

12
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

Escuela Nacional de Estudios Profesionales
"ZARAGOZA"

SIMULACION RIGUROSA DE COLUMNAS DE DESTI-
LACION Y ABSORCION AL ESTADO ESTACIONARIO

T E S I S

Que para obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO
p r e s e n t a

CARLOS MIGUEL VEGA REYES

México, D. F.

1990

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

**SIMULACION RIGUROSA DE COLUMNAS DE DESTILACION Y ABSORCION AL
ESTADO ESTACIONARIO**

**ALUMNO : CARLOS MIGUEL VEGA REYES
ASESOR : M.C. HUMBERTO CORTEZ CASILLAS**

México D.F. Marzo de 1990.

INDICE

	Pagina
LISTA DE SIMBOLOS.....	V
LISTA DE TABLAS.....	VII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
INTRODUCCION.....	1
I.1 OPERACIONES DE SEPARACION BASADAS EN EL PRINCIPIO TERMODINAMICO DE ETAPA TEORICA DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR.....	5
CAPITULO 1: PREDICCION DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS NECESARIAS PARA EL CALCULO DE PROCESOS DE SEPARACION LIQUIDO-VAPOR MULTICOMPONENTE.....	
1.1 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR.....	14
1.2 COEFICIENTES DE FUGACIDAD.....	17
1.3 ECUACIONES DE ESTADO.....	18
1.3.1 ECUACION VIRIAL.....	21
1.3.2 ECUACION DE SOAVE.....	25
1.3.3 ECUACION DE PENG-ROBINSON.....	26
1.3.4 ECUACION DE SOAVE-MATHIAS.....	27
1.4 APLICACION DE LAS ECUACIONES DE ESTADO A MEZCLAS.....	29
1.4.1 REGLAS DE MEZCLADO DE LA ECUACION VIRIAL.....	29
1.4.2 REGLAS DE MEZCLADO DE LA ECUACION DE SOAVE.....	29
1.4.3 REGLAS DE MEZCLADO DE LA ECUACION DE PENG-ROBINSON.....	30
1.4.4 REGLAS DE MEZCLADO DE LA ECUACION DE SOAVE-MATHIAS.....	30
1.5 COEFICIENTES DE FUGACIDAD A PARTIR DE ECUACIONES DE ESTADO.....	31
1.5.1 COEFICIENTE DE FUGACIDAD A PARTIR DE LA ECUACION VIRIAL TRUNCADA DESPUES DEL SEGUNDO COEFICIENTE...	31

1.5.2	COEFICIENTE DE FUGACIDAD A PARTIR DE LA ECUACION DE SOAVE.....	31
1.5.3	COEFICIENTE DE FUGACIDAD A PARTIR DE LA ECUACION DE PENG-ROBINSON.....	32
1.5.4	COEFICIENTE DE FUGACIDAD A PARTIR DE LA ECUACION DE SOAVE MATHIAS.....	32
1.6	COEFICIENTES DE FUGACIDAD DE VAPORES ASOCIADOS.....	32
1.7	COEFICIENTE DE ACTIVIDAD.....	36
1.7.1	FUGACIDAD EN EL ESTADO ESTANDAR.....	39
1.7.2	MODELO DE SOLUCION DE UNIQUAC PARA COEFICIENTES DE ACTIVIDAD.....	41
1.8	ENTALPIA DE LIQUIDO Y VAPOR.....	43
1.8.1	ENTALPIA IDEAL.....	44
1.9	ENTALPIA DE LIQUIDO Y VAPOR A PARTIR DE ECUACIONES DE ESTADO.....	45
1.9.1	ENTALPIA DE VAPOR A PARTIR DE LA ECUACION VIRIAL..	45
1.9.2	ENTALPIA A PARTIR DE LA ECUACION DE SOAVE.....	46
1.9.3	ENTALPIA A PARTIR DE LA ECUACION DE PENG-ROBINSON.	46
1.9.4	ENTALPIA A PARTIR DE LA ECUACION DE SOAVE-MATHIAS.	47
1.10	ENTALPIA A PARTIR DEL MODELO DE SOLUCION DE UNIQUAC.....	48
1.11	DERIVADAS DE LAS RELACIONES DE EQUILIBRIO Y DE ENTALPIA CON RESPECTO A TEMPERATURA.....	49
1.11.1	DERIVADAS DE LAS RELACIONES DE EQUILIBRIO CON RESPECTO A TEMPERATURA.....	49
1.11.2	DERIVADAS DE ENTALPIA CON RESPECTO A TEMPERATURA.	53
1.12	RECOMENDACIONES PARA LA SELECCION DE METODOS DE CALCULO DE RELACIONES DE EQUILIBRIO Y ENTALPIAS.....	55
CAPITULO 2: CALCULO DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR EN UNA ETAPA.....		57
2.1	MODELADO MATEMATICO DE PROCESOS DE SEPARACION LIQUIDO-VAPOR EN UNA ETAPA.....	59
2.2	DETERMINACION DE PUNTOS DE BURBUJA.....	65
2.3	DETERMINACION DE PUNTOS DE ROCIO.....	67
2.4	"FLASH" ISOTERMICO.....	68

	Pagina
2.5 DEFINICION DE LA FASE DE UN "FLASH" ISOTERMICO.....	71
2.6 "FLASH" A VAPORIZACION FIJA.....	72
2.7 "FLASH" ADIABATICO.....	73
2.8 "FLASH" ISOENTROPICO.....	78
2.9 DIAGRAMAS DE FLUJO.....	80
CAPITULO 3: METODOS RIGUROSOS DE CALCULO DE COLUMNAS DE SEPARACION MULTICOMPONENTE.....	90
3.1 MODELO TEORICO DE UNA ETAPA DE EQUILIBRIO.....	93
3.2 MODELO MATEMATICO DE COLUMNA DE SEPARACION MULTICOMPONENTE.....	97
3.3 METODO DE DESACOPLAMIENTO DE ECUACIONES.....	108
3.3.1 METODO DE WANG-HENKE.....	106
3.3.2 PROCEDIMIENTO DE SOLUCION MATEMATICA.....	108
3.4 METODO DE SOLUCION SIMULTANEA DE ECUACIONES.....	120
3.4.1 METODO DE NAPHTALI-SANDHOLM.....	120
3.4.2 PROCEDIMIENTO DE SOLUCION MATEMATICA.....	125
3.5 METODO DE DESACOPLAMIENTO-SOLUCION SIMULTANEA DE ECUACIONES.....	143
3.5.1 METODO DE BMC-SFL.....	143
3.5.2 PROCEDIMIENTO DE SOLUCION MATEMATICA.....	146
CAPITULO 4: DESCRIPCION DEL PROGRAMA DE SIMULACION DE COLUMNAS DE DESTILACION Y ABSORCION AL ESTADO ESTACIONARIO.....	162
4.1 ORGANIZACION DEL PROGRAMA SIMDES.....	164
4.2 PAQUETE EJECUTIVO.....	165
4.2.1 CONTROL DE LA SIMULACION.....	165
4.2.2 LECTURA DE INFORMACION PARA LA SIMULACION.....	165
4.2.3 IMPRESION DE RESULTADOS DE LA SIMULACION.....	169
4.3 PAQUETE DE MODULOS DE SIMULACION.....	171
4.3.1 MODULO DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR EN UNA ETAPA... ..	175
4.3.2 MODULO DE SIMULACION DE COLUMNAS DE SEPARACION MULTIETAPA.....	175
4.4 PAQUETE DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS.....	176

4.4.1	RELACIONES DE EQUILIBRIO.....	180
4.4.2	ENTALPIAS.....	180
4.5	BANCO DE DATOS DE CONSTANTES TERMOFISICAS.....	191
4.6	OBJETIVO DE LAS SUBROUTINAS DEL PROGRAMA SIMDES.....	184
4.6.1	SUBROUTINAS DE CONTROL, LECTURA E IMPRESION DE RESULTADOS DE LA SIMULACION.....	184
4.6.2	SUBROUTINAS DE CALCULO DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS.....	186
4.6.3	SUBROUTINAS DE MODULOS DE SIMULACION.....	188
4.7	ENTRADA DE DATOS.....	189
4.7.1	LECTURA DE INFORMACION GENERAL DE LA SIMULACION... ..	189
4.7.2	LECTURA DE PARAMETROS DE CONTROL DE LA SIMULACION.....	190
4.7.3	INTRODUCCION DE DATOS AL ARCHIVO DE CONSTANTES TERMOFISICAS.....	190
4.7.4	IDENTIFICACION DEL SISTEMA DE COMPONENTES A SIMULAR.....	192
4.7.5	LECTURA DE LOS METODOS DE CALCULO DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS Y PARAMETROS DE INTERACCION.....	192
4.7.6	LECTURA DE DATOS DE LOS MODULOS.....	193
4.7.6.1	LECTURA DE DATOS DEL MODULO DE SIMULACION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR EN UNA ETAPA..	195
4.7.6.2	LECTURA DE DATOS DEL MODULO DE SIMULACION DE COLUMNAS DE SEPARACION MULTJETAPA.....	196
4.8	EJEMPLO DE APLICACION.....	198
CAPITULO 5: EJEMPLOS DE APLICACION.....		215
CAPITULO 6: ANALISIS DE RESULTADOS.....		214
CAPITULO 7: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....		277
BIBLIOGRAFIA.....		282

LISTA DE SIMBOLOS

a	Parámetro de atracción.
B	Segundo coeficiente virial.
b	Covolumen.
C_p^0	Capacidad calorífica a presión constante.
F	Flujo molar de alimentación.
f_i	Fugacidad del componente i.
f_i^0	Fugacidad en el estado estandar de referencia del componente i.
$f_{i,j}$	Flujos molares individuales de alimentación.
g^{E}/RT	Exceso de energía libre de Gibbs.
H_{iM}^{po}	Constante de Henry.
H	Entalpía.
$K_i, K_{i,j}$	Relaciones de equilibrio.
$k_{i,j}$	Parámetros de interacción binaria.
k_{oatj}, k_{iatj}	
k_{obtj}, k_{ibtj}	
L_j	Flujo molar de líquido.
LE_j	Flujo molar de extracción de líquido.
$l_{i,j}$	Flujos molares individuales de líquido.
NC	Número de componentes.
NP	Número de etapas teóricas.
n	Número de moles.
P	Presión.
P_c	Presión crítica.
ρ_v	Parámetro polar.
Q	Carga térmica.
q_i, q_i'	Parámetros de la ecuación de UNIQUAC.
r_i	
R	Constante universal de los gases.
R_D	Radio medio de giro.
RR	Relación de reflujo en el condensador.
T	Temperatura.
T_c	Temperatura crítica.

T_R	Temperatura reducida.
V	Volúmen específico.
\bar{V}	Volúmen molar.
\bar{V}_i^L	Volúmen molar parcial de líquido.
V_i^L	Volúmen molar de líquido puro.
V_j	Flujo molar de vapor.
VE_j	Flujo molar de extracción de vapor.
VR	Relación de reflujo en el rehevador.
$V_{i,j}$	Flujos molares individuales de vapor.
x_i, x_{ij}	Composiciones molares de líquido.
y_i, y_{ij}	Composiciones molares de vapor.
Z	Factor de compresibilidad.
z	Número de coordinación.

SÍMBOLOS GRIEGOS

ϵ_{ij}/k	Energía característica para la interacciones $i-j$.
γ_i	Coefficiente de actividad.
μ_i	Potencial químico del componente i (capítulo 1, ecuaciones 3, 4 y 5).
μ_i	Momento dipolo.
ω_i	Factor acéntrico.
$\hat{\phi}_i$	Coefficiente de fugacidad.
σ_{ij}	Parámetro de tamaño molecular.
η_{ij}	Parámetro de asociación ($i=j$) o parámetro de solvatación ($i \neq j$).
\bar{x}_i	Fracción segmento.
θ_i, θ'	Fracciones de área.
Ψ	Vaporización molar.

LISTA DE TABLAS

TABLA 1	Operaciones de separación basadas en el principio termodinámico de etapa teórica de equilibrio liquido-vapor.
TABLA 1.1	Ecuaciones de estado.
TABLA 3.1	Variables que definen una etapa teórica de equilibrio.
TABLA 3.2	Ecuaciones que relacionan las variables que definen el modelo matemático de una etapa teórica de equilibrio.
TABLA 3.3	Variables de diseño y variables independientes típicas del modelo matemático de una etapa teórica de equilibrio.
TABLA 3.4	Ecuaciones del modelo matemático de columna de separación.
TABLA 3.5	Variables de diseño y variables independientes del modelo matemático de columna de separación.
TABLA 3.6	Ecuaciones del método de Wang-Henke.
TABLA 3.7	Variables de diseño y variables independientes para el método de Wang-Henke.
TABLA 3.8	Ecuaciones del algoritmo de Thomas para matrices tridiagonales.
TABLA 3.9	Ecuaciones que definen el modelo matemático de columna de separación por el método de Naphtali-Sandholm.
TABLA 3.10	Variables de diseño y variables independientes para el método de Naphtali-Sandholm.
TABLA 3.11	Expresiones alternativas para las ecuaciones de balance de energía de las etapas $j = 1$ y $j = NP$, para diferentes especificaciones de variables.
TABLA 3.12	Ecuaciones del método de Naphtali-Sandholm propuestas por Fredenslund y colaboradores(20).

TABLA 3.13	Variables de diseño y variables independientes para el método de Naphtali-Sandholm propuestas por Fredenslund y colaboradores(20).
TABLA 3.14	Ecuaciones del modelo matemático de columna de separación en función de los flujos individuales de líquido y vapor.
TABLA 3.15	Ecuaciones del método de BMC-SFL.
TABLA 3.16	Variables de diseño y variables independientes para el método de BMC-SFL.
TABLA 5.1	Especificaciones de los problemas de columnas de separación.
TABLA 6.1	Resultados de los problemas de columnas de separación obtenidos con el programa SIMDES.
TABLA 6.2	Resultados de los problemas de columnas de separación tomados de la literatura.
TABLA 6.3	Comparación de los métodos de cálculo de columnas de separación.

LISTA DE FIGURAS

-
- FIGURA 2.1 Separación líquido-vapor en una etapa (separación "flash").
- FIGURA 2.2 Representación gráfica de la función de evaporación $f(\Psi)$.
- FIGURA 2.3 Diagrama de flujo para el cálculo de la presión de burbuja o la temperatura de burbuja.
- FIGURA 2.4 Diagrama de flujo para el cálculo de la presión de rocío o la temperatura de rocío.
- FIGURA 2.5 Diagrama de flujo para el cálculo de "flash" isotérmico.
- FIGURA 2.6.a Diagrama de flujo para el cálculo de "flash" a presión y vaporización fija.
- FIGURA 2.6.b Diagrama de flujo para el cálculo de "flash" a temperatura y vaporización fija.
- FIGURA 2.7 Diagrama de flujo para el cálculo de "flash" adiabático de amplios puntos de ebullición.
- FIGURA 2.8 Diagrama de flujo para el cálculo de "flash" adiabático de puntos de ebullición cercanos.
- FIGURA 2.9 Diagrama de flujo para el cálculo de "flash" adiabático simultáneo.
- FIGURA 2.10 Diagrama de flujo para el cálculo de "flash" isoentrópico simultáneo.
- FIGURA 3.1 Modelo teórico de una etapa de equilibrio.
- FIGURA 3.2 Modelo teórico de columna de separación completa.
- FIGURA 3.3 Algunas configuraciones de columnas.
- FIGURA 3.4 Especificación de variables de diseño para calcular cargas térmicas de condensador y rehedidor.
- FIGURA 3.5 Algoritmo de cálculo del método de Wang-Henke.
- FIGURA 3.6 Algoritmo de cálculo del método de Naphtali-Sandholm.
- FIGURA 3.7 Algoritmo de cálculo del método de BMC-SFL.
-

-
- FIGURA 4.1 Facetas que integran el programa SIMDES y su interrelación.
- FIGURA 4.2 Diagrama de bloques de las subrutinas que integran el programa SIMDES y su interrelación.
- FIGURA 4.3 Diagrama de bloques de las subrutinas que integran el paquete ejecutivo y su interrelación.
- FIGURA 4.4 Representación esquemática del módulo de equilibrio líquido-vapor en una etapa.
- FIGURA 4.5 Representación esquemática del módulo de simulación de columnas de destilación y absorción.
- FIGURA 4.6 Diagramas de bloques de las subrutinas que integran el paquete de módulos de simulación y su interrelación.
- FIGURA 4.7 Diagrama de bloques de las subrutinas que integran el paquete de métodos de cálculo de propiedades termodinámicas y su interrelación.
- FIGURA 6.1 Perfiles finales de temperatura para los problemas
a propuestos.
- FIGURA 6.35
- FIGURA 6.1.a Perfiles finales de flujos totales de líquido y
a vapor para los problemas propuestos.
- FIGURA 6.35.a
-

INTRODUCCION

La separación de mezclas multicomponente líquidas o gases en componentes puros o en mezclas de composición deseada, es una función de importancia central en la manufactura de productos químicos. La mayor parte del equipo en las plantas químicas tiene el propósito de purificar las materias primas, productos intermedios y productos finales, mediante operaciones de transferencia de masa multifase.

Las operaciones de separación son procesos de transferencia de masa interfase, que involucran la creación de una segunda fase, por adición de calor como en la destilación, o de un agente de separación de masa como en absorción o extracción, y la subsecuente separación selectiva de los componentes químicos de los cuales estaba formada la mezcla, por transferencia de masa a la nueva fase.

Las operaciones de separación no se emplean únicamente para separar corrientes de proceso multicomponente en sus constituyentes, recuperar solventes para su recirculación y remover productos de desecho, también son usadas en conjunto con los reactores químicos, para purificar las alimentaciones, recuperar reactivos del efluente y purificar productos para alcanzar ciertas especificaciones de los mismos.

El diseño de equipo de separación ha sufrido grandes cambios en los últimos años, ya que si bien hace algunos años, el diseño de columnas de destilación, de absorción, de extracción y de agotadores era frecuentemente realizado mediante cálculos iterativos aproximados, hoy en día con la disponibilidad de algoritmos de cálculo de procesos de separación, de técnicas matemáticas suficientemente rigurosas, de ecuaciones de estado y de modelos de solución para la predicción de propiedades termodinámicas en forma precisa, todas estas técnicas programadas en una computadora digital, es posible resolver todo tipo de problemas de separación, en un menor tiempo y con resultados más confiables.

Los programas computacionales para el cálculo de procesos de separación, además de aplicarse propiamente al diseño, es decir la actividad donde las variables conocidas son las características de las materias primas y productos, y las variables a determinar son las características de los equipos y las condiciones de operación, también se aplican al área de análisis y simulación de procesos, actividad en la cual las variables conocidas incluyen las características de las materias primas y de los equipos, así como algunas variables de operación, quedando por determinar las características de los productos y las condiciones de operación que dependen directamente de los equipos.

La incorporación de estos programas computacionales a un simulador general de procesos, ha dado al ingeniero de proceso una invaluable herramienta para efectuar los balances de materia y energía de un diagrama de flujo de proceso, lo que le ha permitido aumentar su capacidad para diseñar procesos en forma global, analizar procesos mediante la simulación de diferentes esquemas de procesamiento, optimizar el proceso y obtener el esquema de proceso final, que sea óptimo desde el punto de vista de costos de operación, ya sea que la planta esté contruida o desde el punto de vista de costos totales (costos de inversión más costos de operación), si la planta se va a diseñar o a remodelar.

Estas áreas, el diseño, el análisis y simulación, y la optimización de procesos, son las principales actividades de la ingeniería de proceso, debido a que las propuestas que resulten del desarrollo de estas actividades, son de vital importancia para la operación eficiente de una planta de procesamiento químico, por lo que es fundamental que las técnicas de cálculo de los procesos de separación como parte de la herramienta del ingeniero de proceso, sean bien conocidas y correctamente aplicadas. La programación de estas técnicas permite: profundizar en los principios teóricos que gobiernan el funcionamiento del equipo de separación, analizar los diferentes problemas que se pueden presentar en el diseño o en la operación dependiendo de si se está diseñando o simulando el equipo, y decidir la secuencia de cálculo más adecuada para resolver estos problemas, así como determinar las ventajas y desventajas de la técnica que se está programando.

Debido a lo mencionado anteriormente, este trabajo tiene como objetivos:

- Analizar los principios termodinámicos en los cuales se basan los procesos de separación.

- Definir las propiedades termodinámicas necesarias para llevar a cabo el cálculo de los mismos.

- Determinar las variables dependientes e independientes que especifican un problema de separación.

- Desarrollar un programa para la simulación de columnas de destilación y absorción al estado estacionario, utilizando métodos rigurosos de cálculo.

- Determinar las ventajas y desventajas de los métodos implementados, así como la influencia que tienen los métodos de cálculo de propiedades termodinámicas sobre estos, mediante la solución de una serie de problemas.

El análisis de los proceso de separación se completa con la proposición de un algoritmo para el cálculo de columnas de destilación y absorción, basado en el principio termodinámico de etapa teórica de equilibrio y en la solución rigurosa de los balances de materia y energía en cada etapa.

El método de Balance de Material por Componente-Suma de Flujos individuales de Líquido, BMC-SFL, consiste en la selección de las temperaturas de etapa y los flujos individuales en fase líquida como variables de iteración. Las ecuaciones de balance de material por componente y de suma de flujos individuales en fase líquida se resuelven simultáneamente para estas variables, usando el método de Newton-Raphson. Los flujos individuales en fase vapor se obtienen despejándolos de las ecuaciones de equilibrio, y los flujos totales de líquido y vapor se obtienen de resolver las ecuaciones de balance de energía y de material totales.

El algoritmo de BMC-SFL fue programado en FORTRAN 77 e incorporado junto con los algoritmos de Wang-Henke y de Naphtali-Sandholm ya disponibles(33,20), en el programa de Simulación de Columnas de Destilación y Absorción en forma rigurosa, SIMDES.

Este programa incluye rutinas para calcular una vez especificadas las variables indicadas por la regla de las fases (presión, temperatura, entalpía, vaporización y carga térmica), las condiciones de una corriente de proceso y definir su fase, mediante cálculos de separación líquido-vapor en una etapa. Para evaluar las relaciones de equilibrio y las entalpías, pueden emplearse las ecuaciones de estado de Soave(62), Peng-Robinson(48), Soave-Mathias(38) y Virial(53), además del modelo de solución de UNIQUAC(53), siendo posible para cada ecuación leer los parámetros de interacción, cuando se trabaje con sistemas no ideales.

El programa de SIMDES se usó para resolver una serie de 35 problemas de columnas de separación, los cuales incluyen columnas de destilación, de destilación extractiva y de absorción, con sistemas ideales y no ideales. Cada problema se intentó resolver empleando los métodos de Wang-Henke, Naphtali-Sandholm y BMC-SFL, con el objeto de determinar sus ventajas y desventajas, así como la influencia que tienen los métodos de cálculo de propiedades termodinámicas en la solución de los mismos.

El contenido de este trabajo es el siguiente:

En el capítulo 1 se presentan las expresiones termodinámicas, las ecuaciones de estado Virial, de Peng-Robinson, de Soave-Mathias y de Soave, y el modelo de solución de UNIQUAC, para el cálculo de las relaciones de equilibrio y entalpías de líquido y vapor, tanto de hidrocarburos ligeros, compuestos orgánicos e inorgánicos, compuestos polares y no polares usados en este trabajo.

El capítulo 2 describe el modelado matemático de las operaciones de separación en una etapa o separaciones "flash", bajo la especificación de diferentes condiciones. Para cada tipo de "flash" se propone un método de solución y el diagrama de flujo del programa implementado.

La descripción del modelo matemático de columnas de separación y de los métodos de Wang-Henke, de Naphtali-Sandholm y BMC-SFL se presentan en el capítulo 3, donde también se incluyen los diagramas de flujo de los programas implementados.

El capítulo 4 contiene la descripción del programa computacional SIMDES para la simulación de columnas de destilación y absorción por métodos rigurosos.

En el capítulo 5 se presentan los datos para los 35 problemas de columnas de separación resueltos con el programa SIMDES.

Los resultados y el análisis de resultados se presentan en el capítulo 6.

Finalmente en el capítulo 7 se presentan las conclusiones y recomendaciones acerca del método de BMC-SFL y su comparación con los métodos de Wang-Henke y Naphtali-Sandholm incluidos en el programa SIMDES.

I.1 OPERACIONES DE SEPARACION BASADAS EN EL PRINCIPIO TERMODINAMICO DE ETAPA TEORICA DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR.

Si la mezcla a separar es una solución de una sola fase homogénea, una segunda fase debe formarse antes de que la separación de las especies químicas pueda llevarse a cabo

económicamente. Esta segunda fase puede ser creada por un agente separador energético (ASE), calor añadido o eliminado, o por un agente separador másico (ASM), tal como un solvente o un absorbente.

Para alcanzar la separación de las especies químicas presentes en una mezcla, debe de existir un potencial para que las especies se distribuyan entre las fases en diferente grado. Este potencial es gobernado por el equilibrio termodinámico, y la velocidad de aproximación a la composición de equilibrio es contralada por la transferencia de masa interfase. Mediante un mezclado perfecto se puede mejorar la velocidad de transferencia de masa, alcanzándose también de esta manera el más alto grado de distribución. Después de un suficiente contacto de fase, la operación de separación se completa empleando gravedad y/o técnicas mecánicas para separar las dos fases.

Cuando la mezcla a separar incluye especies que difieren ampliamente en su tendencia para vaporizar o condensar, las operaciones de vaporización instantánea o "flash" y de condensación parcial, caso 1 y 2 de la tabla 1, pueden ser adecuadas para alcanzar la separación deseada. En la primera operación el líquido se vaporiza parcialmente por reducción de presión, mientras que en el último caso el vapor alimentado se condensa parcialmente por eliminación de calor. En ambas operaciones, después de que la distribución de las especies por transferencia de masa ha ocurrido, la fase vapor se ha enriquecido con respecto a las especies más volátiles, mientras que el líquido se ha enriquecido con respecto a las especies menos volátiles. Después de este simple contacto, las dos fases formadas, las cuales difieren en densidad se separan generalmente por gravedad.

Frecuentemente el grado de separación alcanzado por la vaporización "flash" o por la condensación parcial es inadecuado, debido a que las diferencias en volatilidad no son suficientemente grandes. En estos casos la separación deseada puede alcanzarse sin introducir un ASM mediante la destilación, caso 3. La destilación involucra un contacto múltiple entre las fases líquida y vapor.

Cada contacto consiste en mezclar las dos fases para lograr la distribución de especies, seguida por una separación de fases. Los contactos frecuentemente se llevan a cabo en platos horizontales (generalmente referidos como etapas) arreglados en una columna vertical. El vapor que asciende por la columna se enriquece en la especie más volátil. Correspondientemente el líquido que fluye al fondo de la columna se enriquece con respecto a la especie menos volátil. La alimentación a la columna de destilación entra en algún plato entre el plato del domo y el plato del fondo. La porción de la columna arriba del plato de alimentación es la sección de enriquecimiento y la que se encuentra abajo de esta es la sección de agotamiento. El vapor alimentado fluye hacia arriba de la columna, el líquido alimentado va hacia abajo. En la sección de enriquecimiento se requiere de un líquido para hacer contacto con el vapor que asciende, en la sección de agotamiento se requiere de un vapor para hacer contacto con el líquido que desciende. Frecuentemente el vapor del domo de la columna se condensa para formar el líquido de contacto llamado reflujo. Similarmente el líquido del fondo de la columna pasa através de un rehervidor para formar vapor de contacto llamado vapor de reflujo.

Cuando la diferencia de volatilidades entre las especies a separar son tan pequeñas, que es necesario un gran número de platos en una operación de destilación, entonces puede usarse la destilación extractiva, caso 4. Aquí un ASM se usa para incrementar la diferencia en volatilidad entre las especies seleccionadas de la alimentación, y por lo tanto reduce el número de platos requeridos a un valor razonable. Generalmente el ASM es menos volátil que cualquier especie en la mezcla alimentada y se introduce cerca del domo de la columna. El reflujo en el plato del domo de la columna se utiliza para minimizar el contenido de ASM en los productos de domos.

Si no se lleva a cabo la condensación del vapor que sale del domo de una columna, un líquido ASM llamado absorbente se introduce en el plato del domo sustituyendo al reflujo. La operación resultante se conoce como absorción con rehervidor o absorción

fraccionada, caso 5. Si la alimentación es totalmente vapor y la sección de agotamiento de la columna no es necesaria para alcanzar la separación deseada, la operación es referida como absorción, caso 6. Este procedimiento puede no requerir un ASE y frecuentemente llevarse a cabo a temperatura ambiente y a alta presión. Los componentes del vapor alimentado disueltos en el absorbente varían grandemente, dependiendo de sus solubilidades. La vaporización de una pequeña fracción del absorbente también llega a ocurrir.

La operación inversa de la absorción es el agotamiento, caso 7. Aquí una mezcla líquida se separa generalmente a temperatura elevada y presión ambiente por el contacto de una alimentación líquida con un ASM en fase vapor, llamado vapor de agotamiento. El ASM elimina la necesidad de vaporizar el líquido en el fondo de la columna, lo cual es importante si el líquido no es térmicamente estable. Si son necesarios platos de contacto arriba del plato de alimentación para alcanzar la separación deseada, puede emplearse un agotador con reflujo, caso 8. Si el producto de fondos de un agotador es térmicamente estable, éste puede calentarse en un rehervidor sin usar un ASM, en este caso la operación se conoce como agotador con rehervidor, caso 9.

En mezclas con punto de ebullición mínimo se recomienda usar la destilación azeotrópica, caso 10, en vez de la destilación fraccionada. En este caso se alimenta un ASM en el plato de domos, el cual tiene la función de formar un azeótropo. Generalmente en la destilación azeotrópica en el plato de domo se forman tres fases, de las cuales la fase líquida rica en el ASM se recircula como reflujo junto con el ASM de reposición, y el azeótropo se obtiene como producto en el domo.

Cada símbolo de equipo mostrado en la tabla 1, corresponde a la configuración más simple para representar la operación. Versiones más complejas son posibles y frecuentemente descables.

TABLA 1. Operaciones de separación basadas en el principio termodinámico de etapa básica de equilibrio líquido-vapor

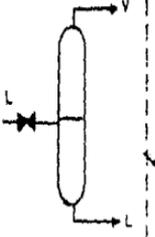
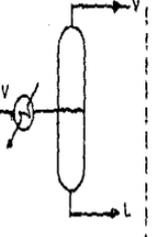
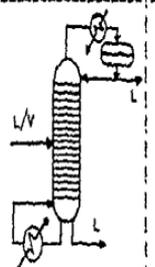
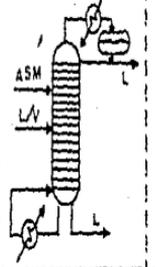
CASO	OPERACION UNITARIA	SÍMBOLO	FASE DE LA ALIMENTACION	FASE DESARROLLADA	AGENTE SEPARADOR	EJEMPLOS
1	VAPORIZACION INSTANTANEA		LIQUIDO	VAPOR	REDUCCION DE PRESION	-Recuperación de agua de mar.
2	CONDENSACION PARCIAL		VAPOR	LIQUIDO	TRANSFERENCIA DE CALOR (ASE)	-Recuperación de H_2 y N_2 de amoníaco por condensación parcial y separación de fase a alta presión.
3	DESTILACION		VAPOR Y/O LIQUIDO	VAPOR Y LIQUIDO	TRANSFERENCIA DE CALOR (ASE)	-Estabilización de gasolina natural por destilación para remover isobutano e hidrocarburos de bajo peso molecular.
4	DESTILACION EXTRACTIVA		VAPOR Y/O LIQUIDO	VAPOR Y LIQUIDO	SOLVENTE LIQUIDO (ASM) TRANSFERENCIA DE CALOR (ASE)	-Separación de tolueno de compuestos no aromático de cercanos puntos de ebullición, usando fenol como solvente para lograr la separación.

TABLA 1. Continuación.

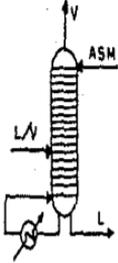
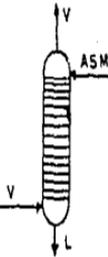
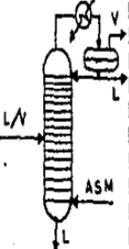
CASO	OPERACION UNITARIA	SÍMBOLO	FASE DE LA ALIMENTACION	FASE DESARROLLADA	AGENTE SEPARADOR	EJEMPLOS
5	ABSORBEDOR CON REHENVIO		VAPOR Y/O LIQUIDO	VAPOR Y LIQUIDO	ABSORBENTE LIQUIDO (ASM) TRANSFERENCIA DE CALOR (ASE)	-Recosión de etano de hidrocarburos de bajo peso molecular del fraccionador principal de destilados o de la planta de "Cracking" catalítico.
6	ABSORCION		VAPOR	LIQUIDO	ABSORBENTE LIQUIDO (ASM)	-Separación de dióxido de carbono de los productos de la combustión por absorción con soluciones acuosas de una etanolesina.
7	AGOTADOR		LIQUIDO	VAPOR	VAPOR DE AGOTAMIENTO (ASM)	-Agotamiento con vapor de los cortes laterales de nafta, querosina y combustibles de las unidades de destilación primaria de crudo para remover hidrocarburos ligeros.
8	AGOTADOR CON REFLUJO		VAPOR Y/O LIQUIDO	VAPOR Y LIQUIDO	VAPOR DE AGOTAMIENTO (ASM) TRANSFERENCIA DE CALOR (ASE)	-Destilación del petróleo crudo reducido, bajo vacío usando vapor como agente de agotamiento.

TABLA 1. Continuación.

CASO	OPERACION UNITARIA	SIMBOLO	FASE DE LA ALIMENTACION	FASE DESARROLLADA	AGENTE SEPARADOR	EJEMPLOS
9	AGOTADOR CON REHERVIDOR		LIQUIDO	VAPOR	TRANSFERENCIA DE CALOR (ASE)	-Remoción de hidrocarburos ligeros de la nafta.
10	DESTILACION AZEOTROPICA		VAPOR Y/O LIQUIDO	VAPOR Y LIQUIDO	LIQUIDO DE ARRASTRE (ASM) TRANSFERENCIA DE CALOR (ASE)	-Separación de ácido acético usando n-butil acetato como agente de arrastre para formar un azeótropo con agua.

CAPITULO I

PREDICION DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS NECESARIAS PARA EL CALCULO DE PROCESOS DE SEPARACION LIQUIDO-VAPOR MULTICOMPONENTE.

Para el diseño adecuado de procesos de separación difusionales del tipo de contacto de fases, como la destilación, la absorción y la extracción, es necesario contar con información cuantitativa del equilibrio de fases y de los requerimientos térmicos involucrados en estos procesos.

La información de los equilibrios de fases liquido-vapor y liquido-liquido y de las entalpías del liquido y el vapor deben obtenerse a partir de datos experimentales. Desafortunadamente no existen datos suficientes para todos los sistemas de componentes existentes en la tecnología de procesos químicos actual, y menos aún para la amplia gama de condiciones de presión y temperatura que pueden presentarse en los mismos. Por otro lado, la obtención de datos experimentales confiables, requiere de gran habilidad experimental, experiencia y paciencia, así como de grandes recursos económicos. Debido a esto, se requiere disponer de técnicas para el cálculo del equilibrio de fases y de las entalpías de mezclas multicomponente a partir de un mínimo de datos experimentales.

Siempre que sea posible, estas técnicas deben basarse en fundamentos teóricos que den confiabilidad a las interpolaciones y extrapolaciones con respecto a temperatura, presión y composición.

La termodinámica es la herramienta que proporciona la metodología para la obtención de la información cuantitativa del equilibrio de fases y de entalpías.

El propósito de este capítulo es presentar las expresiones termodinámicas empleadas en este trabajo para el cálculo de las relaciones de equilibrio líquido-vapor, de los coeficientes de fugacidad, los coeficientes de actividad y las entalpías; así como describir las ecuaciones de estado Virial(53), de Soave(62) de Peng-Robinson(48), de Soave-Mathias(38), del modelo de solución de UNIQUAC(53), y las expresiones correspondientes a cada método para el cálculo de los coeficientes de fugacidad, de actividad y de entalpías, tanto de componentes puros como de mezclas. También se presentan las derivadas de las relaciones de equilibrio y de entalpía con respecto a temperatura. Finalmente se dan recomendaciones para la selección de los métodos de cálculo de relaciones de equilibrio y entalpías.

1.1 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR.

Un sistema formado por dos fases α y β , se dicen que está en equilibrio termodinámico, cuando la temperatura, la presión y el potencial químico de cada componente i en ambas fases son iguales;

$$T^{\alpha} = T^{\beta} \quad (1)$$

$$P^{\alpha} = P^{\beta} \quad (2)$$

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \quad (3)$$

Para aplicaciones prácticas en ingeniería, el potencial químico μ_i es una cantidad poco adecuada, debido a que no tiene una interpretación física inmediata. Una cantidad físicamente más significativa equivalente al potencial químico, puede obtenerse realizando ciertas manipulaciones de las relaciones termodinámicas. Esta cantidad es la fugacidad f_i , la cual se relaciona con el potencial químico de la siguiente manera:

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad (4)$$

integrando esta expresión tenemos:

$$\mu_i = RT \ln f_i + C_i \quad (5)$$

donde C_i es una constante que solo depende de la temperatura.

Como las fases α y β están a la misma temperatura, la sustitución de la ecuación (5) en la ecuación (3), produce:

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} \quad (6)$$

La fugacidad tiene unidades de presión. Físicamente es conveniente pensar en la fugacidad de un componente puro, como una presión termodinámica, mientras que en una mezcla de gases ideales, la fugacidad de cada componente es igual a su presión parcial. En una mezcla real, la fugacidad puede considerarse como una presión parcial corregida por el comportamiento no ideal.

Para una fase vapor y una fase líquida a la misma presión y temperatura, la condición de equilibrio para cada componente i es:

$$f_i^V = f_i^L \quad (7)$$

La relación de la fugacidad del componente i f_i , con cantidades medibles experimentalmente, se logra mediante el uso de dos funciones auxiliares. La primera, el coeficiente de fugacidad $\hat{\phi}_i$, relaciona a la fugacidad f_i con la presión total y la composición en cada fase. La ecuación para la fugacidad del componente i en la fase vapor f_i^V es:

$$f_i^V = y_i P \hat{\phi}_i^V \quad (8)$$

y para la fugacidad del componente i en la fase líquida se tiene:

$$f_i^L = x_i P \hat{\phi}_i^L \quad (9)$$

La segunda función es el coeficiente de actividad γ_i , que relaciona a la fugacidad f_i con la composición en cada fase y con la fugacidad en el estado estándar f_i^{OL} . Aunque puede definirse una expresión para la fugacidad del componente i en la fase vapor y otra para la fase líquida, comúnmente sólo se emplea esta última. La ecuación correspondiente es la siguiente:

$$f_i^L = x_i f_i^{OL} \gamma_i^L \quad (10)$$

Partiendo de las ecuaciones (8) a (10) la ecuación de equilibrio, ecuación (7), puede expresarse como:

$$y_i \hat{\phi}_i^V = x_i \hat{\phi}_i^L \quad (11)$$

o bien como:

$$y_i P \hat{\phi}_i^V = x_i f_i^{OL} \gamma_i^L \quad (12)$$

Es conveniente definir la relación de equilibrio K_i , como la relación de las fracciones mol de un componente i en las dos fases en equilibrio:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (13)$$

Sustituyendo esta última ecuación en las ecuaciones (11) y (12), obtenemos dos expresiones para calcular las relaciones de equilibrio K_i :

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V} \quad (14)$$

$$K_i = \frac{f_i^{OL} \gamma_i^L}{P \hat{\phi}_i^V} \quad (15)$$

Las ecuaciones (14) y (15) son las expresiones más comunes para calcular las relaciones de equilibrio líquido-vapor. La ecuación (14), requiere que los coeficientes de fugacidad $\hat{\phi}_i^V$ y $\hat{\phi}_i^L$ sean calculados mediante una ecuación de estado que represente adecuadamente el comportamiento de ambas fases. Este procedimiento es adecuado para calcular las relaciones de equilibrio líquido-vapor de componentes no polares o ligeramente polares. También es posible aplicarlo para el cálculo de sistemas de compuestos fuertemente polares, pero se requiere que en las ecuaciones de estado se usen parámetros de ajuste para las interacciones entre las moléculas del sistema, que muchas veces no se encuentran disponibles, obteniéndose entonces resultados poco satisfactorios.

La ecuación (15) trata separadamente a la fase líquida y a la fase vapor, es decir emplea una ecuación de estado válida sólo para la fase vapor y un modelo de coeficiente de actividad para la fase líquida. Este método se aplica principalmente al cálculo de las relaciones de equilibrio líquido-vapor de sistemas altamente no ideales formados por compuestos fuertemente polares o asociados.

Estos dos métodos de cálculo de las relaciones de equilibrio líquido-vapor se emplean en este trabajo. Para el primer método se utilizan las ecuaciones de estado de Soave, de Peng-Robinson y de

Soave-Mathias. Para el segundo método se utilizan la ecuación de estado Virial para la fase vapor y el modelo de coeficiente de actividad de UNIQUAC para la fase líquida.

1.2 COEFICIENTES DE FUGACIDAD.

La fugacidad de un componente i en una fase, está relacionada con la composición del componente i en la fase y con la presión total del sistema, mediante el coeficiente de fugacidad. Para una fase vapor la expresión que define el coeficiente de fugacidad $\hat{\phi}_i^V$, es:

$$\hat{\phi}_i^V = \frac{f_i^V}{y_i P} \quad (16)$$

y para la fase líquida el coeficiente de fugacidad $\hat{\phi}_i^L$, es:

$$\hat{\phi}_i^L = \frac{f_i^L}{x_i P} \quad (17)$$

Debido a que la fugacidad tiene unidades de presión, los coeficientes de fugacidad son adimensionales.

El coeficiente de fugacidad es una función de temperatura, presión total y composición de la fase, y puede calcularse a partir de datos volumétricos de mezclas de vapores.

Para mezclas conteniendo NC componentes, los datos volumétricos pueden correlacionarse mediante una ecuación de estado explícita en presión:

$$P = P(T, V, n_1, n_2, \dots, n_{NC}) \quad (18)$$

Cuando se utiliza una ecuación de estado de este tipo, el coeficiente de fugacidad puede calcularse usando la siguiente relación termodinámica:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq n_i} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (19)$$

donde:

$$Z = \frac{\bar{P}\bar{V}}{RT} \quad (20)$$

Alternativamente los datos PVTn pueden expresarse en forma de una ecuación de estado explícita en volumen:

$$V = (n_1 + n_2 + \dots + n_{NC}) \bar{V}(T, P, y_1, y_2, \dots, y_{NC}) \quad (21)$$

En este caso el coeficiente de fugacidad se calcula con la siguiente expresión termodinámica:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (22)$$

A bajas presiones menores a 1 bar, frecuentemente es una buena suposición poner $\hat{\phi}_i = 1$, pero a presiones moderadas en el rango de 1 a 10 bars $\hat{\phi}_i$ es significativamente diferente de la unidad, especialmente si el componente i es polar.

1.3 ECUACIONES DE ESTADO.

Una ecuación de estado es aquella que representa la relación entre dos o más propiedades termodinámicas. Estas relacionan generalmente propiedades fácilmente medibles, como la presión, la temperatura, el volumen y número de moles o fracciones mol, con propiedades que no pueden medirse directamente, como la entalpía, la entropía, las capacidades caloríficas, los coeficientes de fugacidad y actividad, etc., mediante el uso de relaciones termodinámicas adecuadas.

En el tratamiento de las ecuaciones de estado pueden observarse dos tendencias en el desarrollo de las mismas. Por un lado el uso de ecuaciones teóricas, basadas en la consideración del comportamiento molecular; del tamaño y forma de las moléculas, y del tipo de interacciones entre ellas. Un ejemplo de este tipo de ecuaciones es la Virial. La otra tendencia es hacia el uso de ecuaciones de estado empíricas o semiempíricas, las cuales se caracterizan por la introducción de parámetros para corregir las desviaciones del comportamiento ideal. La ecuación de Soave, la de Peng-Robinson y la de Soave-Mathias son ecuaciones de estado de este tipo.

La aplicación de las ecuaciones de estado a mezclas, requiere del uso de "reglas de mezclado", las cuales definen un fluido hipotético que representa el comportamiento PVTn de una mezcla.

Aún hoy en día no se ha encontrado una ecuación de estado que prediga adecuadamente el comportamiento PVTn de cualquier mezcla o componente puro. Sin embargo existen suficientes ecuaciones de estado, las cuales pueden elegirse para realizar cálculos de propiedades termodinámicas, dependiendo del tipo de compuesto, condiciones de presión y temperatura del sistema de componentes, y la precisión deseada.

A continuación se presentan cuatro ecuaciones de estado usadas en este trabajo para la predicción de las relaciones de equilibrio líquido-vapor y entalpías del líquido y el vapor de compuestos puros y mezclas, estas ecuaciones son:

- La ecuación Virial(53) truncada después del segundo coeficiente.
- La ecuación de Soave(62).
- La ecuación de Peng-Robinson(48).
- La ecuación de Soave-Mathias(38).

En la tabla 1.1 se muestra un resumen de estas ecuaciones de estado.

TABLA 1.1 ECUACIONES DE ESTADO

NOMBRE	ECUACION	OBSERVACIONES	REFERENCIA
VIRIAL	$P = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \right)$	B, C, ... los coeficientes viriales, solo dependen de temperatura. Se determinan a partir de datos volumetricos, correlaciones generalizadas, o mecánica estadística	53
SOAVE (1972)	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)}$	Requiere de tres parámetros para cada sustancia (P, T y). La variable "a" es una función de P, T, y de la temperatura del sistema. La variable "b" sólo depende de P y T.	62
PENG-ROBINSON	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)}$	Propone una correlación para el cálculo del parámetro "a", basado en P, T, y la temperatura del sistema. El parámetro "b" se calcula con la correlación original de Soave(1972).	48
SOAVE-MATHIAS	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)}$	Modifica el parámetro "a" de Soave(1972) para aplicarse a compuestos polares, introduciendo un nuevo parámetro p. El parámetro "b" es el original de Soave(1972).	38

1.3.1 ECUACION VIRIAL.

La ecuación de estado Virial, relaciona el factor de compresibilidad Z con las variables intensivas independientes de composición, temperatura, presión o densidad. En condiciones donde la densidad de la fase vapor es aproximadamente una y media veces la densidad crítica, la ecuación Virial truncada después del segundo coeficiente, es adecuada para cálculos de equilibrio líquido-vapor. La forma más conveniente de esta ecuación es la siguiente:

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = \left[1 + \frac{BP}{RT} \right] \quad (23)$$

Para una mezcla de NC componentes, el segundo coeficiente virial es una función de la temperatura y la composición:

$$B_M = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} y_i y_j B_{ij} \quad (24)$$

Los coeficientes viriales cruzados B_{ij} sólo son función de la temperatura:

$$B_{ij} = B_{ij}(T) \quad (25)$$

A continuación se presenta el método generalizado de Hyden-O'Connell(53) para la predicción de los segundos coeficiente viriales B_{ij} , usando únicamente propiedades críticas y parámetros moleculares.

El método de Hyden-O'Connell propone calcular los segundos coeficientes viriales cruzados a partir de la suma de dos contribuciones:

$$B_{ij} = B_{ij}^F + B_{ij}^D \quad (26)$$

donde:

$$B_{ij}^F = (B_{NO\ POLAR}^F)_{ij} + (B_{POLAR}^F)_{ij} \quad (27)$$

$$B_{ij}^D = (B_{\text{METAESTABLE}})_{ij} + (B_{\text{ENLACE}})_{ij} + (B_{\text{QUIMICO}})_{ij} \quad (28)$$

Las contribuciones individuales al segundo coeficiente virial se calculan a partir de correlaciones dependientes de la temperatura:

$$(B_{\text{NO POLAR}}^F)_{ij} = b_{0ij} \left[0.94 - \frac{1.47}{T_{ij}^*} - \frac{0.85}{T_{ij}^{*,2}} - \frac{1.015}{T_{ij}^{*,3}} \right] \quad (29)$$

$$(B_{\text{POLAR}}^F)_{ij} = -b_{0ij} \mu_{ij}^* \left[0.74 - \frac{3.0}{T_{ij}^*} + \frac{2.1}{T_{ij}^{*,2}} + \frac{2.1}{T_{ij}^{*,3}} \right] \quad (30)$$

$$(B_{\text{METAESTABLE}})_{ij} + (B_{\text{ENLACE}})_{ij} = b_{0ij} A_{ij} \exp \left\{ \frac{\Delta h_{ij}}{T_{ij}^*} \right\} \quad (31)$$

$$(B_{\text{QUIMICO}})_{ij} = b_{0ij} E_{ij} \left[1 - \exp \left\{ -\frac{1500 \eta_{ij}}{T} \right\} \right] \quad (32)$$

$$\frac{1}{T_{ij}^*} = \frac{1}{T_{ij}^*} - 1.6 \omega_{ij} \quad (33)$$

$$T_{ij}^* = \frac{T}{(\sigma_{ij}/k)} \quad (34)$$

Los parámetros independientes de la temperatura usados en las ecuaciones (29) a (34) son:

$$b_{0ij} = 1.26184 \sigma_{ij}^3 \quad (35)$$

$$\mu_{ij}^* = \mu_{ij}^* \quad \mu_{ij}^* < 0.04 \quad (36)$$

$$\mu_{ij}^* = 0 \quad 0.04 \leq \mu_{ij}^* < 0.25 \quad (37)$$

$$\mu_{ij}^* = \mu_{ij}^* - 0.25 \quad \mu_{ij}^* \geq 0.25 \quad (38)$$

$$A_{ij} = -0.3 - 0.05\mu_{ij}^* \quad (39)$$

$$\Delta h_{ij} = 1.99 + 0.2\mu_{ij}^{*2} \quad (40)$$

$$\mu_{ij}^* = \frac{7243.8\mu_i\mu_j}{(\varepsilon_{ij}/k)\sigma_{ij}} \quad (41)$$

$$E_{ij} = \exp \left[\eta_{ij} \left[\frac{650}{(\varepsilon_{ij}/k) + 300} - 4.27 \right] \right] \quad \eta_{ij} < 4.5 \quad (42)$$

o bien:

$$E_{ij} = \exp \left[\eta_{ij} \left[\frac{42800}{(\varepsilon_{ij}/k) + 22400} - 4.27 \right] \right] \quad \eta_{ij} \geq 4.5 \quad (43)$$

Para $i = j$, los parámetros (ε_{ii}/k) , σ_{ii} y ω_{ii} son predichos a partir de las propiedades del componente puro:

$$\omega_{ii} = 0.006026R_{Di} + 0.02096R_{Di}^2 - 0.001366R_{Di}^3 \quad (44)$$

$$(\varepsilon_{ii}/k) = (\varepsilon_{ii}/k)' \left[1 + \zeta C_1 \left[1 - \frac{\zeta(1+C_1)}{2} \right] \right] \quad (45)$$

$$\sigma_{ii} = \sigma_{ii}' (1 + \zeta C_2)^{1/3} \quad (46)$$

$$(\varepsilon_{ii}/k)' = T_{ci} \left[0.748 + 0.91\omega_{ii} - \frac{0.4\eta_{ii}}{2 + 20\omega_{ii}} \right] \quad (47)$$

$$\sigma_{ii}' = (2.44 - \omega_{ii}) \left(1.0133 \frac{T_{ci}}{P_{ci}} \right)^{1/3} \quad (48)$$

$$\zeta = 0 \quad \mu_i \leq 1.45 \quad (49)$$

$$\zeta = \frac{1.7941E+07\mu_i^4}{\left[\left(2.882 - \frac{1.882\omega_{ii}}{0.03 + \omega_{ii}} \right) T_{ci} \sigma_{ii}' \left(\frac{\varepsilon_{ii}}{k} \right) \right]} \quad \mu_i \leq 1.45 \quad (50)$$

$$C_1 = \frac{16 + 400\omega_{ii}}{10 + 400\omega_{ii}} \quad (51)$$

$$C_2 = \frac{3}{10 + 400\omega_{ii}} \quad (52)$$

Los parámetros cruzados (σ_{ij}/k) , σ_{ij} y ω_{ij} para $i \neq j$, se calculan usando reglas de mezclado adecuadas y parámetros del componente puro:

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2}(\omega_{ii} + \omega_{jj}) \quad (53)$$

$$\left(\frac{\sigma_{ij}}{k}\right)' = \left(\frac{\sigma_{ij}}{k}\right) (1 + \zeta' C_1') \quad (54)$$

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}' (1 - \zeta' C_2') \quad (55)$$

$$\left(\frac{\sigma_{ij}}{k}\right)' = 0.7 \left[\left(\frac{\sigma_{ii}}{k}\right) \left(\frac{\sigma_{jj}}{k}\right) \right]^{1/2} + \frac{0.6}{\left[\frac{1}{\left(\frac{\sigma_{ii}}{k}\right)} + \frac{1}{\left(\frac{\sigma_{jj}}{k}\right)} \right]} \quad (56)$$

$$\sigma_{ij}' = (\sigma_{ii} \sigma_{jj})^{1/2} \quad (57)$$

$$\zeta' = \frac{\mu_i^2 \left(\frac{\sigma_{jj}}{k}\right)^{2/3} \sigma_{jj}^4}{\left(\frac{\sigma_{ij}}{k}\right) \sigma_{ij}'^6} \quad \mu_i \geq 2 \text{ y } \mu_j = 0 \quad (58)$$

$$\zeta' = \frac{\mu_j^2 \left(\frac{\sigma_{kk}}{k}\right)^{2/3} \sigma_{kk}^4}{\left(\frac{\sigma_{ij}}{k}\right) \sigma_{ij}'^6} \quad \mu_j \geq 2 \text{ y } \mu_i = 0 \quad (59)$$

$\zeta' = 0$ para los demás valores de μ_i y μ_j .

$$C'_1 = \frac{16 + 400\omega_{ij}}{10 + 400\omega_{ij}} \quad (60)$$

$$C'_2 = \frac{3}{10 + 400\omega_{ij}} \quad (61)$$

1.3.2 ECUACION DE SOAVE(1972).

G. Soave en 1972 propuso una ecuación de estado cúbica, la cual sólo es función de tres parámetros para cada sustancia, la presión crítica P_{ci} , la temperatura crítica T_{ci} y el factor acéntrico ω_i . Esta ecuación es una modificación de la ecuación de Redlich-Kwong, en la cual se cambia el término $a/T^{1/2}$ por uno que considera con mayor exactitud la dependencia de la temperatura para $a(T)$.

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)_M}{\bar{V}(\bar{V} + b_M)} \quad (62)$$

donde:

$$a(T)_i = 0.42747 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \alpha(T_{ri}, \omega_i)_i \quad (63)$$

$$\alpha(T_{ri}, \omega_i)_i^{1/2} = 1 + m_i (1 - T_{ri}^{1/2}) \quad (64)$$

$$m_i = 0.480 + 1.574\omega_i - 0.178\omega_i^2 \quad (65)$$

o la modificación de Graboski-Daubert:

$$m_i = 0.48508 + 1.5517\omega_i - 0.15613\omega_i^2 \quad (66)$$

$$b_L = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (67)$$

La ecuación (60) escrita en función del factor de compresibilidad Z , es:

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (68)$$

en la cual:

$$A = \frac{a(T)_M P}{R^2 T^2} \quad (69)$$

$$B = \frac{b_M P}{RT} \quad (70)$$

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} \quad (71)$$

1.3.3 ECUACION DE PENG-ROBINSON(1976).

La ecuación de Peng-Robinson propuesta en 1976 al igual que la ecuación de Soave(1972) es una función de los parámetros P_{ci} , T_{ci} y ω_c . Peng y Robinson proponen una nueva correlación para calcular la dependencia de $a(T)$ con respecto a la temperatura. Su contribución principal consiste en dar una mayor precisión al cálculo de la presión de vapor de sustancias puras, del equilibrio líquido-vapor de mezclas, de las densidades de líquido y de sistemas próximos a la región crítica, además de dar una predicción razonable en el cálculo de entalpías. La ecuación propuesta es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b_M} - \frac{a(T)_M}{\bar{V}(\bar{V} + b_M) + b_M(\bar{V} - b_M)} \quad (72)$$

donde:

$$a(T)_i = 0.45724 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \alpha(T_{Ri}, \omega_i)_i \quad (73)$$

$$\alpha(T_{Ri}, \omega_i)_i^{1/2} = 1 + k_i (1 - T_{Ri}^{1/2}) \quad (74)$$

$$k_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad (75)$$

$$b_i = 0.07780 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (76)$$

La ecuación (72) también puede expresarse en función de Z como:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (77)$$

donde A, B y Z están definidos por las ecuaciones (69) a (71).

1.3.4 ECUACION DE SOAVE-MATHIAS(1983).

En 1983 P. Mathias propone una modificación a la ecuación de Soave(1972) para aplicarse a compuestos polares, los cambios más importantes que introduce son los siguientes:

- Un parámetro adicional (p_i) característico de cada sustancia, para la evaluación de la presión de vapor de compuestos polares.

- Una nueva correlación para el cálculo de la dependencia de $a(T)$ con la temperatura, para mejorar el cálculo del equilibrio líquido-vapor.

- Para el cálculo del equilibrio líquido-vapor en mezclas, emplea reglas de mezclado más precisas.

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b_M} - \frac{a(T)_M}{\bar{V}(\bar{V} + b_M)} \quad (78)$$

donde:

$$a(T)_i = 0.42747 \frac{R^2 T_i^2}{P_{ci}} \alpha(T_{Ri}, \omega_i)_i \quad (79)$$

$$\alpha(T_{Ri}, \omega_i)_i^{1/2} = 1 + m_i (1 - T_{Ri}^{1/2}) - p_i (1 - T_{Ri})(0.7 - T_{Ri}) \quad (80)$$

para: $T_{Ri} < 0$

$$\alpha(T_{Ri}, \omega_i)_i^{1/2} = \exp(C_i (1 - T_{Ri}^{di})) \quad (81)$$

para: $T_{Ri} \geq 1.0$

$$m_i = 0.48508 + 1.5517\omega_i - 0.15613\omega_i^2 \quad (82)$$

$$C_i = \frac{d_i - 1}{d_i} \quad (83)$$

$$d_i = 1 + \frac{m_i}{2} + 0.3p_i \quad (84)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (85)$$

La ecuación de Soave-Mathias expresada en función del factor de compresibilidad Z , es:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (86)$$

donde las expresiones para A, B Y Z son equivalentes a las dadas por la ecuación de Soave(1972), ecuaciones (69) a (71).

1.4 APLICACION DE LAS ECUACIONES DE ESTADO A MEZCLAS.

La información adicional necesaria para aplicar una ecuación de estado a mezclas de gases y líquidos, además de la requerida para compuestos puros (P_{ci} , T_{ci} , ω_i y p_i), es la dependencia de los parámetros $a(T)$ y b de las ecuaciones de estado respecto a la composición. Esta dependencia surge fundamentalmente debido a la diferencia entre los campos de fuerza de distintas moléculas. Para la mayoría de las ecuaciones no existe una teoría exacta que describa esta dependencia con respecto a composición, y se debe de confiar en las "Reglas de Mezclado", esencialmente empíricas, para proporcionar relaciones aproximadas.

1.4.1 REGLAS DE MEZCLADO PARA LA ECUACION VIRIAL.

Cuando se usa la ecuación Virial truncada después del segundo coeficiente, una regla de mezclado para el segundo coeficiente Virial basada en la teoría cinética de los gases, es la siguiente:

$$B_M = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} y_i y_j B_{ij} \quad (87)$$

1.4.2 REGLAS DE MEZCLADO DE LA ECUACION DE SOAVE(1972).

$$a(T)_M = \left[\sum_{i=1}^{NC} x_i a(T)_i^{1/2} \right]^2 \quad (88)$$

$$b_M = \sum_{i=1}^{NC} x_i b_i \quad (89)$$

1.4.3 REGLAS DE MEZCLADO DE LA ECUACION DE PENG-ROBINSON(1976).

$$a(T)_M = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} x_i x_j a_{ij} \quad (90)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) a(T)_i^{1/2} a(T)_j^{1/2} \quad (91)$$

$$b_M = \sum_{i=1}^{NC} x_i b_i \quad (92)$$

k_{ij} es un coeficiente de interacción binario característico del sistema, y se determina a partir de datos de equilibrio liquido-vapor.

