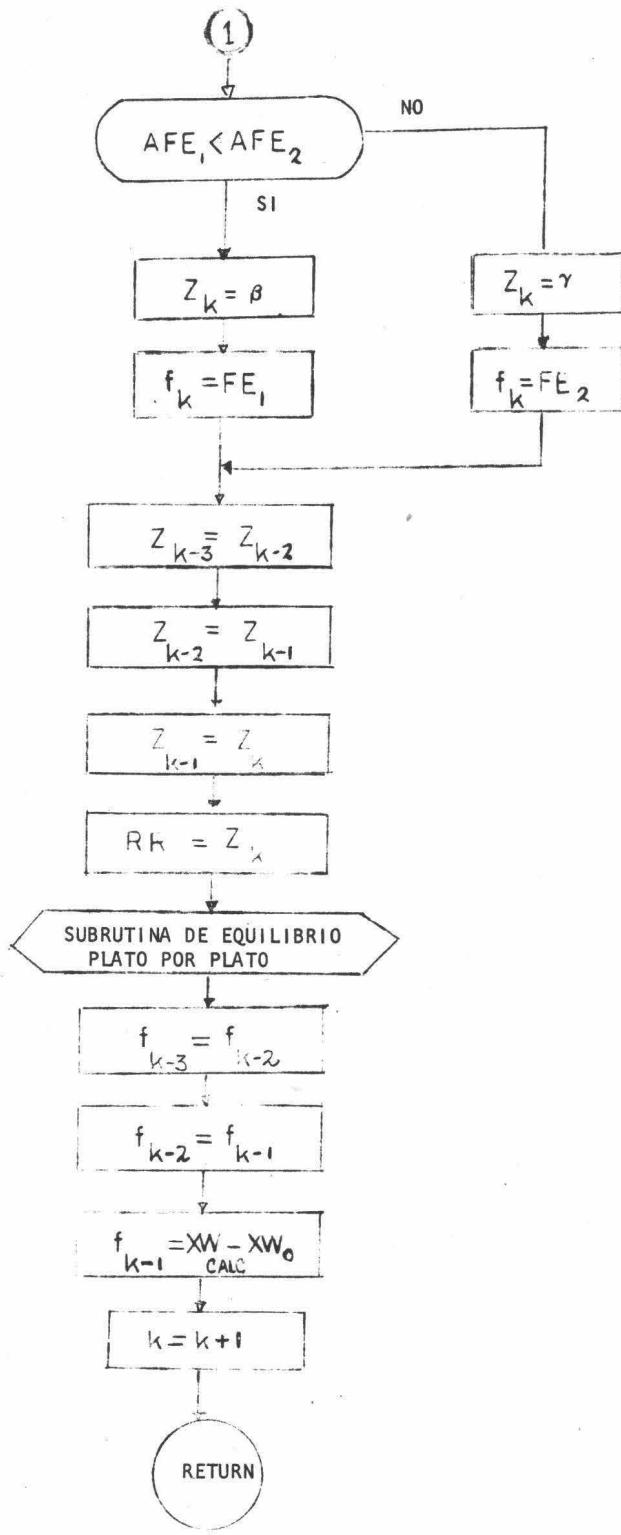


FIG.5-1

5.4.4. Algoritmo de la Subrutina.

Diagrama de Flujo.





5.5 Resultados.

En esta máquina es factible la programación de un número considerable de sistemas de destilación sin necesidad de perforar tarjetas (pues la operación se efectúa directamente con un teclado) y sin utilizar otros sistemas de computación más complejos.

El formato de la sección de datos está programada de tal forma que la escritora imprime el parámetro cuyo valor debe ser alimentado inmediatamente, de lo contrario el cálculo no puede proseguir. En el curso del cómputo la máquina requiere tres valores como primeras aproximaciones al valor inicial de $\frac{L}{D}$ (ver Método de Müller), los valores correspondientes de su función de error se escriben en seguida, de modo que si estos no presentan un cambio de signo, el operador debe reiniciar el cálculo y proponer una nueva terna de valores.

Dentro de la Programación no se previó ningún mecanismo que dé por terminada la labor de cómputo en caso de que el número de iteraciones sobrepase un valor predeterminado, pues tratándose del Método de Müller, el éxito de la convergencia se hace evidente desde la primera iteración si se registra el cambio de signo mencionado (cuya razón de ser se da en la sección 5.4).

Es por esto que el comando de alto se efectúa como una operación manual.

Por otra parte el número de iteraciones fué variable en los diferentes ensayos reportados en el anexo y su número dependió sensiblemente de la proximidad de la terna de valores propuestos con respecto al valor final de la convergencia y se observó que el número promedio de iteraciones no excedió de 10.

Los resultados del método propuesto fueron ampliamente satisfactorios pues

al ser comparados con los obtenidos de otros procedimientos, se encontró que su exactitud había mejorado hasta en un 10%.

En el Anexo se hace la presentación de varios problemas elaborados para ejemplificar algunas de las características del cálculo:

El problema # 1 muestra el formato tal como lo imprime la calculadora - y en el se observan los valores de los parámetros implicados. El problema # 2 muestra el caso en que la convergencia no se efectuó debido a que las aproximaciones - iniciales no aportaron un cambio de signo en su correspondiente función de error; -- los Nos. 3 y 4 muestran el cambio de pureza y rendimiento en el producto de destilación de una mezcla cuando se le procesa en columnas con diferentes número de platos. Los Nos. 5 y 6 demuestran que el valor de la convergencia no se altera sensiblemente cuando se cambian los estimados iniciales; 7 y 8 ejemplifican el cambio de valor de la relación de reflujo cuando se desea una pureza diferente en el producto final. Del mismo modo 9 y 10 ilustran el efecto de la volatilidad relativa sobre el parámetro mencionado. Los problemas 11, 12, 13 y 14 son ejemplos del efecto del cambio de la relación de reflujo sobre la composición del producto; 15 y 16 muestran las ventajas de RRV sobre RRC para obtener en un tiempo menor un rendimiento equivalente y una pureza semejantes en el producto; 17 y 18 son resultados aplicados al problema de optimización y finalmente, 19 muestra para RRV la variación de $\frac{L}{D}$ con X_w .

Por último, el decremento del parámetro variable para el caso de RRC fué programado para ser alimentado como un valor arbitrario, entanto que para el caso de RRV el valor de R siempre se incrementa en la unidad.

La tolerancia para la convergencia también se dejó al arbitrio del operador, su precisión máxima fué bastante satisfactoria y demuestra la gran efectividad del método pues alcanzó el valor de 1×10^{-8} en todos los casos en que previamente se presentó el cambio de signo mencionado y el tiempo total de cómputo nunca excedió de 5 minutos en los casos más extremos.

El algoritmo fué construido para la simulación de una destilación intermitente efectuada en una columna de platos, sin embargo su aplicación puede extenderse a la simulación en columnas empacadas en tanto sea válido considerar invariable su número de unidades de transferencia.

6.0 Otros Métodos.

Entre los diferentes trabajos recientemente publicados en la literatura de la destilación intermitente destinados a mejorar las técnicas existentes se encuentran dos de particular interés.

El primero está avocado a lograr una mayor exactitud en los cálculos necesarios cuando se aplican los métodos convencionales de operación a alguna mezcla diluida y el segundo propone una ecuación para habilitar un procedimiento de operación poco conocido pero con algunas ventajas debido a la simplicidad de su control.

En seguida presentamos una descripción somera de las características generales de ambas proposiciones.

6.1 Ecuación Generalizada para Mezclas Diluidas.

Al efectuar la integración gráfica de las ecuaciones respectivas en los métodos convencionales y en particular cuando se aplican a mezclas donde el componente más volátil se encuentra muy diluido, la precisión de dicha integración se ve disminuida sensiblemente (aún cuando se emplean diagramas amplificadas), debido a que el trazo de la línea de operación y los platos teóricos correspondientes se realiza en la porción del diagrama donde la línea de equilibrio adquiere su máxima pendiente y forma un ángulo con la recta diagonal, de tal suerte que la localización de los parámetros se torna bastante imprecisa y más aún el trazo de los platos teóricos.

Para resolver este problema, H. I. Glotzer (ref. 10) plantea una ecuación basada en que la línea de equilibrio puede suponerse recta dentro de la zona delimitada por las concentraciones iniciales de X_W y X_D ; es decir si se define una pendiente m tal que

$$m = \frac{\alpha}{1 + (\alpha - 1)\bar{X}}$$

Ec.6-1

donde \bar{X} es el promedio aritmético de los valores máximo y mínimo operados para X_D , entonces una ecuación de la forma $y = mX$ puede emplearse para describir --- la línea de equilibrio y combinarse con la ecuación de la línea de operación.

Así para el plato $n-1$ (situado inmediatamente arriba de la olla):

$$x_w = \left(\frac{y_w}{m} \right) = \frac{1}{m} \left(\frac{L}{V} x_{n-1} + \frac{D}{V} x_D \right) \quad \text{Ec.6-2}$$

y para el plato $n-2$

$$x_{n-1} = \frac{1}{m} \left(\frac{L}{V} x_{n-2} + \frac{D}{V} x_D \right) \quad \text{Ec.6-3}$$

Esta expresión puede sustituirse por x_{n-1} en la precedente de modo que x_w queda expresada como

$$x_w = \left(\frac{1}{m} \frac{L}{V} \right)^2 x_{n-2} + \frac{D}{V} \left[\left(\frac{1}{m} \right)^2 \frac{L}{V} + \frac{1}{m} \right] x_D \quad \text{Ec.6-4}$$

Mediante la aplicación sucesiva de esta sustitución para los $n-3$ platos restantes, la forma final de la ecuación será:

$$x_w = \left(\frac{1}{m} \right)^N \left(\frac{L}{V} \right)^{N-1} x_D + \frac{D}{V} \left[\left(\frac{1}{m} \right)^{N-1} \left(\frac{L}{V} \right)^{N-2} + \left(\frac{1}{m} \right)^{N-2} \left(\frac{L}{V} \right)^{N-3} + \dots + \left(\frac{1}{m} \right) \right] x_D \quad \text{Ec.6-5}$$

En ella queda expresada la relación entre x_D y x_w para una columna de N platos teóricos (incluyendo la olla). Efectuando las transformaciones apropiadas - esta relación puede ponerse en términos de R como sigue:

$$x_w = \left\{ \left(\frac{1}{m} \right)^N \left(\frac{R}{R+1} \right)^N + \frac{1}{R+1} \left[\sum_{n=1}^{n=N-1} \left(\frac{1}{m} \right)^n \left(\frac{R}{R+1} \right)^{n-1} \right] \right\} x_D \quad \text{Ec.6-6}$$

Si se denomina f al término entre paréntesis de llave, entonces:

$$x_w = \{f\} x_D \quad \text{Ec.6-7}$$

que puede sustituirse por x_w en la ecuación de Rayleigh:

$$\ln \frac{Wf}{Vf_0} = \int_{x_{w0}}^{x_{wf}} \left(\frac{f}{1-f} \right) \frac{dx_w}{x_w} = \left(\frac{f}{1-f} \right) \ln \frac{x_{wf}}{x_{w0}} \quad \text{Ec.6-8}$$

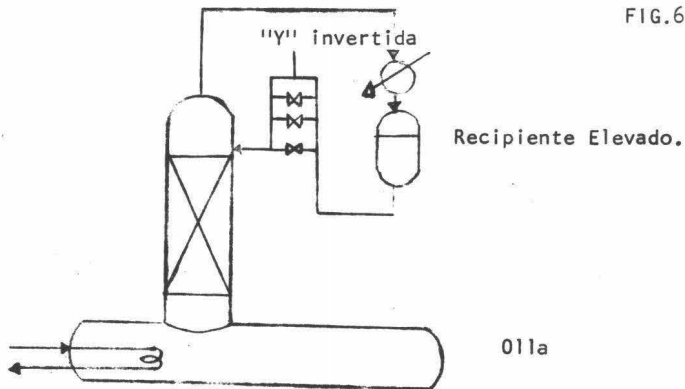
Al resolver varios ejemplos aplicando el método convencional por un lado y la ecuación generalizada por el otro, se observó que la diferencia máxima entre los porcentajes de carga residual con respecto a la carga inicial para un mismo conjunto de parámetros era de sólo 10.5%.

La fórmula deducida es general y por tanto puede reducirse a los casos de relación mínima de reflujo y de reflujo total.

6.2. Procedimiento de Cálculo para un método de Destilación poco conocido.

El método que a continuación se describe es excepcionalmente apropiado para efectuar la destilación por lotes en un equipo carente de instrumentación para el control de algunos parámetros de operación tales como la relación de Reflujo o la velocidad de vaporización.

El equipo necesario, es el convencional y solo requiere de una modificación consistente en el acondicionamiento de un recipiente elevado hasta la altura del domo de la columna como se esquematiza en la Fig. No. 6-1.



dicho recipiente sirve como acumulador del destilado según la técnica que a continuación se describe.

