



2  
201  
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.**

**Escuela Nacional de Estudios Profesionales  
‘‘ZARAGOZA’’**

**UN NUEVO METODO PARA LA SIMULACION  
DE TORRES DE DESTILACION DE  
MULTICOMPONENTES**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**

**INGENIERO QUIMICO**

**P R E S E N T A :**

**AMBROSIO CHAVEZ CHAVARRIA**

**México, D. F.**

**1 9 8 5**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

## INDICE

### CAPITULO I

INTRODUCCION Y OBJETIVOS	1
--------------------------	---

### CAPITULO II

GENERALIDADES	5
11.1 Predicción de propiedades termodinámicas .....	5
11.2 Modelo matemático .....	5
11.3 Método de solución, seguro y eficiente.....	8
11.4 Métodos cortos .....	8
11.5 Métodos rigurosos .....	13
11.5.1 Métodos de descomposición de ecuaciones .....	15
11.5.1.1 Procedimiento etapa por etapa .....	16
11.5.1.2 Descomposición de ecuaciones por tipo .....	17
11.5.2 Métodos de relajación.....	20
11.5.3 Métodos de solución simultánea .....	23

### CAPITULO III

	MODELOS MATEMATICOS	27
III.1	Método de Tomich .....	27
III.2	Método de Boston y Sullivan .....	37
III.3	Método de Naphtali y Sandholm .....	52

### CAPITULO IV

	DESARROLLO DEL NUEVO METODO	62
IV.1	Especificaciones y variables de control .....	64
IV.2	Linearización de las ecuaciones .....	68
IV.3	Método de solución .....	71
IV.3.1	Agrupamiento de las ecuaciones .....	71
IV.3.2	Alternativas de solución .....	71
IV.3.3	Procedimiento de Newton-Raphson .....	80

### CAPITULO V

	EVALUACION DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS	82
V.1	Ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) ..	84

V.2	Ecuación de estado de Peng-Robinson (PR) .....	87
V.3	Uso de las ecuaciones SRK y PR para la evaluación de las propiedades termodinámicas .....	89
V.3.1	Relación de equilibrio $K_i$ .....	90
V.3.1.1	Evaluación general del coeficiente de fugacidad de un componente en una mezcla.....	90
V.3.1.2	Evaluación de $\bar{\phi}_i$ con la ecuación de SRK.....	91
V.3.1.3	Evaluación de $\bar{\phi}_i$ con la ecuación de PR.....	94
V.3.2	Evaluación de entalpías de vapor y líquido (H y h).....	97
V.3.2.1	Evaluación de la corrección isotérmica a la entalpía del gas ideal (HDEP).....	98
V.3.3	Evaluación de las derivadas parciales $(\partial H/\partial T)_{P,Y_j}$ y $(\partial h/\partial T)_{P,X_j}$ .....	102
V.3.3.1	Evaluación de $[\partial(HDEP)/\partial T]_{P,X_j}$ .....	104
V.3.4	Evaluación de la derivada parcial de $K_i$ con respecto a la temperatura $(\partial K_i/\partial T)_{P,X_i}$ .....	107
V.3.4.1	Evaluación de $[\partial(\ln \bar{\phi}_i)/\partial T]_{P,X_j}$ .....	107
V.3.5	Evaluación de $[\partial K_i/\partial X_i]_{P,T}$ .....	110
V.3.5.1	Evaluación de $[\partial(\ln \bar{\phi}_i)/\partial X_i]_{P,T,n_j, j \neq i}$ .....	111
V.4	Evaluación de las propiedades físicas requeridas por las ecuaciones de SRK y PR para fracciones de petróleo .....	115
V.4.1	Método de Cavett .....	119

V.4.2	Método de Bergman .....	120
V.4.3	Método de Hopke-Lin .....	125
V.4.4	Comentarios adicionales a los métodos .....	129
V.5	Métodos de contribución de grupos UNIFAC.....	134

## CAPITULO VI

PROGRAMA DE COMPUTO	141
---------------------	-----

## CAPITULO VII

RESULTADOS	147	
VII.1	Ejemplo 1 .....	149
VII.2	Ejemplo 2 .....	159
VII.3	Ejemplo 3 .....	164
VII.4	Ejemplo 3' .....	169
VII.5	Ejemplo 4 .....	174
VII.6	Ejemplo 5 .....	178
VII.7	Ejemplo 6 .....	183
VII.8	Ejemplo 7 .....	189
VII.9	Resumen de resultados .....	194
VII.10	Análisis de resultados .....	197

CAPITULO VIII

CONCLUSIONES	199
NOMENCLATURA .....	205
BIBLIOGRAFIA .....	216
APENDICE A .....	225
APENDICE B .....	229
APENDICE C .....	234

## CAPITULO I

### INTRODUCCION Y OBJETIVOS

Las operaciones de separación de mezclas multicomponentes han jugado un papel muy importante en las industrias petrolera y química, evidencia de esto es la gran cantidad de literatura técnica, con artículos que describen los diferentes métodos para llevar a cabo una simulación, la cual es necesaria para analizar, diseñar y optimizar equipo de separación.

El sistema de ecuaciones que describen rigurosamente una operación de separación multietapa a contracorriente y a régimen permanente, fué presentado por primera vez por Sorel en 1893, siendo la única suposición, la etapa en equilibrio. Este sistema de ecuaciones aparenta ser muy sencillo, sin embargo, son altamente no lineales e interdependientes, de aquí que los cálculos necesarios para resolverlas son iterativos, complejos y de gran tamaño.

Antes de la aparición de las computadoras, muchos esfuerzos fueron desarrollados para resolver las ecuaciones por métodos analíticos, cortos y empíricos, éstos métodos se caracterizan por ser relativamente rápidos y simples, por lo que, resultan muy útiles para cálculos manuales, no obstante, esta utili-

dad está restringida a casos límites (mínimo número de etapas, -  
reflujo total, sistemas binarios) o bien a sistemas reales ha-  
ciendo severas simplificaciones.

La disponibilidad de las computadoras ha intensificado grandemente el interés por los 'métodos rigurosos' que describen una operación de separación, pero ninguno de ellos es lo suficientemente general ya que, algunos métodos están orientados a la solución de una muy particular clase de problemas y no pueden ser aplicados a problemas de otro tipo.

Algunos métodos no son directamente aplicables a problemas que involucren sistemas que exhiben soluciones no ideales.

Desde hace varios años se han hecho considerables progresos en el área de las correlaciones de propiedades termodinámicas, con lo que, se ha incrementado la disponibilidad y uso de correlaciones termodinámicas más rigurosas. Muchas de éstas correlaciones son mucho más complejas que aquellas que se utilizaron en años anteriores cuando los métodos de cálculo para la simulación de problemas de separación de mezclas fueron desarrollados. Sin embargo, cuando se utilizan correlaciones rigurosas para la evaluación de propiedades termodinámicas la cantidad de es fuerza computacional aumenta, por lo que, se debe de hacer una

racional y eficiente utilización de la evaluación de propiedades termodinámicas para prevenir que el costo de tiempo de computadoras nos de soluciones económicamente prohibitivas.

En respuesta a lo arriba mencionado ésta tesis está enfocada hacia la obtención de los siguientes objetivos.

- i) Establecer una revisión crítica de los métodos rigurosos para la simulación de operaciones de separación de mezclas multicomponentes, desde el punto de vista del modelo utilizado y el algoritmo de solución.
- ii) En base a la revisión de los métodos rigurosos para la simulación de operaciones de separación de mezclas multicomponentes, se propondrá un nuevo método que pueda manejar especificaciones no estándar, con lo que se tendrá una mayor flexibilidad en la solución de problemas de separación.
- iii) Aplicar al modelo matemático las ecuaciones de estado para la evaluación rigurosa de propiedades de mezclas de hidrocarburos y fracciones de petróleo.

- iv) Aplicar al modelo matemático el método de contribución de grupos UNIFAC para la evaluación rigurosa de propiedades de mezclas con compuestos polares.
- v) Elaboración de un programa de cómputo para la simulación de torres de destilación.

Para lograr los objetivos arriba mencionados, esta tesis cuenta con ocho capítulos el segundo de los cuales es de generalidades, realizando una revisión y clasificación de los métodos de simulación de operaciones de separación más comunes en la literatura. En el tercer capítulo se analizan los modelos matemáticos que por sus características se consideran entre los más importantes dentro de su clase. En el capítulo cuarto se propone un nuevo método de solución cuya característica principal es la de utilizar especificaciones diferentes a las normalmente utilizadas (alimentación, número de platos, reflujo, perfiles de presiones). En el capítulo cinco se da la teoría para la evaluación de las propiedades termodinámicas necesarias para la simulación, tanto para hidrocarburos y fracciones de petróleo, como el método de contribución de grupos UNIFAC para mezclas no ideales. En el capítulo seis se da una breve descripción del programa de cómputo, siendo el capítulo siete y ocho los resultados y las conclusiones respectivamente.

## CAPITULO II

### GENERALIDADES

El gran avance logrado en los últimos años en el desarrollo de computadoras, ha hecho posible realizar grandes progresos en la modelación y simulación de operaciones de separación - multietapas, entre las cuales se encuentran la destilación, absorción, extracción líquido-líquido, etc., utilizadas comunmente en la industria química y petroquímica. Existen tres áreas importantes en la simulación de procesos de separación:

#### II.1 Predicción de propiedades Termodinámicas.

En esta tesis se tratará la predicción rigurosa de propiedades termodinámicas, tales como, constantes de equilibrio líquido-vapor y entalpías, debido a que existe la necesidad de predecir propiedades termodinámicas dentro de un rango de aceptable exactitud. La importancia de esta área dentro de los procesos de separación, radica en que le proporciona una mayor confiabilidad al modelo, ya que éste por muy riguroso que sea sin la predicción rigurosa de las propiedades, no proporciona resultados satisfactorios.

#### II.2 Modelo Matemático.

La característica principal del modelo matemático es --

que deberá ser tan general como sea posible, para que éste pueda manejar varios procesos de separación. Los modelos que nos describen el comportamiento de los procesos de separación de multi-etapas están formados por un conjunto de relaciones básicas, que son: el balance de masa, las relaciones de equilibrio, las sumatorias de fracciones mol ó flujo de componentes y el balance de energía. Estas ecuaciones son conocidas como MESH. Han aparecido varias formas de éstas ecuaciones y sus diferentes formas dependen del conjunto de variables de iteración seleccionadas y de cómo los balances de materia y energía sean realizados, ya sea en forma transiente o en condiciones de estado estacionario, se han incluido en algunos casos a estas ecuaciones términos, tales como velocidad de reacción, bombas de calor, eficiencia de etapas, etc.

La figura 2.1 da un modelo de columna de separación, conteniendo N etapas, siendo éstas numeradas de la parte superior hasta el fondo, algunas veces la primera etapa es el condensador y la N-etapa es el reboiler. En la figura 2.2 se presenta el modelo de una etapa en equilibrio, la cual puede formar parte de una columna de destilación, absorción, etc., y sobre la cual normalmente se realizan los balances de materia y energía.

Cuando la configuración de la columna está fija, las ecuaciones básicas para este modelo generalizado se pueden escri

bir como siguen:

Ecuaciones M Balance de Masa

Balance total de Masa

$$M_j = L_{j-1} - (L_j + SL_j) - (V_j + SV_j) + V_{j+1} + F_j = 0 \quad (2.1)$$

Balance por componente

$$M_{ij} = L_{j-1} X_{i,j-1} - (L_j + SL_j) X_{ij} - (V_j + SV_j) Y_{ij} + V_{j+1}$$

$$Y_{i,j+1} + F_j Z_{ij} = 0 \quad (2.1.a)$$

Ecuaciones E Relaciones de equilibrio

$$E_{ij} = Y_{ij} - K_{ij} X_{ij} = 0 \quad (2.2)$$

Ecuaciones S Sumatorias de Fracciones Mol

$$(S_x)_j = \sum_i X_{ij} - 1 = 0 \quad (2.3.a)$$

$$(S_y)_j = \sum_i Y_{ij} - 1 = 0 \quad (2.3.b)$$

Ecuaciones H ó C Balance de calor

$$C_j = L_{j-1} h_{j-1} - (L_j + SL_j) h_j - (V_j + SV_j) H_j$$

$$+ V_{j+1} H_{j+1} + F_j H_{Fj} + Q_j = 0 \quad (2.4)$$

De esta manera una columna con N etapas y C componentes, es descrita por N (C + 3) ecuaciones.

### 11.3 Método de solución, Seguro y Eficiente

Esta área tiene una gran importancia debido a que -- comprende los diferentes métodos de solución al modelo de ecuaciones MESH, como se observa no es complicado desarrollar un modelo generalizado, como el generar un algoritmo que nos resuelva en forma eficiente éste modelo formado por un conjunto de ecuaciones no lineales.

Por esta razón, todos los modelos utilizados están simplificados de una forma u otra y debido a esto los objetivos globales de esta tesis, quedan enmarcados en esta área.

### 11.4 Métodos Cortos.

Entre los problemas más simples de la destilación, se encuentran la separación de mezclas binarias, las cuales son resueltas mediante métodos propuestos por Ponchon-Savarit y Mc. Cabe Thiele, dichos métodos fueron desarrollados para hacer simulación más rigurosa de destilación binaria.

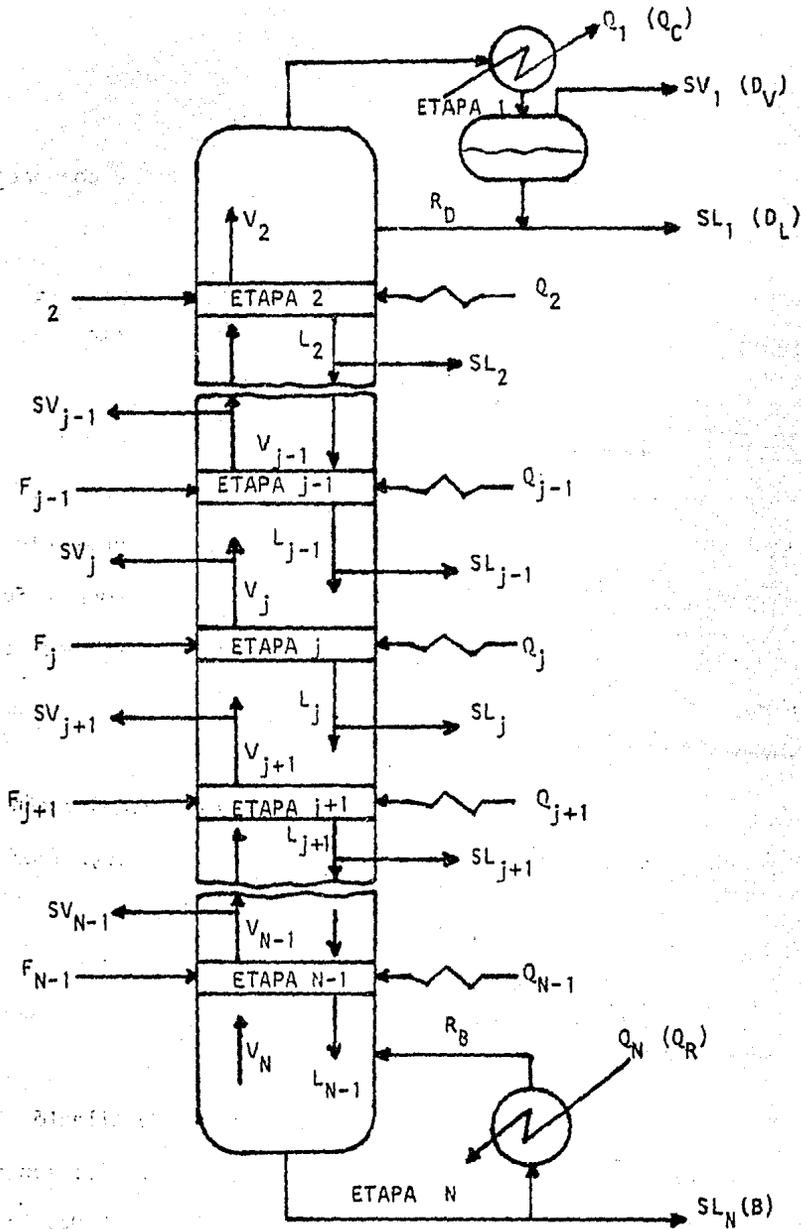


FIGURA 2.1. COLUMNA DE SEPARACION MULTITAPA

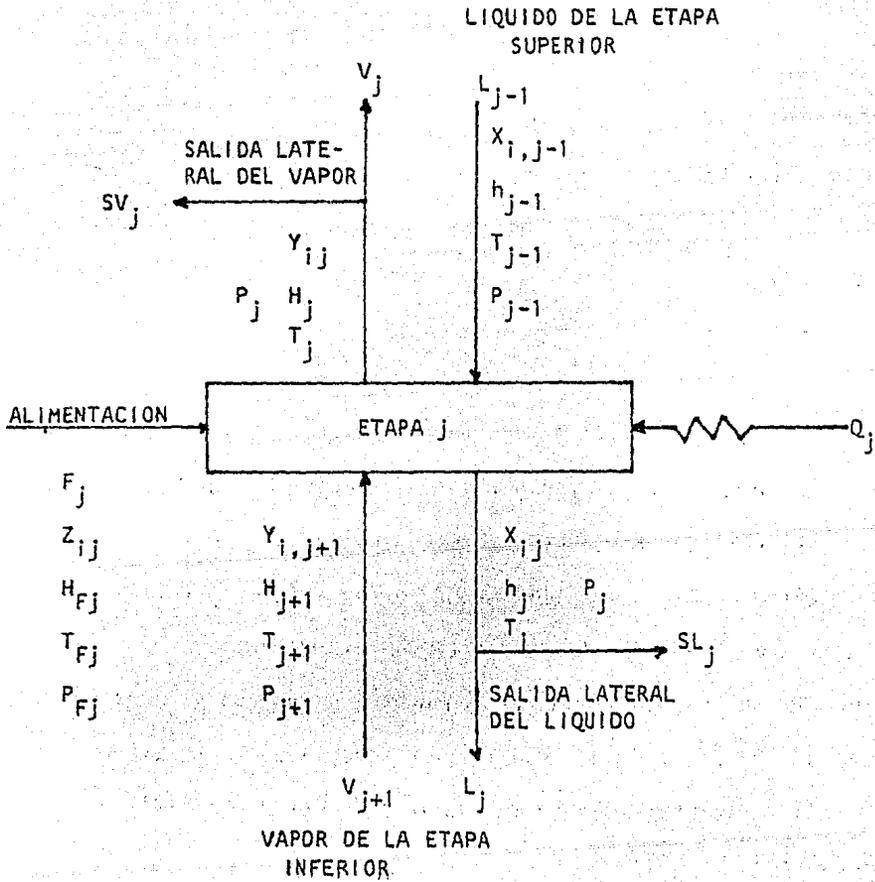


FIGURA 2.2. ETAPA EN EQUILIBRIO

El método de Ponchon-Savarit, es el más general y usa representaciones gráficas de datos de equilibrio y entalpías, en éstas las líneas de operación son trazadas y el procedimiento nos proporciona los flujos y las composiciones.

El método de McCabe-Thiele, es menos general que el anterior pero supone flujos molares constantes y elimina la necesidad de datos de entalpia, resultando con ésto un procedimiento más simple, sin embargo, a pesar de ésto, el método permite la variación de volatilidades relativas como una función de temperatura y composición.

En base a los métodos anteriores y suponiendo volatilidades constantes relativas y los flujos molares iguales, fué posible desarrollar ecuaciones simples que representan la operación de la torre en los casos límites de reflujo mínimo y reflujo total. Estas ecuaciones fueron entonces extendidas para la representación de destilación multicomponente, dando con ello el método corto más conocido y más utilizado para diseños preliminares de torres, desarrollados en las décadas de los años 1930's y 1940's por:

- Fenske (1932) ó Underwood (1932) ecuación para el número mínimo de etapas.

Underwood (1948) ó Colburn (1941) método para la relación de reflujo mínimo.

Gilliland (1940) correlación para el número de etapas VS. relación de reflujo.

algunas publicaciones aparecieron en la década de los 1970's en las cuales se hacen diferentes y variadas modificaciones a éste método.

En cuanto a los cálculos de éstos métodos son relativamente fáciles de realizar, sin embargo no se deben usar indiscriminadamente ya que debido a la cantidad de suposiciones, no son recomendables para el diseño definitivo de una torre. Por ejemplo la ecuación de Fenske para el número mínimo de etapas y la ecuación de Underwood para reflujo mínimo, están basadas en la separación de componentes claves y en mezclas multicomponentes pueden ser seleccionadas varias combinaciones de ellos, por lo que cada una conducirá a resultados diferentes. Además ambas se basan en volatilidades relativas promedio y es claro que para mezclas no ideales donde estas dependen fuertemente de la composición, esto no se cumple. Underwood supone flujos molares constantes en la derivación de su ecuación para reflujo mínimo la cual no es aplicable para mezclas de amplio rango de punto de ebullición.

Debido al auge de los computadores y a las suposiciones mencionadas, se vió la necesidad de implementar nuevos métodos, - los cuales fuesen rigurosos y cubrieran las fallas de los métodos cortos, por lo que a continuación se hace una revisión de los mé todos rigurosos.

### 11.5 Métodos Rigurosos.

La simulación rigurosa para mezclas multicomponentes in volucra como ya se mencionó, la solución de un conjunto de ecuaciones no lineales. Debido a la también mencionada no linealidad de las ecuaciones MESH y a la complejidad de los procesos, la simulación, siempre ha resultado difícil desde tres puntos de vista principales.

- a) La simulación involucra la solución de un gran número de ecuaciones algebraicas no lineales, por medio de métodos numéricos en los cuales los errores de redondeo pueden ser significativos y la convergencia no siempre puede ser alcanzada.
- b) Diferentes tipos de problemas muestran diferentes características de convergencia. Los casos clásicos que frecuentemente se han discutido dentro de éste punto de vista son los problemas que involu-

cran la separación de mezclas de amplio rango de punto de ebullición y las mezclas de punto de ebullición cercanos. Además las características de convergencia son también directamente afectadas por la estabilidad del proceso de separación, por ejemplo la destilación a condiciones cercanas a las críticas o la región de tres fases son difíciles de simular.

- c) Otro caso está relacionado con la habilidad de obtener en forma eficiente la información requerida. Por ejemplo, en los problemas de diseño es necesario determinar y/o optimizar los parámetros y para llevar a cabo tal evaluación, el objetivo es determinar las condiciones de operación, bajo las cuales la separación deseada pueda ser alcanzada mediante un método riguroso de simulación,

Debido a las dificultades inherentes de la simulación de procesos de separación de mezclas multicomponentes, han aparecido en la literatura numerosos algoritmos, los cuales pueden ser clasificados en tres categorías: métodos de descomposición de ecuaciones, métodos de relajación y métodos de solución simultánea. Con cada caso los algoritmos son diferentes unos de otros en los siguientes aspectos.

- El modelo matemático utilizado y variables de iteración elegidas.
- Agrupamiento de las ecuaciones y algoritmos para resolver las ecuaciones.
- Técnicas de convergencia utilizadas.

A excepción del método clásico de Lewis - Matheson todos los métodos tratan con problemas con un número fijo de etapas y localización fija de alimentación, así como las salidas laterales. En este trabajo, son revizados en forma breve, las tres categorías en las secciones siguientes:

#### 11.5.1 Métodos de descomposición de Ecuaciones.

En estos métodos, las ecuaciones MESH son agrupadas ya sea por etapa o por tipo. Se requieren de estimados iniciales de las variables de iteración y así este grupo de ecuaciones es resuelto, en un orden prescrito, manteniendo las restantes fijas. El procedimiento es repetido hasta que todas las ecuaciones sean satisfechas, dependiendo de que manera las ecuaciones sean agrupadas.

### 11.5.1.1 Procedimiento etapa por etapa.

Los métodos que caen dentro de ésta clase se caracterizan por el agrupamiento de las ecuaciones MESH por etapa y la resolución de estas ecuaciones se lleva a cabo etapa por etapa a -- partir de ambos extremos de la columna. Entre los métodos más conocidos de esta clase, tenemos los siguientes:

El método de Lewis y Matheson (1932) pueden ser usado - tanto para problemas de diseño como para simulación. En este método las composiciones de productos y los flujos totales son especificados y los cálculos etapa por etapa son llevados a cabo de - los extremos de la columna hacia la etapa de alimentación, la cual en el algoritmo original del Lewis y Matheson es localizada me- - diante una regla heurística la cual nos dice que "se selecciona - como plato de alimentación aquel donde la fracción mol de un componente clave es la misma que la fracción mol en la corriente de alimentación". Esta regla no necesariamente determina el óptimo.

En el método de Thiele y Geddes (1933) la selección de las temperaturas de cada etapa y flujos ya sea de la fase vapor o de la fase líquida como variables de iteración es la caracterfística de estos métodos. El número de etapas y la localización de la etapa de alimentación son fijadas y las ecuaciones-M son resuel--tas por etapa para las composiciones, empezando ya sea de un ex--

tremo de la columna hacia el otro extremo ó de ambos extremos - hacia la etapa de alimentación. Los perfiles de temperatura son entonces corregidos resolviendo las ecuaciones - S. Finalmente, los flujos de las etapas son ajustados resolviendo las ecuaciones - H. Este procedimiento es repetido hasta que todas las ecuaciones son satisfechas.

Holland (1963) desarrollo el "Método Theta" el cual proporciona una mejora significativa a éstos procedimientos logrando con ello que la convergencia sea más rápida y más segura. Junto con el "Método theta", Holland también propuso el método -  $K_b$  para mayor rapidez en los cálculos de temperatura. Sin embargo Friday y Smith en 1964 apuntaron que éstos procedimientos son básicamente inapropiados para columnas complejas ya que estos tienden a fallar para mezclas de amplio rango de puntos de ebullición ó no ideales debido a errores de redondeo. Por esta razón tales procedimientos no son frecuentemente usados.

#### 11.5.1.2 Descomposición de ecuaciones por tipos.

Muchos de los algoritmos de destilación usados hoy en día están basados en los métodos de descomposición, en los que las ecuaciones MESH son agrupadas por tipos, también la temperatura de las etapas y los flujos son supuestos. Las ecuaciones - M son combinadas con las ecuaciones - E para formar el primer-

subconjunto de ecuaciones. Estas ecuaciones son linealizadas manteniendo los valores de los flujos y los valores de  $K$  invariantes y son entonces resueltas para composiciones de la etapa o flujos de los componentes. Si los valores de  $K$  dependen de las composiciones; cálculos iterativos deben de llevarse a cabo hasta que -- una consistencia sea obtenida entre estos dos conjuntos de variables. Usando las composiciones calculadas, las ecuaciones -  $S$  y las ecuaciones -  $H$  son entonces resueltas ya sea separadamente o simultáneamente para los nuevos valores de las temperaturas de -- platos y flujos. El procedimiento total es repetido hasta que todas las ecuaciones son satisfechas.

Amundson y Pontinen (1958) proponen el primer procedi-- miento de descomposición por tipo para procesos de destilación. - Estos autores seleccionan resolver las ecuaciones -  $S$  para tempe-- ratura y las ecuaciones -  $H$  para flujos de vapor, siendo los pri-- meros en introducir los métodos de manejo de matrices generales - para la solución de las ecuaciones.

Sujata (1961) y Friday (1963), proponen resolver las -- ecuaciones -  $H$  para temperaturas y las ecuaciones -  $S$  para flujos, aplicando sus procedimientos a las operaciones de absorción. Pos-- teriormente Friday y Smith (1964) demostraron que cuando las espe-- cies de una mezcla tiene volatilidades distribuidas en un amplio-- rango, la determinación de la temperatura de punto de burbuja es--

muy sensible a pequeños cambios en la composición y en los flujos, de aquí que para calcular el punto de burbuja se requiera un buen estimado del cual no siempre se dispone. A los métodos referidos a Friday y Smith se les conoce también como métodos de "Suma de -- Flujos".

Wang y Henke (1966) fueron los primeros en proponer resolver las ecuaciones - M en una matriz tridiagonal de coeficientes por el algoritmo de Thomas y además usan el método de Muller - (1956) para resolver las ecuaciones - S para temperaturas. Este procedimiento fué aplicado a problemas de destilación, los cuales involucran especies que cubren rangos relativamente cortos de volatilidades y frecuentemente es referido como "Método de Punto de -- Burbuja", debido a que un nuevo conjunto de temperaturas de etapas es calculada durante cada iteración de las ecuaciones para punto de burbuja.

Tomich (1970) propuso resolver las ecuaciones - S y las ecuaciones - H simultáneamente, su algoritmo puede ser aplicado -- tanto a problemas de absorción como para destilación. Tomich también recomienda el procedimiento de Broyden (1969) para la obtención del inverso de la matriz Jacobiana, el cual es más eficiente desde el punto de vista computacional, que el procedimiento de -- Newton - Raphson convencional. Este método se tocará con detalle en el capítulo III de esta tesis.

Boston y Sullivan (1974) propusieron un esquema en el cual la dependencia de los valores de K y entalpías con la composición es eliminada de las ecuaciones MESH y calculadas en un ciclo externo. Por ésta razón su algoritmo ha sido referido como el "procedimiento de ciclos interno - externo". Ellos definieron dos conjuntos de parámetros denominados de volatilidad y energía. Con estos parámetros, aproximaron los valores de K y entalpías -- con términos, los cuales fueran ya sea dependientes de la composición o dependientes de la temperatura. Para la solución de las ecuaciones MESH, los términos dependientes de la composición fueron mantenidos invariantes, mientras que los términos dependientes de la temperatura se hicieron funciones simples de la temperatura. Después las ecuaciones MESH son resueltas volviéndose a -- evaluar los parámetros de volatilidad y energía y los cálculos -- son repetidos. Este método al igual que el anterior se trata con detalle en el Capítulo III.

Dentro de los métodos llamados de descomposición de -- Ecuaciones existen un sinnúmero de algoritmos más, publicados en la literatura pero se considera que los mencionados aquí, son las aportaciones más importantes a los procesos de separación dentro de este tipo de algoritmos.

#### 11.5.2 Métodos de Relajación.

Esta clase de métodos es diferente a las otras dos clases en que la simulación es realizada resolviendo las ecuaciones-MESH a estado transiente.

Rose et al. (1958) fué el primero en usar este método para cálculos de destilación. En este método las ecuaciones - M son escritas en estado estacionario de la siguiente forma.

$$U \left( \frac{dX_{ij}}{dt} \right) = L_{j-1} X_{i,j-1} - [ (L_j + SL_j) + (V_j + SV_j) K_{ij} ] X_{ij} + V_{j+1} K_{i,j+1} X_{i,j+1} + F_j Z_{ij} \quad (2.5)$$

Donde  $t$  es el tiempo y  $U$  es el líquido retenido en la etapa. El valor de  $X_{ij}$  después de un intervalo de tiempo  $\Delta t$  es obtenido por el método de Euler:

$$X_{ij}^{t+\Delta t} = X_{ij}^t + \Delta t \left( \frac{dX_{ij}}{dt} \right) \quad (2.6)$$

Iniciandose a partir de un conjunto supuesto de valores de  $(X_{ij}, T, L, V)$  a un tiempo  $t$ , el valor de  $X_{ij}^{t+\Delta t}$  para cada componente son calculadas a partir de la ecuación (2.6). Nuevas temperaturas  $T$ 's y nuevos flujos  $V$ 's y  $L$ 's son entonces calculados a partir de las ecuaciones - S y H. Este proceso es repetido hasta que los cambios de  $X$  no exceda una cierta tolerancia previamente especificada.

Ball (1961) mejoró el método mediante el uso de un algoritmo de diferencias finitas y formula las ecuaciones - M a régimen no estacionario en una matriz tridiagonal, la cual, puede ser resuelta mediante una eliminación de Gauss.

Economopoulos (1978) formula tanto el balance de materia total como el de energía en forma transiente y los resuelve - junto con las ecuaciones - M a estado estacionario para los componentes.

Ketchum (1979) propone un algoritmo en el cual combina los métodos de relajación y el método de Newton - Raphson. El -- formuló todas las ecuaciones MESH en forma transiente en términos del conjunto de variables ( X, L, V, T) al tiempo ( t +  $\Delta t$ ) y el factor de relajación  $\theta$  ( =  $\Delta t/U$ ). El sistema de ecuaciones no-lineales MESH a estado no estable es resuelto por el uso de la -- técnica de Newton-Raphson. Este algoritmo funciona como un método de relajación cuando pequeños valores de  $\theta$  son usados y como - un método de Newton - Raphson cuando se usan grandes valores de  $\theta$ . La velocidad de convergencia de este algoritmo por lo tanto, puede ser regulada ajustando el valor de  $\theta$  dentro del procedimiento de iteración.

Debido a las características de los métodos de relajación, son extremadamente estables y podrán siempre converger hacia la solución, independientemente de la naturaleza del problema.

### 11.5.3 Métodos de Solución Simultánea.

En estos métodos las ecuaciones MESH son linearizadas y resueltas simultáneamente usando las técnicas de Newton - Raphson.

Las ecuaciones MESH pueden ser escritas en forma de matriz de la siguiente forma:

$$G ( W ) = 0 \quad (2.7)$$

donde  $W$  es el vector columna de variables y  $G$  es el operador funcional, el cual incluye tanto las ecuaciones MESH como las ecuaciones de especificaciones.

Una expansión en series de Taylor de primer orden produce.

$$\left( \frac{\partial G}{\partial W} \right) \Delta W = - G ( W ) \quad (2.8)$$

La ecuación (2.8) es linear y puede ser resuelta para  $\Delta W$  a partir de cualquier conjunto de valores estimados para  $W$ . Los valores calculados de  $W$  son entonces obtenidos de la siguiente forma:

$$W^{k+1} = W^k + \Delta W^k \quad (2.9)$$

donde  $k$  es el número de iteraciones y  $\lambda$  es un escalar llamado factor de amortiguamiento que usualmente oscila entre 0 y 1. Este procedimiento es repetido hasta que ya sea la ecuación (2.7) es satisfecha o  $\Delta W$  es despreciable.