1.4.4 REGLAS DE MEZCLADO DE LA ECUACION DE SOAVE-MATHIAS(1983).

$$a(T)_M = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} x_i x_j a_{ij} \quad (93)$$

$$a_{ij} = (a(T)_i a(T)_j)^{1/2} \left[1 - k_{oaij} - k_{iaij} \left(\frac{T}{1000} \right) \right] \quad (94)$$

$$b_M = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} x_i x_j b_{ij} \quad (95)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \left[1 - k_{obij} - k_{ibij} \left(\frac{T}{1000} \right) \right] \quad (96)$$

k_{oaij} , k_{iaij} , k_{obij} y k_{ibij} son parámetros de interacción binarios característicos del sistema.

1.5 COEFICIENTES DE FUGACIDAD A PARTIR DE ECUACIONES DE ESTADO.

En esta sección se presentan las expresiones termodinámicas empleadas para calcular los coeficientes de fugacidad de un componente i en una mezcla, mediante las ecuaciones de estado Virial, de Soave(1972), de Peng-Robinson(1976) y de Soave-Mathias(1983).

1.5.1 COEFICIENTE DE FUGACIDAD A PARTIR DE LA ECUACION VIRIAL TRUNCADA DESPUES DEL SEGUNDO COEFICIENTE.

$$\ln \hat{\phi}_i = \left(2 \sum_{j=1}^{NC} y_j B_{ij} - B_M \right) \frac{P}{RT} \quad (97)$$

1.5.2 COEFICIENTE DE FUGACIDAD A PARTIR DE LA ECUACION DE SOAVE(1972).

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b_M} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left(2 \frac{a(T)_i^{1/2}}{a(T)_M^{1/2}} - \frac{b_i}{b_M} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (98)$$

donde:

$$A = \frac{a(T)_M P}{F^2 T^2} \quad (99)$$

$$B = \frac{b_M P}{RT} \quad (100)$$

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} \quad (101)$$

$a(T)_M$ y b_M se calculan empleando sus respectivas reglas de mezclado.

1.5.3 COEFICIENTE DE FUGACIDAD A PARTIR DE LA ECUACION DE PENG-ROBINSON(1976).

$$\ln \hat{\phi}_i = - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(2 \frac{\sum_{j=1}^{NC} x_j a_{ij}}{a(T)_M} - \frac{b_i}{b_M} \right) \ln \left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right) + \frac{b_i}{b_M} (Z - 1) \quad (102)$$

donde A, B y Z estan definidas por las ecuaciones (99), (100) y (101), y $a(T)_M$ y b_M calculadas a partir de las reglas de mezclado dadas por las ecuaciones (90) y (92).

1.5.4 COEFICIENTE DE FUGACIDAD A PARTIR DE LA ECUACION DE SOAVE-MATHIAS(1983).

$$\ln \hat{\phi}_i = \left(2 \sum_{j=1}^{NC} x_j b_{ij} - b_M \right) \left(\frac{B}{b_M (Z - B)} + \frac{A}{b_M B} \left[\ln \left(\frac{Z + B}{Z} \right) - \frac{B}{Z + B} \right] \right) - \frac{2A}{a(T)_M B} \left(\sum_{j=1}^{NC} x_j a_{ij} \right) \ln \left(\frac{Z + B}{Z} \right) - \ln(Z - B) \quad (103)$$

A, B y Z definidas por las ecuaciones (99) a (101), en tanto que $a(T)_M$ y b_M calculadas a partir de las ecuaciones (93) y (95).

1.6 COEFICIENTES DE FUGACIDAD DE VAPORES ASOCIADOS.

La ecuación Virial es apropiada para describir las desviaciones de la idealidad en aquellos sistemas donde las fuerzas de atracción son nulas o moderadas. En sistemas conteniendo ácidos carboxílicos, dos moléculas de ácido tienden a formar pares de enlaces de hidrógeno estables, por lo que ocurren grandes

desviaciones negativas de la idealidad de la fase vapor, aún a muy bajas presiones. Para llevar a cabo cálculos de coeficientes de actividad de estos sistemas se utilizó la "teoría química".

La teoría química postula que existe una reacción de dimerización del tipo:



la cual se encuentra en equilibrio químico y donde i y j son dos moléculas de monómero, que pueden ser o no idénticas y las cuales forman el dímero ij .

El equilibrio químico se define mediante la siguiente expresión:

$$K_{ij} = \frac{f_{ij}}{f_i f_j} = \frac{z_{ij} \phi_{ij}^{\#}}{z_i z_j \phi_i^{\#} \phi_j^{\#} P} \quad (104)$$

El coeficiente de fugacidad del componente i está dado por:

$$\phi_i = \frac{z_i \phi_i^{\#}}{y_i} \quad (105)$$

Para usar esta ecuación, es necesario calcular los coeficientes de fugacidad verdaderos $\phi_i^{\#}$. Estos cálculos se pueden llevar a cabo usando la siguiente expresión:

$$\ln \phi_i = \frac{B_i^F P}{RT} \quad (106)$$

Las fracciones mol verdaderas z_i , se obtienen al resolver simultáneamente las ecuaciones del balance de material:

$$\sum_{i=1}^{NC} y_i = 1.0 \quad (107)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} z_i + \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^i z_{ij} = 1.0 \quad (108)$$

y las relaciones de equilibrio químico K_{ij} , ecuación (104), para todas las reacciones de dimerización posibles. Esta última ecuación también puede expresarse como:

$$K_{ij} = \frac{1}{P} \frac{z_{ij}}{z_i z_j} \frac{\exp(B_{ij}^F P/RT)}{\exp(B_{ii}^F P/RT) \exp(B_{jj}^F P/RT)} \quad (109)$$

$$K_{ij} = \frac{-B_{ij}^D (2 - \delta_{ij})}{RT} \quad (110)$$

donde:

$$\delta_{ij} = 0 \text{ si } i \neq j$$

$$\delta_{ij} = 1 \text{ si } i = j$$

Para una temperatura y presión dadas:

$$C_{ij} = -(2 - \delta_{ij}) B_{ij}^D (P/RT) \exp\left[\frac{P}{RT} (B_{ii}^F + B_{jj}^F - B_{ij}^F)\right] \quad (111)$$

Por lo que finalmente la ecuación de equilibrio se transforma en:

$$C_{ij} = \frac{z_{ij}}{z_i z_j} \quad (112)$$

El procedimiento iterativo para calcular las z_i emplea la siguiente fórmula recursiva para cada componente:

$$z_i^{(r+1)} = \frac{y_i \left[1 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{NC} \lambda_k^{(F)} \right]}{\left[1 + \sum_{j=1}^i C_{ij} z_j^{(r)} + \sum_{j=i}^{NC} C_{ji} z_j^{(r)} \right]} \quad (113)$$

donde:

$$\lambda_i = \sum_{j=1}^i z_{ij} + \sum_{j=1}^{NC} z_{ji} = z_i \left(\sum_{j=1}^i C_{ij} z_j + \sum_{j=1}^{NC} C_{ji} z_j \right) \quad (114)$$

La convergencia de este procedimiento iterativo depende de los estimados iniciales para las fracciones mol verdaderas z_i^0 . Las siguientes reglas son adecuadas para una convergencia rápida en todos los casos:

$$z_i^0 = y_i \quad (115)$$

si C_{ii} y $C_{ij} \leq 0.5$ para toda j

Esto implica que la especie i no se solvata o asocia significativamente. De otra forma z es igual al mínimo de una de las siguientes expresiones para toda j :

$$z_i^0 = \frac{\sqrt{1 + 4C_{ii}y_i} - 1}{4C_{ii}} \quad (116)$$

para $C_{ii} > 0.5$

o

$$z_i^0 = y_i (1 + C_{ij}y_j)^{-1} \quad (117)$$

$$z_j^0 = y_j (1 + C_{ij}z_i^0)^{-1} \quad (118)$$

para $C_{ij} > 0.5$ y $y_j > y_i$

o

$$z_j^0 = y_i (1 + C_{ij}y_i)^{-1} \quad (119)$$

$$z_i^0 = y_i (1 + C_{ij}z_j^0)^{-1} \quad (120)$$

para $C_{ij} > 0.5$ y $y_i > y_j$

1.7 COEFICIENTE DE ACTIVIDAD.

La predicción del equilibrio líquido-vapor en sistemas multicomponentes, requiere de un método para calcular las fugacidades de cada componente i en la mezcla líquida. A temperatura T y presión P del sistema, la fugacidad del líquido f_i^L , es el producto de tres términos.

$$f_i^L = \gamma_i^{(P^r)} x_i \left\{ f_i^{O(P^r)} \exp \frac{\bar{V}_i^L (P - P^r)}{RT} \right\} \quad (121)$$

donde $\gamma_i^{(P^r)}$ es el coeficiente de actividad a la presión de referencia P^r , x_i es la fracción mol, y $f_i^{O(P^r)}$ la fugacidad en el estado estándar a la presión P^r . Entre paréntesis el producto de la fugacidad en el estado estándar y el factor de corrección de Poynting. En la ecuación (121) se supone que el volumen molar parcial \bar{V}_i^L , es sólo función de la temperatura, y para componentes condensables a una temperatura fija $\bar{V}_i^L = v_i^L$.

Componentes condensables.

Para componentes condensables se usa la normalización simétrica:

$$\gamma_i \longrightarrow 1 \text{ cuando } x_i \longrightarrow 1$$

con lo que la cantidad entre paréntesis en la ecuación (121) es la fugacidad del componente puro i a la temperatura T y presión P del sistema.

En este trabajo la presión de referencia elegida es $P^r = 0$. Por lo tanto, la fugacidad en el estado de referencia es:

$$f_i^{O(P^r)} = f_i^{(P^0)} \quad (122)$$

donde $f_i^{(P^0)}$ es la fugacidad del líquido puro i a la temperatura del sistema corregida a presión cero, y calculada mediante la siguiente relación:

$$f_i^{(PO)} = P_i^s \phi_i^s \exp\left[-\frac{V_i^L P_i^s}{RT}\right] \quad (123)$$

En esta ecuación el término importante es P_i^s , los otros términos dan una corrección cercana a la unidad a presiones bajas o moderadas. Para usar la ecuación (123), son necesarios datos de presión de vapor y de densidades de líquido como función de la temperatura, así como coeficientes de fugacidad.

Usando argumentos de estados correspondientes, es posible obtener una versión generalizada de la ecuación (123), la cual tiene la forma:

$$\ln \frac{f_i^{(PO)}}{P_{ci}} = F(T_{Ri}, \omega_i) \quad (124)$$

donde la función generalizada F , depende sólo de la temperatura reducida T_{Ri} y del factor acéntrico ω_i .

Las ecuaciones (123) y (124) son físicamente significativas sólo en el rango de temperaturas limitado por la temperatura del punto triple, y la temperatura crítica. Sin embargo es frecuente extrapolar estas ecuaciones a temperaturas bajas, pero más comúnmente a temperaturas altas, hasta aproximadamente una temperatura reducida cercana a 2. Para componentes altamente supercríticos es mejor usar la normalización asimétrica para los coeficientes de actividad.

Componentes no condensables.

Para componentes no condensables una convención asimétrica se usa para normalizar los coeficientes de actividad:

$$\gamma_i^{*(P^F)} \longrightarrow 1 \text{ cuando } x_i \longrightarrow 0$$

Para un componente no condensable i en una mezcla multicomponente, la fugacidad de la fase líquida f_i^L , se define como:

$$f_i^L = \gamma_i^{*(P^r)} x_i H_{iM}^{(P^r)} \exp \int_{P^r}^P \frac{\bar{V}_i^L dP}{RT} \quad (125)$$

donde $H_{iM}^{(P^r)}$ es la constante de Henry para el componente i en la mezcla, evaluada a la presión de referencia P^r . Considerando únicamente la región diluida ($x_i \ll 1$), podemos suponer:

$$\gamma_i^{*(P^r)} \exp \int_{P^r}^P \frac{\bar{V}_i^L dP}{RT} = 1 \quad (126)$$

Debido a esta aproximación, la fugacidad en el estado estándar para un componente incondensable i , es igual a la constante de Henry para el soluto i en la mezcla solvente, evaluada a la temperatura del sistema T y a la presión de referencia P^r .

Para un par binario en este trabajo se considera que la constante de Henry es sólo función de la temperatura.

Ya que se ha considerado que los coeficientes de actividad son independientes de la presión, éstos se consideran función únicamente de la temperatura y de la composición del líquido. Para emplear en forma sistemática los datos disponibles, y reducir al mínimo la cantidad de datos necesarios, se aprovecha la relación entre el coeficiente de actividad y el exceso de energía libre de Gibbs. Esta relación se expresa mediante dos ecuaciones:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^{Nc} (x_i \ln \gamma_i) \quad (127)$$

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial \left(\frac{nq^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j \neq n_i} \quad (128)$$

La ecuación (127) permite calcular los valores de g^E a partir de coeficientes de actividad determinados experimentalmente. Con la ecuación (128) se pueden calcular los coeficientes de actividad una vez que g^E ha sido expresada como función de la composición.

El problema restante consiste en encontrar una ecuación simple, y de forma adecuada para representar g^E/RT como una función de la temperatura y composición, para una gran variedad de soluciones, que abarquen diversas especies químicas.

1.7.1 FUGACIDAD EN EL ESTADO ESTANDAR.

Como se puede ver en la ecuación (10), el coeficiente de actividad γ_i , queda completamente definido cuando la fugacidad en el estado estandar f_i^{OL} está especificada claramente. La definición de f_i^{OL} es arbitraria y su valor se fija por conveniencia. Es necesario que f_i^{OL} sea la fugacidad del componente i a la temperatura del sistema, a alguna composición fija y a una presión especificada. Las convenciones usadas fueron las siguientes:

Componentes condensables.

$$f_i^{(PO)} = P_i^s \phi_i^s \exp\left[-\frac{V_i^L P^s}{RT}\right] \quad (129)$$

En este trabajo se usó la siguiente correlación generalizada para calcular la fugacidad en el estado estandar $f_i^{(PO)}$.

$$\ln f_i^{(PO)} = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T} + C_{3i} T + C_{4i} \ln T + C_{5i} T^2 \quad (130)$$

Componentes condensables.

$$f_i^{(PO)} = H_{i,M}^{(PO)} \quad (131)$$

$$\ln H_{iM}^{(PO)} = \sum_{j=1}^{NC} \theta_j \ln H_{ij}^{(PO)} \quad (132)$$

La sumatoria se realiza sobre todos los solventes j . La fracción de área θ_j se considera en base libre de soluto (todos los solutos). Esto se logra haciendo $q_i = q'_i = 0$

$$\theta_j = \frac{q_j x_j}{\sum_{k=1}^{NC} q_k x_k} \quad (133)$$

Por conveniencia expresamos $H_{ij}^{(PO)}$ como:

$$H_{ij}^{(PO)} = (\gamma_{ij}^{\omega}) f_i^{OL} \quad (134)$$

La fugacidad en el estado estandar f_i^{OL} , es una cantidad hipotética; la fugacidad del líquido puro i a la temperatura del sistema T . Para componentes no condensables se eligió la siguiente función:

$$\ln \frac{f_i^{OL}}{P_{ci}} = 7.224 - 7.534 \left[\frac{T}{T_{ci}} \right]^{-1} - 2.598 \ln \left[\frac{T}{T_{ci}} \right] \quad (135)$$

La ecuación (132) da una aproximación para el efecto de la temperatura en la constante de Henry. El coeficiente de actividad a dilución infinita γ_{ij}^{ω} es una función débil de temperatura para rangos cortos de temperatura y alejados de la temperatura crítica del solvente j . Para nuestros propósitos, el efecto de la temperatura en γ_{ij}^{ω} está dado por la siguiente ecuación empírica:

$$\ln \gamma_{ij}^{\omega} = \delta_{ij}^{(0)} + \delta_{ij}^{(1)} T^{-1} \quad (136)$$

donde $\delta_{ij}^{(0)}$ y $\delta_{ij}^{(1)}$ son parámetros binarios.

Para un solvente mezclado se sigue de la ecuación (132) que el coeficiente de actividad para un soluto i γ_i^{ω} , está dado por la siguiente ecuación:

$$\ln \gamma_i^{\infty} = \sum_{j=1}^{NC} \theta_j \ln \gamma_{ij}^{\infty} \quad (137)$$

donde θ_j es la fracción de área del solvente j en base libre de soluto.

1.7.2 MODELO DE SOLUCION DE UNIQUAC PARA COEFICIENTES DE ACTIVIDAD.

La ecuación de UNIQUAC es un modelo matemático, que trata de expresar el exceso de energía libre de Gibbs g^E como una función de la composición. Este modelo está basado en el concepto de composición local, el cual se deriva de la siguiente consideración: A nivel molecular, la concentración promedio de j -moléculas alrededor de una molécula i central, no será en general la misma que la concentración promedio de j -moléculas alrededor de una molécula j central. La composición local en los alrededores de las moléculas i y j dependerá de el tamaño relativo de las interacciones energéticas entre moléculas $i-i$, $i-j$ y $j-j$.

En el modelo de UNIQUAC, las expresiones de exceso de energía libre de Gibbs contienen dos partes: la parte combinatoria, esencialmente debida a las diferencias en tamaño y forma de las moléculas, y la contribución residual debida principalmente a las interacciones energéticas. Esto se expresa en la siguiente ecuación:

$$g^E = g^E(\text{Combinatoria}) + g^E(\text{Residual}) \quad (138)$$

Para un sistema conteniendo cualquier número de componentes:

$$g^E(\text{Combinatoria}) = \sum_{i=1}^{NC} x_i \ln \frac{z_i}{x_i} + \frac{z}{\sum_{i=1}^{NC} z_i} \sum_{i=1}^{NC} q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{z_i} \quad (139)$$

$$g^E(\text{Residual}) = - \sum_{i=1}^{NC} q_i' x_i \ln \left(\sum_{j=1}^{NC} \theta_j' r_{ij} \right) \quad (140)$$

donde:

$$z = 10 \quad (141)$$

$$\bar{\phi}_i = \frac{r_i x_i}{NC \sum_{j=1}^z r_j x_j} \quad (142)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{NC \sum_{j=1}^z q_j x_j} \quad (143)$$

$$\theta'_i = \frac{q'_i x_i}{NC \sum_{j=1}^z q'_j x_j} \quad (144)$$

$$\tau_{ij} = \exp\left[-\frac{\Delta U_{ij}}{T}\right] \quad (145)$$

o bien :

$$\tau_{ij} = \exp\left[-\frac{a_{ij}}{T}\right] \quad (146)$$

Para algún componente i el coeficiente de actividad esta dado por:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (147)$$

La parte combinatoria $\ln \gamma_i^C$ es:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\bar{\phi}_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\bar{\phi}_i} + l_i - \frac{\bar{\phi}_i}{x_i} \sum_{j=1}^{NC} x_j l_j \quad (148)$$

La parte residual $\ln \gamma_i^R$ es:

$$\ln \gamma_i^R = -q_i \ln \left(\sum_{j=1}^{NC} \theta'_j \tau_{ji} \right) + q'_i - q'_i \sum_{j=1}^{NC} \frac{\theta'_j \tau_{ij}}{NC \sum_{k=1}^{NC} \theta'_k \tau_{kj}} \quad (149)$$

donde:

$$L_j = \frac{z}{2}(r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (150)$$

La ecuación (147) únicamente requiere datos de componente puro y parámetros binarios.

1.8 ENTALPIA DE LIQUIDO Y VAPOR.

Cuando se cuenta con una ecuación de estado, las entalpías de las fases vapor y/o líquida puede calcularse mediante la siguiente expresión:

$$H = H^I + \left[P\bar{V} - RT - \int_{\infty}^{\bar{V}} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{V}} \right] d\bar{V} \right] \quad (151)$$

Cuando la ecuación de estado es explícita en volumen, la entalpía está dada por la ecuación:

$$H = H^I + \int_0^P \left[\bar{V} - T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_{P,x_i} \right] dP \quad (152)$$

donde:

$$H^I = \sum_{i=1}^{NC} x_i H_i^I \quad (153)$$

$$H_i^I = \int_{T_0}^T C_{pi}^U dT \quad (154)$$

H_i^I es la entalpía de un vapor ideal puro a la temperatura del sistema T , con respecto a una temperatura de referencia T_0 .

Cuando se manejan sistemas polares o débilmente polares, para los cuales no aplican las ecuaciones de estado para la fase líquida, se prefiere recurrir a la expresión de Vant Hoff para

estimar la entalpía de líquido:

$$H = H^I - \sum_{i=1}^{NC} x_i RT^2 \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_P \quad (155)$$

Cada modelo de solución define implícitamente un modelo para la entalpía de exceso de la fase líquida, cantidad que es una de las contribuciones para determinar la entalpía de la fase líquida.

1.8.1 ENTALPIA IDEAL.

Como puede observarse de las ecuaciones (151), (152) y (155), la entalpía de líquido y vapor están referidas a la entalpía ideal de vapor H^I .

Para un vapor ideal, la entalpía sólo es función de temperatura. Esta relación puede obtenerse a partir de la capacidad calorífica de gas ideal a presión constante C_{pi}^0 . Si definimos la C_{pi}^0 , mediante la siguiente expresión:

$$C_{pi}^0 = C_{1i} + C_{2i} T + C_{3i} T^2 + C_{4i} T^3 \quad (156)$$

entonces al integrar la ecuación (156) desde $T_0 = 0$ hasta $T = T$, tenemos:

$$H_i^I = C_{1i} T + \frac{1}{2} C_{2i} T^2 + \frac{1}{3} C_{3i} T^3 + \frac{1}{4} C_{4i} T^4 \quad (157)$$

Y la ecuación (153) se transforma en:

$$H^I = \sum_{i=1}^{NC} x_i \left[C_{1i} T + \frac{1}{2} C_{2i} T^2 + \frac{1}{3} C_{3i} T^3 + \frac{1}{4} C_{4i} T^4 \right] \quad (158)$$

1.9 ENTALPIA DE LIQUIDO Y VAPOR A PARTIR DE ECUACIONES DE ESTADO.

A continuación se presentan las expresiones termodinámicas para el cálculo de las entalpías de componentes puros o de mezclas, ya sea en fase líquida o en fase vapor; mediante las ecuaciones de estado Virial(53), de Soave(62), de Peng-Robinson(48) y de Soave-Mathias(38).

1.9.1 ENTALPIA DE VAPOR A PARTIR DE LA ECUACION VIRIAL.

Para componentes no asociados en fase vapor:

$$H^V = H^I + P \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} y_i y_j \left[B_{ij} - T \frac{dB_{ij}}{dT} \right] \quad (159)$$

Componentes asociados en fase vapor:

$$H^V = H^I + \Delta H_{\text{ASOCIACION}} \quad (160)$$

$$\Delta H_{\text{ASOCIACION}} = \Delta H^D + \Delta H^F \quad (161)$$

$$\Delta H^D = - \frac{\eta_t}{\eta_t^a} RT \left[\sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^i z_{ij} \left[1 - \frac{T}{B_{ij}^D} \left(\frac{dB_{ij}^D}{dT} \right) \right] \right] \quad (162)$$

$$\Delta H^I = - \frac{\eta_t}{\eta_t^a} P \left[\sum_{i=1}^{NC} z_i \left[B_{ii}^F - T \left(\frac{dB_{ii}^F}{dT} \right) \right] - \right.$$

$$\left. \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^i z_{ij} \left[B_{ij}^F - T \left(\frac{dB_{ij}^F}{dT} \right) \right] \right] \quad (163)$$

$$\frac{\eta_t}{\eta_t^a} = \frac{1}{1 + \frac{1}{P} \sum_{i=1}^{NC} \left[\sum_{j=1}^i z_{ij} + \sum_{j=1}^{NC} z_{ji} \right]} \quad (164)$$

1.9.2 ENTALPIA A PARTIR DE LA ECUACION DE SOAVEC(1972).

$$H - H^I = RT \left[Z - 1 - \frac{1}{B} \ln \left(\frac{Z + B}{Z} \right) \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} y_i y_j A_{ij} \right. \\ \left. \left[1 - \frac{m_i T_{Ri}^{1/2}}{2a_i^{1/2}} - \frac{m_j T_{Rj}^{1/2}}{2a_j^{1/2}} \right] \right] \quad (165)$$

$$A_i = 0.42747a(T) \frac{P_{Ri}}{T_{Ri}^2} \quad (166)$$

$$B_i = 0.08664a(T) \frac{P_{Ri}}{T_{Ri}} \quad (167)$$

$$A = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} y_i y_j A_{ij} \quad (168)$$

$$A_{ij} = (A_i A_j)^{1/2} \quad (169)$$

$$B = \sum_{i=1}^{NC} x_i B_i \quad (170)$$

1.9.3 ENTALPIA A PARTIR DE LA ECUACION DE PENG-ROBINSON(1976).

$$H - H^I = RT(Z - 1) + \frac{T \frac{da}{dT} - a}{2\sqrt{2}b} \ln \left(\frac{V + 2.414b}{V - 0.414b} \right) \quad (171)$$

$$\frac{da}{dT} = -C_1 \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} \left[\frac{k_i (1 + K_j)}{(T T_{ci})^{1/2}} + \frac{k_j (1 + K_i)}{(T T_{cj})^{1/2}} - \frac{2k_i K_j}{(T_{ci} T_{cj})^{1/2}} \right] \quad (172)$$

$$C_1 = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} x_i x_j (1 - k_{ij}) a(T_{ci})^{1/2} a(T_{cj})^{1/2} \quad (173)$$

1.9.4 ENTALPIA A PARTIR DE LA ECUACION DE SOAVE-MATHIAS(1983).

$$H - H^I = \ln\left(\frac{V+b}{V}\right) \left[\frac{1}{b} \left(T \frac{da}{dT} - a \right) \right] + T \frac{db}{dT} \left[\frac{a}{b} \left(\frac{1}{V+b} - \frac{1}{b} \ln\left(\frac{V+b}{V}\right) \right) - \frac{RT}{V-b} + RT(Z-1) \right] \quad (174)$$

$$\frac{da}{dT} = -C_3 \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} \left[\frac{1}{1000} \left(1 - k_{ia} - k_{ja} \frac{T}{1000} \right) \left[\left(\frac{\alpha_j}{\alpha_i} \right)^{1/2} \frac{d\alpha_i}{dT} + \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_j} \right)^{1/2} \frac{d\alpha_j}{dT} \right] - \frac{k_{ia}}{1000} (\alpha_i \alpha_j)^{1/2} \right] \quad (175)$$

$$\frac{db}{dT} = \frac{k_{ib}}{1000} \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} x_i x_j \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) \quad (176)$$

$$C_3 = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} x_i x_j \left[a(T_C)_i a(T_C)_j \right]^{1/2} \quad (177)$$

$$C_3 = (1 + m(1 - T_R^{1/2}) - p(1 - T_R)(0.7 - T_R))^2 \quad (178)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{2}{T_C} \alpha^{1/2} \left[p(1.7 - 2T_R) - \frac{m}{2} T_R^{-1/2} \right] \quad (179)$$

1.10 ENTALPIA A PARTIR DEL MODELO DE SOLUCION DE UNIQUAC.

En mezclas líquidas con componentes condensables:

$$H^L = H^I - \sum_{i=1}^{NC} x_i RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^{(PO)}}{\partial T} \right)_{P,x} - \sum_{i=1}^{NC} x_i RT^2 \left(\frac{\partial \ln f_i^{(PO)}}{\partial T} \right)_{\text{puro}} + \sum_{i=1}^{NC} x_i P \left(\bar{V}_i - T \frac{d\bar{V}_i}{dT} \right) \quad (180)$$

A presiones moderadas:

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i P \left(\bar{V}_i - T \frac{d\bar{V}_i}{dT} \right) \cong 0 \quad (181)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i RT^2 \left(\frac{\partial \ln f_i^{(PO)}}{\partial T} \right) = \sum_{i=1}^{NC} x_i R \left(-C_{2i} + C_{3i} T^2 + C_{4i} T + C_{5i} T^3 \right) \quad (182)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^{(PO)}}{\partial T} \right)_{P,x} = H^E \quad (183)$$

Y aplicando la ecuación de UNIQUAC:

$$H^E = R \sum_{i=1}^{NC} \left[\frac{q_i' x_i}{\sum_{j=1}^{NC} \theta_j' \tau_{ji} a_{ji}} \left(\sum_{j=1}^{NC} \theta_j' \tau_{ji} a_{ji} \right) \right] \quad (184)$$

En mezclas líquidas conteniendo componentes no condensables:

$$H^L = H^I - \sum_{i=1}^{NC} x_i RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^{(PO)}}{\partial T} \right)_{P,x} - \sum_{i=1}^{NC} x_i RT^2 \left(\frac{\partial \ln f_i^{(PO)}}{\partial T} \right)_{\text{puro}} - \sum_{i=1}^{NC} x_i RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^{OO}}{\partial T} \right)_x - \sum_{i=1}^{NC} x_i RT^2 \left(\frac{\partial \ln f_i^{OL}}{\partial T} \right) \quad (185)$$

donde:

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^{\infty}}{\partial T} \right)_x = - R \sum_{i=1}^{NC} x_i \left[\sum_{j=1}^{NC} \theta_j \delta_{ij}^{(1)} \right] \quad (186)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i RT^2 \left(\frac{\partial \ln f_i^{OL}}{\partial T} \right) =$$

$$R \sum_{i=1}^{NC} x_i \left[-7.534 + \left(9.822 - 2 \ln P_{ci} \right) T - 5.195 T \ln \frac{T}{T_{ci}} \right] \quad (187)$$

1.11 DERIVADAS DE LAS RELACIONES DE EQUILIBRIO Y DE ENTALPIA CON RESPECTO A TEMPERATURA.

A continuación se presentan las derivadas de las relaciones de equilibrio y de entalpia con respecto a temperatura, cuando se utilizan las ecuaciones de Soave, de Peng-Robinson, la ecuación Virial y el modelo de solución de UNIQUAC.

1.11.1 DERIVADAS DE LAS RELACIONES DE EQUILIBRIO CON RESPECTO A TEMPERATURA.

Si las relaciones de equilibrio se definen mediante la ecuación (14), la derivada con respecto a temperatura es:

$$\frac{dK_i}{dT} = \frac{1}{\hat{\phi}_i^V} \frac{d\hat{\phi}_i^V}{dT} - \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V{}^2} \frac{d\hat{\phi}_i^L}{dT} \quad (188)$$

si se usa la ecuación (15) la derivada correspondiente es:

$$\frac{dK_i}{dT} = \frac{1}{\hat{\phi}_i^V P} \left[\gamma_i \frac{df_i^{OL}}{dT} + f_i^{OL} \frac{d\gamma_i}{dT} \right] - \frac{\gamma_i f_i^{OL}}{\hat{\phi}_i^V{}^2 P} \frac{d\hat{\phi}_i^V}{dT} \quad (189)$$

Las derivadas que deben sustituirse en la ecuación (188) corresponden a las de una ecuación de estado aplicable a ambas

fase, como las ecuaciones de Soave y Peng-Robinson. En la ecuación (189) deben sustituirse, la derivada de la ecuación virial para la fase vapor y la derivada de la ecuación de UNIQAC para la fase líquida.

Derivada del coeficiente de fugacidad con respecto a temperatura usando la ecuación de Soave(1972).

$$\frac{d\hat{\phi}_i}{dT} = \hat{\phi}_i \left\{ - \frac{b_i}{b_M} \left[\frac{Z}{T} - \frac{P}{RT} \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right] - \frac{P}{(Z+B)RT} \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} + \frac{1}{T} - \right.$$

$$\left. \left[\frac{A}{B} \left(2 \frac{a_i^{1/2}}{a_M^{1/2}} - \frac{b_i}{b_M} \right) \left[\ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \left(\frac{1}{a_M} \frac{da_M}{dT} - \frac{1}{T} \right) + \right. \right. \right.$$

$$\left. \left. \frac{2B}{T(Z+B)} - \frac{B}{\bar{V}(Z+B)} \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right] \right\} +$$

$$\frac{A}{Ba_M} \left(\frac{a_M^{1/2}}{a_i^{1/2}} \frac{da_i}{dT} - \frac{a_i^{1/2}}{a_M^{1/2}} \frac{da_M}{dT} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \left. \right\} \quad (190)$$

$$\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} = \frac{(\bar{V} - b)^2 \frac{da_M}{dT} - R(\bar{V}^2 + \bar{V}b_M)(\bar{V} - b_M)}{a_M(2\bar{V} + b_M)(\bar{V} - b_M)^2 + RT(\bar{V}^2 + \bar{V}b_M)} \quad (191)$$

$$\frac{da_M}{dT} = \sum_i \frac{x_i}{a_i^{1/2}} \sum_i x_i \frac{da_i}{dT} \quad (192)$$

$$\frac{da_i}{dT} = 0.42747 \frac{R^2 T_{ci}^2 \alpha_i}{P_{ci} T_{ci}^{1/2}} \alpha_i^{1/2} \quad (193)$$

Derivada del coeficiente de fugacidad con respecto a temperatura usando la ecuación de Peng-Robinson (1976).

$$\frac{d\hat{\phi}_i}{dT} = \hat{\phi}_i \left\{ - \frac{b_i}{b_M} \left[\frac{Z}{T} - \frac{P}{RT} \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right] - \frac{P}{(Z-B)RT} \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} + \frac{1}{T} - \right. \\ \left. \left[\frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(2 \frac{\sum_l x_l a_{lj}}{a_M} - \frac{b_i}{b_M} \right) \left[\ln \left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right) \left(\frac{1}{a_M} \frac{da_M}{dT} - \frac{1}{T} \right) + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \frac{P}{RT} \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \left(\frac{1}{(Z + 2.414B)} - \frac{1}{(Z - 0.414B)} \right) \right] \right\} + \\ \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left[\frac{1}{a_M} \left(\sum_l x_l \frac{da_{lj}}{dT} - \frac{\sum_l x_l a_{lj}}{a_M} \frac{da_M}{dT} \right) \right] \ln \left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right) \right\} \quad (194)$$

$$\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} = \frac{\left((\bar{V} - b) \frac{da_M}{dT} - R(\bar{V}^2 + 2b_M \bar{V} - b_M^2) \right) \left((\bar{V}^2 + 2b_M \bar{V} - b_M^2) (\bar{V} - b_M) \right)}{2a_M (2\bar{V} + b_M) (\bar{V} - b_M)^2 - RT(\bar{V}^2 + 2b_M \bar{V} - b_M^2)^2} \quad (195)$$

$$\frac{da_M}{dT} = \sum_l \sum_j x_l x_j \frac{da_{lj}}{dT} \quad (196)$$

$$\frac{da_{lj}}{dT} = (1 - k_{ij}) \frac{a_i^{1/2} a_j^{1/2}}{2} \left\{ \frac{1}{a_j} \frac{da_j}{dT} + \frac{1}{a_i} \frac{da_i}{dT} \right\} \quad (197)$$

$$\frac{da_i}{dT} = 0.45724 \frac{R^2 T_{ci} k_i}{P_{ci} T_{ri}^{1/2}} \alpha_i^{1/2} \quad (198)$$

Derivada del coeficiente de fugacidad con respecto a temperatura usando la ecuación virial y la correlación de Hayden-D'Connell para calcular los segundos coeficientes viriales.

$$\frac{d\hat{\phi}_i^V}{dT} = \hat{\phi}_i \left[2 \sum_j \frac{dB_{ij}}{dT} - \frac{dB_M}{dT} - \frac{1}{RT} \left(2 \sum_j y_i B_{ij} - B_M \right) \right] \frac{P}{RT} \quad (199)$$

$$\frac{dB_M}{dT} = \sum_i \sum_j y_i y_j \frac{dB_{ij}}{dT} \quad (200)$$

$$\frac{dB_{ij}}{dT} = \frac{d}{dT} (B_{NO\ POLAR}^F)_{ij} + \frac{d}{dT} (B_{POLAR}^F)_{ij} +$$

$$\frac{d}{dT} \left[(B_{METAESTABLE})_{ij} + (B_{ENLACE})_{ij} \right] + \frac{d}{dT} (B_{QUIMICO})_{ij} \quad (201)$$

$$\frac{d}{dT} (B_{NO\ POLAR}^F)_{ij} = \frac{b_{oij}}{(\epsilon_{ij}/k)T_{ij}^{*2}} \left[-\frac{1.47}{T_{ij}^{*,2}} - \frac{1.7}{T_{ij}^{*,3}} - \frac{3.045}{T_{ij}^{*,4}} \right] \quad (202)$$

$$\frac{d}{dT} (B_{POLAR}^F)_{ij} = \frac{b_{oij} \mu_{ij}^*}{(\epsilon_{ij}/k)T_{ij}^{*2}} \left[\frac{3.0}{T_{ij}^{*,2}} - \frac{4.2}{T_{ij}^{*,3}} - \frac{6.3}{T_{ij}^{*,4}} \right] \quad (203)$$

$$\frac{d}{dT} \left[(B_{METAESTABLE})_{ij} + (B_{ENLACE})_{ij} \right] = \frac{b_{oij} A_{ij} \Delta h_{ij}}{(\epsilon_{ij}/k)T_{ij}^{*2}} \exp\left(-\frac{\Delta h_{ij}}{T_{ij}^*}\right) \quad (204)$$

$$\frac{d}{dT} (B_{QUIMICO})_{ij} = \frac{1500 \eta_{ij} b_{oij} E_{ij}}{T^2} \exp\left(-\frac{1500 \eta_{ij}}{T}\right) \quad (205)$$

Derivada del coeficiente de actividad con respecto a temperatura usando la ecuación de UNIQUAC.

$$\frac{d\gamma_i}{dT} = \gamma_i \left[-\frac{q_i}{T^2 \sum_j \theta_j \tau_{ji}} \sum_i \theta_j \tau_{ji} a_{ji} \right] \quad (206)$$

Derivada de la fugacidad en el estado estandar con respecto a temperatura.

$$\frac{df_i^{OL}}{dT} = f_i^O \exp\left(\frac{V_i^L P}{RT}\right) \left(\frac{P}{RT}\right) \left[\frac{dV_i^L}{dT} - \frac{V_i^L}{T}\right] + \exp\left(\frac{V_i^L P}{RT}\right) \frac{df_i^O}{dT} \quad (207)$$

$$f_i^O = f_i^O(T_{Ri})$$

$$V_i^L = V_i^L(T)$$

1.11.2 DERIVADAS DE ENTALPIA CON RESPECTO A TEMPERATURA.

Derivada de entalpia con respecto a temperatura utilizando la ecuación de Soave(1972).

$$\frac{dH}{dT} = R \left[\frac{dH^I}{dT} - \frac{e}{b_M} \ln \left(1 + \frac{b_M}{\bar{V}} \right) + \frac{\bar{V} + (a_M + c)\beta}{\bar{V}^2 - a_M(2\bar{V} + b_M)\beta^2} - 1 \right] \quad (208)$$

$$d = 2.467 \sum_i x_i b_i^{1/2} \gamma_i \sum_i x_i b_i^{1/2} (\gamma_i + m_i) \quad (209)$$

$$e = -4.934 \sum_i x_i b_i^{1/2} m_i \sum_i x_i b_i^{1/2} (\gamma_i + m_i) \quad (210)$$

$$\gamma_i = \frac{1 + m_i}{T_{Ri}^{1.2}} - m_i \quad (211)$$

$$\beta = \frac{(V - b_M)}{(V + b_M)} \quad (212)$$

Derivada de entalpía con respecto a temperatura utilizando la ecuación de Peng-Robinson (1976).

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dH^I}{dT} + P \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} - R - \frac{T}{2\sqrt{2}b_M} \frac{d^2 a_M}{dT^2} \ln \left(\frac{\bar{V} + 2.414b_M}{\bar{V} - 0.414b_M} \right)$$

$$\frac{1}{\bar{V}^2 + 2b_M \bar{V} - b_M^2} \left(T \frac{da_M}{dT} - a_M \right) \quad (213)$$

$$\frac{d^2 a_M}{dT^2} = \frac{C_1}{2T^{9/2}} \sum_i \sum_j \left[\frac{k_j}{T_{cj}^{1/2}} + \frac{k_i}{T_{ci}^{1/2}} + \frac{K_i K_j}{T_{cj}^{1/2}} + \frac{K_i K_j}{T_{ci}^{1/2}} \right] \quad (214)$$

Derivada de la entalpía del vapor con respecto a temperatura utilizando la ecuación ecuación virial y la correlación de Hayden-O'Connell para el cálculo de segundo coeficiente virial..

$$\frac{dH^V}{dT} = \frac{dH^I}{dT} + P \sum_i \sum_j y_i y_j \left[\frac{dB_{ij}}{dT} \left(1 - T \frac{d^2 B_{ij}}{dT^2} \right) \right] \quad (215)$$

$$\frac{d^2 B_{ij}}{dT^2} = \frac{d^2}{dT^2} (B_{NO POLAR})_{ij} + \frac{d^2}{dT^2} (B_{POLAR})_{ij} +$$

$$\frac{d^2}{dT^2} \left[(B_{METAESTABLE})_{ij} + (B_{ENLACE})_{ij} \right] + \frac{d^2}{dT^2} (B_{QUIMICO})_{ij} \quad (216)$$

$$\frac{d^2}{dT^2} (B_{NO POLAR})_{ij} = \frac{b_{0ij}}{(c_{ij}/k)^2 T_{ij}^{*5}} \left[- \frac{5.88}{T_{ij}^{*3}} - \frac{10.2}{T_{ij}^{*4}} - \frac{24.36}{T_{ij}^{*5}} \right] \quad (217)$$

$$\frac{d^2}{dT^2} (B^F \text{ POLAR})_{ij} = \frac{b_{oij} \mu_{ij}^*}{(c_{ij}/k)^2 T_{ij}^{*5}} \left[\frac{12.0}{T_{ij}^{*9}} - \frac{25.2}{T_{ij}^{*4}} - \frac{50.4}{T_{ij}^{*5}} \right] \quad (218)$$

$$\frac{d^2}{dT^2} \left[(B_{\text{METAESTABLE}})_{ij} + (B_{\text{ENLACE}})_{ij} \right] = \frac{b_{oij} A_{ij}}{(c_{ij}/k)^2} \exp \left(\frac{\Delta h_{ij}}{T_{ij}^*} \right) \left[\frac{2\Delta h_{ij}}{T_{ij}^{*4}} + \frac{\Delta h_{ij}^2}{T_{ij}^{*5}} \right] \quad (219)$$

$$\frac{d^2}{dT^2} (B_{\text{QUIMICO}})_{ij} = -b_{oij} E_{ij} \exp \left(\frac{1500\eta_{ij}}{T} \right) \left(\frac{3000\eta_{ij}}{T^3} + \frac{(1500\eta_{ij})^2}{T^4} \right) \quad (220)$$

Derivada de la entalpia de líquido con respecto a temperatura utilizando la ecuación de ecuación de UNIQUAC.

$$\frac{dH^L}{dT} = \frac{dH^I}{dT} - \frac{R}{T^2} \sum_i \left\{ q_i^* \kappa_i \left[\frac{\sum_j \theta_j^* \tau_{ji} a_{ji}^2}{\sum_j \theta_j^* \tau_{ji}} - \frac{(\sum_j \theta_j^* \tau_{ji} a_{ji})^2}{(\sum_j \theta_j^* \tau_{ji})^2} \right] \right\} - R \sum_i \kappa_i (2C_{9i} T + C_{4i} + 3C_{5i} T^2) \quad (221)$$

1.12 RECOMENDACIONES PARA LA SELECCION DE METODOS DE CALCULO DE RELACIONES DE EQUILIBRIO Y ENTALPIAS.

En la siguiente tabla se resumen los criterios utilizados en este trabajo para la selección de métodos de cálculo de relaciones de equilibrio y entalpia.

SISTEMA

APLICABILIDAD

MÉTODOS DE CÁLCULO DE RELACIONES DE
EQUILIBRIO Y ENTALPIAS DE LÍQUIDO Y VAPOR.
Soave, Peng-Robinson Virial/UNIQUAC
Soave-Mathias

-Alto contenido de hidrógeno.	Buena	-
-Fracciones ligeras del petróleo	Excelente	-
-Compuesto moderadamente polares	Excelente	Excelente
-Compuestos muy polares	Buena	Excelente

CAPITULO 2

CALCULO DEL EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR EN UNA ETAPA.

La separación líquido-vapor en una etapa (también conocida como separación "flash" o instantánea), es una operación en la que una alimentación se vaporiza parcialmente para dar un vapor que es más rico en los componentes más volátiles. En un proceso de separación "flash", un líquido puede calentarse a presión y separarse instantáneamente en forma adiabática a través de una válvula a presión más baja, el vapor se separa del residuo líquido en un tanque "flash", figura 2.1.a. Si la válvula se omite, un líquido de baja presión se puede vaporizar parcialmente en un cambiador de calor y entonces separarse en dos fases, figura 2.1.b. Otro tipo de proceso de separación "flash" consiste en enfriar una alimentación en fase vapor, condensarla parcialmente, separando las fases formadas en un tanque "flash", obteniéndose un líquido que es más rico en los componentes menos volátiles, figura 2.1.c. En los tres tipos de proceso, si el equipo se diseña adecuadamente, el vapor y el líquido que abandonan el tanque "flash" están en equilibrio.

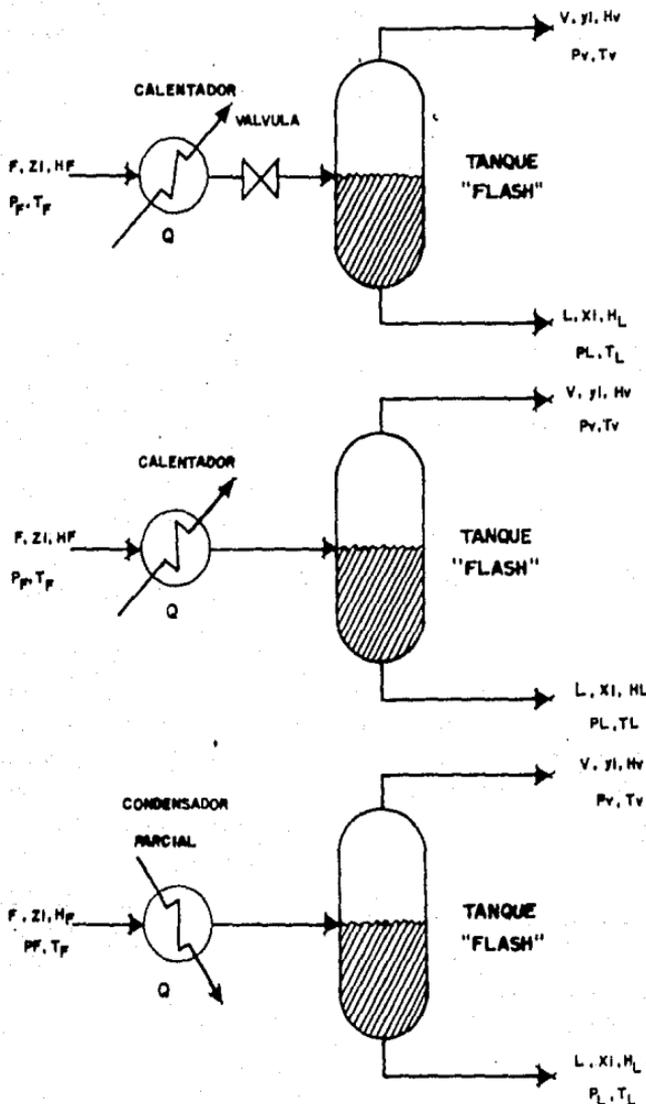


FIGURA 2.1 Separación líquido vapor en una etapa (separación "flash").

- Vaporización instantánea ("flash" adiabático con válvula).
- Vaporización instantánea ("flash" isotérmico sin válvula cuando T_v se especifica).
- Condensación parcial (análogo al "flash" isotérmico sin válvula).

Generalmente mediante un proceso "flash" se logran separaciones muy pobres, a menos que las volatilidades relativas entre los componentes que se desea separar sean muy grandes. por lo que su principal uso es como operación auxiliar en la preparación de corrientes de alimentación para procesamiento adicional.

La aplicación más frecuente de los cálculos de los procesos de separación "flash" (cálculos del equilibrio líquido-vapor en una etapa), en el diseño, análisis y simulación de procesos químicos, es: 1) la definición de la condición de fase de una corriente de proceso una vez especificadas la presión, la temperatura o la vaporización o la carga térmica y la composición de la corriente; 2) en el cálculo de procesos de expansión y compresión, como en válvulas, expansión en líneas, expansores y compresores; y 3) ser la base de los métodos de cálculo de los procesos de separación líquido-vapor multietapa, como columnas de destilación y absorción.

En este capítulo se describe el modelado matemático de los procesos de separación líquido-vapor en una etapa más ampliamente usados:

- Presión y Temperatura de Burbuja.
- Presión y Temperatura de Rocío.
- "Flash" Isotérmico.
- "Flash" a Vaporización Fija.
- "Flash" Adiabático.
- "Flash" Isoentrópico.

También se presenta la metodología para llevar a cabo los cálculos de estos procesos de separación, así como los diagramas de flujo de los programas implementados en este trabajo.

2.1 MODELADO MATEMATICO DE PROCESOS DE SEPARACION LIQUIDO-VAPOR EN UNA ETAPA.

La solución de un problema de separación líquido-vapor ya sea en una etapa o en múltiples etapas, se encuentra mediante la solución simultánea o iterativa de varias ecuaciones. Esto implica que se deben especificar un número suficiente de variables de diseño, tal que el número de variables desconocidas sea exactamente igual al número de ecuaciones independientes. Cuando esto sucede, un proceso de separación queda completamente especificado. Si se elige un número incorrecto de variables de diseño, se pueden encontrar soluciones múltiples o inconsistentes, o ninguna solución.

La dificultad de manejar grupos grandes de ecuaciones frecuentemente no lineales, conduce a la necesidad de hacer una selección adecuada de las variables de diseño para aminorar las dificultades computacionales. En la práctica el diseñador no posee completa libertad para elegir las variables de diseño en base a la conveniencia computacional. Por ejemplo, en el caso de un proceso de separación multietapa debe de enfrentarse con una situación donde la composición de la alimentación, el número de etapas y/o las especificaciones de los productos están fijos y deben de arreglarse adecuadamente las ecuaciones de tal manera que puedan resolverse.

Kwauk(28) propuso un método para encontrar el número de variables de diseño independientes ND también llamados grados de libertad o varianza en el proceso:

$$ND = NV - NE \quad (1)$$

donde:

NV Número total de variables que intervienen en el proceso.

NE Número total de ecuaciones independientes que relacionan esas variables.

Las variables pueden ser de tres tipos: intensivas, extensivas y parámetros de equipo, estas pueden enumerarse fácilmente. Para realizar un conteo sin ambigüedades de el número de ecuaciones, es necesario buscar cuidadosamente todas las relaciones independientes debidas a la conservación de masa y energía, restricciones de equilibrio de fases, especificaciones de proceso y configuraciones de equipo.

Las variables que especifican completamente una corriente de una fase simple conteniendo NC componentes es NC+3, de las cuales NC+1 (NC-1 composiciones, presión y temperatura) son las variables intensivas dadas por la regla de las fases de Gibbs, más el flujo total y la composición faltante, lo que hace necesario introducir en la lista de ecuaciones la restricción de fracción mol:

$$\sum_{i=1}^{NC} \text{Fracciones mol} = 1.0 \quad (2)$$

Para un proceso de separación "flash", con una corriente de alimentación y dos corrientes de producto, como el mostrado en la figura 2.1, las variables que definen el sistema son las siguientes:

Variabes del sistema	No. de variables
Alimentación (F, P_F, T_F, z_i)	(NC + 3)
Producto Vapor (V, P_V, T_V, y_i)	(NC + 3)
Producto Líquido (L, P_L, T_L, x_i)	(NC + 3)
Parámetro de equipo (Q)	1
Número total de Variables NV	3NC + 10

Las ecuaciones que relacionan estas variables son:

Ecuaciones del sistema		No. de ecuaciones	
$P_V = P_L$	Equilibrio Mecánico	1	(3)
$T_V = T_L$	Equilibrio Térmico	1	(4)
$y_i = x_i K_i$	Relaciones de Equilibrio	NC	(5)
$Fz_i = Vy_i + Lx_i$	Balace de Material por Componente	NC - 1	(6)
$F = V + L$	Balace de Material Total	1	(7)
$H_F F + Q = H_V V + H_L L$	Balace de Energía	1	(8)
$\sum_{i=1}^{NC} z_i = 1.0$	Restricción de Equilibrio	1	(9)
$\sum_{i=1}^{NC} x_i = 1.0$	Restricción de Equilibrio	1	(10)
$\sum_{i=1}^{NC} y_i = 1.0$	Restricción de Equilibrio	1	(11)
Donde:			
$K_i = K_i (P, T, x_i, y_i)$		$H_F = H_F (P, T, z_i)$	
$H_V = H_V (P, T, y_i)$		$H_L = H_L (P, T, x_i)$	

Número total de Ecuaciones NE

2NC + 6

Por lo tanto los grados de libertad del sistema son:

$$ND = (3NC + 10) - (2NC + 6) = NC + 4 \quad (12)$$

Generalmente para un proceso de este tipo las condiciones de la corriente de alimentación se especifican, es decir, F , T_F , P_F , y $NC-1$ composiciones z_i , que hacen un total de $NC+2$ grados de libertad. Los dos grados de libertad restantes, necesarios para determinar completamente el estado termodinámico del sistema comprenden más comunmente los siguientes juegos de variables:

- P_L o P_V , $Q = 0$ y $\Psi = 1$ (Temperatura de rocío).
- T_L o T_V , $Q = 0$ y $\Psi = 1$ (Presión de rocío).
- P_L o P_V , $Q = 0$ y $\Psi = 0$ (Temperatura de burbuja).
- T_L o T_V , $Q = 0$ y $\Psi = 0$ (Presión de burbuja).
- P_L o P_V y T_L o T_V ("Flash" Isotérmico).
- P_L o P_V y V/F ("Flash" a vaporización fija).
- T_L o T_V y V/F ("Flash" a vaporización fija).
- P_L o P_V y $Q = 0$ ("Flash" adiabático).
- P_L o P_V y $S_I = S_F$ ("Flash" isoentrópico).

Se pueden hacer diferentes manipulaciones de las ecuaciones que definen un proceso de separación "flash", ecuaciones (3) a (11), para obtener una solución para las variables P_L , T_L , L , V , x_i , y_i , Q y z_{NC} . En la actualidad el método de Rachford-Rice(35) se ha usado ampliamente para la solución del sistema de ecuaciones.

Sustituyendo las ecuaciones (7) y (8) en la ecuación (6) y dividiendo entre F , obtenemos:

$$z_i = \frac{V}{F} K_i x_i + \left(1 - \frac{V}{F}\right) x_i \quad (13)$$

la solución para x_i da:

$$x_i = \frac{z_i}{(K_i - 1)\Psi + 1} \quad (14)$$

donde $\Psi = V/F$ es la fracción vaporizada.

Sustituyendo la ecuación (14) en la ecuación (5), se tiene:

$$y_i = \frac{K_i z_i}{(K_i - 1) \Psi + 1} = K_i x_i \quad (15)$$

De las ecuaciones (10) y (11), tenemos:

$$\sum_{i=1}^{NC} y_i - \sum_{i=1}^{NC} x_i = 0 \quad (16)$$

La sustitución de las ecuaciones (14) y (15) en la ecuación (16) da:

$$\sum_{i=1}^{NC} \frac{(K_i - 1) z_i}{(K_i - 1) \Psi + 1} = 0 \quad (17)$$

Cuando la convergencia no se ha alcanzado aun en los cálculos de separaciones "flash", las relaciones de equilibrio K_i , no están fijas, aún para un proceso isotérmico, ya que estas son función además de la presión y la temperatura de las composiciones de las fases líquida y vapor.

Adicionalmente a la ecuación (17), se debe de resolver simultáneamente el balance de energía ecuación (8), cuando la temperatura de "flash" no está especificada. Para esta última ecuación las entalpías de cada fase H_F , H_L y H_V son función de la presión, temperatura y composición.

Por tanto, la solución al problema de separación "flash" se encuentra al resolver las siguientes ecuaciones, las cuales se presentan en forma de funciones de discrepancia:

$$f_1(T_L, x_i, y_i, \Psi) = \sum_{i=1}^{NC} \frac{(K_i - 1) z_i}{(K_i - 1) \Psi + 1} = 0 \quad (18)$$

$$f_2(T_L, x_i, y_i, \Psi) = H_F + \frac{Q}{F} - \Psi H_V - (1 - \Psi) H_L = 0 \quad (19)$$

$$f_{2+i}(T_L, x_i, y_i, \Psi) = x_i - \frac{z_i}{(K_i - 1) \Psi + 1} \quad i=1, NC \quad (20)$$

$$f_{z+NC+i}(T_L, x_i, y_i, \Psi) = y_i - \frac{K_i z_i}{(K_i - 1)\Psi + 1} \quad i=1, NC \quad (21)$$

Además de estas ecuaciones, sólo se requieren funciones termodinámicas adecuadas, como las presentadas en el capítulo 1 para calcular las relaciones de equilibrio y las entalpías.

Este método resuelve 2NC+2 ecuaciones para las variables x_i , y_i , Ψ o V y T_L . La solución de las cuatro ecuaciones restantes es trivial:

$$P_L = P_V \quad (22)$$

$$T_L = T_V \quad (23)$$

$$z_{NC} = 1 - \sum_{i=1}^{NC} z_i \quad (24)$$

$$L = F (1 - \Psi) \quad (25)$$

2.2 DETERMINACION DE PUNTOS DE BURBUJA.

El cálculo de las condiciones de líquido saturado o determinación de los puntos de burbuja, ya sea presión P_{BP} o temperatura T_{BP} , es un caso especial del modelo de separación "flash".

Puesto que para una vaporización incipiente $\Psi = 0$ y $Q = 0$, las ecuaciones (18) a (21) se simplifican de la siguiente manera:

$$\sum_{i=1}^{NC} z_i K_i = 1 \quad (26)$$

$$H_F = H_L \quad (27)$$

$$x_i = z_i \quad i=1, NC \quad (28)$$

$$y_i = K_i x_i \quad i=1, NC \quad (29)$$

Como puede observarse, el problema consiste en resolver las ecuaciones (26) y (29), es decir $NC+1$ ecuaciones, para las variables $P_L = P_V = P_{BP}$ o $T_L = T_V = T_{BP}$ y y_i .

El método común de solución emplea dos ciclos de cálculo, en el ciclo externo las y_i son calculadas a partir de la ecuación (29), donde $K_i = K_i(P_L, T_L, x_i, y_i)$. En el ciclo interno la ecuación (26) se emplea para calcular la presión o temperatura de burbuja (P_{BP}, T_{BP}). Para esta ecuación se supone que $K_i = K_i(T_L)$ para la temperatura de burbuja o $K_i = K_i(P_L)$ para la presión de burbuja. La dependencia de la composición se considera en el ciclo externo. La forma de estas funciones implícitas por lo general requiere que la solución de la ecuación (26) se lleve a cabo por un procedimiento iterativo.

Para cálculos de temperatura de burbuja se prefiere usar el método de Newton-Raphson. La fórmula recursiva de este método es:

$$T^{(K+1)} = T^{(K)} - \frac{f(T^{(K)})}{f'(T^{(K)})} \quad (30)$$

donde:

$$f(T^{(K)}) = \sum_{i=1}^{NC} K_i z_i - 1 = 0 \quad (31)$$

$$f'(T^{(K)}) = \sum_{i=1}^{NC} z_i \frac{dK_i}{dT} \quad (32)$$

En cálculos de presión de burbuja es adecuado usar el método de Regula Falsi:

$$P^{(K+1)} = P^{(K)} - f(P^{(K)}) \frac{(P^{(K)} - P^{(K-1)})}{(f(P^{(K)}) - f(P^{(K-1)}))} \quad (33)$$

para esta ecuación:

$$f(P^{(K)}) = \sum_{i=1}^{NC} K_i z_i - 1 = 0 \quad (34)$$

La convergencia en la ecuación (30) se alcanza cuando:

$$f(T^K) \leq 0.00001 \quad (35)$$

en tanto que para la ecuación (33) la convergencia se alcanza cuando:

$$f(P^K) \leq 0.00001 \quad (36)$$

2.3 DETERMINACION DE PUNTOS DE ROCIO.

Las condiciones de vapor saturado, es decir la presión y la temperatura que definen un estado de condensación incipiente, son conocidos como puntos de rocío (P_{DP} y T_{DP}).