6.2.1 Técnica de Operación.

Después de alimentar la carga total a la olla, se procede a ajustar el nivel del acumulador de destilado de modo que ese nivel corresponda aproximadamente al volumen total de destilado cuando éste quede contenido en el acumulador; dicho ajuste se realiza mediante un juego de válvulas localizadas en una adaptación en forma de "Y" invertida en la línea de reflujo como se indica en la Fig. 6-1. Posteriormente se aplica calentamiento y la destilación procede sin necesidad de control alguno hasta que el operador juzga que el producto acumulado ha alcanzado la pureza deseada. De hecho la destilación consta de dos etapas: la primera se inicia al generarse la primera gota de destilado y termina cuando se llena el acumulador hasta la altura deseada, en tanto que la segunda etapa parte del momento en que el líquido excede ese nivel y rebasa hacia la columna por la adaptación de línea de reflujo (que actúa de vaso comunicante), hasta el punto en que se suspende la operación.

6.2.2. Procedimiento.

Para deducir las expresiones apropiadas Treybal (ref. 11) hace las siguientes consideraciones:

- a).- La retención de líquido en la columna y el condensador es despreciable en relación al volumen contenido en la olla y el acumulador.
- b).- Concentración homogénea del líquido contenido en cada recipiente.
- c).- Masa molar constante en el acumulador a lo largo de toda la segunda etapa.

d).- Velocidad relativa y rapidez de vaporización constantes.

El desarrollo se realiza considerando que la primera etapa es una destilación diferencial pues no existe un reflujo efectivo del condensador a la columna en tanto se llena el acumulador, por tanto sigue la ecuación.

$$\ln \frac{W_0 x_{w0}}{W_1 x_{w1}} = \alpha \ln \left[\frac{W_0 (1 - x_{w0})}{W_1 (1 - x_{w1})} \right] \quad \text{Ec.6-11}$$

donde el subíndice 1 se refiere a las condiciones prevalentes al terminar la primera- etapa. Esta ecuación puede resolverse para x_{w1} por ensayo y error; de igual modo, los parámetros restantes pueden calcularse según las ecuaciones planteadas anteriormente para la destilación diferencial.

Para la segunda etapa, el reflujo a la columna tiene aproximadamente el mismo gasto molar que el vapor que llega al condensador y por tanto puede considerarse que la pendiente de su línea de operación es igual a 1.0, con N platos entre los valores x_{w1} y W_{D1} conforme progresa la destilación, esa línea no modifica sensiblemente su pendiente, acercándose a la diagonal en el diagrama de McCabe en tanto que la concentración en la olla disminuye y la concentración del producto en el acumulador aumenta.

Aunque la línea de operación quede muy próxima a la diagonal de 45° , el número de platos teóricos siempre debe ser mayor que el mínimo requerido según la fórmula:

$$N + 1 = \frac{\ln \left(\frac{x_{Df}}{1 - x_{Df}} \right) \left(\frac{1 - x_{wf}}{x_{wf}} \right)}{\ln \alpha} \quad \text{Ec.6-12}$$

porque en caso contrario, esta etapa requerirá de un tiempo θ_2 infinito para realizarse. Al efectuar un balance de materia respecto al componente más volátil en la olla durante una diferencial de tiempo las corrientes serán:

$$\text{Entrada: } L x_{n-1} = V x_{n-1}$$

Salida: $V y_w$

Rapidez de Acumulación: $W \frac{dx_w}{d\theta}$

Balance: $V(x_{n-1} - y_w) = W \frac{dx_w}{d\theta}$

y según la geometría de la Fig. No. 6-2.

$$b = y_w - y_n \quad \text{Ec.6-13}$$

por tanto

$$\theta_2 = \frac{W}{V} \int_{x_{wf}}^{x_{w1}} \frac{dx_w}{b} \quad \text{Ec.6-14}$$

Para su integración es preciso establecer una relación entre x_w y b , --
cuyo desarrollo se presenta en seguida:

Combinando las ecuaciones de las líneas de equilibrio y de operación, para la abscisa $x = R$ en que se intersectan, tendremos que

$$\frac{\alpha k}{1 + (\alpha - 1)k} = k + b \quad \text{Ec.6-15}$$

y si

$$C = 1 + (\alpha - 1)k \quad \text{Ec.6-16}$$

entonces

$$b = \left(\frac{\alpha k}{C} \right) - k \quad \text{Ec.6-17}$$

y puesto que y_{w1} y x_{w1} satisfacen tales ecuaciones, entonces:

$$x_{n-1} + b = \frac{\alpha x_w}{1 + (\alpha - 1)x_w} \quad \text{Ec.6-18}$$

Ahora bien, si trasladamos los ejes coordenados de la Fig. 6-2 al punto T y si $x' = x - k$ y $y' = y - (b + k)$, entonces la ec. de Smoker (para calcular el número de platos necesarios) podrá aplicarse en su forma:

$$\frac{\ln \left\{ X_D \left[1 - \frac{C(\alpha-1)x_{n-1}}{\alpha - C^2} \right] / X_{n-1} \left[1 - \frac{C(\alpha-1)}{(\alpha - C^2)} X_D \right] \right\}}{\ln \left(\frac{\alpha}{C^2} \right)} \quad \text{Ec.6-19}$$

donde

$$X'_D = X_D - k$$

$$y \quad x'_{n-1} = x_{n-1} - k$$

por otra parte en cualquier momento de la destilación:

$$x_D = \frac{W_0 x_{W_0} - W x_W}{D} \quad \text{Ec.6-20}$$

Combinando estas cinco últimas expresiones puede establecerse la siguiente-

ecuación:

$$A x_W^2 + B x_W + C = 0 \quad \text{Ec.6-21}$$

donde

$$A = \frac{W}{D} [H\alpha + (\alpha - 1)K]$$

$$B = J\alpha + \frac{W}{D}K + (\alpha - 1)C$$

$$C = -J(b+k) - E(\alpha - \beta^2)$$

$$E = \frac{W_0}{D} (x_{W_0} - k)$$

$$H = c(\alpha - 1) \left[\left(\frac{\alpha}{c^2} \right)^n - 1 \right]$$

$$J = \alpha - c^2 - EH$$

$$K = \alpha - c^2 - H(k + b)$$

Ecs.6-22

El procedimiento implica la suposición de un valor de b , cálculo de y_w y solución de X_w en la ecuación cuadrática, repitiendo esta secuela para un número suficiente de valores que permita la integración de la Ec. 6-14

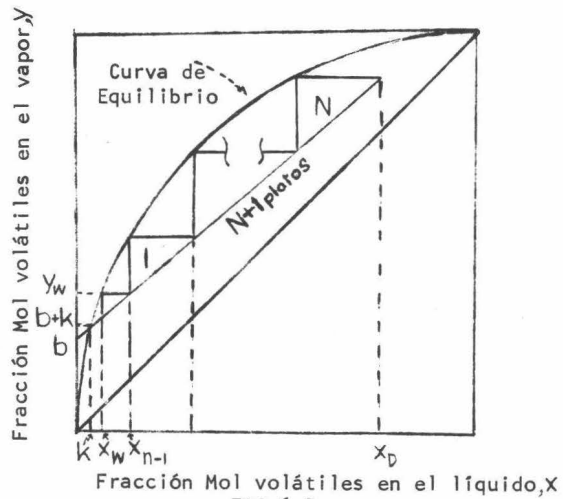


FIG.6-2

7.0 Método de optimización.

Si al programar una destilación intermitente se plantea un compromiso económico inevitable entre sus parámetros de operación, de suerte que el valor de alguno no deba sacrificarse para mejorar el de los otros, entonces no parecerá ocioso procurarse un método que nos indique con toda certidumbre la forma más apropiada de realizar esa destilación. - Por ello este capítulo se ha dedicado a ejemplificar la utilidad de la Programación Dinámica en la solución del problema y para este propósito se presenta la deducción de un algoritmo de optimización que verifique las expresiones propuestas por Converse y Gross (ref. -- 12).

7.1 Generalidades.

La Programación Dinámica estudia los procesos consistentes de dos o más etapas para cada una de las cuales debe elegirse una alternativa entre las que se plantean para definir la trayectoria del proceso. A diferencia de otros métodos, tratándose de la Programación Dinámica cada decisión debe realizarse de acuerdo a un criterio común de selección que no pierda de vista el efecto que esa decisión tenga sobre las restantes (ref. 18).

En suma las características siempre presentes en la Programación Dinámica serán:

- a).- Un criterio de desempeño que debe ser satisfecho.
- b).- Una multiplicidad de etapas en el espacio y/o en el tiempo.
- c).- Otras tantas decisiones que deben tomarse para satisfacer un objetivo común (ref. 13).

7.1.1 Etapa.

Para los propósitos de la Programación Dinámica, una etapa puede ser un inter

valo arbitrario de tiempo, un plato en una columna de destilación, una longitud arbitraria en una tubería o un equipo en un sistema. En cualquier caso, se utiliza como un concepto para cuantificar una variable continua o para identificar un equipo del sistema en cuestión.

7.1.2 Estado del sistema.

Se denomina estado del sistema al conjunto de variables que define sin ambigüedades la situación de un proceso en cualquier punto de su trayectoria.

7.1.3 Ecuación Funcional.

Para que la Programación Dinámica pueda definir la trayectoria óptima de un proceso, primeramente debe disponer de un modelo matemático que describa la modificación del estado del sistema cuando el proceso se desplaza de una a otra de sus etapas, tal modelo queda expresado matemáticamente por una ecuación denominada funcional cuya forma general es:

$$f_N(x) = \text{Max}_{0 \leq y_N \leq x} \left[g_N(y_N) + f_{N-1}(x - y_N) \right] \quad \text{Ec. 7-1}$$

De acuerdo con la nomenclatura empleada, f simboliza un índice de desempeño o una utilidad acumulable conforme progresa la secuencia de decisión; X representa el estado del sistema en la etapa actual; N identifica al número de etapas cuyo curso aún no se determina; por tanto $f_N(x)$ es la utilidad que puede lograrse a lo largo de N etapas -- partiendo de un estado X del sistema; según la ecuación, esta utilidad es la que se espera si se maximizan las utilidades g y f_{N-1} , entendidas como el resultado de elegir apropiadamente un valor de la variable acotada y_N dentro del intervalo $(0, x)$ definido por los estados final y actual del sistema y considerando a $g(y_N)$ como la utilidad obtenida en la etapa actual y a $f_{N-1}(x - y_N)$ la obtenida de todas las restantes.

Tras de determinar el valor más apropiado de y_N (y_N^* por convención) el es-

tado del sistema se modifica, pasando de X en la etapa N a $x-y^*$ en la etapa $N-1$; --
 por tanto la utilidad acumulable en las $N-1$ restantes será $f_{N-1}(x-y^*)$ que por analogía con --

$f_N(x)$ puede escribirse como:

$$f_{N-1}(x-y_N^*) = \max_{0 \leq y_{N-1} \leq x-y_N^*} \left[g_N(y_{N-1}) + f_{N-2}(x-y_N^*-y_{N-1}) \right] \quad \text{Ec. 7-2}$$

En ese caso, la elección de y_{N-1} queda restringida dentro del intervalo -- --
 $(0, x-y_N^*)$ pues el nuevo estado del sistema es $x-y_N^*$.

De la semejanza entre las ecuaciones (7-1) y (7-2) se ve que la primera puede utilizarse como una fórmula de recursión, pues además de la relación entre dos etapas con --
 tiguas, establece la relación entre dos procesos semejantes de N y $N-1$ etapas respecti --
 vamente.

7.1.4 Política.

Se entiende por política de un proceso al conjunto de decisiones Y_1, Y_2, \dots, Y_N que determinan su curso y en particular su política óptima la constituye el conjunto -- --
 $Y_1^*, Y_2^*, \dots, Y_N^*$ de valores que maximiza el miembro derecho de la ec. (7-1).

7.1.5 Principio de Optimizabilidad.

Este principio constituye la base fundamental de la Programación Dinámica --
 pues establece que: "Cualquiera que sean el estado y la decisión iniciales para un proceso, las decisiones restantes constituyen la política óptima con respecto al estado resultante de esa primera decisión", de modo que cada uno de éstos valores además de ser la mejor alter --
 nativa para su etapa, constituye con las demás la mejor alternativa para el proceso conside --
 rado como un todo; es evidente que esta situación depende de la forma específica como el --
 problema queda planteado para la Programación Dinámica y no de la naturaleza real del --
 proceso.

7.1.6 Técnica de Generalización.

Esta técnica consiste en la formulación del problema original dentro de una -- clase más amplia pues su solución es un caso particular de la solución general; así un proce- so que consta de 10 etapas puede ser resuelto por medio de la formulación y resolución de - un problema con N etapas.

7.1.7 Proceso Discreto.

Es un modelo empleado según el cual las variables implicadas solamente están- definidas a intervalos arbitrarios de la variable independiente.

