

20
2ej



**ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
Z A R A G O Z A**

U. N. A. M.

**DESTILACION AZEOTROPICA EN
COLUMNAS BATCH**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N :
LETICIA PALESTINO ESCOTO
MANCOMUNADA CON:
RUBEN JUAREZ GRIMALDO



MEXICO, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1991



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

	Página
INTRODUCCION	I
CAPITULO 1	
GENERALIDADES	
1.1. Historia de la destilación batch	1
1.2. Azeotropía	4
1.2.1. Azeótropos binarios homogéneos	5
1.2.2. Azeótropos binarios heterogéneos	6
1.2.3. Azeótropos multicomponentes	6
1.2.4. Causas que originan los azeótropos	7
1.2.5. Formas de separar una mezcla azeotrópica....	8
1.3. Destilación azeotrópica	12
1.3.1. Comportamiento del solvente	12
1.3.2. Destilación azeotrópica batch	14
1.4. Fundamentos de la destilación batch	14
1.4.1. Destilación simple o diferencial	15
1.4.2. Destilación batch con rectificación	16
1.4.2.1. Destilación batch a reflujo constante	16
1.4.2.2. Rectificación batch a reflujo variable ...	17
1.5. Modelos matemáticos para la simulación de columnas batch	17
1.5.1. Modelo matemático de Distófono	18
1.5.2. Modelo matemático de Boston y Britt	23
1.5.3. Modelo matemático de Holland	25
1.5.4. Modelo matemático de S. Domenech y M. Enjalbert	30
1.5.5. Modelo matemático de John L. Guy	38

CAPITULO 2

PROPIEDADES TERMODINAMICAS

2.1. Equilibrio	48
2.1.1. Equilibrio entre fases	48
2.1.2. Equilibrio liquido vapor	51
2.2. Ecuaciones de estado	55
2.2.1. Ecuación Virial	55
2.2.2. Ecuación de Van der Waals	57
2.2.3. Ecuación de Redlich y Kwong	59
2.2.4. Ecuación de Soave (SRK)	61
2.2.5. Ecuación de Peng y Robinson	63
2.2.6. Ecuación de Teja-Patel	65
2.2.7. Ecuación de Paul Mathias	67
2.2.8. Ecuación de Soave (ecuación modificada de Soave).	70
2.2.9. Ecuación Cadena de Rotadores	72
2.3. Coeficientes de actividad	77
2.3.1. Ecuación de Van Laar	77
2.3.2. Ecuación de Margules	78
2.3.3. Ecuación de Wilson	79
2.3.4. Ecuación de NRTL	80
2.3.5. Modelo ASOG	82
2.3.6. Modelo UNIQUAC	84
2.3.7. Modelo UNIFAC	86
2.4. Entalpía de mezclas reales	89
2.4.1. Cálculo de la entalpía residual para la fase gaseosa utilizando la ecuación de Peng-Robinson	90
2.4.2. Cálculo de la entalpía en exceso para la fase líquida	90
2.4.3. Cálculo de la entalpía ideal para la fase vapor y líquida	91

CAPITULO 3

TECNICAS DE SOLUCIÓN PARA SISTEMAS DE ECUACIONES

3.1. Solución de ecuaciones diferenciales	93
3.1.1. Métodos explícitos	93
3.1.2. Métodos implícitos	98
3.1.3. Métodos semiimplícitos	105
3.2. Solución de ecuaciones algebraicas no lineales	107
3.2.1. Método de Newton-Raphson	109
3.2.2. Método de Broyden (Modificación a Newton-Raphson).	110
3.2.3. Método de Wegstein	113
3.2.4. Método de Convergencia Theta.	114
3.3. Solución de ecuaciones algebraicas lineales ..	121
3.3.1. Eliminación de Gauss	122
3.3.2. Eliminación de Gauss-Jordan	123
3.3.3. Método LU (Método de Choleski)	125
3.3.4. Método de Thomas	129