Para este caso $\Psi = 1$ y $Q = 0$. Por tanto, las ecuaciones que definen el modelo de separación "flash" se reducen a:

$$\sum_{i=1}^{NC} \frac{z_i}{K_i} = 1 \quad (37)$$

$$H_F = H_V \quad (38)$$

$$y_i = z_i \quad i=1, NC \quad (39)$$

$$x_i = \frac{y_i}{K_i} \quad i=1, NC \quad (40)$$

El método de solución de las NC+1 ecuaciones resultantes es equivalente al empleado en los puntos de burbuja.

La solución de la ecuación (37), para determinar la temperatura de rocío T_{DP} , se lleva a cabo aplicando el método de Newton-Raphson, ecuación (30), para la cual:

$$f(T^{(K)}) = \sum_{i=1}^{NC} \frac{z_i}{K_i} - 1 = 0 \quad (41)$$

$$f'(T^{(K)}) = - \sum_{i=1}^{NC} \frac{z_i}{K_i^2} \frac{dK_i}{dT} \quad (42)$$

Aplicando el método de Regula Falsi, ecuación (33), calculamos la presión de rocío P_{DP} . Para esta última ecuación:

$$f(P^{(K)}) = \sum_{i=1}^{NC} \frac{z_i}{K_i} - 1 = 0 \quad (43)$$

El criterio de convergencia requiere que:

$$f(T^{(K)}) \leq 0.00001 \quad (44)$$

para la temperatura de rocío, en tanto que para la presión de rocío debe cumplirse que:

$$f(P^{(K)}) \leq 0.00001 \quad (45)$$

2.4 "FLASH" ISOTERMICO.

El "flash" isotérmico es un proceso de separación en una etapa, para el cual la temperatura de evaporación ($T_L = T_V$) y la presión ($P_L = P_V$) están especificadas, además de las condiciones de la corriente de alimentación ($F, z_i, (i=1, NC-1), P_F, T_F$). El nombre de "flash" isotérmico se origina, sin duda del hecho de que la temperatura de los contenidos del tanque "flash" o de evaporación, se encuentran a temperatura fija.

La solución de las ecuaciones del modelo para un "flash" isotérmico generalmente se lleva a cabo separando éstas en dos grupos. El primer grupo consiste de las ecuaciones (18), (20) y (21), en el segundo grupo se incluye la ecuación de balance de energía, ecuación (19), la cual sólo se resuelve para la carga térmica Q en el caso que P_F y T_F sean especificadas.

Las ecuaciones (18) y (19) se resuelven secuencialmente, comenzando con las ecuaciones (14) y (15), x_i y y_i se calculan considerando que $K_i = K_i(P_L, T_L, x_i, y_i)$. La vaporización Ψ se calcula iterativamente mediante la ecuación (18) para unos valores de K_i dados. Los métodos más comunes de solución de esta ecuación son el de Regula-Falsi y el de Newton-Raphson.

La fórmula de Newton-Raphson para el cálculo de la vaporización es:

$$\Psi^{(k+1)} = \Psi^{(k)} - \frac{f(\Psi^{(k)})}{f'(\Psi^{(k)})} \quad (46)$$

donde:

$$f(\Psi^k) = \sum_{i=1}^{NC} \frac{(K_i - 1) z_i}{(K_i - 1) \Psi + 1} = 0 \quad (47)$$

$$f'(\Psi^k) = - \sum_{i=1}^{NC} \frac{(K_i - 1)^2 z_i}{[(K_i - 1) \Psi + 1]^2} \quad (48)$$

La convergencia se alcanza si se cumple el siguiente criterio en la ecuación (47):

$$f(\Psi^k) \leq 0.00001 \quad (49)$$

En la figura 2.2 se presenta una gráfica de la función $f(\Psi)$ que contiene la raíz positiva. Al examinar esta curva se ve que el método de Newton-Raphson siempre converge a la raíz deseada cuando se considera $\Psi = 1$ como el primer valor de la raíz.

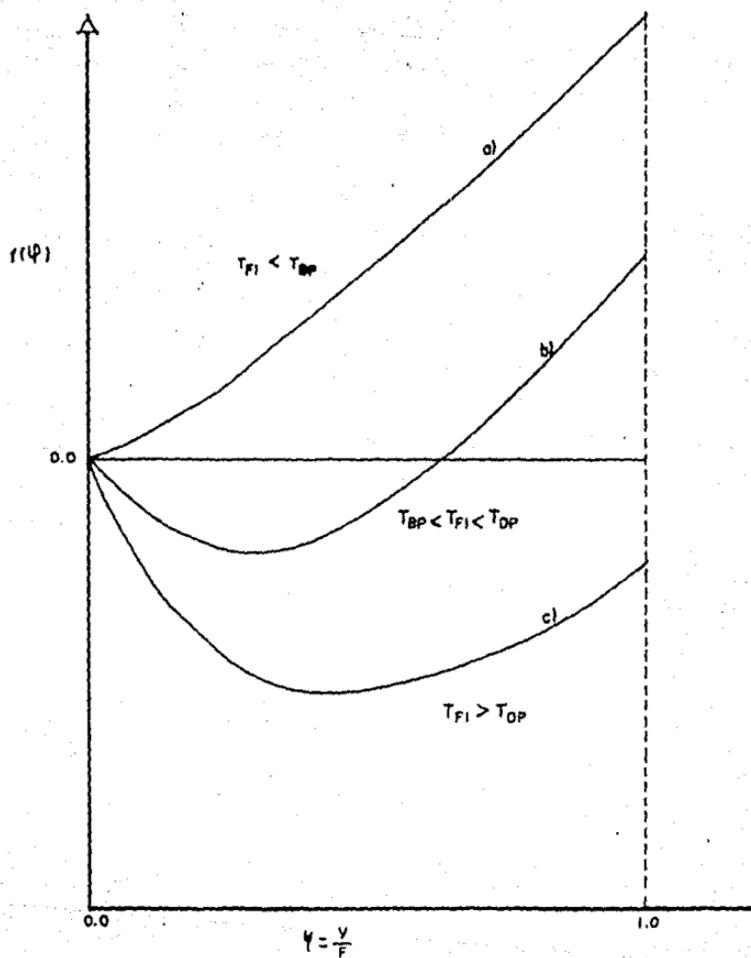


FIGURA 2.2 Representación gráfica de la función de evaporación $f(\psi)$
 a) Líquido subenfriado, b) Mezcla líquido-vapor y c) Vapor sobrecalentado.

Antes de resolver el "flash" isotérmico es necesario verificar que exista una raíz válida para Ψ entre 0 y 1, es decir debe asegurarse que las condiciones del "flash" no correspondan a un líquido subenfriado o un vapor sobrecalentado.

2.5 DEFINICION DE LA FASE DE UN "FLASH" ISOTERMICO.

Un primer estimado de si la alimentación a un proceso de separación "flash" dará origen a una mezcla de dos fases, líquido y vapor en equilibrio a una temperatura y presión dadas, puede hacerse por simple inspección de los valores de las relaciones de equilibrio K_i :

- 1.a Si todas las $K_i < 1$, la fase de salida es un líquido subenfriado abajo de su punto de burbuja.
- 2.a Si todas las $K_i > 1$, la fase de salida es un vapor sobrecalentado, arriba de su punto de rocío.

Un indicador más preciso es el parámetro Ψ , el cual debe caer entre 0 y 1, como se puede observar en la figura 2.2. Los criterios siguientes son los más usados en la definición de la fase de un "flash" isotérmico:

- 1.b Para los puntos de burbuja ($\Psi = 0$ y $Q = 0$), por lo que la ecuación (47) se reduce a la siguiente expresión:

$$f(\Psi) = f(0) = 1 - \sum_{i=1}^{NC} z_i K_i \quad (50)$$

Al evaluar esta función de discrepancia:

Si $f(0) > 0$ la mezcla está abajo de su punto de burbuja, es decir se tiene un líquido subenfriado.

Si $f(0) = 0$ la mezcla está en su punto de burbuja.

- 2.b En los puntos de rocío ($\Psi = 1$ y $Q = 0$), la función de discrepancia a evaluar es:

$$f(\Psi) = f(1) = \sum_{i=1}^{NC} \frac{z_i}{K_i} - 1 \quad (51)$$

De donde:

Si $f(1) < 0$ la mezcla está arriba de su punto de rocío, por consiguiente las condiciones de presión y temperatura definen un vapor sobrecalentado.

Si $f(1) = 0$ la mezcla está en su punto de rocío.

2.6 "FLASH" A VAPORIZACION FIJA.

En la figura 2.6 se presenta el diagrama de flujo para el cálculo de un "flash" a vaporización fija. Como se pueda observar la secuencia de cálculo es similar a la de un "flash" isotérmico, sólo que la vaporización Ψ en lugar de la temperatura T_L se mantiene fija.

La temperatura se calcula en forma iterativa para unas relaciones de equilibrio K_i fijas, empleando el método de Newton-Raphson, ecuación (30), donde:

$$f(T^K) = \sum_{i=1}^{NC} \frac{(K_i - 1) z_i}{(K_i - 1) \Psi + 1} = 0 \quad (52)$$

$$f'(T^K) = - \sum_{i=1}^{NC} \frac{z_i}{[(K_i - 1) \Psi + 1]^2} \frac{dK_i}{dT} = 0 \quad (53)$$

Si al evaluar la función de discrepancia dada por la ecuación (52) se cumple que:

$$f(T^K) \leq 0.00001 \quad (54)$$

entonces se habrá alcanzado la convergencia.

Si la presión de "flash" P_L es la variable desconocida, la ecuación a converger es la siguiente:

$$f(P^K) = \sum_{i=1}^{NC} \frac{(K_i - 1) z_i}{(K_i - 1) \Psi + 1} = 0 \quad (55)$$

El método de convergencia para resolver esta ecuación, es el de regla falsi, ecuación (33), donde un criterio de convergencia adecuado es el siguiente:

$$f(T^K) \leq 0.00001 \quad (56)$$

2.7 "FLASH" ADIABATICO.

Cuando la presión de una corriente líquida de composición, flujo y temperatura o entalpía conocidas, se reduce adiabáticamente a través de una válvula, figura 2.1.a, un cálculo de "flash" adiabático puede llevarse a cabo para determinar la temperatura, composiciones y flujos resultantes del equilibrio líquido-vapor para una presión P_L de tanque "flash" especificada.

Para un "flash" adiabático se deben resolver al mismo tiempo las 2NC+2 ecuaciones del modelo de "flash".

$$f_1(T_L, x_i, y_i, \Psi) = \sum_{i=1}^{NC} \frac{(K_i - 1) z_i}{(K_i - 1) \Psi + 1} = 0 \quad (18)$$

$$f_2(T_L, x_i, y_i, \Psi) = H_F + \frac{Q}{F} - \Psi H_V - (1 - \Psi) H_L = 0 \quad (19)$$

$$f_{2+i}(T_L, x_i, y_i, \Psi) = x_i - \frac{z_i}{(K_i - 1) \Psi + 1} \quad i=1, NC \quad (20)$$

$$f_{2+NC+i}(T_L, x_i, y_i, \Psi) = y_i - \frac{K_i z_i}{(K_i - 1) \Psi + 1} \quad i=1, NC \quad (21)$$

Se han propuesto tres métodos de solución de estas ecuaciones, dependiendo de las características del sistema:

Los dos primeros métodos resuelven el sistema de ecuaciones en forma secuencial.

1. Cuando la ecuación (18) no es sensible a la temperatura T_L , ésta se puede resolver para la vaporización Ψ sin tomar en cuenta el efecto de la temperatura, mediante la solución de un "flash" isotérmico, donde la ecuación a converger es:

$$f(\Psi^K) = \sum_{i=1}^{NC} \frac{(K_i - 1) z_i}{(K_i - 1) \Psi + 1} = 0 \quad (47)$$

La temperatura se corrige usando la ecuación (19) y considerando que $Q = 0$, transformándose de la siguiente manera:

$$f(T^K) = \frac{\Psi H_V + (1 - \Psi) H_L - H_F}{1000} = 0 \quad (57)$$

En este trabajo se empleó el algoritmo de Regula Falsi para resolver esta última ecuación:

$$T^{(K+1)} = T^{(K)} - f(T^{(K)}) \frac{(T^{(K)} - T^{(K-1)})}{(f(T^{(K)}) - f(T^{(K-1)}))} \quad (58)$$

La convergencia se habrá alcanzado si en la ecuación (57) se cumple el siguiente criterio:

$$f(T^K) \leq 0.00001 \quad (59)$$

Este método es adecuado para mezclas de punto de ebullición alejados, como el caso de mezclas de hidrocarburos con componentes no condensables.

2. En mezclas de punto de ebullición cercano, la ecuación (18) es sensible a la temperatura, por lo que se prefiere seleccionar a esta variable T_L como única incógnita de esta ecuación:

$$f(T^K) = \sum_{i=1}^{NC} \frac{(K_i - 1) z_i}{(K_i - 1) \Psi + 1} = 0 \quad (52)$$

la cual se resuelve mediante un "flash" a vaporización fija, para obtener la temperatura y las composiciones de las fases líquida y vapor. La ecuación (19) se resuelve para Ψ :

$$f(\Psi^K) = \frac{\Psi H_V + (1 - \Psi)H_L - H_F}{H_F} = 0 \quad (60)$$

notando que:

$$\Psi = \frac{H_F - H_L}{H_V - H_L} \quad (61)$$

El criterio de convergencia aplicado a la ecuación (60) implica que:

$$f(\Psi^K) \leq 0.00001 \quad (62)$$

3. Cuando las ecuaciones (18) y (19) son sensibles a la vaporización Ψ y a la temperatura T_L , es decir cuando los componentes son no ideales, ninguno de los métodos anteriores lleva a la convergencia. En estos casos es recomendable resolver simultáneamente las ecuaciones (18) a (21).

La aplicación estricta del procedimiento de Newton-Raphson, involucra la solución simultánea de las $2NC+2$ ecuaciones del modelo de "flash", para las variables T_L , Ψ , x_i y y_i , donde las ecuaciones (20) y (21) estarían en la forma:

$$f_{2,i}(T_L, x_i, y_i, \Psi) = x_i - \frac{z_i}{(K_i - 1) \Psi + 1} \quad (63)$$

$$f_{2,NC+i}(T_L, x_i, y_i, \Psi) = y_i - \frac{K_i z_i}{(K_i - 1) \Psi + 1} \quad (64)$$

El procedimiento podría entonces requerir el cálculo de $(2NC+2)^2$ derivadas parciales por iteración, requiriéndose $2NC+2$ evaluaciones de las relaciones de equilibrio K_i por iteración. Puesto que el consumo de recursos de cómputo es esencialmente proporcional al número de evaluaciones de K_i , esta forma de cálculos iterativos es extremadamente costosa, aún si la convergencia es rápida. Afortunadamente, existen formas más simples que casi siempre son mucho más eficientes en su aplicación.

Considerando un problema de dos dimensiones, consistiendo de las ecuaciones (18) y (19) y las variables T_L y Ψ , la aplicación del método de Newton-Raphson sólo requiere calcular las derivadas de K_i con respecto a estas variables, despreciando las derivadas con respecto a composición. Las nuevas composiciones se pueden determinar a partir de las ecuaciones (14) y (15). Un procedimiento como éste disminuye un poco sus cualidades de convergencia para sistemas líquido-vapor. Esta aproximación requiere únicamente dos evaluaciones de K_i por iteración y evita la oscilación, puesto que tiene una convergencia de segundo orden cerca de la convergencia.

Las ecuaciones a resolver simultáneamente son:

$$f_1(\Psi, T_L) = \sum_{i=1}^{NC} \frac{(K_i - 1) z_i}{(K_i - 1) \Psi + 1} = 0 \quad (65)$$

$$f_2(\Psi, T_L) = \frac{\Psi H_V + (1 - \Psi)H_L - H_F}{H_F} = 0 \quad (66)$$

Al aplicar el método de Newton-Raphson para las variables vaporización Ψ y temperatura T_L , la fórmula recursiva es:

$$\begin{bmatrix} \Psi \\ T \end{bmatrix}^{K+1} = \begin{bmatrix} \Psi \\ T \end{bmatrix}^K - J^{-1} \begin{bmatrix} f_1(\Psi, T_L) \\ f_2(\Psi, T_L) \end{bmatrix} \quad (67)$$

donde J es la matriz de derivadas parciales de las funciones f_1 y f_2 o matriz jacobiano, la cual está definida como:

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial \Psi} & \frac{\partial f_1}{\partial T} \\ \frac{\partial f_2}{\partial \Psi} & \frac{\partial f_2}{\partial T} \end{bmatrix} \quad (68)$$

Para un sistema de dos ecuaciones y dos incógnitas, un método sencillo de solución es el siguiente:

La inversa del jacobiano se evalúa con la siguiente expresión:

$$J^{-1} = \frac{1}{\det J} J \text{ (adjunta)} \quad (69)$$

por lo que la ecuación (67) se transforma en:

$$\begin{bmatrix} \Psi \\ T \end{bmatrix}^{K+1} = \begin{bmatrix} \Psi \\ T \end{bmatrix}^K - \begin{bmatrix} \frac{\partial f_2}{\partial T} & -\frac{\partial f_2}{\partial \Psi} \\ -\frac{\partial f_1}{\partial T} & \frac{\partial f_1}{\partial \Psi} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_1(\Psi, T_L) \\ f_2(\Psi, T_L) \end{bmatrix} \frac{1}{\det J} \quad (70)$$

Rearreglando esta última ecuación en términos de las discrepancias de las variables Ψ y T_L :

$$\begin{bmatrix} \Delta \Psi^K \\ \Delta T^K \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \frac{\partial f_2}{\partial T} f_1(\Psi, T) - \frac{\partial f_2}{\partial \Psi} f_2(\Psi, T) \\ -\frac{\partial f_1}{\partial T} f_1(\Psi, T) + \frac{\partial f_1}{\partial \Psi} f_2(\Psi, T) \end{bmatrix} \frac{1}{\det J} \quad (71)$$

donde:

$$\Delta \Psi^K = \Psi^{K+1} - \Psi^K \quad (72)$$

$$\Delta T^K = T^{K+1} - T^K \quad (73)$$

Y de aquí las expresiones para calcular los nuevos valores de la vaporización Ψ y la temperatura T son:

$$\Psi^{K+1} = \Psi^K - \frac{1}{\det J} \left[\frac{\partial f_2}{\partial T} f_1(\Psi, T) - \frac{\partial f_2}{\partial \Psi} f_2(\Psi, T) \right] \quad (74)$$

$$T^{K+1} = T^K - \frac{1}{\det J} \left[-\frac{\partial f_1}{\partial T} f_1(\Psi, T) + \frac{\partial f_1}{\partial \Psi} f_2(\Psi, T) \right] \quad (75)$$

donde las derivadas de estas expresiones están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial f_1}{\partial \Psi} = - \frac{\sum_{i=1}^{NC} (K_i - 1)^2 z_i}{\sum_{i=1}^{NC} [(K_i - 1) \Psi + 1]^2} = 0 \quad (76)$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial T} = - \sum_{i=1}^{NC} \frac{z_i}{[(K_i - 1) \Psi + 1]^2} \frac{dK_i}{dT} = 0 \quad (77)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial \Psi} = \frac{H_v - H_L}{H_F} \quad (78)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial T} = \frac{\Psi \frac{dH_v}{dT} + (1 - \Psi) \frac{dH_L}{dT}}{H_F} \quad (79)$$

Para este caso el criterio de convergencia es:

$$(f_1(\Psi, T)^2 + f_2(\Psi, T)^2)^{1/2} \leq 0.00001 \quad (80)$$

2.8 "FLASH" ISOENTROPICO.

El primer paso para la simulación de la expansión o compresión de un vapor de composición, flujo y temperatura conocidas, es determinar que sucede bajo condiciones de un proceso adiabático reversible o isentrópico. En esta sección se describirán las ecuaciones necesarias para llevar a cabo estos cálculos.

Para resolver este tipo de "flash", puede emplearse un procedimiento similar al de "flash" adiabático, remplaceando la ecuación de balance de energía, ecuación (66), por una ecuación que contemple la restricción de entropía constante. Las ecuaciones a resolver son las siguientes:

$$f_1(\Psi, T_L) = \sum_{i=1}^{NC} \frac{(K_i - 1) z_i}{(K_i - 1) \Psi + 1} = 0 \quad (65)$$

$$f_2(\Psi, T_L) = \frac{-\Psi S_v - (1 - \Psi) S_L + S_F}{S_F} = 0 \quad (81)$$

que junto con las ecuaciones (20) y (21) permiten obtener la solución del modelo.

Las ecuaciones (65) y (81) pueden resolverse con el método de Newton-Raphson simultáneo, utilizando las expresiones derivadas en la sección 2.7, ecuaciones (74) y (75), y donde las derivadas con respecto a la vaporización y temperatura para la función $f_1(\Psi, T_L)$ están dadas por las ecuaciones (76) y (77), en tanto que las correspondientes derivadas para la función $f_2(\Psi, T_L)$ están dadas por las siguientes expresiones:

$$\frac{\partial f_2}{\partial \Psi} = \frac{S_L - S_v}{S_F} \quad (82)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial T} = \frac{-\Psi \frac{dS_v}{dT} - (1 - \Psi) \frac{dS_L}{dT}}{S_F} \quad (83)$$

Un criterio adecuado para la convergencia de estas ecuaciones está dado por la ecuación (80).

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

2.9 DIAGRAMAS DE FLUJO.

Las figuras 2.3 a 2.10 presentan los diagramas de flujo con los procedimientos de cálculo de cada uno de los "flash" mencionados anteriormente.

PUNTOS DE BURBUJA

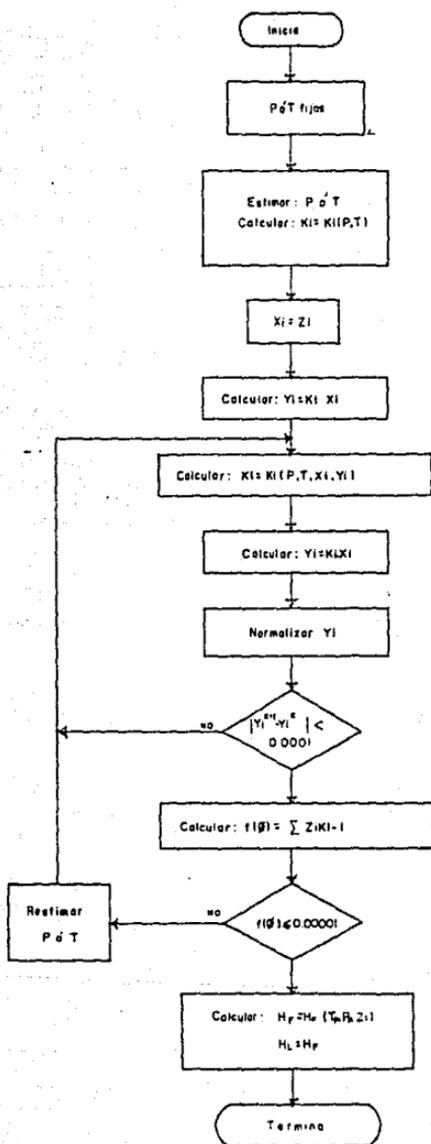


FIGURA 8.1 Diagrama de flujo para el cálculo de la presión de burbuja P_{bb} ó la temperatura de burbuja T_{bb}

PUNTO DE ROCÍO

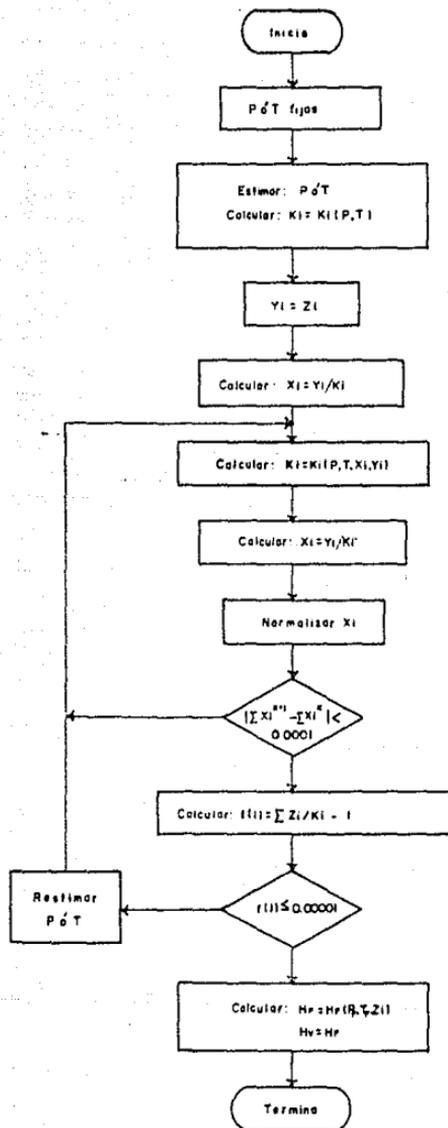


FIGURA 2.4 Diagrama de flujo del cálculo de la presión de rocío P_{RP} ó la temperatura de rocío T_{RP} .

FLASH ISOTERMICO

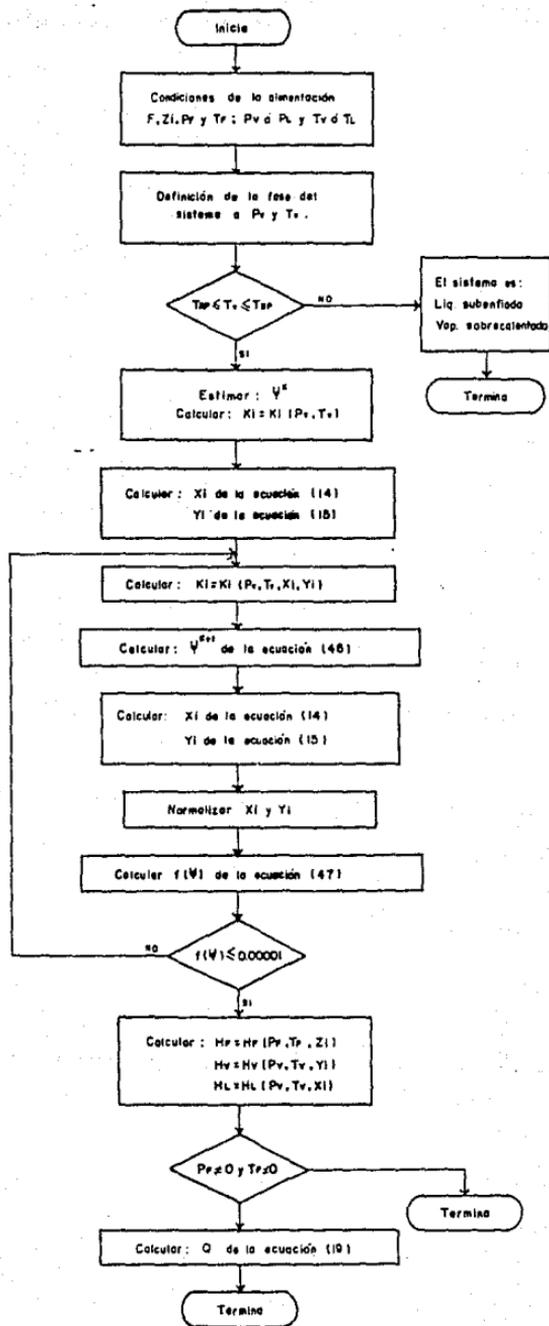


FIGURA 2.6 Diagrama de flujo para cálculo de "flash" isotérmico.

FLASH A VAPORIZACION FIJA (R, ψ)

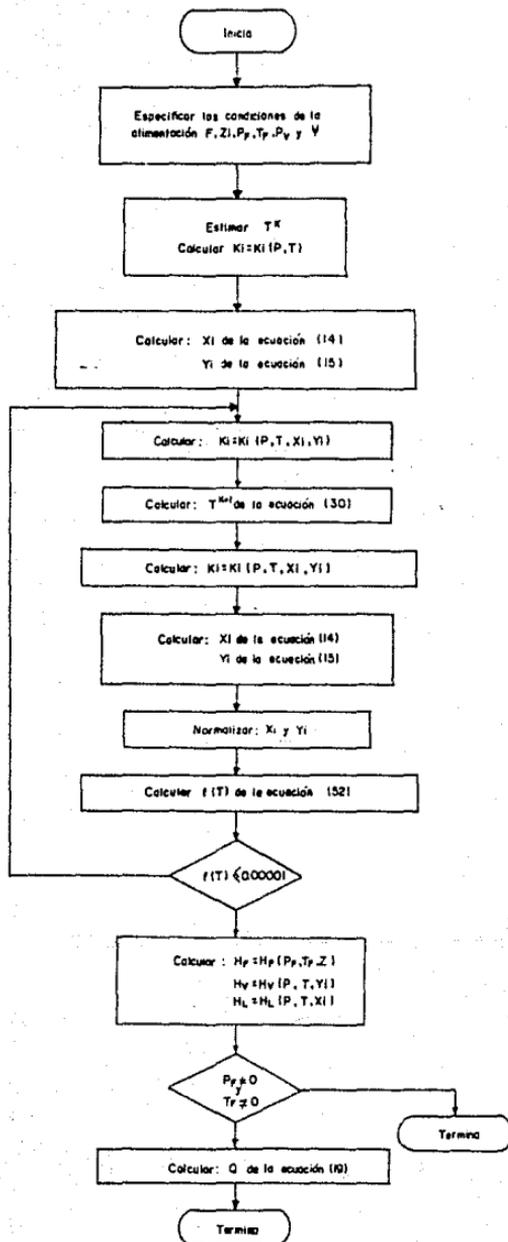


FIGURA 2.6. Diagrama de flujo para el cálculo de T^{fl} en vaporización fija (P_v, ψ).

FLASH A VAPORIZACION FIJA (T_v, V).

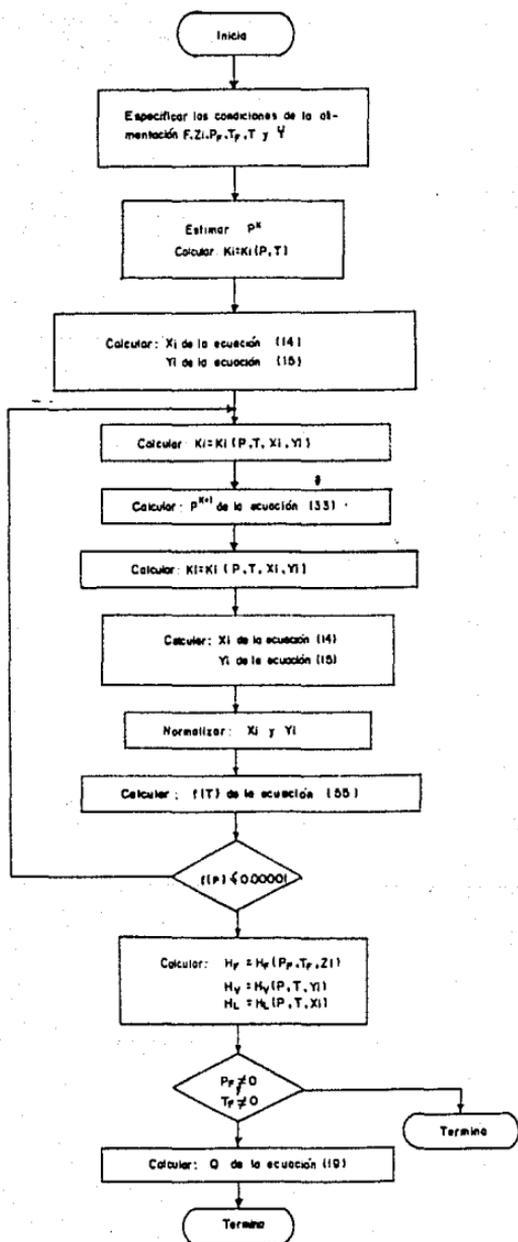


FIGURA 2.65 Diagrama de flujo para el cálculo de "flash" a vaporización fija (T_v, V).

FLASH ADIABATICO DE AMPLIOS PUNTOS DE EBULLICION

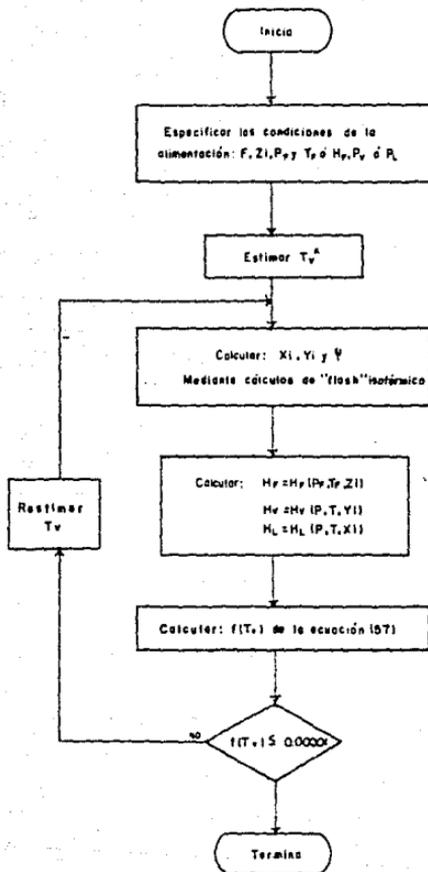


FIGURA 2.7 Diagrama de flujo para el cálculo de "flash" adiabático de amplios puntos de ebullición.

FLASH ADIABATICO DE PUNTOS DE EBULLICION CERCANOS

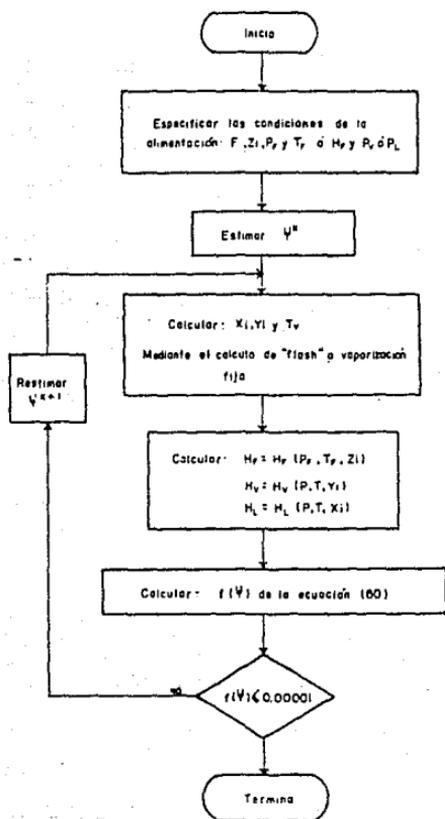


FIGURA 2.8 Diagrama de flujo para el calculo de flash^o adiabático de puntos de ebullición cercanos

FLASH ADIABATICO SIMULTANEO

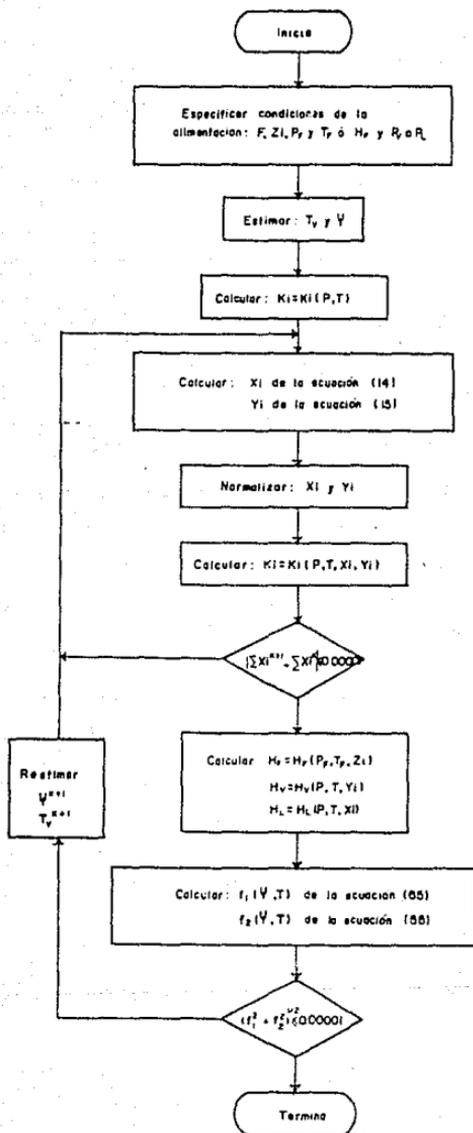


FIGURA 2.9 Diagrama de flujo para el cálculo de "flash" adiabático simultáneo.

"FLASH" ISENTROPICO SIMULTANEO

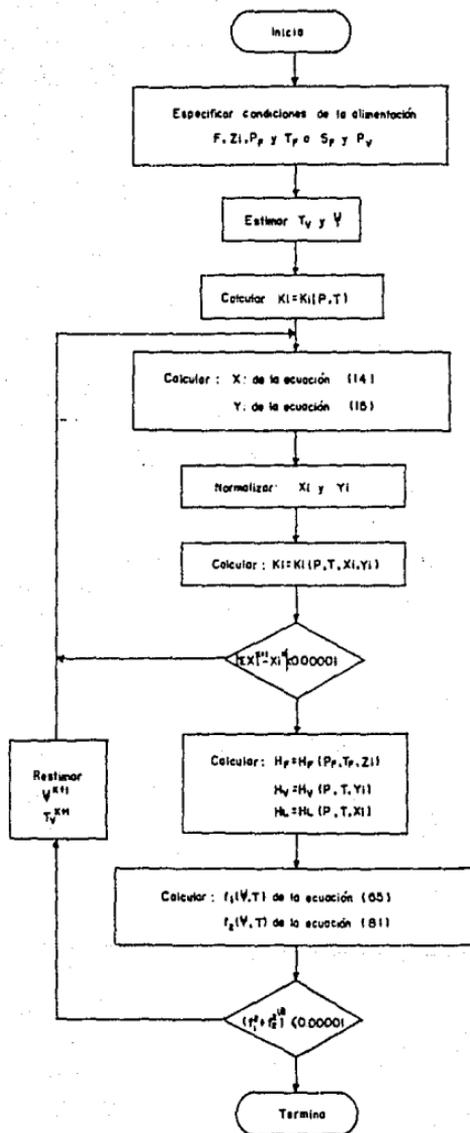


FIGURA 2.10 Diagrama de flujo para el cálculo de "flash" isentrópico simultáneo.

CAPITULO 3

METODOS RIGUROSOS DE CALCULO DE COLUMNAS DE SEPARACION MULTICOMPONENTE.

Los métodos de solución de modelos matemáticos de procesos de separación, basados en el principio termodinámico de etapa de equilibrio, comprenden:

-Algoritmos de cálculo de procesos de separación en una etapa o separación "flash" de mezclas multicomponente.

-Procedimientos de cálculo gráficos, como el método de McCabe-Thiele(28) y el de Ponchon-Savarit(28) para separaciones binarias.

-Métodos cortos para cálculo de destilación y absorción multicomponente, por ejemplo, el de Fenske-Underwood-Gilliland(28).

-Métodos rigurosos de cálculo de procesos de separación multicomponente.

Los métodos gráficos y los métodos cortos de destilación son adecuados únicamente en estudios preliminares de diseño o de análisis y simulación. Para el diseño final del equipo de separación multietapa o para la simulación, análisis y optimización del mismo, es necesario usar métodos rigurosos de separación multicomponente.

La simulación de procesos de separación multietapa empleando métodos rigurosos de separación, requiere de la formulación de numerosas ecuaciones algebraicas no lineales, que describen los balances de materia y energía, y la solución de éstas mediante un esquema de cálculo iterativo. La selección de las variables de iteración y el método de linearización de las ecuaciones, son decisiones importantes en el algoritmo de simulación.

La mayoría de los métodos rigurosos de separación multietapa pueden clasificarse en dos categorías:

1. Métodos de desacoplamiento de ecuaciones o de solución secuencial por grupos de ecuaciones.
2. Métodos de solución simultánea de ecuaciones.

Los métodos de la primera categoría consisten en la selección de las variables de iteración y el desacoplamiento de las ecuaciones del modelo matemático, para resolverlas en subgrupos de ecuaciones independientes. Métodos como el de cálculo de etapa por etapa de Lewis-Matheson(37), el de Thiele-Geddes(69), métodos de matriz tridiagonal como el de Amundson-Pontinen(2) o el de Wang-Henke(80), el método θ de Holland(30) y el algoritmo de Boston-Sullivan(9) y el de Tomich(72) caen en esta categoría. Los requerimientos de memoria de éstos generalmente son pequeños, sin embargo para sistemas altamente no ideales, las relaciones de equilibrio y las entalpías tienen una fuerte dependencia de temperatura y composición. Como consecuencia las ecuaciones de balance de materia y energía son altamente no ideales e interactivas, por lo que estos métodos tienen problemas de estabilidad o convergencia lenta.

Los métodos de solución simultánea, generalmente utilizan la técnica de Newton-Raphson para linearizar las ecuaciones y resolverlas para todas las variables. El método de Naphtali-Sandholm(44), el de Ishii-Utto(32) y el de Shah-Bishno.(60) son métodos de solución simultánea. La formulación de la matriz Jacobiano y su inversión son pasos importantes en estos algoritmos. Los recursos computacionales requeridos en estos

pasos, dependen de las expresiones usadas para describir la dependencia de temperatura y composición de las relaciones de equilibrio y entalpías, así como de las suposiciones hechas en la linearización de las ecuaciones de balance de materia y energía, pero en general requieren tiempos de cómputo altos y grandes espacios de memoria, debido a que todas las variables se usan para iterar.

Estos métodos son adecuados para sistemas altamente no ideales, ya que en la mayoría de los casos incorporan rigurosamente la dependencia de temperatura y composición para las relaciones de equilibrio y entalpías.

Existe una tercera clase de algoritmos que tratan de combinar las ventajas de los métodos de desacoplamiento de ecuaciones y de los de solución simultánea. El algoritmo de Wu-Bishnoi(83) y el de Balance de Material por Componente-Suma de Flujos' individuales de Líquido BMC-SFL, que se propone en este trabajo, pertenecen a esta clase. Estos requieren menor espacio de memoria de cómputo que los métodos de solución simultánea al no converger al mismo tiempo todas las variables de iteración, son más rápidos que los métodos de desacoplamiento de ecuaciones, y son capaces de resolver problemas con sistemas de componentes altamente no ideales, ya que se toma de una manera estricta la no idealidad de la fase líquida, al converger simultáneamente las temperaturas de etapa y los flujos individuales de líquido.

En este capítulo se describe el modelado matemático de columnas de separación multicomponente a régimen permanente, así como tres métodos de solución rigurosa de las mismas:

- El método de Wang-Henke de desacoplamiento de ecuaciones.
- El método de Naphtali-Sandholm de solución simultánea de ecuaciones.
- Y el método de BMC-SFL de desacoplamiento-solución simultánea de ecuaciones.

Para cada caso se presentan las ecuaciones del modelo matemático, las variables dependientes o de diseño, las variables independientes, la técnica de solución matemática y el algoritmo de cálculo.

3.1 MODELO TEORICO DE UNA ETAPA DE EQUILIBRIO.

Los modelos matemáticos para el cálculo riguroso de columnas de separación líquido-vapor, se basan en el concepto de etapa teórica de equilibrio.

Una etapa teórica de equilibrio j , figura 3.1, puede tener una alimentación externa F_j , una alimentación de líquido de la etapa de arriba L_{j-1} , una alimentación de vapor de la etapa de abajo V_{j+1} , y un intercambio térmico Q_j . Las corrientes que salen de la etapa lo hacen en equilibrio y son: la corriente de líquido L_j , que va al plato inferior y su extracción lateral LE_j , que sale de la etapa, y la corriente de vapor V_j , que va al plato superior, así como su extracción lateral VE_j , que también sale de la etapa. Cada una de las corrientes de entrada y salida a la etapa teórica de equilibrio j , están definidas por su flujo molar, su composición en fracción mol, su temperatura, presión y entalpía. El intercambio de calor Q_j , puede ser positivo o negativo para simular etapas con interenfriadores, intercalentadores, condensadores y rehervidores.

Una columna completa se modela encadenando una serie de etapas teóricas de equilibrio en una cascada contracorriente, figura 3.2, donde las etapas se enumeran de arriba hacia abajo y donde se hacen cero todas las cantidades que no existen.

Por ejemplo, utilizando el modelo de etapa teórica de equilibrio, es posible simular columnas de destilación convencionales o complejas, columnas rectificadoras o agotadores, absorbedores e incluso columnas de destilación azeotrópicas o extractivas, figura 3.3.

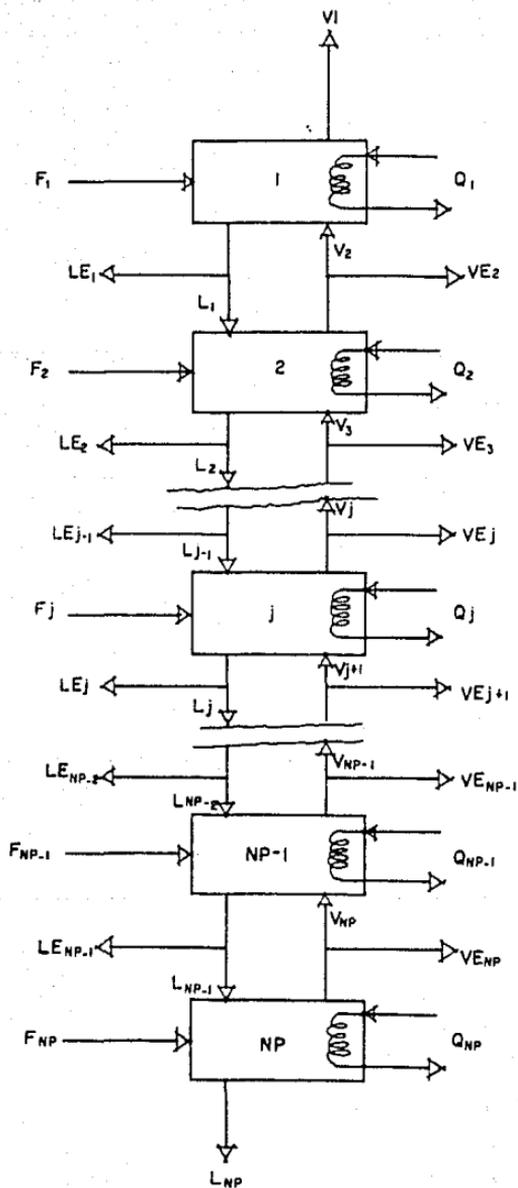


FIGURA 3.2 Modelo teórico de columna de separación completa.

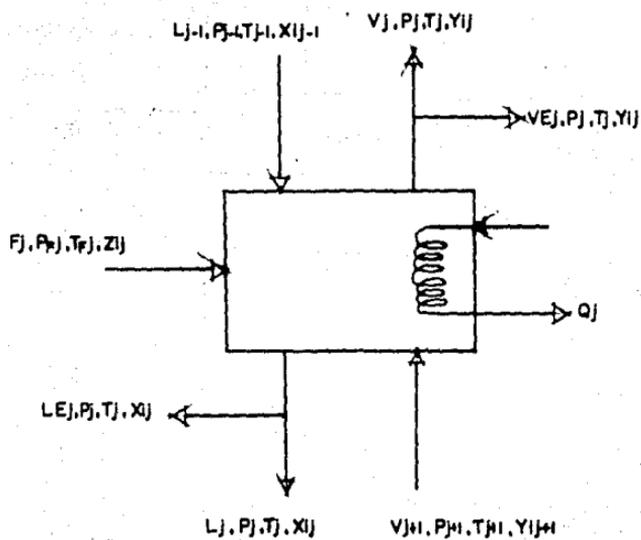


FIGURA 3.1 Modelo teórico de etapa de equilibrio.

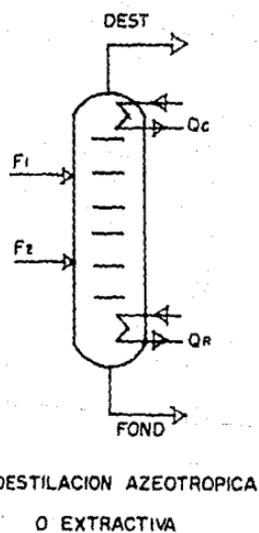
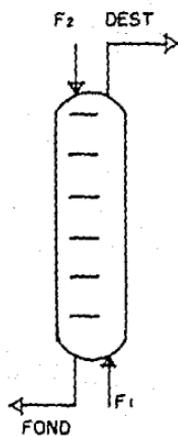
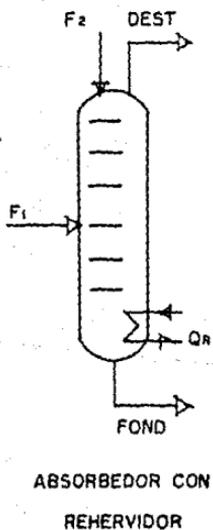
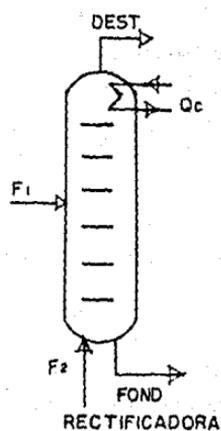
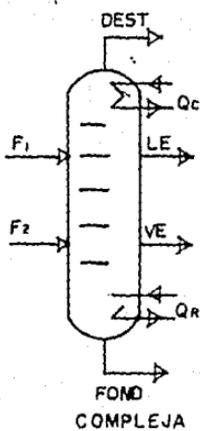
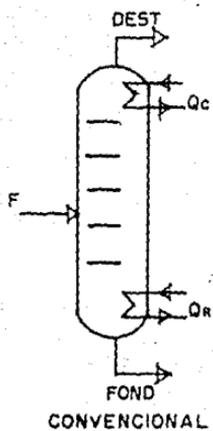


FIGURA 3.5 Algunas configuraciones de columnas.

3.2 MODELO MATEMATICO DE COLUMNAS DE SEPARACION MULTICOMPONENTE.

En la tabla 3.1 se presenta el conjunto de variables que definen el comportamiento de una etapa teórica de equilibrio líquido-vapor, como la que se describe en la sección 3.1. Las ecuaciones de balance de materia y energía que relacionan estas variables se muestran en la tabla 3.2.

Al aplicar el método de Kwauk(28) a una etapa teórica de equilibrio, para encontrar los grados de libertad, tenemos:

$$ND = (5NC + 18) - (2NC + 8) = 3NC + 10 \quad (12)$$

Las variables de diseño a especificar en una etapa teórica de equilibrio, así como las variables independientes que deben calcularse, se presentan en la tabla 3.3.

En una unidad formada por N elementos "e", los grados de libertad están dados por la siguiente expresión:

$$ND_U = NV_U - NE_U \quad (13)$$

donde NV_U , es el número de variables de la unidad y está dado por la ecuación:

$$NV_U = \sum_{e=1}^N NV_e - NR(NC + 3) + NA \quad (14)$$

y NE_U , el número de ecuaciones independientes que relacionan a las variables de la unidad, se calcula con la siguiente ecuación:

$$NE_U = \sum_{e=1}^N NE_e - NR \quad (15)$$

Para estas últimas dos ecuaciones NR , es el número de corrientes redundantes, es decir corrientes de entrada a un elemento de proceso, que a su vez son corrientes de salida de otro elemento dentro de la misma unidad. NA es el número de variables

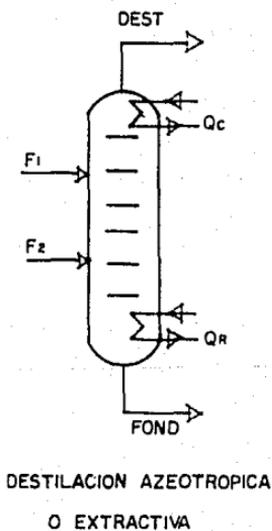
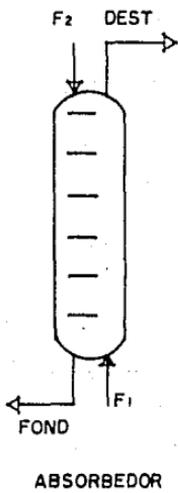
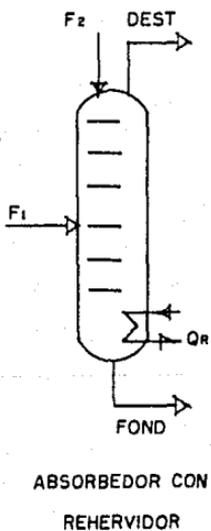
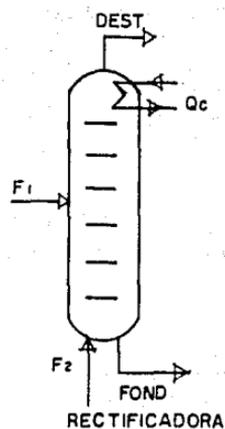
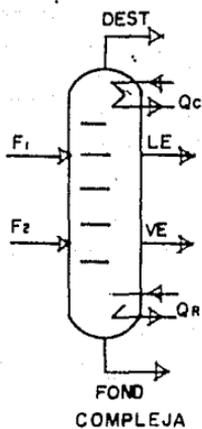
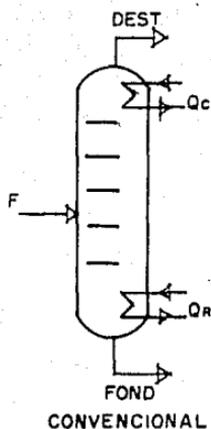


FIGURA 3.3 Algunas configuraciones de columnas.

3.2 MODELO MATEMATICO DE COLUMNAS DE SEPARACION MULTICOMPONENTE.

En la tabla 3.1 se presenta el conjunto de variables que definen el comportamiento de una etapa teórica de equilibrio líquido-vapor, como la que se describe en la sección 3.1. Las ecuaciones de balance de materia y energía que relacionan estas variables se muestran en la tabla 3.2.

Al aplicar el método de Kwauk(28) a una etapa teórica de equilibrio, para encontrar los grados de libertad, tenemos:

$$ND = (5NC + 18) - (2NC + 8) = 3NC + 10 \quad (12)$$

Las variables de diseño a especificar en una etapa teórica de equilibrio, así como las variables independientes que deben calcularse, se presentan en la tabla 3.3.

En una unidad formada por N elementos "e", los grados de libertad están dados por la siguiente expresión:

$$ND_U = NV_U - NE_U \quad (13)$$

donde NV_U , es el número de variables de la unidad y está dado por la ecuación:

$$NV_U = \sum_{e=1}^N NV_e - NR(NC + 3) + NA \quad (14)$$

y NE_U , el número de ecuaciones independientes que relacionan a las variables de la unidad, se calcula con la siguiente ecuación:

$$NE_U = \sum_{e=1}^N NE_e - NR \quad (15)$$

Para estas últimas dos ecuaciones NR, es el número de corrientes redundantes, es decir corrientes de entrada a un elemento de proceso, que a su vez son corrientes de salida de otro elemento dentro de la misma unidad. NA es el número de variables

TABLA 3.1 Variables que definen una etapa teórica de equilibrio.

Variabtes	No. de variables.
Alimentación principal, $F_j, z_{ij}, P_{Fj}, T_{Fj}; i=1, NC:$	$NC+3$
Alimentación de vapor de la etapa inferior, $V_{j+1}, y_{ij+1}, P_{j+1}, T_{j+1}; i=1, NC:$	$NC+3$
Alimentación de líquido de la etapa superior, $L_{j-1}, x_{ij-1}, P_{j-1}, T_{j-1}; i=1, NC:$	$NC+3$
Salida de vapor a la etapa superior, $V_j, y_{ij}, (P_j)_V, (T_j)_V; i=1, NC:$	$NC+3$
Salida de líquido a la etapa inferior, $L_j, x_{ij}, (P_j)_L, (T_j)_L; i=1, NC:$	$NC+3$
Extracción lateral de vapor, $VE_j:$	1
Extracción lateral de líquido, $LE_j:$	1
Carga térmica, $Q_j:$	1
Total de variables, NV:	$5NC+18$

TABLA 3.2 Ecuaciones que relacionan las variables que definen el modelo matemático de una etapa teórica de equilibrio.

Ecuaciones	No. de ecuaciones.
Igualdad de presiones:	1
$(P_j)_L = (P_j)_V$	(1)
Igualdad de temperaturas:	1
$(T_j)_L = (T_j)_V$	(2)
Balances de material por componente:	NC
$F_j x_{(j)} + L_{j-1} x_{(j-1)} + V_{j+1} y_{(j+1)} =$ $L_j x_{(j)} + LE_j x_{(j)} + V_j y_{(j)} + VE_j y_{(j)}$	(3)
Ecuaciones de equilibrio:	NC
$y_{(j)} = K_{(j)} x_{(j)}$	(4)
Ecuaciones de suma de fracciones mol:	5
$\sum_{i=1}^{NC} x_{(i)} = 1$	(5)
$\sum_{i=1}^{NC} y_{(i)} = 1$	(6)
$\sum_{i=1}^{NC} z_{(i)} = 1$	(7)
$\sum_{i=1}^{NC} x_{(i-1)} = 1$	(8)
$\sum_{i=1}^{NC} y_{(i+1)} = 1$	(9)
Balance de energía:	1
$H_F F_j + H_L L_{j-1} + H_{Vj+1} V_{j+1} - Q_j =$ $F_L L_j + H_L LE_j + H_V V_j + H_V VE_j$	(10)

TABLA 3.2 Continuación.

Ecuaciones	No. de ecuaciones.
Balance de material total:	1
(Sustituye a una ecuación de balance de material por componente o de suma de fracciones mol).	
$F_j + L_{j-1} + V_{j+1} = L_j + LE_j + V_j + VE_j$	(11)
Donde:	
$K_{Lj} = K_{Lj}(P_j, T_j, x_{Lj}, y_{Lj})$	$H_{Fj} = H_{Fj}(P_j, T_j, z_{Lj})$
$H_{Lj} = H_{Lj}(P_j, T_j, x_{Lj})$	$H_{Vj} = H_{Vj}(P_j, T_j, y_{Lj})$
Total de ecuaciones, NE:	2NC+8

TABLA 3.3 Variables de diseño y variables independientes típicas del modelo matemático de una etapa teórica de equilibrio.

Variables de diseño	No. de variables.
Alimentación principal, $F_j, z_{i,j} (i=1, NC-1), P_{Fj}, T_{Fj} :$	NC+2
Alimentación de vapor de la etapa inferior, $V_{j+1}, Y_{i,j+1} (i=1, NC-1), P_{j+1}, T_{j+1} :$	NC+2
Alimentación de líquido de la etapa superior, $L_{j-1}, x_{i,j-1} (i=1, NC-1), P_{j-1}, T_{j-1} :$	NC+2
Extracción lateral de vapor, $VE_j :$	1
Extracción lateral de líquido, $LE_j :$	1
Presión de etapa, $(P_j)_L :$	1
Carga térmica, $Q_j :$	1
Total de variables de diseño:	3NC+10

TABLA 3.3 Continuación.

Variables independientes	No. de variables.
Flujo y composición del líquido de salida, L_j, x_{ij} :	NC+1
Flujo y composición del vapor de salida, V_j, y_{ij} :	NC+1
Presión de etapa, $(P_j)_v$:	1
Temperatura de etapa, $(T_j)_L$ y $(T_j)_v$:	2
Composición faltante de la alimentación principal, z_{NCj} :	1
Composición faltante de la alimentación de vapor, y_{NCj+1} :	1
Composición faltante de la alimentación de líquido, x_{NCj-1} :	1
Total de variables independientes:	2NC+8

adicionales, que en unidades con elementos que se repiten significa añadir una variable, el número de repeticiones.

Para una columna de separación integrada por NP etapas teóricas de equilibrio, figura 3.2, las variables que definen esta unidad son:

$$NV_U = NP(5NC + 18) - 2(NP - 1)(NC + 3) + 1 \quad 2(NC + 3)$$

$$NV_U = NP(3NC + 12) + 1 \quad (16)$$

las ecuaciones que relacionan estas variables son:

$$NE_U = NP(2NC + 8) - 2(NP - 1) - 2$$

$$NE_U = NP(2NC + 6) \quad (17)$$

En la etapa $j = 1$, la alimentación de líquido de la etapa superior y en la etapa $j = NP$, la alimentación de la etapa inferior no existen, como puede observarse en la figura 3.2. Por lo tanto en la ecuación (16) del conjunto total de variables se restan $2(NC+3)$ variables. Al no existir estas corrientes de alimentación, no son necesarias dos ecuaciones de fracciones mol para estas corrientes y en la ecuación (17) se restan del conjunto total de ecuaciones.