7.1.8 Proceso Continuo.

Se considera que el caso límite de un proceso discreto es el proceso continuo, - pues conforme el intervalo mencionado tiende a cero una variable discreta tiende a hacerse continua; por consiguiente también puede escribirse una ecuación funcional continua:

$$f(x) = \text{Max}_{0 \leq y \leq x} \left[g(y) + f(x-y) \right] \quad \text{Ec.7-3}$$

7.1.9 Secuela de Cálculo.

Todo problema se resuelve aplicando el Principio de Optimizabilidad a su - -- ecuación funcional según el siguiente procedimiento:

Si el estado inicial del proceso es x y el número total de etapas es N , en - tonces la decisión inicial consiste en elegir y_N^* empleando cualquier técnica de maximiza- ción (que la P.D. no especifica); la siguiente decisión es la que genera f_{N-1} partiendo - del estado $x - y_N^*$ y la elección de y_{N-1}^* , etc... para cada etapa ha de determinarse un - valor que optimice su ecuación funcional y dejarse establecidas las condiciones para que - la siguiente decisión pueda realizarse.

Desde este punto de vista cualquier problema queda dividido en sólo dos partes:

a).- La etapa actual.

y b).- Todas las restantes.

Por tanto la ecuación funcional puede ser resuelta aún en sentido opuesto al - que en realidad tiene el proceso real, con sólo abordar sus etapas en ese sentido.

En síntesis, la Programación Dinámica no explica la forma de elegir la alter - nativa más apropiada en cada etapa, pero da las bases para formular el problema de un mo - do factible de ser optimizado a partir de la determinación de esas alternativas.

7.2 Deducción de las fórmulas de optimización.

El procedimiento para la determinación de los valores óptimos del flujo de des - tilado en relación al tiempo total de operación de un problema específico puede dividirse - en tres etapas:

i) Desarrollo de la deducción de las expresiones que aportan el valor óptimo - del flujo de destilado en cada etapa, considerando como parámetros constantes al tiempo - total de operación y a la velocidad de vaporización.

ii) Se sustituye un conjunto de valores arbitrarios de esos dos parámetros ha - ciendo que uno varíe mientras el otro permanece constante.

iii) Se hace la introducción de los factores que dan cuenta del incremento de - los costos de operación conforme aumenta el tiempo necesario para efectuar la destilación, contapuestos con las utilidades previstas al mejorarse la pureza del producto, de modo que pueda encontrarse el punto de equilibrio y por ende la política óptima de destilado desde - punto de vista económico.

Los dos últimos puntos pueden abordarse en forma convencional y son un lugar

común en la resolución de muchos problemas de optimización de costos, por ello a continuación se presenta únicamente la deducción de las fórmulas de optimización y el algoritmo -- necesario para su resolución numérica.

7.2.1 Planteamiento.

La política óptima del flujo de destilado D se define como la política que -- aporta el máximo producto destilado J de una pureza especificada y_e y durante un tiempo de operación T .

Si J se expresa como

$$J = \int_0^T D dt \quad \text{Ec.7-4}$$

donde D se considera función del tiempo restante de operación T ; aquí cabe aclarar que la doble función de T como variable independiente y como límite de integración no es contradictoria, pues la técnica de generalización indica que la solución de dos procesos de destilación cuyos tiempos de operación son T_1 y T_2 respectivamente, puede abordarse en forma conjunta si ese parámetro se considera variable dentro del planteamiento.

Por otra parte la pureza media del producto puede considerarse en cualquier circunstancia como:

$$\bar{y} = \frac{\int_0^T y D dt}{\int_0^T D dt} \quad \text{Ec.7-5}$$

para el caso óptimo debe cumplirse que $y_e = \bar{y}$ o en forma más general, la diferencia de rendimiento Φ con respecto al componente más volátil para el caso en que la composición \bar{y} no se iguale con la requerida y_e puede escribirse como:

$$\int_0^T y D dt - y_e \int_0^T D dt = \Phi \quad \text{Ec.7-6}$$

que puede introducirse en la ec (7-4) haciendo uso del método de multiplicadores de Lagrange, según el cual para una función $\int_0^T K(y_1, y_2, \dots, y_1', y_2', \dots, T) dt$ sujeta a una función restrictiva

de la forma $\int_0^T G(y_1, y_2, \dots, y_1', y_2', \dots, T) dt$ donde y_i' es la derivada de y_i con

respecto a T , puede constituirse una función L , tal que ambas funciones queden incorporadas en una sola:

$$L = \int_0^T K(y_1, y_2, \dots, y_1', y_2', \dots, T) dT + \lambda \int_0^T G(y_1, y_2, \dots, y_1', y_2', \dots, T) dT$$

Ec.7-7

donde λ es un multiplicador indeterminado.

Del mismo modo, con las funciones J y Φ puede constituirse una función P tal que

$$P = J + \lambda \Phi$$

Ec.7-8

o sustituyendo (7-4) y (7-6):

$$P = \int_0^T D dT + \lambda \left[\int_0^T y D dT - y_e \int_0^T D dT \right]$$

y factorizando

$$P = \int_0^T D \{1 - \lambda(y_e - y)\} dT$$

Ec.7-9

donde y (la variable de estado; se introduce en la función objetivo J sólo a través de la restricción Φ que por ser una integral difiere del problema presentado por Aris (ref. 14)- para el diseño óptimo de un reactor tubular.

Un multiplicador de Lagrange se emplea para resolver un problema cuyo objetivo es la determinación del valor máximo o mínimo de una función dentro de un intervalo acotado.

El caso típico de aplicación ocurre cuando debe agotarse o producirse una cantidad limitada de un parámetro durante las N etapas que componen un proceso.

La función de restricción definida por (7-6) es isoperimétrica de (7-4) pues es está integrada para el mismo intervalo $[0, T]$, en consecuencia el multiplicador λ debe permanecer constante para ese intervalo, se considera como su valor definitivo aquél que satisface la función de restricción y por ello puede conocerse solo al finalizar la resolución del problema.

De acuerdo con los principios generales de la destilación intermitente, el valor máximo de P depende de la carga W presente en la olla, de su composición X_w y de la duración de la destilación; por tanto puede escribirse formalmente que P y su valor máximo son funciones de esas variables:

$$\text{Máxima } P_{D(T)} = f(x_w(T), W(T), T) \quad \text{Ec.7-10}$$

donde $D(T)$ indica que el valor máximo de P se logra mediante la elección apropiada del flujo de destilado.

Además si se considera a y como función x_w y D entonces:

$$D \left\{ 1 - \lambda [y_e - y] \right\} = F(x_w, D, T) \quad \text{Ec.7-11}$$

de modo que

$$P = \int_0^T F(x_w, D, T) dT \quad \text{Ec.7-12}$$

y por consiguiente

$$\text{Max}_{D[0,T]} P = \text{Max}_{D[0,T]} \int_0^T F(x_w, D, T) dT \quad \text{Ec.7-13}$$

esta expresión puede igualarse con (7-10) para dar finalmente

$$f(x_w(T), W(T), T) = \text{Max}_{D[0,T]} \int_0^T F(x_w, D, T) dT \quad \text{Ec.7-14}$$

Aquí $X_w(T)$ representa el valor de X_w en un instante T de la destilación; la función f expresa que es factible obtener una fórmula en términos de las variables X_w , W y T que aporte directamente el valor máximo de la función objetivo, por tanto es necesario encontrar las relaciones funcionales planteadas por las ecs. (7-10) y (7-11).

7.2.2. Desarrollo.

De acuerdo con un balance de materia planteado alrededor del condensador y el plato inferior de una columna, considerando que la retención de operación es despreciable, se ve que para el componente más volátil:

$$-\frac{d(Wx_w)}{dt} = \frac{d(Wx_w)}{dT} = Dy \quad \text{Ec.7-15}$$

derivando por partes y rearreglando:

$$\frac{dx_w}{dT} = Dy - x_w \frac{dW}{dT} \quad \text{Ec.7-16}$$

además, en un balance total:

$$-\frac{dW}{dt} = \frac{dW}{dT} = D \quad \text{Ec.7-17}$$

sustituyendo (7-17) en (7-16):

$$W \frac{dx_w}{dT} = D(y - x_w) \quad \text{Ec.7-18}$$

y reorganizando:

$$\frac{dx_w}{dT} = \frac{D}{W}(y - x_w) \quad \text{Ec.7-19}$$

Como se observará, todas las expresiones anteriores están afectadas por un signo negativo con respecto a la forma como quedarían planteadas con respecto a t , el tiempo transcurrido en el sentido real del proceso.

Si las ecs. (7-17) y (7-19) se expresan en forma discreta en base a un incremento infinitesimal $S = \Delta T$, entonces por conversión:

Para un instante T , las variables x_w y W quedan expresadas como x_w^T y W^T , y para $T-S$ corresponderán x_w^{T-S} y W^{T-S} , por tanto:

$$\frac{W^T - W^{T-S}}{S} = D \quad \text{Ec.7-20}$$

$$\frac{x_w^T - x_w^{T-S}}{S} = \frac{D}{W}(y - x_w) \quad \text{Ec.7-21}$$

Según el método convencional de la Programación Dinámica, podemos considerar que el intervalo $[0, T]$ puede seccionarse en dos partes, a saber, un intervalo actual y otro remanente: $[T-S, T], [0, T-S]$; de modo que la ec. (7-14) puede modificarse a:

$$f(x_w^T, W^T, T) = \max_{D[T-S, T]} \max_{D[0, T-S]} \left\{ \int_0^{T-S} F(x_w, D, T) dT + \int_{T-S}^T F(x_w, D, T) dT \right\} \quad \text{Ec.7-22}$$

ó aplicando la maximización a cada uno de los términos:

$$f(x_w^T, W^T, T) = \max_{D[T-S, T]} \left\{ \int_{T-S}^T F(x_w, D, T) dT + \max_{D[0, T-S]} \int_0^{T-S} F(x_w, D, T) dT \right\} \quad \text{Ec.7-23}$$

Por su misma definición, $f(x_w^{T-S}, W^{T-S}, T-S)$ puede escribirse como:

$$f(x_w^{T-S}, W^{T-S}, T-S) = \max_{D[0, T-S]} \int_0^{T-S} F(x_w, D, T) dT \quad \text{Ec.7-24}$$

y por consiguiente:

$$f(x_w^T, W^T, T) = \underset{D[T-S, T]}{\text{Max}} \left\{ \int_{T-S}^T F(x_w, D, T) dT + f(x_w^{T-S}, W^{T-S}, T-S) \right\} \quad \text{Ec.7-25}$$

Es facil observar la semejanza que esta última ecuación guarda con (7-1) y por ello puede considerarse como la ecuación funcional del problema.

Según (7-20) y (7-21):

$$W^{T-S} = W^T - DS \quad \text{Ec.7-26}$$

$$x_w^{T-S} = x_w^T + \frac{D}{W}(x_w - y) \quad \text{Ec.7-27}$$

entonces (7-26) y (7-27) pueden sustituirse en (7-25):

$$f(x_w^T, W^T, T) = \underset{D[T-S, T]}{\text{Max}} \left\{ \int_{T-S}^T F(x_w, D, T) dT + f\left(x_w^T + \frac{D}{W}(x_w - y), W^T - DS, T-S\right) \right\} \quad \text{Ec.7-28}$$

Para simplificar el segundo término del miembro derecho de (7-28), es perti -- nente recordar que una función de tres variables M , N y P puede expandirse sobre -- sus intervalos respectivos h , i y j por medio de una expansión de Taylor (ref. 14) según la siguiente expresión:

$$f(M+h, N+i, P+j) = f(M, N, P) + h \frac{\partial f}{\partial M} + i \frac{\partial f}{\partial N} + j \frac{\partial f}{\partial P} + hij \frac{\partial f}{\partial M} \frac{\partial f}{\partial N} \frac{\partial f}{\partial P} + \dots$$

que aplicada a $f(x_w^{T-S}, W^{T-S}, T-S)$ da por resultado: Ec.7-30

$$f(x_w^T, W^T, T) = \underset{D[T-S, T]}{\text{Max}} \left\{ \int_{T-S}^T F(x_w, D, T) dT + f(x_w^T, W^T, T) - DS \frac{\partial f}{\partial W} + \frac{D}{W}(x_w - y) S \frac{\partial f}{\partial x_w^T} - S \frac{\partial f}{\partial T} \right\} \quad \text{Ec.7-31}$$

y puesto que $f(x_w^T, W^T, T)$ no es función de D , puede extraerse del paréntesis de maxi -- mización y cancelarse con el miembro izquierdo, además si se factoriza S obtendremos

que:

$$(S) \underset{D[T-S, T]}{\text{Max}} \left\{ \int_{T-S}^T F(x_w, D, T) dT + \frac{D}{W}(x_w - y) \frac{\partial f}{\partial x_w^T} - D \frac{\partial f}{\partial W^T} - \frac{\partial f}{\partial T} \right\} = 0 \quad \text{Ec.7-32}$$

Como $S \neq 0$, es evidente que:

$$\underset{D[T-S, T]}{\text{Max}} \left\{ \frac{1}{S} \int_{T-S}^T F(x_w, D, T) dT + \frac{D}{W}(x_w - y) \frac{\partial f}{\partial x_w^T} - D \frac{\partial f}{\partial W^T} - \frac{\partial f}{\partial T} \right\} = 0 \quad \text{Ec.7-33}$$

Aplicando el concepto de límite a (7-33) haciendo que S tienda a cero, para eliminar la necesidad de abordar la maximización de dos etapas:

$$\lim_{S \rightarrow 0} \text{Max}_{D[f, T]} \left\{ \right\} = \text{Max}_{D^T} \left\{ \lim_{S \rightarrow 0} \left[\frac{\int_{T-S}^T F(x_w, D, T) dT}{S} \right] + \frac{D}{W} (x_w - y) \frac{\partial f}{\partial x_w^T} - D \frac{\partial f}{\partial W^T} - \frac{\partial f}{\partial T} \right\} = 0 \quad \text{Ec. 7-34}$$

Por otra parte, si se define la función H como:

$$H(x_w^T, D^T, T) = \int F(x_w, D, T) dT + Ct \quad \text{Ec. 7-35}$$

resulta que

$$\int_{T-S}^T F(x_w, D, T) dT = H(x_w^T, D^T, T) - H(x_w^T, D^T, T-S) = H^T - H^{T-S}$$

de acuerdo con el concepto de derivada como límite de un cociente y como $S = \Delta T$

$$\lim_{S \rightarrow 0} \frac{\int_{T-S}^T F dT}{S} = \lim_{S \rightarrow 0} \frac{(H^T - H^{T-S})}{(T - (T-S))} = \frac{d}{dT} H^T = F(x_w^T, D^T, T) \quad \text{Ec. 7-36}$$

Finalmente, tomando en cuenta (7-34) y (7-36) obtendremos:

$$\text{Max}_{D^T} \left\{ D(1 - \lambda(y_e - y)) + \frac{D}{W} (x_w - y) \frac{\partial f}{\partial x_w^T} - D \frac{\partial f}{\partial W^T} - \frac{\partial f}{\partial T} \right\} = 0 \quad \text{Ec. 7-37}$$

donde D^T es el valor de D en el instante T que maximiza el término entre paréntesis.