La generación de la matriz Jacobiana de la ecuación (2.8) puede ser tediosa ya que, contiene un gran número de derivadas parciales, algunas de las cuales pueden ser evaluadas analíticamente, mientras que otras deben ser evaluadas en forma numérica y debido al gran número de ecuaciones del Jacobiano el paso que más consume tiempo es la inversión de la matriz. Para simplificar la inversión, las ecuaciones y variables en la matriz Jacobiana son agrupadas en forma de submatrices; la forma de éstas submatrices, es lo que caracteriza a cada uno de los siguientes métodos.

Wang y Oleson (1964) y Naphtali (1965) propusieron los primeros métodos de solución simultánea. Wang y Oleson dividieron la matriz Jacobiana en ecuaciones por tipo, mientras que Naphtali agrupó las ecuaciones por etapa.

En los años 1970's aparecieron un gran número de artículos sobre métodos de solución simultánea, pero los siguientes son los trabajos más significativos en esta década.

Goldstein y Stanfield (1970) hicieron una extensión al trabajo de Wang y Oleson, incluyendo especificaciones de diseño, proponiendo además una técnica llamada de "Secciones", por medio de la cual problemas con un gran número de etapas podrían ser re sueltos eficientemente. En este trabajo las ecuaciones MESH son escritas por secciones en lugar de por etapas, cada sección puede contener una o más etapas. Mientras que valores promedios - de flujos, pueden ser usados. Este concepto de secciones provee una buena aproximación de las etapas en las secciones.

Naphtali y Sandholm (1971), en este método las ecuaciones del balance de masa y energía y las de equilibrio son agrupadas por etapa y linealizadas tomando en cuenta que las corrientes que entran y dejan un plato son funciones de los platos adyacentes. El conjunto resultante de ecuaciones tiene una estructura de bloque tridiagonal lo cual permite que la solución se -- lleve a cabo por alguna técnica simple, apropiada para éste tipo de problema. Debido a las características de este método, se to cará con detalle en el siguiente capítulo.

Ishii y Otto (1973) incluyeron el término  $\partial K_i / \partial X_i$  en la matriz Jacobiana y encontró buenos resultados cuando usó la - correlación de Chao-Seader para calcular K.

Una de las principales desventajas de los métodos que usan la técnica de Newton - Raphson es el requerimiento de un "buen estimado inicial" para la solución de problemas "complejos". La dificultad usualmente surge cuando los valores calculados  $\Delta W$ 's no apuntan en la dirección correcta de la solución, debido a la no linealidad del modelo. Tales dificultades pueden ser debidas a una o más de las siguientes razones.

- Inestabilidad de los procesos de separación.
- Comportamiento altamente no ideal de las mezclas.
- Las especificaciones pueden ser funciones muy no-lineales de las variables de iteración.

El hecho de que en la literatura se encuentren pocas discusiones de como obtener un "buen estimado inicial", para métodos de solución simultánea, es entendible puesto que es difícil definir el criterio de "buen estimado". Sin embargo algo se ha hecho al respecto usando los métodos cortos para generar "buenos estimados iniciales", para este tipo de métodos.

### CAPITULO III MODELOS MATEMATICOS

Después de haber visto en el Capítulo II los diferentes métodos existentes y su clasificación en ésta tesis se analizarán con más detalle los modelos matemáticos y su arreglo de tres de los más importantes, los cuales servirán de comparación con el nuevo modelo que en este trabajo se propone. Estos métodos que a continuación se describen fueron seleccionados debido a sus diferentes características tanto de arreglo de las ecuaciones MESH, como de los métodos de convergencia utilizados.

#### III.1 METODO DE TOMICH.

El procedimiento propuesto por Tomich, para la solución del modelo de etapas en equilibrio parece ser uno de los más prometedores y el marco de comparación preferido de los muchos trabajos que han aparecido sobre el tema, por lo que en ésta tesis fué seleccionado como un método apropiado para utilizar como base de comparación con el propuesto en éste trabajo.

En el método de Tomich, el efecto de las composiciones es dividido e incluido en los balances de masa los cuales son resueltos separadamente. Entonces las correcciones para temperaturas y flujos son determinadas simultáneamente utilizando un esquema de Newton - Raphson multivariable. El procedimiento de Broyden es aplicado efectivamente para reducir el esfuerzo computacional requerido para la evaluación de las derivadas parciales. Los detalles de éste método se dan a continuación.

Utilizando el mismo modelo generalizado de el capítulo II de la figura (2.1) se combinan las ecuaciones (2.2) y (2.1.a) para eliminar las  $Y_{ij}$  lo que da la siguiente ecuación.

$$\begin{aligned} L_{j-1} X_{i,j-1} - (L_j + SL_j) X_{ij} - (V_j + SV_j) X_{ij} K_{ij} \\ + V_{j+1} X_{i,j+1} K_{i,j+1} = - F_j Z_{ij} \end{aligned} \quad (3.1)$$

rearreglándola

$$\begin{aligned} (L_{j-1}) X_{i,j-1} - [(L_j + SL_j) - (V_j + SV_j) K_{ij}] X_{ij} \\ + (V_{j+1} K_{i,j+1}) X_{i,j+1} = - F_j Z_{ij} \end{aligned}$$

o bien ésta última ecuación se puede escribir de la siguiente manera:

$$aX_{i,j-1} + bX_{ij} + cX_{i,j+1} = m_{ij} \quad (3.3)$$

La ecuación (3.3) en realidad es un sistema de ecuaciones con una estructura tridiagonal la cual puede ser representada por medio de una matriz y cuyos coeficientes desde la etapa 1 hasta la N se definen a continuación

Plato 1

$$b_{i,1} = - (L_1 + SL_1) - V_1 K_{i,1} \quad (3.4)$$

$$c_{i,1} = V_2 K_{i,2}$$

$$m_{i,1} = - F_1 Z_{i1}$$

Plato j

$$a_{i,j} = L_{j-1}$$

$$b_{i,j} = - (L_j + SL_j) - (V_j + SV_j) K_{ij}$$

$$c_{ij} = V_{j+1} K_{i,j+1}$$

$$m_{ij} = - F_j Z_{ij}$$

Plato N

$$a_{iN} = - L_{N-1}$$

$$b_{iN} = - L_N - (V_N + SV_N) K_{iN}$$

$$m_{iN} = - F_N Z_{iN}$$

Una vez definidos los coeficientes, la matriz tri-diagonal quedaría de la siguiente manera:

$$\begin{array}{c}
 \left| \begin{array}{ccc}
 b_{i,1} & c_{i,1} & \\
 a_{i,2} & b_{i,2} & c_{i,2} \\
 & a_{i,j} & b_{i,j} & c_{i,j} \\
 & & a_{i,N-1} & b_{i,N-1} & c_{i,N-1} \\
 & & & a_{i,N} & b_{i,N}
 \end{array} \right|
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \left| \begin{array}{c}
 X_{i,1} \\
 X_{i,2} \\
 X_{i,j} \\
 X_{i,N-1} \\
 X_{i,N}
 \end{array} \right|
 \end{array}
 =
 \begin{array}{c}
 \left| \begin{array}{c}
 m_{i,1} \\
 m_{i,2} \\
 m_{i,j} \\
 m_{i,N-1} \\
 m_{i,N}
 \end{array} \right|
 \end{array}
 \quad (3.5)$$

Para unas relaciones dadas de equilibrio y unos perfiles de líquido y vapor a través de una torre las ecuaciones de arriba son un conjunto lineal el cual puede ser resuelto utilizando el algoritmo de Thomas para una matriz tridiagonal tal como lo describe Wang y Henke (1966).

En el método de Tomich las temperaturas  $T_j$ 's, los flujos  $V_j$ 's,  $L_j$ 's y las fracciones  $X_{ij}$ 's,  $Y_{ij}$ 's, son calculadas usando una modificación al Newton Raphson hasta satisfacer las siguientes condiciones.

$$C_j = 0 \quad (3.6)$$

$$S_j = 0 \quad (3.7)$$

Nótese, que éstas condiciones están dadas por las ecuaciones del balance de energía (2.4) y las ecuaciones-S (2.3). Una función ( $f$ ) multivariable no lineal como lo son las ecuaciones de arriba puede ser aproximada por una forma linearizada, expandiendo la función como una serie de Taylor truncada después de las derivadas de primer orden, esto es:

$$f^{k+1}(x_1, x_2, \dots, x_n) = f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \sum_{i=1}^n \partial f / \partial x_i \Delta x_i \quad (3.8)$$

donde  $k$  es el número de iteración y las  $x_i$ 's son variables cualesquiera.

Si  $C_j$  y  $S_j$  se suponen ser una función de la temperatura y el flujo de vapor solamente, entonces pueden ser aproximadas como siguen:

$$C_j^{k+1} = C_j^k + \sum_{j=1}^N (\partial C_j / \partial V_j) \Delta V_j + \sum_{j=1}^N (\partial C_j / \partial T_j) \Delta T_j \quad (3.9)$$

$$s_j^{k+1} = s_j^k + \sum_{j=1}^N (\partial s_j / \partial v_j) \Delta v_j + \sum_{j=1}^N (\partial s_j / \partial T_j) \Delta T_j \quad (3.10)$$

puesto que  $s_j$  y  $c_j$  son errores o residuales en las sumatorias y en las ecuaciones de los balances de calor y además son iguales a cero cuando se llega a la solución, estas relaciones son un conjunto igual a cero en el nuevo nivel de iteración. El conjunto de ecuaciones (3.9) y (3.10) con  $c_j^{k+1} = 0$  y  $s_j^{k+1} = 0$  pueden escribirse en forma matricial para torres de destilación donde  $v_1$  y  $v_2$  son especificadas, por lo que el jacobiano (J) nos queda de  $(2N-2)$  por  $(2N-2)$ , de la siguiente forma:

$$\begin{array}{c}
 \frac{\partial s_1}{\partial v_3} \dots \frac{\partial s_1}{\partial v_N} \quad \frac{\partial s_1}{\partial T_1} \dots \frac{\partial s_1}{\partial T_N} \\
 \\
 \frac{\partial s_N}{\partial v_3} \dots \frac{\partial s_N}{\partial v_N} \quad \frac{\partial s_N}{\partial T_1} \dots \frac{\partial s_N}{\partial T_N} \\
 \\
 \frac{\partial c_2}{\partial v_3} \dots \frac{\partial c_2}{\partial v_N} \quad \frac{\partial c_2}{\partial T_1} \dots \frac{\partial c_2}{\partial T_N} \\
 \\
 \dots \\
 \\
 \frac{\partial c_{N-1}}{\partial v_3} \dots \frac{\partial c_{N-1}}{\partial v_N} \quad \frac{\partial c_{N-1}}{\partial T_1} \dots \frac{\partial c_{N-1}}{\partial T_N}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \Delta v_3 \\
 \\
 \Delta v_N \\
 \\
 \Delta T_1 \\
 \\
 \Delta T_N
 \end{array}
 =
 \begin{array}{c}
 -s_1 \\
 \\
 -s_N \\
 \\
 -c_2 \\
 \\
 -c_{N-1}
 \end{array}
 \quad (3.11)$$

o bien

$$J_k (\Delta T_j, \Delta v_j)_k = (s_j, c_j)_k \quad (3.11.a)$$

a partir de (3.11) las correcciones,  $\Delta V_j$ 's y  $\Delta T_j$ 's son calculadas. Entonces  $V_j$ 's y  $T_j$ 's son corregidas mediante la ecuación (2.9) la cual para estas variables puede escribirse de la siguiente manera:

$$V_j^{k+1} = V_j^k + \lambda \Delta V_j^k \quad (3.12)$$

$$T_j^{k+1} = T_j^k + \lambda \Delta T_j^k \quad (3.13)$$

donde  $\lambda$  como ya se mencionó es un factor de salto y su determinación se mostrará posteriormente.

A continuación se dan los procedimientos para el cálculo del jacobiano su inversión y su adaptación al procedimiento de Broyden.

El jacobiano es calculado por el método de diferencias finitas como sigue:

- 1) Calcular las  $S_j$  y  $C_j$  con un especificado conjunto de  $V_j$  y  $T_j$  mediante las ecuaciones (2.3) y (2.4). Puesto que las cargas del condensador y reboller son determinadas al final del cálculo con los valores de temperatura y flujos que convergieron, los balances de entalpia para estas dos etapas (la etapa 1 y la N) no son incluidas en los cálculos de este momento.

- ii) Incrementar la temperatura de cada etapa en una cantidad arbitraria, una etapa a la vez y recalcular  $S_j$  y  $C_j$  para cada aumento. Usar estas como aproximación de las derivadas parciales  $(\partial S / \partial T)$  y  $(\partial C / \partial T)$ . Colocar cada una de las columnas así formadas en su correspondiente posición dentro de la matriz jacobiana.
  
- iii) Incrementar los flujos de vapor  $V_j$ 's en una cantidad arbitraria, un flujo a la vez y recalcular  $S_j$  y  $C_j$  para cada incremento. Puesto que los valores de  $V_1$  y  $V_2$  deben ser conocidos para una columna de destilación las derivadas parciales de  $S_j$  y  $C_j$  con respecto a estos valores no son incluidas en el jacobiano. Colocar cada una de las columnas formadas en su correspondiente posición dentro de la matriz jacobiana.

Una vez que la matriz jacobiana ha sido calculada, el lado derecho de la ecuación (3.11) es movido hacia la posición de la  $(2N-1)$ -ésima columna de la matriz. Esta última matriz puede ser resuelta por el método de eliminación de Gauss-Jordan para producir la inversa y al mismo tiempo el vector solución en la  $(2N-1)$ -ésima columna. La nueva matriz formada (la-

inversa) reemplaza entonces el jacobiano en su espacio y en la esencia de su argumento y así es salvada para su futuro uso en la técnica de Broyden la cual es una modificación de el método de Newton-Raphson y puede ser sintetizada de la siguiente manera.

a) Se calcula el vector  $P_k = -J_k^{-1} f_k$  donde  $P_k = (\Delta T, \Delta V)_k^T$ ;  $J_k^{-1}$  es la inversa de la matriz Jacobiana y  $f_k = f_k(T, V)$  es el vector columna de los valores de las funciones  $S_j$  y  $C_j$ . El superíndice  $T_r$  significa arreglo transpuesto.

b) La solución exacta requiere que  $f(T, V) = 0$  y se tiene la  $k$ -ésima aproximación a esa solución dada por  $(T, V)_k$ . Una mejor aproximación a la solución, es entonces la dada por el sistema de ecuaciones (3.12) y (3.13) y es la misma propuesta por Broyden

$$(T, V)_{k+1}^T = (T, V)_k^T + \lambda_{k+1} P_k \quad (3.14)$$

La selección de  $\lambda_k$ , es hecha por ensayo y error y nos sirve para asegurar que el proceso no diverja. El primer valor de  $\lambda^\beta$  ( $\beta = 1, 2, \dots, m$  y representa el valor de la iteración que reduce la norma definida por la ecuación (3.16)) en cada iteración será la unidad puesto que este es el valor que surge del método de Newton-Raphson y para valores sucesivos se tiene

$$\|f_{k+1}^\beta\| < \|f_k\| \quad (3.15)$$

Nótese que:  $\|f_k\|$  denota la norma Euclidiana de  $f_k$  la cual se define como

$$\|f_k\| = \left\{ \sum_{j=1}^N [(s_j^k)^2 + (c_j^k)^2] \right\}^{0.5} \quad (3.16)$$

para evaluar  $f_{k+1}^\beta$  uno debe calcular primero

$$(T^\beta, V^\beta)_{k+1}^T = (T, V)_k^T + \lambda^\beta P_k \quad (3.17)$$

y entonces resolver el conjunto de ecuaciones MESH para obtener  $f_{k+1}^\beta$ .

c) Checar cuando  $\|f_{k+1}\|$  sea menor o igual a una cierta - tolerancia de convergencia de otra manera pasar al siguiente inciso.

d) Calcular  $g_k = f_{k+1} - f_k$  y obtener un mejor estimado de la inversa del Jacobiano por el método sugerido por Broyden.

$$J_{k+1}^{-1} = J_k^{-1} - \frac{(J_k^{-1} g_k + P_k \cdot 1_k) P_k^T J_k^{-1}}{P_k^T J_k^{-1} g_k} \quad (3.18)$$

La adaptación de la inversa del Jacobiano por la aproximación de arriba es el paso clave en el método de Broyden.

e) Regresar al paso a) y repetir el proceso. Si la solución en cualquier iteración no tiende a mejorar, reevaluar la matriz Jacobiana, invertirla y entonces repetir el método.

Debe quedar claro que los dos procedimientos descritos, anteriormente solo sirven para calcular el Jacobiano, invertirlo y adaptarlo al procedimiento de convergencia de Broyden. Por lo tanto para resolver un problema de separación se utilizará el esquema completo de cálculo propuesto por Tomich que se da a continuación.

- 1) Suponer un conjunto inicial de valores de  $T_j$  y  $V_j$
- 2) Calcular las  $L_j$  a partir de la ecuación (3.19)
- 3) El conjunto de ecuaciones (3.5) es resuelto por el algoritmo propuesto por Wang y Henke para la solución de la matriz tridiagonal con el propósito de obtener los valores de las  $X_{ij}$ 's.
- 4) Resolver la ecuación (2.2) para las  $Y_{ij}$ 's
- 5) Resolver las ecuaciones (3.6) y (3.7), utilizando el método de Broyden para obtener un nuevo conjunto de valores de  $T_j$  y  $V_j$ .

- 6) Checar si el criterio de convergencia es alcanzado, de ser así el problema se considera resuelto, de otra manera, se deberá de regresar al paso 2 y repetir el procedimiento hasta que el criterio de convergencia sea satisfecho.

### III.2 Método de Boston y Sullivan

El método de Boston y Sullivan (1974) como ya se ha mencionado está basado en el uso de parámetros de volatilidad y energía como variables de iteración y además un tercer parámetro definido para cada etapa de separación como una combinación de los flujos líquido, vapor y de la temperatura. Un esquema de iteración basado en el método propuesto por Broyden fué utilizado para la convergencia.

En base a la figura 2.1 se reescribirán las ecuaciones básicas las que posteriormente se rearreglan poniéndolas en función de los parámetros de iteración.

#### - Balance total

El balance total está basado en este caso en el envolvente que circunda desde la etapa 1, hasta la etapa  $j$ , incluyendo  $J=1, 2, 3, \dots, N-1$

$$V_{j+1} = L_j + \sum_{k=1}^j (SV_k + SL_k - F_k) \quad (3.19)$$

definiendo

$$M_{Tj} = \sum_{k=1}^j (SV_k + SL_k - F_k) \quad (3.20)$$

Sustituyendo la ecuación (3.20) en (3.19) se tiene

$$V_{j+1} = L_j + M_{Tj} \quad (3.21)$$

- Balance por componente

Basandose en la etapa j se tiene

$$V_{j+1} Y_{i,j+1} + F_j Z_{ij} - L_{j-1} X_{i,j-1} = L_j X_{i,j} + SL_j X_{i,j} + V_j Y_{i,j} + SV_j Y_{i,j} \quad (3.22)$$

rearrreglando la ecuación (3.22) y definiendo el siguiente conjunto de ecuaciones

$$f_{ij} = F_j Z_{ij}$$

$$v_{i,j+1} = V_{j+1} Y_{i,j+1}$$

$$l_{i,j-1} = L_{j-1} X_{i,j-1}$$

$$l_{i,j} = L_j X_{i,j}$$

$$\Delta l_{i,j} = \Delta L_j X_{i,j}$$

$$v_{i,j} = V_j Y_{i,j}$$

$$\Delta v_{i,j} = \Delta V_j Y_{i,j}$$

$$\tilde{l}_{i,j} = l_{i,j} + \Delta l_{i,j}$$

$$\tilde{v}_{i,j} = v_{i,j} + \Delta v_{i,j}$$

Sustituyendo las definiciones anteriores en (3.22) se obtiene -

$$f_{i,j} = - v_{i,j+1} - l_{i,j-1} + \tilde{l}_{i,j} + \tilde{v}_{i,j} \quad (3.23)$$

- Balance de Calor

Balance de calor alrededor de la etapa j

$$\begin{aligned} - \sum_i l_{i,j-1} \bar{h}_{i,j-1} + \sum_i \tilde{l}_{i,j} \bar{h}_{i,j} + \sum_i v_{i,j} \bar{H}_{i,j} - \sum_i v_{i,j+1} \bar{H}_{i,j+1} \\ = Q_{Tj} \end{aligned} \quad (3.24)$$

donde

$$Q_{Tj} = Q_j + F_j H_{Fj}$$

y en general

$$\bar{h}_{ij} = \bar{h}_{ij} (\bar{X}_j, T_j, P_j)$$

$$\bar{H}_{ij} = \bar{H}_{ij} (\bar{Y}_j, T_j, P_j)$$

- Relación de equilibrio

Para un componente  $i$  en la etapa  $j$

$$Y_{ij} = K_{ij} X_{ij} \quad (3.25)$$

en donde de manera general

$$K_{ij} = K_{ij} (\bar{X}_j, \bar{Y}_j, T_j, P_j)$$

- Suma de las fracciones mol

para la etapa  $j$

$$\sum_i X_{ij} = 1 \quad (3.26)$$

$$\sum_i Y_{i,j} = 1 \quad (3.27)$$

### Modificaciones al Modelo

Algunas de las ecuaciones no son utilizadas en la forma que fueron presentadas. En algunos casos las variables son "eliminadas" por combinación de ecuaciones y en otros casos nuevas variables son introducidas por conveniencia de cálculo con el propósito de obtener un modelo en términos de las variables de iteración.

Las primeras modificaciones son sobre la relación de equilibrio definida por la ecuación (3.25) e involucran la introducción de los llamados "parámetros de volatilidad". Con lo cual se tiene que para un componente  $i$  en la etapa  $j$ :

$$K_{i,j} = K_{b,j} \alpha_{i,j} \quad (3.28)$$

en la ecuación (3.28)  $\alpha_{i,j}$  se conoce como la "volatilidad relativa" y la nueva variable  $K_{b,j}$  se discute en el apéndice A. Nótese que la variable  $K_{b,j}$  es única para cada etapa  $j$ .

La ecuación (3.25) y las definiciones de las relaciones para las fracciones del vapor y del líquido para un componente  $i$  en la etapa  $j$  son usadas para relacionar los flujos por componentes líquido y vapor de la siguiente manera

$$\ell_{ij} = L_j X_{ij} \quad (3.29.a)$$

$$v_{ij} = V_j Y_{ij} \quad (3.29.b)$$

combinando (3.29.a) , (3.29.b) y (3.25) se obtiene

$$v_{ij} = K_{ij} V_j / L_j \ell_{ij} \quad (3.30)$$

sustituyendo ahora la ecuación (3.28) en (3.30) se tiene

$$v_{ij} = K_{bj} V_j / L_j \alpha_{ij} \ell_{ij} \quad (3.31)$$

En este punto un nuevo conjunto de variables es introducido, definido por

$$s_j = K_{bj} V_j / L_j \quad (3.32.a)$$

$$s_{Rj} = s_j / s_b \quad (3.32.b)$$

$$s_b = \left( \prod_j s_j \right)^{1/N} \quad (3.32.c)$$

Las  $s_j$ 's son llamadas "parámetros - S", las  $s_{Rj}$ 's son los -- "parámetros-S relativos" y  $s_b$  es un "parámetro -S base" el cual se discute en el apéndice B.

Sustituyendo  $S_j$  en (3.31) se tiene

$$v_{ij} = S_j \alpha_{ij} \ell_{ij} \quad (3.33)$$

la cual representa la misma condición de equilibrio termodinámico que la ecuación (3.25)

Para transformar la ecuación que describe el balance por componentes en términos solamente de las  $\ell$ 's, las variables  $\tilde{\ell}$ 's,  $\tilde{v}$ 's y  $v$ 's fueron eliminadas sustituyendo la ecuación (3.33) en (3.23). Para realizar ésto es necesario primero hacer uso de que las corrientes laterales tienen la misma composición que las corrientes de las cuales se originan, de esta manera se pueden escribir las siguientes identidades

$$\tilde{\ell}_{ij} = R_{Lj} \ell_{ij} \quad (j=1, 2, \dots, N-1) \quad (3.34.a)$$

$$\tilde{v}_{ij} = R_{Vj} v_{ij} \quad (j=2, 3, \dots, N) \quad (3.34.b)$$

donde  $R_{Lj}$  y  $R_{Vj}$  son dos conjuntos de variables referidas respectivamente como "parámetros de salidas laterales" para el líquido y vapor y son definidas como

$$R_{Lj} = 1 + S_{Lj} / L_j \quad (3.35.a)$$

$$R_{Vj} = 1 + S_{Vj} / V_j \quad (3.35.b)$$

ahora las ecuaciones (3.33) y (3.34) son simultáneamente sustituidas en la ecuación (3.23), dando como resultado final para la etapa j:

$$-l_{j-1} + b_{ij} l_{ij} - c_{ij} l_{i,j+1} = f_{ij} \quad (3.36)$$

Nótese que al igual que la ecuación (3.3) de el método de Tomich la ecuación (3.36) tiene una estructura tridiagonal que puede ser representada por medio de una matriz y cuyos coeficientes desde la etapa 1 hasta la etapa N se definen a continuación.

Plato 1

$$b_{1j} = R_{L1} + S_1 \alpha_{11} \quad (3.37)$$

$$c_{1j} = S_2 \alpha_{12}$$

Plato j

$$b_{ij} = R_{Lj} + R_{Vj} S_j \alpha_{ij}$$

$$c_{ij} = S_{j+1} \alpha_{i,j+1}$$

Plato N

$$b_{iN} = 1 + R_{VN} S_N \alpha_{iN}$$

Esta matriz de coeficientes puede ser resuelta por el método tradicional de Thomas sin embargo Boston y Sullivan (1972) recomiendan el método modificado de Thomas propuesto por estos autores.

Las modificaciones en la ecuación de energía se basaron en la entalpia total de la corriente que fueron expresadas en términos de nuevas variables las cuales son llamadas "parámetros de energía". En el siguiente análisis el índice de la etapa  $j$  fué omitido por conveniencia.

La entalpia de un vapor puede ser expresada como

$$H = \sum_i Y_i \bar{H}_i = \sum_i Y_i H_i^{\circ} + \Delta H (P, T, \bar{V}) \quad (3.38)$$

donde  $H_i^{\circ}$  es la entalpia del gas ideal y  $\Delta H$  es una corrección por composición y presión definida en términos del coeficiente de fugacidad  $\bar{\phi}_i^V$  como

$$\Delta H (P, T, \bar{V}) = R \sum_i Y_i \left( \partial \log \bar{\phi}_i^V / \partial (1/T) \right)_{P, \bar{V}} \quad (3.39)$$

Esta función de corrección fué dividida en un término de corrección por composición y un término dependiente de la temperatura introduciendo dos nuevas variables  $\Phi_Y$  y  $\Phi_T$

$$\Delta H (P, T, \bar{Y}) = \Phi_Y + \Phi_T (T - T^*) \quad (3.40)$$

donde

$$\Phi_T = [\Delta H (P, T, \bar{Y}^*) - \Delta H (P, T^*, \bar{Y}^*)] / (T - T^*) \quad (3.41)$$

$$\Phi_Y = \Delta H^* + \Delta H (P, T, \bar{Y}) - \Delta H (P, T, \bar{Y}^*) \quad (3.42)$$

y en las cuales  $\Delta H^* = \Delta H (P, T^*, \bar{Y}^*)$ ,  $T^*$  es una Temperatura de referencia y  $\bar{Y}^*$  es un vector de fracciones mol de vapor de referencia. Un nuevo conjunto adicional de variables fué introducido definido como:

$$\Phi_i = (H_i^o - H_{bi}^o) / (T - T_b) \quad (3.43)$$

donde  $H_{bi}^o$  es la entalpia del gas ideal evaluado a una temperatura de referencia  $T_b$ , la cual es arbitraria. Así la entalpia total del vapor es en términos de estas variables y de otra nueva variable  $\Theta$ , lo siguiente

$$H = \Gamma \Theta + \Phi_Y + \Phi_T (\Gamma - \Gamma^*) + \sum_i Y_i H_{bi}^o \quad (3.44)$$

donde

$$\Gamma = T - T_b \quad (3.45)$$

$$\Theta = \sum_i Y_i \phi_i \quad (3.46)$$

La nueva variable  $\Theta$  es también dividida en dos factores  $\theta_b$  la cual es fuertemente dependiente de la composición del vapor y  $\theta_r$  la cual depende suavemente de la composición del vapor y de la temperatura

$$\Theta = \theta_b \theta_r \quad (3.47)$$

en donde

$$\theta_r = \sum_i Y_{ri} \phi_{ri} \quad (3.48)$$

$$\theta_b = \sum_i Y_i \phi_{bi} \quad (3.49)$$

$$\phi_{bi} = \lim_{T \rightarrow T_b} \phi_i \quad (3.50)$$

$$\phi_{ri} = \phi_i / \phi_{bi} \quad (3.51)$$

$$Y_{ri} = Y_i \phi_{bi} / \sum_j Y_j \phi_{bj} \quad (3.52)$$

La entalpia molar de un componente  $i$  en el líquido - puede ser expresado como

$$h_i = h_i^o + h_i^E \quad (3.53)$$

donde  $h_i^o$  es la entalpia molar parcial del líquido ideal a T y P y  $h_i^E$  es la entalpia molar parcial de exceso. Lo anterior es relacionado a la entalpia del gas ideal en términos del coeficiente de fugacidad del líquido  $\phi_i^{-L}$  por

$$h_i^o = H_i^o + R \left( \partial \log \phi_i^{-L} / \partial (1/T) \right)_P \quad (3.54)$$

y  $h_i^E$  puede ser expresada en términos del coeficiente de actividad de la fase líquida  $\gamma_i$  como:

$$h_i^E = R \left( \partial \log \gamma_i / \partial (1/T) \right)_{P, \bar{X}} \quad (3.55)$$

ahora otro nuevo conjunto de variables fueron introducidas definidas como

$$\phi_i = (h_i^o - h_{bi}^o) / (T - T_b) \quad (3.56)$$

donde  $h_{bi}$  es la entalpia del líquido ideal evaluado a la temperatura de referencia  $T_b$ . En términos de estas variables la entalpia total del líquido es dada por

$$h = \Gamma \theta + h^E + \sum_i X_i h_{bi}^o \quad (3.57)$$

donde

$$\theta = \sum_i X_i \phi_i \quad (3.58)$$

$$h^E = \sum_i X_i h_i^E \quad (3.59)$$

La nueva variable  $\theta$  fué dividida de la misma manera - que  $\theta$  definida anteriormente y por lo tanto podemos expresarla de manera similar

$$\theta = \theta_b \theta_r \quad (3.60)$$

donde

$$\theta_r = \sum_i X_{ri} \phi_{ri} \quad (3.61)$$

$$\theta_b = \sum_i X_i \phi_{bi} \quad (3.62)$$

$$\phi_{bi} = \lim_{T \rightarrow T_b} \phi_i \quad (3.63)$$

$$\phi_{ri} = \phi_i / \phi_{bi} \quad (3.64)$$

$$X_{ri} = X_i \phi_{bi} / \sum_j X_j \phi_{bj} \quad (3.65)$$

Los resultados obtenidos para la entalpia del líquido y vapor, junto con otras ecuaciones incluyendo la ecuación (3.21) y (3.23) fueron sustituidas en la ecuación (3.24) para obte

ner la forma de la ecuación del balance de calor empleada para calcular los flujos de la fase líquida, quedando de la manera siguiente.

$$\begin{aligned}
 & - (a_{j-1} - a'_j) L_{j-1} + (a_j - a'_{j+1}) L_j = \\
 E_j - a_j S L_j - a'_j (M_{Tj-1} + S V_j) + a'_{j+1} M_{Tj} & \quad (3.66)
 \end{aligned}$$

donde

$$a_j = \Gamma_j \theta_j + h_j^E - \lambda_{bj}^o \quad (3.67)$$

$$a'_j = \Gamma_j \theta_j + \Phi_{Yj} + (\Gamma_j - \Gamma_j^*) \Phi_{Tj} \quad (3.68)$$

$$E_j = Q_{Tj} - \sum_i H_{bi}^o F_{ij} \quad (3.69)$$

$$\lambda_{bj}^o = \sum_i X_{ij} (H_{bi}^o - h_{bi}^o) \quad (3.70)$$

La definición de las nuevas variables  $\Phi_{Yj}$ ,  $\Phi_{Tj}$ ,  $\theta_{rj}$ ,  $\theta_{rj}$  y  $h_j^E$  son únicas para cada etapa  $j$ , y son referidas colectivamente como parámetros de energía que junto con  $\alpha_{ij}$  definida anteriormente son las principales variables de iteración, las cuales en conjunto en el siguiente algoritmo son referidas como parámetros de energía y volatilidad (PEV'S)

- 1) Suponer valores de los parámetros de volatilidad y energía (PEV'S)

- 2) Suponer valores de las  $S_R$ 's,  $R_L$ 's y  $R_V$ 's. Para hacer un buen estimado tanto de los (PEV'S) como de las  $S_R$ 's,  $R_L$ 's y  $R_V$ 's se puede seguir el procedimiento delineado en el apéndice C.
- 3) Las ecuaciones-M, (3.36) para cada componente forman un sistema tridiagonal que es resuelto utilizando el algoritmo desarrollado por los autores. Este paso incluye la determinación de el parámetro base  $S_b$  y del valor  $S_1$  para el condensador -- (cuando  $V_1 > 0$ ) para satisfacer cierto criterio dado por un balance total de masa (apéndice B).
- 4) Calcular la fracción mol líquida a partir de la ecuación (3.29.a)
- 5) Calcular las  $K_b$ 's a partir del punto de burbuja, ecuación (A.2).
- 6) Calcular las temperaturas a partir de las relaciones  $K_b$ - temperatura (apéndice A).
- 7) Calcular los coeficientes de las ecuaciones-H, -- (3.66) y resolver para los flujos líquidos.

- 8) Calcular los flujos de vapor usando la ecuación (3.21).
- 9) Calcular las  $S_R$ 's,  $R_L$ 's y  $R_V$ 's a partir de las relaciones (3.35) y (3.42). Comparar estos valores con los últimos valores supuestos y si estos no caen dentro de una tolerancia aceptable, suponer un nuevo conjunto de valores.
- 10) Calcular las fracciones mol de vapor a partir de la ecuación (3.29.b)
- 11) Calcular las relaciones de equilibrio y entalpías a partir de alguna ecuación de estado.
- 12) Adaptar los (PEV'S) usando las relaciones (3.28), (3.41), (3.42), (3.48), (3.59) y (3.61). Comparar estos valores con los últimos supuestos, si estos no caen dentro de una tolerancia aceptable, guardar el valor adaptado y regresar al paso 2).