Al sustituir las ecuaciones (16) y (17) en la ecuación (13) se obtienen los grados de libertad para una columna de separación multicomponente:

$$ND_U = (NP(3NC + 12) + 1) - (NP(2NC + 6))$$

$$ND_U = NP(NC + 6) + 1 \quad (18)$$

El conjunto de ecuaciones del modelo matemático para una columna de separación puede simplificarse. Si eliminamos las ecuaciones de igualdad de presiones y temperaturas, y las ecuaciones de suma de fracciones mol de la alimentación, ecuaciones (1), (2) y (7) para cada etapa, junto con las variables que

definen; $(P_j)_v$, $(T_j)_v$ y z_{NCj} , debido a que su solución es simple, entonces tenemos que el modelo matemático para una columna de separación está descrito por $NP(2NC+3)$ ecuaciones. Estas ecuaciones comprenden los balances de material por componente BMC_{ij} , las relaciones de equilibrio EQ_{ij} , las sumas de fracciones mol o de flujos individuales de líquido y vapor SL_j y SV_j , y las ecuaciones del balance de energía BE_j . Estas se presentan en la tabla 3.4.

Si se incluye el balance de material total para cada etapa, BMT_j :

$$L_j = V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - LE_m - VE_m) \quad (24)$$

debe eliminarse una ecuación de suma de fracciones mol, ecuación (21) o (22).

Las variables a especificar o de diseño, así como las variables independientes para una columna de separación, como la mostrada en la figura 3.2, se presentan en la tabla 3.5. Estos juegos de variables son los más comunes, aunque hay otros posibles. Por ejemplo, en el caso de un condensador es conveniente dejar sin especificar la carga térmica y a cambio especificar el flujo de la corriente de reflujo o la relación de reflujo de la columna, figura 3.4.a. Para el rehervidor también es conveniente especificar el flujo del fondo y calcular la carga térmica, figura 3.4.b. Esto se debe a que normalmente cuando se va a simular una columna, el diseñador sabe que cantidad de destilado o fondo desea obtener, y en cambio no tiene idea de los requerimientos térmicos de la columna. Por otra parte cuando se tienen ambos, condensador y rehervidor, las cargas térmicas están muy relacionadas y no es posible especificarlas independientemente.

TABLA 3.4 Ecuaciones del modelo matemático de columna de separación.

Ecuaciones	No. de ecuaciones.
Balances de material por componente, BMC _{ij} :	NP(NC)
$BMC_{ij} = F_{j-1} + L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1}$ $- (L_j + LE_j)x_{i,j} - (V_j + VE_j)y_{i,j} = 0$	(19)
Ecuaciones de equilibrio, EQ _{ij} :	NP(NC)
$EQ_{ij} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0$	(20)
Ecuaciones de suma de fracciones mol de líquido, SL _j :	NP(1)
$SL_j = \sum_{i=1}^{NC} x_{i,j} - 1 = 0$	(21)
Ecuaciones de suma de fracciones mol de vapor, SV _j :	NP(1)
$SV_j = \sum_{i=1}^{NC} y_{i,j} - 1 = 0$	(22)
Balances de energía, BE _j :	NP(1)
$BE_j = H_F F_j + H_{L,j-1} L_{j-1} + H_{V,j+1} V_{j+1} - Q_j$ $- H_L (L_j + LE_j) - H_V (V_j + VE_j) = 0$	(23)
Donde:	
$K_{i,j} = K_{i,j}(P_j, T_j, x_{i,j}, y_{i,j})$	$H_{Fj} = H_{Fj}(P_j, T_j, z_{i,j})$
$H_{Lj} = H_{Lj}(P_j, T_j, x_{i,j})$	$H_{Vj} = H_{Vj}(P_j, T_j, y_{i,j})$
Total de ecuaciones del modelo matemático:	NP(2NC+3)

TABLA 3.5 Variables de diseño y variables independientes del modelo matemático de columna de separación.

Variables de diseño	No. de variables.
Alimentación(es) principal(es) a la columna, $F_j, z_{ij} (i=1, NC-1), P_{Fj}, T_{Fj}:$	NP(NC+2)
Extracciones laterales de vapor, $VE_j:$	NP(1)
Extracciones laterales de líquido, $LE_j:$	NP(1)
Presiones de etapa, $(P_j)_L:$	NP(1)
Cargas térmicas en cada etapa, $Q_j:$	NP(1)
Número de etapas, NP:	1
Total de variables de diseño:	NP(NC+6)+1
Variables independientes	No. de variables.
Composiciones de líquido, $x_{ij}:$	NP(NC)
Composiciones de vapor, $y_{ij}:$	NP(NC)
Flujos totales de líquido, $L_j:$	NP(1)
Flujos totales de vapor, $V_j:$	NP(1)
Temperaturas de etapa, $T_j:$	NP(1)
Total de variables independientes:	NP(2NC+3)

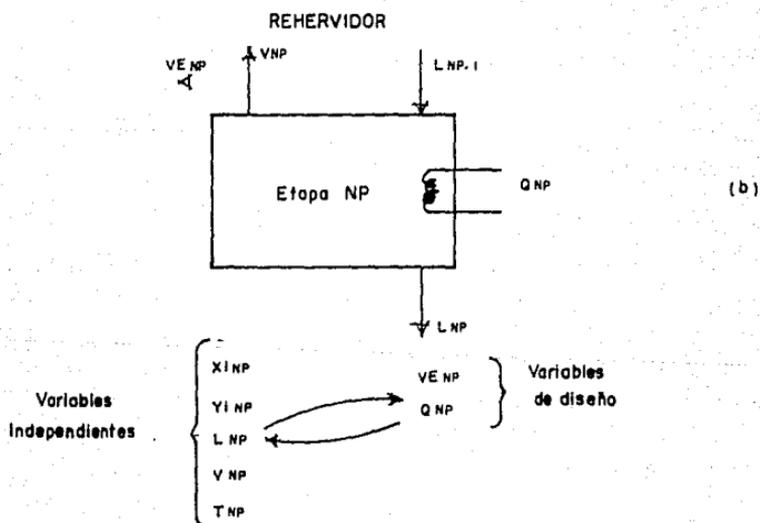
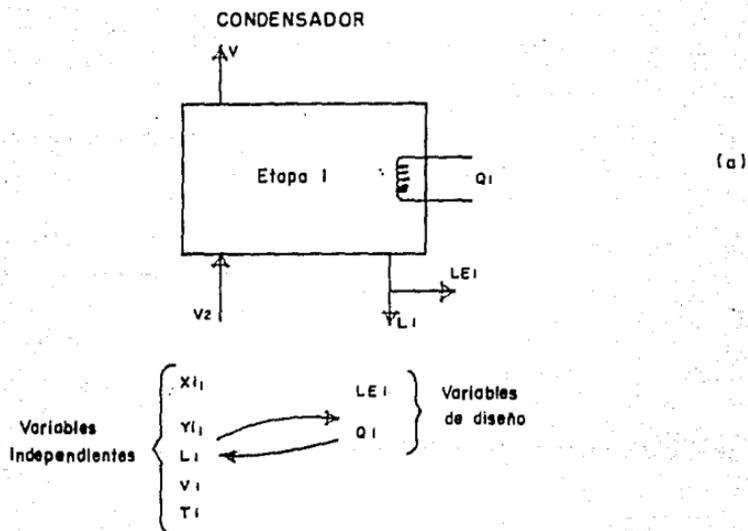


FIGURA 3.4 Especificación de variables de diseño para calcular cargas térmicas de condensador y rehervidor.

3.3 METODO DE DESACOPLAMIENTO DE ECUACIONES.

3.3.1 METODO DE WANG-HENKE.

El método de Wang-Henke(80) también conocido como método de punto de burbuja (BP), es útil en el cálculo de columnas de destilación, que involucran especies cuyas relaciones de equilibrio varían en un rango corto. Se le designó como método BP debido a que en cada iteración se calcula un nuevo juego de temperaturas a partir de las ecuaciones de punto de burbuja.

En el método, todas las ecuaciones se separan y resuelven secuencialmente, excepto las ecuaciones de balance de material por componente $BMC_{i,j}$, las cuales se linealizan y resuelven para cada componente, mediante el algoritmo de Thomas(28) de matriz tridiagonal. Las ecuaciones del modelado matemático del método de Wang-Henke se presentan en la tabla 3.6. Para especificar el problema se deben establecer, la localización de las alimentaciones y la definición de sus condiciones de flujo, composición, presión y temperatura F_j , $z_{i,j}$, P_{Fj} y T_{Fj} , la presión en cada etapa P_j , los flujos de las extracciones laterales de líquido y vapor LE_j y VE_j , las cargas térmicas para cada etapa Q_j , excepto para la etapa 1, el condensador y la etapa NP, el rehervidor, el número total de etapas NP, incluyendo condensador y rehervidor, la relación de reflujo y el flujo del destilado vapor. Estas variables de diseño junto con las variables independientes se muestran en la tabla 3.7.

3.3.2 PROCEDIMIENTO DE SOLUCION MATEMATICA.

SUPOSICION DE VALORES INICIALES PARA LAS VARIABLES DE ITERACION.

Para iniciar los cálculos deben suponerse valores iniciales para las variables de iteración, temperatura de etapa T_j y flujos totales de vapor V_j . Para la mayoría de los problemas es suficiente suponer un juego de valores V_j basados en la suposición de flujos

TABLA 3.6 Ecuaciones del método de Wang-Henke.

Ecuaciones	No. de ecuaciones.
Balances de material por componentes, $BMC_{i,j}$:	NP(NC)
$BMC_{i,j} = F_j z_{i,j} + L_{j-1} x_{i,j-1} + V_{j+1} y_{i,j+1} - (L_j + LE_j) x_{i,j} - (V_j + VE_j) y_{i,j} = 0$	(25)
Ecuaciones de equilibrio, $EQ_{i,j}$:	NP(NC)
$EQ_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j} x_{i,j} = 0$	(26)
Ecuaciones de suma de fracciones mol de líquido, SL_j :	
$SL_j = \sum_{i=1}^{NC} x_{i,j} - 1 = 0$	(27)
o ecuaciones de suma de fracciones mol de vapor, SV_j :	NP(1)
$SV_j = \sum_{i=1}^{NC} y_{i,j} - 1 = 0$	(28)
Balances de energía, BE_j :	NP(1)
$BE_j = H_{F_j} F_j + H_{L_{j-1}} L_{j-1} + H_{V_{j+1}} V_{j+1} - G_j - H_{L_j} (L_j + LE_j) - H_{V_j} (V_j + VE_j) = 0$	(29)
Balance de material total, BMT_j :	NP(1)
$BMT_j = -L_j + V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - LE_m - VE_m) - V_1 = 0$	(30)
Donde:	
$K_{i,j} = K_{i,j}(P_j, T_j, x_{i,j}, y_{i,j})$	$H_{F_j} = H_{F_j}(P_j, T_j, z_{i,j})$
$H_{L_j} = H_{L_j}(P_j, T_j, x_{i,j})$	$H_{V_j} = H_{V_j}(P_j, T_j, y_{i,j})$
Total de ecuaciones:	NP(2NC+3)

TABLA 3.7 Variables de diseño y variables independientes para el método de Wang-Henke.

Variables de diseño	No. de variables.
Alimentación(es) principal(es) a la columna, $F_j, z_{i,j}$ ($i=1, NC-1$), P_{Fj}, T_{Fj} :	$NP(NC+2)$
Extracciones laterales de vapor, VE_j :	$NP(1)$
Extracciones laterales de líquido, LE_j :	$NP(1)$
Presiones de etapa, P_j :	$NP(1)$
Cargas térmicas en cada etapa, Q_j ($j=2, NP-1$):	$NP(1)-2$
Relación de refujo, RR :	1
Flujo de destilado vapor, V_1 :	1
Número de etapas, NP :	1
Total de variables de diseño:	$NP(NC+6)+1$

TABLA 3.7 Continuación.

Variables independientes	No. de variables.
Composiciones de líquido, x_{ij} :	NP(NC)
Composiciones de vapor, y_{ij} :	NP(NC)
Flujos totales de líquido, L_j :	NP(1)
Flujos totales de vapor, V_j :	NP(1)
Temperaturas de etapa, T_j :	NP(1)
Total de variables independientes:	NP(2NC+3)

molares constantes entre las etapas, usando la relación de reflujo especificada, el flujo de destilado y el flujo de las extracciones laterales de líquido y vapor, LE_j y VE_j . El juego inicial de temperaturas de etapa T_j , puede obtenerse, calculando o suponiendo la temperatura de burbuja de un producto de fondos estimado, y la temperatura de rocío de un producto destilado estimado, o calculando o suponiendo temperaturas de burbuja si el destilado es líquido, o una temperatura entre la de rocío y burbuja si el destilado es una mezcla líquido-vapor, y entonces determinar las temperaturas de las otras etapas suponiendo una variación lineal de la temperatura, con la localización de cada etapa.

CALCULO DE LAS COMPOSICIONES DE LIQUIDO x_{ij} , MEDIANTE EL ALGORITMO DE THOMAS.

La clave del éxito del método de Wang-Henke, es la solución de la matriz tridiagonal que resulta de la linearización de las ecuaciones del balance de material por componente BMC_{ij} , ecuación (25), cuando las temperaturas de etapa T_j y los flujos totales de vapor V_j , se usan como variables de iteración, las cuales dejan a las ecuaciones BMC_{ij} modificadas en función de las fracciones mol de líquido. El juego de ecuaciones resultante se resuelve entonces por el algoritmo de Thomas.

La linearización de las ecuaciones BMC_{ij} , ecuación (25), se logra combinando las ecuaciones de balance de materia por componente BMC_{ij} , las relaciones de equilibrio EQ_{ij} y los balances de material total BMT_j , ecuaciones (25), (26) y (30) respectivamente, para eliminar las composiciones de vapor y_{ij} y los flujos totales de líquido L_j . Las ecuaciones linearizadas resultantes se muestran en la tabla 3.8.

Si las ecuaciones BMC_{ij} modificadas, ecuación (31), se agrupan por componente, se obtiene una serie de NC matrices tridiagonales, donde las variables independientes son las composiciones de líquido x_{ij} , en las NP etapas de la columna de separación:

TABLA 3.8 Ecuaciones del algoritmo de Thomas para matrices tridiagonales.

$$A_j x_{i,j-1} + B_j x_{i,j} + C_j x_{i,j+1} = D_j \quad (31)$$

Donde:

$$A_j = V_j + \sum_{m=1}^{j-1} (F_m - LE_m - VE_m) - V_1 \quad 2 \leq j \leq NP \quad (32)$$

$$B_j = V_1 - LE_j - (V_j + VE_j)K_{i,j} - V_{j+1}$$

$$- \sum_{m=1}^j (F_m - LE_m - VE_m) \quad 1 \leq j \leq NP \quad (33)$$

$$C_j = V_{j+1} K_{i,j+1} \quad 1 \leq j \leq NP-1 \quad (34)$$

$$D_j = -F_j z_{i,j} \quad 1 \leq j \leq NP \quad (35)$$

con:

$$x_{i,0} = 0, \quad V_{NP+1} = 0, \quad VE_1 = 0 \text{ y } LE_{NP} = 0$$

-Calcular las x_{ij} faltantes, $x_{i,NP-1}$ a x_{i1} , por sustitución hacia atrás utilizando la siguiente expresión:

$$x_{ij-1} = q_{j-1} - p_{j-1} x_{ij} \quad (41)$$

Esta forma del algoritmo de Thomas evita errores de truncamiento, ya que generalmente ninguno de los pasos involucra la substracción de cantidades similares, adicionalmente los valores calculados de x_{ij} son casi siempre positivos. El algoritmo es altamente eficiente y requiere un mínimo de memoria en computadora.

Para resolver la ecuación (31) para x_{ij} por el algoritmo de Thomas, es necesario disponer de valores de las relaciones de equilibrio K_{ij} . Cuando dependen de la composición es necesario dar suposiciones iniciales para x_{ij} y y_{ij} , a menos que se empleen relaciones de equilibrio K_{ij} ideales en la primera iteración.

En cada iteración generalmente el juego completo de valores x_{ij} no satisface las restricciones de suma de fracciones mol dadas por la ecuación (27), por lo que es necesario normalizarlas mediante la siguiente relación:

$$(x_{ij})_{\text{Normalizada}} = \frac{x_{ij}}{\frac{NC}{\sum_{i=1}^N x_{ij}}} \quad (42)$$

Estos valores se usan en esa iteración en todos los cálculos que involucren x_{ij} .

CÁLCULO DE LAS TEMPERATURAS DE ETAPA T_j Y DE LAS COMPOSICIONES DE VAPOR y_{ij} .

Las temperaturas T_j se obtienen etapa por etapa, mediante cálculos de temperatura de burbuja de los valores x_{ij} normalizados. Friday y Smith(19) mostraron que los cálculos de temperatura de burbuja para las temperaturas de etapa, son particularmente efectivos para mezclas de rangos cortos de las relaciones de

equilibrio K_{ij} , debido a que las temperaturas de etapa no son sensitivas a la composición.

En este trabajo las temperaturas T_j se calcularon empleando el método de puntos de burbuja presentado en la sección 2.2. Este método consiste en resolver la siguiente ecuación:

$$SL_j = \sum_{i=1}^{NC} K_{ij} x_{ij} - 1 = 0 \quad (43)$$

la cual es una combinación de las ecuaciones (26) y (27) del modelo matemático de Wang-Henke para eliminar y_{ij} .

Los valores de y_{ij} se determinan junto con las temperaturas de etapa T_j usando las ecuaciones de equilibrio para cada etapa, ecuación (43).

CALCULO DE LAS CARGAS TERMICAS DE CONDENSADOR Y REHEVIDOR.

Con un juego consistente de valores para x_{ij} , T_j y y_{ij} , pueden calcularse las entalpias de líquido y vapor. Puesto que F_j , V_1 , LE_1 , VE_1 y L_1 están especificadas, V_2 se calcula con la ecuación (30), como puede observarse de la figura 3.2. La carga térmica del condensador se calcula con la ecuación (29), en tanto que la carga térmica del rehevador, ya que se conoce el flujo del producto de fondos L_{NP} , se determina sumando las ecuaciones (29) para todas las etapas, obteniéndose la siguiente ecuación:

$$Q_{NP} = \sum_{j=1}^{NP} (F_j H_{Fj} - LE_j H_{Lj} - VE_j H_{Vj}) - \sum_{j=1}^{NP-1} Q_j - V_1 H_{V1} - L_{NP} H_{LNP} \quad (44)$$

CALCULO DE LOS FLUJOS TOTALES DE VAPOR V_j Y DE LIQUIDO L_j .

Los nuevos flujos totales de vapor V_j , se calculan resolviendo una forma modificada de la ecuación de balance de energía, ecuación (29), la cual se obtiene al combinar las ecuaciones (29) y (30) para eliminar las L_{j-1} y L_j .

la última iteración y de la iteración $K - 1$, caen dentro de una tolerancia preestablecida. En este trabajo el criterio de convergencia consiste en la evaluación de la siguiente expresión:

$$\alpha = \sum_{j=1}^{NP} \left[T_j^{(k)} - T_j^{(k-1)} \right]^2 < 0.01NP \quad (51)$$

En este trabajo se empleó el método de sustituciones sucesivas para iterar sobre las variables de corte. Es decir los valores de T_j y V_j generados por las ecuaciones (43) y (45), durante una iteración se usan directamente para iniciar la siguiente iteración. Sin embargo la experiencia indica que es deseable ajustar los valores de las variables de corte antes de iniciar una nueva iteración. Por ejemplo, pueden darse límites para la variación de temperatura en cada etapa, los flujos negativos entre las etapas pueden hacerse cero o algún otro valor no negativo. También para evitar oscilaciones en las iteraciones, pueden emplearse factores de amortiguamiento para limitar los cambios en las variables.

En la figura 3.5 se muestra un diagrama de flujo para el cálculo de columnas de destilación por el método de Wang-Henke.

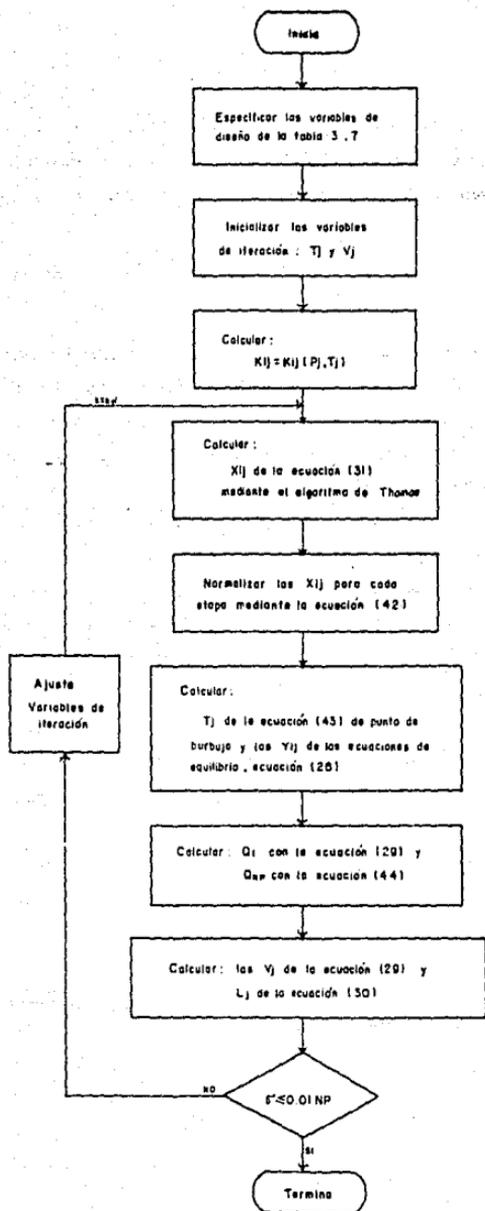


FIGURA 3.8 Algoritmo de cálculo del método de Wang-Hankin.

3.4 METODO DE SOLUCION SIMULTANEA DE ECUACIONES

3.4.1 METODO DE NAPHTALI-SANDHOLM.

El método de Wang-Henke de desacoplamiento de ecuaciones, generalmente converge con dificultad y en algunas ocasiones no converge. Los problemas de convergencia se observan sobre todo en columnas de separación que involucran mezclas de componentes altamente no ideales, como en el caso de columnas de destilación extractiva, o en casos donde el equipo de separación se comporta como un absorbedor o un agotador en una sección de la columna, y como un fraccionador en otra. tal es el caso de absorbedores o absorbedores con rehervidor. En estos equipos los sistemas de componentes cubren un rango amplio de volatilidades, por lo cual el método de Wang-Henke falla al resolver las ecuaciones del modelo matemático de columna de separación, debido a que el cálculo de las temperaturas de etapa por el método de puntos de burbuja, es bastante sensitivo a las composiciones de la fase líquida y el balance de energía en cada etapa es mucho más sensible a las temperaturas de etapa que a los flujos entre las etapas.

Por otro lado el método de Wang-Henke esta limitado a las especificaciones de las variables dadas en la tabla 3.7, la elección de otros juegos implica modificaciones considerables al modelo matemático.

Los métodos de solución simultánea de ecuaciones son capaces de resolver todo tipo de problemas, siendo el método de Naphtali-Sandholm(44) el más notables de este tipo.

El algoritmo de Naphtali-Sandholm incorpora la dependencia rigurosa de temperatura y composición en las relaciones de equilibrio y las entalpías, de aquí que sea adecuado para sistemas altamente no ideales. Fredenslund y colaboradores(20), usaron este algoritmo con los modelos de coeficiente de actividad de UNIGUAC y UNIFAC, para simular columnas de separación con sistemas altamente

no ideales. El algoritmo selecciona los flujos individuales de líquido y vapor, l_{ij} y v_{ij} , y las temperaturas de etapa T_j , como variables de iteración. Las ecuaciones de balance de materia y energía, se linealizan y resuelven simultáneamente para estas variables por la técnica de Newton-Raphson. El gran número de derivadas parciales incluidas en la matriz Jacobiano, las cuales deben calcularse analíticamente en cada iteración, hacen que el procedimiento llegue a ser gran consumidor de tiempo de cómputo. Aunque la matriz Jacobiano es tridiagonal a bloques, los requerimientos de memoria son grandes, debido a que se tienen a todas las variables independientes como variables de iteración.

El método de Naphtali-Sandholm, más que resolver las NP(2NC+3) ecuaciones del modelo matemático de columna de separación mostradas en la tabla 3.4, combina las ecuaciones (21) y (22) con las ecuaciones (19), (20) y (23) para eliminar 2NP variables y reducir el problema a la solución de NP(2NC+1) ecuaciones.

De las ecuaciones (21) y (22) al multiplicar por V_j y L_j , tenemos:

$$V_j = \sum_{i=1}^{NC} v_{ij} \quad (52)$$

$$L_j = \sum_{i=1}^{NC} l_{ij} \quad (53)$$

donde las fracciones mol están definidas como:

$$y_{ij} = \frac{v_{ij}}{V_j} \quad (54)$$

$$x_{ij} = \frac{l_{ij}}{L_j} \quad (55)$$

Las ecuaciones (52) a (55), se sustituyen en las ecuaciones (19), (20) y (23), para eliminar V_j , L_j , y_{ij} y x_{ij} e introducir los

flujos por componente de vapor y líquido v_{ij} y l_{ij} . Las NP(2NC+1) ecuaciones resultantes se muestran en la tabla 3.9, en tanto que en la tabla 3.10 se presenta un juego de variables de diseño y variables independientes para el método de Naphtali-Sandholm.

Generalmente se desea especificar otras variables en las etapas de fondo y domos, más que las cargas térmicas del condensador y del rehedidor, ya que éstas se encuentran muy relacionadas, por lo que su especificación no se recomienda. Esto se logra eliminando las ecuaciones de balance de energía para la etapa i y/o para la etapa NP, BE_i y/o BE_{NP} , del juego de ecuaciones, remplazándolas con las funciones de discrepancia adecuadas a las especificaciones deseadas. Las funciones para otras especificaciones de una columna de separación se muestran en la tabla 3.11.

Si se desea, las ecuaciones de equilibrio, ecuación (57), se pueden modificar para efectuar cálculos de etapas reales, más que etapas teóricas, mediante la introducción de la eficiencia de Murphree para la fase vapor:

$$\eta_j = \frac{y_{ij} - y_{ij+1}}{K_{ij}x_{ij} - y_{ij+1}} \quad (59)$$

que sustituida en la ecuación (57), da la siguiente expresión para las relaciones de equilibrio:

$$\frac{\eta_j K_{ij} l_{ij} \sum_{i=1}^{NC} v_{ij}}{\sum_{i=1}^{NC} l_{ij}} = v_{ij} + \frac{(-\eta_j) v_{ij+1} \sum_{i=1}^{NC} v_{ij}}{\sum_{i=1}^{NC} v_{ij+1}} = 0 \quad (60)$$

Las especificaciones del problema son bastantes flexibles. Las alimentaciones se deben definir completamente dada su presión, temperatura o vaporización, flujo, composición y su localización. Las presiones y eficiencias de etapa se pueden dar para cada etapa, o sólo para las etapas de fondo y domos, obteniéndose los demás

TABLA 3.9 Ecuaciones que definen el modelo matemático de columna de separación por el método de Naphtali-Sandholm.

Ecuaciones	No. de ecuaciones.
<p>Balances de material por componente, BMC_{ij}:</p> $BMC_{ij} = l_{ij} \left(1 + \frac{LE_j}{L_j} \right) + v_{ij} \left(1 + \frac{VE_j}{V_j} \right)$ $- l_{ij-1} - v_{ij+1} - f_{ij} = 0$	NP(NC)
<p>Ecuaciones de equilibrio, EQ_{ij}:</p> $EQ_{ij} = K_{ij} l_{ij} \frac{\sum_{k=1}^{NC} v_{kj}}{\sum_{k=1}^{NC} l_{kj}} - v_{ij} = 0$	NP(NC)
<p>Balances de energía, BE_j:</p> $BE_j = H_{Lj} \left(1 + \frac{LE_j}{L_j} \right) \sum_{i=1}^{NC} l_{ij} + H_{Vj} \left(1 + \frac{VE_j}{V_j} \right) \sum_{i=1}^{NC} v_{ij}$ $- H_{Lj-1} \sum_{i=1}^{NC} l_{ij-1} - H_{Vj+1} \sum_{i=1}^{NC} v_{ij+1} - H_{Fj} \sum_{i=1}^{NC} f_{ij} - Q_j = 0$ $f_{ij} = F_j z_{ij}$	NP(1)
<p>Donde:</p> $K_{ij} = K_{ij}(P_j, T_j, x_{ij}, y_{ij})$ $H_{Lj} = H_{Lj}(P_j, T_j, x_{ij})$ $H_{Fj} = H_{Fj}(P_j, T_j, z_{ij})$ $H_{Vj} = H_{Vj}(P_j, T_j, y_{ij})$	
Total de ecuaciones:	NP(2NC+1)

TABLA 3.10 Variables de diseño y variables independientes para el método de Raoulti-Sandholm.

Variables de diseño	No. de variables.
Alimentación(es) principal(es) a la columna, $F_j, z_{i,j}$ ($i=1, NC-1$), P_{Fj}, T_{Fj} :	$NP(NC+2)$
Extracciones laterales de vapor, VE_j :	$NP(1)$
Extracciones laterales de liquido, LE_j :	$NP(1)$
Presiones de etapa, P_j :	$NP(1)$
Cargas térmicas en cada etapa, Q_j :	$NP(1)$
Número de etapas, NP :	1
Total de variables de diseño:	$NP(NC+6)+1$
Variables independientes	No. de variables.
Flujos individuales de liquido, $l_{i,j}$:	$NP(NC)$
Flujos individuales de vapor, $v_{i,j}$:	$NP(NC)$
Temperaturas de etapa, T_j :	$NP(1)$
Total de variables independientes:	$NP(2NC+1)$

TABLA 3.11 Expresiones alternativas para las ecuaciones de energía de las etapas $j=1$ y $j=NP$, para diferentes especificaciones de variables.

Especificación	Reemplazar BE por	Reemplazar BE por
-Relación de reflujo en el condensador o en el rehervidor.	$\sum v_{i1} - \frac{L}{V} \sum v_{i1} = 0$	$\sum l_{iNP} - \frac{V}{B} \sum v_{iNP} = 0$
-Temperatura de etapa T_D o T_B .	$T_1 - T_D = 0$	$T_{NP} - T_B = 0$
-Flujo de producto D o B .	$\sum v_{i1} - D = 0$	$\sum l_{iNP} - B = 0$
-Flujo por componente en los productos d_i o b_i .	$v_{i1} - d_i = 0$	$l_{iNP} - b_i = 0$
-Fracción mol por componente en los productos y_{iD} o x_{iB} .	$v_{i1} - (\sum v_{i1}) y_{iD} = 0$	$l_{iNP} - (\sum l_{iNP}) x_{iB} = 0$
-Columna sin condensador.	Ecuación (58)	
-Columna sin rehervidor.		Ecuación (58)
-Grados de subenfriamiento en el condensador.	$T_D - T_1 = \text{GSUP}$	
-Especificación de Q_1 y/o Q_{NP} .	Ecuación (58)	Ecuación (58)

valores por interpolación lineal. Cada etapa se supone como adiabática a menos que se especifiquen la carga térmica Q_j , o la temperatura de etapa T_j . Los flujos de líquido y vapor de las corrientes de extracción lateral se pueden especificar, o se pueden usar las relaciones entre los flujos de extracción y el flujo que pasa a la siguiente etapa. Las especificaciones de las etapas del fondo y el domo pueden ser cualquiera de las mostradas en la tabla 3.11.

3.4.2 PROCEDIMIENTO DE SOLUCION MATEMATICA.

SUPOSICION DE VALORES INICIALES PARA LAS VARIABLES DE ITERACION.

El método de convergencia de las ecuaciones del algoritmo de Naphtali-Sandholm mostradas en la tabla 3.9, requiere de supuestos iniciales para todas las variables independientes. El procedimiento común consiste en suponer valores de temperatura, flujos totales de líquido y vapor para las etapas de fondo y domos, obteniéndose los valores para las etapas intermedias por interpolación lineal. La suposición de los valores de los flujos individuales de líquido y vapor, l_{ij} y v_{ij} , puede hacerse de dos formas. El primer procedimiento consiste en hacer una iteración con el método de Wang-Henke. Un estimado más burdo consiste en calcular un equilibrio "flash" para la suma de las alimentaciones, a unas condiciones promedio de presión, temperatura o relación de flujos V/L en la columna, entre el producto del fondo y del domo. Las fracciones mol resultantes líquido-vapor se asignan para todas las etapas de la columna. Las composiciones obtenidas se transforman a flujos individuales mediante las ecuaciones (54) y (55).

CALCULO DE LAS TEMPERATURAS DE ETAPA T_j Y DE LOS FLUJOS INDIVIDUALES DE LIQUIDO l_{ij} Y VAPOR v_{ij} , POR EL METODO DE NEWTON-RAPHSON.

En el algoritmo de Naphtali-Sandholm las ecuaciones del modelo matemático, mostradas en la tabla 3.9 y las variables

independientes de la tabla 3.10, se agrupan por etapa en orden de arriba hacia abajo. Esto produce una estructura de matriz tridiagonal a bloques para el jacobiano o matriz de derivadas parciales, tal que se puede aplicar el algoritmo de Thomas para matrices.

Si definimos el vector de variables independientes y el vector de funciones de discrepancia (las ecuaciones del modelo matemático igualadas a cero) como:

$$X = [X_1, X_2, \dots, X_j, \dots, X_{NP}]^T \quad (61)$$

$$F = [F_1, F_2, \dots, F_j, \dots, F_{NP}]^T \quad (62)$$

Las variables para cada etapa se arreglan de la siguiente manera:

$$X_j = [l_{1j}, l_{2j}, \dots, l_{ij}, \dots, l_{Ncj}, T_j, v_{1j}, v_{2j}, \dots, v_{ij}, \dots, v_{Ncj}]^T \quad (63)$$

en tanto que las funciones:

$$F_j = [BMC_{1j}, BMC_{2j}, \dots, BMC_{ij}, \dots, BMC_{Ncj}, \\ EQ_{1j}, EQ_{2j}, \dots, EQ_{ij}, \dots, EQ_{Ncj}, BE_j]^T = D_j \quad (64)$$

Aplicando el método de Newton-Raphson, encontramos que las correcciones a las variables independientes ΔX , en un proceso iterativo está dado por:

$$\Delta X^{(k)} = - \left[\left[\frac{\partial F}{\partial X} \right]^{-1} \right]^{(k)} F^{(k)} \quad (65)$$

La nueva aproximación a las variables independientes se calcula como:

$$X^{(k+1)} = X^{(k)} + \Delta X^{(k)} \quad (66)$$

$$\begin{array}{l}
 \bar{C}_j = \begin{array}{l} \text{BMC}_{1j} \\ \text{BMC}_{2j} \\ \vdots \\ \text{BMC}_{ij} \\ \vdots \\ \text{BMC}_{Ncj} \\ \text{EQ}_{1j} \\ \text{EQ}_{2j} \\ \vdots \\ \text{EQ}_{ij} \\ \vdots \\ \text{EQ}_{Ncj} \\ \text{BE}_j \end{array} \begin{array}{l} l_{1j}, l_{2j}, \dots, l_{ij}, \dots, l_{Ncj}, T_j, V_{1j}, V_{2j}, \dots, V_{ij}, \dots, V_{Ncj} \\ \left[\begin{array}{cccccccc} -1 & & & & & & & \\ & -1 & & & & & & \\ & & \cdot & & & & & \\ & & & \cdot & & & & \\ & & & & -1 & & & \\ & & & & & \cdot & & \\ & & & & & & -1 & \\ & & & & & & & \cdot \\ & & & & & & & -1 \end{array} \right] \\ x \quad x \quad \dots \quad x \quad \dots \quad x \quad x \end{array}
 \end{array}$$

La solución de la ecuación (65), se puede llevar a cabo mediante una versión modificada del algoritmo de Thomas, mencionado en la sección anterior.

Para iniciar el procedimiento se requieren calcular todas las matrices \bar{B}_j y los vectores D_j , los cuales se almacenan para obtener la solución final. Las matrices \bar{A}_j y \bar{C}_j no requieren almacenarse, ya que las matrices \bar{A}_j serán eliminadas mediante el procedimiento y las matrices \bar{C}_j tienen una estructura muy simple.

El procedimiento de cálculo es el siguiente:

-Eliminación hacia adelante:

Para la etapa 1:

$$\begin{array}{l}
 \bar{B}_1 = \bar{B}_1 \\
 \bar{C}_1 = \bar{C}_1 \\
 D_1 = D_1
 \end{array}$$

Solo se requiere almacenar la matriz \bar{B}_1 y el vector D_1

Para las etapas $j=2$ a $j=NP-1$:

$$\begin{array}{l}
 \bar{A}_j \text{ se reemplaza por } 0 \\
 \bar{B}_j \text{ se reemplaza por } \bar{B}_j - \bar{A}_j \bar{B}_{j-1}^{-1} \bar{C}_{j-1}
 \end{array}$$

$$\bar{C}_j = \bar{C}_j$$

D_j se reemplaza por $D_j - \bar{A}_j \bar{B}_{j-1}^{-1} D_{j-1}$

Almacenando \bar{B}_j y D_j para cada etapa.

Para la última etapa:

\bar{A}_{NP} se reemplaza por 0

\bar{B}_{NP} se reemplaza por $\bar{B}_{NP} - \bar{A}_{NP} \bar{B}_{NP-1}^{-1} \bar{C}_{NP}$

D_{NP} se reemplaza por $D_{NP} - \bar{A}_{NP} \bar{B}_{NP-1}^{-1} D_{NP-1}$

\bar{B}_{NP} y D_{NP} se almacenan.

Y por tanto:

$$\Delta X_{NP} = \bar{B}_{NP}^{-1} D_{NP} \quad (71)$$

-Eliminación hacia atrás:

Los valores restantes de ΔX_j se obtienen con la siguiente expresión, mediante sustitución sucesiva hacia atrás, comenzando en la etapa $j=NP-1$ a la etapa $j=1$:

$$\Delta X_j = \bar{B}_j^{-1} (D_j - \bar{C}_j \Delta X_{j+1}) \quad (72)$$

El criterio de convergencia requiere que la suma del cuadrado de las funciones de discrepancia F , sea menor que una tolerancia especificada:

$$\sigma = \sum_{j=1}^{NP} \left[\sum_{i=1}^{NC} \left[BMC_{ij}^2 + EQ_{ij}^2 \right] + BE_j^2 \right] \leq 0.0001 \quad (73)$$

Para que los valores de las funciones de discrepancia sean del mismo orden de magnitud, es necesario dividir las funciones de balance de energía BE_j por un factor de escalamiento aproximado al calor latente de vaporización, por ejemplo 1000 Btu/lbmol.

La asignación de valores de las variables independientes para la siguiente iteración, cuando el criterio de convergencia no se ha alcanzado aun, puede hacerse de dos formas. Las correcciones se pueden añadir directamente a las variables, o bien puede optarse

por un procedimiento que consiste en emplear un factor de escala no negativo, para modificar las correcciones a las variables independientes. El factor t introducido en la ecuación (66) cumple este objetivo. Este generalmente varía entre 0 y 1, aunque es posible asignarle un valor de 2 cuando la convergencia se acelera. Para cada iteración, un valor óptimo de t que minimiza la suma del cuadrado de las funciones de discrepancia puede obtenerse por el método de búsqueda de Fibonacci. Si no se encuentra ningún óptimo para t , puede fijarse en algún valor entre cero y uno, permitiendo que se incremente la suma de cuadrados.

FUNCIONES Y DERIVADAS PARCIALES DE LOS BLOQUES A_j , B_j Y C_j .

El método de Naphtali-Sandholm presentado por Fredenslund y colaboradores(18), maneja el modelo de columna de separación con los platos numerados de abajo hacia arriba. En esta sección se muestran las ecuaciones del modelo matemático y las derivadas parciales de la matriz Jacobiano como se usan en esta referencia.

En la tabla 3.12 se presentan las ecuaciones del modelo matemático de Naphtali-Sandholm para la especificación de variables dadas en la tabla 3.13.

Las derivadas parciales para los bloques \bar{A}_j , \bar{B}_j y \bar{C}_j de la matriz Jacobiano son las siguientes.

-Matriz \bar{A}_j

Balances de material por componente, BMC_{ij} .

Etapa $j=2, NP$; $i=1, NC$

$$\frac{\partial BMC_{ij}}{\partial l_{i,j-1}} = 0, \quad \frac{\partial BMC_{ij}}{\partial l_{k,j-1}} = 0 \quad k \neq i \quad (85) (86)$$

$$\frac{\partial BMC_{ij}}{\partial T_{j-1}} = 0 \quad (87)$$

TABLA 3.12 Ecuaciones del método de Naphitali-Sandholm propuestas por Fredenslund y colaboradores (20).

Ecuaciones	No. de ecuaciones.
Balances de material por componente, BMC_{ij} :	NP(NC)
Etapa $j=1$	
$BMC_{i1} = l_{i1} \left[1 + \frac{LE_i}{L_1} \right] + v_{i1} \left[1 + \frac{VE_i}{V_1} \right] - l_{i2} - f_{i1} = 0 \quad (74)$	
Etapa $j=2, NP-1$	
$BMC_{ij} = l_{ij} \left[1 + \frac{LE_j}{L_j} \right] + v_{ij} \left[1 + \frac{VE_j}{V_j} \right] - l_{i,j+1} - v_{i,j-1} - f_{ij} = 0 \quad (75)$	
Etapa $j=NP$	
$BMC_{iNP} = l_{iNP} \left[1 + \frac{LE_{NP}}{L_{NP}} \right] + v_{iNP} \left[1 + \frac{VE_{NP}}{V_{NP}} \right] - v_{iNP-1} - f_{iNP} = 0 \quad (76)$	
Ecuaciones de equilibrio, EQ_{ij} :	NF(NC)
Etapa $j=1$	
$EQ_{i1} = \eta_1 K_{i1} v_{i1} \frac{l_{i1}}{L_1} - v_{i1} \quad (77)$	
Etapa $j=2, NP$	
$EQ_{ij} = \frac{l_{ij}}{L_j} - \frac{v_{ij}}{V_j} + (1 - \eta_j) v_{ij} \frac{v_j}{v_{j-1}} \quad (78)$	

TABLA 3.12 Continuación.

Ecuaciones	No. de ecuaciones.
Balances de energía, BE_j :	NP(1)
Etapa $j=1$	
$BE_1 = \sum_{i=1}^{NC} I_{1i} - L_1 \quad (79)$	
$L_1 = \sum_{j=1}^{NC} \sum_{i=1}^{NC} f_{ij} = V_{NP} - \sum_{j=1}^{NP} (LE_j + VE_j)$	
Etapa $j=2, NP-1$	
$BE_j = \bar{H}_{Lj} \left[1 + \frac{LE_j}{L_j} \right] + \bar{H}_{Vj} \left[1 + \frac{VE_j}{V_j} \right]$ $- \bar{H}_{Lj+1} - \bar{H}_{Vj-1} - \bar{H}_{Fj} = 0 \quad (80)$	
Etapa $j=NP$	
$BE_{NP} = \sum_{i=1}^{NC} I_{NPi} - L_{NP} = 0 \quad (81)$	
Con:	
$\bar{H}_{Fj} = H_{Fj} \sum_{i=1}^{NC} f_{ij} \quad (82)$	
$\bar{H}_{Lj} = H_{Lj} \sum_{i=1}^{NC} I_{ij} \quad (83)$	
$\bar{H}_{Vj} = H_{Vj} \sum_{i=1}^{NC} V_{ij} \quad (84)$	
Donde:	
$K_{ij} = K_{ij}(P_j, T_j, x_{ij}, y_{ij})$	$H_{Fj} = H_{Fj}(P_j, T_j, z_{ij})$
$H_{Lj} = H_{Lj}(P_j, T_j, x_{ij})$	$H_{Vj} = H_{Vj}(P_j, T_j, y_{ij})$
Total de ecuaciones:	NP(2NC+1)

TABLA 3.13 Variables de diseño y variables independientes para el método de Naphtali-Sandholm propuestas por Fredenslund y colaboradores(20).

Variables de diseño	No. de variables.
Alimentación(es) principal(es) a la columna, $F_j, z_{i,j}$ ($i=1,NC$), P_{Fj}, T_{Fj} :	$NP(NC+3)$
Extracciones laterales de vapor, VE_j :	$NP(1)$
Extracciones laterales de líquido, LE_j :	$NP(1)$
Presiones de etapa, P_j :	$NP(1)$
Cargas térmicas en cada etapa, Q_j ($j=2, NP-1$):	$NP(1)-2$
Relación de reflujo, RR :	1
Flujo de destilado vapor, V_1 :	1
Número de etapas, NP :	1
Total de variables de diseño:	$NP(NC+7)+1$
Variables independientes	No. de variables.
Flujos individuales de líquido, $I_{i,j}$:	$NP(NC)$
Flujos individuales de vapor, $V_{i,j}$:	$NP(NC)$
Temperaturas de etapa, T_j :	$NP(1)$
Total de variables independientes:	$NP(2NC+1)$

$$\frac{\partial \text{BMC}_{ij}}{\partial v_{ij-1}} = -1, \quad \frac{\partial \text{BMC}_{ij}}{\partial v_{kj-1}} = 0 \quad k \neq i \quad (88)(89)$$

Ecuaciones de equilibrio, EQ_{ij}.

Etapas j=2, NP; i=1, NC

$$\frac{\partial \text{EQ}_{ij}}{\partial l_{ij-1}} = 0, \quad \frac{\partial \text{EQ}_{ij}}{\partial l_{kj-1}} = 0 \quad k \neq i \quad (90)(91)$$

$$\frac{\partial \text{EQ}_{ij}}{\partial T_{j-1}} = 0 \quad (92)$$

$$\frac{\partial \text{EQ}_{ij}}{\partial v_{ij-1}} = (1 - \eta_j) \frac{v_j}{v_{j-1}} \left[1 - \frac{v_{ij-1}}{v_{j-1}^2} \right] \quad (93)$$

$$\frac{\partial \text{EQ}_{ij}}{\partial v_{kj-1}} = -(1 - \eta_j) v_{ij-1} \frac{v_j}{v_{j-1}^2} \quad k \neq i \quad (94)$$

Balances de energía, BE_j.

Etapas j=2, NP-1; i=1, NC

$$\frac{\partial \text{BE}_j}{\partial l_{ij-1}} = 0 \quad (95)$$

$$\frac{\partial \text{BE}_j}{\partial T_{j-1}} = - \frac{\partial H_{v_{j-1}}}{\partial T_{j-1}} \quad (96)$$

$$\frac{\partial \text{BE}_j}{\partial v_{ij-1}} = - \frac{\partial H_{v_{j-1}}}{\partial v_{ij-1}} \quad (97)$$

Etapas j=NP; i=1, NC

$$\frac{\partial \text{BE}_j}{\partial l_{ij-1}} = 0, \quad \frac{\partial \text{BE}_j}{\partial T_{j-1}} = 0, \quad \frac{\partial \text{BE}_j}{\partial v_{ij-1}} = 0 \quad (98)(99)(100)$$

-Matriz \bar{B}_j

Balances de material por componente, BMC_{ij} .

Etapas $j=1, NP$; $i=1, NC$

$$\frac{\partial BMC_{ij}}{\partial l_{ij}} = \left(1 + \frac{LE_j}{L_j} \right) - l_{ij} \frac{LE_j}{L_j^2} \quad (101)$$

$$\frac{\partial BMC_{ij}}{\partial l_{kj}} = - l_{ij} \frac{LE_j}{L_j^2} \quad k \neq i \quad (102)$$

$$\frac{\partial BMC_{ij}}{\partial T_j} = 0 \quad (103)$$

$$\frac{\partial BMC_{ij}}{\partial v_{ij}} = \left(1 + \frac{VE_j}{V_j} \right) - v_{ij} \frac{VE_j}{V_j^2} \quad (104)$$

$$\frac{\partial BMC_{ij}}{\partial v_{kj}} = - v_{ij} \frac{VE_j}{V_j^2} \quad k \neq i \quad (105)$$

Ecuaciones de equilibrio, EQ_{ij} .

Etapas $j=1, NP$; $i=1, NC$

$$\frac{\partial EQ_{ij}}{\partial l_{ij}} = \eta_j V_j \frac{l_{ij}}{L_j} \left(\frac{\partial K_{ij}}{\partial l_{ij}} + \frac{K_{ij}}{l_{ij}} - \frac{K_{ij}}{L_j} \right) \quad (106)$$

$$\frac{\partial EQ_{ij}}{\partial l_{kj}} = \eta_j V_j \frac{l_{ij}}{L_j} \left(\frac{\partial K_{ij}}{\partial l_{kj}} - \frac{K_{ij}}{L_j} \right) \quad k \neq i \quad (107)$$

$$\frac{\partial EQ_{ij}}{\partial T_j} = \eta_j V_j \frac{l_{ij}}{L_j} \left(\frac{\partial K_{ij}}{\partial T_j} \right) \quad (108)$$

Etapas $j=1, NP$; $i=1, NC$

$$\frac{\partial EQ_{lj}}{\partial v_{lj}} = \eta_j v_j \frac{l_{lj}}{L_j} \left(\frac{\partial K_{lj}}{\partial v_{lj}} + \frac{K_{lj}}{v_j} \right) - 1 \quad (109)$$

$$\frac{\partial EQ_{lj}}{\partial v_{kj}} = \eta_j v_j \frac{l_{lj}}{L_j} \left(\frac{\partial K_{lj}}{\partial v_{kj}} - \frac{K_{lj}}{v_j} \right) \quad k \neq l \quad (110)$$

Etapas $j=2, NP$; $i=1, NC$

$$\frac{\partial EQ_{lj}}{\partial v_{ij}} = \eta_j v_j \frac{l_{lj}}{L_j} \left(\frac{\partial K_{lj}}{\partial v_{ij}} + \frac{K_{lj}}{v_j} \right) - 1 + (1 - \eta_j) \frac{v_{lj-1}}{v_{j-1}} \quad (111)$$

$$\frac{\partial EQ_{lj}}{\partial v_{kj}} = \eta_j v_j \frac{l_{lj}}{L_j} \left(\frac{\partial K_{lj}}{\partial v_{kj}} + \frac{K_{lj}}{v_j} \right) + (1 - \eta_j) \frac{v_{lj-1}}{v_{j-1}} \quad (112)$$

Balances de energía, BE_j .

Etapas $j=1$; $i=1, NC$

$$\frac{\partial BE_j}{\partial l_{lj}} = -1, \quad \frac{\partial BE_j}{\partial T_j} = 0, \quad \frac{\partial BE_j}{\partial v_{lj}} = 0 \quad (113)(114)(115)$$

Etapas $j=2, NP-1$; $i=1, NC$

$$\frac{\partial BE_j}{\partial l_{lj}} = \left(1 + \frac{LE_j}{L_j} \right) \frac{\partial H_{Lj}}{\partial l_{lj}} - H_{Lj} \frac{LE_j}{L_j^2} \quad (116)$$

$$\frac{\partial BE_j}{\partial T_j} = \left(1 + \frac{LE_j}{L_j} \right) \frac{\partial H_{Lj}}{\partial T_j} + \left(1 + \frac{VE_j}{v_j} \right) \frac{\partial H_{Vj}}{\partial T_j} \quad (117)$$

$$\frac{\partial BE_j}{\partial v_{lj}} = \left(1 + \frac{VE_j}{v_j} \right) \frac{\partial H_{Vj}}{\partial v_{lj}} - H_{Vj} \frac{VE_j}{v_j^2} \quad (118)$$

Etapas $j=NP$; $i=1,NC$

$$\frac{\partial BE_j}{\partial l_{ij}} = -1, \quad \frac{\partial BE_j}{\partial T_j} = 0, \quad \frac{\partial BE_j}{\partial v_{ij}} = 0 \quad (119)(120)(121)$$

-Matriz \bar{C}_j

Balances de material por componente, BMC_{ij} .

Etapas $j=1, NP-1$; $i=1, NC$

$$\frac{\partial BMC_{ij}}{\partial l_{ij+1}} = -1, \quad \frac{\partial BMC_{ij}}{\partial l_{kj+1}} = 0 \quad k \neq i \quad (122)(123)$$

$$\frac{\partial BMC_{ij}}{\partial T_{j+1}} = 0 \quad (124)$$

$$\frac{\partial BMC_{ij}}{\partial v_{ij+1}} = 0, \quad \frac{\partial BMC_{ij}}{\partial v_{kj+1}} = 0 \quad k \neq i \quad (125)(126)$$

Ecuaciones de equilibrio, EQ_{ij} .

Etapas $j=1, NP-1$; $i=1, NC$

$$\frac{\partial EQ_{ij}}{\partial l_{ij+1}} = 0, \quad \frac{\partial EQ_{ij}}{\partial l_{kj+1}} = 0 \quad k \neq i \quad (127)(128)$$

$$\frac{\partial EQ_{ij}}{\partial T_{j+1}} = 0 \quad (129)$$

$$\frac{\partial EQ_{ij}}{\partial v_{ij+1}} = 0, \quad \frac{\partial EQ_{ij}}{\partial v_{kj+1}} = 0 \quad k \neq i \quad (130)(131)$$

Balances de energía, BE_{ij} .

Etapas $j=1; i=1, NC$

$$\frac{\partial BE_j}{\partial l_{ij+1}} = 0, \quad \frac{\partial BE_j}{\partial T_{j+1}} = 0, \quad \frac{\partial BE_j}{\partial v_{ij+1}} = 0 \quad (132)(133)(134)$$

Etapas $j=2, NP-1; i=1, NC$

$$\frac{\partial BE_j}{\partial l_{ij+1}} = - \frac{\partial H_{Lj+1}}{\partial l_{ij+1}} \quad (135)$$

$$\frac{\partial BE_j}{\partial T_{j+1}} = 0, \quad \frac{\partial BE_j}{\partial v_{ij+1}} = 0 \quad (136)(137)$$

CALCULO DE LOS FLUJOS TOTALES DE VAPOR V_j Y LIQUIDO L_j .

Los flujos totales de líquido y vapor L_j y V_j , se calculan de manera directa empleando las ecuaciones (52) y (53).

CALCULO DE LAS CARGAS TERMICAS DE CONDENSADOR Y REHERVIDOR.

Realizando un balance de energía alrededor de la etapa NP, es decir en el condensador, obtenemos la siguiente ecuación:

$$Q_{NP} = H_{VNP-1} + H_{FNP} - H_{VNP} - \left[1 + \frac{LE_{NP}}{L_{NP}} \right] H_{LNP} \quad (138)$$

con la cual se calcula la carga térmica del condensador Q_{NP} .

De la misma manera realizando un balance de energía en el rehervidor, etapa 1, podemos calcular su carga térmica mediante la siguiente expresión:

$$Q_1 = H_{L2} + H_{F1} - H_{L1} - \left[1 + \frac{VE_1}{V_1} \right] H_{V1} \quad (139)$$

Las entalpías se calculan a partir de las composiciones de líquido y vapor $x_{i,j}$ y $y_{i,j}$, obtenidas mediante las ecuaciones (54) y (55) y de las temperaturas de etapa T_j de la última iteración.

En la figura 3.6 se muestra el diagrama de flujo para el cálculo de columnas de separación por el método de Naphtali-Sandholm.

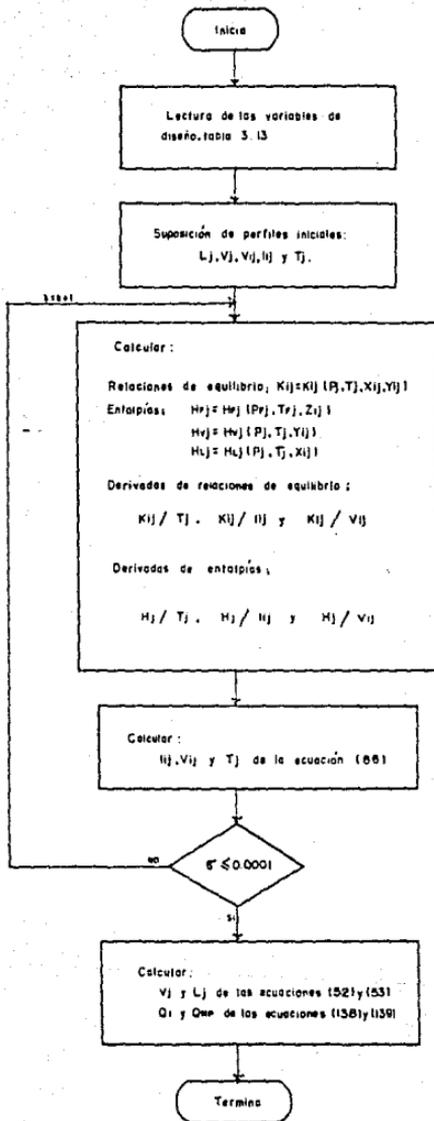


FIGURA 3.6 Algoritmo de cálculo del método de Newton-Sandholm

3.5 METODO DE DESACOPAMIENTO-SOLUCION SIMULTANEA DE ECUACIONES.

3.5.1 METODO DE BMC-SFL.

Aunque el método de Naphtali-Sandholm de solución simultánea de ecuaciones es adecuado para resolver todo tipo de columnas de separación, consume mucho tiempo de cómputo y espacio de memoria de computadora.

En este trabajo se propone un método capaz de resolver problemas de sistemas altamente no ideales requiriendo menor espacio de memoria de computadora.

El método de balance de Material por Componente-Suma de Flujos individuales de Líquido BMC-SFL, desacopla las ecuaciones del modelo matemático de columna de separación, en dos grupos, con lo que se reduce el espacio de memoria requerido, comparado con el método de Naphtali-Sandholm, ya que no converge al mismo tiempo todas las variables independientes. En esta sección, las ecuaciones del modelo matemático de columna de separación se modificaron, introduciendo los flujos individuales de líquido l_{ij} y vapor v_{ij} . Estas ecuaciones se presentan en la tabla 3.14.

Como en los métodos de solución simultánea, el método de BMC-SFL trata de una manera rigurosa a la fase líquida, pues se considera a ésta como la mayor contribuyente a la no idealidad de un sistema multicomponente. Debido a esto, el primer grupo de ecuaciones, formado por las ecuaciones de balance de material por componente BMC_{ij}, ecuación (140), modificada para eliminar los flujos individuales de vapor v_{ij} , y por las ecuaciones de suma de flujos individuales de líquido SL_j, ecuación (143), se resuelve simultáneamente por el método de Newton-Raphson para las variables de temperatura de etapa T_j y flujos individuales de líquido l_{ij} .

TABLA 3.14 Ecuaciones del modelo matemático de columna de separación en función de los flujos individuales de líquido l_{ij} y vapor v_{ij} .

Ecuaciones	No. de ecuaciones.
<p>Balances de material por componente, BMC_{ij}:</p> $\text{BMC}_{ij} = l_{ij} \left(1 + \frac{LE_j}{L_j} \right) + v_{ij} \left(1 + \frac{VE_j}{V_j} \right)$ $- l_{i,j-1} - v_{i,j+1} - f_{ij} = 0$	NP(NC) (140)
<p>Ecuaciones de equilibrio, EQ_{ij}:</p> $\text{EQ}_{ij} = \frac{v_{ij}}{V_j} - K_{ij} \frac{l_{ij}}{L_j} = 0$	NP(NC) (141)
<p>Ecuaciones de suma de flujos individuales de vapor, SV_j:</p> $\text{SV}_j = \sum_{i=1}^{NC} v_{ij} = V_j$	NP(1) (142)
<p>Ecuaciones de suma de flujos individuales de líquido, SL_j:</p> $\text{SL}_j = \sum_{i=1}^{NC} l_{ij} = L_j$	NP(1) (143)
<p>Balances de energía, BE_j:</p> $\text{BE}_j = H_{F_j} F_j + H_{L_{j-1}} L_{j-1} + H_{V_{j+1}} V_{j+1} - Q_j$ $- H_{L_j} (L_j + LE_j) - H_{V_j} (V_j + VE_j) = 0$	NP(1) (144)

TABLA 3.14 Continuación.