Esta ecuación no puede resolverse directamente debido a su complejidad, pero si se sustituye D^T en la misma entonces resultará que:

$$D^T (1 - \lambda(y_e - y)) + \frac{D^T}{W} (x_w - y) \frac{\partial f}{\partial x_w^T} - D^T \frac{\partial f}{\partial W^T} - \frac{\partial f}{\partial T} = 0 \quad \text{Ec. 7-38}$$

cuya forma es la de una ecuación diferencial parcial, reducible a un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias por el método de las características de Cauchy y Lie (ref. 15),

si se considera a D^T como constante después de su determinación.

Las características más importantes del método son las siguientes:

Si se considera una función ψ tal que

$$\psi = \psi(x_1, \dots, x_n, z, p_1, \dots, p_n) = 0 \quad \text{Ec. 7-40}$$

donde x_1, \dots, x_n son n variables independientes y

$$z = \psi(x_1, \dots, x_n)$$

$$\text{y } p_r = \frac{\partial z}{\partial x_r} \quad \text{para } r = 1, \dots, n$$

entonces es posible encontrar un parámetro u según el cuál:

$$x_r = f_r(u)$$

$$p_r = f_r'(u)$$

$$z = f_z(u)$$

que dan lugar a $2n+1$ ecuaciones diferenciales de primer orden de la forma:

$$du = \frac{dx_1}{p_1} = \dots = \frac{dx_n}{p_n} = \frac{dz}{\sum_{r=1}^n p_r p_r} = \frac{-dp_1}{x_1 + p_1 z} = \dots = \frac{-dp_n}{x_n + p_n z}$$

donde

$$x_r = \frac{\partial \psi}{\partial x_r} \quad p_r = \frac{\partial \psi}{\partial p_r} \quad z = \frac{\partial \psi}{\partial z}$$

Ecs.7-41

Ecs.7-42

y si se conocen los valores iniciales $x_1^0, \dots, x_n^0, z^0, p_1^0, \dots, p_n^0$ de las variables correspondientes, expresadas como funciones $f_1, \dots, f_n, z, p_1, \dots, p_n$, cada una de la forma $f_i(u, x_1^0, \dots, x_n^0, z^0, p_1^0, \dots, p_n^0)$.

Sobre esta base, la ec. (7-38) puede considerarse como una función Ω de la forma:

$$\Omega = \frac{\partial f}{\partial T} - D^T(1 - \lambda(y_e - y)) - \frac{D^T}{W}(x_w - y) \frac{\partial f}{\partial x_w} + D^T \frac{\partial f}{\partial W^T} = 0$$

Ec.7-43

y según las equivalencias

$$\begin{array}{ll} x \sim T & p_1 \sim \partial f / \partial T \\ x \sim x_w^T & p_2 \sim \partial f / \partial x \\ x \sim W^T & p_3 \sim \partial f / \partial W \\ z \sim f & \Omega \sim \psi \end{array}$$

7-44

pueden escribirse como:

$$\Omega = p_1 - D^T(1 - \lambda(y_e - y)) - \frac{D^T}{x_3}(x_2 - y)p_2 - D^T p_3 = 0 \quad \text{Ec.7-45}$$

y aplicando las ecuaciones (7-42) se obtiene que:

$$x_1 = \frac{\partial}{\partial x_1} p_1 + \frac{\partial}{\partial x_1} [-D^T(1 - \lambda(y_e - y))] + \frac{\partial}{\partial x_1} \left[\frac{-D^T}{x_3}(x_2 - y)p_2 \right] + \frac{\partial}{\partial x_1} [D^T p_3] = 0 \quad (1)$$

análogamente:

$$x_2 = -D^T \lambda \frac{\partial y}{\partial x_2} - \frac{D^T}{x_3} (p_2 + p_2 \frac{\partial y}{\partial x_2}) = \frac{D^T}{x_3} \left(\frac{\partial y}{\partial x_2} - 1 \right) p_2 - D^T \lambda \frac{\partial y}{\partial x_2} \quad (2)$$

$$x_3 = \frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{-D^T}{x_3} [x_2 - y] p_2 \right) = \frac{D^T}{x_3^2} (x_2 - y) p_2 \quad (3)$$

$$P_1 = \frac{\partial P_1}{\partial p_1} = 1 \quad (4)$$

$$P_2 = \frac{\partial}{\partial p_2} \left(-\frac{D^T}{x_3} [x_2 - y] p_2 \right) = -\frac{D^T}{x_3} (x_2 - y) \quad (5)$$

$$P_3 = \frac{\partial}{\partial p_3} (D^T p_3) = D^T \quad (6)$$

$$Z = \frac{\partial \Omega}{\partial z} = 0 \quad (7)$$

Ecs. 7-46

Sustituyendo las ecs. (7-46) en (7-41) y reemplazando $x_1, x_2, x_3, p_1, p_2, p_3$

y z por que equivalencias (7-44) obtendremos:

$$\frac{dT}{du} = 1 \quad (1)$$

$$\frac{dx_w}{du} = -\frac{D}{W} (x_w - y) \quad (2)$$

$$\frac{dW}{du} = D \quad (3)$$

$$\frac{df}{du} = D(1 - \lambda(y_2 - y)) \quad (4)$$

$$\frac{d\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)}{du} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{d\left(\frac{\partial f}{\partial x_w}\right)}{du} = \frac{D}{W} \left[1 - \frac{\partial y}{\partial x_w^T} \right] \frac{\partial f}{\partial x_w^T} + D\lambda \frac{\partial y}{\partial x_w^T} \quad (6)$$

$$\frac{d\left(\frac{\partial f}{\partial W}\right)}{du} = -\frac{D}{W} [x_w - y] \frac{\partial f}{\partial x_w^T} \quad (7)$$

Ecs. 7-47

que constituyen el conjunto de ecuaciones características de Ω . Para poder resolver la ec. (7-38) solo resta efectuar la maximización indicada en (7-37), que aquí puede lograrse sin mayores problemas obteniendo el máximo igualando a cero la derivada del miembro entre paréntesis, es decir:

$$\frac{d}{dD} \left\{ D(1-\lambda(y_e-y)) + \frac{D}{W}(x_w-y) \frac{\partial f}{\partial x_w^T} - D \frac{\partial f}{\partial W^T} - \frac{\partial f}{\partial T} \right\} = 0 \quad \text{Ec.7-48}$$

Derivando por partes y factorizando:

$$D \left[\lambda \left(\frac{\partial y}{\partial D} \right)_{x_w} - \frac{\partial f}{\partial x_w^T} \frac{1}{W} \left(\frac{\partial y}{\partial D} \right)_{x_w} \right] + \left[-\lambda(y_e-y) + \frac{x_w-y}{W} \frac{\partial f}{\partial x_w^T} - \frac{\partial f}{\partial T} \right] \quad \text{Ec.7-49}$$

Finalmente, si se despeja D obtendremos la fórmula para calcular el flujo óptimo de destilado en el instante T de la destilación:

$$D^T = \frac{\frac{\partial f}{\partial W^T} - \frac{1}{W^T}(x_w-y) \frac{\partial f}{\partial x_w^T} + \lambda(y_e-y) - 1}{\left(\frac{\partial y}{\partial D} \right)_{x_w^T} \left[\lambda - \frac{(\partial y / \partial D)_{x_w^T}}{W^T} \right]} \quad \text{Ec.7-50}$$

7.3. Solución Numérica.

Aunque las ecuaciones (7-47) y (7-50) fueron deducidas para un modelo continuo, su solución puede abordarse numéricamente con una buena aproximación si se aplican en forma de ecuaciones diferencia (ref. 6), por tanto como primer paso es necesario establecer las condiciones iniciales del proceso.

Para el caso en que el tiempo restante sea igual al programado para realizar la destilación, es evidente que el tiempo transcurrido es nulo y por tanto:

- a).- $t = 0$
- b).- x_w^T es la composición inicial de la carga.
- c).- W^T es la masa inicial de carga.
- d).- El valor de f antes de efectuarse la primera decisión es nulo, es decir la utilidad acumulada es nula.
- e).- Los valores iniciales de $\frac{\partial f}{\partial x_w^T}$ y $\frac{\partial f}{\partial W^T}$ son nulos pues esa primera deci-

sión depende exclusivamente de los valores iniciales de x_w y W para cada valor específico de T^{total} .

d).- En (7-14) puede verse que
$$\frac{\partial f}{\partial T} = \text{Máx}_{D^T} (D^T (1 - \lambda(y_e - y)))$$

e).- El valor inicial de la ec. (7-50) será entonces:
$$D^T = \frac{\lambda(y_e - y) - 1}{\left(\frac{\partial y}{\partial D}\right)_{x_w^T} \lambda}$$

7.3.1 Ecuaciones Diferencia.

Como antes se mencionó las ecs. (7-47) pueden resolverse en forma de ecuaciones diferencia enunciadadas en el sentido real del proceso para N incrementos discretos.

Tomando en cuenta que $du = dT$ y por lo tanto que $du = -dt$ puedan deducirse las siguientes expresiones:

$$(1) \quad t_{k+1} = t_k + \Delta t \quad \text{para } k=1, \dots, N \\ \Delta t = -\Delta u$$

$$(2) \quad T_{k+1} = T_k - \Delta t$$

$$(3) \quad x_{w,k+1} = x_{w,k} - \frac{D_k}{W_k} (y - x_{w,k}) \Delta t$$

$$(4) \quad W_{k+1} = W_k - D_k \Delta t$$

$$(5) \quad f_{k+1} = f_k - D_k (1 - \lambda(y_e - y)) \Delta t$$

Ecs. 7-51

$$(6) \quad \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{k+1} = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_k = D_k$$

$$(7) \quad \left(\frac{\partial f}{\partial x_w}\right)_{k+1} = \left(\frac{\partial f}{\partial x_w}\right)_k - \Delta t \left\{ \frac{D}{W} \left[1 - \frac{\partial y}{\partial x_w} \right] \frac{\partial f}{\partial x_w} + \frac{\partial y}{\partial x_w} D \lambda \right\} \quad \text{Ecs. 7-51}$$

$$(8) \quad \left(\frac{\partial f}{\partial W}\right)_{k+1} = \left(\frac{\partial f}{\partial W}\right)_k - \left\{ \frac{D}{W^2} (y - x_w) \frac{\partial f}{\partial x_w} \right\} \Delta t$$

Sin embargo, puede verse que hay aún dos términos desconocidos: $\frac{\partial y}{\partial x_w}$ y $\frac{\partial y}{\partial D}$; determinables si se conoce la forma de la función $Y=Y(x_w, D, V, N_p, \alpha)$ pero como se ha discutido en los capítulos anteriores, dicha función depende del número de platos de la columna no pudiendo generalizarse para un número N_p ; por tanto resulta más general resolver cada caso mediante la aplicación de las relaciones de equilibrio plato por plato, y de sus resultados obtener el valor de cada derivada en el punto en cuestión, previa aplicación de las fórmulas de Diferencia Central cuya descripción se presenta en seguida:

Las fórmulas de diferencia central (ref. 6) son polinomios de interpolación deducidos para efectuar la diferenciación numérica de una variable, su expresión varía con el número de puntos utilizados para la interpolación, para este caso en particular es suficiente con la aplicación de la fórmula de cuarto grado pues su sencillez y precisión son satisfactorias, su forma es:

$$y'_0 = \frac{2}{3h}(y_1 - y_{-1}) - \frac{1}{12h}(y_2 - y_{-2}) + \frac{h^4}{30} y^{(5)} \quad \text{Ec.7-52}$$

donde el término $\frac{h^4}{30} y^{(5)}$ puede desecharse pues aporta poca precisión a los restantes. Así en el caso de $\frac{\partial y}{\partial x_w}$, el conjunto de valores $y_{-2}, y_{-1}, y_0, y_1, y_2$, resulta de sustituir en el algoritmo de cálculo plato por plato de la sección (5-3) una secuencia de valores $x_{-2}, x_{-1}, x_0, x_1, x_2$ para $x_w = x_0$ en (5-4) los valores resultantes de la composición del destilado sirven entonces para evaluar la derivada de esta variable con respecto a la composición en la olla mientras el valor del flujo de destilado permanece constante; del mismo modo, bajo las debidas consideraciones el valor $\frac{\partial y}{\partial D}$ para el estado x_w es calculable con estas ecuaciones.