### III.3 Método de Naphtali y Sandholm

Entre los métodos más importantes que usan esquemas de convergencia de Newton-Raphson y cuyas características primordiales son la linearización y agrupación de las ecuaciones básicas

se encuentra el método de Naphtali y Sandholm (1971), los que toman en cuenta que las corrientes que entran y dejan una etapa son funciones de las etapas adyacentes. Esto da como resultado un conjunto de ecuaciones con estructura tridiagonal lo cual permite que su solución involucre una técnica simple de solución como la de Thomas.

Debido a que este método se modificará y esto es la esencia de esta tesis, el método se detalla a continuación.

El modelo de etapa en equilibrio de la figura (2.1) será otra vez utilizado, pero ahora en lugar de resolver las  $N(2C+3)$  ecuaciones MESH simultáneamente, se combinan las ecuaciones (2.3) con las otras ecuaciones básicas para eliminar  $2N$  variables y así reducir el problema a la solución simultánea de  $N(2C+1)$  ecuaciones. Esto es realizado primero multiplicando (2.3) por  $V_j$  y  $L_j$  respectivamente para dar

$$V_j = \sum_{i=1}^c v_{ij} \quad (3.71)$$

$$L_j = \sum_{i=1}^c \ell_{ij} \quad (3.72)$$

donde se ha utilizado la definición de las fracciones mol

$$Y_{ij} = v_{ij} / V_j \quad (3.73)$$

$$X_{ij} = \ell_{ij} / L_j \quad (3.74)$$

las ecuaciones (3.71), (3.72), (3.73) y (3.74) son sustituidas en (2.1.a), (2.2) y (2.4) para eliminar  $V_j$ ,  $L_j$ ,  $Y_{ij}$  y  $X_{ij}$  e introducir los flujos de los componentes  $v_{ij}$  y  $\ell_{ij}$ . Como resultado de esto las siguientes  $N(2C+1)$  ecuaciones básicas son obtenidas

- Balance de Masa  $M_{ij}$

$$M_{ij} = \ell_{ij}(1+s\ell_j) + v_{ij}(1+sv_j) - \ell_{i,j-1} - v_{i,j+1} - f_{ij} = 0 \quad (3.75)$$

- Relación de equilibrio  $E_{ij}$

$$E_{ij} = K_{ij} \ell_{ij} \left( \frac{\sum_{k=1}^c v_{kj}}{\sum_{k=1}^c \ell_{kj}} \right) - v_{ij} = 0 \quad (3.76)$$

- Balance de energía  $H_j$  ó  $C_j$

$$C_j = h_j(1+s\ell_j) \sum_{i=1}^c \ell_{ij} + H_j(1+sv_j) \sum_{i=1}^c v_{ij} - h_{j-1}$$

$$\sum_{i=1}^c \ell_{i,j-1}$$

$$- H_{j+1} \sum_{i=1}^c v_{i,j+1} - H_{Fj} \sum_{i=1}^c f_{ij} - Q_j = 0 \quad (3.77)$$

donde

$$s\ell_j = SL_j/L_j \quad (3.78)$$

$$sv_j = Sv_j/V_j \quad (3.79)$$

a las dos últimas ecuaciones se les conoce como relación de flujos de salidas laterales dimensionales.

En el supuesto caso que se especifique la alimentación,  $P_j$ ,  $s\ell_j$ ,  $sv_j$  y  $Q_j$ , las funciones  $M$ ,  $E$  y  $H$  son no lineales en las  $N(2C+1)$  variables desconocidas  $v_{ij}$ ,  $\ell_{ij}$  y  $T_j$  para  $i=1$  hasta  $c$  y  $j=1$  hasta  $N$ .

Las ecuaciones (3.75), (3.76) y (3.77) son resueltas simultáneamente por el método iterativo de Newton-Raphson en el cual un conjunto sucesivo de variables son producidas hasta que el valor de las funciones  $M$ ,  $E$  y  $H$  sea cero o estén dentro de una tolerancia especificada. Durante las iteraciones los valores de las funciones diferentes de cero son llamados "discrepancias" o "errores". Agrupando las funciones y las variables por etapa a partir del domo hasta el fondo de la columna para producir un arreglo de ecuaciones con estructura tridiagonal, podrá ser resuelto el Jacobiano resultante mediante el algoritmo de Thomas. Esto es:

$$W = (W_1, W_2 \dots W_j \dots W_N)^T \quad (3.80)$$

$$G = (G_1, G_2 \dots G_j \dots G_N)^T \quad (3.81)$$

donde  $W_j$  es el vector de variables para la etapa  $j$ , arregladas en el siguiente orden

$$W_j = (v_{1j}, v_{2j}, \dots, v_{1j}, \dots, v_{cj}, T_j, l_{1j}, l_{2j}, \dots, l_{ij}, \dots, l_{cj})^T \quad (3.82)$$

y

$$G_j = (C_j, M_{1j}, M_{2j}, \dots, M_{1j}, \dots, M_{cj}, E_{1j}, E_{2j}, \dots, E_{1j}, \dots, E_{cj})^T \quad (3.83)$$

Las iteraciones por Newton-Raphson son ejecutadas resolviendo para las correcciones  $\Delta W$  la ecuación (2.8), la que se reescribire a continuación:

$$\Delta W^k = - [ (\partial G / \partial W)^{-1} ]^k G^k \quad (3.84)$$

Estas correcciones son utilizadas para calcular la siguiente aproximación al conjunto de variables a partir de (2.9)

$$W^{k+1} = W^k + \lambda \Delta W^k \quad (3.85)$$

La cantidad  $(\partial G / \partial W)$  es el siguiente Jacobiano o matriz de bloques de  $(N \times N)$  de derivadas parciales de todas las funciones con respecto a todas las variables



$$\bar{A}_j = \frac{\partial G_j}{\partial W_{j-1}} =$$

$G_j$	$W_{j-1}$					
		Variables				
		$v_{1,j-1}$	$v_{c,j-1}$	$T_{j-1}$	$l_{1,j-1}$	$l_{c,j-1}$
C <sub>j</sub>				+	+	+
F u n c i o n e s	M <sub>1,j</sub>			-1	.	.

$$\bar{C}_j = \frac{\partial G_j}{\partial W_{j+1}} =$$

Variables

$C_j$	$+ \dots +$	$v_{1,j+1} \dots v_{c,j+1}$	$+ T_{j+1}$	$\ell_{1,j+1} \dots \ell_{c,j+1}$
F	$-1$	$\dots$	$\dots$	$\dots$
u	$M_{1,j}$	$\dots$	$\dots$	$\dots$
n	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$
c	$M_{c,j}$	$\dots$	$-1$	$\dots$
i	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$
o	$E_{1,j}$	$\dots$	$\dots$	$\dots$
n	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$
e	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$
s	$E_{c,j}$	$\dots$	$\dots$	$\dots$

(3.89)

la forma de todas las derivadas son dadas en el artículo de Naphtali y Sandholm (1971)

Para poder empezar a iterar con el algoritmo de Newton-Raphson una vez que se han definido las relaciones y formas básicas de este método es necesario tener un "buen estimado" de las variables, para este fin como ya se ha mencionado, se puede hacer uso de los llamados métodos cortos, o bien a partir de una técnica similar a la dada en el apéndice C.

Basados en los estimados iniciales para las variables, una suma de cuadrados de las funciones es calculada y comparada con un criterio de convergencia. Esto es:

$$r = \sum_{j=1}^N [(C_j)^2 + \sum_{i=1}^c [(M_{ij})^2 + (E_{ij})^2]] \leq \epsilon \quad (3.90)$$

para que el valor de todos los errores o discrepancias sea del mismo orden de magnitud, es necesario dividir la función del balance de energía  $C_j$  por un factor de escala aproximadamente igual al calor latente de vaporización (Ejem. 1000 BTU/lbmol).

El criterio de convergencia  $\epsilon$  puede ser calculado a partir de

$$\epsilon = N (2c + 1) \left( \sum_{j=1}^N G_j^2 \right) 10^{-10} \quad (3.91)$$

con el cual estos autores han demostrado que muchos problemas han convergido en 10 iteraciones o menos. Generalmente este criterio está lejos de ser satisfecho durante las primeras iteraciones.

El método para la solución de problemas de separación propuesto por Naphtali y Sandholm se da a continuación:

- 1) Suponer o estimar un conjunto inicial de valores de  $T_j$ ,  $V_j$  y  $L_j$
- 2) Calcular los estimados de  $v_{ij}$  y  $l_{ij}$
- 3) Calcular la suma de cuadrados de las funciones de discrepancias  $r$  con la ecuación (3.90) y comparar ésta con el criterio de convergencia, si este es satisfecho pa--

sar al paso 6), sino, proseguir al paso 4).

- 4) Calcular con Newton-Raphson a partir de (3.84) las  $\Delta W$ 's
- 5) Calcular  $\lambda$  óptima en (3.85) para minimizar  $\tau$  en (3.90).  
Entonces calcular los nuevos valores de  $v_{ij}$ ,  $l_{ij}$ ,  $T_j$  y regresar al paso 3).
- 6) Calcular  $V_j$  y  $L_j$  con (3.71) y (3.72) y terminar.

## CAPITULO IV

### Desarrollo del Nuevo Método

En este capítulo se presenta un método de cálculo para operaciones que involucran etapas en equilibrio. El método emplea el procedimiento de aproximación por series de Taylor para la linealización de todas las ecuaciones del modelo (Naphtali y Sandholm 1971), el cual, además de incluir las ecuaciones básicas (MESH), introduce ecuaciones de especificación. Este conjunto de ecuaciones es entonces resuelto simultáneamente por medio de la técnica de partición de matrices en combinación con el método de Newton-Raphson.

Como se pudo ver en los capítulos anteriores, todos los métodos anteriores están basados en un modelo con especificaciones estandard o sea las siguientes condiciones:

Variables:  $X_{ij}$ ,  $Y_{ij}$ ,  $V_j$ ,  $L_j$  y  $T_j$

Parámetros:  $F_j$ ,  $Z_{ij}$ ,  $SV_j$ ,  $SL_j$  y  $Q_j$

La selección de las variables y parámetros anteriores no es absolutamente necesario para el algoritmo propuesto. Este algoritmo presenta un método flexible de solución para proble-

mas de separación multietapa y multicomponente. El modelo incrementa la flexibilidad del control de productos en una mezcla, temperatura en un plato determinado, relación de reflujo, etc. - de la misma forma se determinó que esto incrementa la eficiencia de convergencia a expensas de mayores requerimientos de memoria.

Las ecuaciones básicas (MESH) para este modelo están basados al igual que en los métodos anteriores en el modelo generalizado para una etapa en equilibrio, dada por la figura (2.2). Estas ecuaciones son la (2.1), (2.3), (2.4), y la (3.1) esta última es una combinación de la (2.2), y (2.1.a) con el objeto de eliminar las  $Y_i$ 's. Este modelo es un conjunto de  $N(C+3)$  ecuaciones, que en los métodos del capítulo III generalmente, se resuelven definiendo los siguientes parámetros de la columna:

- Número de platos teóricos
- Presión en cada uno de los platos
- Alimentación; plato de alimentación

gasto ( $F_j$ )

composición ( $Z_{ij}$ )

fase (vapor, líquido ó mixto)

entalpía ( $H_{Fj}$ )

Salidas laterales; plato con salida lateral

gasto ( $SL_j$  ó  $SV_j$ )

fase (vapor o líquido)

- Intercambiador; condensador  
reboiler  
interenfriador o intercalentador  
y plato donde se localiza  
carga de calor ( $Q_j$ )

Además de que, este conjunto de  $N(C+3)$  ecuaciones, en los métodos presentados en el capítulo mencionado están enfocadas a determinar las siguientes variables:

- fracción mol del líquido en cada plato ( $X_{i,j}$ )
- temperatura de cada plato ( $T_j$ )
- flujo de vapor en cada plato ( $V_j$ )
- flujo de líquido de cada plato ( $L_j$ )

#### IV.1 Especificaciones y variables de control

En la práctica normalmente se desean imponer ciertas especificaciones sobre una columna, tales como, el gasto de producto por los domos, relación de reflujo o pureza de producto etc, por lo que, es necesario la adición al modelo matemático, de una ecuación por cada especificación especial impuesta sobre la columna, y el valor de la variable de control correspondiente.

Algunas especificaciones son las siguientes.

- Temperatura del plato
- Flujo de vapor o líquido
- Pureza de producto y recuperación
- Gasto de producto
- Carga de calentamiento o enfriamiento

Para cada especificación existen dos casos:

- Especificación exacta; temperatura del condensador 100°F
- Especificación
 

máxima; máxima carga del reboiler, 3 -
MM BTU/hora
mínima; recuperación mínima de $C_2$ en -
domos es del 95%.

Para cada especificación exacta a combinación máxima/mínima se debe de imponer sobre la columna correspondiente, parámetros de control tales como:

- Flujos molares de alimentación
- Flujos molares de salidas laterales
- Cargas de calentamiento o enfriamiento

Como ejemplo de estas variables de control tenemos:

- Variación de las cargas del reboiler y condensador para obtener la recuperación de ciertos componentes claves en los productos.
- Los gastos de alimentación de vapor pueden ser calculados para lograr la recuperación de  $C_3$  en los domos de un agotador.
- Variación del gasto de alimentación de aceite ligero para alcanzar la relación  $C_2/C_3$  en los fondos de un de-etanizador con reboiler.
- Variación de la carga del reboiler para alcanzar la pérdida de  $C_3$  en los fondos de una de-propanizadora sujeta a una carga máxima del reboiler de 3MM BTU/hora.

De lo anterior podemos ver que para nuestro caso, algunas de las ecuaciones de especificaciones y variables de control son las siguientes:

- Ecuaciones de especificación ( $S_{pi}$ )

- Temperatura de la Etapa

$$S_{pi} = T_j - T_s = 0 \quad (4.1)$$

- Flujo de Productos del Domo

$$S_{pi} = V_j - D = 0 \quad (4.2)$$

- Relación de Reflujo

$$S_{p3} = L_j - R_D V_1 = 0 \quad (4.3)$$

- Relación de Vaporización

$$S_{p4} = V_N - R_B L_N = 0 \quad (4.4)$$

- Flujo de Vapor en la Etapa

$$S_{p5} = V_j - V_s = 0 \quad (4.5)$$

- Flujo de líquido en la Etapa

$$S_{p6} = L_j - L_s = 0 \quad (4.6)$$

- Pureza de Producto/Recuperación

$$S_{p7} = X_{ij} - X_s = 0 \text{ (líquido)} \quad (4.7.a)$$

$$S_{p7} = Y_{ij} - Y_s = 0 \text{ (vapor)} \quad (4.7.b)$$

donde el subíndice "s" indica variable especificada

- Variables de control

- Carga del condensador;  $Q_1$

- Carga del reboiler;  $Q_N$

- Carga de un interenfriador;  $Q_j$

- Carga de un intercalentador;  $Q_j$

- Gasto de la alimentación ;  $F_j$

- Gasto de salidas laterales;  $SL_j$  o  $SV_j$

IV.2 Linearización de las ecuaciones.

Una función no lineal multivariable  $f$ , puede ser aproximada de la forma siguiente:

$$f(x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2, \dots, x_n + \Delta x_n) = f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \quad (4.8)$$

las ecuaciones (2.1), (2.3), (2.4), (3.1) y las ecuaciones de especificación son aproximadas de la misma manera que la ecuación (4.8), con

$$f(x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2, \dots, x_n + \Delta x_n) = 0 \quad (4.9)$$

produciendo lo siguiente:

Balance total de masa.

$$-M_j = -\Delta V_j + \Delta V_{j+1} + \Delta L_{j-1} - \Delta L_j - \Delta SV_j - \Delta SL_j + \Delta F_j = 0 \quad (4.10)$$

Balance por componente.

$$-M_{ij} = L_{j-1} \cdot \Delta X_{i,j-1} - [(L_j + SL_j) + (V_j + SV_j)(K_{ij} + X_{ij} \frac{\partial K_{ij}}{\partial X_{ij}})]$$

$$\begin{aligned}
 & + V_{j+1} (K_{1,j+1} + X_{1,j+1} \partial K_{1,j+1} / \partial X_{1,j+1}) \Delta X_{1,j+1} - (V_j + SV_j) \\
 & X_{1j} \partial K_{1j} / \partial T_j \Delta T_j + V_{j+1} X_{1,j+1} \partial K_{1,j+1} / \partial T_{j+1} \Delta T_{j+1} - \\
 & K_{1j} X_{1j} \Delta V_j + K_{1,j+1} X_{1,j+1} \Delta V_{j+1} + X_{1,j-1} \Delta L_{j-1} - X_{1j} \Delta L_j \\
 & - K_{1j} X_{1j} \Delta SV_j - X_{1j} \Delta SL_j + Z_{1j} \Delta F_j = 0 \quad (4.11)
 \end{aligned}$$

Sumatorias de fracciones mol

$$\begin{aligned}
 - S_j = \sum_i (K_{1j} + X_{1j} \partial K_{1j} / \partial X_{1j}) \Delta X_{1j} + \sum_i X_{1j} \partial K_{1j} / \partial T_j \\
 \Delta T_j = 0 \quad (4.12)
 \end{aligned}$$

Balace de calor

$$\begin{aligned}
 - C_{j=L_{j-1}} \partial h_{j-1} / \partial T_{j-1} \Delta T_{j-1} - [ (L_j + SL_j) \partial h_j / \partial T_j + (V_j + SV_j) \\
 \partial H_j / \partial T_j ] \Delta T_j + V_{j+1} \partial H_{j+1} / \partial T_{j+1} \Delta T_{j+1} - H_j \Delta V_j \\
 + H_{j+1} \Delta V_{j+1} + h_{j-1} \Delta L_{j-1} - h_j \Delta L_j - H_j \Delta SV_j - h_j \Delta SL_j + \\
 H_{Fj} \Delta F_j - \Delta Q_j = 0 \quad (4.13)
 \end{aligned}$$

Temperatura de la etapa

$$- Sp_1 = \Delta T_j = 0 \quad (4.14)$$

Flujo de productos del domo

$$- Sp_2 = \Delta V_1 = 0 \quad (4.15)$$

Relación de reflujo

$$- Sp_3 = \Delta L_1 - R_D \Delta V_1 = 0 \quad (4.16)$$

Relación de vaporización

$$- Sp_4 = \Delta V_N - R_B \Delta L_N = 0 \quad (4.17)$$

Flujo de vapor en la etapa

$$- Sp_5 = \Delta V_j = 0 \quad (4.18)$$

Flujo de líquido en la etapa

$$- Sp_6 = \Delta L_j = 0 \quad (4.19)$$

Pureza de producto/recuperación:

$$- Sp_7 = \Delta X_{ij} = 0 \quad (\text{líquido}) \quad (4.20.a)$$

$$- Sp_7 = \Delta Y_{ij} = 0 \quad (\text{vapor}) \quad (4.20.b)$$

### IV.3 Método de solución

Para resolver el sistema de ecuaciones linealizadas es necesario primero agruparlas, lo cual, se puede hacer como se vió en el capítulo II de dos maneras; agrupación de ecuaciones por plato y agrupación de ecuaciones por tipo. En este trabajo se plantean las dos opciones.

#### IV.3.1 Agrupación de ecuaciones

Escribiendo las ecuaciones linealizadas en forma matricial para tres componentes y cinco platos y agrupándolas por tipo, se obtiene la ecuación matricial (4.21). Si se agrupan estas mismas ecuaciones por plato nos produce el arreglo presentado por la ecuación (4.22).

#### IV.3.2 Alternativas de solución.

De la sección anterior se puede ver que los sistemas de -

$\Delta A_1 \Delta A_2 \Delta A_3 \Delta A_4 \Delta A_5 \Delta A_6 \Delta A_7 \Delta A_8 \Delta A_9 \Delta A_{10} \Delta A_{11} \Delta A_{12} \Delta A_{13} \Delta A_{14} \Delta A_{15} \Delta A_{16} \Delta A_{17} \Delta A_{18} \Delta A_{19} \Delta A_{20} \Delta A_{21} \Delta A_{22} \Delta A_{23} \Delta A_{24} \Delta A_{25} \Delta A_{26} \Delta A_{27} \Delta A_{28} \Delta A_{29} \Delta A_{30} \Delta A_{31} \Delta A_{32} \Delta A_{33} \Delta A_{34} \Delta A_{35}$

M <sub>11</sub>	$\begin{matrix} a_{11}^1 a_{12}^2 \\ a_{21}^1 a_{22}^2 a_{23}^3 \\ a_{32}^1 a_{33}^2 a_{34}^3 \\ a_{43}^1 a_{44}^2 a_{45}^3 \\ a_{54}^1 a_{55}^2 \end{matrix}$							
M <sub>12</sub>								
M <sub>13</sub>								
M <sub>14</sub>								
M <sub>15</sub>								
M <sub>21</sub>								
M <sub>22</sub>								
M <sub>23</sub>								
M <sub>24</sub>								
M <sub>25</sub>								
M <sub>31</sub>								
M <sub>32</sub>								
M <sub>33</sub>								
M <sub>34</sub>								
M <sub>35</sub>								
C <sub>1</sub>								
C <sub>2</sub>								
C <sub>3</sub>								
C <sub>4</sub>								
C <sub>5</sub>								
M <sub>1</sub>								
M <sub>2</sub>								
M <sub>3</sub>								
M <sub>4</sub>								
M <sub>5</sub>								
S <sub>1</sub>								
S <sub>2</sub>								
S <sub>3</sub>								
S <sub>4</sub>								
S <sub>5</sub>								
S <sub>P1</sub>								
S <sub>P2</sub>								
S <sub>P3</sub>								
S <sub>4</sub>								
S <sub>5</sub>								
S <sub>6</sub>								
S <sub>7</sub>								

A <sub>X11</sub>
A <sub>X12</sub>
A <sub>X13</sub>
A <sub>X14</sub>
A <sub>X15</sub>
A <sub>X21</sub>
A <sub>X22</sub>
A <sub>X23</sub>
A <sub>X24</sub>
A <sub>X25</sub>
A <sub>X31</sub>
A <sub>X32</sub>
A <sub>X33</sub>
A <sub>X34</sub>
A <sub>X35</sub>
A <sub>11</sub>
A <sub>12</sub>
A <sub>13</sub>
A <sub>14</sub>
A <sub>15</sub>
A <sub>16</sub>
A <sub>17</sub>
A <sub>18</sub>
A <sub>19</sub>
A <sub>20</sub>
A <sub>21</sub>
A <sub>22</sub>
A <sub>23</sub>
A <sub>24</sub>
A <sub>25</sub>
A <sub>26</sub>
A <sub>27</sub>
A <sub>28</sub>
A <sub>29</sub>
A <sub>30</sub>
A <sub>31</sub>
A <sub>32</sub>
A <sub>33</sub>
A <sub>34</sub>
A <sub>35</sub>
A <sub>V1</sub>
A <sub>V2</sub>
A <sub>V3</sub>
A <sub>V4</sub>
A <sub>V5</sub>
A <sub>F</sub>
A <sub>S1</sub>
A <sub>S2</sub>
A <sub>S3</sub>
A <sub>S4</sub>
A <sub>S5</sub>
A <sub>S6</sub>
A <sub>S7</sub>
A <sub>S8</sub>
A <sub>S9</sub>
A <sub>S10</sub>
A <sub>S11</sub>
A <sub>S12</sub>
A <sub>S13</sub>
A <sub>S14</sub>
A <sub>S15</sub>
A <sub>S16</sub>
A <sub>S17</sub>

(4.21) (ARREGLO POR TIPO)



ecuaciones generados por ambos arreglos son de la forma

$$AX = b \quad (4.23)$$

y en la notación usada

$$(\partial G / \partial W) \Delta W = G(W) \quad (4.24)$$

donde en (4.21), A es la matriz de coeficientes de X, el cual a su vez es el vector columna que contiene los incrementos de cada una de las variables y b es el vector de funciones.

Para obtener el vector X o sea los incrementos de las variables en cada paso de iteración, existen dos tipos de formas de solución (Conte-Boor 1972): los algoritmos directos, que -- son aquellos, en los cuales en ausencia de errores de redondeo, se obtiene la solución exacta en un número finito de operaciones aritméticas. En la práctica para sistemas de gran tamaño, en los cuales se hace necesario el uso de computadora, los métodos directos no conducen a soluciones exactas. En realidad los errores de redondeo, la inestabilidad y pérdida de cifras significativas, pueden conducir a resultados extremadamente pobres o inútiles. El método fundamental usado para soluciones directas es la eliminación de Gauss, pero aún dentro de esta clase de métodos, existe una variedad de estos, que varían en eficiencia computacional y en exactitud. Los métodos iterativos son aque-

llos que parten de una aproximación inicial y que aplicando una fórmula recursiva, conducen a mejores aproximaciones sucesivas. Las ventajas importantes de los métodos iterativos son la simplicidad y uniformidad de las operaciones que se realizan, las cuales los hacen adecuadas para ser implementados en computadora y su relativa insensibilidad al crecimiento de errores de redondeo.

Las matrices asociadas con los sistemas lineales se clasifican como densas y dispersas. Las matrices densas tienen pocos elementos nulos y el orden de tales matrices tiende a ser relativamente pequeño. Con frecuencia es más eficiente manejar problemas en los cuales intervengan tales matrices por métodos directos. Las matrices dispersas tienen muy pocos elementos no nulos. El orden de tales matrices pueden ser muy grande y son idealmente adecuadas para solución por métodos iterativos.

De lo expuesto anteriormente se utilizará para resolver el sistema el conocido y eficiente método iterativo de Newton-Raphson cuyas ecuaciones de recurrencia están dadas por (3.84) y (2.9) y las cuales reescribimos a continuación.

$$\Delta W^k = - \left[ (\partial G / \partial W)^{-1} \right]^k G^k$$

en donde las correcciones son utilizadas para calcular la siguiente aproximación al conjunto de variables a partir de (2.9) dada por:

$$W^{k+1} = W^k + \Delta W^k$$

Para la solución de ambos arreglos es necesario el inverso del Jacobiano  $(\partial G / \partial W)^{-1}$  pero debido a su gran tamaño resulta no práctico invertirlo lo que generaría ineficiencia computacional. Para poder eliminar este inconveniente, lo que se hará, es usar una técnica alternativa llamada de partición de matrices y tomar en cuenta que tanto la ecuación matricial (4.21) como la (4.22) pueden dividirse a su vez en submatrices, lo cual genera en forma general, para la ecuación matricial (4.21) lo siguiente:

$$\begin{array}{c}
 \left[ \begin{array}{cccc|c}
 A_1 & & & & G_1 \\
 & A_i & & & G_i \\
 & & B_1 & C_1 & D_1 \\
 & & B_i & C_i & D_i \\
 & & A_c & B_c & C_c & D_c & G_c \\
 & & & H_1 & H_2 & H_3 & H_4 \\
 & & & & W_1 & W_2 & W_3 \\
 K_1 & K_i & K_c & U & & & \\
 \hline
 P_1 & P_i & P_c & R_1 & R_2 & R_3 & R_4
 \end{array} \right]
 \begin{array}{c}
 \Delta X_1 \\
 \Delta X_i \\
 \Delta X_c \\
 \Delta T \\
 \Delta L \\
 \Delta V \\
 \Delta s
 \end{array}
 =
 \begin{array}{c}
 M_1 \\
 M_i \\
 M_c \\
 C \\
 M \\
 S \\
 S_p
 \end{array}
 \quad (4.25)
 \end{array}$$

de manera similar podemos presentar la ecuación matricial (4.22), lo cual se hará más adelante.

Nótese que la ecuación (4.21) se ha presentado en forma condensada y como una matriz dividida en cuatro partes, las cuales se pueden escribir de una manera más simple:

$$\left| \begin{array}{c|c} f_b & f_s \\ \hline g_b & g_s \end{array} \right| = \left| \begin{array}{c} \Delta b \\ \hline \Delta s \end{array} \right| \quad (4.26)$$

donde ahora  $\Delta b$  es el término de corrección de las variables,  $X_{ij}$ ,  $T_j$ ,  $V_j$ ,  $L_j$  y  $\Delta s$  es el término de corrección para las variables de control  $Q_j$ ,  $F_j$ ,  $SL_j$  o  $SV_j$ . La solución de la ecuación matricial (4.26) es entonces:

$$\Delta s = (g_s - g_b f_b^{-1} f_s)^{-1} (g - g_b f_b^{-1} f) \quad (4.27)$$

$$\Delta b = f_b^{-1} f - f_b^{-1} f_s \Delta s \quad (4.28)$$



$$J_4 = \left( \sum_i K_i A_i^{-1} B_i - U \right) H_1^{-1} C + (M - \sum_i K_i A_i^{-1} M_i) \quad (4.33)$$

$$J_5 = J_2 - J_1 W_1^{-1} W_2 \quad (4.34)$$

$$J_6 = J_3 - J_1 W_1^{-1} W_3 \quad (4.35)$$

$$J_7 = J_4 - J_1 W_1^{-1} S \quad (4.36)$$

Como se podrá ver  $f_b$  ahora es una submatriz triangular superior. Así  $f_b^{-1}$  y  $f_b^{-1} f_s$  pueden ser relativamente fáciles de calcular mediante una sustitución inversa de  $f_b$ .

Retomando la ecuación (4.22) se presenta a continuación en forma condensada y dividida al igual que (4.21) en cuatro partes.

De manera general se puede escribir de la siguiente manera:

$$\begin{array}{c|ccc|ccc|ccc|ccc}
 B_1 & & C_1 & & & & D_1 & & \Delta W_1 & & G_1 & & \\
 A_2 & & B_2 & & C_2 & & D_2 & & \Delta W_2 & & G_2 & & \\
 & & A_j & & B_j & & D_j & & \Delta W_j & & G_j & & \\
 & & & & A_{N-1} & & B_{N-1} & & C_{N-1} & & D_{N-1} & & \Delta W_{N-1} & & G_{N-1} & \\
 & & & & & & A_N & & B_N & & D_N & & \Delta W_N & & G_N & \\
 \hline
 P_1 & & P_2 & & P_j & & P_{N-1} & & P_N & & F & & \Delta s & & S_p & \\
 \hline
 \end{array} = \quad (4.37)$$

Por similitud esta ecuación también puede ser representada por medio de la ecuación (4.26). Su solución por lo tanto estará dada por las ecuaciones (4.27) y (4.28) excepto que en este caso como se observa  $f_b$  es una submatriz conocida como tridiagonal cuya inversión puede ser llevada a cabo por medio del algoritmo de Thomas estándar o por medio del algoritmo de Thomas modificado tal como, lo desarrolló Boston y Sullivan (1972).

#### IV.3.3 Procedimiento de Newton-Raphson.

A continuación se presenta de manera sencilla el procedimiento de cálculo utilizado por el programa de cómputo.

- 1) Inicializar las variables de estado ( $X_{ij}$ ,  $V_j$ ,  $L_j$  y  $T_j$ ) y las variables de control ( $s$ )
- 2) Indicar dependiendo del número de etapas y componentes el arreglo matricial deseado.
- 3) Calcular  $f_b^{-1} f$  y  $f_b^{-1} f_s$  de las ecuaciones (4.27) y (4.28) a partir de la ecuación (4.29) o a partir de la ecuación (4.37) según sea el caso especificado en el inciso 2).
- 4) Calcular  $\Delta b$  ( $\Delta X_{ij}$ ,  $\Delta V_j$ ,  $\Delta L_j$  y  $\Delta T_j$ ) y  $\Delta s$  ( $\Delta Q_j$ ,  $\Delta F_j$ ,  $\Delta SL_j$  y  $\Delta SV_j$ ) a partir de la ecuación (4.27) y (4.28)

- 5) Calcular las nuevas variables de estado y las variables de control a partir de (2.9) de la siguiente manera:

$$X_{ij}^{k+1} = X_{ij}^k + \lambda \Delta X_{ij}$$

$$T_j^{k+1} = T_j^k + \lambda \Delta T_j$$

$$V_j^{k+1} = V_j^k + \lambda \Delta V_j$$

$$L_j^{k+1} = L_j^k + \lambda \Delta L_j$$

$$s^{k+1} = s^k + \lambda \Delta s$$

donde lo referente a  $l$  ya se vió con detalle en el capítulo III. Para calcular las composiciones del vapor se hace uso de la relación de equilibrio.

$$Y_{ij} = K_{ij} X_{ij}$$

- 6) La solución final es alcanzada, cuando se satisfase con una cierta tolerancia la ecuación (3.90).

En cada iteración las relaciones de equilibrio líquido-vapor y las entalpías son calculadas a partir de las ecuaciones de estado de Peng-Robinson o Soave-Redlich-Kwong, como se describe en el siguiente capítulo.

## CAPITULO V

## EVALUACION DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS

"La disponibilidad de grandes computadoras ha hecho posible la solución rigurosa de modelos de etapas en equilibrio multicomponentes, columnas de destilación con una exactitud limitada únicamente por la aproximación de los datos utilizados para las fases en equilibrio y entalpías!"

Buford D. Smith, (1973).

Como se mencionó en el Capítulo II la evaluación de propiedades termodinámicas para la simulación de torres de destilación es de gran importancia, ya que le da, un mayor grado de exactitud a cualquier modelo de simulación de operaciones de separación de mezclas y una mayor confiabilidad en los resultados obtenidos de la resolución del modelo. Uno de los procedimientos más exactos para la evaluación de propiedades para mezclas multicomponentes y fracciones de petróleo de interés en las operaciones de separación, las cuales se enlistan posteriormente, es sin duda alguna las ecuaciones de estado tema que ha sido objeto de trabajos relativamente recientes dentro del área de simulación de las operaciones de separación, Prausnitz (1981). Es por las razones anteriormente mencionadas que se incluye la metodología y relaciones de cálculo de propiedades a partir de dos de las más conocidas y estudiadas, ecuaciones de estado como son: la ecuación de Soave-Redlich-Kwong (SRK) y la ecuación de Peng-Robinson (PR). Posteriormente la evaluación de propiedades termodinámicas a partir de cualquiera de estas dos ecuaciones son entonces incluidas en la resolución del modelo para una operación de separación de mezclas multicomponentes.