Ecuaciones	No. de ecuaciones.
Si se incluyen los balances de material total BMT _j : NP(1)	
$\text{BMT}_j = F_j + L_{j-1} + V_{j+1} - (L_j + \text{LE}_j) - (V_j + \text{VE}_j) = 0$ (145)	
debe eliminarse la ecuación (142)	
$f_{ij} = z_{ij} F_j$ (146)	
$l_{ij} = x_{ij} L_j$ (147)	
$v_{ij} = y_{ij} V_j$ (148)	
Donde:	
$K_{ij} = K_{ij}(P_j, T_j, x_{ij}, y_{ij})$	$H_{Fj} = H_{Fj}(P_j, T_j, z_{ij})$
$H_{Lj} = H_{Lj}(P_j, T_j, x_{ij})$	$H_{Vj} = H_{Vj}(P_j, T_j, y_{ij})$
Total de ecuaciones:	NP(2NC+3)

El segundo grupo de ecuaciones está formado por las relaciones de equilibrio EQ_{ij} , ecuación (141), por las ecuaciones de balance de energía BE_j , ecuación (144), y por las ecuaciones de material total BMT_j , ecuación (145). Estas ecuaciones se resuelven en forma secuencial, como en los métodos de desacoplamiento de ecuaciones. Primero con las ecuaciones de equilibrio se calculan los flujos individuales de vapor v_{ij} , después resolviendo ya sea en forma secuencial o simultáneamente las ecuaciones del balance de material total BMT_j , y de balance de energía BE_j , se calculan los flujos totales de líquido L_j y vapor V_j .

En la tabla 3.15, se muestran las ecuaciones del algoritmo de BMC-SFL. Las variables de diseño a especificar para este método se presentan en la tabla 3.16, junto con las variables independientes. Esta especificación de variables corresponde a una columna de destilación convencional, con una o más alimentaciones, un producto destilado vapor, una o más extracciones laterales de líquido y/o vapor, y con intercambios térmicos en todas las etapas excluyendo condensador y rehedidor.

Debido a la forma de modelado matemático de este método, pueden tenerse fácilmente otros juegos de variables de diseño, para simular columnas de separación complejas; como absorbedores y absorbedores con rehedidor. Las ecuaciones que deben usarse, se muestran en la tabla 3.11.

3.5.2 PROCEDIMIENTO DE SOLUCION MATEMATICA

SUPOSICION DE VALORES INICIALES PARA LAS VARIABLES DE ITERACION.

El método de BMC-SFL requiere que un juego de las siguientes variables sea supuesto inicialmente: Perfil de temperaturas de etapa T_j , flujos totales de líquido L_j y vapor V_j , y flujos individuales de líquido l_{ij} y vapor v_{ij} para todas las etapas. Los perfiles de temperatura de etapa T_j , se suponen especificando la temperatura en el domo y en el fondo, y considerando una variación

TABLA 3.15 Ecuaciones del método de BMC-SFL.

Ecuaciones A	No. de ecuaciones.
Balances de material por componente, $BMC_{i,j}$:	NP(NC)
$BMC_{i,j} = - \left[\left(1 + \frac{LE_j}{L_j} \right) + \left(1 + \frac{VE_j}{V_j} \right) \frac{K_{i,j} V_j}{L_j} \right] I_{i,j}$ $+ I_{i,j-1} + \frac{K_{i,j+1} V_{j+1}}{L_{j+1}} I_{i,j+1} + f_{i,j} = 0$	(149)
Ecuaciones de suma de flujos individuales de líquido, SL_j :	NP(1)
$SL_j = \sum_{i=1}^{NC} I_{i,j} = L_j$	(150)
Total de ecuaciones:	NP(NC+1)
Ecuaciones B	No. de ecuaciones.
Ecuaciones de equilibrio, $EQ_{i,j}$:	NP(NC)
$EQ_{i,j} = \frac{V_{i,j}}{V_j} - K_{i,j} \frac{I_{i,j}}{L_j} = 0$	(151)
Balances de material total BMT _j :	NP(1)
$BMT_j = F_j + L_{j-1} + V_{j+1} - (L_j + LE_j) - (V_j + VE_j) = 0$	(152)
Balances de energía, BE_j :	NP(1)
$BE_j = H_{Fj} F_j + H_{Lj-1} L_{j-1} + H_{Vj+1} V_{j+1} - Q_j$ $- H_{Lj} (L_j + LE_j) - H_{Vj} (V_j + VE_j) = 0$	(153)
Donde:	
$K_{i,j} = K_{i,j}(P_j, T_j, x_{i,j}, y_{i,j})$	$H_{Fj} = H_{Fj}(P_j, T_j, z_{i,j})$
$H_{Lj} = H_{Lj}(P_j, T_j, x_{i,j})$	$H_{Vj} = H_{Vj}(P_j, T_j, y_{i,j})$
Total de ecuaciones:	NP(NC+2)

TABLA 3.16 Variables de diseño y variables independientes para el método de BMC-SFL.

Variables de diseño	No. de variables.
Alimentación(es) principal(es) a la columna, $F_j, z_{ij} (i=1, NC-1), P_{Fj}, T_{Fj}:$	$NP(NC+2)$
Extracciones laterales de vapor, $VE_j:$	$NP(1)$
Extracciones laterales de líquido, $LE_j:$	$NP(1)$
Presiones de etapa, $P_j:$	$NP(1)$
Cargas térmicas en cada etapa, $Q_j (j=2, NP-1):$	$NP(1)-2$
Relación de reflujo, $RR:$	1
Flujo de destilado vapor, $V_1:$	1
Número de etapas, $NP:$	1
Total de variables de diseño:	$NP(NC+6)+1$

TABLA 3.16 Continuación.

Variables independientes	No. de variables.
Flujos individuales de líquido, l_{ij} :	NP(NC)
Flujos individuales de vapor, v_{ij} :	NP(NC)
Flujos totales de líquido, L_j :	NP(1)
Flujos totales de vapor, V_j :	NP(1)
Temperaturas de etapa, T_j :	NP(1)
Total de variables independientes:	NP(2NC+3)

lineal de la temperatura con la posición en la columna, las temperaturas para las etapas intermedias se interpolan. Los flujos totales de líquido L_j y vapor V_j , se suponen constantes en la columna y calculados a partir de las alimentaciones F_j , el flujo de destilado, la relación de reflujo y las extracciones laterales de líquido LE_j y vapor VE_j . Los flujos individuales de líquido l_{ij} , se obtienen de resolver los balances de material por componente BMC_{ij} , para las composiciones del líquido, mediante el algoritmo de Thomas. Los flujos individuales de vapor v_{ij} , se calculan con las ecuaciones de equilibrio EQ_{ij} , comenzando con relaciones de equilibrio ideales. Para tener unos supuestos iniciales confiables, el procedimiento de cálculo de los flujos individuales de líquido l_{ij} y vapor v_{ij} , se repite de 5 a 10 veces, o si se cumple entre dos iteraciones que la diferencia en la suma de fracciones mol de vapor para la etapa con la mayor suma, sea menor a 1×10^{-5} .

CALCULO DE LAS TEMPERATURAS DE ETAPA T_j Y DE LOS FLUJOS INDIVIDUALES DE LIQUIDO l_{ij} , POR EL METODO DE NEWTON-RAPHSON.

Para resolver las ecuaciones de balance de material por componente BMC_{ij} , ecuación (149), y las ecuaciones de suma de flujos individuales de líquido SL_j , ecuación (150), para los flujos individuales de líquido l_{ij} y las temperaturas de etapa T_j , éstas se agrupan por etapa en orden de arriba hacia abajo. El método de solución del sistema de ecuaciones resultante empleado es el de Newton-Raphson. El Jacobiano o matriz de derivadas parciales de las funciones resultantes, tiene una estructura de matriz tridiagonal a bloques, que se resuelve por el algoritmo de Thomas para matrices.

La fórmula de Newton-Raphson para calcular las nuevas aproximaciones para las variables independientes es:

$$X^{(k+1)} = X^{(k)} + \Delta X^{(k)} \quad (154)$$

donde ΔX , el vector de correcciones se calcula como:

$$\Delta X^{(k)} = - \left[\left(\frac{\partial F}{\partial X} \right)^{-1} \right] F^{(k)} \quad (155)$$

en estas últimas dos ecuaciones, el vector de variables independientes está dado por:

$$X = [X_1, X_2, \dots, X_j, \dots, X_{NP}]^T \quad (156)$$

y el vector de funciones de discrepancia por:

$$F = [F_1, F_2, \dots, F_j, \dots, F_{NP}]^T \quad (157)$$

de donde X_j y F_j para $j=1, NP$, son los vectores de variables y funciones para cada etapa. En el vector X_j , las variables independientes; flujos individuales de líquido l_{ij} y temperaturas de etapa T_j , están arregladas de la siguiente forma:

$$X_j = [l_{1j}, l_{2j}, \dots, l_{ij}, \dots, l_{Ncj}, T_j]^T \quad (158)$$

En el vector F_j , las funciones de discrepancia; balances de material por componente BMC_{ij} , ecuación (149), y las ecuaciones de suma de flujos individuales de líquido SL_j , ecuación (150), tienen el siguiente orden:

$$F_j = [BMC_{1j}, BMC_{2j}, \dots, BMC_{ij}, \dots, BMC_{Ncj}, SL_j]^T \quad (159)$$

La matriz tridiagonal a bloques o matriz Jacobiano $\partial F / \partial X$, de las derivadas parciales de las ecuaciones BMC_{ij} y SL_j , ecuaciones (149) y (150) con respecto a las variables independientes l_{ij} y T_j , está definida por la ecuación (67).

La estructura de las submatrices \bar{A} , \bar{B} y \bar{C} es la siguiente:

$$\bar{A}_j = \frac{\partial F_j}{\partial X_{j+1}} = \begin{matrix} \text{BMC}_{1j} \\ \text{BMC}_{2j} \\ \vdots \\ \text{BMC}_{ij} \\ \vdots \\ \text{BMC}_{Ncj} \\ \text{SL}_j \end{matrix} \begin{matrix} l_{1j}, l_{2j}, \dots, l_{ij}, \dots, l_{Ncj}, T_j \\ \left[\begin{array}{cccccccc} 1 & & & & & & & \\ & 1 & & & & & & \\ & & \ddots & & & & & \\ & & & \ddots & & & & \\ & & & & 1 & & & \\ & & & & & \ddots & & \\ & & & & & & & 1 \end{array} \right] \end{matrix} \quad (160)$$

$$\bar{B}_j = \frac{\partial F_j}{\partial X_j} = \begin{matrix} \text{BMC}_{1j} \\ \text{BMC}_{2j} \\ \vdots \\ \text{BMC}_{ij} \\ \vdots \\ \text{BMC}_{Ncj} \\ \text{SL}_j \end{matrix} \begin{matrix} l_{1j}, l_{2j}, \dots, l_{ij}, \dots, l_{Ncj}, T_j \\ \left[\begin{array}{cccccccc} x & x & \dots & x & \dots & x & x \\ x & x & \dots & x & \dots & x & x \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & \vdots \\ x & x & \dots & x & \dots & x & x \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & \vdots \\ x & x & \dots & x & \dots & x & x \\ x & x & \dots & x & \dots & x & \end{array} \right] \end{matrix} \quad (161)$$

$$\bar{C}_j = \frac{\partial F_j}{\partial X_{j-1}} = \begin{matrix} \text{BMC}_{1j} \\ \text{BMC}_{2j} \\ \vdots \\ \text{BMC}_{ij} \\ \vdots \\ \text{BMC}_{Ncj} \\ \text{SL}_j \end{matrix} \begin{matrix} l_{1j}, l_{2j}, \dots, l_{ij}, \dots, l_{Ncj}, T_j \\ \left[\begin{array}{cccccccc} x & x & \dots & x & \dots & x & x \\ x & x & \dots & x & \dots & x & x \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & \vdots \\ x & x & \dots & x & \dots & x & x \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & \vdots \\ x & x & \dots & x & \dots & x & x \end{array} \right] \end{matrix} \quad (162)$$

La solución de la ecuación (155) se lleva a cabo mediante el algoritmo de Thomas de eliminación a bloques, mostrada en la sección 3.4.2. Esta ecuación ha convergido cuando se cumple el siguiente criterio:

$$\sigma = \left[\frac{\sum_{j=1}^{NP} \left(\sum_{i=1}^{Nc} \text{BMC}_{ij}^2 + \text{SL}_j^2 \right)}{NP(NC + 1)} \right]^{1/2} < 10^{-6} \quad (163)$$

DERIVADAS PARCIALES DE LOS BLOQUES A_j, B_j Y C_j.

Las derivadas parciales que definen los bloques A_j, B_j y C_j son los siguientes:

Matriz \bar{A}_j

Balances de material por componente, BMC_{ij}.

Etapas j=2,NP; i=1,NC

$$\frac{\partial \text{BMC}_{ij}}{\partial l_{ij-1}} = 1, \quad \frac{\partial \text{BMC}_{ij}}{\partial l_{kj-1}} = 0 \quad k \neq i, \quad \frac{\partial \text{BMC}_{ij}}{\partial T_{j-1}} = 0 \quad (164)(165)(166)$$

Ecuaciones de suma de flujos individuales de líquido, SL_j.

Etapas j=2,NP; i=1,NC

$$\frac{\partial \text{SL}_j}{\partial l_{ij-1}} = 0, \quad \frac{\partial \text{SL}_j}{\partial T_{j-1}} = 0 \quad (167)(168)$$

Matriz \bar{B}_j

Balances de material por componente, BMC_{ij}.

Etapas j=1,NP; i=1,NC

$$\begin{aligned} \frac{\partial \text{BMC}_{ij}}{\partial l_{ij}} = & - \left[\left(1 - \frac{LE_j}{L_j} \right) + K_{ij} \frac{V_j}{L_j} \left(1 + \frac{VE_j}{V_j} \right) \right] \\ & - l_{ij} \frac{V_j}{L_j} \left(1 + \frac{VE_j}{V_j} \right) \frac{\partial K_{ij}}{\partial l_{ij}} \end{aligned} \quad (169)$$

$$\frac{\partial \text{BMC}_{ij}}{\partial l_{kj}} = l_{ij} \frac{V_j}{L_j} \left(1 + \frac{VE_j}{V_j} \right) \frac{\partial K_{ij}}{\partial l_{kj}} \quad k \neq i \quad (170)$$

$$\frac{\partial \text{BMC}_{ij}}{\partial T_j} = l_{ij} \frac{V_j}{L_j} \left(1 + \frac{VE_j}{V_j} \right) \frac{\partial K_{ij}}{\partial T_j} \quad (171)$$

Ecuaciones de suma de flujos individuales de líquido, SL_j .
Etapas $j=1, NP$; $i=1, NC$

$$\frac{\partial SL_j}{\partial l_{ij}} = 1, \quad \frac{\partial SL_j}{\partial T_j} = 0 \quad (172) (173)$$

Matriz \bar{C}_j

Balances de material por componente, BMC_{ij} .
Etapas $j=1, NP-1$; $i=1, NC$

$$\frac{\partial BMC_{ij}}{\partial l_{ij+1}} = \frac{V_{j+1}}{L_{j+1}} \left[K_{ij+1} + l_{ij+1} \frac{\partial K_{ij+1}}{\partial l_{ij+1}} \right] \quad (174)$$

$$\frac{\partial BMC_{ij}}{\partial l_{kj+1}} = \frac{V_{j+1}}{L_{j+1}} l_{ij+1} \frac{\partial K_{ij+1}}{\partial l_{kj+1}} \quad k \neq i \quad (175)$$

$$\frac{\partial BMC_{ij}}{\partial T_{j+1}} = \frac{V_{j+1}}{L_{j+1}} l_{ij+1} \frac{\partial K_{ij+1}}{\partial T_{j+1}} \quad (176)$$

Ecuaciones de suma de flujos individuales de líquido, SL_j .
Etapas $j=1, NP-1$; $i=1, NC$

$$\frac{\partial SL_j}{\partial l_{ij+1}} = 0, \quad \frac{\partial SL_j}{\partial T_{j+1}} = 0 \quad (177) (178)$$

CALCULO DE LOS FLUJOS INDIVIDUALES DE VAPOR v_{ij} Y DE LOS FLUJOS TOTALES DE VAPOR V_j Y LIQUIDO L_j .

Las ecuaciones de equilibrio EQ_{ij} , ecuación (151) se resuelve para los flujos individuales de vapor v_{ij} , despejándolos directamente.

Las ecuaciones de balance de material total BMT_j y las ecuaciones de balance de energía BE_j , ecuaciones (152) y (153). se

pueden resolver en dos formas para obtener los flujos totales de vapor V_j y de líquido L_j .

El primer método se emplea cuando se tiene una columna de destilación con condensador y rehedridor, o una columna de absorción con rehedridor. En el caso de una columna de destilación, ya que se conocen los flujos de destilado y de reflujo para la etapa 1, V_1 y L_1 , se calcula V_2 de la ecuación (152). En la etapa 2, V_2 y L_2 se calculan. Despejando de la ecuación (152) L_2 y sustituyendo éste en la ecuación (153) se calcula V_3 , luego nuevamente con la ecuación (153) se calcula L_3 . De esta manera se calculan para cada etapa j las V_{j+1} y L_j , desde $j=2$ hasta $j=NP-1$, ya que en la etapa NP todos los flujos se conocen. Para una columna de absorción, L_1 el flujo de reflujo no se especifica, por lo que las ecuaciones (152) y (153) deben de resolverse para V_{j+1} y L_j desde la etapa 1 hasta la etapa $NP-1$.

El segundo método aplica para absorbedores, los cuales no tienen rehedridor ni condensador. En este caso debido a que no se conocen los flujos de destilado V_1 , ni de producto de fondos L_{NP} , las ecuaciones (152) y (153) para cada etapa deben de resolverse simultáneamente.

El procedimiento usado en este trabajo para resolver ambos casos, se describe a continuación.

Las ecuaciones de balance de material total BMT_j y de balance de energía BE_j , que deben de resolverse son las siguientes:

$$L_{j-1} - V_j - L_j + V_{j+1} = -F_j + LE_j + VE_j \quad (179)$$

$$L_{j-1} H_{Lj-1} - V_j H_{Vj} - L_j H_{Lj} + V_{j+1} H_{Vj+1} = -F_j H_{Fj} + LE_j H_{Lj} + VE_j H_{Vj} - Q_j \quad (180)$$

Al arreglar estas ecuaciones y las variables L_j y V_j , por etapa en orden de arriba hacia abajo, se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones lineales:

$$\begin{array}{l}
 \text{BMT}_1 \\
 \text{BE}_1 \\
 \text{BMT}_2 \\
 \text{BE}_2 \\
 \vdots \\
 \text{BMT}_j \\
 \text{BE}_j \\
 \vdots \\
 \text{BMT}_{NP} \\
 \text{BE}_{NP}
 \end{array}
 \begin{bmatrix}
 V_1 & L_1 & V_2 & L_2 & V_3 & \dots & L_{j-1} & V_j & L_j & V_{j+1} & L_{NP-1} & V_{NP} & L_{NP} \\
 -1 & -1 & 1 & & & & & & & & & & \\
 -H_{V1} & -H_{L1} & H_{L2} & & & & & & & & & & \\
 & 1 & -1 & -1 & 1 & & & & & & & & \\
 & & H_{L1} & -H_{V2} & -H_{L2} & H_{V3} & & & & & & & \\
 & & & & & & & & & & & & \\
 & & & & & & & 1 & -1 & -1 & 1 & & \\
 & & & & & & & H_{Lj-1} & -H_{Vj} & -H_{Lj} & H_{Vj+1} & & \\
 & & & & & & & & & & & & \\
 & & & & & & & & & & & 1 & -1 & -1 \\
 & & & & & & & & & & & H_{LNP-1} & -H_{VNP} & -H_{LNP}
 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
 V_1 \\
 L_1 \\
 V_2 \\
 L_2 \\
 \vdots \\
 V_j \\
 L_j \\
 \vdots \\
 V_{NP} \\
 L_{NP}
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 -F_1 + LE_1 + VE_1 \\
 -F_1 H_{F1} + LE_1 H_{L1} + VE_1 H_{V1} - Q_1 \\
 -F_2 + LE_2 + VE_2 \\
 -F_2 H_{F2} + LE_2 H_{L2} + VE_2 H_{V2} - Q_2 \\
 \vdots \\
 -F_j + LE_j + VE_j \\
 -F_j H_{Fj} + LE_j H_{Lj} + VE_j H_{Vj} - Q_j \\
 \vdots \\
 -F_{NP} + LE_{NP} + VE_{NP} \\
 -F_{NP} H_{FNP} + LE_{NP} H_{LNP} + VE_{NP} H_{VNP} - Q_{NP}
 \end{bmatrix}
 \quad (181)$$

Como puede observarse la matriz de términos independientes tiene una estructura de matriz tridiagonal a bloques. Por lo tanto la ecuación (181) puede reescribirse como:

$$\begin{bmatrix}
 \bar{B}_1 \\
 \bar{A}_2 \\
 \bar{C}_1 \\
 \bar{B}_2 \\
 \bar{C}_2 \\
 \vdots \\
 \bar{A}_{NP-1} \\
 \bar{B}_{NP-1} \\
 \bar{C}_{NP-1} \\
 \bar{A}_{NP} \\
 \bar{B}_{NP}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 X_1 \\
 X_2 \\
 \vdots \\
 X_{NP-1} \\
 X_{NP}
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 D_1 \\
 D_2 \\
 \vdots \\
 D_{NP-1} \\
 D_{NP}
 \end{bmatrix}
 \quad (182)$$

Donde:

$$X_j = \begin{bmatrix} V_j \\ L_j \end{bmatrix} \quad (183)$$

$$D_j = \begin{bmatrix} -F_j + LE_j + VE_j & \\ -F_j H_{Fj} + LE_j H_{Lj} + VE_j H_{Vj} & -Q_j \end{bmatrix} \quad (184)$$

$$\bar{A}_j = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & H_{Lj-1} \end{bmatrix} \quad (185)$$

$$\bar{B}_j = \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ -H_{Vj} & -H_{Lj} \end{bmatrix} \quad (186)$$

$$\bar{C}_j = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ H_{Vj+1} & 0 \end{bmatrix} \quad (187)$$

Este sistema de ecuaciones lineales se resuelve por el procedimiento de eliminación a bloques de Thomas, el cual ya ha sido descrito en la sección 3.4.2. En la aplicación del algoritmo de Thomas para la solución de la ecuación (181), X_j reemplaza a ΔX_j en la ecuación (65), ya que se obtienen las variables en vez de las correcciones de las mismas.

Columnas con rehervidor:

Para una columna con condensador el flujo de destilado V_1 y/o LE_1 y la relación de reflujo RR son conocidas, por tanto de la definición de relación de reflujo tenemos:

$$RR = \frac{L_1}{V_1 + LE_1} \quad (188)$$

En un condensador parcial:

$$L_1 = RR (V_1 + LE_1) \quad (189)$$

y para el condensador total:

$$L_1 = RR (LE_1) \quad (170)$$

Puesto que V_1 se conoce y L_1 se calcula fácilmente, las ecuaciones (179) y (180) para la etapa 1, se eliminan del sistema de ecuaciones lineales, ecuación (181). Además la matriz \bar{A}_2 y el vector D_2 son modificados de la siguiente manera:

$$\bar{A}_2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (191)$$

$$D_2 = \begin{bmatrix} -F_2 + LE_2 + VE_2 - L_1 \\ -F_2 H_{F2} + LE_2 H_{L2} + VE_2 H_{V2} - Q_2 - L_1 H_{L1} \end{bmatrix} \quad (192)$$

En una columna sin condensador, L_1 se calcula a partir de las ecuaciones (179) y (180) para la etapa 1, combinándolas para eliminar V_2 :

$$L_1 = \frac{F_1 (H_{V2} - H_{F1}) - V_1 H_{V2} - VE_1 (H_{V2} - H_{V1})}{(H_{V2} - H_{L1})} \quad (193)$$

Por lo que no es necesario incluir las ecuaciones (179) y (180) para la etapa 1, en el sistema de ecuaciones lineales a resolver, ecuación (181).

Si la columna tiene rehervidor, las ecuaciones (179) y (180) para la etapa NP, no necesitan ser incluidas en el sistema de ecuaciones lineales dado por la ecuación (181), debido a que al efectuar la eliminación y llegar a la etapa NP todos los flujos son conocidos. Debido a esto las matrices \bar{A}_{NP} y \bar{D}_{NP} y el vector D_{NP} se eliminan.

Columnas sin rehervidor:

Cuando existe condensador y este es parcial, el flujo de destilado vapor V_1 no se especifica y por lo tanto el balance de material total para la etapa 1 es el siguiente:

$$V_1 = F_1 + V_2 - L_1 - LE_1 - VE_1 \quad (194)$$

y de la ecuación (188):

$$L_1 = \frac{RR(F_1 + V_2 - VE_1)}{(1 + RR)} \quad (195)$$

Si el condensador es total, el flujo de destilado líquido LE_1 , no se especifica y el balance de material total para este caso es:

$$LE_1 = F_1 + V_2 - L_1 - VE_1 \quad (196)$$

y

$$L_1 = \frac{RR(F_1 + V_2 - VE_1)}{(1 + RR)} \quad (197)$$

Al resolver la ecuación (181) para columnas sin rehervidor, las ecuaciones (179) y (180) para la etapa 1 no se consideran en el sistema de ecuaciones lineales. Debido a esto las matrices \bar{B}_1 y \bar{C}_1 y el vector D_1 desaparecen, en tanto que las matrices \bar{A}_2 y \bar{B}_2 y el vector D_2 se modifican de la siguiente manera:

$$\bar{A}_2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (198)$$

$$\bar{B}_2 = \begin{bmatrix} \left(\frac{RR}{1 + RR} - 1 \right) & -1 \\ \left(\frac{H_{L1} RR}{1 + RR} - H_{V2} \right) & -H_{Lj} \end{bmatrix} \quad (199)$$

$$D_2 = \begin{bmatrix} -F_2 + LE_2 + VE_2 - \left(\frac{RR}{1 + RR} \right) (F_1 - VE_1) \\ -F_2 H_{F2} + LE_2 H_{L2} + VE_2 H_{V2} - \left(\frac{H_{L1} RR}{1 + RR} \right) (F_1 - VE_1) \end{bmatrix} \quad (200)$$

Una vez calculados los flujos totales de líquido y vapor L_j y V_j para las etapas $j=2$ hasta la etapa NP, con V_2 conocida, calculamos L_1 con la ecuación (197) y sustituyendo éste en la ecuación (194) calculamos V_1 , esto para un condensador parcial. En un condensador total con la ecuación (197) calculamos L_1 y luego con la ecuación (196) calculamos el flujo de destilado líquido LE_1 .

En columnas sin condensador, puesto que V_1 no está especificada, L_1 no puede calcularse, por lo tanto la ecuación (181) debe resolverse para todas las etapas.

CALCULO DE LAS CARGAS TERMICAS DE CONDENSADOR Y REHERVIDOR.

Para calcular las cargas térmicas de condensador y rehervidor, puesto que las entalpías han sido calculadas como función de la presión, temperatura y composición, y una vez calculados los flujos totales de líquido L_j y vapor V_j , se efectúa un balance de energía alrededor de la etapa 1 y de la etapa NP, calculándose las cargas térmicas.

Para la etapa 1 tenemos:

$$Q_1 = -F_1 H_{F1} + (L_1 + LE_1) H_{L1} + (V_1 + VE_1) H_{V1} - V_2 H_{V2} \quad (201)$$

y en la etapa NP:

$$Q_{NP} = -F_{NP} H_{FNP} + (L_{NP} + LE_{NP}) H_{LNP} + (V_{NP} + VE_{NP}) H_{VNP} - V_{NP-1} H_{VNP-1} \quad (202)$$

La convergencia en el método de BMC-SFL se ha alcanzado cuando se cumple el siguiente criterio:

$$\sigma = \left[\frac{(T_j^{(k+1)} - T_j^{(k)})^2}{NP} \right] < 0.01 \quad (203)$$

El diagrama de flujo de la figura 3.7 muestra el algoritmo de cálculo del método de BMC-SFL.

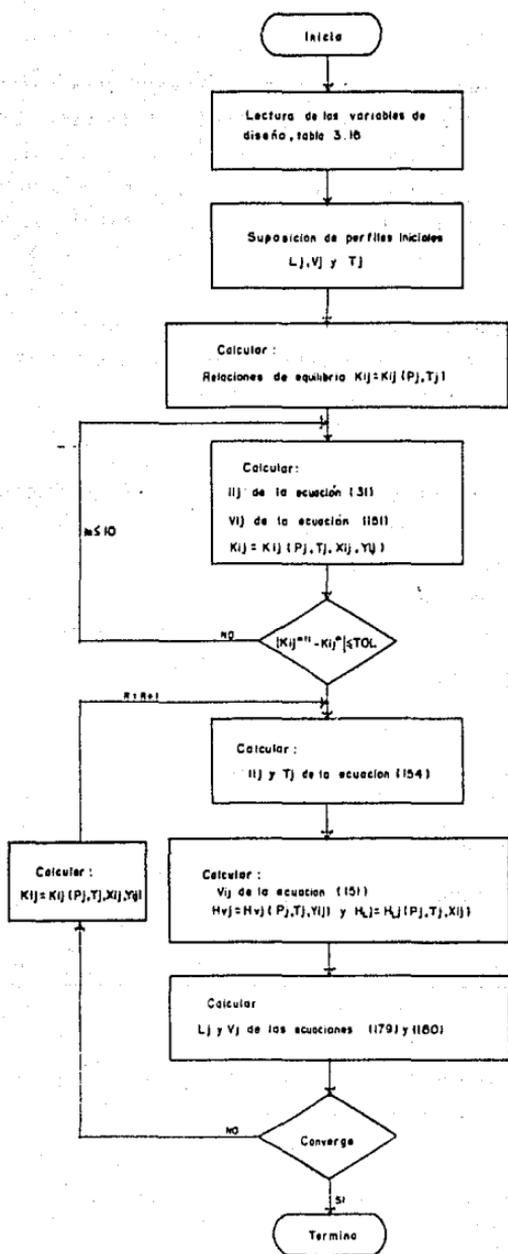


FIGURA 3.7 Algoritmo de cálculo del método de BMC-SFL.

CAPITULO 4

DESCRIPCION DEL PROGRAMA DE SIMULACION DE COLUMNAS DE DESTILACION Y ABSORCION AL ESTADO ESTACIONARIO.

El Simulador de Columnas de Destilación y Absorción, SIMDES, es un programa de computadora digital, realizado en FORTRAN 77. Este programa calcula el balance de materia y energía en columnas de destilación y absorción, ya sea individuales o interconectadas en serie, en estado estacionario, mediante métodos rigurosos.

El programa SIMDES puede ser usado para llevar a cabo el diseño básico del equipo de separación, así como el análisis y la optimización de procesos de separación nuevos o de los ya existentes en las plantas petroquímicas, de refinación del petróleo y de procesamiento químico; mediante la simulación.

Para llevar a cabo la simulación de un proceso de separación en una etapa o en etapas múltiples, es conveniente disponer del diagrama de flujo del proceso, que contenga los equipos que integran el mismo, así como la numeración de las corrientes que interrelacionan dichos equipos. A partir de este diagrama de flujo se definirá la configuración o topología para la simulación del proceso.

Cada equipo de separación: tanque "flash" y columnas de destilación y absorción, se representa por un modelo matemático equivalente a un módulo del programa SIMDES. La solución de cada módulo, se logra considerando los datos de las corrientes relacionadas al módulo y los parámetros de diseño del mismo.

La información termodinámica necesaria para cálculos de procesos de separación, se genera por un paquete de propiedades termodinámicas. Este paquete está integrado por un conjunto de correlaciones para la predicción de relaciones de equilibrio y entalpías de compuestos puros y mezclas.

El paquete de propiedades termodinámicas interactúa con un archivo de constantes termofísicas de compuestos puros. Para componentes no disponibles en el archivo, las constantes termofísicas pueden ser leídas por el programa SIMDES, y usadas en una simulación, o ser almacenadas en el archivo.

A continuación se presenta una descripción general del programa de cómputo desarrollado en este trabajo, del objetivo de las subrutinas que integran el programa SIMDES y de la entrada de datos del mismo. Finalmente se presenta un ejemplo de simulación.

4.1 ORGANIZACION DEL PROGRAMA SIMDES.

El programa SIMDES esta constituido por las siguientes paquetes básicos:

1. Paquete ejecutivo.

Este paquete tiene la función de controlar y dirigir la ejecución de la simulación. Está integrado por una serie de subrutinas que leen datos, guardan información para su posterior uso e imprimen tablas de datos y resultados de una simulación.

2. Paquete de módulos de simulación.

Este paquete está integrado por un conjunto de modelos matemáticos, que representa a los equipos de separación de uso común en las plantas petroquímicas, de refinación del petróleo y de procesamiento químico, como son los tanques "flash" y las columnas de destilación y absorción.

3. Paquete de propiedades termodinámicas.

El paquete de propiedades termodinámicas consta de varias correlaciones: ecuaciones de estado y un modelo de solución, para el cálculo de las relaciones de equilibrio y entalpías de líquido y vapor, de sistemas formados por un componente puro o mezclas. Estas correlaciones pueden aplicarse a cálculos con componentes inorgánicos, orgánicos, compuestos no polares y polares.

4. Banco de datos de constantes termofísicas.

Las correlaciones para el cálculo de propiedades termodinámicas, requiere del uso de constantes termofísicas de componente puro. Para evitar la lectura de estas constantes en cada simulación, se ha creado un archivo con las constantes termofísicas de los compuestos químicos presentes en los problemas de separación resueltos en este trabajo, y que comprenden compuestos comúnmente usados en las plantas petroquímicas, de refinación del petróleo y de procesamiento químico.

En la figura 4.1 se muestra el diagrama de bloques de la organización y la interrelación de los paquetes que integran el programa SIMDES. La figura 4.2 presenta un diagrama de bloques donde se muestran todas las subrutinas que integran este programa, así como su interrelación. A continuación se describe cada paquete con más detalle.

4.2 PAQUETE EJECUTIVO.

4.2.1 CONTROL DE LA SIMULACION.

El programa ejecutivo o principal como parte central del Paquete Ejecutivo, tiene las funciones de dirigir y controlar:

1. La lectura de la información necesaria para llevar a cabo la simulación.
2. La secuencia de ejecución de los módulos y la transferencia de información entre ellos.
3. La impresión de los resultados de la simulación.

En el diagrama de bloques de la figura 4.2 se puede observar la interrelación del programa principal y las demás subrutinas del programa SIMDES.

4.2.2 LECTURA DE INFORMACION PARA LA SIMULACION.

Los datos requeridos por el programa SIMDES, son proporcionados en formato NAMELIST. De acuerdo al tipo de datos, estos pueden clasificarse de la siguiente manera:

-Información general: Comprende datos acerca de la planta que se va a simular; como nombre de la planta y función de la misma, fecha en que se realizó la simulación e iniciales del usuario del programa.

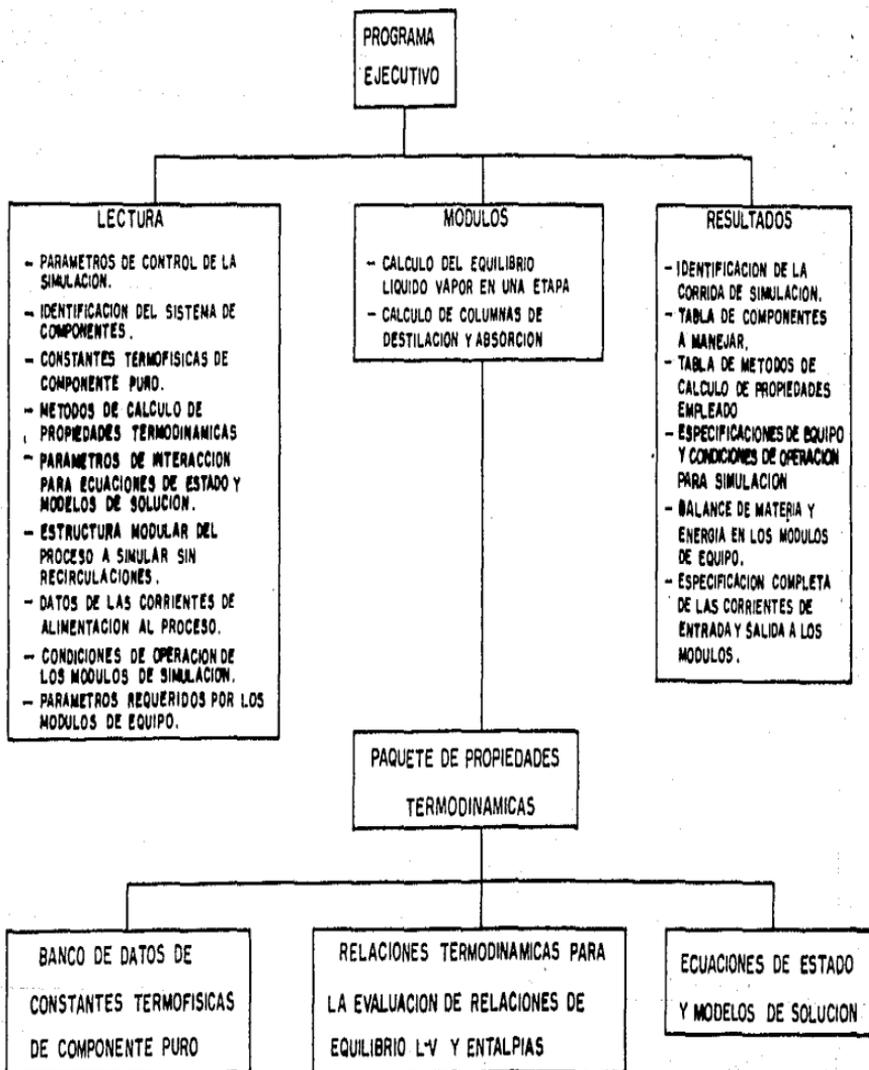


FIGURA 4.1 Paquetes que integran el programa SIMDE y su interrelación.

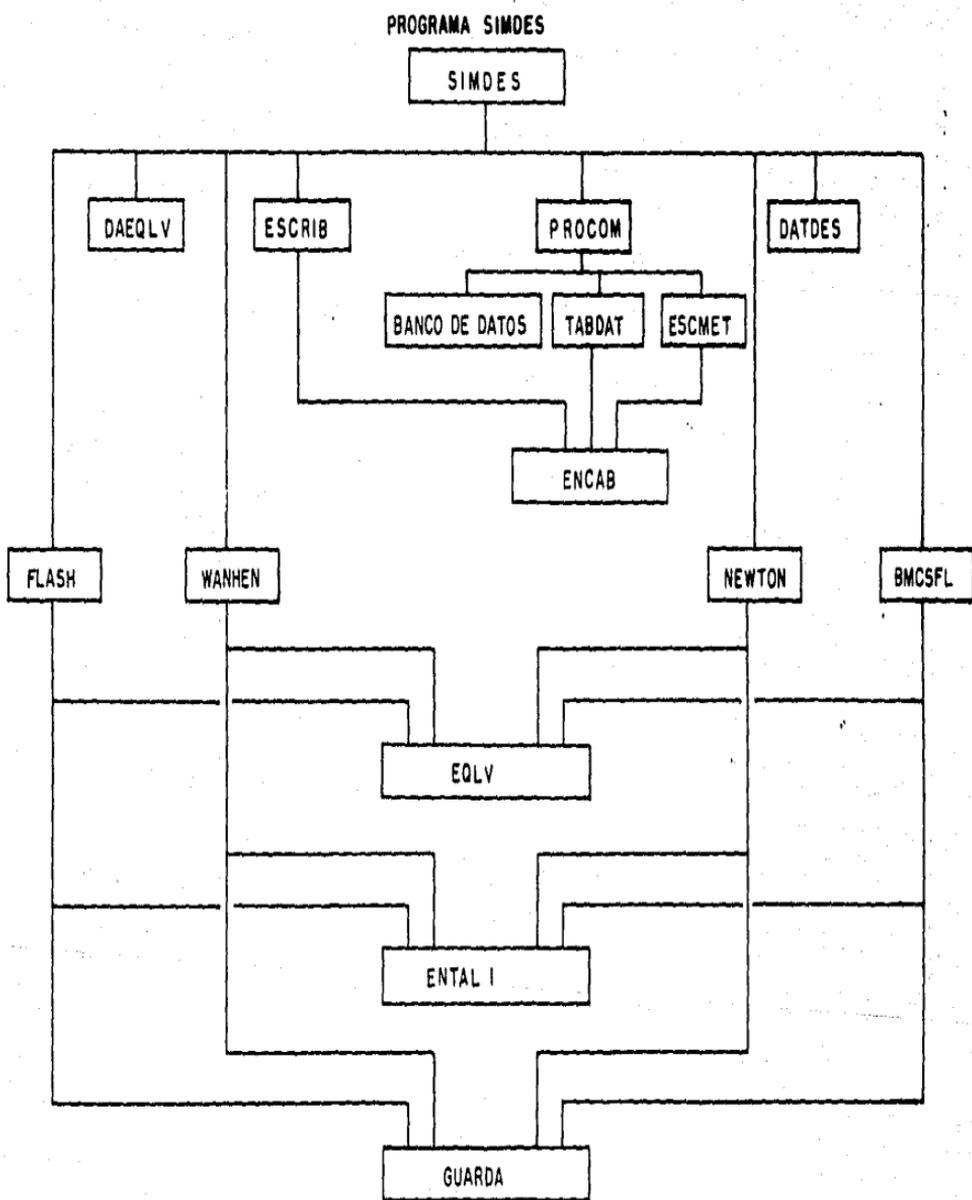


FIGURA 4.2 Diagrama de bloques de las subrutinas que integran el programa SIMDES y su interrelación.

-Parámetros de control de la simulación: Estos son variables que indican el inicio y fin de la simulación, la impresión o no de las constantes de componente puro y de los métodos de cálculo de las propiedades termodinámicas, así como para indicar la modificación o ampliación del archivo.

-Identificación del sistema de componentes: El número de componentes y su número de identificación en el banco de datos son las únicas variables que se requieren para definir las constantes termofísicas de los componentes del sistema.

-Constantes termofísicas de los componentes puros: Cuando el número de identificación de un componente es igual a cero, es necesario proporcionar estas constantes.

-Métodos de cálculo de propiedades termodinámicas: Mediante índices se indica el método para el cálculo de las relaciones de equilibrio y de las entalpías de líquido y vapor, y si se van a leer parámetros de interacción para las ecuaciones de estado y el modelo de solución del paquete de propiedades termodinámicas.

-Parámetros de interacción de las ecuaciones de estado y modelos de solución: El tratamiento de mezclas, sobre todo aquellas que se desvían fuertemente del comportamiento ideal, requieren del uso de parámetros de corrección para las correlaciones de predicción de propiedades termodinámicas.

-Estructura modular del proceso de separación sin recirculaciones: El usuario debe proporcionar los datos de los módulos de acuerdo a la secuencia de cálculo elegida por él. Los datos comprenden el tipo de módulo y las corrientes relacionadas a éste, variables para el control de los resultados intermedios, máximo número de iteraciones y tolerancia para la convergencia. Las configuraciones de los procesos de separación que se pueden simular no incluye procesos con recirculación.

-Datos de las corrientes de alimentación al proceso de separación: Los datos que se requieren para definir completamente una corriente de alimentación son: el flujo molar, la fracción molar y dos de las variables que especifican un cálculo "flash", presión, temperatura, vaporización o carga térmica.

-Condiciones de operación de los módulos: Para el módulo de simulación del equilibrio líquido-vapor en una etapa, sólo se especifican las variables necesarias para un cálculo "flash". Para los módulos de simulación de columnas de destilación y absorción, se requiere especificar; la presión de operación, la caída de presión por etapa y en el condensador, el tipo de destilado y su flujo, número de alimentaciones y el flujo de las mismas, número de extracciones laterales de líquido y vapor y su flujo, y el número de intercambios térmicos en la columna sin incluir condensador ni rehervidor y su flujo de calor.

-Parámetros de equipo requeridos por los módulos: En los módulos de simulación de columnas de destilación y absorción se especifican: la relación de reflujo, el número de etapas teóricas, la posición de las etapas de alimentación, y la localización de las etapas con salidas laterales de líquido, vapor e intercambio térmico en la columna.

4.2.3 IMPRESION DE RESULTADOS DE LA SIMULACION.

La información proporcionada por el programa SIMDES es de cinco tipos:

1. Datos del sistema de componentes: Para cualquier simulación, la primera información proporcionada por SIMDES, es una tabla de constantes termofísicas características de los componentes involucrados. Esta tabla proporciona la siguiente información:

- Número de identificación del componente en la base de datos.
- Nombre del componente.
- Peso molecular.

- Temperatura normal de ebullición.
- Presión, temperatura, volumen y factor acéntrico críticos.

Para componentes no disponibles en la base de datos de constantes termofísicas, el número de identificación es cero. Si se desea la impresión de esta tabla puede omitirse.

2. Impresión de métodos de cálculo de propiedades termodinámicas: Esta consiste de una tabla donde se especifican los métodos de cálculo de las relaciones de equilibrio y de las entalpías de líquido y vapor, y su número de identificación, además se indica si se usaron parámetros de interacción para las ecuaciones de estado y modelos de solución. Esta impresión es opcional.

3. Impresión de información de módulos empleados en la simulación. Esta información consiste de los siguientes datos:

- Número secuencial del módulo dentro de la simulación.
- Nombre del módulo.
- Tipo de cálculo realizado o método empleado.
- Condiciones de operación del equipo.
- Parámetros de equipo proporcionados por el usuario
- Parámetros y datos calculados por el módulo.

4. Impresión de corrientes numeradas: Para cada módulo se imprimen las corrientes de entrada y salida, siempre y cuando el cálculo del módulo se haya terminado sin error y la corriente exista y esté numerada. La información de este tipo que proporciona SIMDES es la siguiente:

- Número de corriente.
- Presión.
- Temperatura.
- Vaporización.
- Entalpia.
- Fase.
- Composición.

5. Impresión de mensajes de error: En la impresión de resultados de una simulación, SIMDES puede suministrar información sobre situaciones anormales o de error en el cálculo de algún módulo, o en alguna especificación dada por el usuario. Los mensajes se pueden agrupar de la siguiente manera:

- # "Mensaje", indica advertencia sobre una situación anormal corregida durante la ejecución.
- ## "Mensaje", indica la existencia de un error no fatal.
- ### "Mensaje", indica un error fatal que provoca la terminación de la simulación.

La figura 4.3 es un diagrama de bloques donde se muestran las subrutinas que integran el paquete ejecutivo.

4.3 PAQUETE DE MODULOS DE SIMULACION.

4.3.1 MODULO DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR EN UNA ETAPA.

Este módulo efectúa la simulación de diversas operaciones de separación en una etapa, que involucran la existencia del equilibrio líquido-vapor.

El módulo de equilibrio líquido-vapor en una etapa, se usa en la definición de la fase y las composiciones de equilibrio de una corriente de proceso, así como del estado térmico de la misma. La corriente de proceso puede ser una corriente de entrada al diagrama de flujo de simulación, o una corriente intermedia del mismo. Este módulo también puede ser usado para simular tanques de separación instantánea o tanques "flash".

Las opciones de cálculo de este módulo son:

OPCIÓN	TIPO DE CALCULO
11	Temperatura de burbuja.
12	Temperatura de rocío.

PAQUETE EJECUTIVO

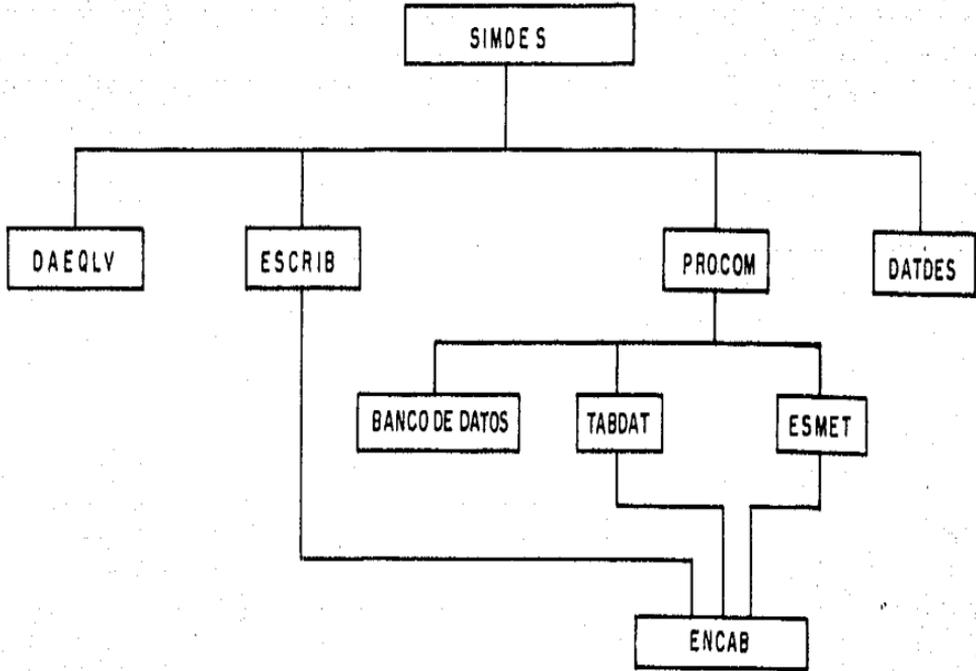


FIGURA 4.3 Diagrama de bloques de las subrutinas que integran el paquete ejecutivo y su interrelación.

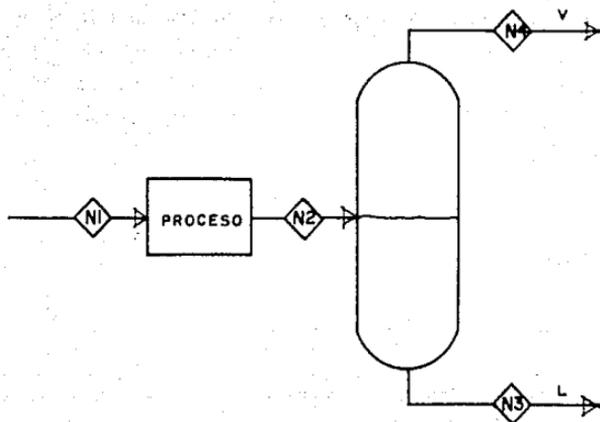
OPCIÓN	TIPO DE CALCULO
13	Presión de burbuja.
14	Presión de rocío.
15	"Flash" isotérmico.
16	"Flash" a vaporización fija.
17	"Flash" adiabático de puntos de ebullición cercanos.
18	"Flash" adiabático de puntos de ebullición alejados.
19	"Flash" adiabático de sistemas altamente no ideales.

Los datos requeridos por el módulo de equilibrio líquido-vapor en una etapa son los siguientes:

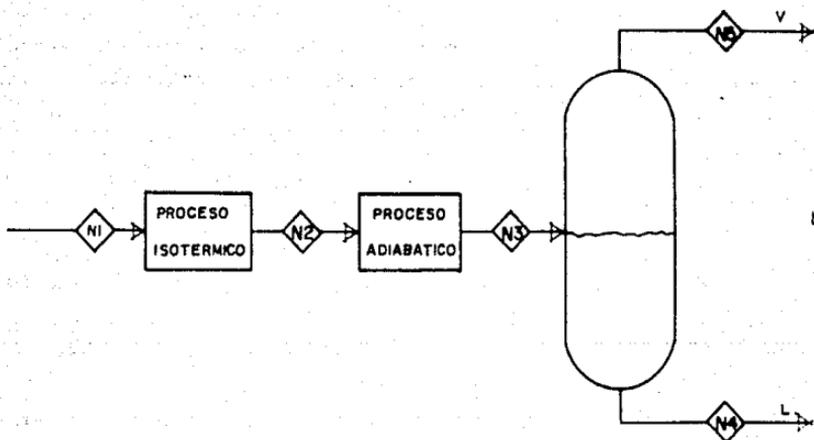
OPCIÓN	DATOS REQUERIDOS
11	Presión de burbuja.
12	Presión de rocío.
13	Temperatura de burbuja.
14	Temperatura de rocío.
15	Presión y temperatura de operación.
16	Presión y vaporización de operación.
17-19	Presión de operación y entalpía de alimentación ó presión de operación y presión y temperatura de alimentación.

Si el módulo es de entrada al diagrama de flujo de simulación, también deben leerse la composición, y el flujo de la corriente de alimentación al mismo.

La figura 4.4.a muestra un esquema del módulo de equilibrio líquido-vapor en una etapa para las opciones 11 a 16. La figura 4.4.b muestra el esquema para las opciones 17 a 19. Como puede observarse en esta última figura, si no se especifica como dato la entalpía de la alimentación, deben especificarse la presión y la temperatura de la alimentación, para que el módulo efectúe un cálculo de "flash" isotérmico previamente al cálculo de "flash" adiabático.



a)



b)

FIGURA 4.4 Representación esquemática del módulo de equilibrio líquido-vapor en una etapa.

a) Opciones 1-6

b) Opciones 7-9

4.3.2 MODULOS DE SIMULACION DE COLUMNAS DE SEPARACION MULTITETAPA.

Estos módulos efectúan la simulación en columnas de separación multietapa, cuyo comportamiento se puede describir por el principio termodinámico de etapa teórica de equilibrio, tales como columnas de destilación, absorción, destilación extractiva y de destilación azeotrópica.

Las columnas de separación pueden simularse por tres métodos diferentes:

OPCIÓN	METODO DE CALCULO
20	Wang-Henke.
30	Naphtali-Sandhol.
40	BMC-SFL.

Estos métodos de cálculo consisten en el planteamiento de un balance riguroso de materia y energía etapa por etapa. La forma de plantear estas ecuaciones, el orden de solución, la técnica matemática usada para la solución de las ecuaciones del modelo y como consecuencia sus rangos de aplicación, son las características que distinguen a estos métodos.

Los datos requeridos para estos módulos comprenden:

- Método de cálculo de columna de separación.
- Número de etapas teóricas, incluyendo condensador y rehervidor, así como la localización de las mismas.
- Número y localización de las etapas teóricas con extracciones de líquido y vapor, así como el flujo.
- Número y localización de las etapas teóricas con intercambio térmico, y su respectivo flujo de calor.
- Flujo de destilado líquido y vapor.
- Relación de reflujo en el domo.
- Relación de reflujo en el fondo.
- Presión de operación.

- Eficiencia de etapa.
- Caida de presión por etapa.
- Caida de presión en el condensador y el rehervidor.

Además de estos datos pueden darse también estimados para la temperatura de domos y fondos, perfiles de temperatura, de flujos totales de líquido y vapor, con el propósito de ayudar a la convergencia.

Con estos módulos se pueden simular columnas de separación con 10 componentes y hasta 50 etapas teóricas incluyendo condensador y rehervidor, con alimentación, extracciones laterales de líquido y vapor e intercambio térmico en cada etapa. El SIMDES no está limitado a estas dimensiones, pueden tenerse otras fácilmente. La figura 4.5 presenta el esquema general de los módulos de simulación de columnas de separación.

Los resultados proporcionados por estos módulos, están separados en tres grupos:

El primer grupo consiste de una tabla con los datos proporcionados por el usuario, e incluye:

- Número secuencial de módulo.
- Nombre del módulo.
- Método de cálculo de columna de separación.
- Número de etapas teóricas.
- Etapas de alimentación y flujo.
- Etapas de extracción de líquido y vapor y flujo.
- Etapas con intercambio térmico y flujo.
- Flujo de destilado.
- Flujo de fondo.
- Relación de reflujo.
- Presión de operación.

El segundo grupo de resultados consiste en;

- Supuestos iniciales para los perfiles de;

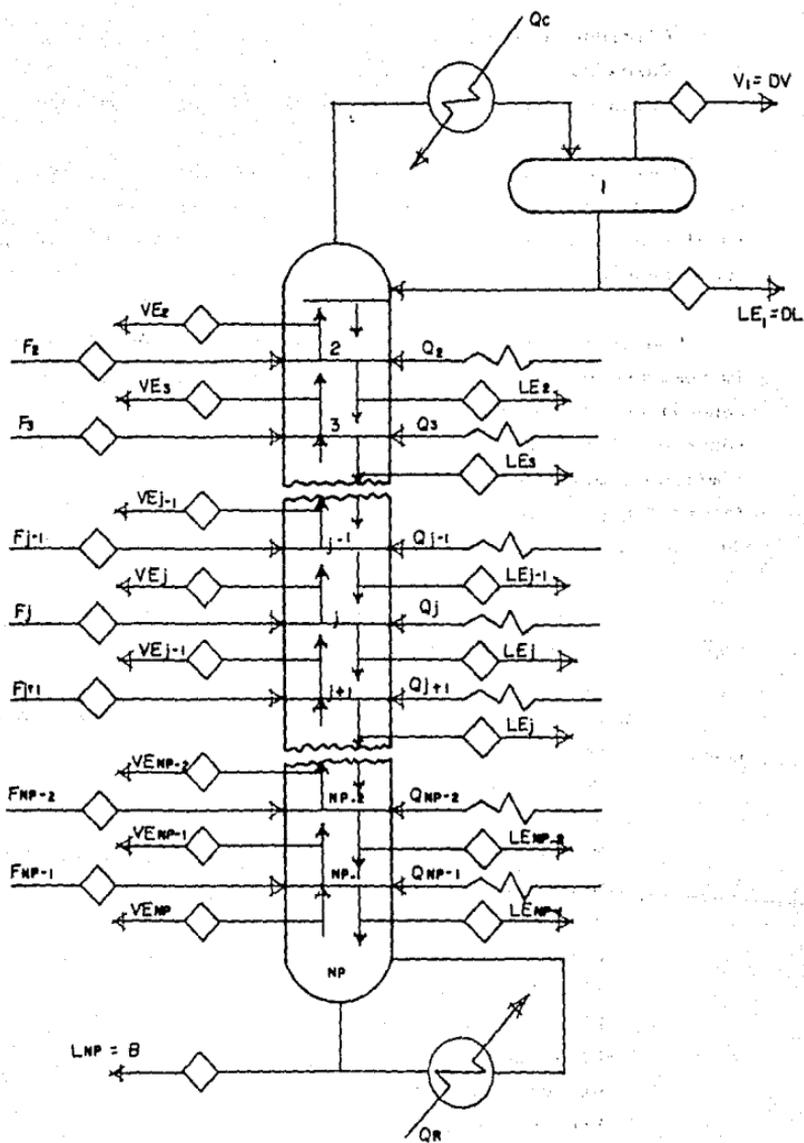


FIGURA 4.6 Representación esquemática del módulo de simulación de columnas de destilación y absorción.

- Presión, temperatura, flujos totales y entalpías de líquido y vapor.
- Flujos y entalpías de alimentación.
- Flujos de extracción de líquido y vapor.
- Composiciones de líquido y vapor, y relaciones de equilibrio.
- Resultados para las iteraciones intermedias, los cuales consisten de la información anterior, teniéndose adicionalmente para cada etapa:
 - El perfil de cargas térmicas.
 - Error en la convergencia.
- Resultados finales, los cuales consisten en la información de los dos puntos anteriores para la última iteración, siempre y cuando se haya alcanzado convergencia. Además se reportan;
 - Las cargas térmicas del condensador y del rehervidor.

El tercer grupo de resultados consiste del reporte de las corrientes de entrada y salida del módulo, que se imprimen a través del programa principal.

En la figura 4.6 se puede observar un diagrama de bloques de las subrutinas del paquete de módulos de simulación.

4.4 PAQUETE DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS.

En la simulación de procesos de separación líquido-vapor, ya sea en una etapa o en etapas múltiples, sólo se requiere de la evaluación de dos propiedades termodinámicas, estas son:

- Relaciones de equilibrio líquido-vapor y
- Entalpías de líquido y vapor.

Los métodos de cálculo disponibles son aplicables a sistemas de: hidrocarburos ligeros, compuestos orgánicos e inorgánicos, polares y no polares, característicos de procesos de refinación, de petroquímica y de la industria química.