7.4 Algoritmo de Cómputo.

Habiendo completado la descripción del método de optimización, presentamos una proposición para el algoritmo de cómputo en las páginas siguientes; antes es preciso --

aclarar que en algunos problemas de optimización, como lo es la determinación del perfil óptimo de temperaturas en un reactor tubular (ref. 14), es posible considerar las curvas generadas por un conjunto de ecuaciones análogo a las ecs. 7-47 y 7-50 partiendo de cada conjunto de condiciones iniciales y tiempos de operación. Esto significa que el seleccionar varios valores para las variables de estado a $T=0$, uno puede obtener una serie de curvas, y a través de una interpolación determinar el efecto de la duración de operación y de los valores iniciales de las variables de estado sobre la política óptima y el valor de la función objetivo, todo esto sin efectuar iteración alguna.

La presencia de λ en este problema altera la situación considerablemente, porque para un valor dado de T , λ tiene un valor constante a través de toda la operación, pero cuando la duración cambia, λ debe adquirir un nuevo valor. Esto significa que las ecuaciones mencionadas deben ser integradas nuevamente para todo el proceso empleando el nuevo valor del multiplicador. Las soluciones resultantes son válidas únicamente para el valor específico de T con el que fueron calculadas, de aquí que el tiempo de cálculo para resolver un problema en el que no se ha establecido previamente su duración total es considerablemente mayor que los problemas similares reportados previamente en la literatura.

7.4.1 Conclusiones.

Se demostró la validez teórica de las ecuaciones propuestas por Converse y Gross a lo largo del desarrollo de este capítulo y posteriormente se hizo la descripción del procedimiento de cálculo para la resolución de un problema numérico; solo debe hacerse notar la ausencia del multiplicador λ como factor del segundo término en el miembro derecho de la ecuación 7-47 (6) debido a una errata de imprenta que se hace evidente en la inspección de las expresiones resultantes del tratamiento con el cálculo de variaciones, reportadas en el artículo para el mismo problema. En

el mismo, se observa que las expresiones deducidas por medio de la Programación Dinámica tienen un significado físico que no es posible encontrar en las deducidas al emplear el cálculo de variaciones, pues como puede verse en las ecuaciones características (5-47), la mayoría coincide con alguna de las variables involucradas o con las expresiones deducidas para los balances de materia.

Por otra parte, conviene hacer notar que la Programación Dinámica no es la única técnica aplicable a la resolución de los problemas que implican una multiplicidad de decisiones, pues existen otros métodos como el mencionado cálculo de variaciones (ref. 16 y 17) y el propuesto por Pontryagin (ref. 19) según una modificación del anterior. Sin embargo para la Ingeniería Química la utilidad de la Programación Dinámica no queda solamente como un recurso más en la solución de algunos problemas clásicos, sino que trasciende las posibilidades de los otros métodos pues capacita al ingeniero para abordar muchos problemas en el campo del control de los procesos que anteriormente habían permanecido sin solución o en otros casos, ignorados.

La diferencia fundamental entre los enfoques del cálculo de variaciones y de la Programación Dinámica reside en que la primera pretende una solución simultánea y global de todo el problema, en tanto que la segunda procede etapa por etapa. Es decir, para la primera la construcción de la curva definida por la política óptima debe realizarse aproximando su curvatura a partir de la ubicación de los límites superior e inferior del intervalo de trabajo (labor que para este problema resulta bastante difícil); por su parte la Programación Dinámica aborda esa construcción procediendo por incrementos a partir de las condiciones iniciales del proceso.

Muchos procesos de decisión múltiple pueden ser vistos como materia del cálculo combinatorio. Considerando un proceso de N etapas con k alternativas disponibles en cada una, el número de trayectorias posibles en ese proceso será k^N , cuyo análisis implica un trabajo de cálculo desmesurado e inútil, considerando que -

la Programación Dinámica elimina la necesidad de determinar cada una de esas trayectorias cuando procede al análisis etapa por etapa de las alternativas disponibles; en otras palabras, esta disciplina reduce un problema combinatorio con k^N alternativas en su trayectoria a un problema con solo kN determinaciones.

También debe quedar claro que la diferencia entre un método de optimización aplicable a un proceso de decisión múltiple con respecto a un método de optimización convencional, es la misma que la diferencia entre los valores óptimos de una función integral $\int_0^T F dT$ y el de la función original F , pues mientras el primero debe obtenerse considerando todo el intervalo $[0, T]$, el segundo solo puede obtenerse como un valor instantáneo dentro de ese mismo intervalo.

Sobre este mismo concepto, el sentido común indica que en un proceso de decisión múltiple, la decisión que a primera instancia parece desafortunada, puede ser la más apropiada para la trayectoria total del proceso, pues el verdadero valor de cada decisión solo puede aquilatarse si se analiza su repercusión sobre las restantes.

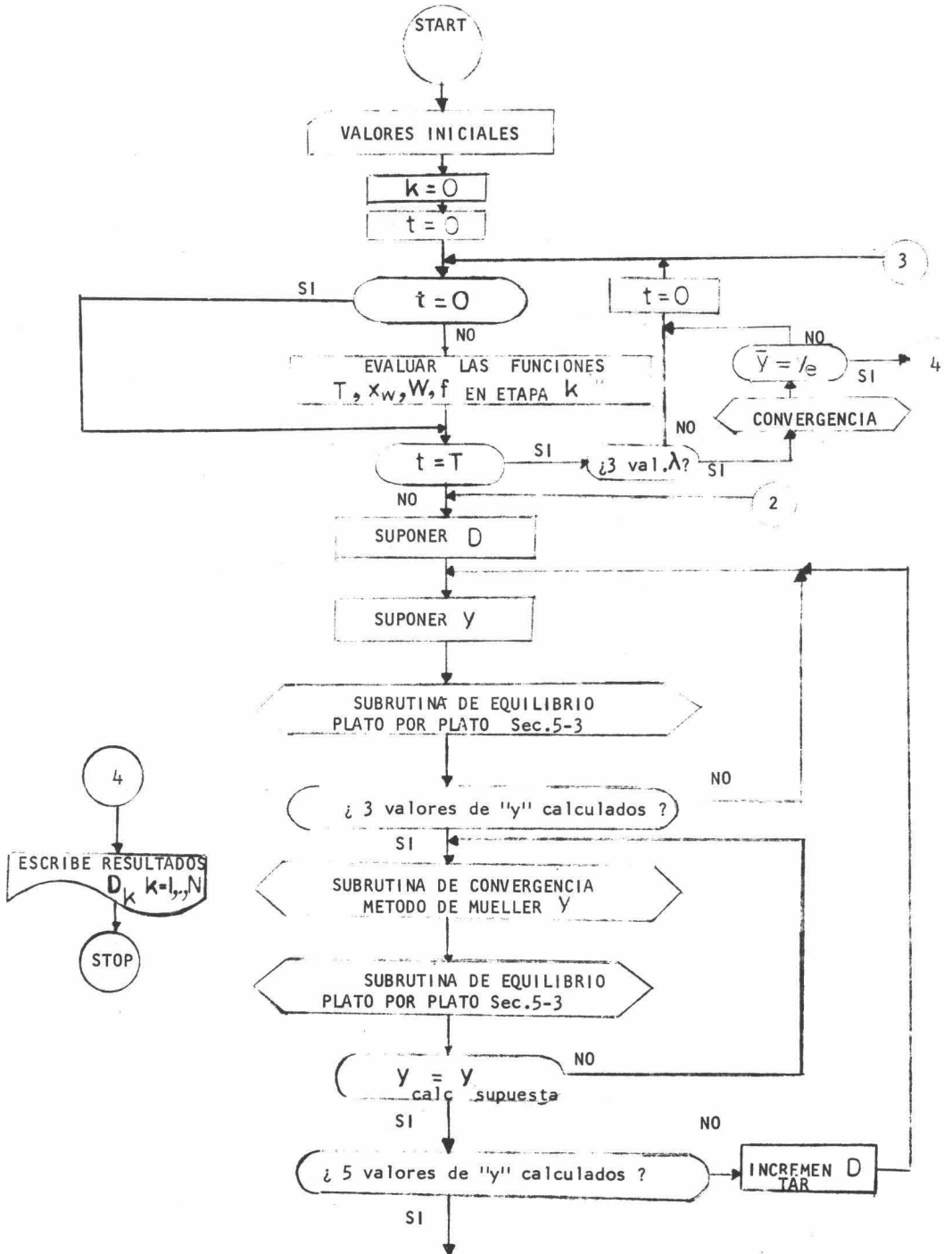
Resulta evidente del desarrollo de las fórmulas de optimización que las principales desventajas del método son la dificultad inherente al planteamiento del problema y la gran dimensionalidad de las ecuaciones resultantes, que implica para su cálculo un gran número de unidades de memoria en el sistema de cómputo.

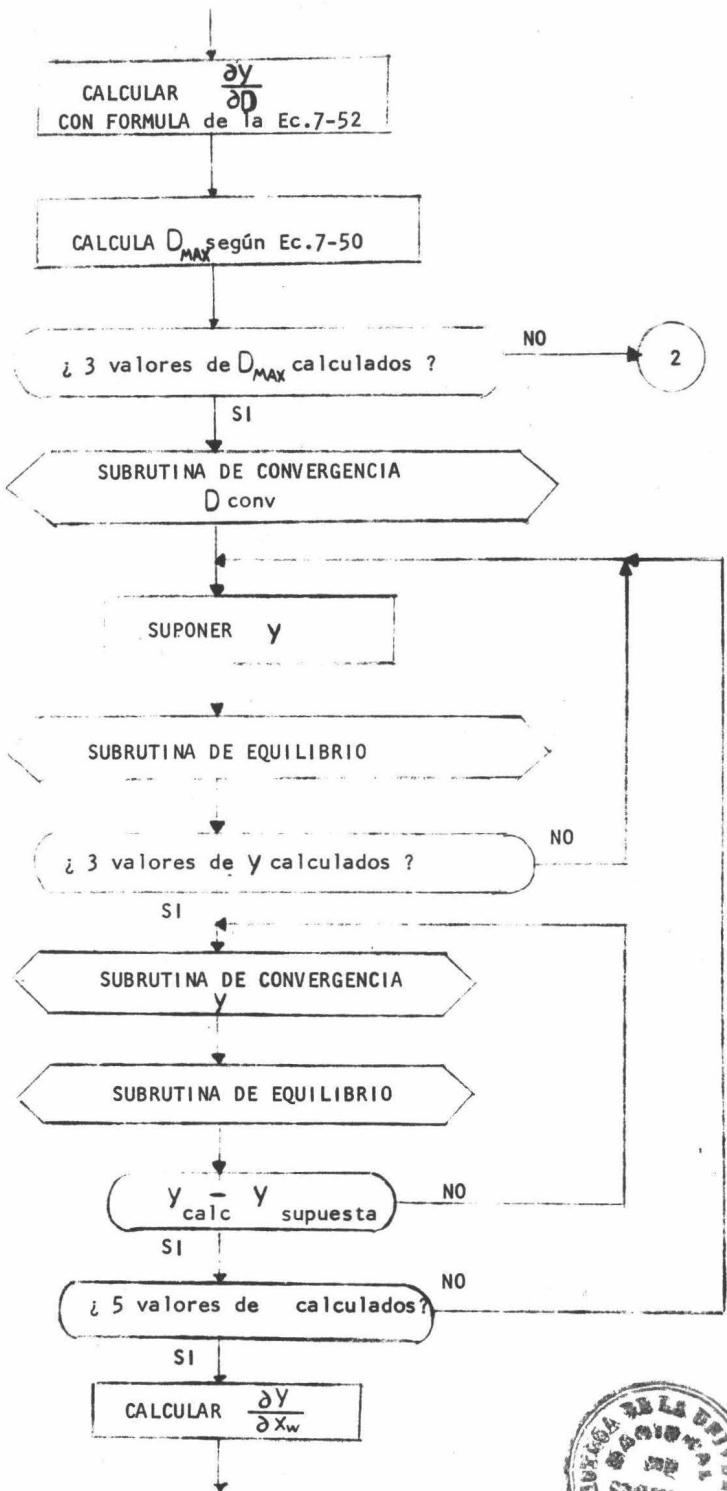
Finalmente, debe considerarse que la determinación de una política óptima del flujo de destilado en una destilación intermitente es un proceso complicado que solo se justifica para los casos en que las circunstancias económicas hagan pertinente la optimización de las variables de operación.