En este capítulo se tocará además la evaluación de los datos requeridos por las ecuaciones de SRK y PR para fracciones de Petróleo, así como, la evaluación de las condiciones de alimentación y la evaluación de propiedades para componentes no polares con UNIFAC.

Los procedimientos de cálculo que se incluyen en éste - capítulo están enfocados básicamente a la evaluación de las si- guientes propiedades termodinámicas con SRK y PR.

- i) Relaciones de equilibrio  $K_i$ .
- ii) Entalpía de vapor y líquido,  $H$  y  $h$  respectivamente.
- iii) Derivadas parciales de las relaciones de equili- brio,  $(\partial K_i / \partial T)_{P, X_i}$  y  $(\partial K_i / \partial X_i)_{P, T}$ .
- iv) Derivadas parciales de entalpías  $(\partial H / \partial T)_{P, Y_j}$  y  $(\partial h / \partial T)_{P, X_j}$ .

#### V.1 Ecuación de Estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK).

Soave (1972), modificó la ecuación de estado de Red- lich-Kwong (RK) para la predicción de propiedades termodinámicas tanto de componentes puros como de mezclas multicomponentes. -- Soave, modificó el término "a" de la ecuación de RK evaluándolo a partir de una función especificada de la temperatura y el factor acéntrico.

La ecuación de estado de SRK puede ser representada co- mo sigue:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (5.1)$$

donde:

$$v = V/n = \text{volumen molar} \quad (5.2)$$

y "a" y "b" para componentes puros están definidos como:

$$a_i(T) = a_{c_i} \alpha_i(T) \quad (5.3)$$

$$a_{c_i} = 0.4274R \frac{T_{c_i}^2}{P_{c_i}}$$

$$\alpha_i^{0.5}(T) = 1 + m_i \left( 1 - (T/T_{c_i})^{1.5} \right)$$

$$m_i = .480 + 1.574 \omega_i - .176 \omega_i^2$$

$$b_i = .08664 RT_{c_i} / P_{c_i} \quad (5.4)$$

Soave propone las siguientes reglas de mezclado para mezclas multicomponentes

$$a = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c X_i X_j a_{ij} \quad (5.5.a)$$

donde  $a_{ij} = a_i \cdot a_j \cdot (1 - k_{ij})$

$$b = \sum_{i=1} X_i b_i \quad (5.5.b)$$

Los parámetros de interacción binaria  $k_{ij}$ , toman en cuenta la interacción molecular entre moléculas disimilares y éstas son usualmente determinadas a partir de datos experimentales.

En los cálculos de equilibrio líquido-vapor (VLE) la ecuación (5.1) es frecuentemente escrita de la siguiente manera:

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (5.6)$$

donde  $Z = Pv/RT \quad (5.7.a)$

$$A = aP/R^2T^2 \quad (5.7.b)$$

$$B = bP/RT \quad (5.7.c)$$

## V.2 Ecuación de estado de Peng-Robinson (PR)

Peng y Robinson (1976) presentaron una ecuación de estado a dos constantes la cual trabaja tan bien como la de SRK en cálculos de VLE. La ecuación de PR puede ser representada como:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (5.8)$$

donde "a" y "b" para componentes puros son definidas como

$$a_i(T) = a_{c_i} \alpha_i(T) \quad (5.9)$$

$$a_{c_i} = 0.45724 R^2 T_{c_i}^2 / P_{c_i}$$

$$\alpha_i^{0.5}(T) = 1 + m_i (1 - (T/T_{c_i})^{0.5})$$

$$m_i = .37464 + 1.54226 \omega_i - 0.2699 \omega_i^2$$

$$b_i = 0.0778 RT_{c_i} / P_{c_i} \quad (5.10)$$

Es interesante notar que la relación funcional  $\alpha_i(T)$  en la ecuación (5.9) es similar a la de la ecuación (5.3). Peng y Robinson, llegaron a la relación de  $\alpha_i(T)$  usando datos de presión de vapor a partir del punto normal de ebullición hasta la temperatura crítica, mientras que Soave usó los datos en el punto crítico y a la temperatura reducida de 0.7 P-R (1976).

Las reglas de mezclado usadas para mezclas multicomponentes con la ecuación de PR son las mismas que aquellas definidas por las ecuaciones (5.5.a) y (5.5.b) usadas en la ecuación de SRK excepto que los parámetros de iteración binarios son evaluadas usando la ecuación de PR por lo que serán diferentes a los evaluados usando la ecuación de SRK.

Similarmente a la ecuación (5.6) la ecuación de PR para cálculos VLE puede ser escrita como

$$Z^3 - Z^2(1-B) + Z(A-3B^2-2B) - (AB-B^2-B^3) = 0$$

(5.11)

donde Z, A y B son definidas por las ecuaciones (5.7.a) (5.7.b) y (5.7.c) respectivamente.

### V.3 Uso de las ecuaciones SRK y PR para la evaluación de las propiedades termodinámicas.

En los cálculos de una columna las iteraciones son llevadas a cabo evaluando los valores de  $K_i$ ,  $H$ ,  $h$ ,  $(\partial K_i / \partial T)_{P, X_i}$ ,  $(\partial K_i / \partial X_i)_{P, T}$ ,  $(\partial H / \partial T)_{P, Y_j}$  y  $(\partial h / \partial T)_{P, X_j}$  usando las composiciones, temperaturas y flujos de la iteración previa.

Primeramente la ecuación de estado es usada para evaluar el factor de compresibilidad. La ecuación (5.6) ó (5.11) es resuelta usando un esquema analítico o un esquema iterativo, éste último esquema puede algunas veces dar raíces erróneas de la ecuación, mientras que un esquema analítico cuando es usado para resolver la ecuación cúbica da en general las tres raíces. Para la obtención del factor de compresibilidad de la fase líquida, la composición del líquido es usada y la raíz más pequeña es seleccionada. Para la obtención del factor de compresibilidad de la fase vapor, la composición de fase vapor es usada y la raíz más grande es seleccionada. En el presente trabajo un método analítico Prausnitz-Chueh (1968), es usado para resolver la ecuación cúbica (5.6) ó (5.11).

Las propiedades termodinámicas pueden entonces ser evaluadas como siguen:

### V.3.1 Relación de equilibrio $K_i$

La relación de equilibrio es definida como

$$K_i = Y_i / X_i = (\bar{f}_i^L / X_i P) / (\bar{f}_i^V / Y_i P) =$$

$$\bar{\phi}_i^L / \bar{\phi}_i^V \quad (5.12)$$

la ecuación de arriba puede ser expresada como

$$\ln K_i = (\ln \bar{\phi}_i^L - \ln \bar{\phi}_i^V) \quad (5.13)$$

donde  $\ln \bar{\phi}_i^L$  y  $\ln \bar{\phi}_i^V$  son evaluadas usando las relaciones termodinámicas de la siguiente sección.

#### V.3.1.1 Evaluación General del Coeficiente de Fugacidad de un componente en una mezcla.

El coeficiente de fugacidad de un componente es calculada usando la siguiente relación termodinámica.

$$\ln \bar{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j, j \neq i} - \frac{RT}{V} \right] dv - \ln Z \quad (5.14)$$

el lado derecho de la ecuación de arriba es evaluado usando cualquiera de las ecuaciones de estado con la sustitución del volumen molar, dado por la ecuación (5.2)

### V.3.1.2 Evaluación de $\bar{\Phi}_i$ con la ecuación de SRK

Sustituyendo el volumen molar dado por la ecuación (5.2) en la ecuación (5.1) y diferenciando con respecto a  $n_i$ , obtenemos:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j, j \neq i} = \frac{RT}{V-nb} \left( \frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{n_j, j \neq i} + \frac{nRT}{(V-nb)^2}$$

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial (nb)}{\partial n_i} \right]_{n_j, j \neq i} &= \frac{1}{V(V+nb)} \left[ \frac{\partial (n^2 a)}{\partial n_i} \right]_{T, n_j, j \neq i} \\ &+ \frac{n^2 a}{V(V+nb)^2} \left[ \frac{\partial (nb)}{\partial n_i} \right]_{n_j, j \neq i} \end{aligned} \quad (5.15)$$

las derivadas parciales involucradas en la ecuación de arriba son evaluadas como sigue:

$$n = \sum_{j=1}^c n_j$$

$$\left( \frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{n_j, j \neq i} = 1 \quad (5.16)$$

ahora sustituimos:

$$x_i = n_i/n \quad (5.17)$$

en la ecuación (5.5.a) y (5.5.b) y diferenciandolas obtenemos

$$\left[ \frac{\partial(n^2 a)}{\partial n_i} \right]_{T, n_j, j \neq i} = 2 \sum_{j=1}^c n_j a_{ij} \quad (5.18)$$

$$\left[ \frac{\partial(nb)}{\partial n_i} \right]_{n_j, j \neq i} = b_i \quad (5.19)$$

sustituyendo las ecuaciones (5.15) hasta (5.19) en (5.14) obtenemos

$$\begin{aligned} \ln \bar{\phi}_i = & \lim_{V^* \rightarrow \infty} \frac{1}{RT} \left[ \int_V^{V^*} \frac{RT}{V-nb} dV + \int_V^{V^*} \frac{V^* b_i nRT}{V(V-nb)^2} dV - \int_V^{V^*} \frac{V^* 2 \sum n_j a_{ij}}{V(V+nb)} dV \right. \\ & \left. + \int_V^{V^*} \frac{b_i n^2 a}{V(V+nb)^2} dV - \int_V^{V^*} \frac{RT}{V} dV \right] - \ln Z \quad (5.20) \end{aligned}$$

ahora la integración es llevada a cabo para cada uno de los fermios del lado derecho de la ecuación de arriba para obtener los siguientes resultados:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \int_V^{V^*} \frac{RT}{V-nb} dV = - RT \ln \frac{V-nb}{V^*} \quad (5.21.a)$$

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \int_V^{V^*} \frac{b_1 nRT}{(V-nb)^2} dV = \frac{b_1 nRT}{V-nb} \quad (5.21.b)$$

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \int_V^{V^*} \frac{2 \sum n_j a_{jj}}{V(V+nb)} dV = \frac{2 \sum n_j a_{jj}}{nb} \ln \left( \frac{V+nb}{V} \right) \quad (5.21.c)$$

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \int_V^{V^*} \frac{RT}{V} dV = - RT \ln (V/V^*) \quad (5.21.d)$$

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \int_V^{V^*} \frac{b_1 n^2 a}{V(V+nb)^2} dV = \frac{b_1 na}{b(V+nb)} + \frac{b_1 a}{b^2} \ln$$

$$\left( \frac{V+nb}{V} \right) \quad (5.21.e)$$

sustituyendo las ecuaciones (5.21.a) a (5.21.e) en la ecuación (5.20) y reorganizando ésta con la sustitución de las ecuaciones (5.7), (5.2) y (5.17), obtenemos finalmente:

$$\ln \bar{\phi}_i = (Z-1) b_i/b - \ln (Z-B) - \left( \frac{A}{B} \sum_{j=1}^c \frac{x_i a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left( \frac{Z+B}{Z} \right) \quad (5.22)$$

### V.3.1.3 Evaluación de $\bar{\phi}_i$ con la ecuación de PR

Sustituyendo la ecuación (5.2) en (5.8) y diferenciando la, obtenemos:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j, j \neq i} &= \frac{RT}{V-nb} \left( \frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{n_j, j \neq i} \\ &+ \frac{nRT}{V-nb} \left[ \frac{\partial (nb)}{\partial n_i} \right]_{n_j, j \neq i} \frac{1}{V(V+nb)+nb(V-nb)} \left[ \frac{\partial (n^2 a)}{\partial n_i} \right]_{n_j, j \neq i} \\ &+ \frac{2n^2 a(V-nb)}{(V^2+2nbV-n^2 b^2)^2} \left[ \frac{\partial (nb)}{\partial n_i} \right]_{n_j, j \neq i} \end{aligned} \quad (5.23)$$

sustituyendo las ecuaciones (5.16) hasta (5.19) en (5.23) y usando ésta en el lado derecho de la ecuación (5.14) obtenemos

$$\ln \bar{\phi}_i = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{RT} \left[ \int_V^{V^*} \frac{RT}{V-nb} dV + \int_V^{V^*} \frac{b_i n RT}{(V-nb)^2} dV + \int_V^{V^*} \frac{2 \sum_{j=1}^c n_j a_{ij}}{(V^2+2nbV-n^2b^2)} dV \right. \\ \left. + \int_V^{V^*} \frac{2b_i n^2 a (V-nb)}{(V^2+2nbV-n^2b^2)^2} dV - \int_V^{V^*} \frac{RT}{V} dV \right] - \ln Z \quad (5.24)$$

ahora las ecuaciones (5.21.a) a (5.21.e) son usadas junto con las siguientes integraciones

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \int_V^{V^*} \frac{2 \sum_{j=1}^c n_j a_{ij}}{(V^2+2nbV-n^2b^2)} dV = - \frac{2 \sum_{j=1}^c n_j a_{ij}}{nbc_3} + \ln \left( \frac{V+c_1nb}{V+c_2nb} \right) \quad (5.25.a)$$

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \int_V^{V^*} \frac{2b_i n^2 a (V-nb)}{(V^2+2nbV-n^2b^2)^2} dV = \frac{b_i n^2 a}{(V^2+2nbV-n^2b^2)} + \frac{b_i n^2 a}{V} \\ + \frac{b_i a}{c_3 b^2} \ln \left( \frac{V+c_1nb}{V+c_2nb} \right) \quad (5.25.b)$$

sustituyendo las ecuaciones arriba mencionadas en la ecuación (5.24) y reorganizando ésta con la sustitución de las ecuaciones (5.7), (5.2) y (5.17) obtenemos finalmente la siguiente expresión.

$$\ln \bar{\phi}_i = (Z-1) \ln b_i/b - \ln (Z-B) + \frac{A}{c_3 B} \left( 2 \sum_{j=1}^c \frac{X_j a_{ij}}{a} \right)$$

$$\left( \frac{b_i}{b} \right) \ln \left( \frac{Z+c_1 B}{Z+c_2 B} \right) \tag{5.26}$$

La ecuación de arriba es usada para evaluar el coeficiente de fugacidad con las siguientes constantes para usar la ecuación de PR.

$$c_1 = 1 + \sqrt{2} \tag{5.27.a}$$

$$c_2 = 1 - \sqrt{2} \tag{5.27.b}$$

$$c_3 = c_2 - c_1 \tag{5.27.c}$$

La ecuación (5.26) puede ser reducida a la ecuación (5.22) para la evaluación del coeficiente de fugacidad usando la ecuación de estado de SRK con las siguientes constantes.

$$c_1 = 1 \quad (5.28.a)$$

$$c_2 = 0 \quad (5.28.b)$$

$$c_3 = c_2 - c_1 \quad (5.28.c)$$

### V.3.2 Evaluación de entalpías de vapor y líquido (H y h).

La entalpia de líquido o vapor es obtenida combinando la entalpia del gas ideal ( $H^\circ$ ) y la corrección isotérmica a la entalpia del gas ideal (HDEP) de la manera siguiente.

$$H = \sum_{i=1}^c Y_i H_i^\circ + \text{HDEP} \quad (5.29.a)$$

$$h = \sum_{i=1}^c X_i H_i^\circ + \text{HDEP} \quad (5.29.b)$$

La entalpía del gas ideal es evaluada a la temperatura del sistema, pudiéndose usar la ecuación de seis coeficientes descrita por Passut y Danner (1972). El estado de referencia de su ecuación es de 0°R y está dada por la siguiente expresión

$$H_i^{\circ} = (A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 + E_i T^4 + F_i T^5) * \quad (5.30)$$

( mol, wt )<sub>i</sub>

### V.3.2.1 Evaluación de la corrección isotérmica a la entalpía del gas ideal (HDEP)

La corrección isotérmica a la entalpía del gas ideal es obtenida usando la siguiente relación termodinámica.

$$HDEP = H - H^* = \int_{P^* \rightarrow 0}^P \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (5.31)$$

usando las relaciones del punto triple

$$\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_v = -1 \quad (5.32)$$

la ecuación (5.31) es entonces rearrglada como

$$\text{HDEP} = \int_{\substack{P^* \rightarrow 0 \\ v^* \rightarrow \infty}}^{Pv} d(Pv) - \int_{v^* \rightarrow \infty}^v Pdv + \int_{v^* \rightarrow \infty}^v T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv \quad (5.33)$$

$$= Pv - P^*v^* + \int_{v^* \rightarrow \infty}^v \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right]_T dv \quad (5.34)$$

Los límites  $P^* \rightarrow 0$  y  $v^* \rightarrow \infty$  indican condiciones de gas - ideal y por lo tanto para gases ideales la siguiente relación es aplicada

$$P^*v^* = RT \quad (5.35)$$

sustituyendo la relación del gas ideal en la ecuación (5.34) y - rearrglandola se obtiene

$$\text{HDEP} = RT(Z-1) + \int_{v^* \rightarrow \infty}^v \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right]_T dv \quad (5.36)$$

el lado derecho de la ecuación de arriba es evaluado usando las - ecuaciones de estado.

Evaluación de HDEP con SRK

Diferenciando la ecuación (5.1) tenemos

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b} - \frac{a'(T)}{v(v+b)} \quad (5.37)$$

sustituyendo la ecuación (5.1) y (5.37) en la ecuación (5.36) y -  
rearrreglandola obtenemos

$$HDEP = RT(Z-1) - [ a'(T)T - a(T) ] \int_{v \rightarrow \infty}^v \frac{dv}{v(v+b)} \quad (5.38)$$

la ecuación (5.38) es simplificada llevando a cabo la integración  
requerida y sustituyendo las ecuaciones (5.7)

$$HDEP = RT(Z-1) + \frac{a'(T)T - a(T)}{b} \ln\left(\frac{Z+b}{Z}\right) \quad (5.39)$$

Evaluación de HDEP con PR

Diferenciando la ecuación (5.8) tenemos

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b} - \frac{a'(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (5.40)$$

sustituyendo la ecuación (5.8) y (5.40) en la ecuación (5.36) y -  
rearrreglandola se obtiene

$$\text{HDEP} = RT(Z-1) - [a'(T)T - a(T)] \int_{v \rightarrow \infty}^v \frac{dv}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (5.41)$$

simplificando la ecuación (5.41) llevando a cabo la integración y  
sustituyendo las ecuaciones (5.7) se obtiene

$$\text{HDEP} = RT(Z-1) + \frac{a(T) - a'(T)T}{c_3 b} \ln \left( \frac{Z+c_1 B}{Z+c_2 B} \right) \quad (5.42)$$

donde las constantes  $c_1$ ,  $c_2$  y  $c_3$  están definidas por las ecuacio-  
nes (5.27). La ecuación (5.42) puede ser reducida a la ecuación -  
(5.39) usando las constantes definidas por las ecuaciones (5.28)

La derivada  $a'(T)$  usada tanto en la ecuación de estado -  
de PR como en la de SRK, es obtenida diferenciando la ecuación --

(5.5.a) con respecto a la temperatura y reorganizando ésta como sigue

$$a'(T) = \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)_{X_j}$$

$$= - \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c X_i X_j a_{c_{ij}} \left( \frac{m_i}{T \cdot 5} + \frac{m_i m_j}{T \cdot 5} - \frac{m_i m_j T \cdot 5}{T \cdot 5 T \cdot 5} \right) \quad (5.43)$$

donde

$$a_{c_{ij}} = a_{c_i} \cdot 5 a_{c_j} \cdot 5 (1 - k_{ij})$$

V.3.3 Evaluación de las derivadas parciales  $(\partial H / \partial T)_{P, Y_j}$

y  $(\partial h / \partial T)_{P, X_j}$

Las derivadas parciales de las entalpias del líquido y el vapor, las cuales pueden ser definidas como calores específicos, son obtenidas diferenciando las ecuaciones (5.29.a) y (5.29.b) dando respectivamente

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, Y_j} = \sum_{i=1}^c Y_i \left(\frac{dH_i^{\circ}}{dT}\right) + \left[\frac{\partial (HDEP)}{\partial T}\right]_{P, Y_j} \quad (5.44.a)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{P, X_j} = \sum_{i=1}^c X_i \left(\frac{dH_i^{\circ}}{dT}\right) + \left[\frac{\partial (HDEP)}{\partial T}\right]_{P, X_j} \quad (5.44.b)$$

diferenciando ahora la ecuación (5.30) obtenemos el calor específico de un gas ideal

$$\left(\frac{dH_i^{\circ}}{dT}\right) = (B_i + 2C_i T + 3D_i T^2 + 4E_i T^3 + 5F_i T^4)^*$$

(mol. wt.)<sub>i</sub>

(5.45)

Para evaluar la derivada parcial de HDEP con respecto a la temperatura usando las ecuaciones de estado que se han estado manejando se procede de la manera descrita, en la sección siguiente.

### V.3.3.1 Evaluación de $\left[ \frac{\partial(\text{HDEP})}{\partial T} \right]_{P, X_j}$

La derivada parcial de la corrección a la entalpia -- del gas ideal con respecto a la temperatura, conocida también -- como corrección de calor específico, es obtenida analíticamente diferenciando la ecuación (5.42) como sigue

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial(\text{HDEP})}{\partial T} \right]_{P, X_j} &= R(Z-1) + RTZ_T - \frac{a'(T)}{c_3 b} \ln \left( \frac{Z+c_1 B}{Z+c_2 B} \right) \\ &+ \frac{a(T) - a'(T)T}{c_3 b} \left( \frac{Z_T + c_1 B_T}{Z+c_1 B} \right) \\ &- \frac{Z_T + c_2 B_T}{Z+ c_2 B} \end{aligned} \quad (5.46)$$

La expresión matemática para  $a''(T)$  es obtenida diferen-

ciendo la ecuación (5.43) y reorganizando de la manera siguiente

$$a''(T) = \left( \frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \right)_{X_j}$$

$$= \frac{0.5}{T^{1.5}} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c X_i X_j a_{c_i}^{.5} a_{c_j}^{.5}$$

$$(1-k_{ij}) \frac{m_i}{T^{c_i} \cdot 0.5} (1+m_j) \quad (5.47)$$

Las derivadas  $A_T$  y  $B_T$  son evaluadas diferenciando las ecuaciones (5.7.b) y (5.7.c)

$$A_T = \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{P, X_j} = - \frac{2A}{T} Aa'(T)/a \quad (5.48.a)$$

$$B_T = \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_{P, X_j} = - B/T \quad (5.48.b)$$

donde  $a'(T)$  está definida por la ecuación (5.43)

El término  $Z_T$  es evaluada usando la ecuación de estado de SRK o PR, de la siguiente manera:

Diferenciando la ecuación (5.6) en éste caso para usar SRK, lo que da

$$Z_T = \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, X_j} = \frac{(B-Z)A_T + (A+Z+2BZ)B_T}{3Z^2 - 2Z + (A-B-B^2)} \quad (5.49.a)$$

diferenciando ahora la ecuación (5.11) para usar la ecuación de PR, tenemos que

$$Z_T = \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, X_j} = \frac{(B-Z)A_T + (A-2B-3B^2-Z^2+6BZ+2Z)B_T}{3Z^2 - (1-B)2Z + (A-2B-3B^2)} \quad (5.49.b)$$

donde  $A$ ,  $B$ ,  $A_T$  y  $B_T$  están definidas por las ecuaciones (5.7) y (5.48)

La ecuación (5.46) es usada para evaluar la derivada parcial de la entalpia con las constantes  $c_1$ ,  $c_2$  y  $c_3$  definidas por las ecuaciones (5.27) para usar las ecuaciones de estado de PR y con las ecuaciones (5.28) para usar SRK.

V.3.4 Evaluación de la derivada parcial de  $K_i$  con respecto a la temperatura  $(\partial K_i / \partial T)_{P, X_i}$

Diferenciando la ecuación (5.13) con respecto a la temperatura tenemos

$$\left( \frac{\partial K_i}{\partial T} \right)_{P, X_i} = K_i \left( \frac{\partial \ln \bar{\phi}_i^L}{\partial T} - \frac{\partial \ln \bar{\phi}_i^V}{\partial T} \right)_{P, X_i} \quad (5.50)$$

Para evaluar las parciales entre paréntesis, se procede de acuerdo a la siguiente sección.

V.3.4.1 Evaluación de  $[\partial(\ln \bar{\phi}_i) / \partial T]_{P, X_j}$

La derivada parcial del coeficiente de fugacidad es obtenida reescribiendo la ecuación (5.26) y diferenciando con respecto a la temperatura, lo que da:

$$\ln \bar{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln (Z-B) + CD_i E \quad (5.51)$$

donde:

$$C = A/c_3 B \quad (5.52.a)$$

$$D_i = 2 \frac{\sum_{j=1}^c X_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \quad (5.52.b)$$

$$E = \ln \left( \frac{Z+c_1 B}{Z+c_2 B} \right) \quad (5.52.c)$$

diferenciando ahora (5.51)

$$\left[ \frac{\partial (\ln \bar{\phi}_i)}{\partial T} \right]_{P, X_j} = \frac{b_i}{b} Z_T - \frac{Z_T - B_T}{Z-B} + C D_i E$$

$$\left( \frac{C_T}{C} + \frac{D_{iT}}{D_i} + \frac{E_T}{E} \right) \quad (5.53)$$

donde  $C_T$ ,  $D_{iT}$  y  $E_T$  son obtenidas diferenciando las ecuaciones (5.52) y reorganizando como sigue:

$$C_T = \left( \frac{\partial C}{\partial T} \right)_{P, X_j} = C(A_T/A - B_T/B) \quad (5.54)$$

$$D_{iT} = \frac{2 \sum_{j=1}^c X_j a'_{ij}}{a} - \frac{2 \sum_{j=1}^c X_j a_{ij} a'(T)}{a^2} \quad (5.55.a)$$

$$\text{donde } a'_{ij} = 0.5 a_{ij} (a'_i/a_i + a'_j/a_j) \quad (5.55.b)$$

El término  $a'_i(T)$  es evaluada diferenciando la ecuación (5.5.a) y reorganizando ésta de la manera siguiente

$$a_i(T) = a_{ci} \left[ 1 + m_i \left[ 1 - (T/T_{ci})^{.5} \right] \right]^2$$

$$a'_i(T) = \frac{d[a_i(T)]}{dT} = m_i \left( \frac{a_i a_{ci}}{T T_{ci}} \right)^{.5} \quad (5.56)$$

$$E_T = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P, X_j} = \frac{Z_T + c_1 B_T}{Z + c_1 B} - \frac{Z_T + c_2 B_T}{Z + c_2 B} \quad (5.57)$$

en donde  $A_T$ ,  $B_T$  y  $Z_T$  están definidas por las ecuaciones (5.48) y (5.49)

La ecuación (5.53) es usada para evaluar la derivada parcial del coeficiente de fugacidad con respecto a la temperatura con las constantes  $c_1$ ,  $c_2$  y  $c_3$  dadas por las ecuaciones (5.27) para usar PR y (5.28) para usar SRK.

### V.3.5 Evaluación de $\left[ \frac{\partial K_i}{\partial X_i} \right]_{P,T}$

Para la obtención de la derivada parcial de la relación de equilibrio con respecto a la composición de la fase líquida, la ecuación (5.13) es diferenciada para obtener:

$$\left( \frac{\partial K_i}{\partial X_i} \right)_{P,T} = K_i \left( \frac{\partial \ln \bar{\phi}_i^L}{\partial X_i} - \frac{\partial \ln \bar{\phi}_i^V}{\partial X_i} \right)_{P,T} \quad (5.58)$$

El coeficiente de fugacidad de la fase vapor es función de la composición de ésta fase y así la ecuación (5.58) es reorganizada usando la relación de equilibrio (ecuación (2.2)) para obtener

$$\left( \frac{\partial K_i}{\partial X_i} \right)_{P,T} = \frac{K_i \left[ \left( \frac{\partial \ln \bar{\phi}_i^L}{\partial X_i} \right)_{P,T} - K_i \left( \frac{\partial \ln \bar{\phi}_i^V}{\partial Y_i} \right)_{P,T} \right]}{\left[ 1 + Y_i \left( \frac{\partial \ln \bar{\phi}_i^V}{\partial Y_i} \right)_{P,T} \right]}$$

En la obtención de las derivadas parciales del coeficiente de fugacidad con respecto a las composiciones de cada fase, las fracciones mol de los componentes en las correspondientes fases -- son normalizadas de tal manera que la suma es 1.0. Entonces obtenemos el valor numérico de las derivadas parciales, usando las siguientes aproximaciones.

$$\left( \frac{\partial \ln \bar{\phi}_i^L}{\partial X_i} \right)_{P,T} = \left( \frac{\partial \ln \bar{\phi}_i^L}{\partial X_i} \right)_{P,T,n_j, j \neq i}$$

$$\left( \frac{\partial \ln \bar{\phi}_i^V}{\partial Y_i} \right)_{P,T} = \left( \frac{\partial \ln \bar{\phi}_i^V}{\partial Y_i} \right)_{P,T,n_j, j \neq i}$$

por lo tanto el problema se reduce a la evaluación de  $\left[ \frac{\partial (\ln \bar{\phi}_i)}{\partial X_i} \right]_{P,T,n_j, j \neq i}$ , la cual se deduce en la sección siguiente:

#### V.3.5.1 Evaluación de $\left[ \frac{\partial (\ln \bar{\phi}_i)}{\partial X_i} \right]_{P,T,n_j, j \neq i}$

Esta derivada es obtenida diferenciando la ecuación -- (5.51) con respecto a la composición.

$$\left[ \frac{\partial (\ln \bar{\phi}_1)}{\partial X_i} \right]_{P,T,n_j, j \neq i} = \frac{b_1}{b} Z_x - \frac{Z_x - B_x}{Z-B} CD_1 E$$

$$\left( \frac{C_x}{C} + \frac{D_{ix}}{D} + \frac{E_x}{E} \right) \quad (5.60)$$

$C_x$ ,  $D_{ix}$ , y  $E_x$  son obtenidas diferenciando las ecuaciones (5.52) - para obtener

$$C_x = \left( \frac{\partial C}{\partial X_i} \right)_{P,T,n_j, j \neq i} = C(A_x/A - B_x/B) \quad (5.61.a)$$

$$D_{ix} = \frac{2}{a} \sum_{j=1}^c \frac{\partial X_j}{\partial X_i} a_{1j} - \frac{2 \sum X_j a_{1j}}{a^2} * \left( \frac{\partial a}{\partial X_i} \right)_{T,n_j, j \neq i} + b_1/b^2 \left( \frac{\partial b}{\partial X_i} \right)_{n_j, j \neq i} \quad (5.61.b)$$

$$E_x = \left( \frac{\partial E}{\partial X_i} \right)_{P,n_j, j \neq i} = \frac{Z_x + c_1 B_x}{Z + c_1 B} - \frac{Z_x + c_2 B_x}{Z + c_2 B} \quad (5.61.c)$$

Las derivadas parciales en las ecuaciones arriba mencio-  
nadas son evaluadas de la manera siguiente:

$$\frac{\partial X_j}{\partial X_i} = 1 \quad \text{cuando } j = i \quad (5.62.a)$$

para  $j \neq i$  entonces

$$\left( \frac{\partial X_j}{\partial X_i} \right)_{j \neq i} = \frac{\partial (n_j/n)}{\partial (n_i/n)} = \frac{x_j}{(1-x_i)} \quad (5.62.b)$$

Similarmente la siguiente ecuación es obtenida para la -  
derivada parcial de "a" con respecto a la composición.

$$\left( \frac{\partial a}{\partial X_i} \right)_{T, n_j, j \neq i} = 2 \sum_{j=1}^c X_j a_{ij} - 2 \sum_{j=1}^c \sum_{k=1, k \neq i}^c \frac{X_k X_j a_{kj}}{(1-X_i)}$$

la cual puede ser simplificada

$$\left( \frac{\partial a}{\partial X_i} \right)_{T, n_j, j \neq i} = 2 \left[ \frac{\sum_{j=1}^c X_j a_{ij} - a}{(1-X_i)} \right] \quad (5.63)$$

La derivada parcial  $(\partial b / \partial X_i)_{n_j, j \neq i}$  es evaluada usando el mismo procedimiento que para la ecuación (5.63) para obtener los siguientes resultados

$$(\partial b / \partial X_i)_{n_j, j \neq i} = (b_i - b) / (1 - X_i) \quad (5.64)$$

ahora diferenciando las ecuaciones (5.7.b) y (5.7.c) se obtiene

$$A_x = (\partial A / \partial X_i)_{P, T, n_j, j \neq i} = A/a (\partial a / \partial X_i)_{T, n_j, j \neq i} \quad (5.65.a)$$

$$B_x = (\partial B / \partial X_i)_{P, T, n_j, j \neq i} = B/b (\partial b / \partial X_i)_{n_j, j \neq i} \quad (5.65.b)$$

donde las derivadas  $(\partial a / \partial X_i)$  y  $(\partial b / \partial X_i)$  son evaluadas usando las ecuaciones (5.63) y (5.64). La derivada parcial  $Z_x$  es obtenida diferenciando la ecuación (5.6) si se usa SRK.

$$Z_x = (\partial Z / \partial X_i)_{P, T, n_j, j \neq i} \quad (5.66.a)$$

$$= \frac{(B-Z)A_x + (A+Z+2BZ)E_x}{3Z^2 - 2Z + (A-B-B^2)}$$

si se va a usar PR entonces la ecuación (5.11) es derivada para -  
obtener

$$Z_x = \left( \frac{\partial Z}{\partial X_i} \right)_{P,T,n_j,j \neq i}$$

$$= \frac{(B-Z)A_x + (A-2B-3B^2-Z^2+6BZ+2Z)B_x}{3Z^2 - (1-B)2Z + (A-2B-3B^2)} \quad (5.66.b)$$

donde  $A_x$  y  $B_x$  están definidas por las ecuaciones (5.65).

La ecuación (5.60) es usada para evaluar la derivada parcial del coeficiente de fugacidad con respecto a la composición -- con las constantes  $c_1$ ,  $c_2$  y  $c_3$  dadas por las ecuaciones (5.27) para usar PR y por las ecuaciones (5.28) para usar SRK.