PAQUETE DE MODULOS DE SIMULACION

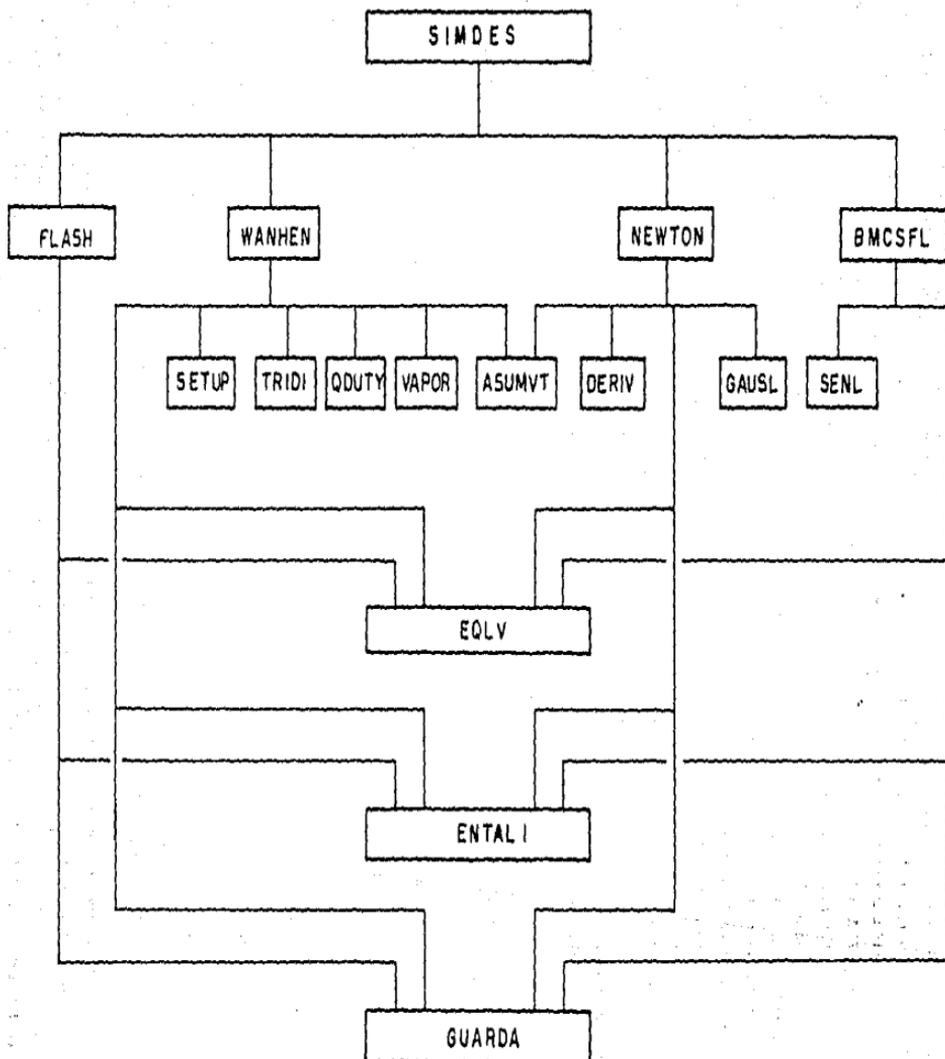


FIGURA 4.6 Diagrama de bloques de las subrutinas que integran el paquete de módulos de simulación y su interrelación.

4.4.1 RELACIONES DE EQUILIBRIO.

El cálculo de las relaciones de equilibrio se efectúa a través de la evaluación de las fugacidades de los componentes del sistema en cada fase, en función de la temperatura, presión y composición; y del criterio de equilibrio, el cual consiste en la igualdad de fugacidades de cada componente en todas las fases presentes.

La fugacidad de los componentes en fase líquida puede ser evaluada por dos procedimientos: cálculo del coeficiente de actividad del componente en la mezcla líquida y de la fugacidad de dicho componente puro en fase líquida a las condiciones de referencia, o determinación del coeficiente de fugacidad a partir de una ecuación de estado. En fase vapor se utiliza el coeficiente de fugacidad evaluado por medio de ecuaciones de estado.

Los métodos de los que dispone el programa SIMDES para el cálculo de las relaciones de equilibrio son los siguientes:

OPCIÓN	METODO DE CALCULO
	Ecuaciones de estado:
1	Soave-Mathias.
2	Peng-Robinson.
3	Soave.
	Ecuación de estado/Modelo de solución:
4	Virial/UNIQUAC.

4.4.2 ENTALPIAS.

La entalpía de una mezcla a ciertas condiciones de presión, temperatura y composición se calcula en dos pasos: entalpía de una mezcla de gases ideales a la temperatura y composición del sistema y presión cero, y desviación isotérmica de entalpía a la presión y composición del sistema.

La entalpía de gas ideal se calcula por medio de polinomios en

función de la temperatura, y su base es entalpía cero para gas ideal a 300 Kelvin.

La desviación isotérmica de entalpía se obtiene por métodos basados en ecuaciones de estado o en modelos de solución.

En el SIMDES las entalpías de líquido y vapor se pueden calcular mediante los siguientes métodos:

OPCIÓN	METODO DE CALCULO
	Ecuaciones de estado:
1	Soave-Mathias.
2	Peng-Robinson.
3	Soave.
	Ecuación de estado/Modelo de solución:
4	Virial/UNIQUAC.
5	Virial/UNIQUAC con cálculo de entalpía de exceso.

Los parámetros de interacción binaria y los parámetros de asociación y solvatación para las ecuaciones de estado y el modelo de solución debe proporcionarlos el usuario.

La figura 4.7 presenta el diagrama de bloques de las subrutinas que integran el paquete de métodos de cálculo de propiedades termodinámicas del SIMDES.

4.5 BANCO DE DATOS DE CONSTANTES TERMOFISICAS.

Actualmente el banco de datos cuenta con constantes termo físicas para 48 componentes puros, que comprenden; hidrocarburos ligeros, compuestos orgánicos polares y no polares, y compuestos inorgánicos incondensables. El número de componentes en el banco de datos puede aumentarse con facilidad, ya que el programa SIMDES cuenta con las opciones para introducir nuevos componentes, o modificar los ya existentes.

PAQUETE DE METODOS DE CALCULO DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS

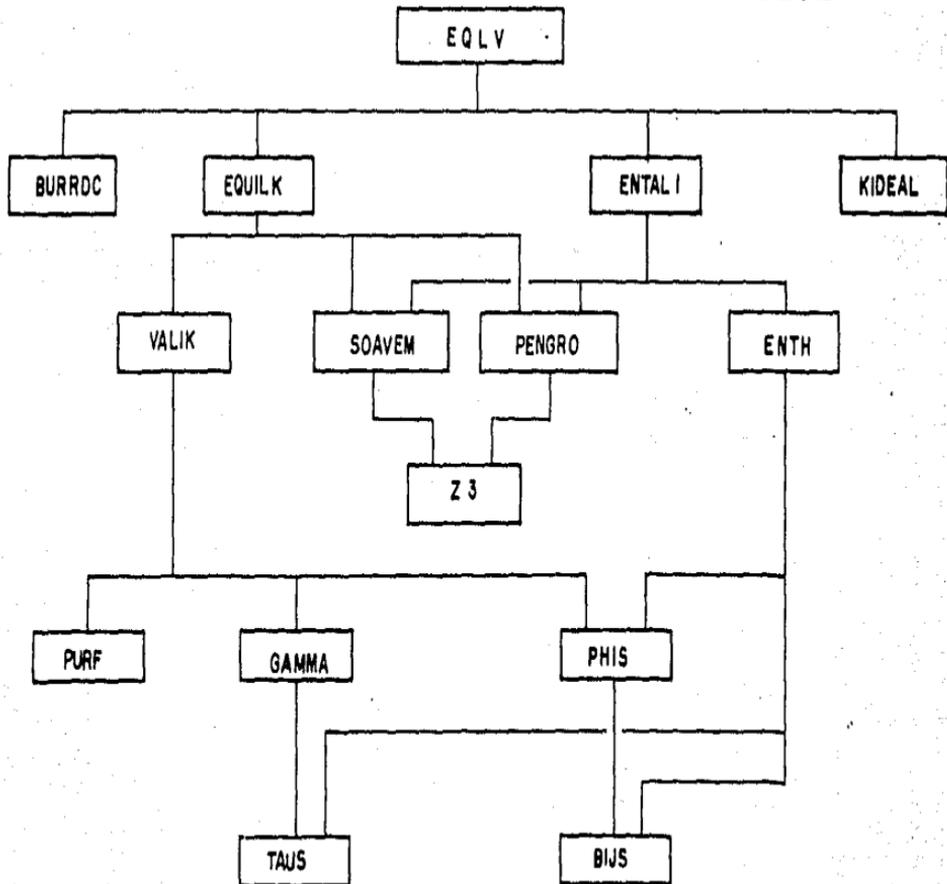


FIGURA 4.7 Diagrama de bloques de las subrutinas que integran el paquete de métodos de cálculo de propiedades termodinámicas y su interrelación.

Las constantes termofísicas de los componentes puros incluidas en el banco de datos, se obtuvieron de las publicaciones de Reid y colaboradores(55) y de Prausnitz y colaboradores(53), y son las siguientes:

- Número de identificación.
- Fórmula.
- Nombre.
- Peso molecular.
- Temperatura normal de ebullición.
- Temperatura crítica.
- Presión crítica.
- Volumen crítico.
- Factor de compresibilidad crítico.
- Factor acéntrico.
- Momento dipolo.
- Constantes de capacidad calorífica (cuatro).
- Constantes de presión de vapor (tres).
- Parámetro de volumen característico de O'Connell.
- Parámetro de la ecuación de Rackett.
- Radio de giro.
- Parámetros de la ecuación de UNIQUAC (R,Q,QP).
- Constantes de fugacidad en el estado estandar (cinco).

Los componentes incluidos en el banco de datos son:

No. ident.	Nombre	No. ident.	Nombre.
19	Hidrógeno	172	Acetato de etilo
20	Agua	181	n-Butano
44	Monóxido de carbono	182	i-Butano
50	Cloroformo	183	n-Butanol
55	Ác. Fórmico	223	n-Pentano
61	Metano	224	i-Pentano
62	Metanol	242	Benceno
86	Acetonitrilo	243	Fenol
88	Etileno	247	Ciclohexeno
90	1,2-Dicloroetano	249	Ciclohexano

No. ident.	Nombre	No. ident.	Nombre.
94	Ac. Acético	250	Metilciclohexano
100	Etano	271	n-Hexano
102	Etolol	286	Tolueno
110	Acrilonitrilo	305	Metilciclohexano
120	Propileno	308	n-Heptano
122	Acetona	325	Etilbenceno
129	Acetato de metilo	344	Etilciclohexano
132	Propano	354	n-Octano
133	1-Propanol	389	n-Nonano
167	Metil etil cetona	418	n-Decano
		469	Furfural

Los números de identificación de los componentes corresponden a los proporcionados por Reid y colaboradores(55).

4.6 OBJETIVO DE LAS SUBROUTINAS DEL PROGRAMA SIMDES.

En esta sección se presenta el objetivo de cada una de las subrutinas que integran el programa SIMDES.

4.6.1 SUBROUTINAS DE CONTROL, LECTURA, GUARDADO E IMPRESION DE RESULTADOS DE LA SIMULACION.

PROGRAMA PRINCIPAL.

La función del programa principal es controlar y dirigir: la secuencia de lectura de la información necesaria para la simulación, del orden de ejecución de los módulos y de la impresión de las corrientes de entrada y salida de los módulos, que fueron numeradas.

DAEQLV.

Lectura de datos para el módulo de simulación del equilibrio líquido-vapor en una etapa.

DATDES.

Lectura de datos para los módulos de simulación de columnas de separación multietapa.

PROCOM.

Lectura de las constantes termofísicas de los componentes puros del sistema a simular, ya sea de información proporcionada por el usuario o del banco de datos, y lectura de los parámetros de interacción para las ecuaciones de estado y el modelo de solución. Esta subrutina también se encarga de la creación y modificación del archivo donde se almacenan las constantes termofísicas.

ENCAB.

Impresión de encabezados en los reportes escritos de los resultados de la simulación.

ESCRIB.

Impresión de los resultados de las corrientes de entrada y salida de los módulos.

ESCMET.

Impresión de los métodos de cálculo de las propiedades termodinámicas.

GUARDA.

Almacena los resultados de las corrientes de la simulación para su posterior uso o impresión.

TABDAT.

Impresión de una tabla con las propiedades termofísicas más importantes de los componentes empleados en la simulación.

4.6.2 SUBROUTINAS DE CALCULO DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS.

EQLV.

Calcula el equilibrio líquido-vapor en una etapa, bajo diferentes condiciones de presión, temperatura, vaporización y carga térmica, además de las composiciones del sistema de componentes en equilibrio.

EQUILK.

Controla el cálculo de las constantes de equilibrio líquido-vapor para cada componente en una mezcla. Las opciones de cálculo disponibles se muestran en la sección 4.4.1.

ENTAL1.

Controla el cálculo de las entalpías de líquido y vapor referidas a la entalpía de gas ideal a 300 K. Los métodos de cálculo que se pueden usar están indicados en la sección 4.4.2.

BURROC.

Cálculo de los supuestos iniciales para la temperatura de burbuja y la temperatura de rocío, necesarios en cálculos "flash".

KIDEAL.

Calcula las constantes de equilibrio líquido-vapor para cada componente en una mezcla ideal.

PENGRO.

Cálculo de las propiedades termodinámicas de líquido y vapor utilizando la ecuación de Peng-Robinson.

SOAVEM.

Cálculo de las propiedades termodinámicas de líquido y vapor utilizando la ecuación de Soave o la modificación propuesta por Mathias.

Las propiedades termodinámicas que calculan las subrutinas de SOAVEM Y PENGRO incluyen: Fugacidad, Coeficiente de Fugacidad, Capacidad Calorífica, Entalpía, Entropía y Densidad.

Z3.

Resuelve la ecuación cúbica del factor de compresibilidad Z para el líquido y el vapor, en forma analítica.

VALIK.

Cálculo de las constantes de equilibrio líquido-vapor para cada componente en una mezcla. Los cálculos de la fase vapor se realizan con la ecuación Virial, y los de la fase líquida con la ecuación de UNIQUAC.

BIJS.

Cálculo de los segundos coeficientes viriales B_{ij} , para cada componente en una mezcla de gases, mediante la correlación de Hayden-O'Connell.

ENTH.

Cálculo de la entalpía de líquido y vapor referida a la entalpía de gas ideal a 300 K. La entalpía de vapor se calcula con la ecuación Virial y la entalpía del líquido con la ecuación de UNIQUAC.

GAMMA.

Cálculo de los coeficientes de actividad de la fase líquida usando la ecuación de UNIQUAC.

PHIS.

Calcula los coeficientes de fugacidad de la fase vapor mediante la ecuación Virial.

PURF.

Calcula la fugacidad en el estado estandar de componente líquido puro a presión cero, para componentes condensables y la fugacidad en el estado estandar hipotética para componentes no condensables.

TAUS.

Calcula los coeficientes de interacción dependientes de

temperatura, usados en el cálculo de los coeficientes de actividad mediante la ecuación de UNIQUAC.

4.6.3 SUBROUTINAS DE MODULOS DE SIMULACION.

FLASH.

Módulo de simulación del equilibrio líquido-vapor en una etapa. Las opciones de cálculo para este módulo se muestran en la sección 4.3.1.

WANHEN.

Módulo de simulación de columnas de destilación empleando el método de Wang-Henke de matriz tridiagonal.

ASUMVT.

Suposición de perfiles de flujo de vapor, de líquido, temperatura y de constantes de equilibrio líquido-vapor, para iniciar los cálculos en los métodos de Wang-Henke y BMC-SFL.

TRIDI.

Solución de un sistema de ecuaciones lineales con estructura de matriz tridiagonal, mediante el algoritmo de Thomas.

NEWTON.

Módulo de simulación de columnas de destilación y absorción, por el método de Naphtali-Sandholm, el cual emplea la técnica de Newton-Raphson para resolver el sistema de ecuaciones del modelo matemático de columnas de separación.

DERIV.

Calcula las derivadas de las constantes de equilibrio líquido-vapor, y de las entalpías de líquido y vapor, con respecto a los flujos individuales de líquido y vapor. También se calculan las derivadas de las entalpías de líquido y vapor, con respecto a temperatura. Todas las derivadas se evalúan numéricamente.

GAUSL.

Solución de un sistema de ecuaciones lineales usando el método de eliminación de Gauss con renglon pivote.

BMCSFL.

Módulo de simulación de columnas de destilación y absorción empleando el método de BMC-SFL. El método usa la técnica de Newton-Raphson para resolver simultáneamente las ecuaciones del balance de material por componente y de suma de flujos individuales de líquido, para las temperaturas de etapa y flujos individuales de líquido, las demás ecuaciones del modelo matemático de columna de separación se resuelven secuencialmente.

SENL.

Solución de un sistema de ecuaciones no lineales cuyo jacobiano es disperso y bandeado, aplicando el método de Broyden-Schubert(50) o el método de Newton-Raphson numérico.

4.7 ENTRADA DE DATOS.

A continuación se describe la entrada de datos para el programa de Simulación de Columnas de Destilación y Absorción al Estado Estacionario, SIMDES.

4.7.1 LECTURA DE INFORMACION GENERAL DE LA SIMULACION.

VARIABLE SIGNIFICADO Y OPCIONES (TIPO)

*TITULO Nombre del Namelist.
 PLANTA= Nombre de la planta (Character).
 CLIENT= Nombre del cliente (Character).
 MENS = Descripción del problema (Character).
 USUAR = Iniciales del usuario del programa (Character).
 FECHA = Fecha de ejecución de la simulación (Character).

4.7.2 LECTURA DE PARAMETROS DE CONTROL DE LA SIMULACION.

VARIABLE SIGNIFICADO Y OPCIONES (TIPO)

%CTLSIM	Nombre del namelist.
FINSI =	Fin de la simulación (Logical) .TRUE. Termina la simulación. .FALSE. Continúa la simulación.
IMEDAR=	Introducción de nuevos componentes al banco de datos de constantes termofísicas (Integer). 0 No introduce. 1 Introduce.
ARCDAT=	Nombre del archivo de constantes termofísicas (Character).
ICAMCP=	Cambio de métodos de cálculo de propiedades termodinámicas (Integer). 0 No hay cambio. 1 Hay cambio.
INTADA=	Impresión de la tabla de datos de los componentes del sistema a simular (Integer). 0 No imprime. 1 Imprime.
IMMECA=	Impresión de la tabla de métodos de cálculo de propiedades termodinámicas empleadas (Integer). 0 No imprime. 1 Imprime.

4.7.3 INTRODUCCION DE DATOS AL ARCHIVO DE CONSTANTES TERMOFISICAS.

(Si IMEDAR=1).

VARIABLE SIGNIFICADO Y OPCIONES (TIPO)

%NODATA	Nombre del namelist.
NOCQAL=	Número de componentes a leer (Integer).
%PROPI	Nombre del namelist.
NO =	Número de identificación del compuesto (Integer).

VARIABLE SIGNIFICADO Y OPCIONES (TIPO)

FORMUL=	Formula química del compuesto (Character).
NOMBRE=	Nombre del compuesto (Character).
PMOL =	Peso molecular (Real).
TBOIL =	Temperatura de ebullición K (Real).
TCRI =	Temperatura crítica K (Real).
PCRI =	Presión crítica Atm. (Real).
VCRI =	Volumen crítico cm^3/gmol (Real).
ZCRI =	Factor de compresibilidad crítico (Real).
WCRI =	Factor acéntrico crítico (Real).
MDIP =	Momento dipolo Debye (Real).
CPVAPA=	Constantes de la ecuación de capacidad calorífica a presión constante para gas ideal (cuatro), CP en cal/gmol y T en K (Real).
CPVAPB=	
CPVAPC=	
CPVAPD=	
ANTA =	Constantes de presión de vapor para la ecuación de Antoine (tres), PV en Atm. y T en K (Real).
ANTB =	
ANTE =	
VSTRI =	Parámetro de volumen característico de O'Connell cm^3/gmol (Real).
ZRAI =	Parámetro de la ecuación de Rackett (Real).
RDI =	Radio de giro Å (Real).
RI =	Parámetro R de la ecuación de UNIQUAC (Real).
QI =	Parámetro Q de la ecuación de UNIQUAC (Real).
QPI =	Parámetro QP de la ecuación de UNIQUAC (Real).
CFUGI1=	Constantes de la ecuación de fugacidad en el estado estandar para componentes condensables, y fugacidad en el estado estandar hipotética para componentes no condensables, FUG en bars v T en K (Real).
CFUGI2=	
CFUGI3=	
CFUGI4=	
CFUGI5=	

4.7.4 IDENTIFICACION DEL SISTEMA DE COMPONENTES A SIMULAR.

(Al inicio de la simulación).

VARIABLE SIGNIFICADO Y OPCIONES (TIPO)

\$SISCOM Nombre del namelist.

NC = Número de componentes del sistema a simular (Integer).

IDENT = Número de identificación de los componentes (Array,Integer).

Para cada componente con **IDENT=0** debe leerse el namelist **\$PROPI**.

4.7.5 LECTURA DE LOS METODOS DE CALCULO DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS Y DE PARAMETROS DE INTERACCION.

(Al inicio de la simulación o si **ICAMCP=1**).

VARIABLE SIGNIFICADO Y OPCIONES (TIPO)

\$MCDTER Nombre del namelist.

ICPTH = Método de cálculo de entalpía (Integer).

ICPTK = Método de cálculo de constantes de equilibrio líquido-vapor (Integer).

ILPSOA= Lectura de parámetros de interacción para la ecuación de Soave (Integer).

0 No lee parámetros.

1 Lee parámetros.

ILPPRO= Lectura de parámetros de interacción para la ecuación de Peng-Robinson (Integer).

0 No lee parámetros.

1 Lee parámetros.

ILPMAT= Lectura de parámetros de interacción para la ecuación de Soave-Mathias (Integer).

0 No lee parámetros.

1 Lee parámetros.

VARIABLE SIGNIFICADO Y OPCIONES (TIPO)

- ILPVIR= Lectura de parámetros de interacción para la ecuación Virial y la ecuación de UNIQUAC (Integer).
 0 No lee parámetros.
 1 Lee parámetros.
- *SOAVE Nombre del namelist.
- KOA = Parámetros de interacción binaria para la ecuación de
 KIA = Soave y de Soave-Mathias (Array, Real).
- *PARPRO Nombre del namelist.
- KIJ = Parámetros de interacción binaria de la ecuación de Peng-Robinson (Array, Real).
- *PMATH Nombre del namelist.
- P = Parámetro polar de la ecuación de Soave-Mathias (Array, Real).
- KOB = Parámetros de interacción binaria de la ecuación de
 KIB = Soave-Mathias (Array, Real).
- *PIBVIR Nombre del namelist.
- ETA = Parámetros de asociación y solvatación de la ecuación Virial (Array, Real).
- U = Parámetros binarios de la ecuación de UNIQUAC o parámetros binarios característicos para las interacciones de componentes condensable-no condensable (Array, Real).
-

4.7.6 LECTURA DE DATOS DE LOS MODULOS.
VARIABLE SIGNIFICADO Y OPCIONES (TIPO)

- *DATMOD Nombre del namelist.
- MODULO= Número de identificación del módulo (Integer).
 1X Modulo de simulación del equilibrio líquido-vapor en una etapa (X es cualquier opción de la sección 4.3.1).
 20 Modulo de simulación de columnas de destilación por el método de Wang-Henke.
-

VARIABLE SIGNIFICADO Y OPCIONES (TIPO)

30 Módulo de simulación de columnas de destilación y absorción por el método de Naphtali-Sandholm.

40 Módulo de simulación de columnas de destilación y absorción por el método de BMC-SFL.

La simulación debe de iniciarse con un módulo de simulación del equilibrio liquido-vapor en un etapa, para definir la corriente de alimentación al proceso. Si existen otras alimentaciones al proceso también deben ser definidas con este módulo.

NMIT = Número máximo de iteraciones (Integer).

TOL = Tolerancia para la convergencia (Integer).

IMPRES= Impresión de resultados intermedios completos en los módulos de simulación de columnas de separación, cada x número de iteraciones (Integer).

IMPRES = Impresión de resultados intermedios de la convergencia en los módulos (Integer).

0 No imprime.

1 Imprime resultados de la convergencia del cálculo del equilibrio liquido-vapor.

2 Imprime resultados de la convergencia de las ecuaciones de Soave, Peng-Robinson y Soave-Mathias.

3 Imprime resultados de la convergencia de los módulos de simulación de columnas de separación multietapa.

4 Imprime resultados de la convergencia de las opciones 1, 2 y 3.

IEKCA = Cálculo del equilibrio liquido-vapor usando las constantes de equilibrio del cálculo anterior (Integer).

NCORR = Número de las corrientes de entrada y salida de los módulos (Array, Integer).

MODULO=11 a MODULO=16

N1 Corriente de alimentación.

N2 Corriente resultante.

N3 Corriente líquida asociada.

N4 Corriente vapor asociada.

VARIABLE SIGNIFICADO Y OPCIONES (TIPO)

MODULO=17 a MODULO=19

N1 Corriente de alimentación.

N2 Corriente resultante del proceso isotérmico.

N3 Corriente resultante del proceso adiabático.

N4 Corriente líquida asociada.

N5 Corriente vapor asociada.

MODULO=20, MODULO=30 y MODULO=40

N1-N50 Corrientes de alimentación.

N51-N100 Corrientes de salidas laterales de líquido.

N101-N150 Corrientes de salidas laterales de vapor.

N151 Corriente de destilado vapor.

N152 Corriente de destilado líquido.

N153 Corriente de producto de fondos.

4.7.6.1 LECTURA DE DATOS DEL MODULO DE SIMULACION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR EN UNA ETAPA.

(Si N1=0 y MODULO=1X)

VARIABLE SIGNIFICADO Y OPCIONES (TIPO)

***COMPO** Nombre del namelist.

Z = Composición en fracción mol (Array, Real).

FLUJOF = Flujo en lbmol/hr (Real).

***DATOS** Nombre del namelist.

PN = Presión de operación Psia (Real).

TN = Temperatura de operación °F (Real).

V = Vaporización molar (Real).

Para los MODULO=17 a MODULO=19 deben proporcionarse:

ENT = Entalpía molar Btu/lbmol (Real).

O bien:

PF = Presión de la corriente de alimentación Psia (Real).

TF = Temperatura de la corriente de alimentación °F (Real).

Si N1≠0 y MODULO=1X solo se lee el *DATOS.

4.7.8.2 LECTURA DE DATOS DE LOS MODULOS DE SIMULACION DE COLUMNAS DE SEPARACION MULTIIETAPA.

(SI MODULO=20, MODULO=30 o MODULO=40).

VARIABLE SIGNIFICADO Y OPCIONES (TIPO)

\$DATCOL Nombre del namelist.
 NP = Número de etapas teóricas (Integer).
 NOALIM= Número de etapas con alimentación (Integer).
 NGLV = Número de etapas con salida lateral de vapor (Integer).
 NSLL = Número de etapas con salida lateral de líquido (Integer).
 NITER = Número de etapas con intercambio térmico (Integer).
 REFLUJ= Relación de reflujo en el domo (Real).
 PDOM = Presión de operación de la columna Psi (Real).
 DPP = Caída de presión por etapa Psi (Real).
 DPC = Caída de presión en el condensador Psi (Real).
 DESTL = Flujo de destilado líquido lbmol/hr (Real).
 DESTV = Flujo de destilado vapor lbmol/hr (Real).
 VREF = Relación de reflujo en el fondo (Real).
 TDOM = Temperatura supuesta para la etapa 1 °F (Real).
 TFOH = Temperatura supuesta para la etapa NP °F (Real).
 IPERF = Lectura de supuestos iniciales para los perfiles de temperatura y flujos de líquido y vapor (Integer).
 0 No lee.
 1 Lee.
 LEMUR = Lectura de eficiencias de etapa de Murphree (Real).
 0 No lee.
 1 Lee.
 IEQP = Índice de rastreo de la convergencia de la solución de las ecuaciones lineales del modelo de columna de separación por el método de Broyden-Schubert o Newton-Raphson numérico.
 SI LEMUR=1
 \$EFIPLA Nombre del namelist.
 MUR = Eficiencias de etapa de Murphree (Array, Real).
 \$PALIM Nombre del namelist.
 NPA = Números de las etapas de alimentación (Array, Integer).

VARIABLE SIGNIFICADO Y OPCIONES (TIPO)

- \$SALAVA** Nombre del namelist.
NPSLV = Números de las etapas con salida lateral de vapor (Array, Integer).
FLUSLV= Flujo de las salidas laterales de vapor lbmol/hr (Array, Real).
\$SALALI Nombre del namelist.
NPSLL = Números de las etapas con salida lateral de líquido (Array, Integer).
FLUSLL= Flujo de las salidas laterales de líquido lbmol/hr (Array, Real).
\$INTTER= Nombre del namelist.
NPITER= Números de las etapas con intercambio térmico (Array, Integer).
FLUJQQ= Flujo de calor en los intercambios térmicos Btu/hr (Array, Real).
\$PERFIL Nombre del namelist.
P = Perfil de presión Psia (Array, Real).
T = Supuesto inicial del perfil de temperatura °F (Array, Real).
V = Supuesto inicial del perfil de flujos de vapor lbmol/hr (Array, Real).
L = Supuesto inicial del perfil de flujos de líquido lbmol/hr (Array, Real).
GSUB = Grados de subenfriamiento en el condensador °F (Real).
 Si MODULO=40
\$ABNDAT Nombre del namelist.
MET = Método de solución de las ecuaciones lineales del modelo de BMC-SFL.
 0 Método de Broyden-Schubert.
 1 Método de Newton-Raphson numérico.
NMAXAB= Máximo número de iteraciones.
-

4.8 EJEMPLO DE APLICACION.

A continuación se presenta el listado de la simulación de una columna de destilación.

El problema consiste en separar una mezcla de acetona/metanol, mediante una columna de destilación extractiva con agua. La columna tiene 33 etapas incluyendo condensador y rehervidor, con alimentación de agua en la etapa 9 y de acetona/metanol en la etapa 21. Por el domo se obtiene destilado vapor, siendo la relación de reflujo en el condensador de 4.0. La eficiencia de Murphree para las etapas, se considera igual a la unidad, y no se considera caída de presión a través de la columna.

La columna se simuló empleando el método de BMC-SFL y el método de Virial/UNIQUAC para el cálculo de las relaciones de equilibrio líquido-vapor y entalpías. La convergencia se alcanzó en 5 iteraciones, obteniéndose la acetona en el domo de la columna con un 97.5% (en moles) de pureza.

```

ECBA#CVRDES(1).SDBS-C1WB(0)
@RUN CVR, ECBA,19,500 CARLOS VEGA REYES EXT 20416
@PRT,S CVRDES.SDBS-C1WB
@XQT CVRABS.SIMDES
*TITULO
  PLANTA='COLUMNA DE DESTILACION',
  CLIENT='CARLOS VEGA REYES',
  MENS='CASO1 WU-BISHNOI, METODO BMC-SFL',
  USUAR='CVR',
  FECHA='ENE/90',
$END
  *****MODULO 1*****
$CTLSIM IMTADA=1,IMMECA=1,$END
$SISCOM NC=3,IDENT=122.62.20,$END
$MCDTER ICPH=5,ICPTK=5,ILPVIR=1,$END
$PIBVIR ETA=.90,1.,1.63,1.,1.55,1.70,U=.0,-96.90,-100.7,17*.0,
  359.10,.0,148.27,7*.0,530.99,-50.82,.0,$END
$DATMOD MODULO=11,NMIT=20,NCORR=0,1,2,3,IMPRE=0,$END
$COMPO Z=.0,.0,1.0,FLUJOF=150.0,$END
$DATOS TN=225.00,PN=14.7,$END
  *****MODULO 2*****
$CTLSIM $END
$DATMOD MODULO=11,NMIT=20,NCORR=0.6,7,8,IMPRE=0,$END
$COMPO Z=.5,.5,.0,FLUJOF=100.0,$END
$DATOS TN=225.00,PN=14.7,$END
  *****MODULO 3*****
$CTLSIM $END
$DATMOD MODULO=42,NMIT=10,IMPRES=10,TOL=.01,NCORR=1,6,148*0,4,
  0.5,IMPRE=3,$END
$DATCOL NP=33,NOALIM=2,REFLUJ=4.0,IFON=150.0,TDOM=130.0,
  PDOM=14.7,DPC=.0,DPP=.0,DESTV=48.0,$END
$PALIM NPA=9.21,$END
$ABNDAT NMAXAB=10,MET=1,$END
  *****FIN DE LA SIMULACION*****
$CTLSIM FINSI=.TRUE.,$END
@XQT CVRABS.SIMDES

```

S I M D E S

SIMULACION DE COLUMNAS DE DESTILACION MULTICOMPONENTE
POR METODOS RIGUROSOS

CARLOS VEGA REYES

MEXICO D. F. 1970

S I M D E S

SIMULACION DE COLUMNAS DE DESTILACION MULTICOMPONENTE

PLANTA COLUMNA DE DESTILACION
 CLIENTE CARLOS VEGA REYES
 CASO 1 WU-BISHNOI, METODO BMC-SFL
 HECHO POR : CVR
 FECHA : ENE/90

LISTA DE COMPONENTES DEL SISTEMA A SIMULAR
 PROPIEDADES FISICAS

NO.	FORMULA	COMPONENTE	FM	TC (GR)	PC (PSIA)	VC (GR/CM3)
122	C3H6O	ACETONA	58.080	914.58	681.89	209.00
62	CH4O	METANOL	32.042	922.68	1174.21	118.00
20	H2O	AGUA	18.015	1155.14	3197.85	56.00

NO.	FORMULA	COMPONENTE	FM	ZC	WC	TBP (GR)
122	C3H6O	ACETONA	58.080	.23200	.30900	706.32
62	CH4O	METANOL	32.042	.22400	.55900	608.04
20	H2O	AGUA	18.015	.22900	.34400	671.76

SIMULACION DE COLUMNAS DE DESTILACION MULTICOMPONENTE

PLANTA COLUMNA DE DESTILACION
CLIENTE CARLOS VEGA REYES
CASO 1 WU-BISHNOI, METODO BMC-SFL
HECHO POR : CVR
FECHA : ENE/90

METODOS DE CALCULO DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS

PROPIEDAD	ECUACION
ENTALPIA	EC. VIRIAL/EC. UNIQUAC
RELACIONES DE EQUILIBRIO	EC. VIRIAL/EC. UNIQUAC

SE INCLUYEN PARAMETROS DE ASOCIACION Y SOLVATACION DE LA ECUACION VIRIAL.

SE INCLUYEN PARAMETROS DE INTERACCION DE LA ECUACION DE UNIQUAC.

SE CALCULARA LA ENTALPIA EN EXCESO DE LA FASE LIQUIDA.

SIMULACION DE COLUMNAS DE DESTILACION MULTICOMPONENTE

PLANTA COLUMNA DE DESTILACION
 CLIENTE CARLOS VEGA REYES
 CASO 1 WU-BISHNOI. METODO BMC-SFL
 HECHO POR : CVR
 FECHA : ENE/90

MODULO NMOD= 1, EQUILIBRIO EN UNA ETAPA.
 CALCULO DE TEMPERATURA DE BURBUJA.

RESULTADOS

FASE	LIQ. SAT.
PRESION (PSIA)	14.7000
TEMPERATURA (GF)	211.9851
VAPORIZACION (MOLAR)	.0000
ENTALPIA DE MEZCLA (BTU/LBMOL)	-12319.9440
ENTALPIA DEL LIQUIDO ASOCIADO (BTU/LBMOL)	-12319.9440
ENTALPIA DEL VAPOR ASOCIADO (BTU/LBMOL)	5170.8507
OPCION DE CALCULO	1

CORRIENTES DE ENTRADA Y SALIDA DEL MODULO

CORRIENTE	1	2	3
FASE	LIQ. SAT.	LIQ. SAT.	VAP. SAT.
FLUJO (LBMOL/HR)	150.0000	150.0000	.0000
PRESION (PSIA)	14.7000	14.7000	14.7000
TEMPERATURA (GF)	211.9851	211.9851	211.9851
VAPORIZACION (MOLAR)	.0000	.0000	1.0000
ENTALPIA (BTU/HR)	-12319.9440	-12319.9440	5170.8507
COMPOSICION			
ACETONA	.0000	.0000	.0000
METANOL	.0000	.0000	.0000
AGUA	1.0000	1.0000	1.0000

SIMULACION DE COLUMNAS DE DESTILACION MULTICOMPONENTE

PLANTA COLUMNA DE DESTILACION
 CLIENTE CARLOS VEGA REYES
 CASO 1 WU-BISHNOI, METODO BMC-SFL
 HECHO POR : CVR
 FECHA : ENE/90

MODULO NMOD= 2, EQUILIBRIO EN UNA ETAPA.
 CALCULO DE TEMPERATURA DE BURBUJA.

RESULTADOS

FASE	LIQ. SAT.
PRESION (PSIA)	14.7000
TEMPERATURA (GF)	133.1156
VAPORIZACION (MOLAR)	.0000
ENTALPIA DE MEZCLA (BTU/LBMOL)	-8498.2018
ENTALPIA DEL LIQUIDO ASOCIADO (BTU/LBMOL)	-8498.2018
ENTALPIA DEL VAPOR ASOCIADO (BTU/LBMOL)	5410.8044
OPCION DE CALCULO	1

CORRIENTES DE ENTRADA Y SALIDA DEL MODULO

CORRIENTE	6	7	8
FASE	LIQ. SAT.	LIQ. SAT.	VAP. SAT.
FLUJO (LBMOL/HR)	100.0000	100.0000	.0000
PRESION (PSIA)	14.7000	14.7000	14.7000
TEMPERATURA (GF)	133.1156	133.1156	133.1156
VAPORIZACION (MOLAR)	.0000	.0000	1.0000
ENTALPIA (BTU/HR)	-8498.2018	-8498.2018	5410.8044
COMPOSICION			
ACETONA	.5000	.5000	.5809
METANOL	.5000	.5000	.4191
AGUA	.0000	.0000	.0000

SIMULACION DE COLUMNAS DE DESTILACION MULTICOMPONENTE

PLANTA COLUMNA DE DESTILACION
 CLIENTE CARLOS VEGA REYES
 CASO 1 WU-BISHNOI, METODO BMC-SFL
 HECHO POR : CVR
 FECHA : ENE/90

MODULO NMOD= 3, COLUMNA DE DESTILACION MULTICOMPONENTE,
 METODO DE BMC-SFL.

ESPECIFICACIONES DE LA COLUMNA

NUMERO DE ETAPAS TEORICAS	33
NUMERO DE ALIMENTACIONES	2
PLATO DE ALIMENTACION NO. 9	FLUJO (LBMOL/HR) 150.0000
PLATO DE ALIMENTACION NO. 21	FLUJO (LBMOL/HR) 100.0000
NUMERO DE SALIDAS LATERALES DE VAPOR	0
NUMERO DE SALIDAS LATERALES DE LIQUIDO	0
RELACION DE REFLUJO	4.0000
PRESION DE OPERACION (PSIA)	14.7000
CAIDA DE PRESION POR PLATO (PSIA)	.0000
CAIDA DE PRESION EN EL CONDENSADOR (PSIA)	.0000

ESPECIFICACIONES DE LOS PRODUCTOS

PRODUCTO DESTILADO VAPOR (LBMOL/HR)	48.0000 (VAP. SAT.)
PRODUCTO DESTILADO LIQUIDO (LBMOL/HR)	.0000 (LIQ. SAT.)
PRODUCTO DE FONDOS (LBMOL/HR)	202.0000 (LIQ. SAT.)

SIMULACION DE COLUMNAS DE DESTILACION MULTICOMPONENTE

PLANTA COLUMNA DE DESTILACION
 CLIENTE CARLOS VEGA REYES
 CASO 1 WU-BISHNOI, METODO BMC-SFL
 HECHO POR : CVR
 FECHA : ENE/90

PERFILES INICIALES DE PRESION, TEMPERATURA Y FLUJOS TOTALES
 DE LIQUIDO Y VAPOR.

ETAPA	PRESION (PSIA)	TEMPERATURA (GF)	FLUJOS TOTALES	
			VAPOR (LBMOL/HR)	LIQUIDO (LBMOL/HR)
1	14.7000	130.0000	48.0000	192.0000
2	14.7000	130.6250	240.0000	192.0000
3	14.7000	131.2500	240.0000	192.0000
4	14.7000	131.8750	240.0000	192.0000
5	14.7000	132.5000	240.0000	192.0000
6	14.7000	133.1250	240.0000	192.0000
7	14.7000	133.7500	240.0000	192.0000
8	14.7000	134.3750	240.0000	192.0000
9	14.7000	135.0000	240.0000	342.0000
10	14.7000	135.6250	240.0000	342.0000
11	14.7000	136.2500	240.0000	342.0000
12	14.7000	136.8750	240.0000	342.0000
13	14.7000	137.5000	240.0000	342.0000
14	14.7000	138.1250	240.0000	342.0000
15	14.7000	138.7500	240.0000	342.0000
16	14.7000	139.3750	240.0000	342.0000
17	14.7000	140.0000	240.0000	342.0000
18	14.7000	140.6250	240.0000	342.0000
19	14.7000	141.2500	240.0000	342.0000
20	14.7000	141.8750	240.0000	342.0000
21	14.7000	142.5000	240.0000	442.0000
22	14.7000	143.1250	240.0000	442.0000
23	14.7000	143.7500	240.0000	442.0000
24	14.7000	144.3750	240.0000	442.0000
25	14.7000	145.0000	240.0000	442.0000
26	14.7000	145.6250	240.0000	442.0000
27	14.7000	146.2500	240.0000	442.0000
28	14.7000	146.8750	240.0000	442.0000
29	14.7000	147.5000	240.0000	442.0000
30	14.7000	148.1250	240.0000	442.0000
31	14.7000	148.7500	240.0000	442.0000
32	14.7000	149.3750	240.0000	442.0000
33	14.7000	150.0000	240.0000	202.0000

S I M D E S

SIMULACION DE COLUMNAS DE DESTILACION MULTICOMPONENTE

PLANTA COLUMNA DE DESTILACION
 CLIENTE CARLOS VEGA REYES
 CASO 1 WU-BISHNOI, METODO BMC-SFL
 HECHO POR : CVR
 FECHA : ENE/90

PERFILES DE FLUJOS DE ALIMENTACION Y DE SALIDAS LATERALES DE LIQUIDO Y VAPOR.

ETAPA	FLUJO DE ALIMENTACION (LBMOL/HR)	ENTALPIA DE ALIMENTACION (BTU/LBMOL)	SALIDAS LATERALES DE VAPOR (LBMOL/HR)	LIQUIDO (LBMOL/HR)
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9	150.0000	-12319.944		
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16				
17				
18				
19				
20				
21	100.0000	-8498.202		
22				
23				
24				
25				
26				
27				
28				
29				
30				
31				
32				
33				

S I M D E S

SIMULACION DE COLUMNAS DE DESTILACION MULTICOMPONENTE

PLANTA COLUMNA DE DESTILACION
 CLIENTE CARLOS VEGA REYES
 CASO 1 WU-BISHNOI, METODO BMC-SFL
 HECHO POR : CVR
 FECHA : ENE/90

RESULTADOS FINALES

ITERACION NO. 5 ERROR = .44997376-002

PERFILES DE PRESION, TEMPERATURA Y FLUJOS TOTALES DE LIQUIDO Y VAPOR.

ETAPA	PRESION	TEMPERATURA	FLUJOS TOTALES	
	(PSIA)	(GF)	VAPOR (LBMOL/HR)	LIQUIDO (LBMOL/HR)
1	14.7000	133.0690	48.0000	192.0000
2	14.7000	133.1594	240.0000	191.4981
3	14.7000	133.2708	239.4981	190.8868
4	14.7000	133.4170	238.8868	190.1020
5	14.7000	133.6251	238.1020	189.0214
6	14.7000	133.9529	237.0214	187.3774
7	14.7000	134.5517	235.3774	184.4431
8	14.7000	135.9580	232.4431	177.2176
9	14.7000	141.7641	225.2176	316.2530
10	14.7000	141.7902	214.2530	316.1513
11	14.7000	141.8278	214.1513	316.0065
12	14.7000	141.8822	214.0066	315.8006
13	14.7000	141.9612	213.8006	315.5070
14	14.7000	142.0775	213.5070	315.0888
15	14.7000	142.2503	213.0888	314.4925
16	14.7000	142.5118	212.4925	313.6448
17	14.7000	142.9130	211.6448	312.4580
18	14.7000	143.5269	210.4580	310.9075
19	14.7000	144.3774	208.9075	309.4280
20	14.7000	144.9840	207.4280	310.4347
21	14.7000	142.5332	208.4347	411.4870
22	14.7000	142.5442	209.4870	411.4501
23	14.7000	142.5649	209.4501	411.3816
24	14.7000	142.6034	209.3816	411.2536
25	14.7000	142.6760	209.2536	411.0158
26	14.7000	142.8132	209.0158	410.5747
27	14.7000	143.0754	208.5747	409.7608
28	14.7000	143.5844	207.7608	408.2853
29	14.7000	144.5857	205.2853	405.7304
30	14.7000	146.5424	203.7304	401.7251
31	14.7000	150.1854	199.7251	396.1883
32	14.7000	156.6956	174.1883	387.9681
33	14.7000	170.4040	185.9681	202.0000

S I M D E S

SIMULACION DE COLUMNAS DE DESTILACION MULTICOMPONENTE

PLANTA COLUMNA DE DESTILACION
 CLIENTE CARLOS VEGA REYES
 CASO 1 WU-BISHNOI, METODO BMC-SFL
 HECHO POR : CVR
 FECHA : ENE/90

RESULTADOS FINALES

ITERACION NO. 5 ERROR = .44997376-002
 CONDICION TERMICA DE LA COLUMNA

ETAPA	ENTALPIA DE LOS FLUJOS VAPOR (LBMOL/HR)	TOTALES DE LIQUIDO (LBMOL/HR)	CARGA TERMICA (BTU/HR)
1	6048.0712	-6660.6682	-2438764.7
2	6042.5991	-6701.9714	
3	6036.1937	-6752.3138	
4	6028.5641	-6816.7822	
5	6019.2206	-6905.0502	
6	6007.3459	-7038.0000	
7	5991.6943	-7270.4600	
8	5971.7216	-7806.5935	
9	5974.6929	-10426.5530	
10	5972.5394	-10433.8970	
11	5969.4843	-10444.3460	
12	5965.1503	-10459.2060	
13	5959.0055	-10480.3670	
14	5950.3151	-10510.4720	
15	5938.0443	-10553.3140	
16	5920.7982	-10614.0920	
17	5896.7056	-10699.2620	
18	5863.3674	-10812.6080	
19	5817.6093	-10934.9450	
20	5753.7272	-10947.0770	
21	5655.0560	-10309.8130	
22	5654.4226	-10311.8440	
23	5653.2451	-10315.6190	
24	5651.0529	-10322.6530	
25	5646.9899	-10335.7140	
26	5639.4803	-10359.8910	
27	5625.6687	-10404.3830	
28	5600.5410	-10484.8620	
29	5555.7402	-10624.4000	
30	5479.0054	-10844.8030	
31	5358.6227	-11145.5360	
32	5207.0635	-11536.0220	
33	5115.2443	-12113.2340	2980008.2

S I M D E S

SIMULACION DE COLUMNAS DE DESTILACION MULTICOMPONENTE

PLANTA COLUMNA DE DESTILACION
 CLIENTE CARLOS VEGA REYES
 CASO 1 WU-BISHNOI, METODO BMC-SFL
 HECHO POR : CVR
 FECHA : ENE/90

RESULTADOS FINALES

ITERACION NO. 5 ERROR = .44997376-002
 PERFILES DE FLUJOS INDIVIDUALES DE LIQUIDO Y VAPOR.

ETAPA		ACETONA	METANOL	COMPONENTE	AGUA
1	FVV	46.7427	.1469	1.1103	
	FLL	185.8124	.4905	5.6971	
2	FVV	232.5551	.6375	6.8074	
	FLL	183.9586	.4288	7.1107	
3	FVV	230.7014	.5758	8.2209	
	FLL	181.7085	.3915	8.7868	
4	FVV	228.4512	.5385	9.8971	
	FLL	178.8495	.3709	10.8816	
5	FVV	225.5922	.5178	11.9919	
	FLL	174.9814	.3624	13.6776	
6	FVV	221.7242	.5093	14.7879	
	FLL	169.2591	.3638	17.7544	
7	FVV	216.0019	.5108	18.8647	
	FLL	159.5405	.3750	24.5276	
8	FVV	206.2832	.5219	25.6379	
	FLL	138.2021	.3945	38.5410	
9	FVV	185.0247	.5415	39.6514	
	FLL	128.9372	.7315	186.5843	
10	FVV	175.6683	.8784	37.7062	
	FLL	128.3589	1.2466	186.5458	
11	FVV	175.0896	1.3935	37.6682	
	FLL	127.5372	1.9764	186.4929	
12	FVV	174.2675	2.1232	37.6158	
	FLL	126.3709	3.0090	186.4207	
13	FVV	173.1007	3.1558	37.5441	
	FLL	124.7155	4.4670	186.3245	
14	FVV	171.4446	4.6137	37.4487	
	FLL	122.3694	6.5185	186.2009	
15	FVV	169.0976	6.6651	37.3260	
	FLL	119.0506	9.3900	186.0519	
16	FVV	165.7779	9.5363	37.1782	
	FLL	114.3788	13.3731	185.8929	
17	FVV	161.1050	13.5191	37.0207	
	FLL	107.8876	18.8157	185.7547	
18	FVV	154.6125	18.9614	36.8841	
	FLL	99.2344	26.0793	185.5938	
19	FVV	145.9592	26.2243	36.7240	
	FLL	89.1933	35.5773	184.6574	
20	FVV	135.9204	35.7218	35.7858	
	FLL	83.0749	49.0377	178.3220	

SIMULACION DE COLUMNAS DE DESTILACION MULTICOMPONENTE

PLANTA COLUMNA DE DESTILACION
 CLIENTE CARLOS VEGA REYES
 CASO 1 WU-BISHNOI, METODO BMC-SFL
 HECHO POR : CVR
 FECHA : ENE/90

RESULTADOS FINALES

ITERACION NO. 5 ERROR = .44997376-002

PERFILES DE FLUJOS INDIVIDUALES DE LIQUIDO Y VAPOR.

ETAPA	ACETONA	METANOL	AGUA	COMPONENTE
21 FVV	129.8069	49.1823	29.4454	
FLL	133.6259	99.3827	178.4784	
22 FVV	130.3629	49.5297	29.5944	
FLL	133.4180	99.5582	178.4738	
23 FVV	130.1549	49.7052	29.5900	
FLL	133.0317	99.8841	178.4658	
24 FVV	129.7683	50.0311	29.5821	
FLL	132.3136	100.4876	178.4524	
25 FVV	129.0499	50.6348	29.5689	
FLL	130.9827	101.6005	178.4325	
26 FVV	127.7192	51.7475	29.5491	
FLL	128.5282	103.6754	178.4111	
27 FVV	125.2647	53.7822	29.5278	
FLL	124.0419	107.2984	178.4206	
28 FVV	120.7785	57.4450	29.5373	
FLL	116.0106	113.6914	178.5832	
29 FVV	112.7479	63.8377	29.6996	
FLL	102.2920	124.1727	179.2657	
30 FVV	99.0308	74.3187	30.3808	
FLL	81.0808	139.2069	181.4373	
31 FVV	77.8218	89.3529	32.5504	
FLL	53.6455	154.5363	188.0064	
32 FVV	50.3880	104.6827	39.1175	
FLL	25.8785	151.8842	210.2054	
33 FVV	22.6214	102.0310	61.3157	
FLL	3.2572	49.8530	148.8897	

SIMULACION DE COLUMNAS DE DESTILACION MULTICOMPONENTE

PLANTA COLUMNA DE DESTILACION
 CLIENTE CARLOS VEGA REYES
 CASO 1 WU-BISHNOI, METODO BMC-SFL
 HECHO POR : CVR
 FECHA : ENE/90

RESULTADOS FINALES
 ITERACION NO. 5 ERROR = .44997376-002
 PERFILES DE COMPOSICIONES DE LIQUIDO Y VAPOR Y DE
 RELACIONES DE EQUILIBRIO.

ETAPA	ACETONA	METANOL	AGUA
1 Y	.9738	.3062-002	.2313-001
X	.9678	.2555-002	.2967-001
K	1.0062	1.1984	.7795
2 Y	.9690	.2656-002	.2836-001
X	.9606	.2239-002	.3713-001
K	1.0087	1.1862	.7639
3 Y	.9633	.2404-002	.3432-001
X	.9519	.2051-002	.4603-001
K	1.0119	1.1721	.7457
4 Y	.9563	.2254-002	.4143-001
X	.9408	.1951-002	.5724-001
K	1.0165	1.1554	.7238
5 Y	.9475	.2175-002	.5036-001
X	.9257	.1917-002	.7236-001
K	1.0235	1.1344	.6960
6 Y	.9355	.2149-002	.6239-001
X	.9033	.1942-002	.9475-001
K	1.0356	1.1067	.6564
7 Y	.9177	.2170-002	.8015-001
X	.8650	.2033-002	.1330
K	1.0609	1.0674	.6027
8 Y	.8874	.2245-002	.1103
X	.7803	.2226-002	.2175
K	1.1373	1.0086	.5072
9 Y	.8215	.2404-002	.1760
X	.4077	.2313-002	.5900
K	2.0150	1.0394	.2984
10 Y	.8199	.4100-002	.1960
X	.4060	.3943-002	.5900
K	2.0195	1.0396	.2983
11 Y	.8176	.6507-002	.1759
X	.4036	.6254-002	.5901
K	2.0258	1.0404	.2980
12 Y	.8143	.9921-002	.1758
X	.4002	.9528-002	.5903
K	2.0349	1.0413	.2977
13 Y	.8096	.1476-001	.1756
X	.3953	.1416-001	.5905
K	2.0482	1.0425	.2973

S I N D E S

SIMULACION DE COLUMNAS DE DESTILACION MULTICOMPONENTE

PLANTA COLUMNA DE DESTILACION
 CLIENTE CARLOS VEGA REYES
 CASO 1 WU-BISHNOI, METODO BMC-SFL
 HECHO POR : CVR
 FECHA : ENE/90

RESULTADOS FINALES

ITERACION NO. 5 ERROR = .44997376-002
 PERFILES DE COMPOSICIONES DE LIQUIDO Y VAPOR Y DE
 RELACIONES DE EQUILIBRIO.

ETAPA	ACETONA	METANOL	AGUA
14 Y	.8030	.2161-001	.1754
X	.3884	.2069-001	.5909
K	2.0676	1.0445	.2968
15 Y	.7935	.3128-001	.1752
X	.3785	.2986-001	.5916
K	2.0963	1.0476	.2961
16 Y	.7801	.4488-001	.1750
X	.3647	.4264-001	.5927
K	2.1393	1.0525	.2952
17 Y	.7612	.6388-001	.1749
X	.3453	.6022-001	.5945
K	2.2045	1.0607	.2942
18 Y	.7346	.9009-001	.1752
X	.3192	.8388-001	.5969
K	2.3017	1.0741	.2936
19 Y	.6987	.1255	.1758
X	.2882	.1150	.5968
K	2.4238	1.0918	.2946
20 Y	.6553	.1722	.1725
X	.2676	.1580	.5744
K	2.4486	1.0902	.3003
21 Y	.6228	.2360	.1413
X	.3247	.2415	.4337
K	1.9177	.9770	.3257
22 Y	.6223	.2364	.1413
X	.3243	.2420	.4338
K	1.9191	.9771	.3257
23 Y	.6214	.2373	.1413
X	.3234	.2428	.4338
K	1.9216	.9774	.3256
24 Y	.6198	.2389	.1413
X	.3217	.2443	.4339
K	1.9263	.9779	.3256
25 Y	.6167	.2420	.1413
X	.3187	.2472	.4341
K	1.9352	.9789	.3255
26 Y	.6110	.2476	.1414
X	.3130	.2524	.4345
K	1.9519	.9808	.3253

SIMULACION DE COLUMNAS DE DESTILACION MULTICOMPONENTE

PLANTA COLUMNA DE DESTILACION
 CLIENTE CARLOS VEGA REYES
 CASO 1 WU-BISHNOI, METODO BMC-SFL
 HECHO POR : CVR
 FECHA : ENE/90

RESULTADOS FINALES

ITERACION NO. 5 ERROR = .44997376-002
 PERFILES DE COMPOSICIONES DE LIQUIDO Y VAPOR Y DE
 RELACIONES DE EQUILIBRIO.

ETAPA	ACETONA	METANOL	COMPONENTE AGUA
27 Y	.6006	.2578	.1416
X	.3027	.2618	.4354
K	1.9839	.9847	.3251
28 Y	.5813	.2765	.1422
X	.2841	.2785	.4374
K	2.0459	.9929	.3250
29 Y	.5466	.3095	.1440
X	.2521	.3060	.4418
K	2.1679	1.0112	.3258
30 Y	.4861	.3648	.1491
X	.2018	.3465	.4516
K	2.4084	1.0527	.3302
31 Y	.3896	.4474	.1630
X	.1354	.3900	.4745
K	2.8776	1.1469	.3434
32 Y	.2595	.5391	.2014
X	.6670-001	.3915	.5418
K	3.8901	1.3770	.3718
33 Y	.1216	.5486	.3297
X	.1612-001	.2468	.7371
K	7.5437	2.2231	.4473

S I M U L A C I O N

SIMULACION DE COLUMNA DE DESTILACION MULTICOMPONENTE

PLANTA COLUMNA DE DESTILACION
 CLIENTE CARLOS VEGA REYES
 CASO 1 WU-BISHNDI, METODO BMC-SFL
 HECHO POR : CVR
 FECHA : ENE/90

MODULO NMOD= 3, COLUMNA DE DESTILACION MULTICOMPONENTE
 METODO DE BMC-SFL.

RESULTADOS

NUMERO DE ETAPAS TEORICAS	33
PRESION DE OPERACION (PSIA)	14.7000
RELACION DE REFLUJO	4.0000
PRODUCTO DESTILADO VAPOR (LBMOL/HR)	48.0000
PRODUCTO DESTILADO LIQUIDO (LBMOL/HR)	.0000
PRODUCTO DE FONDOS (LBMOL/HR)	202.0000
CARGA TERMICA DEL CONDENSADOR (BTU/HR)	-2458764.7
CARGA TERMICA DEL REHEVIVADOR (BTU/HR)	2989008.2
OPCION DE CALCULO	42

CORRIENTES DE ENTRADA Y SALIDA DEL MODULO

CORRIENTE	1	6	4
FASE	LIG. SAT.	LIG. SAT.	VAP. SAT.
FLUJO (LBMOL/HR)	150.0000	100.0000	48.0000
PRESION (PSIA)	14.7000	14.7000	14.7000
TEMPERATURA (GF)	211.9851	133.1156	133.0690
VAPORIZACION (MLAR)	.0000	.0000	1.0000
ENTALPIA (BTU/HR)	-12219.9440	-8498.2018	6048.9712

COMPOSICION	1	6	4
ACETONA	.0000	.5000	.1612-001
METANOL	.0000	.5000	.2468
AGUA	.0000	.0000	.7371

CORRIENTE	5
FASE	LIG. SAT.
FLUJO (LBMOL/HR)	202.0000
PRESION (PSIA)	14.7000
TEMPERATURA (GF)	170.4041
VAPORIZACION (MLAR)	.0000
ENTALPIA (BTU/HR)	-12113.2340

COMPOSICION	5
ACETONA	.1612-001
METANOL	.2468
AGUA	.7371

CAPITULO 5

EJEMPLOS DE APLICACION.

Se seleccionaron 35 problemas de columnas de separación multicomponente, que incluyen las configuraciones de equipo y los sistemas de componentes comunmente usados en la industria de refinación del petróleo, petroquímica y química.

Las especificaciones de cada uno de los problemas se presentan en la tabla S.1, en donde se destaca; el tipo de operación, el sistema de componentes, los flujos de las alimentaciones y su composición, el número de etapas teóricas de que consta la columna, tipo de destilado que se desea, relación de reflujo en el condensador y presión de operación. En esta tabla también se indica la referencia de la cual fue tomado el problema.