CAPITULO 4

MODELADO

4.1. Características del modelo	132
4.2. Planteamiento del modelo	133
4.2.1 Período de arranque.	133
4.2.1.1. Condensador total.	133
4.2.1.2. Etapa en equilibrio J.	135
4.2.1.3. Etapa en equilibrio N.	136
4.2.2. Período de producción.	136
4.2.2.1. Condensador total.	137
4.2.2.2. Etapa en equilibrio J.	137
4.2.2.3. Etapa en equilibrio N.	138

4.3. Aplicación del método de Gear.	138
4.3.1. Predictor de Gear y vector de Nordsieck. ...	138
4.3.2. Sistema de ecuaciones algebraicas no lineales.	141
4.3.2.1. Período de arranque.	141
4.3.2.2. Período de producción.	145
4.3.3. Corrector de Gear.	147
4.4. Algoritmo de cálculo.	150
4.5. Diagrama de flujo del programa.	151

CAPITULO 5

APLICACION DEL MODELO.

5.1. Caso 1.	154
5.2. Caso 2.	161
5.3. Análisis de resultados.	165

CONCLUSIONES.	167
BIBLIOGRAFIA.	170

INTRODUCCION

La razón del estudio de la destilación azeotrópica en columnas batch radica en que la mayoría de las mezclas azeotrópicas no se encuentran en grandes cantidades para ser separadas en una columna de destilación continua. Los estudios de métodos teóricos para simulación y diseño son mayormente enfocados a columnas continuas, dejando que la destilación "batch" no cuente con una base teórica tan amplia como la destilación continua.

Lo que ocasiona que existan equipos en la industria con un sobrediseño alto.

Otra razón importante para el estudio de las columnas batch, es el comportamiento de estos equipos que trabajan a régimen dinámico.

Por lo que se puede utilizar un modelo matemático de columnas batch para el período de arranque de columnas continuas.

Áreas de aplicación:

- Procesos en donde las características del material de alimentación y la velocidad de flujo varían ampliamente.
- Procesos en donde la capacidad de operación es pequeña.
- Simulación de arranque de columnas de destilación continua.
- Simulación o diseño de columnas de destilación batch en el período de arranque y producción a nivel planta piloto o industrial.
- Determinar el tiempo de operación de la columna.
- Predecir la variación de composiciones en las etapas de equilibrio de la columna con respecto al tiempo.

- Procesos cuyos productos son de tipo farmacéutico.
- Simulación o diseño de columnas de destilación batch que requieren separar una mezcla azeotrópica.

Objetivos:

- Definir las formas de separación existentes para mezclas azeotrópicas.
- Determinar los modelos matemáticos existentes para la simulación de columnas de destilación batch.
- Plantear un modelo matemático para la destilación batch.
- Analizar los modelos termodinámicos para la predicción de propiedades termodinámicas.
- Seleccionar los modelos termodinámicos para el cálculo de propiedades.
- Analizar los métodos de solución existentes para resolver el modelo matemático planteado.
- Seleccionar un método para la solución del modelo matemático planteado.
- Plantear un algoritmo de cálculo para la solución del modelo.
- Elaboración de un programa de cómputo en lenguaje FORTRAN-77 para la simulación de columnas batch.

CAPITULO 1

GENERALIDADES

1.1 HISTORIA DE LA DESTILACION BATCH.

El proceso de separación denominado destilación es un método físico para separar una mezcla en sus constituyentes. Se basa en la diferencia de presiones de vapor de los componentes a una determinada temperatura.

La destilación es el método más usual para separar y purificar mezclas líquidas. el método utiliza fases líquida y vapor esencialmente a la misma temperatura y presión para las zonas coexistentes (en equilibrio).

La destilación se basa en observaciones hechas hace cientos de años en la vaporización parcial de una mezcla líquida. Fue practicada antes de Cristo principalmente para la concentración del alcohol.