#### V.4 Evaluación de las propiedades físicas requeridas por las ecuaciones de SRK y PR para fracciones de petróleo.

Los cálculos para fracciones de crudo convencional y aceites pesados en la industria petrolera, requiere la estimación de -- propiedades termodinámicas de mezclas de petróleo. Una mezcla de -

petróleo es usualmente especificada por su curva de punto de ebullición (CPE), la cual es obtenida usando un procedimiento experimental estandarizado, graficando el punto normal de ebullición - contra el por ciento en volumen de destilado líquido. Basándose - en la curva (CPE), la mezcla es dividida en algunas fracciones, - cada fracción aunque consiste de una mezcla de compuestos, es tratada para propósitos de cálculo como un componente hipotético, - con una definida temperatura normal de ebullición promedio. La - composición molar de la mezcla es calculada a partir de la composición volumétrica obtenida de su curva (CPE) y usando los datos de gravedad específica (SPGR) y peso molecular (MW) para cada - fracción. La (SPGR) y el (MW) para una fracción pueden ser evaluadas a partir de su temperatura de ebullición (BP) usando ya - sea gráficas del API Data Book (1971) ó las relaciones de Bergman (1976).

La información anterior es usada para evaluar los datos requeridos, para usar las ecuaciones de PR y SRK. Los datos - de entrada de componentes puros requeridos por las ecuaciones de estado son básicamente, temperatura crítica, presión crítica y - el factor acéntrico. Conforme el peso molecular de una fracción de petróleo crece, por el incremento en el número de parafinas - isómeras y la aparición de naftenos y aromáticos, hacen la evaluación de propiedades críticas y acéntricas de la fracción de petróleo pesado, relativamente difícil. Las correlaciones gráficas - presentadas en el API Data Book (1971) son inapropiadas para -

computadoras y además las fracciones pesadas con grados API menores que cero, caen fuera del rango de estas curvas. Algunos autores (Cavett, Bergman, Hopke-Lin), han propuesto correlaciones para evaluar las propiedades críticas y acentricidad de fracciones de petróleo usando su temperatura de ebullición y sus grados API. En la presente tesis se dan tres opciones para la evaluación de los datos requeridos para el uso de las ecuaciones de estado de SRK o PR.

(i) Método de Cavett (1962)

(ii) Método de Bergman (1976)

(iii) Método de Hopke-Lin (1974)

Las correlaciones descritas en cada uno de los métodos de arriba hacen uso de los grados API y factores de caracterización (UOPK), los cuales son evaluados usando, gravedad específica y temperatura normal de ebullición promedio para una fracción. Bergman ha propuesto ecuaciones empíricas para evaluar la densidad y peso molecular de una fracción a partir de su punto de ebullición (BP) en (°F) usando datos experimentales arriba del punto de ebullición de 275°C. Sus ecuaciones son:

$$MW = 54.389 + .17566(BP) + 1.2102(BP/100)^2 + .22885 (BP/100)^3$$

(5.67)

$$D(\text{gm/cc}) = MW 8.597 \cdot 10^{-3} + 5.647 \cdot 10^{-6} (BP) - 8.303 \cdot 10^{-8} (BP)^2$$

(5.68)

$$+ 1.513 \cdot 10^{-10} (BP)^3 - 8.742 \cdot 10^{-14} (BP)^4$$

El peso molecular es usado para evaluar la entalpia del gas ideal en los cálculos. La ecuación (5.67) para la obtención del peso molecular puede ser extrapolada en un amplio rango de -- temperaturas de ebullición. Sin embargo la ecuación (5.68) es es trictamente recomendada para compuestos con una temperatura de -- ebullición menor que 275°C.

Los grados API y el factor de caracterización pueden -- ser calculados de la manera siguiente:

$$SPGR = D_{25^{\circ}\text{C}} / 0.98907$$

(5.69)

$$API = 141.5/SPGR - 131.5$$

(5.70)

$$UOPK = (BP + 459.67)^{1/3} / SPGR$$

(5.71)

Con ésta información los siguientes métodos pueden ser usados para evaluar los datos de entrada requeridos por las ecuaciones de estado de PR ó SRK.

#### V.4.1 Método de Cavett

En 1962 Cavett, propuso correlaciones para el cálculo de las propiedades requeridas por el método de Chao y Seader (1961) para componentes hipotéticos. Su correlación requiere de promedios y promedios cúbicos de las temperaturas de ebullición. Aunque éstas temperaturas pueden ser evaluadas a partir de la temperatura de ebullición normal usando las correlaciones gráficas del API Data book (1971) todas las temperaturas promedio de ebullición son aproximadas a la temperatura promedio en el punto normal de ebullición. La correlación para la obtención de las propiedades críticas pueden entonces ser descritas como

$$T_c = a_0 + a_1(BP) + a_2(BP)^2 + a_3(API)(BP) + a_4(BP)^3 + a_5(API)(BP)^2 + a_6(API)^2(BP)^2 \quad (5.72)$$

$$\log P_c = b_0 + b_1(BP) + b_2(BP)^2 + b_3(BP)^3 + b_4(API)(BP) + b_5(API)(BP)^2 + b_6(API)^2(BP)^2 + b_7(API)^2(BP)^2 \quad (5.73)$$

donde las constantes  $a_0$  hasta  $a_6$  y  $b_0$  hasta  $b_7$  son tabuladas en la tabla 1.

El factor acéntrico es calculado usando la ecuación de Edmister (1958), como sigue:

$$\omega = 3/7 \log .(P_c/14.73) / (T_c/T_B - 1.0) - 1.0$$

(5.74)

Las ecuaciones (5.72) hasta (5.74) han sido usadas para las fracciones con grados API mayores que cero pero no son apropiadas para fracciones pesadas con grados API menores que cero.

#### V.4.2 Método de Bergman

Bergman (1976), propuso un método para evaluar las propiedades críticas y la acentricidad basado en el análisis de para

finas, naftenos y aromáticos (PNA) de fracciones de petróleo. Las propiedades para fracciones las cuales consisten de una mezcla de compuestos son evaluadas usando la siguiente relación general

$$X = PX^P + NX^N + AX^A \quad (5.75)$$

donde,

$X, X^P, X^N, X^A$  = Propiedades de la mezcla, parafinas, naftenos y aromáticos respectivamente

$P, N, A$  = Fracción mol de parafinas, nafténicos y aromáticos respectivamente.

Si el análisis (PNA) no es especificado, es calculado en base másica como sigue

$$P_w + N_w + A_w = 1 \quad (5.76)$$

donde:

$P_w, N_w, A_w$  = Fracción másica de parafinas, nafténicos y aromáticos, respectivamente.

Suponiendo que el volumen líquido es la suma de los volúmenes de los constituyentes, entonces el volumen de mezcla es calculado como

$$\frac{1}{D} = \frac{P_w}{D_p} + \frac{N_w}{D_N} + \frac{A_w}{D_A} \quad (5.77)$$

donde:

$D, D_p, D_N, D_A$  = densidad de la mezcla, parafinas, nafténicos y aromáticos, respectivamente

La fracción másica de aromáticos está relacionada con el UOPK de la siguiente manera:

$$A_w = 8.47 - 0.7 * UOPK \quad (5.78)$$

Las ecuaciones (5.76) hasta (5.78) son resueltas simultáneamente para la obtención de  $P_w, N_w$  y  $A_w$ . Si se requiere, en los cálculos, un valor mínimo de 0.2 es asegurado para el contenido de parafinas ( $P_w$ ) incrementado la cantidad de aromáticos ( $A_w$ ). Entonces las fracciones másicas son convertidas en fracciones mol a partir de las siguientes relaciones

$$CN = (MW - 88) / 14 + 7$$

$$MWP = 86 + 14.03 (CN - 6)$$

$$MWN = MWP - 9$$

$$MWA = MWP - 22$$

donde:

MW, MWP, MWN, MWA = Peso molecular de la mezcla, parafinas -  
nafténicos y aromáticos, respectivamente.

$$S_M = \frac{P_w}{MWP} + \frac{N_w}{MWN} + \frac{A_w}{MWA}$$

$$P = (P_w/MWP) / S_M$$

$$N = (N_w/MWN) / S_M$$

$$A = (A_w/MWA) / S_M$$

Las propiedades críticas de las parafinas, nafténicos y aromáticos son evaluadas usando las siguientes ecuaciones:

$$TCP = a_p0 + a_p1(BP) + a_p2(BP)^2$$

$$TCN = a_{N0} + a_{N1}(BP) + a_{N2}(BP)^2 + a_{N3}(BP)^3$$

$$TCA = a_{A0} + a_{A1}(BP) + a_{A2}(BP)^2 + a_{A3}(BP)^3$$

$$PCP = b_{p0} + b_{p1}(BP) + b_{p2}(BP)^2 + b_{p3}(BP)^3$$

$$PCN = b_{N0} + b_{N1}(BP) + b_{N2}(BP)^2 + b_{N3}(BP)^3$$

$$PCA = b_{A0} + b_{A1}(BP) + b_{A2}(BP)^2 + b_{A3}(BP)^3$$

$$WP = c_{p0} + c_{p1}(BP) + c_{p2}(BP)^2$$

$$WN = WP - 0.075 \quad \text{Para CN=8,9 y 10}$$

$$WN = .26, .27 \text{ y } .35 \quad \text{Para CN=8,9 y 10 respectivamente}$$

$$WA = WP - 0.10$$

Las constantes en las ecuaciones de arriba son tabuladas en la Tabla 2.

Las propiedades de la mezcla pueden entonces ser calculadas usando la relación dada por (5.75) de la manera siguiente:

$$T_c = P*TCP + N*TCN + A*TCA$$

$$P_c = P*PCP + N*PCN + A*PCA$$

$$\omega = P*WP + N*WN + A*WA$$

El factor acéntrico puede ser alternativamente calculado usando la ecuación (5.74) de Edmister (1958).

Las correlaciones arriba mencionadas son usadas para las fracciones de petróleo que tengan temperaturas normales de ebullición promedios de 275°C ó menores. Para fracciones con puntos de ebullición mayores, tal como el  $c_{15}^+$ , Bergman, ha hecho uso del método de Cavett.

#### V.4.3 Método de Hopke - Lin.

Hopke y Lin (1974) presentaron correlaciones gráficas para evaluar el volumen crítico, temperatura crítica y factor acéntrico de parafinas, nafténicos y aromáticos. Sus correlaciones gráficas fueron ajustadas con ecuaciones empíricas para facilitar su uso con las ecuaciones de estado de SRK o PR. El método es extendido para evaluar la presión crítica, usando la relación entre el factor de compresibilidad crítico y el factor acen

tráfico como lo describe Hougen, Watson y Ragatz (1959).

Al igual que en el método de Bergman, este método hace uso de el análisis (PNA) el cual si no es especificado es calculado en base molar como sigue:

$$P + N + A = 1 \quad (5.79)$$

suponiendo que el volumen del líquido es aditivo

$$\frac{1}{SG} = \frac{P}{SGP} + \frac{N}{SGN} + \frac{A}{SGA} \quad (5.80)$$

donde:

SG, SGP, SGN, SGA = Gravedad específica de la mezcla, parafinas, nafténicos y aromáticas, respectivamente.

Las gravedades específicas son evaluadas usando las siguientes correlaciones

$$SGP = 0.625 + 0.00030 (BP)$$

$$SGN = 0.732 + 0.00018 (BP)$$

$$SGA = 0.860 + 0.0006 (BP)$$

El contenido de aromáticos es relacionado al UOPK como sigue:

$$A = 0.595 - 0.55 (\text{UOPK} - 11) \quad (5.81)$$

Todas las ecuaciones de (5.79) a (5.81) son resueltas simultáneamente para obtener P, N, A. En los cálculos el contenido de aromáticos y nafténicos es restringido a el valor máximo de 0.55 y 0.70 respectivamente. Si el contenido de nafténicos y aromáticos es máximo el contenido de parafinas se supone de 0.1 y el contenido de naftenos y aromáticos son distribuidos en la relación de 55:70.

Las propiedades críticas de parafinas (P), naftenos y aromáticos (A) son evaluadas usando las siguientes ecuaciones, -- las cuales son obtenidas por ajuste de las correlaciones gráficas de Hopke y Lin.

$$\text{CNP} = 2.335 + 0.022222 (\text{BP})$$

$$\text{CNN} = \text{CNP} - 0.222$$

$$\text{CNA} = \text{CNP} - 0.400$$

$$\text{TCP} = 555 + 60 (\text{CNP}) \quad \text{Para } \text{CNP} < 7$$

$$\text{TCP} = 660 + 45 (\text{CNP}) \quad \text{Para } 7 \leq \text{CNP} \leq 8$$

TCP	=	375 + 75 (CNP)	Para 8 < CNP < 11
TCP	=	830 + 30 (CNP)	Para CNP ≥ 11
TCN	=	710 + 45 (CNN)	Para CNN ≤ 7
TCN	=	680 + 50 (CNN)	Para CNN > 7
TCA	=	685 + 55 (CNA)	
VCP	=	0.20 + .95 (CNP)	
VCN	=	-0.90 + .95 (CNN)	
VCA	=	-0.95 + .85 (CNA)	
WP	=	.05 (CNP)	
WN	=	.05 (CNN)	
WA	=	.05 (CNA) - .1	

Las propiedades de mezclas, entonces pueden ser evaluadas usando la relación descrita por la ecuación (5.75) como sigue:

$$T_c = P*TCP + N*TCN + A*TCA \quad (5.82)$$

$$v_c = P*VCP + N*VCN + A*VCA \quad (5.83)$$

$$w = P*WP + N*WN + A*WA \quad (5.84)$$

La presión crítica es evaluada usando las siguientes relaciones

$$Z_c = 1/(1.28\omega + 3.41)$$

$$P_c = Z_c RT_c/V_c$$

donde la R, es la constante universal de los gases.

El factor acéntrico en la ecuación (5.84) puede alternativamente se evaluado usando la ecuación (5.74) de Edmister.

El método de Hopke-Lin, ha sido usado para las fracciones que el método Bergman, o el de Cavett, no es apropiado para evaluar los datos requeridos para el uso de las ecuaciones de PR o SRK.

#### V.4.4 Comentarios adicionales a los métodos.

Los métodos mencionados son adaptados para la evaluación de los datos requeridos para el uso de las ecuaciones de estado de SRK o PR en la generación de las propiedades termodinámicas de mezclas de petróleo. Estos métodos como podrá notarse re-

quieren la identificación de una fracción de petróleo por su temperatura normal de ebullición promedio y gravedad específica. La ecuación (5.68) de Bergman puede ser usada para evaluar la gravedad específica, para una fracción con punto de ebullición normal promedio de 275°C o menores pero suele ser recomendable especificar la temperatura de ebullición y la gravedad específica independientemente. Entonces los datos requeridos son evaluados usando los siguientes puntos de vista.

- i) Para fracciones con temperatura normal de ebullición menores de 275°C, el método de Bergman es usado para evaluar las propiedades críticas y acentricidad.
- ii) Para fracciones con temperatura normal de ebullición, mayores a 275°C y con grados API mayores de cero, el método de Cavett es usado.
- iii) Para fracciones de Petróleo pesado con grados API menores que cero, el método de Hopke-Lin es usado para evaluar los datos requeridos por SRK ó PR.

Además de las propiedades críticas y acentricidad, los cálculos requieren los datos de los coeficientes para la entalpía del gas ideal. Estos coeficientes son evaluados usando las corre-

laciones propuestas por Cavett, con ligeras modificaciones para facilitar su uso con la relación polinomial de seis coeficientes de la entalpia del gas ideal descrita por la ecuación (5.30). -- Los coeficientes son determinados a partir del conocimiento de -- los grados API y factor de caracterización (UOPK) para una frac-- ción, usando las siguientes ecuaciones:

$$A_i = A_0 + A_1(\text{API}) + A_2(\text{API})^2 + A_3(\text{API})^3 + A_4(\text{UOPK}) \\ + A_5(\text{UOPK})^2 + A_6(\text{UOPK})^3 + A_7(\text{API})(\text{UOPK})$$

$$B_i = B_0 + B_1(\text{API}) + B_2(\text{API})^2 + B_3(\text{API})^3 + B_4(\text{UOPK}) \\ + B_5(\text{UOPK})^2 + B_6(\text{UOPK})^3$$

$$C_i = C_0 + C_1(\text{API})$$

$$D_i = D_0 + D_1(\text{API})$$

$$E_i = 0$$

$$F_i = 0$$

donde las constantes  $A_0$  hasta  $A_7$  y  $B_0$  hasta  $B_6$ ,  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $D_0$ ,  $D_1$ , -- son especificadas en la tabla 1.

TABLA 1

CONSTANTES PARA  $T_c$ ,  $P_c$  Y  $H^\circ$  USANDO EL METODO DE CAVETT

a	b	A	B	C	D
768.07121	2.8290406	832.64561	-1.2114184	$0.33841783 \times 10^{-3}$	$-0.56334748 \times 10^{-7}$
1.7133693	$0.94120109 \times 10^{-3}$	3.4045702	$0.19951936 \times 10^{-3}$	$-0.18484110 \times 10^{-6}$	$0.91745019 \times 10^{-11}$
$-0.10834003 \times 10^{-2}$	$-0.30474749 \times 10^{-5}$	-5.3499516	$0.17024654 \times 10^{-5}$	-	-
$-0.89212579 \times 10^{-2}$	$0.15184103 \times 10^{-8}$	3.603808	$-0.14886832 \times 10^{-7}$	-	-
$0.38890584 \times 10^{-6}$	$-0.2087611 \times 10^{-4}$	2.768830	$0.88395563 \times 10^{-1}$	-	-
$0.5309492 \times 10^{-5}$	$0.11047899 \times 10^{-7}$	-10.926657	$0.42934703 \times 10^{-2}$	-	-
$0.327116 \times 10^{-7}$	$0.13949619 \times 10^{-9}$	0.4929319	$-0.30836492 \times 10^{-3}$	-	-
-	$-0.48271599 \times 10^{-7}$	$-5.9563889 \times 10^{-3}$	-	-	-

TABLA 2  
 CONSTANTES PARA  $T_c$ ,  $P_c$  Y  $\omega$  USANDO EL METODO DE BERGMAN

## Parafinas

	$a_p$	$b_p$	$c_p$
0	275.2257	573.0013	0.1396498
1	1.2061	-1.13707	$0.9003 * 10^{-3}$
2	$-0.32984 * 10^{-3}$	$0.131625 * 10^{-2}$	$0.23288 * 10^{-6}$
3		$-0.851028 * 10^{-6}$	

## Naf tenos

	$a_N$	$b_N$
0	156.8906	726.4141
1	2.6077	-1.32745
2	$-0.38009 * 10^{-2}$	$0.984605 * 10^{-3}$
3	$0.25438 * 10^{-5}$	$-0.451693 * 10^{-6}$

## Aromáticos

	$a_A$	$b_A$
0	289.5354	1184.514
1	1.70168	-3.44681
2	$-0.158425 * 10^{-2}$	$0.453116 * 10^{-2}$
3	$0.82358 * 10^{-6}$	$-0.234164 * 10^{-5}$

### V.5 Método de contribución de grupos UNIFAC.

Cuando en la mezcla a destilar se encuentran presentes moléculas polares o polímeros, no es apropiado aplicar las ecuaciones de estado para el cálculo de las  $K_i$ 's debido a la gran asociación entre moléculas, especialmente se tienen problemas para el cálculo de las propiedades de la fase líquida. Por lo que es conveniente expresar las relaciones de equilibrio como:

$$K_i = \gamma_i f_i^o / \bar{\phi}_i^V P \quad (5.85)$$

la ecuación (5.85) a diferencia de la ecuación (5.12), en la cual se ha relacionado la fugacidad con propiedades volumétricas, la fugacidad de la fase líquida se ha puesto en función del coeficiente de actividad  $\gamma_i$  y de la fugacidad del componente  $i$  en el estado estándar  $f_i^o$ ; la cual puede ser calculada como sigue:

$$f_i^o = P_i^o \bar{\phi}_i^o \cdot P_{OY_i} \quad (5.86)$$

donde  $P_i^o$  es la presión de vapor del componente puro a la temperatura del sistema y  $\bar{\phi}_i^o$  es el coeficiente de fugacidad del componente puro en la saturación.  $P_{OY_i}$  es la corrección de Poynting, que frecuentemente está cercana a la unidad. Los valores de  $\bar{\phi}_i^V$  en (5.85) y  $\bar{\phi}_i^o$  en (5.86) pueden ser estimados a partir de una ecuación de estado como la virial, la cual puede ser truncada des

pués del segundo término. El segundo coeficiente virial puede ser calculado utilizándose el método de Hayden y O'Connell (1975) los cuales toman en cuenta los diferentes tipos de fuerzas intermoleculares que contribuyen al segundo coeficiente virial. De lo anterior el problema se reduce a calcular el coeficiente de actividad, para lo cual se tienen dos opciones. La primera es a partir de los llamados "modelos de coeficientes de actividad" (Wilson, NRTL, UNIQUAC, etc.). La otra posibilidad para calcular  $\gamma_i$  es utilizar los "modelos de contribución de grupos", entre los más importantes en su género se encuentran, ASOG y UNIFAC, de éste último se habla con más detalle puesto que también se usa en el programa de cómputo.

El método de contribución de grupos UNIFAC (Universal -- functional group activity coefficient), fué publicado en su primera versión en 1975 basado en el modelo UNIQUAC (Universal Quasi--- Chemical). Posteriormente mediante un esfuerzo sistemático tendiente a la reducción de datos a utilizar para el cálculo de  $\gamma_i$ , se llegó a una versión de UNIFAC con un mayor potencial. Este esfuerzo fué llevado a cabo principalmente por Fredenslund y otros (1977), dando como resultado que el método UNIFAC haya sido sustancialmente ampliado más allá de sus objetivos originales.

El método UNIFAC está basado en el concepto de "solución de grupos", entendiéndose como grupos aquellas unidades estructurales tales como:  $\text{CH}_3$ , OH y otras, las cuales cuando se unen forman

las moléculas de las cuales se originan, esto trae como consecuencia que una mezcla líquida se deba considerar como una solución de grupos y no como una solución de moléculas, entonces los coeficientes de actividad son determinados por las propiedades de los grupos en la solución, en lugar de las propiedades de las moléculas.

En UNIFAC, la energía de exceso de Gibbs de una solución, se supone que es la contribución de dos cantidades, una asociada con la diferencia molecular en tamaño y forma y la otra, asociada con la interacción energética entre los grupos. Como consecuencia de ésta suposición el logaritmo de el coeficiente de actividad  $\gamma_i$  puede ser escrito como

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (5.87)$$

donde  $\gamma_i^C$  es la parte combinatoria y  $\gamma_i^R$  es la parte residual.

El coeficiente de actividad combinatorio es la parte que toma en cuenta las diferencias moleculares, tanto en tamaño como en forma. Este coeficiente es calculado de la misma manera que en UNIQUAC:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \phi_i / X_i + Z/2 q_i \ln \theta_i / \phi_i + \ell_i - \phi_i / X_i - \sum_j X_j \ell_j$$

$$L_i = Z/2 (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (5.89)$$

$$Z = 10 \quad (5.90)$$

$$\theta_i = q_i X_i / \sum_j q_j X_j \quad (5.91)$$

$$\phi_i = r_i X_i / \sum_j r_j X_j \quad (5.92)$$

los parámetros de los componentes puros  $r_i$  y  $q_i$  son medidas moleculares de Van der Waals de volumen y área respectivamente. Estos -- son calculados como la suma de los parámetros  $R_k$  y  $Q_k$  los cuales -- son llamados "grupo-volumen" y "grupo-área", mediante las siguientes ecuaciones

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (5.93)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (5.94)$$

donde  $v_k^{(i)}$ , es el número de grupos de tipo  $k$  en la molécula  $i$ . -- Los parámetros  $R_k$  y  $Q_k$  son obtenidos mediante valores de volumen -- ( $V_k$ ) y área ( $A_k$ ), los cuales son determinados a partir de Van der-

Waals, estos valores son dados por Bondi (1968) y con ellos se pueden obtener  $R_k$  y  $Q_k$  mediante las siguientes ecuaciones:

$$R_k = V_k / 15.17 \quad (5.95)$$

$$Q_k = A_k / (2.5 \times 10^9) \quad (5.96)$$

La parte residual, se supone ser la suma de las contribuciones individuales de cada "grupo-soluto" en la solución menos la suma de las contribuciones en el medio ambiente del componente-puro y está dada por:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (5.97)$$

todos los grupos

donde:

$\Gamma_k$  = Es el coeficiente de actividad residual de el grupo k en la solución.

$\Gamma_k^{(i)}$  = Es el coeficiente de actividad residual del grupo-k en una solución de referencia conteniendo solamente moléculas del tipo (i).

Para calcular los coeficientes de actividad residuales para el grupo k, se utiliza la siguiente ecuación, la cual es similar a la utilizada en el modelo UNIQUAC para el cálculo de  $\gamma_i^R$ .

$$\ln \Gamma_k = Q_k (1 - \ln (\sum_m \theta_m \psi_{mk}) - \sum_m (\theta_m \psi_{km} / \sum_n \theta_n \psi_{nm})) \quad (5.98)$$

donde m y n = 1.2.... N (todos los grupos), y

$$X_m = \sum_i v_m^{(i)} X_i / \sum_i \sum_k v_k^{(i)} X_i \quad (5.99)$$

$$\theta_m = Q_m X_m / \sum_n Q_n X_n \quad (5.100)$$

donde  $X_m$  es la fracción del grupo m en la mezcla.

La ecuación (5.99) también es válida para calcular  $\Gamma_k^{(i)}$  excepto que la variable  $\theta_k$  es en este caso el "grupo-fracción" de un grupo k en un fluido i. En la misma ecuación el parámetro  $\psi_{nm}$  está dado por:

$$\psi_{nm} = \exp (- a_{nm}/T) \quad (5.101)$$

en donde  $T$  es la temperatura y  $a_{nm}$  es un parametro de iteracción que nos da la medida de la diferencia en la energía de interacción entre un grupo  $n$  y un grupo  $m$  y entre dos grupos  $m$ . Valores reportados de éstos parámetros se pueden encontrar en los trabajos de Fredenslund.

## CAPITULO VI

### PROGRAMA DE COMPUTO

En éste capítulo se describirá el programa de cómputo, discutiendo brevemente cada una de las subrutinas y funciones - utilizadas. Su implantación y corridas fueron llevadas a cabo - en el Programa Universitario de Cómputo de la U.N.A.M. Un esque - ma de las interrelaciones de las subrutinas está dado por la fi - gura (6.1) y la descripción de cada una de ellas se da a conti - nuación.

DEST Este es el programa principal y es el que controla - toda la simulación.

COFUGA Esta subrutina calcula los coeficientes de fugacidad - en la fase vapor. El efecto de dimerización es inclui - do en el cálculo. Los coeficientes de fugacidad son - evaluados por medio de la ecuación virial.

PARENT Esta subrutina calcula los parámetros para el cálculo - de las entalpias de los componentes puros.

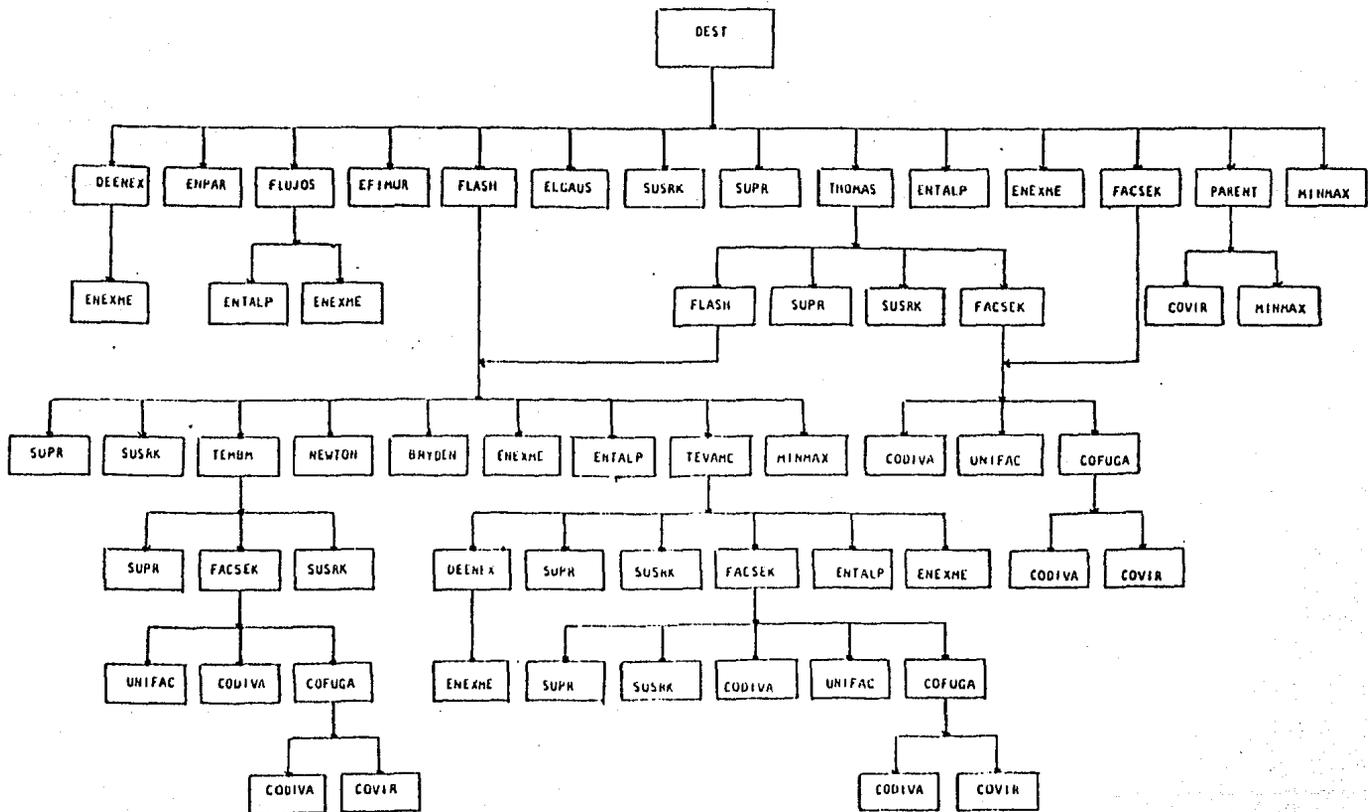


FIGURA 6.1. ESTRUCTURA DEL PROGRAMA

- FLUJOS** Esta subrutina calcula el perfil de flujos.
- FUNI** Esta función contiene la ecuación de Rachford y Rice.
- COVIR** Esta subrutina calcula los segundos coeficientes viriales para componentes puros y mezclas binarias. Por el Método de Hayden O' Connell (1975).
- TEVAMC** Esta subrutina obtiene la temperatura a partir de un balance de energía manteniendo la vaporización molar constante.
- FACSEK** Esta subrutina calcula el factor de separación y las derivadas parciales del factor de separación con respecto al flujo del componente en la fase vapor, flujo del componente en la fase líquida y la temperatura. Excepto para la dependencia de la temperatura, todas las derivadas son calculadas o evaluadas numéricamente. En los cálculos de las derivadas, se supone que la dependencia de los coeficientes de actividad (fase líquida) y coeficientes de fugacidad (fase vapor) con respecto a la temperatura es despreciable, excepto en el caso de dimerización, donde las derivadas del coeficiente de fugacidad en la fase vapor con respecto a las temperaturas es evaluada numéricamente.

- THOMAS** Esta subrutina resuelve un sistema tridiagonal escalar con el fin de obtener los flujos por componentes, de acuerdo al algoritmo modificado de Thomas propuesto -- por Boston y Sullivan (1972).
- UNIFAC** Esta subrutina calcula coeficientes de actividad en la fase líquida de acuerdo al modelo UNIFAC.
- DENVAP** Esta función calcula la densidad del vapor de componentes puros.
- FACKID** Esta función calcula el factor-K ideal.
- ENTALP** Esta subrutina calcula la entalpía del componente puro, la entalpía total de la fase y las derivadas parciales de la entalpía total con respecto a la temperatura.
- DEENEX** Esta subrutina calcula las derivadas parciales de la entalpía de exceso con respecto al flujo del componente en la fase líquida y la temperatura, ambas son evaluadas numéricamente.
- CUBICA** Esta subrutina resuelve ecuaciones cúbicas por el método de Cardan.
- BRYDEN** Esta subrutina resuelve dos ecuaciones no lineales simultáneamente por el método de Broyden.

- NEWTON Esta subrutina resuelve dos ecuaciones no lineales simultáneamente por el método de Newton-Raphson.
- ENEXME Esta subrutina calcula la entalpia de exceso de una mezcla líquida. La entalpia de una mezcla está definida como la entalpia ideal más la entalpia de exceso. Los cálculos están basados en los parámetros de UNIFAC.
- MINMAX Esta subrutina encuentra el valor máximo y el valor mínimo de un arreglo.
- CODIVA Esta subrutina calcula la corrección por dimerización en la fase vapor cuando no más de un componente dimeriza. Para el componente dimerizado, el coeficiente de fugacidad es modificado por el factor ZDI. Para los otros componentes, los coeficientes de fugacidad son modificados por el factor ZNODI.
- EFIMUR Esta subrutina calcula la eficiencia de Murphree por plato.
- ELGAUS La subrutina ELGAUS resuelve N-ecuaciones lineales por eliminación de Gauss mediante la estrategia del pivote en los renglones, para resolver el problema  $AX=b$ .

- ENPAR      En ésta subrutina se introducen los datos para las subrutinas UNIFAC, COFUGA, CODIVA.
- TEMPBM    Esta subrutina obtiene la temperatura a partir de la ecuación de Rachford y Rice, manteniendo la vaporización molar constante.
- FLASH     Esta subrutina hace un análisis detallado de las corrientes de alimentación dependiendo de la opción seleccionada tal como lo hace C. Judson King (1971).
- SUSRK     Esta subrutina calcula el factor de separación y las entalpías por medio de la ecuación de estado de Soave-Reldhisch Kwong.
- SUPR      Esta subrutina calcula el factor de separación y las entalpías por medio de la ecuación de estado de Peng-Robinson.

## CAPITULO VII

### RESULTADOS

Se corrieron los siguientes ejemplos en la computadora - B - 7800 del PUC (UNAM), con las siguientes características generales.

El caso uno es una torre deisobutanizadora que consta de cuatro componentes y sesenta y seis platos. Este ejemplo se corrió con el objeto de probar el arreglo por plato.