Los problemas de columnas de separación seleccionados, pueden clasificarse de acuerdo al tipo de operación que realizan en los siguientes tipos: columnas de destilación convencional, casos 7, 9, 10, 11, 17, 18, 20, 23, 28, 29, 30, 31, 32, 33 y 34; columnas complejas con más de una alimentación y/o extracciones laterales de líquido y/o vapor, casos 12, 13 y 35; columnas de destilación azeotrópica, casos 1, 4, 5, 6, 8, 16, 21, 24 y 25; columnas de destilación extractiva, casos 2, 3, 19, 22, 26 y 27; columnas de absorción, caso 15 y columnas de absorción con rehervidor, caso 14.

En cuanto al tipo de sistema de componentes, once problemas involucran hidrocarburos no polares, estos son los casos 12, 13, 14, 15, 29, 30, 31, 32, 33, 34 y 35; los casos 12, 29 y 30 son sistemas de componentes no polares de puntos de ebullición cercanos; el caso 34 es un sistema de componentes no polares de puntos de ebullición intermedios, en tanto que los casos 13, 14, 15, 31, 32, 33 y 35 son sistemas de componentes no polares de puntos de ebullición alejados, destacándose entre éstos el caso 31, que contiene componentes incondensables (hidrógeno y metano). Los restantes veinticuatro problemas consisten de sistemas de componentes donde al menos dos de ellos son hidrocarburos polares. Entre estos se pueden distinguir sistemas de componentes que tienden a formar azeotrópos, casos 1, 4, 5, 6, 8, 16, 21, 24 y 25, y sistemas de componentes que contienen agua, casos 1, 7, 8, 9, 18, 21, 22, 24 y 25, como único componente polar inorgánico.

TABLA 5.1 ESPECIFICACIONES DE LOS PROBLEMAS DE COLUMNAS DE SEPARACION.

PROBLEMA	OPERACION	SISTEMA	ALIMENTACIONES		ESPECIFICACIONES DE LA COLUMNA	REF.
			Z ₁	Z ₂		
1	DESTILACION AZEOTROPICA	122 ACETONA	0.000000	0.500000	!P =14.7 !DV=48.00 ! !NP=33 !DL=00.00 ! !RR=4.0000! !F 9=150.00!F21=100.00! !(LIQ.SAT.)!(LIQ.SAT.)!	36
		62 METANOL	0.000000	0.500000		83
		20 AGUA	1.000000	0.000000		
2	DESTILACION EXTRACTIVA	354 N-OCTANO	0.000000	0.200000	!P =14.7 !DV=70.00 ! !NP=30 !DL=00.00 ! !RR=8.0000! !F11=300.00!F16=100.00! !(LIQ.SAT.)!(LIQ.SAT.)!	83
		305 METIL CICLOHEXANO	0.000000	0.400000		
		325 ETILBENCENO	0.000000	0.400000		
		243 FENOL	1.000000	0.000000		
3	DESTILACION EXTRACTIVA	305 METIL CICLOHEXANO	0.000000	0.500000	!P =14.7 !DV=12.24 ! !NP=21 !DL=00.00 ! !RR=8.1000! !F10=76.740!F15=23.260! !(LIQ.SAT.)!(LIQ.SAT.)!	21
		206 TOLUENO	0.000000	0.500000		83
		243 FENOL	1.000000	0.000000		
4	DESTILACION AZEOTROPICA	308 N-HEPTANO	0.279200	0.000000	!P =14.7 !DV=000.00 ! !NP=17 !DL=249.00 ! !RR=1.5000! !F 7=197.00!F11=97.000! !(LIQ.SAT.)!(LIQ.SAT.)!	40
		206 TOLUENO	0.229400	0.000000		83
		167 N.E. CETONA	0.492400	1.000000		
5	DESTILACION AZEOTROPICA	62 METANOL	0.781000		!P =14.7 !DV=00.00 ! !NP=28 !DL=64.50 ! !RR=3.6400! !F17=100.00! !(LIQ.SAT.)!	83
		300 N-HEPTANO	0.117000			
		206 TOLUENO	0.102000			
6	DESTILACION AZEOTROPICA	249 CICLOHEXANO	0.100000		!P =14.7 !DV=60.00 ! !NP=20 !DL=00.00 ! !RR=2.2500! !F10=100.00! !(LIQ.SAT.)!	21
		102 ETANOL	0.400000			83
		206 TOLUENO	0.100000			
		133 1-PROPANOL	0.400000			

TABLA 5.1 CONTINUACION

PROBLEMA	OPERACION	SISTEMA	ALIMENTACIONES Z ₁	Z ₂	ESPECIFICACIONES DE LA COLUMNA	REF.
7	DESTILACION CONVENCIONAL	122 ACETONA 62 METANOL 167 M.E. CETONA 20 AGUA	0.230000 0.100000 0.600000 0.070000 F13=100.00! (LIQ.SAT.)		P =14.7 DV=50.00 NP=19 DL=00.00 RR=2.5000!	83
8	DESTILACION AZEOTROPICA	62 METANOL 102 ETANOL 20 AGUA	0.100000 0.200000 0.700000 F12=100.00! (LIQ.SAT.)		P =14.7 DV=00.00 NP=22 DL=50.00 RR=3.0000!	43 83
9	DESTILACION CONVENCIONAL	20 AGUA 122 ACETONA 469 FURFURAL	0.450000 0.500000 0.050000 F 8=100.00! (LIQ.SAT.)		P =14.7 DV=00.00 NP=15 DL=50.00 RR=2.5000!	36 83
10	DESTILACION CONVENCIONAL	122 ACETONA 50 CLOROFORMO 62 METANOL	0.450000 0.330000 0.220000 F10=100.00! (LIQ.SAT.)		P =14.7 DV=20.00 NP=20 DL=50.00 RR=3.0000!	36 83
11	DESTILACION CONVENCIONAL	90 1-2 DICLOROETANO 133 1-PROPANOL 206 TOLUENO 122 ACETONA	0.450000 0.450000 0.050000 0.050000 F11=100.00! (LIQ.SAT.)		P =14.7 DV=50.00 NP=20 DL=00.00 RR=4.0000!	21 83
12	DESTILACION COMPLEJA	80 ETILENO 120 PROPILENO 132 PROPANO	0.014030 0.952700 0.033270 F19=327.40! (LIQ.SAT.)		P =217.6 DV=9.27 NP=40 DL=0.00 RR=162.34! U 4=187.0!	83

TABLA 5.1 CONTINUACION.

PROBLEMA	OPERACION	SISTEMA	ALIMENTACIONES		ESPECIFICACIONES		REF.
			Z ₁	Z ₂	DE LA COLUMNA		
13	DESTILACION COMPLEJA	100 ETANO	0.020000		P =72.5	DV=37.00	83
		182 I-BUTANO	0.400000		NP=40	DL=00.00	
		181 N-BUTANO	0.510000		RR=5.0000	U37=10.00	
		418 N-DECANO	0.070000			M 3= 5.00	
				F21=100.00			
		(LIQ. SAT.)					
14	ABSORCION CON REHEVADOR	100 ETANO	0.930000	0.800000	P =246.6	DV=290.00	83
		182 I-BUTANO	0.040000	0.120000	NP=13	DL=000.00	
		181 N-BUTANO	0.028000	0.070000	RR=0.0000		
		271 N-HEXANO	0.002000	0.010000			
				F 1= 50.00	F 3=300.00		
		(LIQ. SAT.)	(LIQ. SAT.)				
15	ABSORCION	100 ETANO	0.000000	0.911000	P =145.1	DV=820.00	83
		132 PROPANO	0.000000	0.056000	NP=12	DL=000.00	
		181 N-BUTANO	0.050000	0.033000	RR=0.0000		
		271 N-HEXANO	0.200000	0.000000	VR=0.0000		
		418 N-DECANO	0.750000	0.000000			
		F 1=100.00	F12=900.00				
		(T=-64.0)	(VAP. SAT.)				
16	DESTILACION AZEOTROPICA	271 N-HEXANO	0.500000		P =14.7	DV=30.00	44
		102 ETANOL	0.500000		NP=10	DL=00.00	
				F 6=100.00	RR=5.0000		
		(T=199.7)					
17	DESTILACION CONVENCIONAL	271 N-HEXANO	0.300000		P =14.7	DV=00.00	16
		250 METILCICLOPENTANO	0.300000		NP=11	DL=50.00	
		102 ETANOL	0.100000		RR=2.0000		
		242 BENCENO	0.300000				
		F 8=100.00					
		(T=144.3)					
18	DESTILACION CONVENCIONAL	133 1-PROPANOL	0.220000		P =14.7	DV=29.00	9
		20 AGUA	0.650000		NP=12	DL=00.00	
		183 N-BUTANOL	0.130000		RR=3.0000		
		F 5= 50.00					
		(T=194.1)					

TABLA 5.1 CONTINUACION.

PROBLEMA	OPERACION	SISTEMA	ALIMENTACIONES		ESPECIFICACIONES		REF.
			Z ₁	Z ₂	DE LA COLUMNA		
19	DESTILACION EXTRACTIVA	86 ACETONITRILO	0.000000	0.100000	P =14.7	DV=00.00	43
		20 AGUA	1.000000	0.000000	NP=18	DL=25.00	
		122 ACETONA	0.000000	0.900000	RR=3.0000		
			F 5=100.00	F12=50.00			
			(LIQ. SAT.)		(T=135.8)		
20	DESTILACION CONVENCIONAL	129 METILACETATO	0.050000		P =14.7	DV=00.00	24
		50 CLOROFORMO	0.200000		NP=18	DL=29.10	
		62 METANOL	0.150000		RR=9.5000		
		242 BENCENO	0.200000				
		122 ACETONA	0.400000				
			F 7=100.00				
			(T=125.0)				
21	DESTILACION AZEOTROPICA	62 METANOL	0.250000		P =14.7	DV=00.00	36
		102 ETANOL	0.250000		NP=21	DL=45.00	
		133 1-PROPANOL	0.250000		RR=2.5000		
		20 AGUA	0.250000				
			F11=100.00				
			(T=173.4)				
22	DESTILACION EXTRACTIVA	169 METILACETATO	0.000000	0.591600	P =14.7	DV=00.00	43
		62 METANOL	0.000000	0.374700	NP=23	DL=56.10	
		20 AGUA	1.000000	0.033700	RR=0.4000		
			F 3=100.00	F10=74.20			
			(LIQ. SAT.)		(T=129.1)		
23	DESTILACION CONVENCIONAL	122 ACETONA	0.300000		P =14.7	DV=25.00	74
		50 CLOROFORMO	0.470000		NP=25	DL=00.00	
		62 METANOL	0.230000		RR=10.000		
			F15=100.00				
			(T=136.0)				
24	DESTILACION AZEOTROPICA	102 ETANOL	0.262700	0.870000	P =17.6	DV=386.00	54
		242 BENCENO	0.573700	0.000000	NP=42	DL=000.00	
		20 AGUA	0.163600	0.130000	RR=1.1000		
			F 1=373.00	F 4=100.00			
			(T=76.4)		(T=172.5)		

TABLA 5.1 CONTINUACION.

PROBLEMA	OPERACION	SISTEMA	ALIMENTACIONES		ESPECIFICACIONES		REF.
			Z ₁	Z ₂	DE LA COLUMNA		
25	DESTILACION AZEOTROPICA	62 METANOL	0.000000	0.650000	P =14.7	DV=00.00	24
		102 ETANOL	0.000000	0.050000	NP=43	DL=26.00	
		20 AGUA	1.000000	0.050000	RR=3.0000		
		122 ACETONA	0.000000	0.250000			
			F 7=50.00	F22=100.00			
			(T=119.6)	(T=99.8)			
26	DESTILACION EXTRACTIVA	308 N-HEPTANO	0.500000	1.000000	P =14.7	DV=000.00	74
		206 TOLUENO	0.075000	0.000000	NP=34	DL=355.30	
		167 N.E. CEFONA	0.425000	0.000000	RR=1.0000		
			F15=200.00	F27=170.00			
			(T=174.5)	(T=173.6)			
27	DESTILACION EXTRACTIVA	242 BENCENO	0.000000	0.500000	P =14.7	DV=00.00	74
		249 CICLOHEXANO	0.000000	0.500000	NP=32	DL=50.10	
		243 FENOL	1.000000	0.000000	RR=5.0000		
			F 5=700.00	F24=100.00			
			(T=76.6)	(T=76.6)			
28	DESTILACION CONVENCIONAL	242 BENCENO	0.027118		P =14.7	DV=00.00	74
		249 CICLOHEXANO	0.039424		NP=12	DL=50.00	
		243 FENOL	0.933458		RR=3.0000		
			F10=749.90				
			(LIQ. SAT.)				
29	DESTILACION CONVENCIONAL	132 PROPANO	0.650000		P =300.0	DV=000.00	78
		182 I-BUTANO	0.100000		NP=20	DL=328.00	
		181 N-BUTANO	0.100000		RR=1.2195		
		223 N-PENTANO	0.150000				
			F10=500.00				
			(LIQ. SAT.)				
30	DESTILACION CONVENCIONAL	182 I-BUTANO	0.340000		P =132.3	DV=40.00	26
		181 N-BUTANO	0.330000		NP=10	DL=00.00	
		223 N-PENTANO	0.330000		RR=2.0000		
			F 6=100.00				
			(LIQ. SAT.)				

TABLA 5.1 CONTINUACION.

PROBLEMA	OPERACION	SISTEMA	ALIMENTACIONES		ESPECIFICACIONES	REF.
			Z ₁	Z ₂	DE LA COLUMNA	
31	DESTILACION CONVENCIONAL	19 HIDROGENO	0.05600		!P =314.7	26
		61 METANO	0.23860		!NP=17	
		100 ETANO	0.10230		!RR=1.0826	
		132 PROPANO	0.28410			
		181 N-BUTANO	0.19320			
		223 N-PENTANO	0.12500			
			!F 0= 88.00!			
			!(T=138.0)			
32	DESTILACION CONVENCIONAL	100 ETANO	0.05000		!P =300.0	26
		132 PROPANO	0.20000		!NP=10	
		181 N-BUTANO	0.40000		!RR=5.0000!	
		223 N-PENTANO	0.20000			
		271 N-HEXANO	0.10000			
		418 N-DECANO	0.05000			
			!F 5=100.00!			
			!(T=221.2)			
33	DESTILACION CONVENCIONAL	100 ETANO	0.03000		!P =250.0	28
		132 PROPANO	0.20000		!NP=17	
		181 N-BUTANO	0.37000		!RR=6.5217!	
		223 N-PENTANO	0.35000			
		271 N-HEXANO	0.05000			
			!F 8=100.00!			
			!(LIQ. SAT.)			
34	DESTILACION CONVENCIONAL	102 I-BUTANO	0.013694		!P =80.0	14
		181 N-BUTANO	0.511240		!NP=17	
		224 I-PENTANO	0.041082		!RR=0.9370!	
		223 N-PENTANO	0.017117			
		271 N-HEXANO	0.026247			
		308 N-HEPTANO	0.044619			
		354 N-OCTANO	0.310396			
		389 N-NONANO	0.035376			
			!F 6=876.30!			
			!(T=100.0)			
35	DESTILACION COMPLEJA	100 ETANO	0.030000	0.030000	!P =250.0	33
		132 PROPANO	0.200000	0.200000	!NP=16	
		181 N-BUTANO	0.370000	0.370000	!RR=7.5000!	
		223 N-PENTANO	0.350000	0.350000	!U 3= 3.00!	
		271 N-HEXANO	0.050000	0.050000	!U 3=37.00!	
					!U 3=2E6	
			!F 0= 50.00!			
			!F 9= 50.00!			
			!(T=213.9)			
			!(F=213.9)			

CAPITULO 6

ANALISIS DE RESULTADOS.

Los 35 problemas de columnas de separación descritos en el capítulo 5, fueron resueltos con el programa de Simulación de Columnas de Destilación y Absorción SIMDES, en una computadora SPERRY UNIVAC 1180.

Las columnas de separación fueron simuladas bajo las siguientes bases:

1. Cada problema se simuló con los siguientes métodos de cálculo de columnas de separación:

- Wang-Henke.
- Naphtali-Sandholm.
- MHC-SFL.

2. El algoritmo usado para suponer los perfiles iniciales de temperatura, flujos totales de líquido y vapor, y flujos individuales o composiciones de líquido y vapor, fue el mismo para los tres métodos de cálculo de columnas de separación.

3. Para la simulación de las columnas de destilación y absorción, la única información adicional a la dada en la tabla 5.1, fueron los supuestos iniciales para la temperatura en la etapa 1 y en la etapa NP, es decir en el domo y en el fondo de la columna respectivamente.

4. Los métodos de cálculo de propiedades termodinámicas; relaciones de equilibrio y entalpías de líquido y vapor, se seleccionaron de acuerdo a los recomendados para cada sistema y/o a la información disponible de parámetros de interacción. Los criterios seguidos fueron los siguientes:

SISTEMA	APLICABILIDAD	
	MÉTODOS DE CALCULO DE EQUILIBRIO Y ENTALPIAS DE LIQUIDO Y VAPOR. Soave, Peng-Robinson Soave-Mathias	RELACIONES DE VIRIAL/UNIQUAC
-Alto contenido de hidrógeno.	Buena	-
-Fracciones ligeras del petróleo	Excelente	-
-Compuesto moderadamente polares	Excelente	Excelente
-Compuestos muy polares	Buena	Excelente

5. Los criterios de convergencia seleccionados para los métodos de cálculo de columnas de separación y para los métodos de cálculo de propiedades termodinámicas fueron estrictos, de $1.0E-05$ para los primeros y de $1.0E-04$ para los segundos.

Los puntos analizados en cada problema fueron los siguientes:

1. Factibilidad y exactitud de los resultados de la simulación.
2. Número de iteraciones.
3. Tiempo de CPU.
4. Influencia de los métodos de cálculo de propiedades termodinámicas en los resultados de la simulación de las columnas de separación.
5. Problemas difíciles.

Todos los problemas fueron simulados con los tres métodos, excepto los problemas 14 y 15, debido a que los métodos de Wang-Henke y Naphtali-Sandholm, no están adaptados para simular columnas sin condensador y/o sin rehervidor.

Los resultados de la simulación de cada problema se reportan en dos tablas:

En la tabla 6.1 se presentan las composiciones de los productos, destilado y fondos, así como de las corrientes de extracción lateral de líquido y/o vapor, la temperatura del domo y del fondo y la carga térmica de condensador y rehervidor. Estos resultados corresponden a los obtenidos por el método de BMC-SFL, y en los casos donde no se alcanzó la convergencia, se reportan los obtenidos por el método de Naphtali-Sandholm.

Resultados de los problemas propuestos tomados de la literatura, se reportan en la tabla 6.2. La información contenida en esta tabla se reduce en la mayoría de los casos a las recuperaciones en el destilado y en el fondo, sólo para 6 de los 35 casos reportados no se encontró ningún tipo de información. Los datos recopilados provienen en su totalidad de simulaciones con diversos algoritmos y métodos de cálculo de propiedades termodinámicas.

La tabla 6.3 contiene información acerca del número de iteraciones y el tiempo de CPU consumido en la simulación de las columnas de separación por los métodos de Wang-Henke, Naphtali-Sandholm y BMC-SFL. También se reporta el método de cálculo de propiedades termodinámicas empleado en la simulación de cada columna.

Las figuras 6.1 a 6.35 y 6.1a a 6.35a muestran los perfiles finales de temperaturas y de flujos totales de líquido y vapor para todos los problemas presentes en la tabla 5.1.

Del análisis de estas tres tablas se puede destacar los siguientes:

1. Factibilidad y exactitud de los resultados.

La comparación de los resultados de la tabla 6.1 con los datos reportados en la tabla 6.2, fué excelente para el 50% de los casos, problemas 1, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 17, 18, 19, 20, 31, 33 y 34, donde la diferencia entre los resultados de la literatura y los obtenidos con el programa SIMDES, en lo que se refiere a las recuperaciones no fué mayor al 2%. Para los problemas 2, 3, 7, 15, 16, 24, 25, 29, 30, 32 y 33, que representa aproximadamente el 30% de los problemas, la comparación es buena con desviaciones máximas del 6%. Para los problemas restantes, casos 21, 22, 23, 26, 27 y 28 no hubo datos para comparar, observándose sólo cualitativamente una adecuada distribución de productos. Las mayores desviaciones se encontraron en las columnas de separación cuyos sistemas de componentes tenían un comportamiento altamente no ideal, no se disponía de parámetros de interacción para las ecuaciones de estado y el modelo de solución, o estaban disponibles en forma incompleta.

Cabe destacar que todos los problemas mostraron una adecuada distribución de los componentes en los productos destilado y fondos, aún en el problema 18 en el cual aparecen 3 fases en las etapas 8 a 12, según reportan Block y Hegner(8). La solución obtenida corresponde a la de dos fase, siendo adecuada para la predicción de la distribución de productos en el destilado.

Otro problema en el cual se sospechaba la presencia de 3 fases en las etapas del domo, es el caso 24. Prokopakis y Seider(54) mostraron que las condiciones de operación de esta columna no dan origen a la formación de 3 fases en ninguna etapa de la columna, por lo que los resultados obtenidos para este problema pueden considerarse buenos.

2. Número de iteraciones.

Como puede observarse en la tabla 6.3, el método de BMC-SFL propuesto en este trabajo, convergió para todos los problemas

excepto para el problema 35. El número de iteraciones fué casi siempre menor para este método. ya que no se consideraron las iteraciones del ciclo interno, donde se especifico un máximo de 5 iteraciones. El método de Wang-Henke en la mayoría de los casos requirió el mayor número de iteraciones y para los casos 1, 5, 10, 16, 18, 19, 20, 21, 23, 25 y 27 la convergencia no fué alcanzada. Para el método de Naphtali-Sandholm, el número de iteraciones fué ligeramente superior al reportado por el método de BMC-SFL, no alcanzandose la convergencia solo en los problemas 12 y 31.

3. Tiempo de CPU.

Para los problemas de fácil convergencia, es decir para aquellos que se simularon en pocas iteraciones, el menor tiempo de ejecución lo registró el método de Wang-Henke. Cuando el problema era de difícil convergencia, el método de Naphtali-Sandholm registro el menor tiempo de ejecución. La simulación de las columnas de separación por el método de BMC-SFL siempre requirió tiempos de ejecución superiores a los obtenidos por el método de Naphtali-Sandholm.

4. Influencia de los métodos de cálculo de propiedades termodinámicas en los resultados de la simulación de columnas de separación.

El método de cálculo de relaciones de equilibrio y entalpías de líquido y vapor, se eligió de acuerdo al recomendado para el sistema de componentes manejado. Para los problemas cuyos sistemas de componentes estaban integrados por hidrocarburos no polares y ligeramente polares, casos 2,3,12,13,14,15,30,31,32,33,34 y 35, se seleccionó la ecuación de Soave. La predicción del comportamiento de estos sistemas con la ecuación de Soave, fué de excelente a buena, salvo para el caso 3, para el cual no se disponía de parámetros de interacción. El uso de otras ecuaciones de estado, como la de Peng-Robinson o la de Soave-Mathias, no modificó los resultados. Para sistemas de componentes polares, que comprenden el resto de los casos, se eligió el método de Virial/UNIQUAC. Cuando se disponía de parámetros de interacción para todos los componentes del sistema a simular, los resultados obtenidos por este método

fueron excelentes, casos 1, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 25 y 26. Cuando los parámetros de interacción no estaban disponibles o incompletos, los resultados obtenidos fueron ligeramente mejores que los proporcionados por una ecuación de estado, casos 11, 16, 17, 27 y 28.

5. Problemas difíciles.

-Método de BMC-SFL.

El método de BMC-SFL muestra una convergencia lenta para columnas de absorción, como se deduce del gran número de iteraciones y el gran tiempo de ejecución consumido en la simulación de los problemas 14 y 15. Para sistemas de componentes no polares, existe un aumento en el tiempo de ejecución con el aumento del número de componentes, debido a que el número de ecuaciones a resolver aumenta, creciendo en forma exponencial el número de elementos del jacobiano. Tal es el caso de los problemas 31, 32, 33, 34 y 35. En sistemas de componentes polares este método muestra dificultad para converger, empleando gran número de iteraciones y gran tiempo de ejecución, pero alcanzando siempre la convergencia. Este comportamiento puede deberse al método de convergencia de las ecuaciones no lineales empleado. Este método está diseñado para resolver sistemas de ecuaciones cuyo jacobiano es disperso y bandedo, mediante la linearización de las ecuaciones y su solución por descomposición triangular directa.

-Método de Naphtali-Sandholm.

El método de Naphtali-Sandholm es el más estable, converge en no más de 10 iteraciones para todos los casos. Solo dos problemas no pudo converger, el caso 12 una columna de destilación compleja con un sistema de componentes no polares de puntos de ebullición cercanos, y el caso 31, una columna de destilación convencional con un sistema de componentes conteniendo hidrógeno. Al igual que el método de BMC-SFL, al aumentar el número de componentes aumenta el tiempo de ejecución, en forma más pronunciada debido a que el número de ecuaciones a resolver es mayor. Para sistemas de componentes polares el método converge sin dificultad.

-Método de Wang-Henke.

-Este es el método más eficiente en problemas con sistemas de componentes no polares o ligeramente polares. En sistemas de componentes no polares pero de puntos de ebullición alejados, la convergencia es lenta consumiendo gran número de iteraciones y gran tiempo de ejecución. Esto se debe a que las temperaturas de burbuja calculadas para cada etapa son muy sensibles a la composición, sobre todo cuando se tienen componentes incondensables. En sistemas de componentes polares, la convergencia es lenta y en el 30% de los casos no se alcanza.

TABLA 6.1 RESULTADOS DE LOS PROBLEMAS DE COLUMNAS DE SEPARACION
OBTENIDOS CON EL PROGRAMA SIMDES.

PROBLEMA	SISTEMA	DESTILADO		PRODUCTO DE FONDOS	EXTRACCION		TEMPERATURA (F)	CARGA TERMICA (BTU/HR)
		VAPOR	LIQUIDO		VAPOR	LIQUIDO		
1	122 ACETONA	0.973007		0.016125			TD=133.1	QC=-2436765
	62 METANOL	0.003062		0.246797			TB=170.4	QR= 2980000
	20 AGUA	0.023131		0.737078				
2	354 N-OCTANO	0.315672		0.002361			TD=223.0	QC=-8314465
	305 METILCICLOHEXANO	0.657651		0.000004			TB=336.0	QR= 9077970
	325 ETILBENCENO	0.026677		0.113148				
	243 FENOL	0.000000		0.604487				
3	305 METILCICLOHEXANO	0.899339		0.007080			TD=215.0	QC=-1354636
	286 TOLUENO	0.100651		0.118481			TB=310.1	QR= 1388215
	243 FENOL	0.000000		0.874431				
4	308 N-HEPTANO		0.220085	0.004475			TD=171.4	QC=-1351096
	286 TOLUENO		0.000439	0.953587			TB=225.0	QR= 1450437
	167 M.E. CETONA		0.771476	0.042338				
5	62 METANOL		0.763041	0.813630			TD=139.6	QC=-4499302
	308 N-HEPTANO		0.181395	0.000001			TB=147.0	QR= 4501382
	286 TOLUENO		0.055564	0.186369				
6	249 CICLOHEXANO	0.166666		0.000000			TD=163.6	QC=-2236528
	102 ETANOL	0.660201		0.009699			TB=204.7	QR= 3265711
	286 TOLUENO	0.164672		0.002992				
	133 1-PROPANOL	0.008461		0.987309				
7	122 ACETONA	0.452181		0.007819			TD=157.5	QC=-1668394
	62 METANOL	0.163054		0.036946			TB=179.5	QR= 2339747
	167 M.E. CETONA	0.364765		0.815235				
	20 AGUA	0.000000		0.140000				
8	62 METANOL		0.200000	0.000000			TD=169.9	QC=-3399928
	102 ETANOL		0.400000	0.600000			TB=212.0	QR= 3408509
	20 AGUA		0.400000	1.000000				
9	20 AGUA		0.033876	0.066124			TD=133.1	QC=-2225127
	122 ACETONA		0.966124	0.033876			TB=199.3	QR= 2260516
	469 FURFURAL		0.000000	0.100000				

TABLA 6.1 CONTINUACION.

PROBLEMA	SISTEMA	DESTILADO		PRODUCTO DE FONDOS	EXTRACCION		TEMPERATURA: (F)	CARGA TECNICA (BTU/HR)
		VAPOR	LIQUIDO		VAPOR	LIQUIDO		
10	122 ACETONA	0.487926	0.400266	0.360939			TD=135.4	QC=-3485760
	50 CLOROFORMO	0.167760	0.209161	0.637059			TB=148.5	QR= 3761051
	62 METANOL	0.344314	0.302273	0.000002				
11	90 1-2 DICLOROETANO	0.755726		0.144275			TD=193.4	QC=-3029581
	133 1-PROPANOL	0.132572		0.767420			TB=200.8	QR= 3769037
	296 TOLUENO	0.011717		0.088283				
	122 ACETONA	0.099985		0.000014				
12	80 ETILENO	0.272648		0.000000	0.003530		TD=74.4	QC=-9074318
	120 PROFILENO	0.722640		0.820255	0.905446		TB=98.3	QR= 9135795
	132 PROPANO	0.004712		0.179745	0.011024			
13	100 ETANO	0.052626		0.000070	0.010568	0.000000	TD= 99.5	QC=-1513027
	182 1-BUTANO	0.790255		0.103770	0.751906	0.201967	TB=120.3	QR= 1891764
	181 N-BUTANO	0.157119		0.755500	0.237526	0.773172		
	418 N-DECANO	0.000000		0.140642	0.000000	0.024921		
14	100 ETANO	0.986891		0.005027			TD= 17.3	QC= 0.00000
	182 1-BUTANO	0.004269		0.580535			TB=208.4	QR= 1699741
	181 N-BUTANO	0.003822		0.351161				
	271 N-HEXANO	0.000018		0.051577				
15	100 ETANO	0.955872		0.406980			TD=36.7	QC= 0.00000
	132 PROPANO	0.038112		0.087716			TB=38.9	QR= 0.00000
	181 N-BUTANO	0.004818		0.125443				
	271 N-HEXANO	0.001167		0.077192				
	418 N-DECANO	0.000031		0.302651				
16	271 N-HEXANO	0.667380		0.428266			TD=136.6	QC=-2139167
	102 ETANOL	0.332620		0.571734			TB=137.2	QR= 872645
17	271 N-HEXANO		0.362308	0.237692			TD=140.6	QC=-2096858
	250 METILCICLOPENTANO		0.266284	0.333716			TB=161.7	QR= 1984212
	102 ETANOL		0.199993	0.000007				
	242 DENCENO		0.171415	0.428505				
18	133 1-PROPANOL	0.359352		0.027561			TD=190.0	QC=-1559776
	20 AGUA	0.599053		0.720355			TB=197.4	QR= 1179861
	183 N-BUTANOL	0.041595		0.252084				

TABLA 6.1 CONTINUACION.

PROBLEMA	SISTEMA	DESTILADO		PRODUCTO DE FONDOS	EXTRACCION		TEMPERATURA (F)	CARGA TERMICA (BTU/HR)
		VAPOR	LIQUIDO		VAPOR	LIQUIDO		
19	06 ACETONITRILLO		0.00005	0.039999			TD=133.5	QC=-1203719
	20 AGUA		0.059841	0.768032			TB=153.2	QR= 1201631
	122 ACETONA		0.940154	0.171969				
20	129 METILACETATO		0.066959	0.043039			TD=133.0	QC=-4162364
	50 CLOROFORMO		0.033039	0.268527			TB=143.5	QR= 4208113
	62 METANOL		0.383795	0.054042				
	242 BENCENO		0.069281	0.253652				
	122 ACETONA		0.446926	0.380740				
21	62 METANOL		0.497622	0.047400			TD=160.2	QC=-2565027
	102 ETANOL		0.378551	0.144822			TB=183.1	QR= 2569129
	133 I-PROPANOL		0.007695	0.448249				
	20 AGUA		0.116132	0.359529				
22	169 METILACETATO		0.253059	0.115209			TD=153.8	QC=-1278535
	62 METANOL		0.240476	0.257460			TB=162.6	QR= 1249657
	20 AGUA		0.506465	0.627331				
23	122 ACETONA	0.003094		0.398969			TD=128.6	QC=-3428371
	50 CLOROFORMO	0.641663		0.412779			TB=137.7	QR= 3771066
	62 METANOL	0.355243		0.188252				
24	102 ETANOL	0.282653		0.872220			TD=155.9	QC=-4413559
	242 BENCENO	0.525578		0.127780			TB=168.8	QR= 6650991
	20 AGUA	0.191769		0.000000				
25	62 METANOL		0.097283	0.503796			TD=132.4	QC=-1342233
	102 ETANOL		0.008140	0.040293			TB=160.2	QR= 1512555
	20 AGUA		0.025317	0.438240				
	122 ACETONA		0.877260	0.017671				
26	308 N-HEPTANO		0.719001	0.989047			TD=180.9	QC=-10152729
	286 TOLUENO		0.041765	0.010953			TB=209.4	QR= 10347098
	167 M.E. CETONA		0.239234	0.000000				
27	242 BENCENO		0.592100	0.027118			TD=171.2	QC=-3918334
	249 CICLOHEXANO		0.407900	0.039424			TB=328.3	QR= 16315233
	243 FENOL		0.000000	0.933458				
28	242 BENCENO		0.361026	0.002927			TD=180.3	QC=-3382415
	249 CICLOHEXANO		0.507780	0.005623			TB=355.0	QR= 3996466
	243 FENOL		0.131194	0.991450				

TABLA 6.1 CONTINUACION.

PROBLEMA	SISTEMA	DESTILADO		PRODUCTO DE FONDOS	EXTRACCION		TEMPERATURA (F)	CARGA TERMICA (BTU/HR)
		VAPOR	LIQUIDO		VAPOR	LIQUIDO		
29	132 PROPANO		0.939530	0.097874			TD=140.8	QC=-3702026
	182 I-BUTANO		0.043127	0.208456			TB=253.2	QR= 4039356
	181 N-BUTANO		0.017239	0.257022				
	223 N-PENTANO		0.000104	0.435848				
30	182 I-BUTANO	0.605364		0.163091			TD=153.6	QC=- 598548
	181 N-BUTANO	0.386231		0.292512			TB=197.8	QR= 910521
	223 N-PENTANO	0.008405		0.544397				
31	19 HIDROGENO	0.003446		0.000000			TD= 72.0	QC=- 435537
	61 METANO	0.350531		0.000000			TB=271.2	QR= 530941
	100 ETANO	0.150278		0.000026				
	132 PROPANO	0.404265		0.027948				
	181 N-BUTANO	0.011473		0.580582				
	223 N-PENTANO	0.000007		0.391444				
32	100 ETANO		0.247411	0.000647			TD=104.0	QC=- 693883
	132 PROPANO		0.657385	0.085654			TB=273.7	QR= 834526
	181 N-BUTANO		0.093004	0.476749				
	223 N-PENTANO		0.002142	0.249464				
	271 N-HEXANO		0.000058	0.124985				
	418 N-DECANO		0.000000	0.062501				
33	100 ETANO	0.130430		0.000001			TD=115.5	QC=- 859783
	132 PROPANO	0.846629		0.006254			TB=264.1	QR= 1116381
	181 N-BUTANO	0.020918		0.474271				
	223 N-PENTANO	0.000023		0.454539				
	271 N-HEXANO	0.000000		0.064935				
34	182 I-BUTANO		0.025630	0.000010			TD=128.5	QC=-7609400
	181 N-BUTANO		0.953950	0.003680			TB=340.0	QR=10566000
	224 I-PENTANO		0.019040	0.066350				
	223 N-PENTANO		0.002520	0.033850				
	271 N-HEXANO		0.000020	0.056320				
	308 N-HEPTANO		0.000000	0.095770				
	354 N-OCTANO		0.000000	0.666750				
	363 N-NONANO		0.000000	0.075930				
35	100 ETANO	0.171785		0.000003	0.000456	0.020889	TD=109.8	QC=- 846617
	132 PROPANO	0.021578		0.001068	0.085080	0.091968	TB=283.7	QR= 1329569
	181 N-BUTANO	0.006632		0.291694	0.650958	0.086324		
	223 N-PENTANO	0.000005		0.598308	0.250546	0.000817		
	271 N-HEXANO	0.000000		0.105127	0.012960	0.000002		

TABLA 6.2 RESULTADOS DE LOS PROBLEMAS DE COLUMNAS DE SEPARACION
 TOMADOS DE LA LITERATURA.

PROBLEMA	SISTEMA	DESTILADO		PRODUCTO DE FONDOS	EXTRACCION		TEMPERATURA (F)	CARGA TERMICA (BTU/HR)	REF.
		VAPOR	LIQUIDO		VAPOR	LIQUIDO			
1	122 ACETONA	0.967000		0.017800					36 83
	62 METANOL	0.003900		0.246600					
	20 AGUA	0.029100		0.735600					
2	354 N-OCTANO	0.285700		0.000000					83
	305 METILCICLOHEXANO	0.570900		0.000100					
	325 ETILBENCENO	0.021700		0.116600					
	243 FENOL	0.121700		0.683300					
3	305 METILCICLOHEXANO	0.915800		0.005100					21 83
	286 TOLUENO	0.057400		0.124500					
	243 FENOL	0.028800		0.870400					
4	308 N-HEPTANO		0.220100	0.004100					40 83
	286 TOLUENO		0.007500	0.958500					
	167 M.E. CETONA		0.772400	0.037400					
5	62 METANOL		0.766700	0.807000					83
	308 N-HEPTANO		0.181400	0.000000					
	286 TOLUENO		0.051900	0.193000					
6	249 CICLOHEXANO	0.166700		0.000000					21 83
	102 ETANOL	0.661600		0.007600					
	286 TOLUENO	0.163700		0.004400					
	133 1-PROPANOL	0.008000		0.908000					
7	122 ACETONA	0.447100		0.012900					83
	62 METANOL	0.197100		0.002900					
	167 M.E. CETONA	0.219900		0.980100					
	20 AGUA	0.135900		0.004100					
8	62 METANOL		0.200000	0.000000			TD=176.4		43 83
	102 ETANOL		0.400000	0.000000			TB=212.0		
	20 AGUA		0.400000	1.000000					
9	20 AGUA		0.034400	0.665600					36 83
	122 ACETONA		0.965600	0.034400					
	463 FURFURAL		0.000000	0.100000					

TABLA 6.2 CONTINUACION.

PROBLEMA	SISTEMA	DESTILADO		PRODUCTO DE FONDOS	EXTRACCION		TEMPERATURA (F)	CARGA TECNICA (BTU/HR)	REF.
		VAPOR	LIQUIDO		VAPOR	LIQUIDO			
10	122 ACETONA	0.491900	0.494800	0.347400					36
	50 CLOROFORMO	0.159000	0.204900	0.652600					83
	62 METANOL	0.309200	0.300300	0.000000					
11	30 1-2 DICLOROETANO	0.774600		0.125400					21
	133 1-PROPANOL	0.125300		0.774700					83
	286 TOLUENO	0.000400		0.099600					
	122 ACETONA	0.099800		0.000200					
12	80 ETILENO	0.312500		0.000000		0.001600			83
	120 PROPILENO	0.685000		0.801500		0.991500			
	132 PROPANO	0.002500		0.198500		0.006900			
13	100 ETANO	0.052700		0.000000	0.010000	0.000000			83
	182 I-BUTANO	0.831400		0.075700	0.799800	0.160100			
	181 N-BUTANO	0.115800		0.115800	0.190200	0.814200			
	418 N-DECANO	0.000000		0.140500	0.000000	0.025700			
14	100 ETANO	0.987900		0.000000					83
	182 I-BUTANO	0.009500		0.587300					
	181 N-BUTANO	0.002500		0.361100					
	271 N-HEXANO	0.000000		0.056100					
15	100 ETANO	0.941700		0.264900					83
	132 PROPANO	0.049200		0.056000					
	181 N-BUTANO	0.007400		0.159300					
	271 N-HEXANO	0.000600		0.108400					
418 N-DECANO	0.001100		0.411400						
16	271 N-HEXANO	0.753000		0.391600			TD=151.4		41
	102 ETANOL	0.247000		0.608400			TB=155.4		
17	271 N-HEXANO		0.350400	0.249600			TD=142.2		16
	250 METILCLOROPENTANO		0.271700	0.328300			TB=161.7		
	102 ETANOL		0.200000	0.000000					
	242 BENCENO		0.177900	0.422100					
10	133 1-PROPANOL	0.349552		0.041094			TD=191.1		8
	20 AGUA	0.619607		0.691971			TB=198.7		
	183 N-BUTANOL	0.030810		0.266935					

TABLA 6.2 CONTINUACION.

PROBLEMA	SISTEMA	DESTILADO		PRODUCTO DE FONDOS	EXTRACCION		TEMPERATURA (F)	CARGA TERMICA (BTU/HR)	REF.
		VAPOR	LIQUIDO		VAPOR	LIQUIDO			
13	86 ACETONITRILA		0.050000	0.060000			TD=134.6		43
	20 AGUA		0.010000	0.800000			TB=152.6		
	122 ACETONA		0.940000	0.140000					
20	129 METILACETATO		0.007700				TD=132.6	QC=-563271	24
	50 CLOROFORMO		0.020520				TB=146.0	QR= 5714335	
	62 METANOL		0.331060						
	242 BENCENO		0.066080						
	122 ACETONA		0.493040						
21	62 METANOL	(1)							36
	102 ETANOL								
	133 1-PROPANOL								
	20 AGUA								
22	169 METILACETATO	(1)							43
	62 METANOL								
	20 AGUA								
23	122 ACETONA	(1)							74
	50 CLOROFORMO								
	62 METANOL								
24	102 ETANOL	0.254700		0.999900			TD=149.0		54
	242 BENCENO	0.552400		0.000100			TB=183.0		
	20 AGUA	0.192900		0.000000					
25	62 METANOL		0.036310				TD=131.1	QC=-1388700	24
	102 ETANOL		0.000020				TD=161.9	QR= 1523000	
	20 AGUA		0.038490						
	122 ACETONA		0.925180						
26	308 N-HEPTANO	(1)							74
	206 TOLUENO								
	157 M.E. CETONA								
27	242 BENCENO	(1)							74
	249 CICLOHEXANO								
	243 FENOL								
28	242 BENCENO	(1)							74
	249 CICLOHEXANO								
	243 FENOL								

TABLA 6.2 CONTINUACION.

PROBLEMA!	SISTEMA	DESTILADO		PRODUCTO DE FONDOS	EXTRACCION		TEMPERATURA (F)	CARGA TERMICA (BTU/HR)	REF.		
		VAPOR	LIQUIDO		VAPOR	LIQUIDO					
29	132 PROPANO		0.976400	0.027500			TD=137.0		70		
	182 I-BUTANO		0.020700	0.251000			TB=262.3				
	181 N-BUTANO		0.002700	0.285300							
	223 N-PENTANO		0.000000	0.436000							
30	182 I-BUTANO	0.553060		0.113600			TD=153.4	QC= 897640	26		
	181 N-BUTANO	0.423270		0.243670			TB=207.7	QR= 994900			
	223 N-PENTANO	0.023670		0.643410							
31	19 HIDROGENO	0.083600		0.000000			TD= 69.6	QC= 590330	26		
	61 METANO	0.350870		0.000000			TB=273.0	QR= 685500			
	100 ETANO	0.150240		0.000010							
	132 PROPANO	0.409780		0.015550							
	181 N-BUTANO	0.005510		0.593220							
	223 N-PENTANO	0.000000		0.391450							
32	100 ETANO		0.221210	0.000300			TD=111.0	QC= 627060	26		
	132 PROPANO		0.593370	0.026990			TB=302.7	QR= 663660		49	
	181 N-BUTANO		0.180130	0.405600							
	223 N-PENTANO		0.003050	0.310500							
	271 N-HEXANO		0.000110	0.168640							
	418 N-DECANO		0.000000	0.088550							
33	100 ETANO	0.132700		0.000000			TD=119.0		28		
	132 PROPANO	0.850700		0.010010			TB=275.7			49	
	181 N-BUTANO	0.014990		0.473660							
	223 N-PENTANO	0.000000		0.452130							
	271 N-HEXANO	0.000000		0.064600							
34	182 I-BUTANO		0.023504	0.000062			TD=121.7	QC= 6740728	14		
	181 N-BUTANO		0.944367	0.014661			TB=314.1	QR= 8731416			
	224 I-PENTANO		0.027041	0.056262							
	223 N-PENTANO		0.002197	0.034224							
	271 N-HEXANO		0.000011	0.056326							
	308 N-HEPTANO		0.000000	0.075775							
	354 N-OCTANO		0.000000	0.866755							
	393 N-NOVANO		0.000000	0.075934							
	35	100 ETANO	0.117953		0.000000	0.000054	0.018214	TD=112.6		QC= 850498	33
		132 PROPANO	0.840262		0.000007	0.019620	0.045945	TB=288.9		QR= 1370324	
181 N-BUTANO		0.011790		0.255139	0.714393	0.135277					
223 N-PENTANO		0.000004		0.631484	0.256493	0.000562					
271 N-HEXANO		0.000000		0.112570	0.009349	0.000001					

NOTA (1) NO SE REPORTAN RESULTADOS.

TABLA 6.3 COMPARACION ENTRE LOS METODOS DE CALCULO DE COLUMNAS DE SEPARACION.

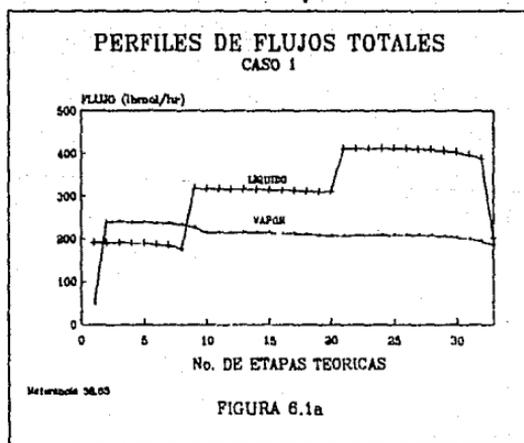
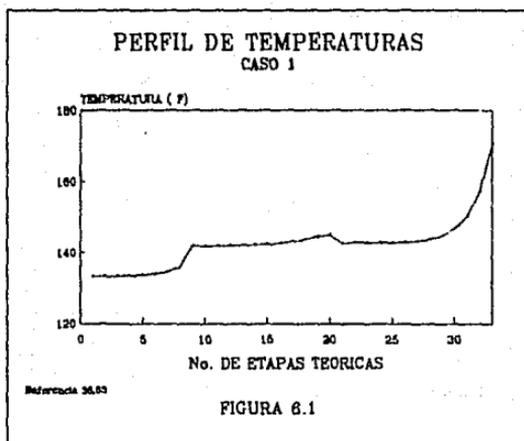
PROBLEMA	WANG-HENYÉ		NAPHTALI-SANDHOLM		BMC-SFL		CALCULO DE PROPIEDADES
	ITERACIONES	CPU (SEGUNDOS)	ITERACIONES	CPU (SEGUNDOS)	ITERACIONES	CPU (SEGUNDOS)	
1	NC	-	6	10.592	5	24.248	VIRIAL/ UNIQUAC
2	27	96.357	7	81.651	6	110.484	VIRIAL/ UNIQUAC
3	19	30.884	6	26.206	6	35.999	SOAVE
4	10	10.111	9	13.004	4	26.393	VIRIAL/ UNIQUAC
5	NC	-	6	14.141	5	18.607	VIRIAL/ UNIQUAC
6	55	63.008	7	21.790	3	45.050	VIRIAL/ UNIQUAC
7	5	6.204	4	12.573	4	15.298	VIRIAL/ UNIQUAC
8	9	7.063	6	12.343	4	50.766	VIRIAL/ UNIQUAC
9	54	24.950	7	9.572	4	14.975	VIRIAL/ UNIQUAC
10	NC	-	5	9.206	3	40.764	VIRIAL/ UNIQUAC
11	11	12.666	6	23.132	4	80.027	VIRIAL/ UNIQUAC
12	5	12.169	NC	-	4	59.729	SOAVE

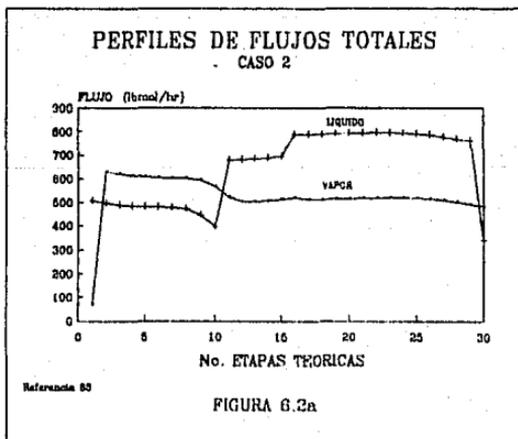
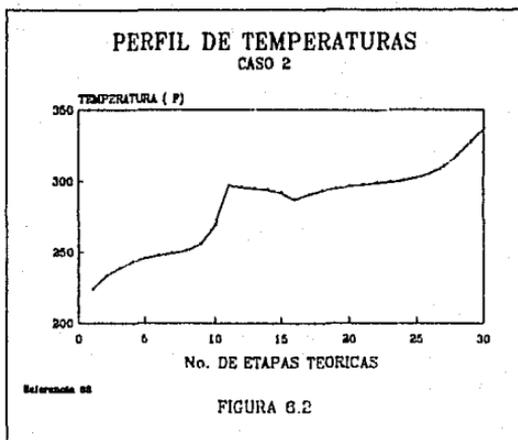
TABLA 6.3 CONTINUACION.

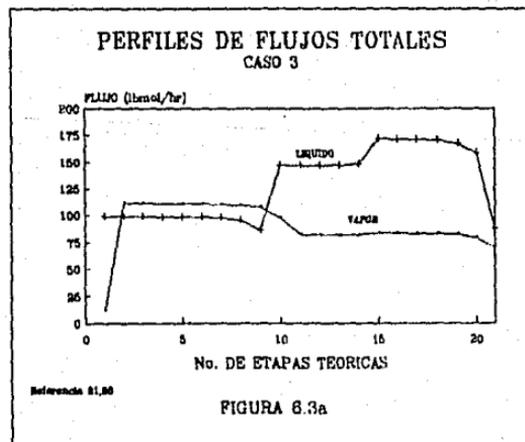
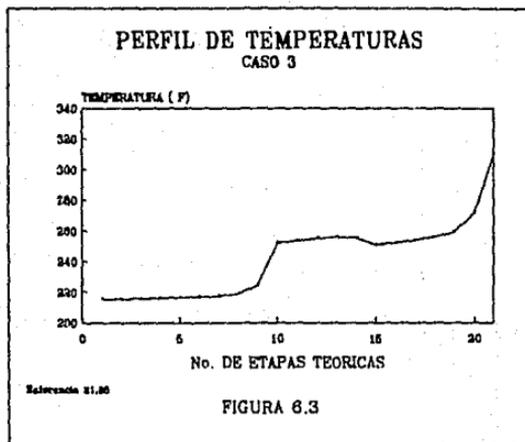
PROBLEMA	WANG-MENKE		NAPHTAL-SANDHOLM		BNC-SFL		CALCULO DE PROPIEDADES
	ITERACIONES	CPU (SEGUNDOS)	ITERACIONES	CPU (SEGUNDOS)	ITERACIONES	CPU (SEGUNDOS)	
13	5	23.794	5	70.159	3	56.322	SOAVE
14	-	-	-	-	14	126.053	SOAVE
15	-	-	-	-	24	174.098	SOAVE
16	NC	-	4	1.036	3	13.637	VIRIAL/ UNIQUAC
17	6	4.679	7	11.743	4	27.163	VIRIAL/ UNIQUAC
18	NC	-	4	4.662	6	27.317	VIRIAL/ UNIQUAC
19	NC	-	4	7.272	5	15.658	VIRIAL/ UNIQUAC
20	NC	-	5	24.979	3	80.086	VIRIAL/ UNIQUAC
21	7	10.790	4	14.504	3	31.591	VIRIAL/ UNIQUAC
22	9	11.297	6	12.775	7	17.591	VIRIAL/ UNIQUAC
23	NC	-	7	15.957	6	51.078	VIRIAL/ UNIQUAC
24	11	11.499	7	25.671	13	77.745	VIRIAL/ UNIQUAC
25	NC	-	6	44.491	5	54.707	VIRIAL/ UNIQUAC

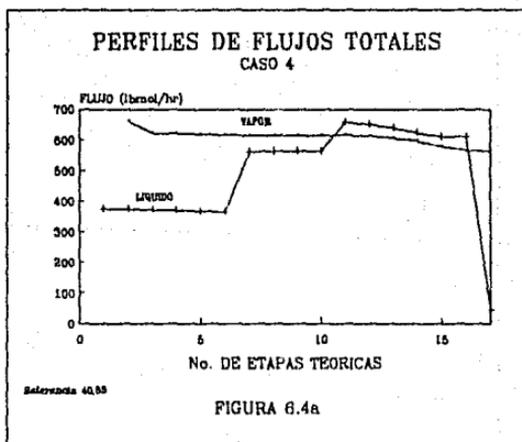
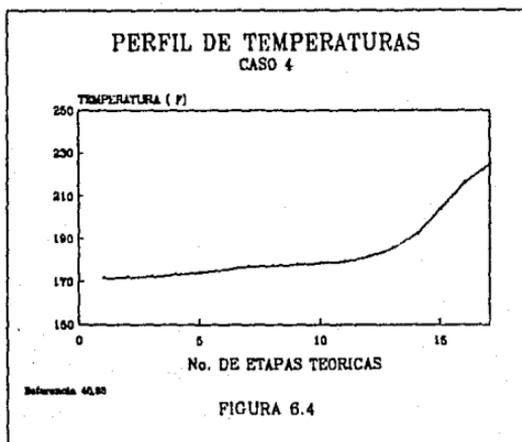
TABLA 6.3 CONTINUACION.