La primera documentación formalizada del proceso aparece en el tratado publicado por Branswing en 1500, y durante el paso de 200 años, la destilación fue emergiendo como el método de separación por etapas en los procesos químicos e industriales siendo en ocasiones competitivo como una forma simple, efectiva y económica de separación de mezclas a una escala comercial .

Las primeras destilaciones fueron del tipo batch algunas veces llamadas destilación simple o diferencial. En 1832, Aeneas Coffey de Dublin diseñó un alambique el cual fue utilizado comercialmente, dicho alambique tenía muchas características que aún operan en la actualidad. Por ejemplo este era operado continuamente.

En Francia a fines del siglo XVIII se manufacturaba Brandy en un alambique batch Fig. (1.1). En este alambique el vapor era generado por medio de la aplicación de fuego directo a la olla la cual se encontraba dentro de un horno. Los vapores generados eran conducidos a través de un tubo enrollado sumergido en una tina de agua en donde se efectuaba la condensación del vapor que posteriormente era recolectado.

La destilación como un arte de la separación de un material

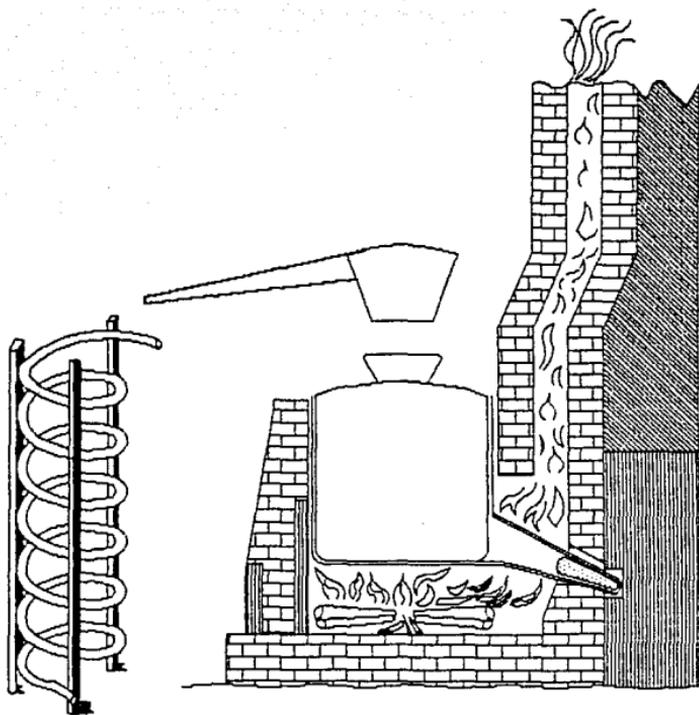


Fig. (1.1) Alambique batch de fines del siglo XVIII utilizado en Francia.

valioso de una mezcla fue desarrollada completamente sobre bases empíricas a mediados del siglo XIX. Con el crecimiento de las industrias químicas el proceso alcanza una gran aplicación.

Para 1846, en los Estados Unidos, el petróleo para lubricación y quemado en lámparas de iluminación era obtenido utilizando el proceso de destilación. En el mismo año el Dr. Abraham Gesner prepara aceite mineral mediante la descomposición térmica de la hulla. En 1855 el profesor B. Silliman, escribió un reporte acerca del valor económico del petróleo el cual llegó a ser una realidad comercial en 1859 con la perforación del primer pozo de petróleo por el Coronel Drake. En este reporte se mencionan todas las posibilidades para la utilización del petróleo aún conocidas en la actualidad.

La separación del petróleo en varias fracciones por destilación para separar los compuestos de bajo peso molecular de los de alto peso molecular fue sugerida por Silliman.

La primera refinería de petróleo fue construida por Barnsdall y Abbott en 1860 en Titusville Pennsylvania. Poco tiempo después las plantas de destilación de carbón fueron convertidas a refinerías de petróleo y por 1873 existían cientos de pequeñas refinerías.