El ejemplo dos es una torre deetanizadora, la cual, maneja diez componentes y veinte platos. El objetivo de este caso fué probar el arreglo matricial por tipo debido a la gran cantidad de componentes.

El ejemplo tres al igual que el ejemplo anterior maneja diez componentes, pero en este caso, la torre tiene dieciocho platos. En este ejemplo, lo que se probó, fué la influencia que tiene sobre los perfiles de flujos, temperatura y sobre el tiempo de cómputo, el cálculo de propiedades termodinámicas con dos diferentes ecuaciones de estado (PR Y SRK).

El caso cuatro consta de veintiun etapas y cuatro componentes y se corrió utilizando un arreglo por plato, dado que, son pocos componentes.

Los casos cinco y seis fueron incluidos en esta serie de ejemplos para probar el efecto que tiene sobre el tiempo de cómputo el introducir la alimentación del caso cinco, como dos alimentaciones en el caso seis, además de que, este último ejemplo cuenta con dos salidas laterales, una líquida en el plato tres y una de vapor en el plato trece, por lo que aumenta su complejidad.

Por último se corrió el ejemplo siete, en este caso, la mezcla consta de tres componentes polares, por lo que, para la evaluación de propiedades se utilizó el método de contribución de grupos UNIFAC.

Estas son en general algunas características de los casos de prueba. Los resultados obtenidos se dan a continuación.

### VII.1 Ejemplo 1

EJEMPLO 1



VERSION COMPLETA

CON CONDENSADOR TOTAL

CON REHERVIDOR TIPO TERMOSIFON

CONDICIONES DE LA ALIMENTACION

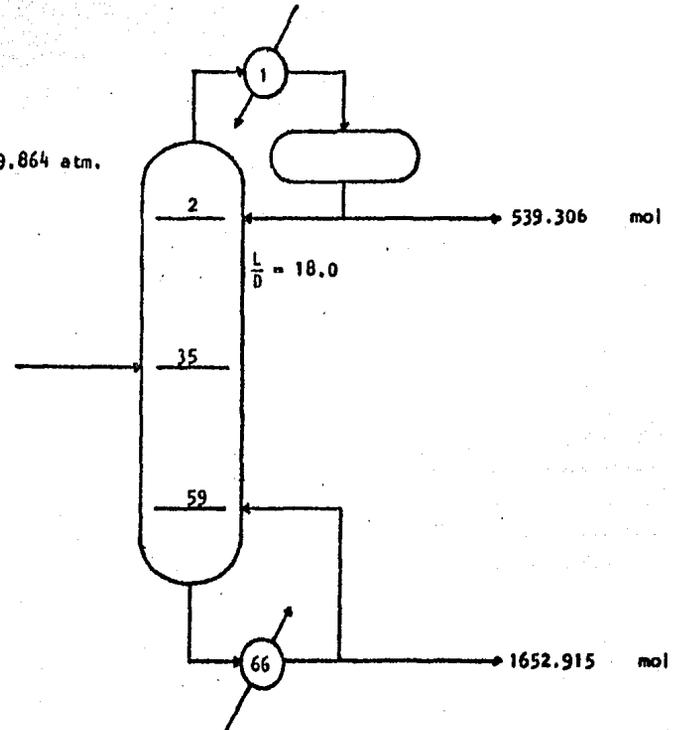
COMPONENTE	$F_{35}$ ( mol )
$C_3$	30.691
i- $C_4$	740.971
n- $C_4$	1416.175
n- $C_5$	4.384
	<u>2192.221</u>

2192.221 mol

$P_{op} = 9.864 \text{ atm.}$

$T_F = 60.0^\circ\text{C}$

$P_F = 13.6 \text{ atm.}$



ANALISIS DE LA ALIMENTACION 1 AL PLATO 35

EN CASO DE COEXISTIR DOS FASES SE INTRODUCIRAN A LA MISMA ETAPA

CARACTERISTICAS DE LA CORRIENTE A P1

PRESION DE LA CORRIENTE            #       13.400E+00  
 TEMPERATURA DE ROCIO               #       97.782E+01  
 TEMPERATURA DE BURBUJA            #       90.293E+00  
     DIFERENCIA                    #       15.425E-01  
 TEMPERATURA DE LA CORRIENTE       #       60.000E+00  
 CONDICION DE LA CORRIENTE         #       L.SEF.

COMPONENTE	Z(I)	X(I)	Y(I)
1	14.000E-03	14.000E-03	0.000E+00
2	33.000E-03	33.000E-03	0.000E+00
3	64.000E-03	64.000E-03	0.000E+00
4	20.000E-04	20.000E-04	0.000E+00

CARACTERISTICAS DE LA CORRIENTE A P2

PRESION DE LA CORRIENTE           #       10.165E+00  
 TEMPERATURA DE ROCIO               #       77.476E+00  
 TEMPERATURA DE BURBUJA            #       75.769E+00  
     DIFERENCIA                    #       16.374E-01  
 CONDICION DE LA CORRIENTE         #       L.SEF.

COMPONENTE	Z(I)	X(I)	Y(I)
1	14.000E-03	14.000E-03	0.000E+00
2	33.000E-03	33.000E-03	0.000E+00
3	64.000E-03	64.000E-03	0.000E+00
4	20.000E-04	20.000E-04	0.000E+00



151



IDENTIFICACION	NOMBRE	COMPOSICION GLOSAI	PARAMETROS DE ANTOINE		
1	PROPANO	30.621	15.226	1872.460	-25.163
2	I-BUTANO	740.971	15.539	2032.730	-33.150
3	N-BUTANO	1416.175	15.678	2154.231	-34.620
4	PENTANO	4.334	15.353	2477.179	-39.443

NUMERO DE PLATOS 26  
DEBILIDAD 538.306  
PRESION TOTAL (ATM) 7.564  
CARGA DE PRESION  
CONDENSADOR (PSI) 5.023  
POR PLATO (PSI) 0.133

RELACION DE REFLUJO 18.000  
TEMPERATURA DEL REMOVIDOR 81.800

PERFIL INICIAL DE FLUJOS

I	FL	FV	SL	SV	V/F	CORRIENTES DE ALIMENTACION				PRESION	EMV
0	9777.5	539.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	9.5233	1.000
1	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	9.3740	1.000
2	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	9.4723	1.000
3	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	9.4417	1.000
4	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	9.4905	1.000
5	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	9.5394	1.000
6	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	9.5232	1.000
7	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	9.5171	1.000
8	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	9.5259	1.000
9	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	9.5343	1.000
10	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	9.5436	1.000
11	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	9.5525	1.000
12	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	9.5613	1.000
13	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	9.5702	1.000
14	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	9.5790	1.000
15	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	9.5879	1.000
16	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	9.5967	1.000
17	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0055	1.000
18	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0144	1.000
19	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0232	1.000
20	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0321	1.000
21	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0409	1.000
22	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0498	1.000
23	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0586	1.000
24	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0675	1.000
25	9777.5	10246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0763	1.000



26	9777.5	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0551	1.000
27	9777.5	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0547	1.000
28	9777.5	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.1123	1.000
29	9777.5	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.1117	1.000
30	9777.5	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.1205	1.000
31	9777.5	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.1294	1.000
32	9777.5	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.1342	1.000
33	9777.5	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.1471	1.000
34	9777.5	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.1359	1.000
35	11329.7	10246.8	0.0	0.0	0.00	30.7	741.0	1416.2	4.4	10.1548	1.000
36	11329.7	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.1735	1.000
37	11329.7	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.1425	1.000
38	11329.7	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.1915	1.000
39	11329.7	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.2001	1.000
40	11329.7	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.2090	1.000
41	11329.7	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.2173	1.000
42	11329.7	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.2267	1.000
43	11329.7	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.2355	1.000
44	11329.7	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.2444	1.000
45	11329.7	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.2532	1.000
46	11329.7	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.2621	1.000
47	11329.7	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.2709	1.000
48	11329.7	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.2793	1.000
49	11329.7	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.2836	1.000
50	11329.7	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.2875	1.000
51	11329.7	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.2963	1.000
52	11329.7	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.3051	1.000
53	11329.7	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.3140	1.000
54	11329.7	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.3229	1.000
55	11329.7	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.3317	1.000
56	11329.7	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.3405	1.000
57	11329.7	10246.8	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.3494	1.000





57	11-27-7	1-246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.3552	1.000
58	11-27-7	1-246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.3771	1.000
60	11-27-7	1-246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.3359	1.000
61	11-27-7	1-246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.3943	1.000
62	11-27-7	1-246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.4036	1.000
63	11-27-7	1-246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.4124	1.000
64	11-27-7	1-246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.4213	1.000
65	11-27-9	1-246.3	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	10.4301	1.000

PERFILES FINALES

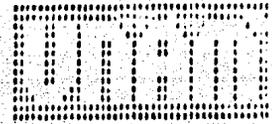
PLATO	TEMP.		FLUJOS TOTALES		CARGAS DE CALOR		
	GRAD OC	LIQ.	VAP	ALIM.	PROD.	MM CAL/H	
1	57.500	1077.514	0.000	0.000	539.306	-18671.600	
2	66.270	10435.171	10246.820	0.000	0.000	0.000	
3	67.220	10518.976	11024.443	0.000	0.000	0.000	
4	67.640	10536.923	11053.213	0.000	0.000	0.000	
5	67.740	10546.522	11076.229	0.000	0.000	0.000	
6	68.110	10551.553	11085.828	0.000	0.000	0.000	
7	68.220	10554.124	11090.864	0.000	0.000	0.000	
8	68.270	10555.451	11093.500	0.000	0.000	0.000	
9	68.330	10555.796	11094.757	0.000	0.000	0.000	
10	68.440	10555.417	11095.102	0.000	0.000	0.000	
11	68.550	10554.354	11094.723	0.000	0.000	0.000	
12	68.610	10552.574	11093.662	0.000	0.000	0.000	
13	68.720	10550.003	11091.854	0.000	0.000	0.000	
14	68.770	10546.523	11089.309	0.000	0.000	0.000	
15	68.840	10542.003	11085.929	0.000	0.000	0.000	
16	68.950	10536.316	11081.315	0.000	0.000	0.000	
17	69.160	10529.272	11075.623	0.000	0.000	0.000	
18	69.330	10520.779	11068.599	0.000	0.000	0.000	
19	69.500	10510.621	11060.045	0.000	0.000	0.000	
20	69.660	10498.675	11049.927	0.000	0.000	0.000	
21	69.820	10484.324	11037.942	0.000	0.000	0.000	
22	70.150	10453.983	11024.131	0.000	0.000	0.000	
23	70.440	10421.133	11008.294	0.000	0.000	0.000	
24	70.720	10431.316	10990.445	0.000	0.000	0.000	
25	71.050	10402.633	10970.622	0.000	0.000	0.000	
26	71.440	10375.245	10948.245	0.000	0.000	0.000	
27	71.830	10361.625	10925.245	0.000	0.000	0.000	
28	72.220	10335.945	10900.932	0.000	0.000	0.000	



29	72.140	11339.573	10875.251	0.000	0.000	0.000
30	72.140	11245.321	10848.999	0.000	0.000	0.000
31	72.140	11257.271	10822.626	0.000	0.000	0.000
32	74.110	11231.947	10796.577	0.000	0.000	0.000
33	74.610	11217.665	10771.253	0.000	0.000	0.000
34	75.110	11144.619	10746.971*	0.000	0.000	0.000
35	75.550	12731.743	10723.916	2192.222	0.000	0.000
36	75.720	12735.940	11128.428	0.000	0.000	0.000
37	75.930	12797.964	11133.024	0.000	0.000	0.000
38	75.930	12732.613	11135.048	0.000	0.000	0.000
39	76.000	12732.321	11135.703	0.000	0.000	0.000
40	76.050	12737.278	11135.406	0.000	0.000	0.000
41	76.160	12735.580	11134.363	0.000	0.000	0.000
42	76.270	12733.255	11132.664	0.000	0.000	0.000
43	76.330	12739.303	11130.349	0.000	0.000	0.000
44	76.440	12776.706	11127.388	0.000	0.000	0.000
45	76.550	12772.440	11123.791	0.000	0.000	0.000
46	76.660	12767.435	11119.525	0.000	0.000	0.000
47	76.830	12761.320	11114.569	0.000	0.000	0.000
48	76.940	12755.434	11112.904	0.000	0.000	0.000
49	77.110	12748.327	11102.519	0.000	0.000	0.000
50	77.270	12740.507	11095.411	0.000	0.000	0.000
51	77.440	12731.979	11087.592	0.000	0.000	0.000
52	77.660	12722.843	11079.084	0.000	0.000	0.000
53	77.830	12713.091	11069.927	0.000	0.000	0.000
54	78.050	12702.816	11060.176	0.000	0.000	0.000
55	78.330	12692.101	11049.909	0.000	0.000	0.000
56	78.550	12681.046	11039.136	0.000	0.000	0.000
57	78.830	12669.759	11028.131	0.000	0.000	0.000
58	79.110	12658.357	11016.844	0.000	0.000	0.000
59	79.440	12646.054	11005.451	0.000	0.000	0.000
60	79.770	12635.661	10994.038	0.000	0.000	0.000

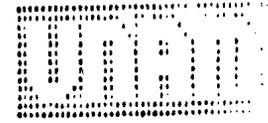


61	70.11	12624.577	12932.745	0.000	0.000	0.000
62	30.140	12613.733	12771.655	0.000	0.000	0.000
63	4.270	12603.153	12660.323	0.000	0.000	0.000
64	21.110	12592.669	12750.237	0.000	0.000	0.000
65	51.500	12581.931	12939.754	0.000	0.000	0.000
66	51.430	0.000	12929.015	0.000	1652.915	19331.200



### VII.2 Ejemplo 2

EJEMPLO 2



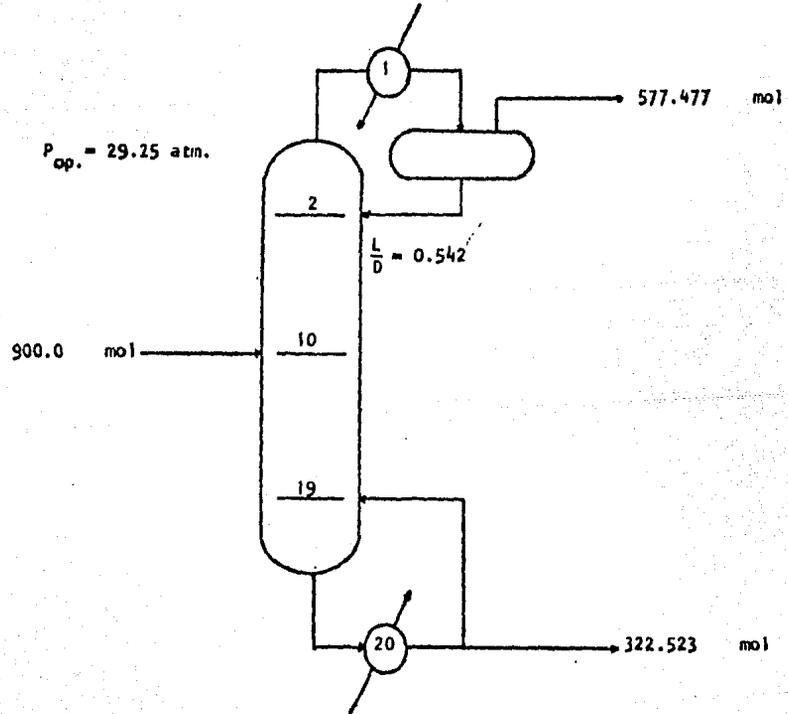
VERIFICAR SI SE PUEDE  
 CONSIDERAR UN EQUILIBRIO PARCIAL  
 CON UN SEPARADOR TIPO TERMOSEIFÓN

CONDICIONES DE LA ALIMENTACION

COMPONENTE	$F_{10}$ ( mol )
$N_2$	0.27
$C_1$	401.30
$C_2$	178.47
$C_3$	171.81
$i-C_4$	37.44
$n-C_4$	41.40
$i-C_5$	15.12
$n-C_5$	10.44
$n-C_6$	26.64
$n-C_7$	17.10
	<hr/>
	900.00

$T_F = -29.79 \text{ } ^\circ\text{C}$

$P = 29.93 \text{ atm.}$





ANALISIS DE LA ALIMENTACION 1 AL PLATO 11

EN CASO DE COEXISTIR DOS FASES SE INTRODUCIRAN A LA ETAPA Q, I E I-1

CARACTERISTICAS DE LA CORRIENTE A P1

PRESION DE LA CORRIENTE = 27.910E+01  
 TEMPERATURA DE BUBLEO = 11.541E+01  
 TEMPERATURA DE BUBLEO DIFERENCIA = -2.624E+00  
 TEMPERATURA DE LA CORRIENTE = -29.790E+00 LI-VAP  
 CONDICION DE LA CORRIENTE = LI-VAP  
 VAPORIZACION DE LA CORRIENTE = 33.313E-02

COMPONENTE	Z(I)	X(I)	Y(I)
1	7.11E-05	57.102E-06	76.423E-05
2	4.24E-05	22.234E-06	39.244E-05
3	1.25E-05	35.412E-06	11.235E-05
4	1.05E-05	27.551E-06	1.135E-05
5	4.15E-05	51.91E-06	96.521E-05
6	4.67E-05	54.357E-06	6.521E-05
7	1.67E-05	25.162E-06	65.527E-05
8	1.15E-05	17.331E-06	29.579E-05
9	2.78E-05	44.541E-06	14.134E-05
10	1.79E-05	24.491E-06	16.793E-05

IDENTIFICACION	NOMBRE	COMPOSICION GLOBAL	PARAMETROS DE ANTOINE		
1	NITROGENO	1.277	16.954	54.4	720
2	OXIGENO	4.537	19.234	49.7	540
3	ETANO	17.476	19.564	131.1	420
4	PROPANO	17.317	19.588	137.5	460
5	ISOPUTANO	37.440	19.598	203.5	720
6	NEOPENTANO	41.470	19.593	215.2	710
7	ISOPENTANO	15.130	19.584	234.4	670
8	NEOPENTANO	25.410	19.587	247.7	670
9	HEXANO	25.240	19.487	260.7	550
10	HEPTANO	17.100	19.474	291.1	330

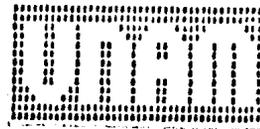


NUMERO DE PLATOS 21  
 REFLUJO 27.177  
 REFLUJO TOTAL (ATM) 29.371  
 CARGA DE BOMBEO 5.526  
 CARGA DE BOMBEO (PSI) 5.526  
 POR PLATO (PSI) 0.526

RELACION DE REFLUJO 1.542  
 TEMPERATURA DEL REFRIGERANTE -53.110

PERFILES FAMILIARES

PLATO	FLUJOS TOTALES			CARGAS DE CALOR		
	GRAN OC	LIG.	VIP.	ALIM.	PRIO.	4M CAL/H
1	-35.110	313.273	1.100	1.000	577.677	-366.900
2	-22.270	311.545	201.747	1.000	0.000	0.000
3	-17.320	271.554	343.542	1.000	0.000	0.000
4	-12.270	253.622	359.144	0.000	0.000	0.000
5	-9.270	249.311	346.176	0.000	0.000	0.000
6	-5.650	235.993	327.233	0.000	0.000	0.000
7	-2.270	225.167	314.475	0.000	0.000	0.000
8	1.330	213.722	305.543	1.000	1.000	0.000
9	1.330	203.117	296.215	272.770	0.000	0.000
10	21.330	164.477	512.724	627.230	0.000	0.000
11	44.720	1215.111	721.955	1.000	0.000	0.000
12	57.220	1711.201	622.497	0.000	0.000	0.000
13	65.330	1375.131	933.678	0.000	0.000	0.000
14	72.330	1435.173	1155.515	0.000	0.000	0.000
15	77.440	1434.346	1112.534	0.000	0.000	0.000
16	82.330	1521.253	1151.822	0.000	0.000	0.000
17	84.440	1530.255	1199.329	0.000	0.000	0.000
18	91.000	1515.344	1214.739	0.000	0.000	0.000
19	97.240	1344.208	1102.842	0.000	0.000	0.000
20	112.650	0.000	1074.767	0.000	322.523	1365.300



VII.3 Ejemplo 3

EJEMPLO 3

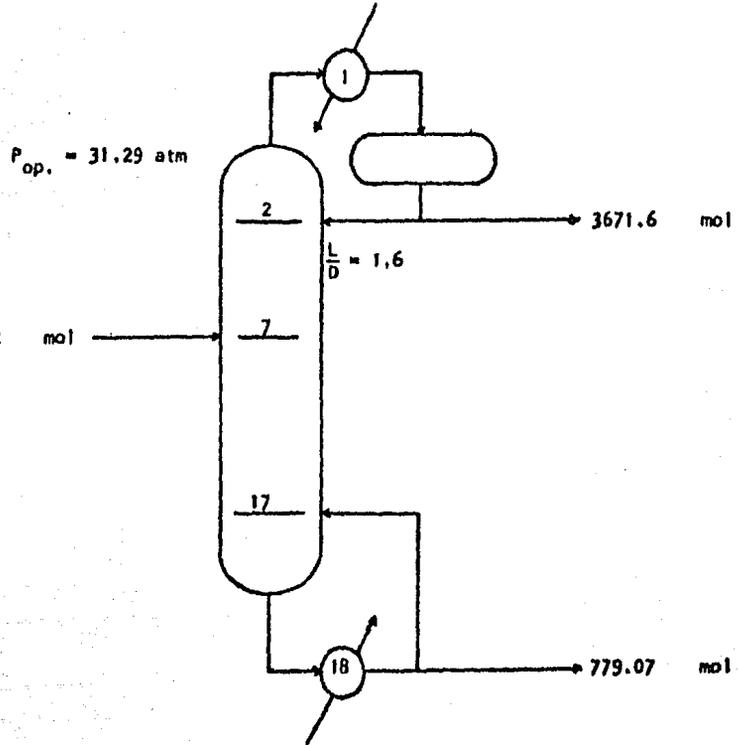


VERSION COMPLETA  
 CON CONDENSADOR TOTAL  
 CON REFRIGERADOR TIPO TERMOSIFON  
 UTILIZANDO EC. EDO. DE P-R  
 CONDICIONES DE LA ALIMENTACION

COMPONENTE	$F_7$ ( mol )
H <sub>2</sub>	0.0003
CO <sub>2</sub>	78.3100
C <sub>1</sub>	56.3700
C <sub>2</sub>	3576.2000
C <sub>3</sub>	604.7400
I-C <sub>4</sub>	32.0000
N-C <sub>4</sub>	52.0000
I-C <sub>5</sub>	13.0000
N-C <sub>5</sub>	14.0000
N-C <sub>7</sub>	24.0000
	<hr/>
	4450.6203

$T_F = 10.436^\circ\text{C}$

$P_F = 31.426 \text{ atm.}$



ANALISIS DE LA ALIMENTACION 1 AL PLATO 7

EN CASO DE COEXISTIR DOS FASES SE INTRODUCIRAN A LA ETAPAS I E I-1

CARACTERISTICAS DE LA CORRIENTE A P1

PRESION DE LA CORRIENTE       =     31.426E+00  
 TEMPERATURA DE ROCIO        =     68.706E+00  
 TEMPERATURA DE BURBUJA     =     19.436E+00  
 DIFERENCIA                   =     58.269E+00  
 TEMPERATURA DE LA CORRIENTE =     10.436E+00     L. SAT  
 CONDICION DE LA CORRIENTE  =



COMPONENTE	Z(I)	X(I)	Y(I)
1	67.406E-09	67.406E-09	0.
UN	17.595E-03	17.595E-03	0.
N	12.666E-03	12.666E-03	0.
U	40.353E-03	40.353E-03	0.
U	13.588E-02	13.588E-02	0.
U	71.900E-04	71.900E-04	0.
U	11.684E-03	11.684E-03	0.
U	10.209E-04	10.209E-04	0.
U	51.756E-04	51.756E-04	0.
10	53.925E-04	53.925E-04	0.

IDENTIFICACION	NOMBRE	COMPOSICION GLOBAL	PARAMETROS DE ANTOINE		
1	HIDROGENO	0.0003	13.633	164.900	3.190
2	CO2	78.3100	22.590	3103.390	10.160
3	METANO	56.3700	15.224	897.840	7.160
4	ETANO	3579.2000	15.664	1511.420	7.160
5	PROPANO	604.7400	15.726	1872.460	7.160
6	I-BUTANO	32.0000	15.538	2032.730	7.160
7	N-BUTANO	52.0000	15.678	2154.900	7.160
8	I-PENTANO	13.0000	15.634	2348.670	7.160
9	N-PENTANO	14.0000	15.833	2477.070	7.160
10	N-HEPTANO	24.0000	15.874	2911.320	7.160



NUMERO DE PLATOS 18  
 DESTILADO 3671.600  
 PRESION TOTAL (ATM) 31.290  
 CAIDA DE PRESION  
 CONDENSADOR (PSI) 5.000  
 POR PLATO (PSI) 0.333

RELACION DE REFLUJO 1.600  
 TEMPERATURA DEL REHERVIDOR 7.940

PERFILES FINALES

PLATO	TEMP.	FLUJOS TOTALES				CARGAS DE CALOR	
	GRAD OC	LIQ.	VAP.	ALIM.	PROD.	MM CAL/H	
1	7.940	5874.430	0.000	0.000	3671.600	-7924.033	
2	10.780	5953.210	9546.030	0.000	0.000	0.000	
3	11.990	5914.690	9624.810	0.000	0.000	0.000	
4	12.980	5826.450	9586.290	0.000	0.000	0.000	
5	14.130	5696.310	9498.060	0.000	0.000	0.000	
6	15.660	5492.650	9367.910	0.000	0.000	0.000	
7	18.020	10037.880	2154.250	4450.620	0.000	0.000	
8	19.030	10023.080	9258.860	0.000	0.000	0.000	
9	20.180	9927.630	9244.060	0.000	0.000	0.000	
10	22.000	9735.710	9148.610	0.000	0.000	0.000	
11	25.120	9442.970	8956.690	0.000	0.000	0.000	
12	30.240	9157.550	8663.950	0.000	0.000	0.000	
13	37.770	8850.800	8378.530	0.000	0.000	0.000	
14	47.110	8784.960	8071.780	0.000	0.000	0.000	
15	56.880	8886.230	8005.940	0.000	0.000	0.000	
16	65.880	9022.500	8107.210	0.000	0.000	0.000	
17	76.200	8789.140	8243.480	0.000	0.000	0.000	
18	84.700	779.070	8010.120	0.000	779.070	8447.205	



89T

### VII.4 Ejemplo 3'

EJEMPLO 3'



VERSION COMPLETA  
CON CONDENSADOR TOTAL

CON REMOVIDOR TIPO TERYOSIFON  
UTILIZANDO EC. EDO. DE SRK  
CONDICIONES DE LA ALIMENTACION

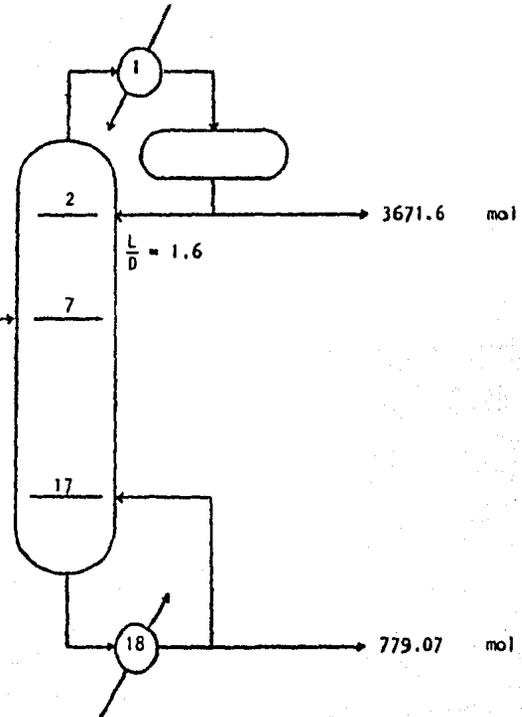
COMPONENTE	$F_7$ ( mol )
H <sub>2</sub>	0.0003
CO <sub>2</sub>	78.3100
C <sub>1</sub>	56.3700
C <sub>2</sub>	3576.2000
C <sub>3</sub>	604.7400
i-C <sub>4</sub>	32.0000
N-C <sub>4</sub>	52.0000
i-C <sub>5</sub>	13.0000
N-C <sub>5</sub>	14.0000
N-C <sub>7</sub>	24.0000
	<u>4450.6203</u>

$T_F = 10.436^\circ\text{C}$

$P_F = 31.426 \text{ atm.}$

$P_{op.} = 31.29 \text{ atm.}$

4450.62 mol



ANALISIS DE LA ALIMENTACION 1 AL PLATO 7

EN CASO DE COEXISTIR DOS FASES SE INTRODUCIRAN A LA ETAPAS I E I-1

CARACTERISTICAS DE LA CORRIENTE A P1

PRESION DE LA CORRIENTE        =     31.426E+00  
 TEMPERATURA DE ROCIO           =     68.706E+00  
 TEMPERATURA DE BURBUJA       =     10.436E+00  
 DIFERENCIA                     =     59.269E+00  
 TEMPERATURA DE LA CORRIENTE   =     10.436E+00 L. SAT  
 CONDICION DE LA CORRIENTE     =



COMPONENTE	Z(I)	X(I)	Y(I)
1	67.406E-09	67.406E-09	0
2	17.595E-03	17.595E-03	0
3	12.666E-03	12.666E-03	0
4	30.353E-02	30.353E-02	0
5	13.588E-02	13.588E-02	0
6	71.900E-04	71.900E-04	0
7	11.684E-03	11.684E-03	0
8	20.209E-04	20.209E-04	0
9	31.454E-04	31.454E-04	0
10	53.925E-04	53.925E-04	0

## IDENTIFICACION

## NOMBRE

## COMPOSICION GLOBAL

## PARAMETROS DE ANTOINE

IDENTIFICACION	NOMBRE	COMPOSICION GLOBAL	PARAMETROS DE ANTOINE		
1	HIDROGENO	C.0003	13.633	164.900	3.190
2	CO2	71.3107	22.500	3103.390	-0.160
3	METANO	56.3700	15.224	897.840	-7.160
4	ETANO	3576.2000	15.664	1511.420	-17.160
5	PROPANO	664.7400	15.726	1872.460	-25.160
6	I-BUTANO	52.0000	15.588	2032.730	-31.150
7	N-BUTANO	13.0000	15.678	2154.900	-44.420
8	I-PENTANO	13.0000	15.634	2348.670	-46.050
9	N-PENTANO	14.0000	15.833	2477.070	-39.940
10	N-HEPTANO	24.0000	15.874	2911.320	-56.510

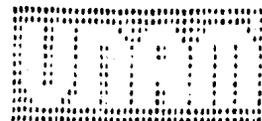
NUMERO DE PLATOS 18  
 DESTILADO 3671.607  
 PRESSION TOTAL (ATM) 31.290  
 CAIDA DE PRESSION 5.000  
 CONDENSADOR (PSI) 0.333  
 POR PLATO (PSI)

RELACION DE REFLUJO 1.600  
 TEMPERATURA DEL REHEVIDOR: 8.190

.....