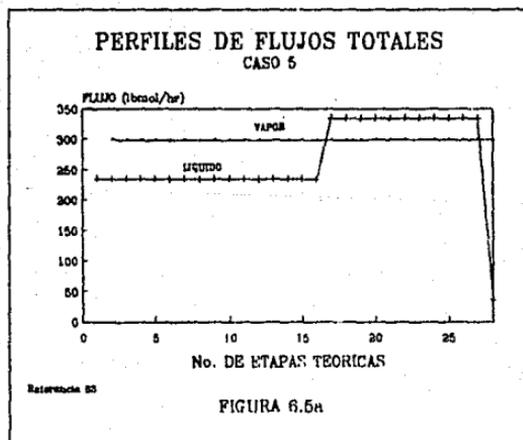
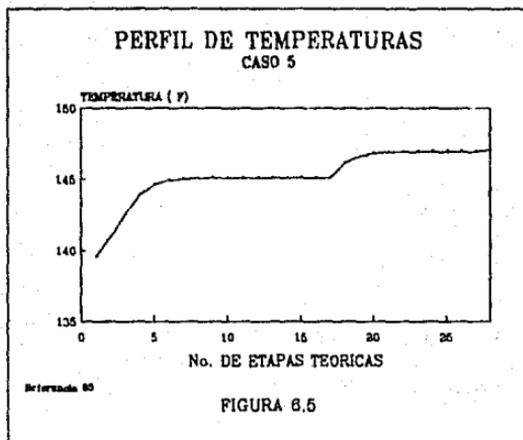
PROBLEMA	WANG-HEIKE		NAPHTALI-SANDHOLM		BMC-SFL		CALCULO DE PROPIEDADES
	ITERACIONES	CPU (SEGUNDOS)	ITERACIONES	CPU (SEGUNDOS)	ITERACIONES	CPU (SEGUNDOS)	
26	6	9.503	8	23.169	4	43.080	VIRIAL/UNIQUAC
27	NC	-	8	20.208	13	73.304	VIRIAL/UNIQUAC
28	28	11.535	10	9.372	13	19.238	VIRIAL/UNIQUAC
29	8	17.519	7	54.158	6	73.864	SOAVE
30	6	5.060	5	10.431	6	21.529	SOAVE
31	21	79.199	NC	-	0	92.679	SOAVE
32	8	19.775	5	52.592	10	95.015	SOAVE
33	42	103.756	6	67.315	8	91.860	SOAVE
34	26	172.005	5	166.581	0	240.338	SOAVE
35	41	91.779	5	52.909	NC	-	SOAVE

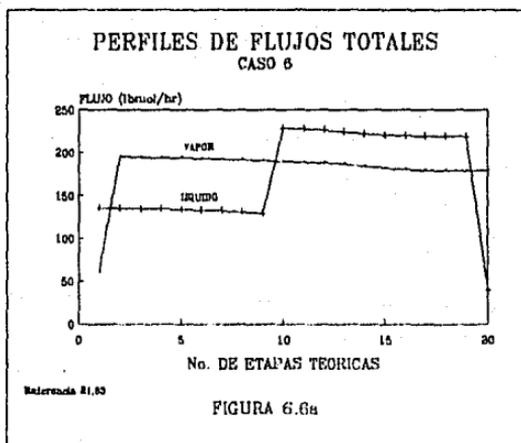
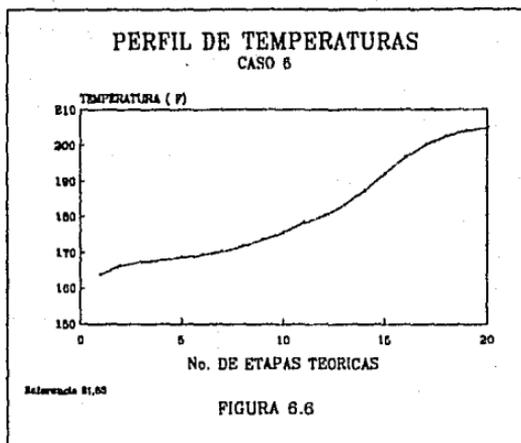


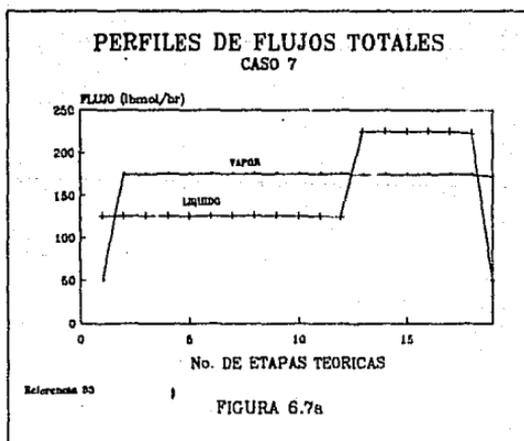
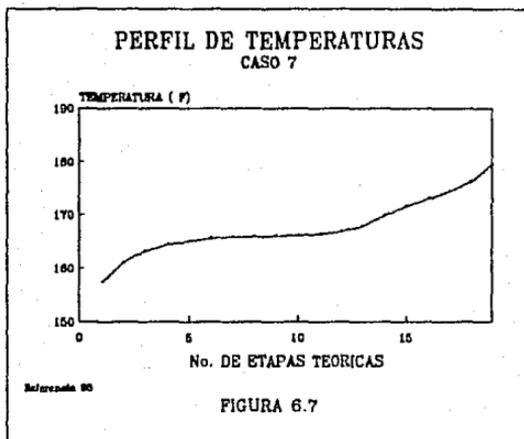


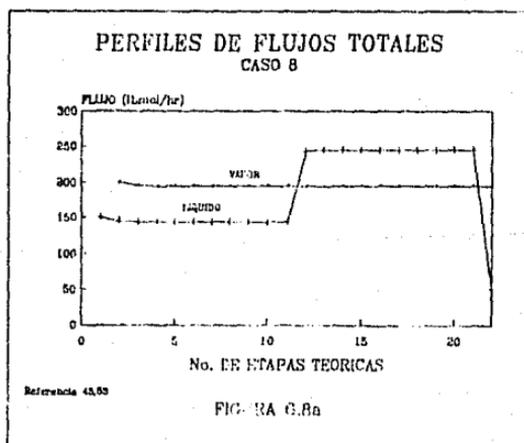
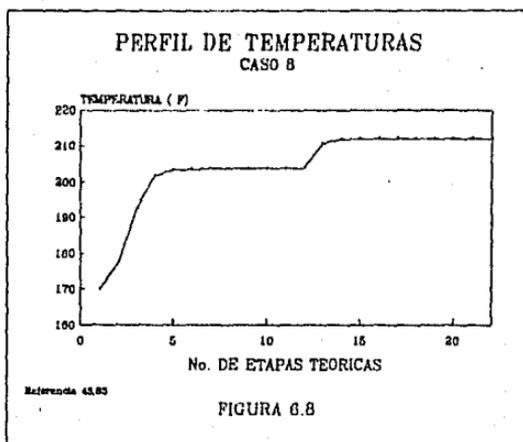


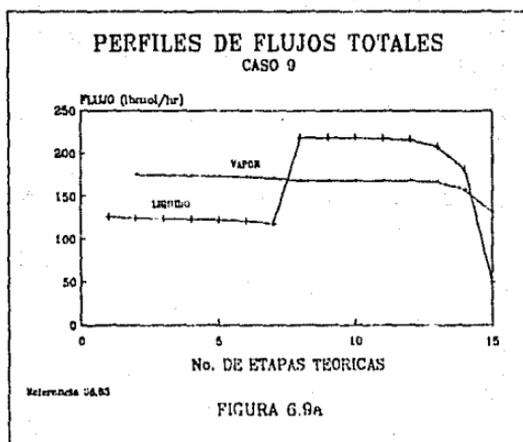
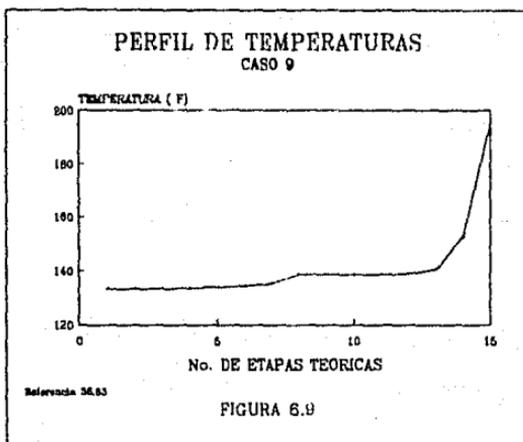


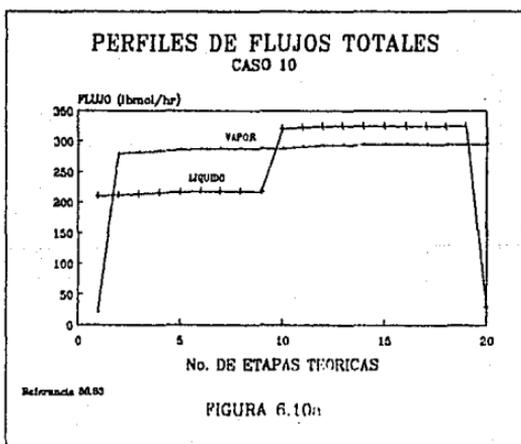
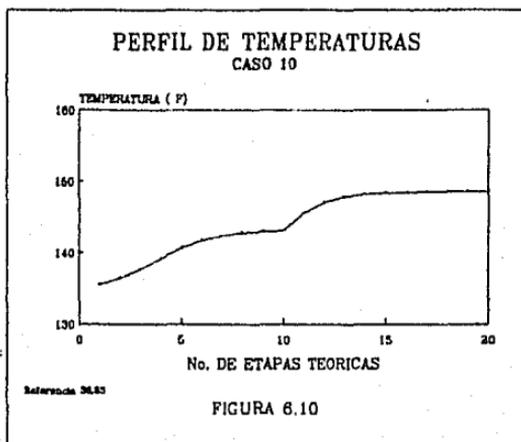


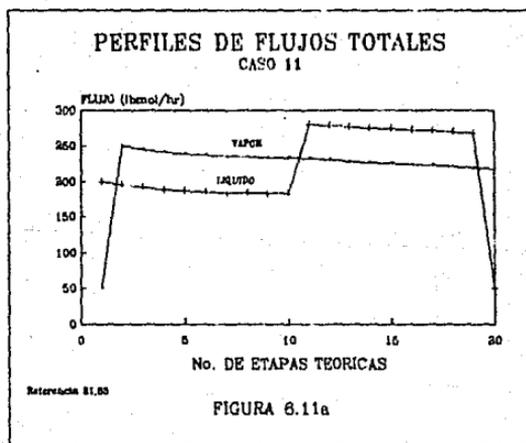
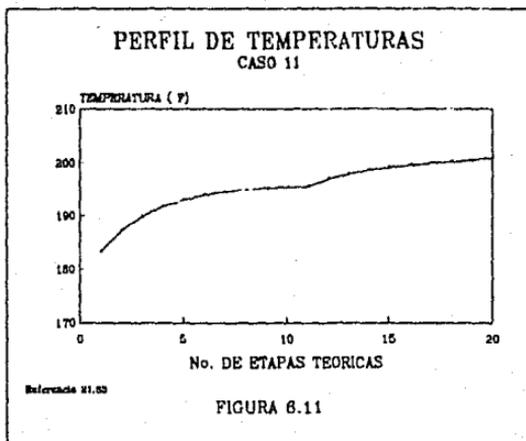


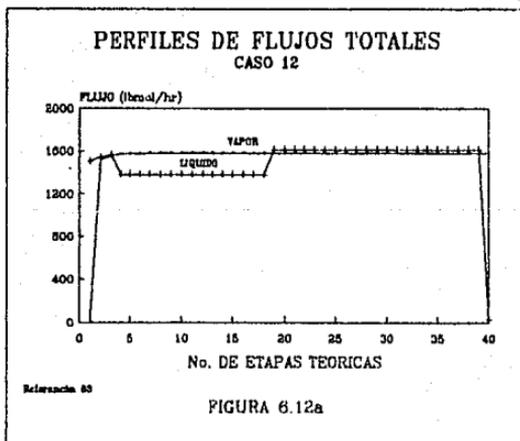
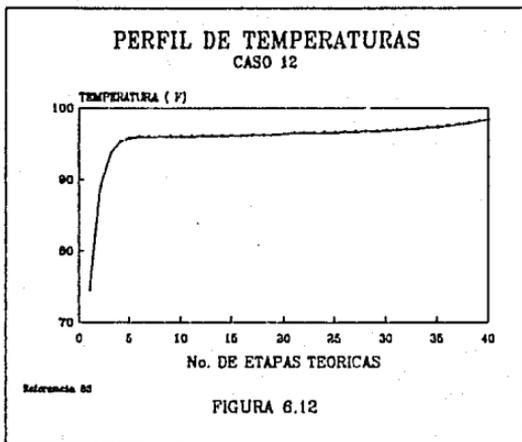


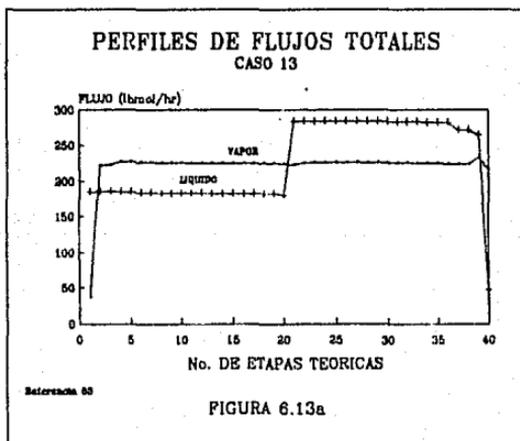
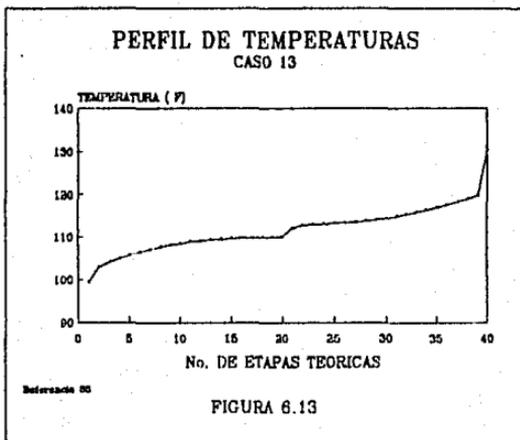


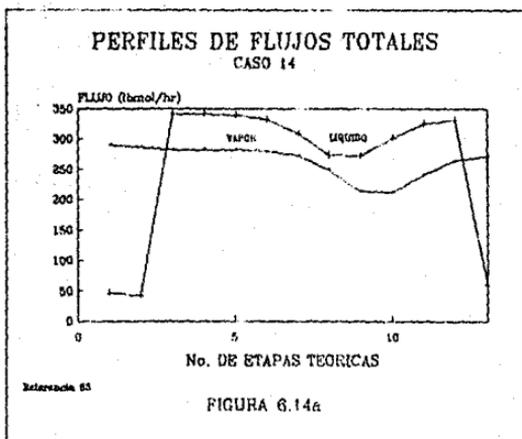
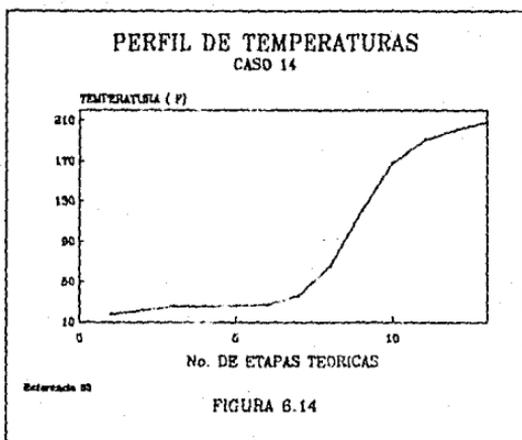


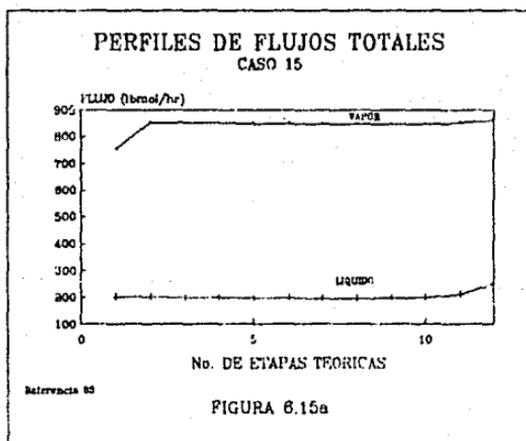
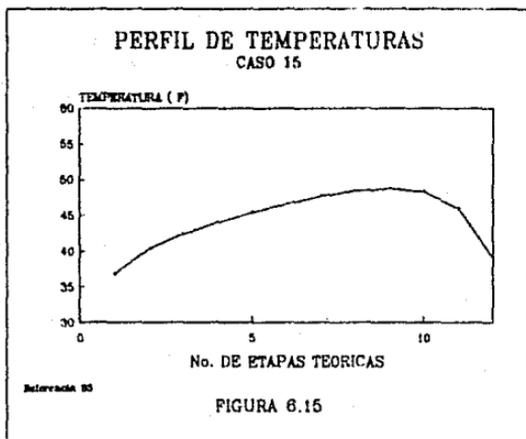


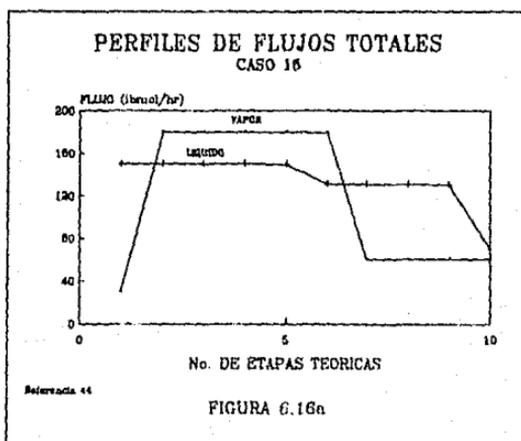
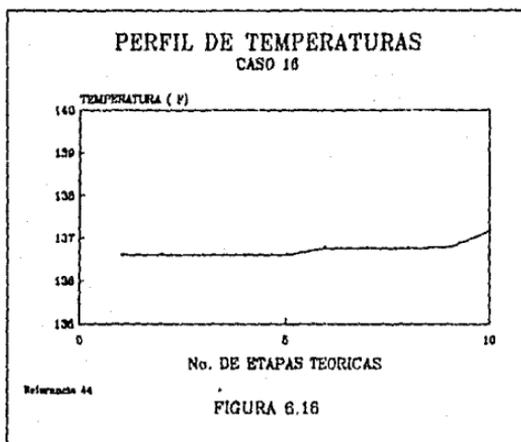


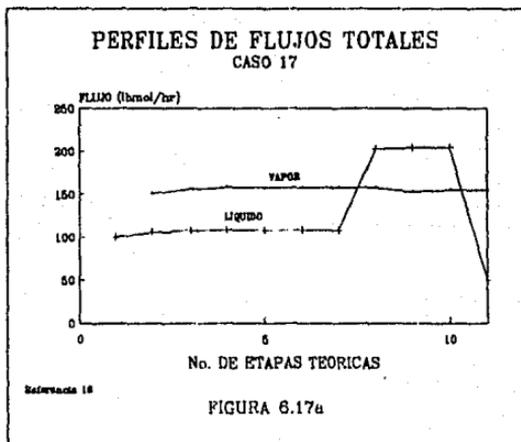
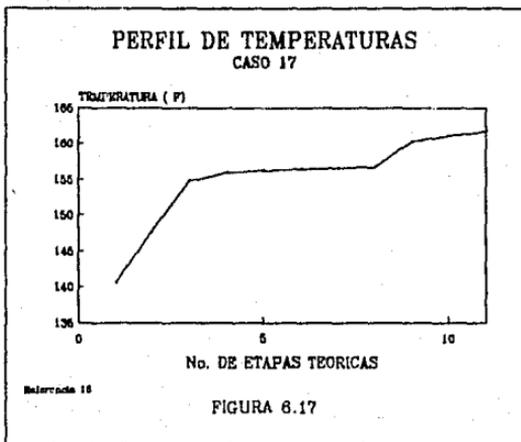


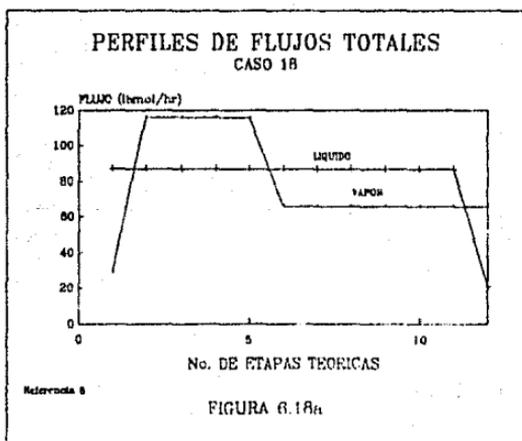
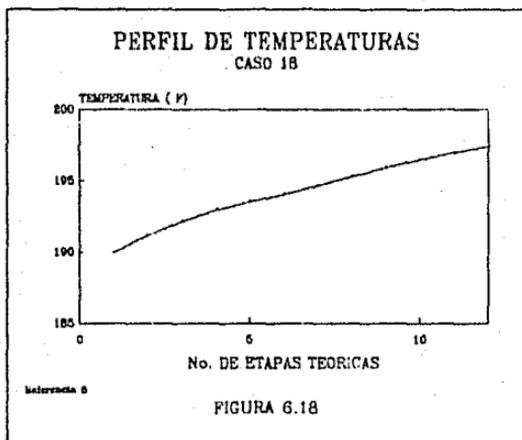


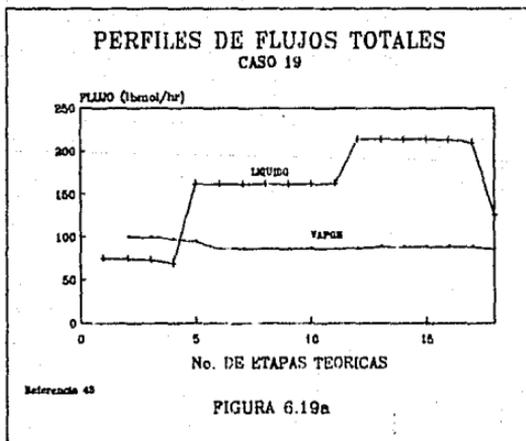
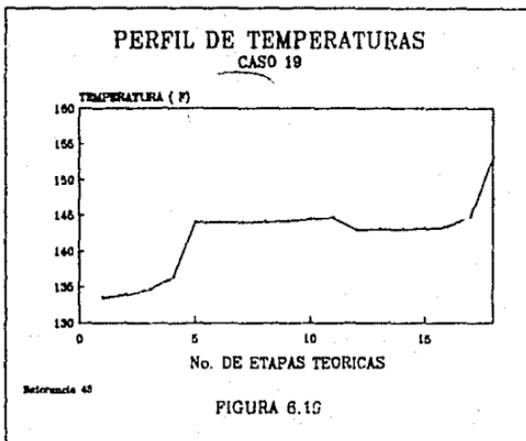




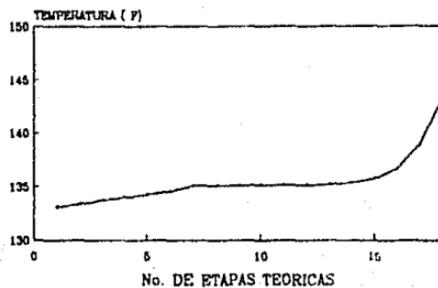








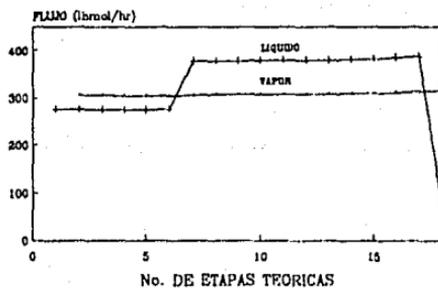
PERFIL DE TEMPERATURAS CASO 20



Referencia 84

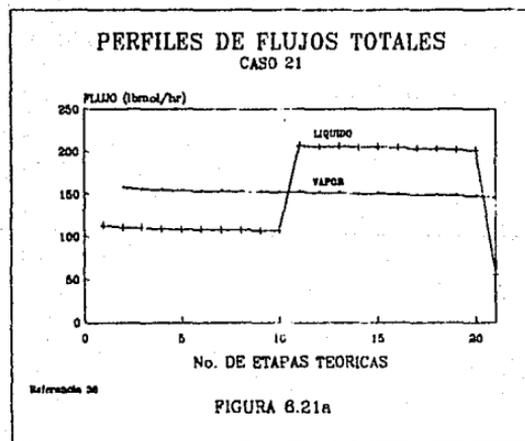
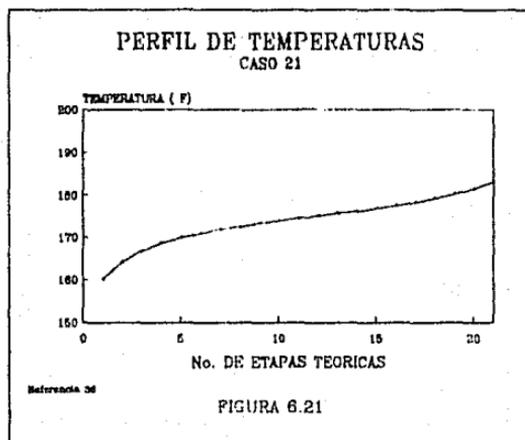
FIGURA 6.20

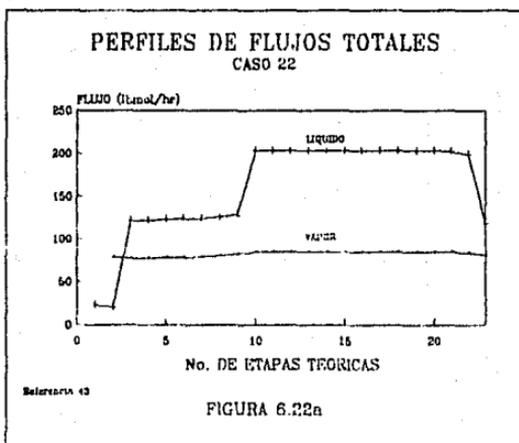
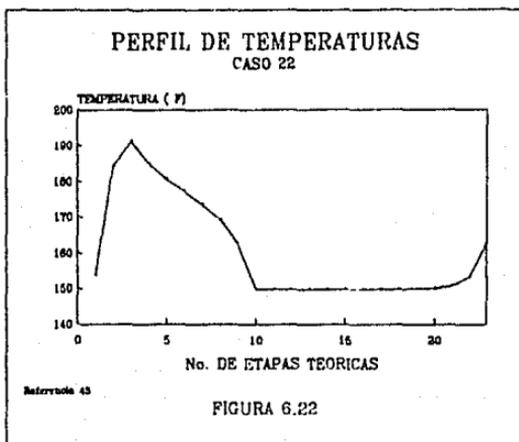
PERFILES DE FLUJOS TOTALES CASO 20

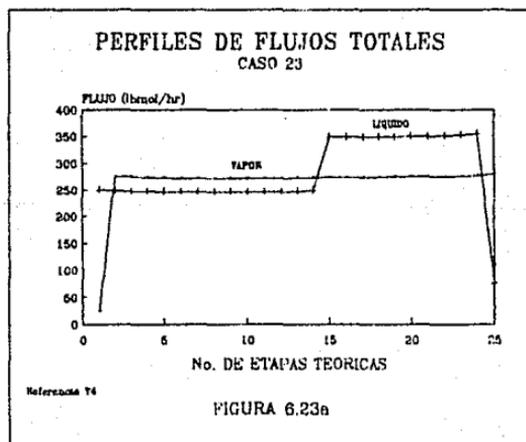
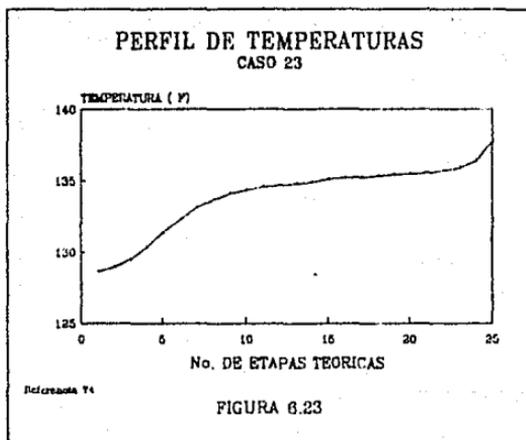


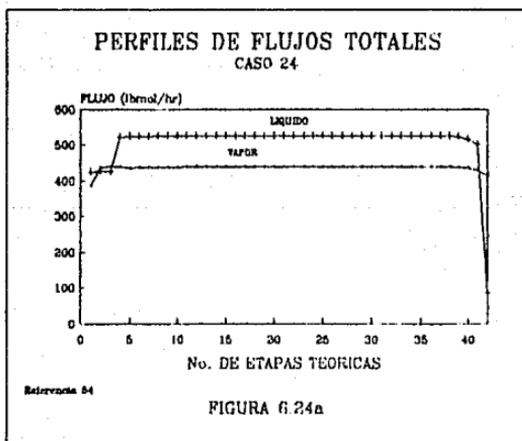
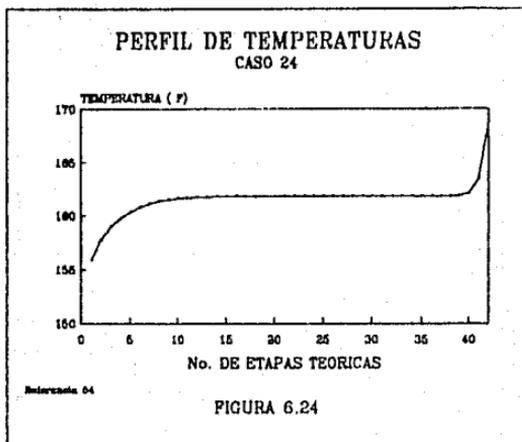
Referencia 84

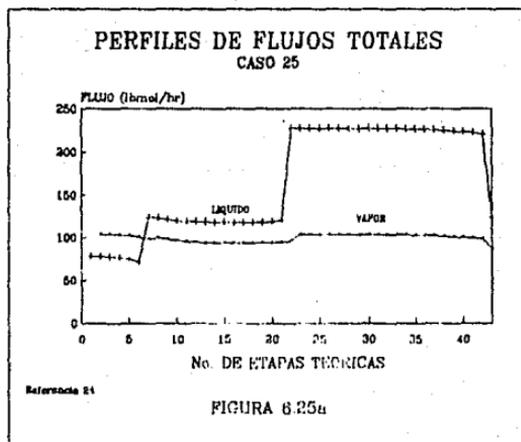
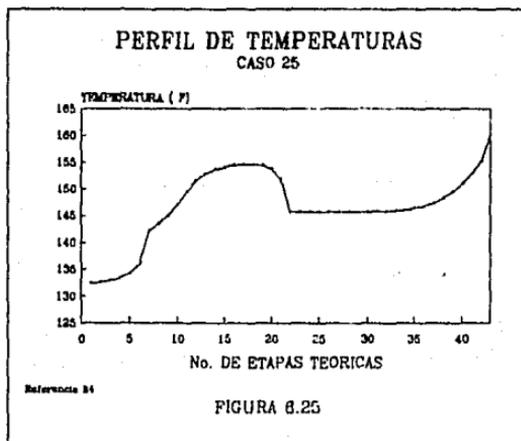
FIGURA 6.20a

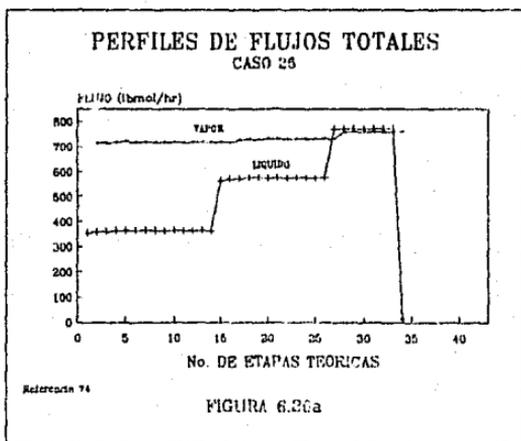
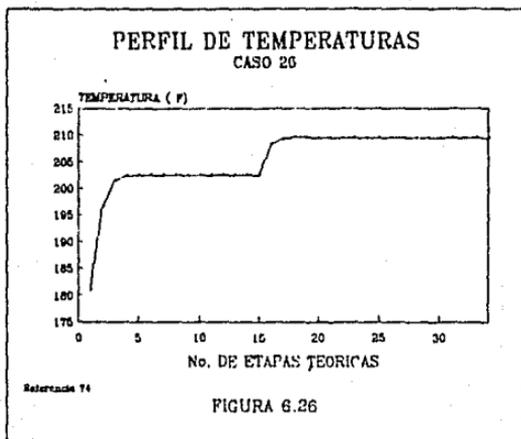


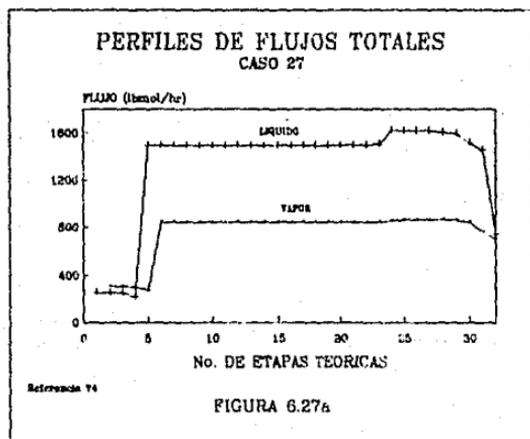
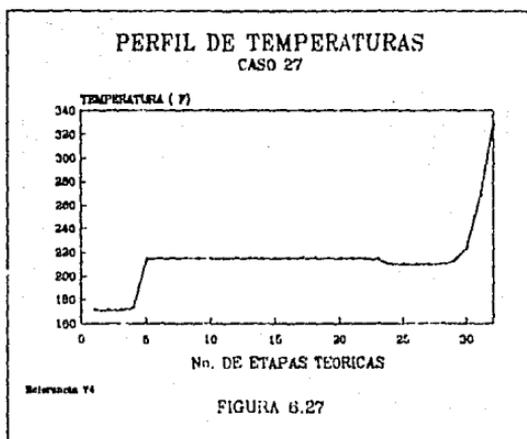


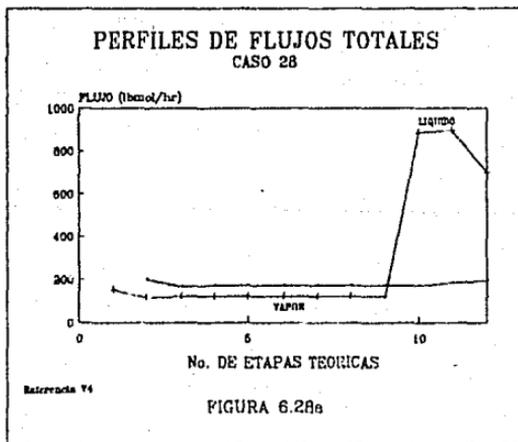
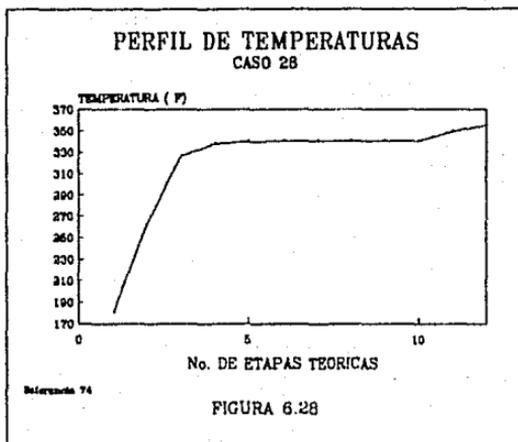


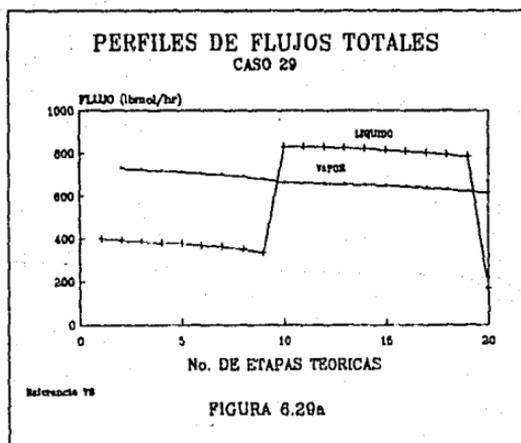
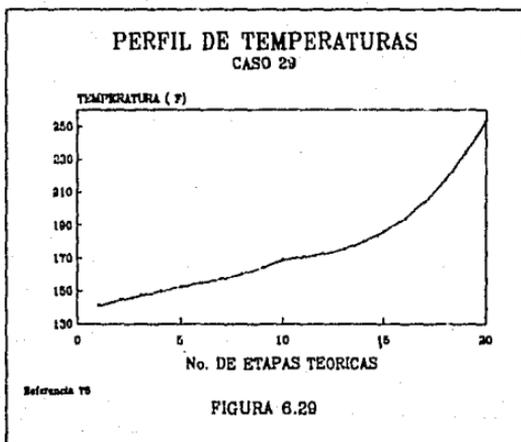


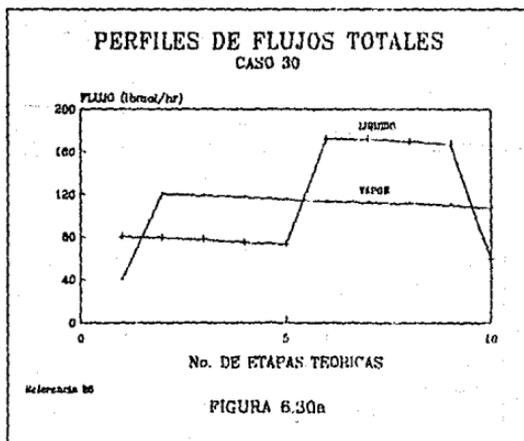
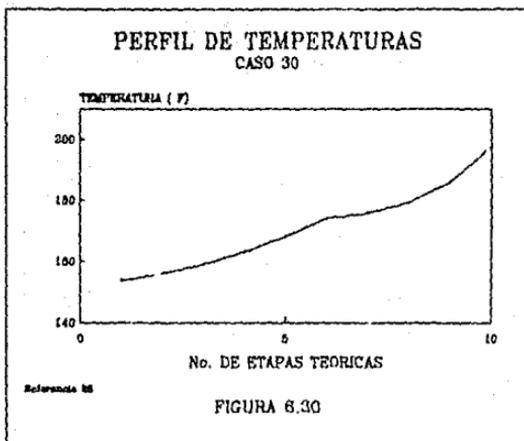


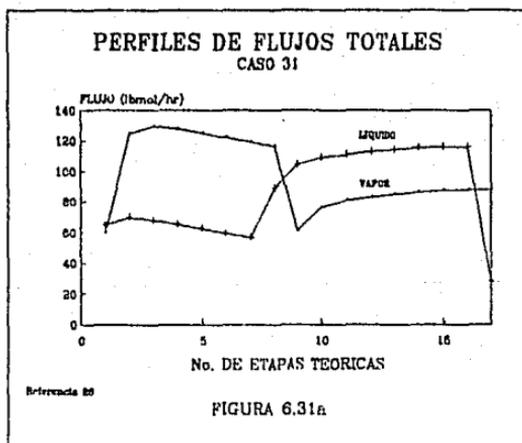
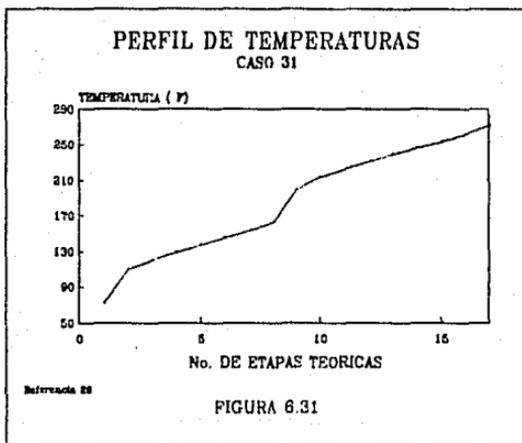


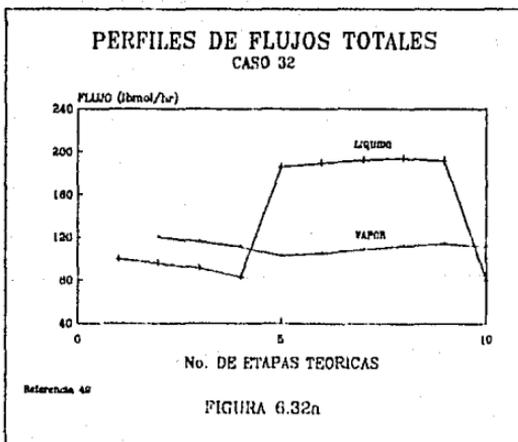
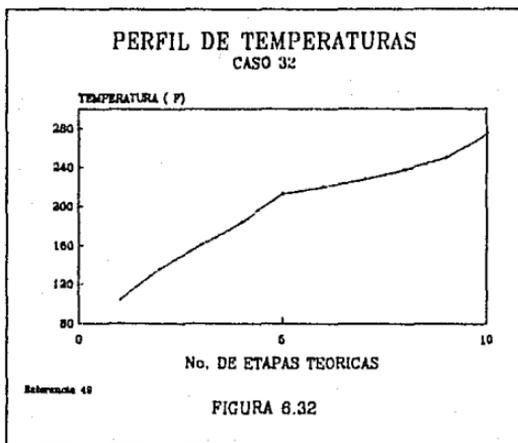


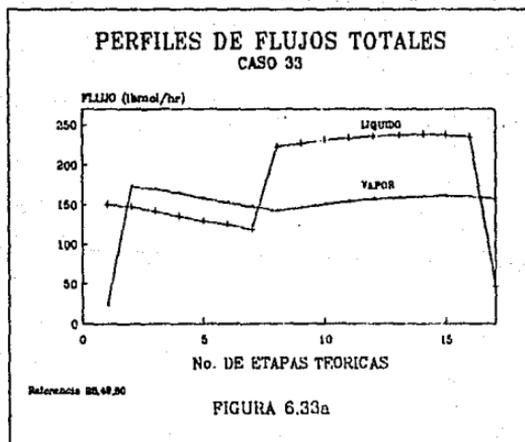
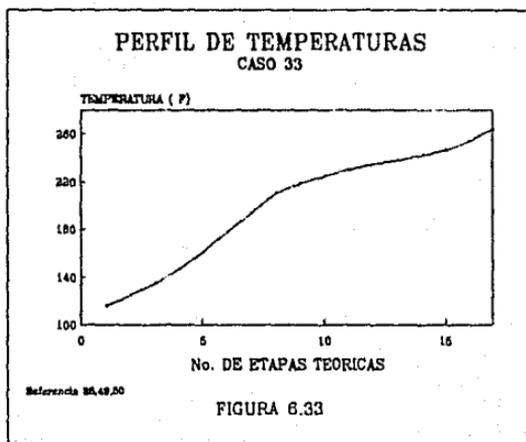


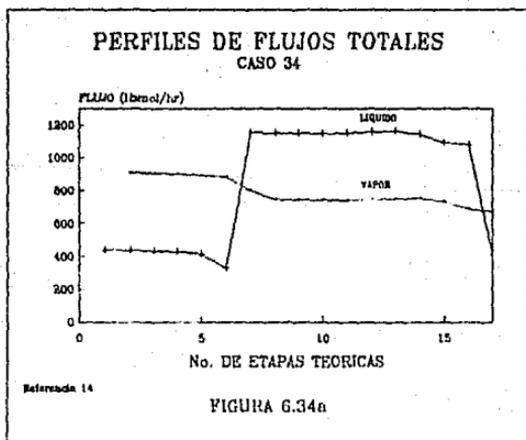
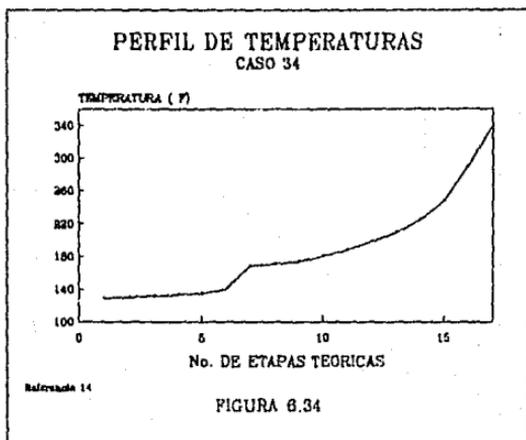


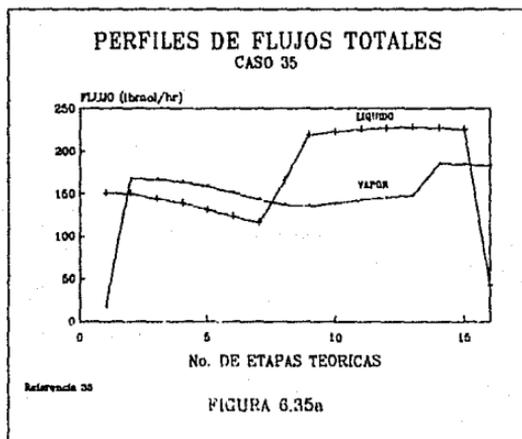
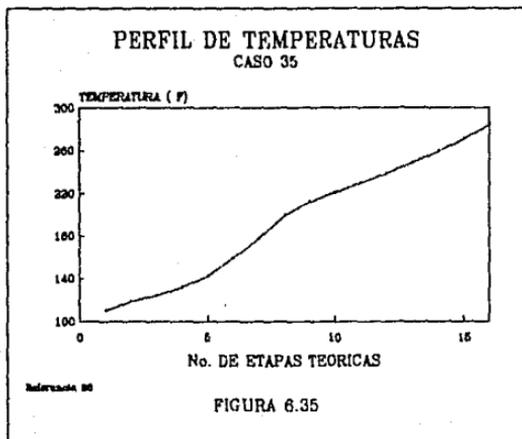












CAPITULO 7.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

Los procesos de separación son de las operaciones unitarias más importantes en la ingeniería química. Esto se debe a que son usadas en la mayoría de las plantas industriales; plantas químicas, de refinación del petróleo y petroquímicas, requiriendo muchas veces entre el 50% al 80% de la inversión total de las mismas.

El área de la ingeniería química que se encarga del estudio de este tipo de procesos, se conoce como diseño de procesos de separación.

El área de diseño de procesos de separación, además de abarcar el diseño propiamente, comprende también la simulación, el análisis y la optimización de los procesos de separación, sean éstos nuevos o ya existentes.

El ingeniero de proceso encargado del diseño, simulación, análisis y la optimización del equipo de separación, cuenta actualmente con programas de cómputo conocidos como simuladores de procesos, que le permiten desarrollar estas actividades en un menor tiempo y con mayor confiabilidad.

Los simuladores de procesos pueden ser programas de cómputo muy sofisticados que incluyan el cálculo de gran variedad de operaciones unitarias, o programas de cómputo con operaciones unitarias particulares.

-En este trabajo se desarrollo un programa de simulación de columnas de destilación y absorción al estado estacionario, SIMDES.

Este programa está integrado de la siguiente forma:

- i) Paquete ejecutivo o de lectura y control de la simulación e impresión de resultados.
- ii) Paquete de módulos de cálculo de procesos de separación en una etapa y en etapas múltiples.
- iii) Paquete de métodos de predicción de propiedades termodinámicas.
- iv) Banco de datos de constantes termofísicas.

-El programa SIMDES es útil en la simulación de columnas de destilación y absorción con sistemas de componentes polares, ligeramene polares y polares.

-Los métodos de cálculo de columnas de separación incorporados en el programa SIMDES son los siguientes:

- i) Wang-Henke.
- ii) Naphtali-Sandholm.
- iii) BMC-SFL.

-Los métodos rigurosos requieren de la formulación de numerosas ecuaciones algebraicas no lineales, para describir las ecuaciones de balance de materia y energía, y la solución de estas mediante una secuencia de cálculo iterativo. La selección de las variables de iteración y el método de linearización de las ecuaciones son decisiones importantes del método.

-La mayoría de los métodos rigurosos se pueden clasificar en dos categorías:

- i) Métodos de solución secuencial o de solución por grupos de ecuaciones.
- ii) Métodos de solución simultánea de ecuaciones.

-El método de Wang-Henke de desacoplamiento de ecuaciones se caracteriza por:

- i) Ocupar poca memoria de cómputo.
- ii) El tiempo de ejecución es pequeño en problemas con sistemas de componentes no polares.

iii) En problemas con sistemas de componentes polares, el tiempo de ejecución aumenta, así como el número de iteraciones, llegando incluso a tener problemas de estabilidad o de no convergencia.

-El método de Naphtali-Sandholm de solución simultánea de ecuaciones tiene las siguientes características:

i) Ocupar mayor memoria que el método de Wang-Henke, debido a que todas las variables independientes del modelo, se adoptan como variables de iteración.

ii) Los tiempos de ejecución son mayores que en el método de Wang-Henke, debido principalmente a la evaluación e inversión del jacobiano en cada iteración. Este tiempo de ejecución aumenta grandemente con el aumento del número de componentes en el sistema.

iii) Este método es el más estable para la simulación de columnas de separación con sistemas no polares, ligeramente polares y polares.

-En este trabajo se desarrolló el método de cálculo de columnas de separación de BMC-SFL, el cual tiene las siguientes características:

i) Es un método que combina las ventajas de los métodos de desacoplamiento de ecuaciones y de solución simultánea.

ii) El algoritmo desacopla las ecuaciones del modelo matemático de columnas de separación en dos grupos: el primer grupo de ecuaciones está formado por las ecuaciones de balance de material por componente y de suma de flujos individuales de líquido, las cuales se resuelven simultáneamente por el método de Newton-Raphson para los flujos individuales de líquido y las temperaturas de etapa. En el segundo grupo de ecuaciones, las relaciones de equilibrio se emplean para despejar los flujos individuales de vapor, los flujos totales de líquido y vapor se obtienen de resolver los balances de energía y de material total para cada etapa.

iii) La selección de los flujos individuales de líquido y de las temperaturas de etapa, como variables de iteración, hacen al algoritmo estable, aun para sistemas altamente no ideales.

iv) El sistema de ecuaciones a resolver solo involucra la dependencia de temperatura en las ecuaciones de balance de material por componente, lo que las hace más fácil de linearizar.

v) Los requerimientos de memoria son mayores que para el método de Wang-Henke, pero menores que para el método de Naphtali-Sandholm.

vi) La estabilidad del método es mayor para problemas de columnas de destilación que para columnas de absorción.

vii) El tiempo de ejecución es superior al empleado por el método de Naphtali-Sandholm.

viii) Este método al igual que el de Naphtali-Sandholm, permite tener fácilmente otros juegos de especificaciones de variables de diseño.

ix) Es un método eficaz pero no muy eficiente en la simulación de columnas de separación de componentes no polares, ligeramente polares y polares.

-El SIMDES cuenta con cuatro ecuaciones de estado y un modelo de solución para el cálculo de las propiedades termodinámicas, que le permiten simular una gran variedad de columnas con sistemas no polares ligeramente polares y polares.

-Las ecuaciones de estado con las que cuenta el programa SIMDES son:

- i) Ecuación de Soave.
- ii) Ecuación de Peng-Robinson.
- iii) Ecuación de Soave-Mathias.
- iv) Ecuación virial.

y el modelo de solución es:

- v) Ecuación de UNIQUAC.

Para mejorar el método de BMC-SFL se recomienda:

-Incorporar un método de solución de ecuaciones no lineales adecuado al problema que se intenta resolver, por ejemplo el método de eliminación Gaussiana con renglon pivote, similar al empleado en el método de Naphtali-Sandholm.

-En el ciclo de convergencia de temperatura y flujos individuales de líquido, puede introducirse una expresión lineal para el cálculo de las relaciones de equilibrio, calculandolas rigurosamente en el ciclo externo, al momento de obtener los flujos individuales de vapor de las ecuaciones de equilibrio.

Estas dos acciones se espera reduzcan el tiempo de ejecución del algoritmo de BMC-SFL.

-Para disminuir el tiempo de ejecución en todos los métodos, se recomienda optimizar el cálculo de propiedades termodinámicas, evitando cálculos repetitivos, haciendo menos estricta las tolerancias de convergencia y calculando las derivadas con respecto a temperatura y composición en forma analítica y solo cuando sean necesarias.

BIBLIOGRAFIA

1. Ammar M.N., Feron H., "The Isothermal Flash Problem: New Methods for Phase Split Calculations", *AIChE J.*, 33(6), 926-939, (1987).
2. Amundson N.R., Pointinen A.J., "Multicomponent Distillation Calculations on a Large Digital Computer", *Ind. & Engng. Chemistry*, 50(5), 730-736, (1958).
3. Balzhiser R.E., Samuels M.R., Eliassen J.D., "Chemical Engineering Thermodynamics", Prentice-Hall, EUA, (1972).
4. Billingsley D.S., "On the Numerical Solution of Problems in Multicomponent Distillation at the Steady State", *AIChE J.*, 12(6), 1134-1141, (1966).
5. Item, "On the Equation of Holland in the Solution of Problems in Multicomponent Distillation", *IBM J. Res. Develop.*, 33-40, (Enero 1970).
6. Item, "On the Numerical Solution of Problems in Multicomponent Distillation at the Steady State II", *AIChE J.*, 16(3), 441-445, (1970).
7. Billingsley D.S., Boyton G.W., "Iterative Method for Solving Problems in Multicomponent Distillation at the Steady State", *AIChE J.*, 17(1), 65-68, (1971).
8. Block U., Hegner B., "Development and Application of a Simulated Model for Three-Phase Distillation", *AIChE J.*, 22(3), 582-589, (1976).
9. Boston J.F., Sullivan S.L., "An Improved Algorithm for Solving the Mass Balance Equations in Multistage Separation Process", *Can. J. Chem. Engng.*, 50, 663-669, (Octubre 1972)

10. Item, "A New Class of Solution Methods for Multicomponent, Multistage Separation Processes", Can. J. Chem. Engng., 52, 52-63, (Febrero 1974).
11. Boyton G.W., "Iteration Solves Distillation", Hydrocarbon Processing, 153-156, (Enero 1970).
12. Burningham D.W., Otto F.D., "Which Computer Design for Absorbers?", Hydrocarbon Processing, 46(10), 163-170, (1967).
13. Christiansen L.J., Michelsen M.L., Fredenslund A., "Naphtali-Sandholm Distillation Calculations for NLG Mixtures Near the Critical Region", Comput. & Chem. Engng., 3, 535-542, (1979).
14. Chien H.H.Y., "A Rigorous Calculation Method for the Minimum Stages in Multicomponent Distillation", Chem. Engng. Sci., 28, 1967-1974, (1973).
15. Daubert T.E., "Chemical Engineering Thermodynamics", McGraw-Hill, EUA, (1985).
16. Eckert E., Hlavacek V., "Calculation of Multicomponent Distillation of Nonideal Mixtures by a Short Cut Method", Chem. Engng. Sci., 33(1), 77-81, (1978).
17. Ferraris G.B., Morbidelli M., "Distillation Models for Two Partially Immiscible Liquids", AIChE J., 27(6), 881-888, (1981).
18. Item, "An Aproximative Mathematical Model for Three-Phase Multistage Separators", AIChE J., 28(1), 49-55, (1982).
19. Item, "Mathematical Model of Multistage Separator with Mixtures Whose Component Have Largely Different Volatilities", Comput. Chem., Engng., 6(4), 303-310, (1982).
20. Fredenslund A., Gmehling J., Rasmussen P., "Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC, a Group-Contribution Method", Elsevier

Scientific Publishing Co., Amsterdam, (1977).

21. Fredenslund A., Gmehling J., Rasmussen P., Prausnitz J.M., "Computerized Design of Multicomponent Distillation Columns Using the UNIFAC Group Contribution Method for Calculation of Activity Coefficients", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 16(4), 450-462, (1977).

22. Friday J., Smith B.D., "An Analysis of the Equilibrium Stage Separations Problem-Formulation and Convergence", AIChE J., 10(5), 698-707, (1964).

23. Gallun S.E., "Solution Procedures for Nonideal Equilibrium Stage Processes at Steady and Unsteady State Described by Algebraic or Differential Algebraic Equations", Ph.D. Thesis in Chem. Engng., Texas A & M University, (1979).

24. Gallun S.E., Holland C.D., "Solve More Distillation Problems, Part 5, for Highly Nonideal Mixtures", Hydrocarbon Processing, 55(1), 137-144, (Enero 1976).

25. Goldstein R.P., Stanfield R.B., "Flexible Method for the Solution of Distillation Design Problems Using the Newton-Raphson Technique", Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 9(1), 78-84, (1970).

26. Guerrero R.M., "Simulación de Procesos de Separación Líquido-Vapor en una Etapa y en Multi-etapas", Tesis, Universidad Autónoma de Nayarit, (1996).

27. Gustavson F.G., "Two Fast Algorithms for Sparse Matrices: Multiplication and Permuter Transposition", ACM Trans. on Mathematical Soft., 4(3), 250-269, (1978).

28. Henley C.J., Seader J.D., "Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering", John Wiley & Sons Inc., EUA, (1981).

29. Hofeling B.S., Seader J.D. "A Modified Naphtali-Sandholm Method for General Systems of Interlinked, Multistage Separators", *AIChE J.*, 24(), 1131-1149, (1978).
30. Holland C.D., "Fundamentals of Multicomponent Distillation", 3rd ed., McGraw-Hill, EUA, (1981).
31. Husain A. "Chemical Process Simulation", John Wiley & Sons Inc., India, (1986).
32. Ishii Y., Otto F.D., "A General Algorithm for Multistage Multicomponent Separation Calculations", *Can. J. Chem. Engng.*, 51, 601-606, (October 1973).
33. Johanson P.J., Seader J.D., "Stagewise Computations-Computer Program for Chemical Engineering Education", J. Christensen Azteca Publishing Co., EUA, (1972).
34. Kaufman C.S., Montalvo R.A., "Solución de Problemas de Columnas de Separación Multietapa Usando un Método Modificado de Newton-Raphson", *Revista del IMP*, 11(2), 58-74, (1979).
35. King C.J., "Separation Processes", McGraw-Hill, EUA, (1971).
36. Kinoshita M., Hashimoto I., Takamatus T., "A New Simulation Procedure for Multicomponent Distillation Column Processing Nonideal Solutions or Reactive Solutions", *J. Chem. Engng. Japan*, 16(5), 370-377, (1983).
37. Lewis W.K., Matheson G.L., "Studies in Distillation: Design of Rectifying Columns for Natural and Refinery Gasoline", *Ind. & Engng. Chemistry.*, 24(5), 494-498, (1932).
38. Mathias P.M., "A Versatile Phase Equilibrium Equation of State", *Ind. Engng. Chem. Process Des. Develop.*, 22(3), 385-391, (1983).

39. Mathias P.M., Boston J.F., Watanasiri S., "Effective Utilization of Equation of State for Thermodynamics Properties in Process Simulation", *AIChE J.*, 30(2), 182-186, (1984).
40. Magnussen T., Michelsen M.L., Fredenslund A., "Azeotropic Distillation Using UNIFAC", *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. No. 56*, Third International Symposium on Distillation, Inglaterra, (1979).
41. Mallen E.M., Zepeda G.R., Castellanos F.J., "Aplicación del Método de Newton-Raphson a la Resolución de Torres de Etapas de Equilibrio", *Revista del IMP*, 10(4), 57-70, (1978).
42. Mancilla R.R.L., Trejo S.J., "Análisis Comparativo de la Predicción de las Ecuaciones de Estado Cúbicas al Equilibrio y a la Evaluación de Propiedades Termodinámicas", Tesis, UNAM, México, (1988).
43. Naka Y., Araki M., Takamatsu T., "A New Procedure Calculating Composition Profiles in Distillation by a Matrix Method", *Int. Chem. Engng.*, 19, 137-152, (1979).
44. Naphtali L.M., Sandholm D., "Multicomponent Separation Calculations by Linearization", *AIChE J.*, 17(1), 148-153, (1971).
45. Newman J.S., "Temperature Computed for Distillation", *Hydrocarbon Processing & Petroleum Refiner*, 42(4), 141-144, (1963).
46. Dellrich L., Plöcker U., Prausnitz J.M., Knapp H., "Equation of State Methods for Computing Phase Equilibria and Enthalpies", *Int. Chem. Eng.*, 21(1), 1-16, (1981).
47. Orbach D., Crowe C.M., Johnson A.I., "Multicomponent Separation Calculations by the Modified form of Newton's Method", *Chem. Eng. J.*, 3, 176-186, (1972).
48. Peng D.Y., Robinson D.B., "A New Two Constant Equation of State", *Ind. Chem. Eng. Fund.*, 15(1), 59-65, (1976).

49. Pierucci S.J., Fanzi L.M., Biardi G.E., "Corrected Flowrates Estimation by Using θ Convergence Promoter for Distillation Columns". AIChE J., 29(1), 111-125, (1983).
50. Prausnitz J.M., "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria". Prentice-Hall, EUA, (1969).
51. Prausnitz J.M., "Practical Applications of Molecular Thermodynamics for Calculating Phase Equilibria". Int. Chem. Eng., 9(3), 401-409, (1979).
52. Prausnitz J.M., "Calculation of Phase Equilibria for Separation Operations". Trans. Ind. Chem. Eng., 39(1), 3-16, (1981).
53. Prausnitz J.M., Anderson T.F., Grens E.A., Eckert C.A., Hsieh R., O'Connell J.F., "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, EUA, (1980).
54. Prokopakis G.J., Seider W.D., "Feasible Specifications in Azeotropic Distillation", AIChE J., 29(1), 49-60, (1983).
55. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K., "The Properties of Gases and Liquids", 3rd ed., McGraw-Hill, EUA, (1977).
56. Ross B.A., Seider W.D., "Simulation of Three-Phase Distillation Towers", Comput. & Chem. Engng., 5(1), 7-20, (1980).
57. Sam A., Marmur A., Kehatt E., "Comparison of Methods of Prediction of Vapor-Liquid Equilibria and Enthalpy in a Distillation Simulation Program", Comput. & Chem. Engng., 10(2), 169-180, (1986).
58. Sargent R.W., Murtagh B.A., "The Design of Plate Distillation Columns for Multicomponent Mixtures". Trans. Instn. Chem. Eng., 47, T95-T95, (1969).

59. Schubert L.K., "Modification of a Quasi-Newton Method for Nonlinear Equations with a Sparse Jacobian", *Mathematical Computers*, 24(1), 27-30, (1970).
60. Shah M.K., Bishnoi P.R., "Multistage Multicomponent Separation Calculations Using Thermodynamic Properties Evaluated by the SRK/PR Equation of State", *Can. J. Chem. Engng.*, 56, 478-486., (Agosto 1978).
61. Smith J.M., Van Ness H.C., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 3^a ed., McGraw-Hill, EUA, (1975).
62. Soave G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State", *Chem. Eng. Sc.*, 27(6), 1197-1203, (1972).
63. Soave G., "Improvemente of the Van der Waals Equation of State", *Chem. Eng. Sc.*, 39(2), 357-369, (1984).
64. Sridhar L.N., Lucia A., "Some Analysis and Algorithms for Multistage Separation Processes", *Ind. & Engng. Chem. Res.*, en prensa, (1989).
65. Item, "Tearing Algorithms for Separation Process Simulation", Trabajo presentado en el Encuentro Nacional de Primavera del AIChE, Houston EUA, (Marzo 1989).
66. Stephan K., "Application of Multicomponent Thermodynamics of Prediction of Thermal Separation Separation Process", *Ger. Chem. Eng.*, 3, 269-278, (1980).
67. Sujata A.D., "Absorber-Stripper Calculations Made Easier", *Hydrocarbon Processing & Petroleum Refiner*, 40(12), 137-140, (1961).
68. Tewarson R.P., "Sparse Matrices", Academy Press, EUA, (1973).

69. Thiele E.W., Geddes R.L., "Computation of Distillation Apparatus for Hydrocarbon Mixtures", *Ind. & Engng. Chem.*, 287-295, (1933).
70. Tierney J.W., Bruno J.A., "Equilibrium Stage Calculations", *AIChE J.*, 13(3), 556-563, (1967).
71. Tierney J.M., Yanosik J.L., "Simultaneous Flow and Temperature Corrections in the Equilibrium Stage Problem", *AIChE J.*, 15(6), 897-901, (1969).
72. Tomich J.F., "A New Simulation Method for Equilibrium Stage Processes", *AIChE J.*, 16(2), 229-232, (1970).
73. Venkataraman S., Lucia A., "Solving Distillation Problems by Newton-Like Methods", *Comput. Chem. Engng.*, 12(1), 55-69, (1988).
74. Vickery D.J., Taylor R., "From Here to There; Path Following Approaches to the Solution of Multicomponent Multistage Separation Process Problems", *AIChE J.*, 32(4), 547-552, (1986).
75. Vega R.C.M., Cortez C.H., "Un Método para la Simulación Rigurosa de Columnas de Separación al Estado Estacionario", Trabajo presentado en el XIV Congreso Internacional PACHec, Acapulco México, (Octubre 1988).
76. Vega R.C.M., Cortez C.H., "Un Método Eficiente para la Simulación de Columnas de Destilación y Absorción con Soluciones Altamente no Ideales", Trabajo presentado en el X Congreso Nacional AMIDIQ, Guadalajara México, (Abril 1989).
77. Vickery D.J., Ferrari J.J., Taylor R., "An Efficient Continuation Method for the Solution of Difficult Equilibrium Stage Separation Process Problems", *Comput. Chem. Engng.*, 12(1), 99-103, (1988)

78. Waggoner R.C., Loud G.D., "Algorithms for the Solution of Material Balance Equations for Non-Conventional Multistage Operations", *Comput. Chem. Engng.*, 1(1), 49-55, (1977).
79. Walas S.M., "Phase Equilibria in Chemical Engineering", Butterworth Publishers, EUA, (1985).
80. Wang J.C., Henke G.E., "Tridiagonal Matrix for Distillation", *Hydrocarbon Processing*, 45(8), 155-163, (1966).
81. Wankat Ph.C., "Separation in Chemical Engineering Equilibrium Stage Separations", Elsevier, EUA, (1988).
82. Wilkinson J.H., "The algebraic Eigenvalue Problem", Oxford Clarendon Press, EUA, (1965).
83. Wu J.S., Bishnoi P.R. "A Method for Steady-State Simulation of Multistage Separation Columns Involving Nonideal Systems", *Comput. Chem. Engng.*, 10(4), 343-351, (1986).