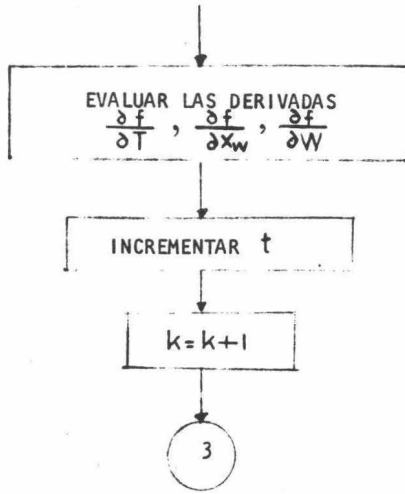
A continuación se presenta algunos ejemplos gráficos de los resultados reportados por Converse y Gross en los que se representa la variación de la variable $x_D = y$ con respecto al tiempo transcurrido t .

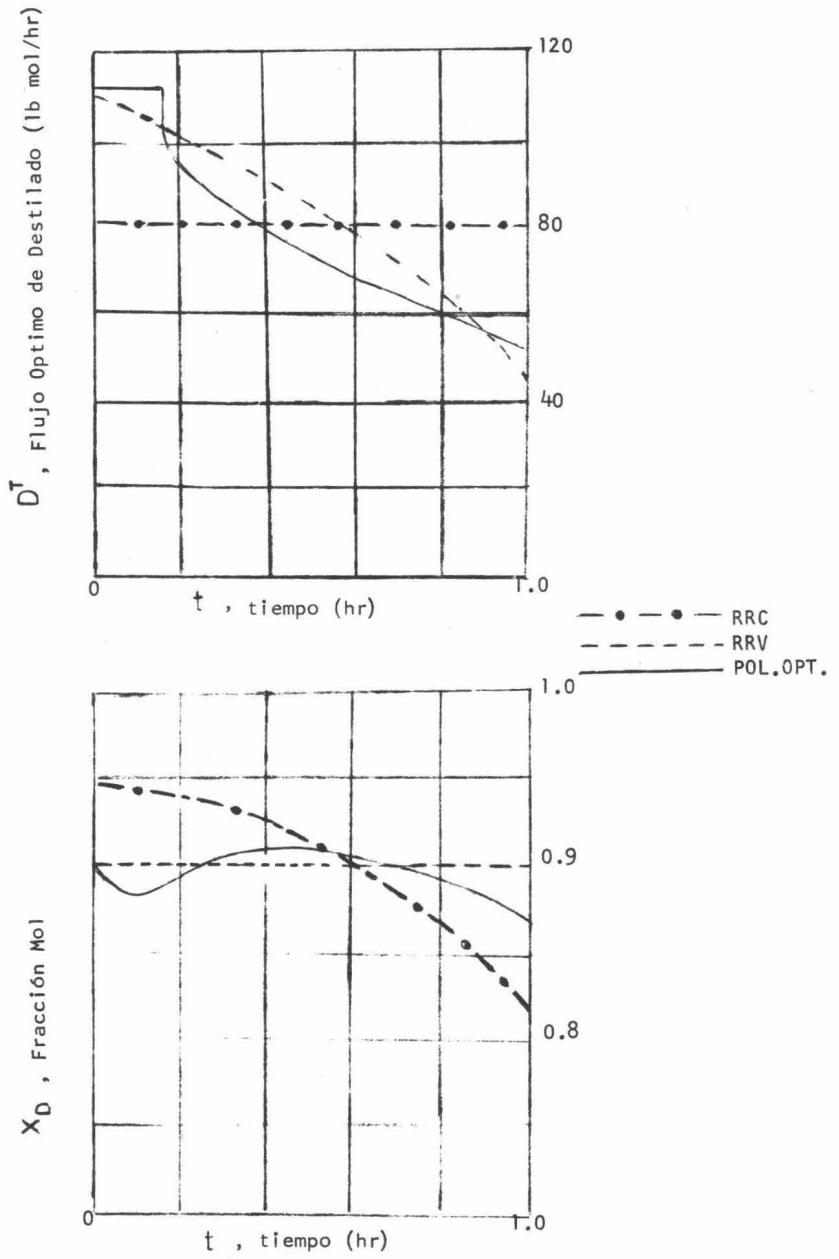
En cada una, además de la trayectoria del óptimo, se representan las correspondientes a los métodos de relación de reflujo constante y relación de reflujo variable.

Tal vez el caso más importante sea el de la Fig. 7-1, pues en éste, el valor de D alcanza al de V y por tanto la concentración x_D alcanza un mínimo. En los otros dos casos, el valor de D no se iguala nunca con V y por tanto su valor decrece paulatinamente hasta el fin de la operación.

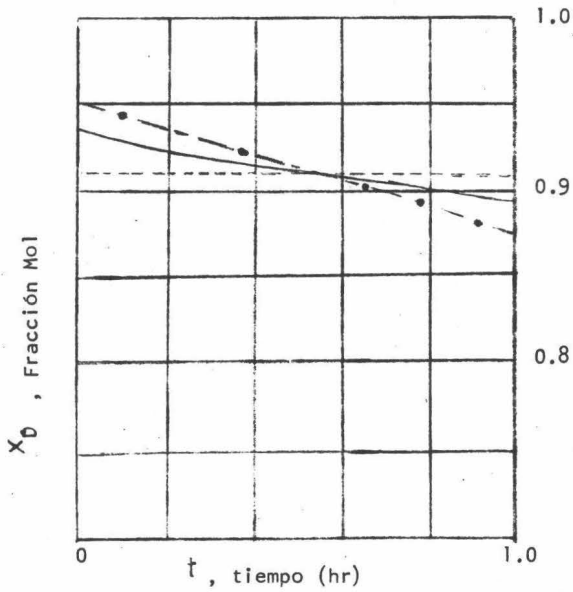
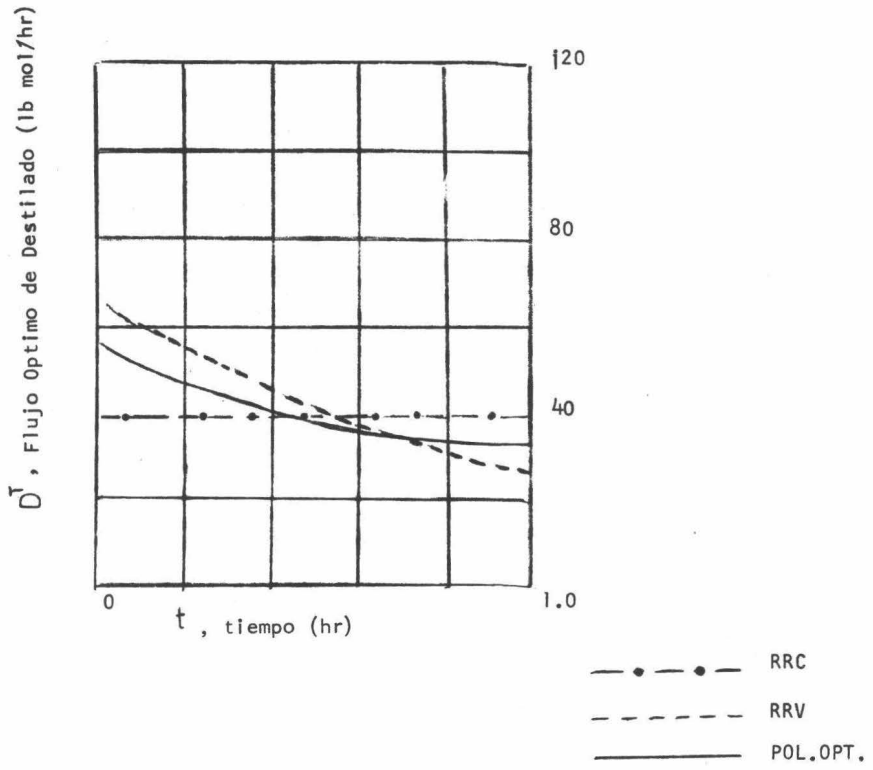




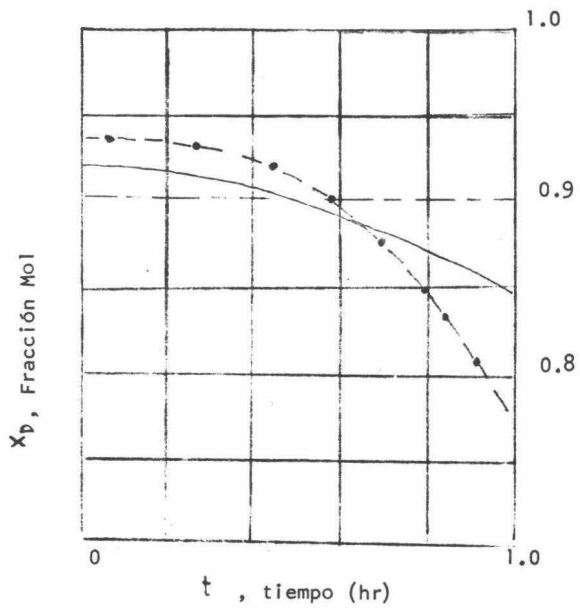
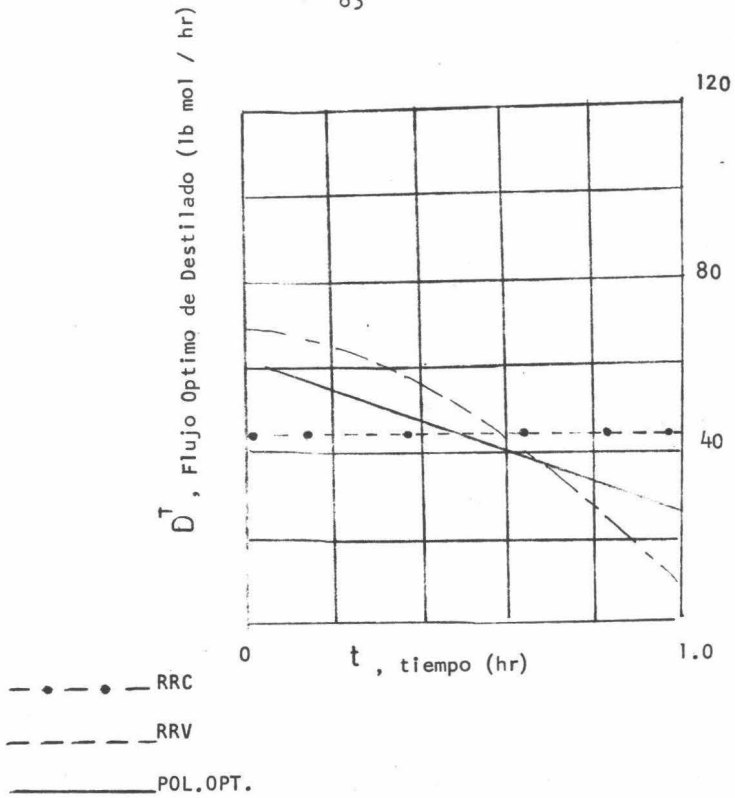




FIGS.7-1



FIGS. 7-2



FIGS.7-3

EFECTO DEL TIEMPO DE OPERACION SOBRE EL RENDIMIENTO

Y LA PUREZA DEL DESTILADO.