PERFILES FINALES

PLATO	TEMP.	FLUJOS TOTALES			CARGAS DE CALOR		
	GRAD OC	LIQ.	VAP.	ALIM.	PROD.	MM CAL/H	
1	8.190	5874.430	0.000	0.000	3671.600	-7959.866	
2	11.080	5951.390	9546.030	0.000	0.000	0.000	
3	12.380	5914.320	9622.990	0.000	0.000	0.000	
4	13.320	5824.880	9586.420	0.000	0.000	0.000	
5	14.480	5696.230	9496.480	0.000	0.000	0.000	
6	16.010	5486.420	9367.880	0.000	0.000	0.000	
7	18.350	10036.460	9158.020	4450.620	0.000	0.000	
8	19.380	10026.960	9257.440	0.000	0.000	0.000	
9	20.840	9932.710	9247.940	0.000	0.000	0.000	
10	22.360	9743.760	9153.690	0.000	0.000	0.000	
11	25.450	9456.150	8964.740	0.000	0.000	0.000	
12	30.520	9125.430	8677.130	0.000	0.000	0.000	
13	37.940	8869.090	8346.410	0.000	0.000	0.000	
14	47.190	8793.850	8089.070	0.000	0.000	0.000	
15	56.910	8881.200	8014.830	0.000	0.000	0.000	
16	65.940	9005.810	8102.180	0.000	0.000	0.000	
17	74.320	8774.240	8226.790	0.000	0.000	0.000	
18	84.830	779.070	7995.170	0.000	779.070	8494.983	



### VII.5 Ejemplo 4

EJEMPLO 4



VERSION COMPLETA  
CON CONDENSADOR TOTAL

CON REFRIGERADOR TIPO TERMOSEFON

CONDICIONES DE LA ALIMENTACION

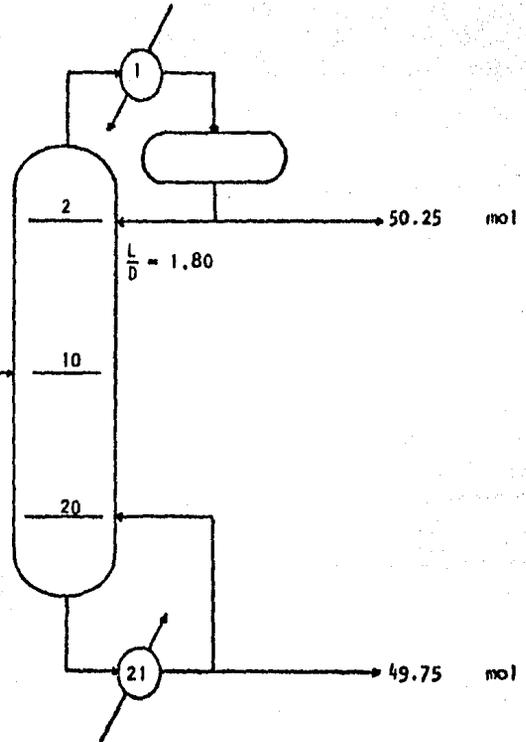
COMPONENTE	$F_{10}$ ( mol )
N-C <sub>5</sub>	15.0
N-C <sub>6</sub>	35.0
N-C <sub>7</sub>	40.0
N-C <sub>8</sub>	10.0
	<hr/>
	100.0

$P_{op.} = 1.0 \text{ atm.}$

$T_F = 81 \text{ }^\circ\text{C}$

$P_F = 1.20 \text{ atm.}$

100.0 mol



## IDENTIFICACION

## NOMBRE

## COMPOSICION GLOBAL

## PARAMETROS DE ANTICINE

IDENTIFICACION	NOMBRE	COMPOSICION GLOBAL	PARAMETROS DE ANTICINE		
1	N-PENTANO	15.11.00	15.333	2477.170	-59.944
2	N-HEXANO	35.11.00	15.837	2697.550	-49.780
3	N-HEPTANO	41.11.00	15.874	2911.320	-50.511
4	N-OCTANO	11.00.00	15.943	3120.290	-63.630

NUMERO DE PLATOS

21

DESILICADO

0.250

PRESION TOTAL (ATM)

1.110

CARGA DE PRESION

5.000

CARGA DE VAPOR (PSI)

0.333

RATIO PLATOS (PSI)

0.333

RELACION DE REFLUJO

1.900

TEMPERATURA DEL REBENVISOR

50.130



PERFILES FINALES

PLATO	TEMP.		FLUJOS TOTALES		CARGAS DE CALOR	
	GRAD OC	LIT.	VAP.	ALIM.	PROD.	MM CAL/H
1	51.130	91.450	111.100	0.000	50.250	-445.727
2	63.070	89.940	141.700	0.000	0.000	0.000
3	66.890	89.460	141.190	0.000	0.000	0.000
4	67.770	88.500	139.710	0.000	0.000	0.000
5	69.590	86.910	138.750	0.000	0.000	0.000
6	71.370	85.470	137.160	0.000	0.000	0.000
7	73.700	83.300	135.720	0.000	0.000	0.000
8	76.260	82.250	134.050	0.000	0.000	0.000
9	78.730	80.700	132.500	0.000	0.000	0.000
10	81.260	78.310	130.950	100.000	0.000	0.000
11	85.680	73.320	132.050	0.000	0.000	0.000
12	89.200	72.420	132.570	0.000	0.000	0.000
13	92.330	72.720	132.740	0.000	0.000	0.000
14	94.340	73.120	132.970	0.000	0.000	0.000
15	96.740	73.490	133.340	0.000	0.000	0.000
16	98.790	73.830	133.740	0.000	0.000	0.000
17	99.100	74.040	134.080	0.000	0.000	0.000
18	99.640	74.150	134.290	0.000	0.000	0.000
19	100.720	73.720	134.300	0.000	0.000	0.000
20	101.030	73.680	133.970	0.000	0.000	0.000
21	102.690	49.750	132.930	0.000	49.750	470.616



### VII.6 Ejemplo 5

EJEMPLO 5



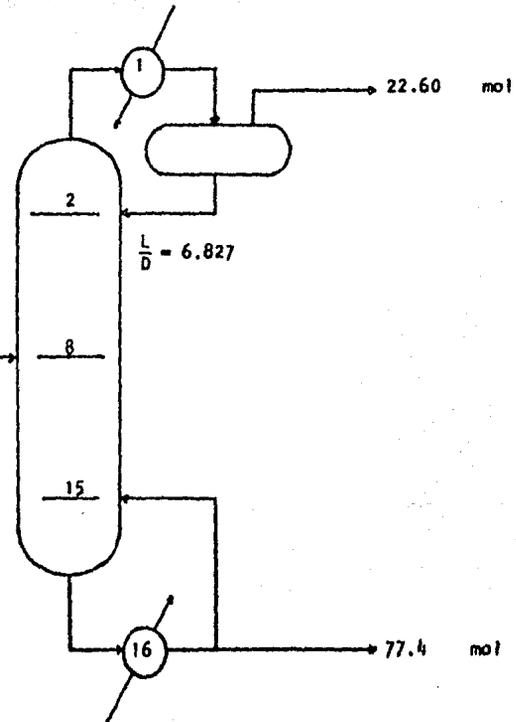
VERSION COMPLETA  
 CON CONDENSADOR PARCIAL  
 CON REHEVIDAD FICO TERMOSTION

CONDICIONES DE LA ALIMENTACION

COMPONENTE	$F_8$ ( mol )
$C_2$	3.0
$C_3$	20.0
H-C <sub>4</sub>	37.0
H-C <sub>5</sub>	35.0
H-C <sub>6</sub>	5.0
	<hr/> 100.0

$P_{op.} = 17.0 \text{ atm.}$

100.0 mol



$T_F = 126.44^\circ\text{C}$

$P_F = 17.16 \text{ atm.}$

VALORES DE LA ALIMENTACION 1 AL PLATO 4

EN CASO DE COEXISTIR DOS FASES SE INTRODUCIRAN A LA ETAPAS I E I-1

CARACTERISTICAS DE LA CORRIENTE A M1

PRESION DE LA CORRIENTE	mm	17.160E+00
TEMPERATURA DE ROCIO	mm	16.470E+01
TEMPERATURA DE BURBUJA	mm	12.644E+01
DIFFERENCIA	mm	33.459E+00
TEMPERATURA DE LA CORRIENTE	mm	12.644E+01
CONDICION DE LA CORRIENTE		L. SAT

COMPONENTE	Z(I)	X(I)	Y(I)
1	27.451E-03	29.381E-03	0.
2	20.717E-02	21.319E-02	0.
3	36.553E-02	30.353E-02	0.
4	34.351E-02	34.461E-02	0.
5	49.101E-03	49.801E-03	0.



IDENTIFICACION	NOMBRE	COMPOSICION GLOBAL	PARAMETROS DE ANTOINE		
1	ETANO	7.0000	15.564	1511.420	-17.160
2	PROPANO	27.4000	15.726	1372.460	-25.160
3	BUTANO	37.0000	15.573	2134.910	-34.420
4	PENTANO	35.0000	15.553	2477.170	-39.940
5	HEXANO	5.0000	15.537	2697.550	-48.780



NUMERO DE PLATOS 16  
 DESTILADO 17.400  
 REFLUJO TOTAL (ATM) 17.0000  
 CAIDA DE PRESION 5.000  
 COMPRESION (PSI) 0.333  
 POR PLATO (PSI)

RELACION DE REFLUJO 0.327  
 TEMPERATURA DEL REFRIGERADOR 44.530

PERFILES FINALES

PLATO	TEMP.	FLUJOS TOTALES		CARGAS DE CALOR		
	GRAD. OC	LIQ.	VAP.	ALIM.	PROD.	MM CAL/H
1	46.530	154.530	22.610	0.000	22.610	-222.169
2	51.670	150.570	176.910	0.000	0.000	0.000
3	57.510	143.970	173.170	0.000	0.000	0.000
4	64.730	136.730	166.570	0.000	0.000	0.000
5	73.530	130.530	159.320	0.000	0.000	0.000
6	82.740	126.040	152.330	0.000	0.000	0.000
7	91.990	121.070	144.660	0.000	0.000	0.000
8	101.720	119.150	143.030	100.000	0.000	0.000
9	105.520	202.460	121.750	0.000	0.000	0.000
10	105.470	205.240	125.060	0.000	0.000	0.000
11	111.150	207.600	127.340	0.000	0.000	0.000
12	113.730	209.400	130.200	0.000	0.000	0.000
13	116.550	210.610	132.000	0.000	0.000	0.000
14	119.320	211.930	133.210	0.000	0.000	0.000
15	122.620	209.630	133.430	0.000	0.000	0.000
16	128.660	77.400	132.230	0.000	77.400	238.892



### VII.7 Ejemplo 6

EJEMPLO 6



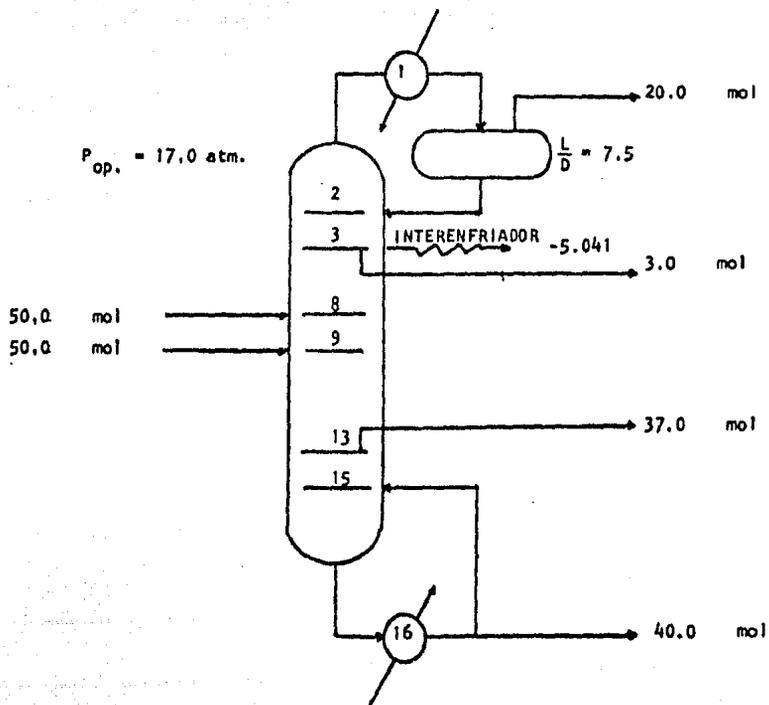
REFRIGERACION COMPLETA  
 CON CONDENSADOR PARCIAL  
 CON REFRIGERANTE TIPO TERMOSEFON

CONDICIONES DE LA ALIMENTACION

COMPONENTE	$F_8$ ( mol )	$F_9$ ( mol )
$C_2$	1.5	1.5
$C_3$	10.0	10.0
$N-C_4$	18.5	18.5
$N-C_5$	17.5	17.5
$N-C_6$	2.5	2.5
	<u>50.0</u>	<u>50.0</u>

$T_F = 12.673 \text{ } ^\circ\text{C}$

$P_F = 17.19 \text{ atm}$



ANÁLISIS DE LA ALIMENTACIÓN 1 AL PLATO 2

EN CASO DE EXISTIR DOS FASES SE INTRODUCIRAN A LA ETAPAS J E I-1

CARACTERÍSTICAS DE LA CORRIENTE A P1

POSICION DE LA CORRIENTE	###	17.16E+01	
TEMPERATURA DE ANCHURA	###	14.51E+01	
TEMPERATURA DE PROFUNDIDAD	###	12.67E+01	
DIFERENCIA	###	33.35E+01	
TEMPERATURA DE LA CORRIENTE	##	12.67E+01	L. SAT
CONDICION DE LA CORRIENTE	##		

COMPONENTE	Z(I)	X(I)	Y(I)
1	3.1E+01	3.1E+01	0.0
2	3.1E+01	3.1E+01	0.0
3	3.1E+01	3.1E+01	0.0
4	3.1E+01	3.1E+01	0.0
5	3.1E+01	3.1E+01	0.0
6	3.1E+01	3.1E+01	0.0
7	3.1E+01	3.1E+01	0.0
8	3.1E+01	3.1E+01	0.0
9	3.1E+01	3.1E+01	0.0
10	3.1E+01	3.1E+01	0.0
11	3.1E+01	3.1E+01	0.0
12	3.1E+01	3.1E+01	0.0
13	3.1E+01	3.1E+01	0.0
14	3.1E+01	3.1E+01	0.0
15	3.1E+01	3.1E+01	0.0
16	3.1E+01	3.1E+01	0.0
17	3.1E+01	3.1E+01	0.0
18	3.1E+01	3.1E+01	0.0
19	3.1E+01	3.1E+01	0.0
20	3.1E+01	3.1E+01	0.0
21	3.1E+01	3.1E+01	0.0
22	3.1E+01	3.1E+01	0.0
23	3.1E+01	3.1E+01	0.0
24	3.1E+01	3.1E+01	0.0
25	3.1E+01	3.1E+01	0.0
26	3.1E+01	3.1E+01	0.0
27	3.1E+01	3.1E+01	0.0
28	3.1E+01	3.1E+01	0.0
29	3.1E+01	3.1E+01	0.0
30	3.1E+01	3.1E+01	0.0



ANALISIS DE LA ALIMENTACION 2 AL PLATO 4

EN CASO DE COEXISTIR DOS FASES SE INTRODUCIRAN A LA ETAPAS I E I-1



CARACTERISTICAS DE LA CORRIENTE / P1

PRESION DE LA CORRIENTE       =   17.193E+1  
 TEMPERATURA DE COCION        =   16.956E+1  
 TEMPERATURA DE SUPERFICIE   =   18.473E+1  
     DIFERENCIA               =   38.754E+0  
  
 TEMPERATURA DE LA CORRIENTE =   12.673E+1   L. SAT  
 CONDICION DE LA CORRIENTE

COMPONENTE	Z(I)	X(I)	Y(I)
1	21.011E-13	31.011E-13	0.
4	21.011E-13	21.011E-12	0.
5	35.011E-12	17.011E-12	0.
	50.011E-13	35.011E-12	0.
	50.011E-13	50.011E-13	0.

IDENTIFICACION	NOMBRE	COMPOSICION GLOBAL	PARAMETROS DE ANTOINE		
1	ETANO	3.0000	15.564	1511.420	-17.160
2	PROPANO	21.1100	15.726	1572.850	-25.160
3	N-BUTANO	37.1100	15.676	2154.950	-36.420
4	N-PENTANO	35.1100	15.333	2477.870	-39.940
5	N-HEXANO	5.1100	15.137	2697.550	-48.780



NUMERO DE PLATOS 15  
 REFRIGERADO 25.750  
 PRESION TOTAL (ATM) 17.000  
 COEFICIENTE DE EFUSION 0.000  
 COEFICIENTE (PSI) 0.000  
 POC PLATO (PSI) 0.000

RELACION DE REFLUJO 7.500

TEMPERATURA DEL REPERVIDOR 47.370

CANTIDAD DE CALOR = 50.416E-01 REMOVIDO DEL SISTEMA EN LA ETAPA 3

PIPILES FINALES

PLANTA	FLUJOS TOTALES			CARGAS DE CALOR		
	MGAS/OC	LITR.	VAP.	ALIM.	PROD.	MM CAL/H
1	47.370	157.000	20.000	0.000	20.000	-224.559
2	54.550	144.410	170.000	0.000	0.000	0.000
3	62.220	134.100	164.990	0.000	3.000	-5.041
4	70.790	133.010	161.680	0.000	3.000	0.000
5	79.430	130.020	156.590	0.000	0.000	0.000
6	87.230	127.550	153.000	0.000	0.000	0.000
7	97.170	122.370	151.130	0.000	0.000	0.000
8	101.340	117.530	147.450	50.000	0.000	0.000
9	106.370	111.250	149.330	50.000	0.000	0.000
10	110.630	104.910	154.250	0.000	0.000	0.000
11	114.510	97.040	157.710	0.000	0.000	0.000
12	118.460	87.630	160.040	0.000	0.000	0.000
13	123.240	76.760	160.630	0.000	37.000	0.000
14	128.520	63.130	160.760	0.000	0.000	0.000
15	134.370	47.350	195.130	0.000	0.000	0.000
16	142.110	40.000	193.300	0.000	40.000	353.559



### VII.8. Ejemplo 7

EJEMPLO 7



VERSION COMPLETA  
 CON CONDENSADOR TOTAL  
 CON REHERVIDOR TIPO TERMOFON  
 UTILIZANDO UNIFAC  
 CONDICIONES DE LA ALIMENTACION

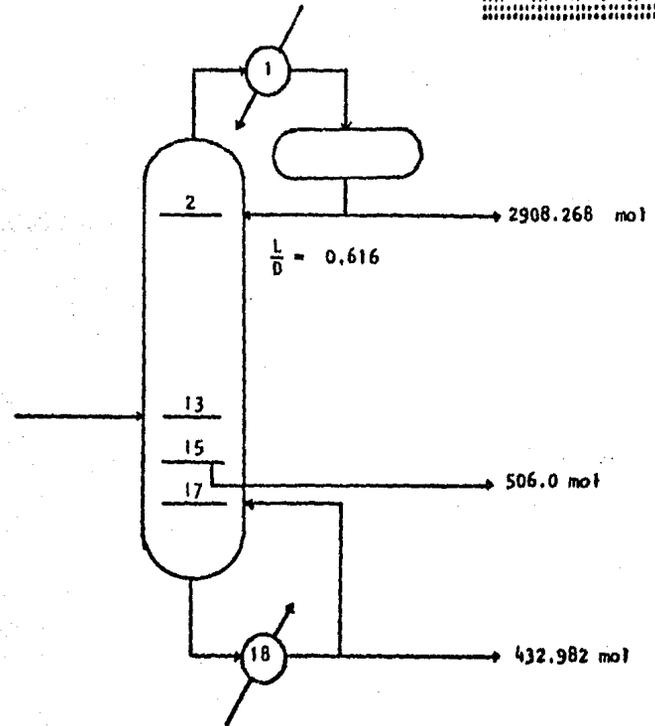
COMPONENTE	$F_{13}$ (mol)
$NH_3$	3702.77
$C_3H_6O$	17.93
$H_2O$	126.55
	<hr/>
	3847.25

$T_F = 229.55 \text{ } ^\circ\text{C}$

$P_F = 15.70 \text{ atm.}$

$P_{op.} = 15.43 \text{ atm.}$

3847.25 mol



APARTE DE LA DISTRIBUCION EN PLATO 12

EN CASO DE COLISION: DOS FASES DE INTRODUCCION A LA ETAPA I E I-1

CONDICIONES DE LA CORRIENTE A PI

RELACION DE LA CORRIENTE = 10.74E-02  
CONDICION DE LA CORRIENTE = 22.95E-01  
CONDICION DE LA CORRIENTE = 27.14E-01

CONDICION DE LA CORRIENTE = 22.95E-01 L. SAT

COMPONENTE	Z(I)	X(I)	Y(I)
1	10.74E-02	96.24E-02	0
2	22.95E-01	44.22E-02	0
3	27.14E-01	32.894E-02	0



IDENTIFICACION

NUMERO

COMPOSICION GLOBAL

PARAMETROS DE ANTICIA

1  
2  
3

ALUMINIO  
ACER  
PLATA

37.8770  
17.6510  
126.5530

18.3116 3816.444  
16.948 2812.111  
12.651 2940.420

-4.130  
-1.680  
-35.530



NUMERO DE PLATOS  
RELACION  
TEMPERATURA TOTAL (TMM)  
TEMPERATURA DE PLATA  
TEMPERATURA DE ACER (TSA)  
TEMPERATURA DE PLATA (TSL)

39  
1.543  
1.133  
1.273

RELACION DE REFLEJO 0.616  
TEMPERATURA DEL REFLEJO 55.300

PERFILES FINALES

PLATO	TEMP.	FLUJOS TOTALES			CARGAS DE CALOR	
	GRAD CC	LITR.	VAP.	ALIM.	PROD.	PM CAL/H
1	43.700	1771.445	0.713	0.000	2908.208	-21074.000
2	40.600	1771.321	4327.713	0.000	0.000	0.000
3	40.600	1771.433	4731.439	0.000	0.000	0.000
4	40.600	1771.635	4731.721	0.000	0.000	0.000
5	40.700	1771.717	4701.953	0.000	0.000	0.000
6	43.700	1771.117	4732.105	0.000	0.000	0.000
7	40.700	1771.301	4732.417	0.000	0.000	0.000
8	40.800	1771.116	4732.543	0.000	0.000	0.000
9	40.800	1771.333	4732.374	0.000	0.000	0.000
10	40.900	1771.396	4733.075	0.000	0.000	0.000
11	40.900	1771.441	4733.163	0.000	0.000	0.000
12	41.100	1771.545	4732.709	0.000	0.000	0.000
13	45.900	1461.323	4495.511	3847.250	0.000	0.000
14	45.900	1461.447	529.241	0.000	0.000	0.000
15	45.900	961.571	529.467	0.000	506.300	0.000
16	45.900	961.757	529.528	0.000	0.000	0.000
17	46.100	761.371	529.776	0.000	3.100	0.000
18	55.000	1.117	529.919	0.000	432.982	2412.650



### VII.9 Resumen de Resultados

EJEMPLO	NC	NP	A	EE	NI	TP(seg)
1	4	66	0	PR	2	5.32
2	10	20	1	PR	7	14.56
3	10	18	1	PR	9	20.98
3'	10	18	1	SRK	9	20.83
4	4	21	0	PR	3	3.79
5	5	16	1	PR	3	3.02
6	5	16	1	PR	3	3.18
7	3	18	0	*	14	3.05

NC : Número de componentes

NP : Número de platos

A : Arreglo matricial

0 por plato

1 por tipo

EE : Ecuación de estado

NI : Número de iteraciones

TP : Tiempo de Proceso

\* : Utilizando UNIFAC

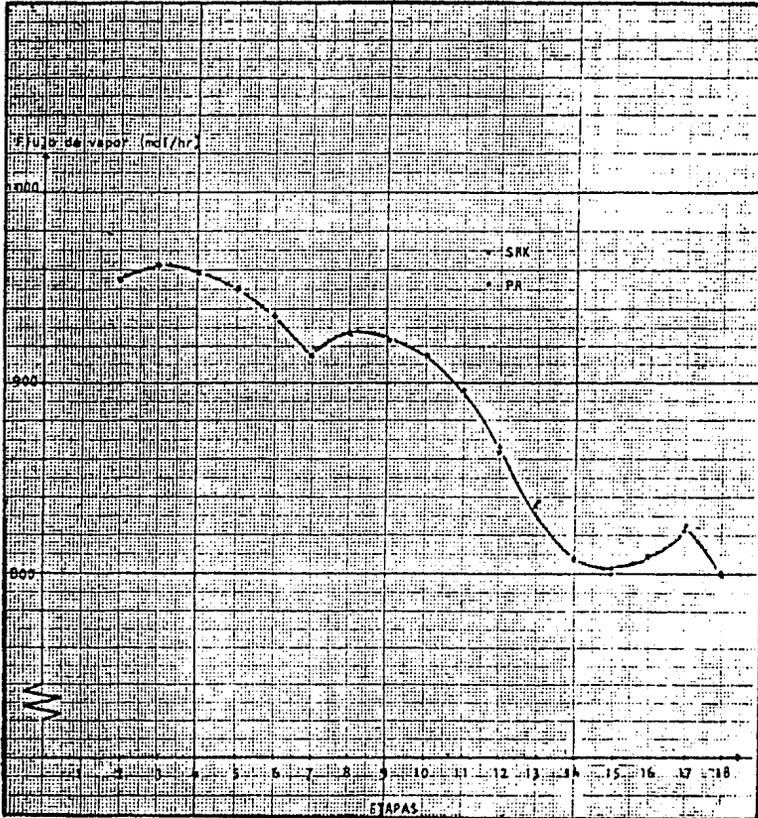


FIGURA 7.1. PERFILES DE FLUJO DE VAPOR PARA LOS PROBLEMAS 3 Y 3'

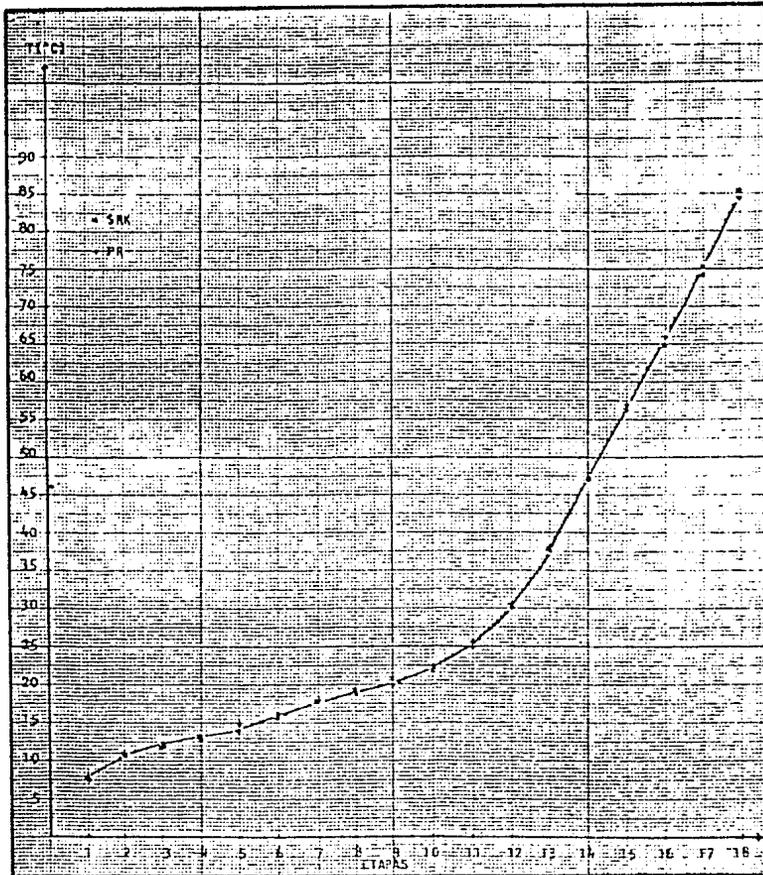


FIGURA 7.2. PERFILES DE TEMPERATURA PARA LOS PROBLEMAS 3 Y 3'

## VII.10 Análisis de Resultados

En el caso uno, se puede ver en el resumen de resultados, que la influencia del número de etapas, es menor que la que produce el número de componentes. Esto se debe a la ventaja que representa el uso del arreglo por plato para problemas con gran número de etapas y pocos componentes.

El ejemplo dos presenta la característica de tener un mayor número de componentes que el caso anterior, pero el número de etapas disminuye hasta una tercera parte, generando con esto que el número de iteraciones sea mayor, esto se debe a la cantidad de tiempo y variaciones en la convergencia para la evaluación de las propiedades termodinámicas y debe quedar claro, que para este tipo de problemas se debe utilizar un arreglo por tipo ya que de lo contrario el tiempo de cómputo aumentaría aún más.

En el caso del ejemplo tres y tres prima, se presenta y se compara el efecto que tiene el utilizar una u otra ecuación de estado (PR y SRK). Se puede observar en los perfiles dados en las figuras (7.1), (7.2) que las variaciones en los flujos molares del vapor y temperatura son muy pequeñas. Siendo el número de iteraciones el mismo y el tiempo de cómputo muy similar para ambos casos, debido a que, las dos ecuaciones presentan un comportamiento muy similar.

En el ejemplo cuatro se presenta una columna de destilación normal, con la característica de que, los componentes son pesados, observándose que a pesar de este efecto, el número de iteraciones efectuadas son tres.

En los ejemplos cinco y seis, se comparó el efecto que produce el utilizar dos alimentaciones y dos salidas laterales (una líquida y otra vapor) así como un interenfriador. Contra una columna que maneja el mismo número de componentes, platos y las mismas condiciones de operación usadas en el caso seis. Para ambos ejemplos se utilizó un arreglo por tipo debido a sus características, así como la misma ecuación de estado. Ambos casos efectuaron el mismo número de iteraciones, siendo el tiempo de cómputo un poco mayor para el caso más complejo. Esto se debe a que la forma que adquiere a la matriz (4.21) no varía en su estructura.

En el caso siete, se utiliza un método basado en los coeficientes de actividad para la evaluación del equilibrio entre las fases, debido a que la mezcla alimentada contiene compuestos polares para los cuales las ecuaciones de estado no aplican si no tienen las modificaciones necesarias, (reglas de mezclado, parámetros de interacción, etc.). Como se puede ver en el resumen de resultados, el número de iteraciones es alto pero el tiempo de cómputo es bajo, debido a que, en el método (UNIFAC) la evaluación de propiedades termodinámicas es directa a diferencia de las ecuaciones de estado que es iterativa.

## CAPITULO VIII

### CONCLUSIONES

Las conclusiones obtenidas en el desarrollo de este trabajo son las siguientes:

1.- Con respecto a los métodos presentados en el Capítulo III, mediante un análisis crítico se puede concluir lo siguiente:

El método de Wang-Henke (1966) ha sido el patrón a través del cual se ha generado la gran mayoría de los métodos para la simulación de columnas de destilación. La primer modificación a este, fué el trabajo desarrollado por Tomich (1970), para el manejo tanto de problemas de destilación como de absorción. El método genera la solución de dos tipos diferentes de esquemas de matrices, uno para el balance de materia y otro para la solución del balance de energía. Lo anterior trae como consecuencia una gran desventaja desde el punto de vista computacional, puesto que, las variables de iteración elegidas que conforman ambas matrices, son fuertemente dependientes y los algoritmos de solución para ambas, son totalmente diferentes. La solución de la primer matriz (3.5) requiere de  $C$  inversiones, o sea, una por cada componente, aun utilizando la modificación del método de Thomas para la solución de este balance. Por otro lado el balance de energía es resuelto a través del método de Broyden (1956), el cual tiene una convergencia -

superlineal a diferencia de la convergencia cuadrática que presenta un Newton-Raphson.

Las desventajas que presenta el método de Tomich son cubiertas en parte por Boston y Sullivan (1974), suavizando las variables de iteración a través de la definición de nuevas variables adimensionales, a fin de eliminar las fuertes interacciones entre estas. Sin embargo sigue teniendo los dos esquemas de matrices.

El método de Naphtali y Sandholm (1971) a diferencia de las anteriores resuelve simultáneamente el conjunto de ecuaciones que describen el modelo a través de un Newton-Raphson, previa linealización de las ecuaciones. Este método aunque supera a los otros desde el punto de vista computacional hace un arreglo de ecuaciones por plato y un análisis del tiempo de solución de este sistema, demuestra que este es el orden de  $[N(C+2)^3]$ , de otra manera si se arreglan las ecuaciones por tipo, el tiempo de solución es del orden de  $[C(N)^2 + (2N)^3]$  Wang y Oleson (1970). La primera estructura es más eficiente para problemas con un gran número de platos y pocos componentes mientras que la segunda es mejor para problemas con pocos platos y un gran número de componentes. Esta es la principal desventaja del método de Naphtali-Sandholm.

2.- En esta tesis se propone un nuevo método de solución para problemas de separación de multicomponentes, tratando de cubrir algunas deficiencias que presentan los tres métodos estudiados.

Entre las características principales del nuevo método se encuentran las siguientes: El método propuesto en esencia está basado en el método de Naphtali-Sandholm, al igual que este método se resuelven las ecuaciones que describen el modelo de manera simultánea previa linearización, a través de un esquema iterativo de Newton-Raphson, con la diferencia de que se manejan para el método propuesto ambos arreglos de ecuaciones (por plato y por tipo), ganando en flexibilidad, puesto que con estas dos alternativas ahora es posible resolver problemas que presenten un gran número de etapas ( $N > 50$ ) o un gran número de componentes ( $C > 25$ ).

La linearización de las ecuaciones nos produce un problema de expansión, lo que trae como consecuencia la generación de una "gran matriz" cuya inversión directa resulta impráctico. Para vencer esta dificultad en la solución del modelo se hace uso de la técnica llamada de "partición de matrices", con lo que la "gran matriz" es dividida en submatrices cuya inversión por su menor tamaño resulta ser más "fácil".

Otra característica que hace al método más flexible, es la introducción al modelo matemático, de nuevas ecuaciones llamadas de "especificaciones", con sus respectivas variables de control, con lo que, se pueden manejar especificaciones no-estandar, tales como temperatura, flujo líquido o vapor de un plato, cantidad de producto, relación de reflujo, pureza y recuperación de un producto, ajustando-

las variables de control (cargas del condensador, reboiler, interenfriador/intercalentador, flujo de alimentación y de producto). Esta última característica y las mencionadas hacen al método más eficiente, flexible y general.

3.- El utilizar un método riguroso de simulación, nos lleva para ser congruentes, al cálculo riguroso de las propiedades termodinámicas necesarias para el modelo. Para llevar a cabo este objetivo se proponen las ecuaciones de estado de PR y SRK, cuando el problema a resolver, involucre mezclas de hidrocarburos o fracciones de petróleo. Para este último tipo de mezclas lo que se requiere para poder utilizar las ecuaciones de estado de PR o SRK son los estimados de las propiedades críticas y factor acéntrico de los diferentes cortes de petróleo, para lo cual, se proponen tres metodologías a seguir.

4.- En el caso de que el problema a resolver involucre mezclas polares, no es apropiado aplicar las ecuaciones de estado para el cálculo de las propiedades termodinámicas debido a la gran asociación entre moléculas, especialmente en el cálculo de propiedades de la fase líquida. En este caso se propone utilizar un "método de contribución de grupos" y entre los de su género el de mayor potencial es UNIFAC, por lo que, es utilizado por el programa.

5.- Un programa para computadora fue desarrollado utilizando el método propuesto y la evaluación rigurosa de propiedades-

termodinámicas. Este programa fue probado para un amplio rango de ejemplos.

6.- El tiempo de cálculo para cada problema esta directamente relacionado a el número de componentes y al número de platos. Sin embargo es también relevante que el uso de un modelo riguroso para el cálculo de propiedades termodinámicas, aumenta grandemente el esfuerzo computacional y en consecuencia el tiempo de cómputo. Por lo que, se debe de hacer una racional y eficiente utilización de las modelos para el cálculo de propiedades termodinámicas para prevenir que el costo de tiempo de computadora nos de soluciones económicamente prohibitivas. Para tal efecto la elección de un modelo u otro para el cálculo de propiedades dependerá de la precisión deseada en la respuesta.

#### Trabajos Futuros

Estos son algunos trabajos a futuro que se recomienda llevar a cabo dentro de las áreas de la simulación de torres de destilación y evaluación de propiedades termodinámicas:

- i) Extensión del método propuesto a sistemas con tres fases.
- ii) El uso de PR y SRK requiere como información de entrada los parámetros de interacción binarios para

estimar las propiedades termodinámicas de mezclas -  
multicomponentes.