TIEMPO (hr)	PUREZA DEL PRODUCTO FRACCION MOL	RENDIMIENTO (lb)
31.92	0.939	2037.52
12.95	0.891	2034.41
9.82	0.858	2054.12
8.45	0.834	2075.91
7.64	0.816	2096.71
5.84	0.755	2182.29
4.25	0.681	2315.27
2.91	0.618	2451.27
1.50	0.558	2513.85

VOLATILIDAD RELATIVA	1.4
PUREZA INICIAL DE LA OLLA	0.5
NUMERO DE PLATOS TEORICOS	15
PESO MOLECULAR PROMEDIO	150
CARGA INICIAL (lb)	4000.00
GASTO DE VAPORIZACION	2000.00 lb/hr

FIGS. I y II

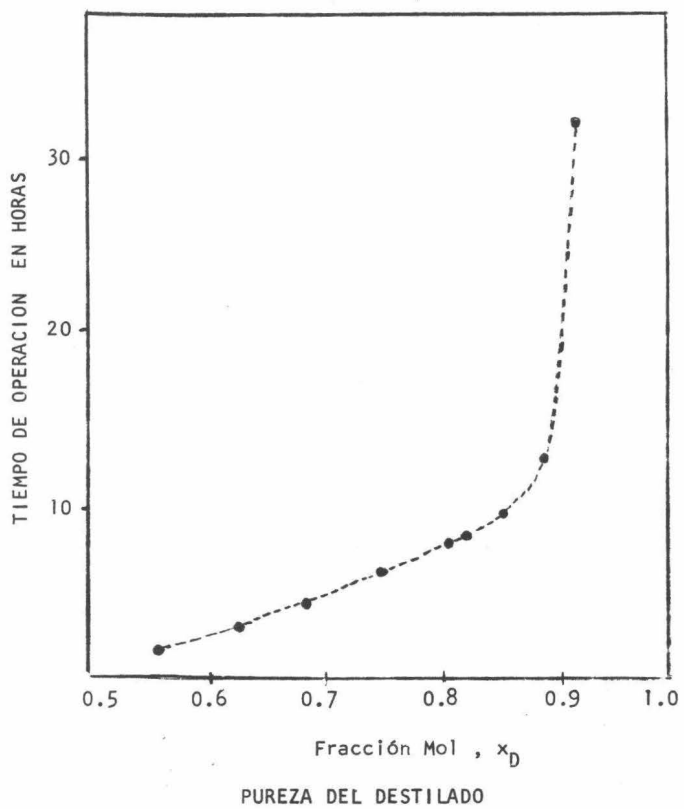


FIG.1

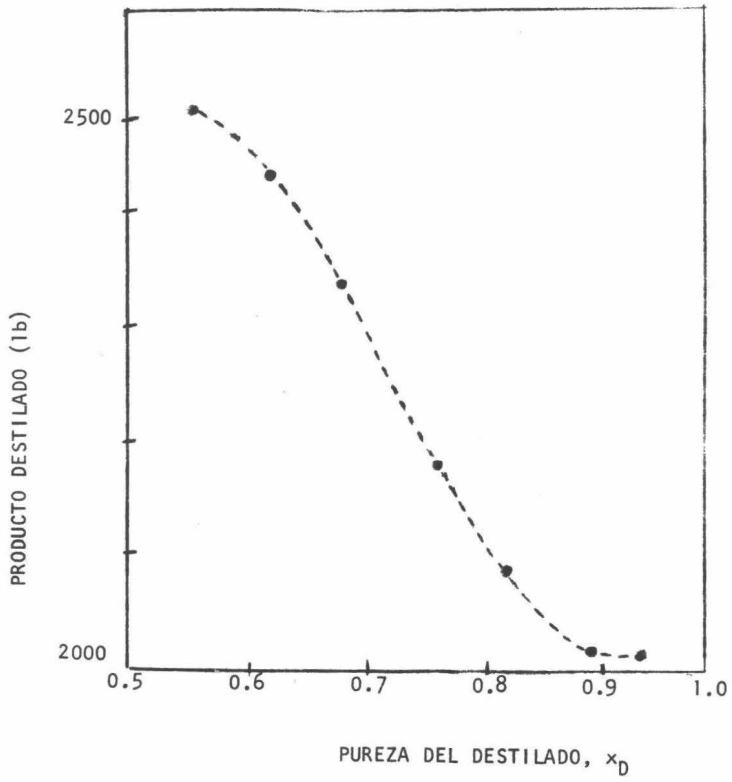


Fig. 11

Ejemplo # 1

88

CALCULO DE UNA DESTILACION INTERMITENTE
PARA MEZCLAS BINARIAS
Y RELACION DE REFLUJO CONSTANTE

DATOS

PESO MOLECULAR PROMEDIO : 220.00
CARGA INICIAL (lb) : 100.00
GASTO DE VAPORIZACION (lb/hr) : 20.00
CONCENTRACION INICIAL : .7500
PUREZA INICIAL DEL DESTILADO : .9000
" FINAL " " : .8500
VOLATILIDAD RELATIVA : 1.10
NUMERO DE PLATOS : 50.00
DECREMENTO EN LA COMPOSICION DEL DOMO : .010000

DATOS PARA LA CONVERGENCIA

TOLERANCIA : .000001000
ESTIMADOS INICIALES DE L/D : 1.00, 5000.00, 6000.00
FUNCION DE ERROR : .130685, -.676854, -.677177

RESULTADOS :

L/D : 7.76
PUREZA DEL PROD. : .878
TIEMPO (hr) : 16.75
PRODUCTO (lb) : 38.22

Ejemplo # 2

CALCULO DE UNA DESTILACION INTERMITENTE
PARA MEZCLAS BINARIAS
Y RELACION DE REFLUJO CONSTANTE

DATOS

PESO MOLECULAR PROMEDIO : 220.00
CARGA INICIAL (lb) : 20.00
GASTO DE VAPORIZACION (lb/hr) : 4.00
CONCENTRACION INICIAL : .7500
PUREZA INICIAL DEL DESTILADO : .9000
" FINAL " " : .8500
VOLATILIDAD RELATIVA : 1.10
NUMERO DE PLATOS : 10.00
DECREMENTO EN LA COMPOSICION DEL DOMO : .010000

DATOS PARA LA CONVERGENCIA

TOLERANCIA : .000001000
ESTIMADOS INICIALES DE L/D : 1.00, 5000.00, 6000.00
FUNCION DE ERROR : .130724, .026402, .026382

NO CONVERGIO

CALCULO DE UNA DESTILACION INTERMITENTE
PARA MEZCLAS BINARIAS
Y RELACION DE REFLUJO CONSTANTE

DATOS

PESO MOLECULAR PROMEDIO : 220.00
CARGA INICIAL (lb) : 100.00
GASTO DE VAPORIZACION (lb/hr) : 20.00
CONCENTRACION INICIAL : .7500
PUREZA INICIAL DEL DESTILADO : .9000
" FINAL " " : .8500
VOLATILIDAD RELATIVA : 1.10
NUMERO DE PLATOS : 90.00
DECREMENTO EN LA COMPOSICION DEL DOMO : .010000

DATOS PARA LA CONVERGENCIA

TOLERANCIA : .000001000
ESTIMADOS INICIALES DE L/D : 1.00, 5000.00, 6000.00
FUNCION DE ERROR : .130685 -0.746494 -0.746797

RESULTADOS :

L/D : 7.60
PUREZA DEL PROD. : .878
TIEMPO (hr): 16.21
PRODUCTO (lb) : 37.68

Ejemplo #4

CALCULO DE UNA DESTILACION INTERMITENTE
PARA MEZCLAS BINARIAS
Y RELACION DE REFLUJO CONSTANTE

DATOS

PESO MOLECULAR PROMEDIO : 220.00
CARGA INICIAL (lb) : 100.00
GASTO DE VAPORIZACION (lb/hr) : 20.00
CONCENTRACION INICIAL : .7500
PUREZA INICIAL DEL DESTILADO : .9000
" FINAL " " : .8500
VOLATILIDAD RELATIVA : 1.10
NUMERO DE PLATOS : 70.00
DECREMENTO EN LA COMPOSICION DEL DOMO : .010000

DATOS PARA LA CONVERGENCIA

TOLERANCIA : .000000100
ESTIMADOS INICIALES DE L/D : 1.00, 5000.00, 6000.00
FUNCION DE ERROR : .130685 -0.736872 -0.737182

RESULTADOS :

L/D : 7.63
PUREZA DEL PROD. : .878
TIEMPO (hr): 16.32
PRODUCTO (lb) : 37.80

Ejemplo # 5

90

CALCULO DE UNA DESTILACION INTERMITENTE
PARA MEZCLAS BINARIAS
Y RELACION DE REFLUJO CONSTANTE

DATOS

PESO MOLECULAR PROMEDIO : 150.00
CARGA INICIAL (lb) : 4000.00
GASTO DE VAPORIZACION (lb/hr) : 2000.00
CONCENTRACION INICIAL : .5000
PUREZA INICIAL DEL DESTILADO : .9900
" FINAL " " : .5000
VOLATILIDAD RELATIVA : 1.40
NUMERO DE PLATOS : 15.00
DECREMENTO EN LA COMPOSICION DEL DOMO : .005000

DATOS PARA LA CONVERGENCIA

TOLERANCIA : .000000001
ESTIMADOS INICIALES DE L/D : 1.00, 50.00, 100.00
FUNCION DE ERROR : .477216 -.041884 -.075818

RESULTADOS :

L/D : 30.33
PUREZA DEL PROD. : .941
TIEMPO (hr): 31.84
PRODUCTO (lb) : 2032.49

Ejemplo # 6

CALCULO DE UNA DESTILACION INTERMITENTE
PARA MEZCLAS BINARIAS
Y RELACION DE REFLUJO CONSTANTE

DATOS

PESO MOLECULAR PROMEDIO : 150.00
CARGA INICIAL (lb) : 4000.00
GASTO DE VAPORIZACION (lb/hr) : 2000.00
CONCENTRACION INICIAL : .5000
PUREZA INICIAL DEL DESTILADO : .9900
" FINAL " " : .5000
VOLATILIDAD RELATIVA : 1.40
NUMERO DE PLATOS : 15.00
DECREMENTO EN LA COMPOSICION DEL DOMO : .010000

DATOS PARA LA CONVERGENCIA

TOLERANCIA : .000000001
ESTIMADOS INICIALES DE L/D : 20.00, 40.00, 60.00
FUNCION DE ERROR : .051221 -.025446 -.053041

RESULTADOS :

L/D : 30.33
PUREZA DEL PROD. : .939
TIEMPO (hr): 31.92
PRODUCTO (lb) : 2037.52

Ejemplo # 7

91

CALCULO DE UNA DESTILACION INTERMITENTE
 PARA MEZCLAS BINARIAS
 Y RELACION DE REFLUJO CONSTANTE

DATOS

PESO MOLECULAR PROMEDIO : 150.00
 CARGA INICIAL (lb) : 4000.00
 GASTO DE VAPORIZACION (lb/hr) : 2000.00
 CONCENTRACION INICIAL : .5000
 PUREZA INICIAL DEL DESTILADO : .9500
 " FINAL " " : .5000
 VOLATILIDAD RELATIVA : 1.40
 NUMERO DE PLATOS : 15.00
 DECREMENTO EN LA COMPOSICION DEL DOMO : .010000

DATOS PARA LA CONVERGENCIA

TOLERANCIA : .000000001
 ESTIMADOS INICIALES DE L/D : 1.00, 50.00, 100.00
 FUNCION DE ERROR : .394413 -0.334501 -0.362671

RESULTADOS :

L/D : 6.29
 PUREZA DEL PROD. : .816
 TIEMPO (hr): 7.64
 PRODUCTO (lb) : 2096.71

Ejemplo # 8

CALCULO DE UNA DESTILACION INTERMITENTE
 PARA MEZCLAS BINARIAS
 Y RELACION DE REFLUJO CONSTANTE

DATOS

PESO MOLECULAR PROMEDIO : 150.00
 CARGA INICIAL (lb) : 4000.00
 GASTO DE VAPORIZACION (lb/hr) : 2000.00
 CONCENTRACION INICIAL : .5000
 PUREZA INICIAL DEL DESTILADO : .9900
 " FINAL " " : .5000
 VOLATILIDAD RELATIVA : 1.40
 NUMERO DE PLATOS : 15.00
 DECREMENTO EN LA COMPOSICION DEL DOMO : .010000

DATOS PARA LA CONVERGENCIA

TOLERANCIA : .000000001
 ESTIMADOS INICIALES DE L/D : 2.00, 40.00, 80.00
 FUNCION DE ERROR : .454975 -0.025446 -0.067205

RESULTADOS :

L/D : 30.33
 PUREZA DEL PROD. : .939
 TIEMPO (hr): 31.92
 PRODUCTO (lb) : 2037.52

Problema # 9

CALCULO DE UNA DESTILACION INTERMITENTE
PARA MEZCLAS BINARIAS
Y RELACION DE REFLUJO CONSTANTE

DATOS

PESO MOLECULAR PROMEDIO : 100.00
 CARGA INICIAL (lb) : 300.00
 GASTO DE VAPORIZACION (lb/hr) : .150.00
 CONCENTRACION INICIAL : .5500
 PUREZA INICIAL DEL DESTILADO : .9500
 " FINAL " " : .7000
 VOLATILIDAD RELATIVA : 1.20
 NUMERO DE PLATOS : 30.00
 DECREMENTO EN LA COMPOSICION DEL DOMO : .010000

DATOS PARA LA CONVERGENCIA

TOLERANCIA : .000000001
 ESTIMADOS INICIALES DE L/D : 1.00, 100.00, 1000.00
 FUNCION DE ERROR : .377233 - .502633 - .545242

RESULTADOS :

L/D : 7.93
 PUREZA DEL PROD. : .848
 TIEMPO (hr) : 7.65
 PRODUCTO (lb) : 127.79

Problema # 10

CALCULO DE UNA DESTILACION INTERMITENTE
PARA MEZCLAS BINARIAS
Y RELACION DE REFLUJO CONSTANTE

DATOS

PESO MOLECULAR PROMEDIO : 45.00
 CARGA INICIAL (lb) : 396.00
 GASTO DE VAPORIZACION (lb/hr) : 15.00
 CONCENTRACION INICIAL : .2000
 PUREZA INICIAL DEL DESTILADO : .9000
 " FINAL " " : .3000
 VOLATILIDAD RELATIVA : 1.30
 NUMERO DE PLATOS : 30.00
 DECREMENTO EN LA COMPOSICION DEL DOMO : .010000

DATOS PARA LA CONVERGENCIA

TOLERANCIA : .000000010
 ESTIMADOS INICIALES DE L/D : 1.00, 1000.00, 2000.00
 FUNCION DE ERROR : .633333 - .197001 - .198500

RESULTADOS :

L/D : 14.45
 PUREZA DEL PROD. : .850
 TIEMPO (hr) : 33.14
 PRODUCTO (lb) : 37.01

Problema # 11

CALCULO DE UNA DESTILACION INTERMITENTE
PARA MEZCLAS BINARIAS
Y RELACION DE REFLUJO VARIABLE

DATOS

PESO MOLECULAR PROMEDIO : 150.00
CARGA INICIAL (lb) : 4000.00
GASTO DE VAPORIZACION (lb/hr) : 2000.00
CONCENTRACION INICIAL : .5000
PUREZA CONSTANTE DEL DESTILADO : .9500
CONCENTRACION FINAL EN LA OLLA : .1400
VOLATILIDAD RELATIVA : 1.40
NUMERO DE PLATOS : 15.00

DATOS PARA LA CONVERGENCIA

TOLERANCIA : .000000001
ESTIMADOS INICIALES DE L/D : 1.00, 50.00, 100.00
FUNCION DE ERROR : .394413 -0.334501 -0.362671

RESULTADOS :

L/D inicial : 6.29
TIEMPO (hr): 13.74
PRODUCTO (lb) : 1778.62
L/D final: 21.29

Problema # 12

CALCULO DE UNA DESTILACION INTERMITENTE
PARA MEZCLAS BINARIAS
Y RELACION DE REFLUJO VARIABLE

DATOS

PESO MOLECULAR PROMEDIO : 150.00
CARGA INICIAL (lb) : 4000.00
GASTO DE VAPORIZACION (lb/hr) : 2000.00
CONCENTRACION INICIAL : .5000
PUREZA CONSTANTE DEL DESTILADO : .9000
CONCENTRACION FINAL EN LA OLLA : .1400
VOLATILIDAD RELATIVA : 1.40
NUMERO DE PLATOS : 15.00

DATOS PARA LA CONVERGENCIA

TOLERANCIA : .000000001
ESTIMADOS INICIALES DE L/D : 1.00, 50.00, 100.00
FUNCION DE ERROR : .305097 -0.396783 -0.420893

RESULTADOS :

L/D inicial : 4.35
TIEMPO (hr): 8.25
PRODUCTO (lb) : 1896.49
L/D final: 27.35

Problema # 13

94

CALCULO DE UNA DESTILACION INTERMITENTE
PARA MEZCLAS BINARIAS
Y RELACION DE REFLUJO VARIABLE

DATOS

PESO MOLECULAR PROMEDIO : 150.00
CARGA INICIAL (lb) : 4000.00
GASTO DE VAPORIZACION (lb/hr) : 2000.00
CONCENTRACION INICIAL : .5000
PUREZA CONSTANTE DEL DESTILADO : .850
CONCENTRACION FINAL EN LA OLLA : .1400
VOLATILIDAD RELATIVA : 1.40
NUMERO DE PLATOS : 15.00

DATOS PARA LA CONVERGENCIA

TOLERANCIA : .000000001
ESTIMADOS INICIALES DE L/D : .10, 10.00, 15.00
FUNCION DE ERROR : .295753 - .262145 - .324990

RESULTADOS :
L/D inicial : 3.38
TIEMPO (hr) : 6.81
PRODUCTO (lb) : 2028.78
L/D final : 19.38

Problema # 14

CALCULO DE UNA DESTILACION INTERMITENTE
PARA MEZCLAS BINARIAS
Y RELACION DE REFLUJO VARIABLE

DATOS

PESO MOLECULAR PROMEDIO : 150.00
CARGA INICIAL (lb) : 4000.00
GASTO DE VAPORIZACION (lb/hr) : 2000.00
CONCENTRACION INICIAL : .5000
PUREZA CONSTANTE DEL DESTILADO : .8000
CONCENTRACION FINAL EN LA OLLA : .1400
VOLATILIDAD RELATIVA : 1.40
NUMERO DE PLATOS : 15.00

DATOS PARA LA CONVERGENCIA

TOLERANCIA : .000000001
ESTIMADOS INICIALES DE L/D : .10, 5.00, 9.00
FUNCION DE ERROR : .233500 - .152065 - .273575

RESULTADOS :
L/D inicial : 2.65
TIEMPO (hr) : 6.10
PRODUCTO (lb) : 2197.26
L/D final : 16.65

Problema # 15

95

CALCULO DE UNA DESTILACION INTERMITENTE
 PARA MEZCLAS BINARIAS
 Y RELACION DE REFLUJO CONSTANTE

DATOS

PESO MOLECULAR PROMEDIO : 150.00
 CARGA INICIAL (1b) : 300.00
 GASTO DE VAPORIZACION (1b/hr) : 70.00
 CONCENTRACION INICIAL : .4000
 PUREZA INICIAL DEL DESTILADO : .9900
 " FINAL " " : .7500
 VOLATILIDAD RELATIVA : 1.23
 NUMERO DE PLATOS : 50.00
 DECREMENTO EN LA COMPOSICION DEL DOMO : .010000

DATOS PARA LA CONVERGENCIA

TOLERANCIA : .000000001
 ESTIMADOS INICIALES DE L/D : 1.00, 1000.00, 1500.00
 FUNCION DE ERROR : .584148 -.392428 -.393901

RESULTADOS :

L/D : 11.76
 PUREZA DEL PROD. : .900
 TIEMPO (hr): 13.17
 PRODUCTO (1b) : 72.22

Problema # 16

CALCULO DE UNA DESTILACION INTERMITENTE
 PARA MEZCLAS BINARIAS
 Y RELACION DE REFLUJO VARIABLE

DATOS

PESO MOLECULAR PROMEDIO : 150.00
 CARGA INICIAL (1b) : 300.00
 GASTO DE VAPORIZACION (1b/hr) : 70.00
 CONCENTRACION INICIAL : .4000
 PUREZA CONSTANTE DEL DESTILADO : .9000
 CONCENTRACION FINAL EN LA OLLA : .2414
 VOLATILIDAD RELATIVA : 1.23
 NUMERO DE PLATOS : 50.00

DATOS PARA LA CONVERGENCIA

TOLERANCIA : .000000001
 ESTIMADOS INICIALES DE L/D : 1.00, 1000.00, 1500.00
 FUNCION DE ERROR : .451305 -.395793 -.397099

RESULTADOS :

L/D inicial : 8.93
 TIEMPO (hr): 12.23
 PRODUCTO (1b) : 73.99
 L/D final: 14.93

Problema # 17

96

CALCULO DE UNA DESTILACION INTERMITENTE
PARA MEZCLAS BINARIAS
Y RELACION DE REFLUJO CONSTANTE

DATOS

PESO MOLECULAR PROMEDIO : 60.00
CARGA INICIAL (lb) : 4458.00
GASTO DE VAPORIZACION (lb/hr) : 6600.00
CONCENTRACION INICIAL : .7150
PUREZA INICIAL DEL DESTILADO : .9380
" FINAL " " : .8270
VOLATILIDAD RELATIVA : 2.00
NUMERO DE PLATOS : 4.00
DECREMENTO EN LA COMPOSICION DEL DOMO : .010000

DATOS PARA LA CONVERGENCIA

TOLERANCIA : .000000001
ESTIMADOS INICIALES DE L/D : 1.00, 500.00, 1000.00
FUNCION DE ERROR : .050902, -.227656, -.228322

RESULTADOS :
L/D : 1.53
PUREZA DEL PROD. : .898
TIEMPO (hr) : 1.01
PRODUCTO (lb) : 2591.06

Problema # 18

CALCULO DE UNA DESTILACION INTERMITENTE
PARA MEZCLAS BINARIAS
Y RELACION DE REFLUJO VARIABLE

DATOS

PESO MOLECULAR PROMEDIO : 60.00
CARGA INICIAL (lb) : 4458.00
GASTO DE VAPORIZACION (lb/hr) : 6600.00
CONCENTRACION INICIAL : .7150
PUREZA CONSTANTE DEL DESTILADO : .9000
CONCENTRACION FINAL EN LA OLLA : .4100
VOLATILIDAD RELATIVA : 2.00
NUMERO DE PLATOS : 4.00

DATOS PARA LA CONVERGENCIA

TOLERANCIA : .000000001
ESTIMADOS INICIALES DE L/D : .01, 1.00, 2.00
FUNCION DE ERROR : .101821, -.045345, -.135701

RESULTADOS :
L/D inicial : .66
TIEMPO (hr) : 1.00
PRODUCTO (lb) : 2734.66
L/D final : 12.66

Problema # 19

CALCULO DE UNA DESTILACION INTERMITENTE
PARA MEZCLAS BINARIAS
Y RELACION DE REFLUJO VARIABLE

DATOS

PESO MOLECULAR PROMEDIO : 60.00
 CARGA INICIAL (lb) : 4458.00
 GASTO DE VAPORIZACION (lb/hr) : 6600.00
 CONCENTRACION INICIAL : .7150
 PUREZA CONSTANTE DEL DESTILADO : .9000
 CONCENTRACION FINAL EN LA OLLA : .4100
 VOLATILIDAD RELATIVA : 2.00
 NUMERO DE PLATOS : 4.00

DATOS PARA LA CONVERGENCIA

TOLERANCIA : .000000001
 ESTIMADOS INICIALES DE L/D : .02, 3.00, 7.00
 FUNCION DE ERROR : .100445, -.186957, -.269128

RESULTADOS :
 L/D inicial : .66

L/D	x w
1.66	.6038
2.66	.5425
3.66	.5052
4.66	.4804
5.66	.4627
6.66	.4495
7.66	.4393
8.66	.4312
9.66	.4246
10.66	.4191
11.66	.4145
12.66	.4105
13.66	.4071

TIEMPO (hr): 1.00
 PRODUCTO (lb) : 2784.66
 L/D final: 12.66

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Ellerbe, R. W. "Batch Distillation Basics". Chemical Engineering, 28 pp. -- 110-116 (1973).
- 2.- Coates, J. & Pressburg, B. S. "How to analyse the calculations for Batch Rectification in Tray Columns". Chemical Engineering, 231p.p. 131-136 (1961).
- 3.- Block, B, "Batch Distillation of Binary Mixtures Provides versatile Process Operations". Chemical Engineering, 611, p.p. 81-98 (1961).
- 4.- Haring, H. G. & Grootenhuis, B. J. & Knol, H. H. "Programming Batch Distillation", Chemical Engineering, p.p. 159-162, (1964).
- 5.- Koppel, P.M, "Fast Way to solve problems for Batch Distillation". Chemical Engineering, 16 X, p.p. 139-152, (1964).
- 6.- Milne, W. E, "Numerical Calculus" p.p. 67-69, 99, Princeton Univ. Press, -- Princ. N. J. (1949).
- 7.- Wang, J. W. & Henke, G. E. "Tridiagonal Matrix for Distillation", Hydrocarbon Processing, 45, p.p. 155-163, (1966).
- 8.- Lapidus, "Digital Comp. for Chem Eng." p.p. 286-288, Mc Graw Hill, (1962).
- 9.- Carnahan, B. & Luther, M. A., "Applied Numerical Methods", p. 201 (1964).
- 10.- Glotzer, H. L., "Generalized Equation speeds Batch Distillation Design", Chemical Engineering, 14 V, p.p. 202 - 204, (1962).
- 11.- Treybal, R. E, "A simple method for Batch Distillation", Chemical Engineering, 5 X, p.p. 95-98, (1970).
- 12.- Converse, A.O. & Gross, G.D, "Optimal distillate-rate policy in Batch Distillations" L & EC Fundamentals, 2, 3 p.p. 217-219 (1963).
- 13.- Bellman, R, "Dynamic Programming", Princ,Univ.Press, Princ,N.J. (1957).

- 14.- Aris, R. "Optimal Design of Chemical Reactors", Academic Press, N. Y., --- (1961).
- 15.- Webster, A. G, "Partial Differential Equations of Mathematical Physics", p.p. 55-73, Dover Pub. Inc, (1967).
- 16.- Gelfan Fomin, I, "Calculus of Variations Prentice Hall 1963.
- 17.- Bowman & Gerar "Higher Calcul us" Cambridge, 1967.
- 18.- Roberts, Sanford, "Dynamic Programming in Chemical Engineering and Process -- Control", Academic Press, N. Y. (1964).
- 19.- Pontryagin L. S., Boltyanskii V.G. & Gramkielidze R. V. Dokl. Akad Nauk, SSSR, 110 No. 1 (1956).
- 20.- Pigford, R. L. Tepe J. B & Garrahan C.J. Ind. Eng. Chem 43 No. 16, p. 2592 (1951)
- 21.- Rose, Arthur & Johnson R.C, Ind. Eng. Chem, 42 No. 10, p. 2145 (1950)
- 22.- Ibid, 43, No. 11, p. 2459 (1951).
- 23.- O'Brien U.J. Ph. D. Thesis The Pennsylvania State College, State College, - Pennsylvania (1950).
- 24.- Huckaba C.E. & Tour R.S. Paper presented at A.I.Ch. E. St. Louis Meeting, - (Dec. 1953).
- 25.- Huckaba C.E., Paper presented at A.I.Ch. E. San Francisco Meeting (Dec. - 1959).
- 26.- Meadows E.L. "Multicomponent Batch Distillation Calculations on a Digital -- Computer, Process System Engineering 59 No. 46, p. 48 A.I.Ch.E. N.Y. - (1963).