## NOMENCLATURA

### Mayúsculas

- $A_k$  : área molecular de Van der Waals,
- A,B : coeficientes de la ecuación de estado de PR y SRK,
- A,B,...,E,F : coeficientes para la entalpía del gas ideal
- A : matriz definida por la ecuación (4.23)
- A,B,C,D,G,H : submatrices de coeficientes en la ecuación -  
K,U,W,P,R (4.25)
- $\bar{A}, \bar{B}, \bar{C}$  : ecuaciones matriciales definidas por (3.87),  
(3.88) y (3.89).
- A,B : coeficientes en el modelo  $K_b$
- BP : punto normal de ebullición
- B : producto de fondos
- $C_1, C_2, C_3$  : constantes para la ecuación de estado de SRK  
y PR
- C : número total de componentes
- CN : número de carbonos
- CNP, CNN, CNA : número de carbonos de parafinas, naftenos y -  
aromáticos respectivamente,
- D : densidad
- $D_L$  : producto destilado (líquido)

- $D_V$  : producto destilado (vapor)
- $E$  : ecuaciones de equilibrio, definidas por la ecuación (2.2)
- $E$  : constante de la ecuación de energía, definida por la ecuación (3.69)
- $F$  : flujo molar de alimentación del líquido o de vapor
- $G$  : operador funcional definido por la ecuación (2.7).
- HDEP : corrección isotérmica a la entalpía
- $H$  : entalpía molar del vapor
- $\bar{H}$  : entalpía molar parcial de vapor
- $H_F$  : entalpía de alimentación
- $H_i^o$  : entalpía molar parcial para gas ideal
- $H_{bi}^o$  : entalpía molar parcial para gas ideal evaluada a una temperatura base
- H o C : ecuaciones de balance de calor definidas por (2.4)
- $I$  : matriz identidad
- $J$  : matriz Jacobiana
- $J_i$  : matrices definidas por las ecuaciones (4.30), (4.31), (4.32), (4.33), (4.34), (4.35) y (4.36)
- $K_i$  : relación de equilibrio, definida por la ecuación (2.2)

$K_B$	:	relación de equilibrio, definida por la ecuación (A-10).
$L$	:	flujo molar de líquido
$M$	:	ecuaciones de balance de masa definidas por (2.1) y (2.1.a)
$N$	:	número total de platos
$P$	:	presión
$P_F$	:	presión de alimentación
$P_C$	:	presión crítica
$PCP, PCN, PCA$	:	presión crítica de parafinas naftenos y aromáticos respectivamente.
$POY$	:	corrección de Poynting
$Q_j$	:	carga de calor en cada etapa
$Q_k$	:	grupo área definido por la ecuación (5.96)
$R$	:	constante universal de los gases
$R_D$	:	relación de reflujo en el domo
$R_B$	:	relación de reflujo en los fondos
$R_k$	:	grupo volumen definido por la ecuación (5.98)
$R_{Lj}$	:	parámetro de salida lateral del líquido definido por la ecuación (3.35.a)
$R_{Vj}$	:	parámetro de salida lateral del vapor definido por la ecuación (3.35.b)

- $S_j$  : parámetro "S" definido por la ecuación (3.32.a) -
- $S_b$  : parámetro "S" base definido por la ecuación (3.32.c)
- $S_{RJ}$  : parámetro "S" relativo definido por la ecuación (3.32.b)
- $S_x$  : sumatoria definida por la ecuación (2.3.a)
- $S_y$  : sumatoria definida por la ecuación (2.3.b)
- $S_L$  : flujo molar del líquido de la salida lateral
- $S_V$  : flujo molar del vapor de la salida lateral
- $S_p$  : ecuaciones de especificación no estandard
- $T$  : temperatura
- $T^*$  : temperatura de referencia
- $T_b$  : temperatura usada como base para la definición de los parámetros de energía
- $T_c$  : temperatura crítica
- $T_F$  : temperatura de la alimentación
- $T_r$  : temperatura reducida y como superíndice indica matriz transpuesta
- TCP, TCN, TCA : temperatura crítica de parafinas, naftenos y aromáticos respectivamente
- $U$  : líquido retenido en la etapa

- V : flujo molar del vapor
- $V_k$  : volumen molecular de Van der Waals
- $V_c$  : volumen crítico
- WP, WN, WA : factor acéntrico de parafinas naftenos y aromáticos respectivamente
- W : vector columna de variables
- X : vector columna que contiene los incrementos de variables, definido en la ecuación (4.23)
- X : fracción mol del líquido
- $\bar{X}$  : vector columna compuesto por las fracciones mol del líquido
- $X_m$  : fracción del grupo m en la mezcla
- Y : fracción mol de vapor
- $\bar{Y}$  : vector columna compuesto por las fracciones mol del vapor
- $\bar{Y}^*$  : vector columna de referencia compuesto por las fracciones mol del vapor
- Z : factor de compresibilidad
- Z : fracción mol de la alimentación del líquido o de vapor
- Z : definido como diez en la ecuación (5.90)

Minúsculas

- $a_{nm}$  : parámetro de interacción
- $a, b, c, f, m$  : elementos de la matriz tridiagonal definidos por la ecuación (3.4) y por (3.37)
- $b$  : vector de funciones definido en la ecuación (4.23)
- $c$  : número total de componentes
- $d$  : operador diferencial total
- $f$  : función multivariable de  $x$  definida por la ecuación (3.8)
- $f_i$  : flujo molar de la alimentación del componente
- $\|f_k\|$  : norma Euclídeana definida por la ecuación (3.16)
- $f$  : fugacidad de un componente en la mezcla
- $h$  : entalpía molar del líquido
- $\bar{h}$  : entalpía molar parcial del líquido
- $h^E$  : entalpía molar parcial de exeso
- $h_i^o$  : entalpía molar parcial del líquido ideal
- $h_{bi}^o$  : entalpía molar parcial del líquido ideal, evaluada a una temperatura base
- $i$  : número de componente
- $j$  : número de etapas

- $k$  : como subíndice Indica número de grupo y -  
como superíndice número de iteración
- $K_{ij}$  : parámetro de interacción binario para la -  
ecuación de estado de PR y SRK
- $m$  : parámetro definido por la ecuación (5.3)
- $m, n$  : número de grupos
- $n$  : número de moles
- $q_i$  : área molecular definida por la ecuación -  
(5.94)
- $r_i$  : volumen molecular definido por la ecuación  
(5.93)
- $s$  : como subíndice indica especificación no -  
estandard
- $sl$  : parámetro adimensional para salida lateral  
de líquido, definido por la ecuación  
(3.78)
- $sv$  : parámetro adimensional para salida lateral  
de vapor , definido por la ecuación -  
(3.79)
- $t$  : tiempo
- $v$  : volumen molar
- $w$  : factor de ponderación
- $x$  : cualesquier variable

### Manuscritas

- $a, a'$  : coeficientes de la ecuación de balance de energía, definidas por las ecuaciones (3.67) y (3.68) respectivamente.
- $l_i$  : flujo molar líquido del componente  $i$
- $l$  : parámetro en el método UNIFAC, definido por la ecuación (5.89)
- $\tilde{l}_i$  : suma de  $l_i + \Delta l_i$
- $\Delta l$  : salida lateral de flujo líquido del componente  $i$
- $\Delta v$  : salida lateral de flujo vapor del componente  $i$
- $\tilde{v}$  : flujo molar vapor del componente  $i$   
: suma de  $v_i + \Delta v_i$

### Griegas

- $\alpha_i$  : volatilidad relativa
- $\alpha_i$  : parámetro definido por la ecuación (5.3)
- $\beta$  : valor de la iteración que reduce la norma Euclídeana
- $\gamma$  : coeficiente de actividad

- $\lambda$  : factor de amortiguamiento definido en la ecuación (2,9)
- $\lambda_b^o$  : variable de entalpía definida por la ecuación (3,70)
- $v_k^{(i)}$  : número de grupos del tipo k en la molécula i
- $\Pi$  : multiplicatoria de elementos
- $\sigma$  : como superíndice indica sumatoria para los componentes
- $\Sigma$  : sumatoria de elementos
- $\tau$  : criterio de convergencia
- $\Phi$  : variable de entalpía de vapor definida por la ecuación (3,43)
- $\Phi_T$  : parámetro de energía definido por la ecuación (3,41)
- $\Phi_Y$  : parámetro de energía definido por la ecuación (3,42)
- $\Phi_b$  : parámetro de energía definido por la ecuación (3,50)
- $\Phi_r$  : parámetro de energía definido por la ecuación (3,51)
- $\phi$  : parámetro UNIFAC definido por la ecuación (5,92)
- $\phi$  : variable de energía del líquido definida por la ecuación (3,56)

- $T$  : diferencia de temperatura definida por la ecuación (3.45)
- $\Gamma_k$  : coeficiente de actividad residual del grupo  $k$
- $\partial$  : operador diferencial parcial
- $\Delta$  : valor final menos valor inicial
- $\epsilon$  : criterio de convergencia
- $\theta$  : parámetro de relajación  $\Delta t/U$
- $\Theta$  : variable de entalpía de vapor definida por la ecuación (3.46)
- $\Theta_b$  : variable de entalpía de vapor definida por la ecuación (3.48)
- $\Theta_r$  : variable de entalpía de vapor definida por la ecuación (3.49)
- $\theta$  : variable de entalpía de líquido definida por la ecuación (3.58)
- $\theta_b$  : variable de entalpía de líquido definida por la ecuación (3.62)
- $\theta_r$  : variable de entalpía de líquido, definida por la ecuación (3.61)
- $\theta_i$  : parámetro en el método UNIFAC definido por la ecuación (5.91)
- $\theta_m$  : grupo fracción en el método UNIFAC definido por la ecuación (5.100)

- $\phi_b$  : parámetro de energía del líquido definido -  
por la ecuación (3.63)
- $\phi_r$  : parámetro de energía del líquido definido -  
por la ecuación (3.64)
- $\bar{\phi}$  : coeficiente de fugacidad
- $\psi_{nm}$  : parámetro UNIFAC definido por la ecuación -  
(5.92)
- $\omega$  : factor acéntrico

BIBLIOGRAFIA

- 1.- American Petroleum Institute, "Technical Data Book Petroleum Refining", 3<sup>a</sup> ed., Washington D.C., - (1976).
- 2.- Amundson N.R., and Pontinen A.J., "Multicomponent Distillation Calculation on a Large Digital Computer", Ind. Eng. Chem., Vol. 50, 730 (1958).
- 3.- Ball W.E., "Computer Programs for Distillation", paper presented at the AIChE 44th Nat'l mtg, New Orleans, feb. (1961).
- 4.- Barnes F.J., Hanson D.N. and King C.J., "Calculation of Minimum Reflux for Distillation Columns with Multiple Feeds", Ind. Eng., Chem. Proc. Des. Dev., Vol. 11(1), 136 (1972).
- 5.- Bergman D., "Predicting the Phase Behavior of Natural Gas Pipelines", Vol. 1 and 2, Ph. D. Thesis, University of Michigan, (1976).
- 6.- Bondi A., "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses", John Wiley & Sons, Inc., New York, (1968).
- 7.- Boston J.F., and Sullivan S.L. Jr., "An Improved Algorithm for Solving the mass Balance Equations in Multistage Separation Processes", Can J. Chem. Eng., Vol. 50, 663 (1972).

- 8.- Boston J.F. and Sullivan S.L. Jr., "A New -  
Class of Solution Methods for Multicomponent,  
Multistage Separation Processes", Can. J. -  
Chem. Eng., Vol. 52,52 (1974).
- 9.- Broyden C.G., "A Class of Methods for Solving  
Nonlinear Simultaneous Equations", Math. of -  
Comp., Vol. 19, 577 (1956).
- 10.- Bunch J.R., and Rose D.J., "Sparse Matrix -  
Computation", Academic Press, (1975).
- 11.- Burger D.H., "The Development and use of a -  
Computer File of Oil Reservoir Fluid Property  
Data", M. Eng. Thesis, University of Calgary-  
(1976).
- 12.- Cavett R.H., "Physical Data ofr Distillation-  
Calculations Vapor-Liquid Equilibria", Paper-  
Presented 27th mid-year Mtg. of API, Division  
of Refining, San Francisco (1962).
- 13.- Colburn A.P., Trans. AICHE CEP, Vol. 37, 805-  
(1941).
- 14.- Conte and De Boor, "Elementary Numerical Ana-  
lysis and Algorithmic Aproach", Mc Graw Hill.  
(1972).
- 15.- Chao K.C. and Seader J.D., "A General Correla-  
tion of Vapor-Liquid Equilibria in Hydrocar-  
bon Mixtures", AICHE J., Vol. 7, No.4, 598 -  
(1961).

- 16.- Christiansen L.J., Michel M.L. and Fredenslund A., "Successive Approximation Distillations Using the Soave Redlich-Kwong Equation of State", CACE 79, Montreux Switzerland, April 8-11, (1979).
- 17.- Christiansen L.J., Michelsen M.L. and Fredenslund A., "Naphtali-Sandholm Distillation Calculations for NGL Mixtures Near the Critical Region", Comp. Chem. Eng., Vol. 3, 535 (1979).
- 18.- Economopoulos A.P., "A Fast Computer Method for Distillation Calculations", Chem. Eng., 91, April 24, (1978).
- 19.- Edmister W.C., Petroleum Refiner, Vol. 37 No. 4, 173 (1958).
- 20.- Fair R.J. and Bolles W.L., "Modern Desig of Des-tillation Columns", Chem. Eng., April 22, (1968).
- 21.- Fenske M.R., Ind.Eng., Chem., Vol. 24, 482 (1932)
- 22.- Ferraris B.G., "Interlinked, Multistaged Separators with Nonstandard Specifications Solved by the Newton-Raphson Method", AIChE J., Vol. 27, No. 1, (1981).
- 23.- Ferraris B.G., Morbidelli M. and Peri B., "Mathematical Modeling of Multistaged Separators with Mixtures whose Components have Largely Different Volatilities", Comp. Chem. Eng. Vol. 4, (1982).

- 24.- Fredenslund A., Gmehling J., Michelsen L., Rasmussen P. and Prausnitz M.J., "Computerized Design of Multicomponent Distillation Columns Using UNIFAC Group Contribution Method for Calculation of Activity Coefficients", Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev., Vol. 16, No. 4, (1977).
- 25.- Fredenslund A., Gmehling J. and Rasmussen P., "Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC", ELSEVIER (1977).
- 26.- Fredenslund A., Rasmussen P. and Michelsen M.L., "Recent Progress in the Computation of Equilibrium Ratios", Chem. Eng. Commun, Vol. 4, 485 (1980).
- 27.- Friday J.R., "An Analysis of the Equilibrium Stage Separation Problems-Classification and Convergence", Ph. D. Thesis, Purdue University, (1963).
- 28.- Friday J.R. and Smith B.D., "An Analysis of the Equilibrium Stage Separation Problem Formulation and Convergence", AIChE J., Vol. 10 (5), 698 (1964).
- 29.- Gilliland E.R., Ind. Eng. Chem., Vol. 32, 1101 and 1220 (1940).
- 30.- Goldstein R.P. and Stanfield R.B., "Flexible Method for the Solution of Distillation Design Problems Using the Newton-Raphson Technique", Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev., Vol. 9 (1), 78 (1970).

- 31.- Hayden J.G. and O'Connell J.P., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., Vol. 14, 209 (1975).
- 32.- Henley E.J., Seader J.D., "Equilibrium-Stage - Separation Operations in Chemical Engineering", John Wiley & Sons, Inc., (1981).
- 33.- Hofeling B.S. and Seader J.D., "A Modified - Naphtali-Sandholm Method for General Systems of Interlinked, Multistaged Separators", AIChE J., Vol. 24, No. 6, (1978).
- 34.- Holland C.D., "Multicomponent Distillation", - Prentice Hall Inc. Englewood Cliff, (1963).
- 35.- Holland C.D., "Fundamental Distillation", Mc - Graw Hill, (1982).
- 36.- Hopke S.W. and Lin C.J. Hyd. Proc. 51, 136 - (1974).
- 37.- Hougen O.A., Watson K.M., and Ragatz R.A., - "Chemical Process Principles, Part. II Thermody namics", John Wiley and Sons, Inc., New York - (1959).
- 38.- Ishii Y. and Otto F.D., "A General Algorithm - for Multistage Multicomponent Separations Calculations", Can J. Chem. Eng., Vol. 51, 601, - (1973).

- 39.- Karl S., "Application of Multicomponent Thermodynamics to the Calculation of Thermal Separation-Processes", Ger. Chem. Eng., Vol. 3, (1980).
- 40.- Ketchum R.G., "A Combined Relaxation-Newton Method as a New Global Approach to the Computation of Thermal Separation Processes", Chem. Eng. Sci., Vol. 34,387 (1979).
- 41.- King C.J., "Separation Processes", 2<sup>nd</sup> ed., Mc Graw Hill, (1979).
- 42.- Kubicek M., Hlavacek V. and Prochaska F., "Global Modular Newton-Pahson Technique for Simulation of an Inter-Connected Plant Applied to Complex Rectification Columns", Chem. Eng. Sci., Vol. 31., (1976).
- 43.- Kwauk M., "A System for Counting Variables in Separation Processes", AIChE J., Vol. 2., No. 2, (1956).
- 44.- Lewis W.K., and Mathenson G.L., "Studies in Distillation Design of Rectifying Column for Natural and Refinery Gasoline", Ind. Eng. Chem., Vol. 24 (5), 496 (1932).
- 45.- Li M.C. and Frost R.J., "A Flexible Solution Method for Generalized Equilibrium Stage Columns", Can J. Chem. Eng., Vol. 59, (1981).
- 46.- Martin J.M., "Cubic Equations of State Which", Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 18, No. 2, (1979).

- 47.- Muller D.E., "A Method for Solving Algebraic Equations Using an Automatic Computer", Math. Table Aids Comp., Vol. 10, 208 (1956).
- 48.- Naphtali L.M., "The Distillation Column as a Large System", paper Presented at AIChE, 56 th. Nat'l. Mtg., San Francisco, May 16, (1965).
- 49.- Naphtali L.M., and Sandholm D.P., "Multicomponent Separation Calculations by Linearization", AIChE J., Vol. 17 (1), 148 (1971).
- 50.- Passut C.A., and Danner R.P., Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev., Vol. 11, 543 (1972).
- 51.- Peng. D.Y. and Robinson D.B., "A New Two Constant Equation of State", Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 15, No. 1, (1976).
- 52.- Perry R.H. and Chilton C.H., "Chemical Engineers Handbook", Mc Graw Hill, (1973).
- 53.- Pierucci S., Troiani F., Ranzi E. and Biardi G., "Solve Separation Units by Combining Sure and Fast Models", Com. Chem. Eng., Vol. 16, No. 1, (1982).
- 54.- Prausnitz J.M. and Chueh P.L., "Computer Calculations for High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria", Prentice Hall, (1968).

- 55.- Prausnitz J.M., "Practical Applications of Molecular Thermodynamics for Calculating Phase Equilibria", Int. Chem. Eng., Vol. 19 No. 3, July (1979).
- 56.- Prausnitz J.M., "Calculation of Phase Equilibria for Separation Operations", Trans. Inst. Chem. Eng., Vol. 59, (1981)
- 57.- Rose A., Sweeny R.F. and Schrodt V.N., "Continuous Distillation Calculations by Relaxation Method", Ind. Eng. Chem., Vol. 50 (5), 737 (1958).
- 58.- Soave G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State", Chem. Eng. Sci., Vol. 27, 1197 (1972).
- 59.- Sujata A.D., "Absorber-Stripper Calculation Made Easier", Hyd. Proc. and Pet. Ref., Vol. 40 (2), 137 (1961).
- 60.- Thiele F.W., and Geddes R.L., "Computation of Distillation Apparatus for Hydrocarbon Mixtures", Ind. Eng. Chem., Vol. 25 (3), 289 (1933).
- 61.- Tomich T.F., "A New Simulation Methods for Equilibrium Stage Process", AIChE, J., Vol. 16- (2), 229 (1970).
- 62.- Underwood A.J.V., Trans. Inst. Chem. Eng. (London), Vol. 10, 112 (1932).

- 63.- Underwood A.J.V., "Fractional Distillation of -  
Multicomponent Mixture", Chem. Eng. Prog., Vol.-  
44, No. 2, 603 (1948).
  
- 64.- Wang J.C. and Henke G.E., "Tridiagonal Matrix -  
for Distillation", Hydro. Proc., Vol. 45 (8), -  
155 (1966).
  
- 65.- Wang Y.L. and Oleson A.P., "Computer Models Can-  
Improve Crude Distillation", Oil and Gas Journal,  
Vol. 68, No. 2, 51 (1970).

APENDICE A

MODELO  $K_b$

La situación ideal para el modelo  $K_b$  será aquella en la cual su dependencia con la temperatura sea la misma que la de la relación de equilibrio de cada componente, de esta manera el parámetro de volatilidad  $\alpha_{ij}$  será independiente de la temperatura. En la práctica por supuesto esto nunca será cierto, sin embargo, se describe un método que mejora el modelo  $K_b$  y que se acerca lo más posible a la situación ideal. Para lo cual la sensibilidad de  $K_b$  con la temperatura podría en algún sentido ser un "promedio ponderado" de la sensibilidad de las relaciones de equilibrio, -- esto es:

$$d \log K_b / dT = \sum_i w_i (\partial \log K_i / \partial T)_{\bar{X}, \bar{Y}} \quad (A.1)$$

pero el método de determinación del factor de ponderación  $w_i$  no es obvio. Además no es claro inmediatamente si la regla de ponderación involucrara los logaritmos de  $K_b$  y  $K_i$  directamente como se ejemplifica en la ecuación (A.1), o alguna otra forma funcional.

La forma de la función de ponderación es derivada requiriendo que la dependencia con la temperatura de la ecuación del punto de burbuja esté en función de  $K_b$ , esto es

$$\sum_i K_b \alpha_i X_i = 1 \quad (A.2)$$

donde las  $\alpha_i$ 's se suponen ser independientes de la temperatura - designada como  $T'$ , y como  $T''$  aquella que es determinada para satisfacer la ecuación de el punto de burbuja en la forma

$$\sum_i K_i X_i = 1 \quad (A.3)$$

en concordancia con lo de arriba el modelo  $K_b$  podrá ser construido de tal manera que  $T'$  sea cercana a  $T''$  tanto como sea posible. Para seguir cada criterio, la aproximación que es tomada es suponer que las  $\alpha_i$ 's son independientes de la temperatura y entonces determinar la relación que debe existir entre  $K_b$  y las individuales  $K_i$ 's para que  $T'=T''$ . Se supone además que

$$K_i^* = K_b^* \alpha_i \quad (A.4)$$

donde  $K_i^* = K_i(T^*)$  y  $K_b^* = K_b(T^*)$ . Ahora si  $T^*$  se toma ser un estimado de  $T'$  y ( $T''$ ), las ecuaciones (A.2) y (A.3) pueden ser linealizadas en la siguiente forma

$$\sum_i K_b^* \alpha_i X_i + \partial \sum_i K_b^* \alpha_i X_i / \partial T \Big|_{T^*} (T' - T^*) = 1 \quad (A.5)$$

$$\sum_i K_i^* X_i + (\partial \sum_i K_i X_i / \partial T)_{\bar{X}, \bar{Y}} \Big|_{T^*} (T'' - T^*) = 1 \quad (A.6)$$

sustituyendo la ecuación (A.4) y la condición  $T'=T''$  en la ecuación (A.5), nos permite comparar el resultado con la ecuación (A.6), lo que permite además establecer lo siguiente

$$\left. \frac{\partial (\sum_i K_b \alpha_i X_i)}{\partial T} \right|_{T^*} = \left. \frac{\partial (\sum_i K_i X_i)}{\partial T} \right|_{\bar{X}, \bar{Y}} \Big|_{T^*} \quad (\text{A.7})$$

tomando en cuenta que supusimos las  $\alpha_i$ 's independientes de la temperatura y cambiando las sumatorias, diferenciando e introduciendo una transformación logarítmica tenemos

$$\left. \left( \sum_i K_b^* \alpha_i X_i \right) d \log K_b / dT \right|_{T^*} = \left. \sum_i K_i^* X_i \left( \frac{\partial \log K_i}{\partial T} \right) \right|_{\bar{X}, \bar{Y}} \Big|_{T^*} \quad (\text{A.8})$$

sustituyendo  $K_b^* \alpha_i = K_i^*$  en el lado izquierdo de (A.8) y dividiendo ambos lados por  $\sum_i K_i^* X_i$ , además reconociendo que  $K_i^* X_i / \sum_i K_i^* X_i$  es una fracción mol de vapor normalizada, la relación es de la forma

$$d \log K_b / dT = \sum_i Y_i \left( \frac{\partial \log K_i}{\partial T} \right) \Big|_{\bar{X}, \bar{Y}} \quad (\text{A.9})$$

puesto que la fracción mol del vapor de los componentes puede variar marcadamente de etapa a etapa, se encuentra ventajoso generar un modelo  $K_b$  único para cada etapa. Además esto da facilidades para adaptar el modelo  $K_b$  para algunas o todas las etapas después de cada ensayo. Esto supone por lo tanto que el modelo  $K_b$  para una etapa particular podrá ser aplicado sobre intervalos de tempe-

ratura relativamente pequeños. Así la forma exponencial

$$\log K_b = A - B/T \quad (A.10)$$

se encontró completamente adecuada para describir la dependencia de  $K_b$  con la temperatura. El coeficiente B es determinado aplicando la ecuación (A.9) en la forma

$$B = - \sum_i Y_i \left( \partial \log K_i / \partial (1/T) \right)_{\bar{X}, \bar{Y}} \quad (A.11)$$

una diferenciación numérica se utiliza para calcular las derivadas parciales en (A.11). Mientras que el valor de A para propósitos de escalamiento es inicialmente evaluada por

$$A = \sum_i Y_i \log K_i + B/T \quad (A.12)$$

en todas las ejecuciones sucesivas de adaptación se toma simplemente como

$$A = \log K_b + B/T \quad (A.13)$$

donde  $K_b$  y T son los valores correspondientes de la iteración final del parámetro-S.

## APENDICE B

### DETERMINACION DE $S_b$

El primer paso del procedimiento iterativo de el parámetro  $S_b$  es la solución de la ecuación (3.36) del balance de masa - por componentes para determinar los flujos líquidos, los cuales - dependen del valor de  $S_b$  a través de los coeficientes  $b$  y  $c$  definidos por las ecuaciones (3.37). Sin embargo, no obstante el valor de  $S_b$ , estos siempre satisfacen un balance total de masa.

Consideramos primero el caso menos general en el cual - hay un condensador total ( $V_1 = 0$ ,  $S_1 = 0$ ), y ninguna otra corriente lateral que no sea  $SL_1$  y  $L_N$ . Para este caso tenemos

$$SL_1^\sigma + L_N^\sigma = \sum_{j=1}^N F_j \quad (B.1)$$

donde

$$L_j^\sigma = \sum_i l_{i,j}$$

$$SL_j^\sigma = (R_{L_j} - 1) L_j^\sigma$$

$$F_j = \sum_i f_{i,j}$$

en el caso de una columna de destilación, los flujos  $L_1$ ,  $SL_1$  son especificados y suponiendo que estos valores son propiamente elegidos, la ecuación del balance total de masa

$$SL_1 + L_N = \sum_{j=1}^N F_j$$

es también satisfecha. Ninguna restricción ha sido impuesta, - sin embargo, se requiere que ya sea  $SL_1^\sigma = SL_1$  o  $L_N^\sigma = L_N$ . Así - el valor de  $S_b$  fué forzado a satisfacer la última condición, - - siendo la primera satisfecha automáticamente por medio de las -- ecuaciones (B.1) y (B.2). De esta manera todos los resultados - fueron consistentes con las corrientes laterales especificadas.

En algunos casos de interés práctico, surgen dificultades numéricas debido a la sensibilidad de  $L_N^\sigma$  a cambios excesivamente pequeños en  $S_b$ , esto debido a que los perfiles de flujo líquido, de componentes muy ligeros alrededor de la etapa de fondos ( y componentes pesados alrededor del domo) pueden ser extremadamente sensibles a cambios en  $S_b$  y pueden fuertemente influenciar los valores calculados de temperaturas y los flujos de las fases. Problemas con amplio rango de punto de ebullición y destilación extractiva son ejemplos de tales situaciones.

Esta aparente dificultad insuperable es salvada con un rearrreglo algebraico de la ecuación del balance total de masa. -

Los componentes de las alimentaciones son primero ordenados de acuerdo a las magnitudes relativas de sus relaciones de equilibrio y todos los componentes de menor volatilidad cuya alimentación constituye una cantidad precisamente igual al producto de fondos  $L_N$ , son designados como "componentes pesados" y el resto como "componentes ligeros". Un balance total de masa similar a la ecuación (B.1), es satisfecha para cualquier componente, o cualquier grupo de componentes y en particular se satisface para los componentes pesados.

$$SL_1^{h\sigma} + L_N^{h\sigma} = \sum_{j=1}^N F_j^h \quad (B.3)$$

El criterio  $L_N^{\sigma} = L_N$  para la determinación de  $S_b$  puede ser escrito en términos de ligeros y pesados como

$$L_N^{\ell\sigma} + L_N^{h\sigma} = L_N \quad (B.4)$$

en las ecuaciones anteriores los superíndices " $\ell$ " y " $h$ " indican que se trata de los flujos de ligeros y pesados respectivamente. Resolviendo (B.3) para  $L_N^{h\sigma}$ , sustituyendo el resultado en (B.4) y usando la definición

$$L_N = \sum_{j=1}^N F_j^h$$

el resultado final es

$$L_N^{\sigma} = SL_1^{h\sigma} \quad (B.5)$$

Esta condición entonces, es completamente equivalente a la condición previa  $L_N^{\sigma} = L_N$ . Sin embargo, su implementación, de ninguna manera tiene dificultades numéricas.

Para el caso más general en el cual puede haber corrientes de salidas laterales líquidas o de vapor en cada etapa, un criterio general para la determinación de  $S_b$  es derivado de manera similar al caso simple. El resultado es:

$$L_N^{\sigma} + SV_N^{\sigma} + \sum_{j=\bar{N}+1}^{N-1} (SL_j^{\sigma} + SV_j^{\sigma}) = SL_1^{h\sigma} + V_1^{h\sigma} + \sum_{j=2}^{\bar{N}} (SL_j^{h\sigma} + SV_j^{h\sigma}) \quad (B.6)$$

donde  $\bar{N}$  es seleccionado como aquel que divide la columna en dos segmentos, cada uno conteniendo aproximadamente un número igual de etapas.

Un procedimiento de aproximaciones sucesivas es utilizado para iterar sobre el valor de  $S_b$  hasta que un criterio apropiado es satisfecho, siendo la convergencia generalmente rápida. En

problemas con alimentación con amplio rango de punto de ebullición, una notable mejora en la estabilidad del algoritmo de convergencia se experimenta cuando la ecuación (B.6) es implementada como criterio para la determinación de  $S_b$ .

Para el caso de problemas con condensador parcial en los cuales  $V_1 > 0$  y  $S_1 > 0$ , ambos  $S_1$  y  $S_b$  son determinados para satisfacer simultáneamente dos criterios uno de los cuales es (B.6) y otro adicional dado por

$$V_1^\sigma / L_1^\sigma = V_1 / L_1 \quad (B.7)$$

donde  $V_1$  y  $L_1$  son conocidos y

$$L_1^\sigma = \sum_i \ell_{i,1}$$

$$V_1^\sigma = S_1 \sum_i \alpha_{i,1} \ell_{i,1}$$

## APENDICE C

### VALORES INICIALES DE LOS PARAMETROS DE ENERGIA Y VOLATILIDAD (PEV's) Y DE LAS $S_R$ 's.

En este apéndice se da el procedimiento para desarrollar los estimados iniciales de los parámetros de energía y volatilidad y de las  $S_R$ 's que son utilizadas como valores supuestos para la -- primera iteración. El procedimiento que fué utilizado para éste -- fin consiste de dos partes, en la primera de las cuales, se determinan los estimados preliminares de los parámetros de volatilidad y  $S_R$ 's. En la segunda parte estos estimados son refinados y estimados iniciales de los parámetros de energía son desarrollados.

#### - Estimados preliminares.

Se supone que los perfiles de presión, reflujo líquido -  $L_1$  y todas las corrientes de salida laterales son conocidas. Una 'alimentación compuesta' es formada adicionando todas las corrientes de alimentación. Sus temperaturas de burbuja y de rocío son - determinadas a una presión media igual a  $P_{(N+1)}/2$ . El perfil inicial de temperatura es obtenido interpolando linealmente entre la temperatura de burbuja y de rocío y su promedio aritmético es tomado como la temperatura base  $T_b$  sobre la cual la definición de los-

parámetros de energía están basados. Las temperaturas del perfil lineal son las temperaturas de referencia denotadas como  $T^*$  en la definición de las relaciones (3.41) y (3.42) para  $\Phi_T$  y  $\Phi_Y$ .

Un flash isotérmico de la alimentación es realizado a la temperatura  $T_b$  y a la presión media. Los estimados preliminares de las relaciones de equilibrio son obtenidos a partir de las composiciones líquida y vapor del flash isotérmico, del perfil lineal de temperatura y del conocido perfil de presiones. Estas relaciones de equilibrio son tomadas como los estimados iniciales de los parámetros de volatilidad, tomándose además los estimados iniciales de todas las  $K_b$ 's como la unidad.

Los flujos líquidos fueron calculados a partir de un balance alrededor de cada etapa suponiendo flujos molares constantes de la fase líquida y los flujos de vapor fueron calculados de manera análoga a los flujos líquidos. Finalmente los parámetros-S y los parámetros de salidas de corrientes laterales fueron calculados a partir de las definiciones de las relaciones (3.32) y (3.35)

- Refinado de los estimados.

Usando los estimados preliminares de los parámetros de volatilidad,  $S_R$ 's y parámetros de salidas de corrientes laterales

les, las ecuaciones-M por componentes son resueltas para obtener los flujos molares de los componentes. Las ecuaciones (3.29) y (3.30) son empleadas para calcular los perfiles de las fracciones mol líquidas y de vapor, siendo éstas últimas las composiciones de vapor de referencia denotadas como  $\bar{Y}^*$  en las relaciones que definen a  $\Phi_T$  y  $\Phi_V$ . Usando estos perfiles, el perfil lineal de temperaturas y el perfil de presiones conocido, entonces las relaciones de equilibrio, los coeficientes del modelo  $K_b$  y las entalpías líquida y del vapor, son evaluadas. Utilizando las  $K_b$ 's calculadas a partir de las expresiones del modelo  $K_b$  y los estimados preliminares de los flujos líquidos y vapor, estimados refinados de los parámetros- $S$ ,  $S_R$ 's y  $S_b$  fueron obtenidos a partir de las relaciones (3.32). Finalmente los estimados refinados de los parámetros de volatilidad y energía son calculados a partir de las definiciones (3.28) y (3.41) hasta (3.65).