El equipo original usado en refinerías para destilación fue completamente simple. Estas unidades llamadas alambiques de combustión, consistían en un tanque de acero cilíndrico de aproximadamente 15 ft de diámetro y 40 ft de longitud. Estos alambiques eran montados horizontalmente sobre una base. De este modo podían ser calentados directamente con fuego en la parte de abajo. Una línea de vapor corría desde el alambique hasta un condensador que consistía de un tubo enrollado sumergido en un tanque de agua de enfriamiento. El líquido condensado pasaba a un compartimiento con mirilla localizado en el alambique y posteriormente a un tanque de almacenamiento temporal. De esta forma el operador podía ver a través de la mirilla la cantidad de producto y periódicamente tomar muestras de la línea de corriente y medir la gravedad específica con un hidrómetro, y en base a

estas lecturas cambiar la velocidad de suministro del combustible por medio de válvulas colocadas arriba de la mirilla.

Las primeras fracciones separadas fueron benceno o nafta cruda y usualmente eran recolectados hasta que la gravedad específica del vapor era aproximadamente 50 °Be. Cuando esto ocurría el operador pasaba la nafta condensada al tanque de almacenamiento. Otras fracciones comunmente separadas eran llamadas aceite de gas, aceite combustible y cera de destilado. Cuando la temperatura en el alambique tenía un valor cercano a 212 °F. el vapor era suministrado dentro del alambique a través de tubos perforados. El residuo en el alambique después de este tratamiento fue conocido como vapor refinado de tronco cilíndrico, y fue utilizado para hacer lubricantes.

Cada refinería tenía sus propias especificaciones que dependían de los tipos existentes de crudo, así como de los requerimientos de los clientes.

Probablemente debido a la avanzada y gran práctica de designar la separación por medio de la gravedad específica los términos de componente ligero y pesado se utilizan aún en la actualidad .

Un avanzado desarrollo fue el hecho de que en general los vapores producidos al hervir una solución tenían diferente composición que el líquido original, pues eran más ricos en uno de los componentes. Condensando estos vapores e hirviendo una porción del condensado, los segundos vapores contenían proporciones aún mayores del componente más volátil. De esta forma, por medio de tratamientos sucesivos acaba por obtenerse un producto puro. Sin embargo, el rendimiento era reducido, y para aumentarlo, al líquido que quedaba en el alambique (el cual contenía menor proporción del componente más volátil) pasaba a la siguiente destilación previa para que volviera a ser tratado. De esta manera se aumentaba notablemente el rendimiento del destilado puro. Efectuando estas evaporaciones sucesivas de manera simultánea, y recirculando el líquido en contra corriente, era posible obtener una separación casi total en un número apropiado

de etapas. A esta operación se le dió el nombre de destilación fraccionada, y se efectúa en diversas clases de aparatos en que el vapor y el líquido se ponen en contacto íntimo y al mismo tiempo puede cada uno fluir en contra corriente respecto al otro.

No obstante de que la destilación fue conocida y practicada en la antigüedad y utilizada comercialmente desde 1832, la teoría no fue estudiada sino hasta el trabajo de Sorel en 1893. Otras personas que trabajaron para dar las bases teóricas de la destilación fueron Barrell, Lounq, Lord Rayleigh, Lewis, Rosanoff, Duffton y Hausbran.

En 1922 la Sociedad Química Americana creó un simposium sobre la teoría y práctica de la destilación. Varios libros fueron publicados sobre el tema, sin embargo era difícil poner la teoría en práctica y en 1923 en el libro de Leslie, él remarca, " El uso extensivo de los alambiques es testimonio convincente de la tendencia a seguir por la mente humana ".

La tecnología en la actualidad permite la separación a gran escala por destilación de mezclas que tienen una diferencia de puntos de ebullición muy cercanos. Los modelos matemáticos más recientes para simular y diseñar que aplican a columnas de destilación batch son los desarrollados por Distéfano, Boston y Britt, Holland, S. Domenech y M. Enjalbert, y John L. Guy.

1.2 AZEOTROPÍA.

La palabra azeotrópico viene del griego y significa " hervir sin variar ".

El término azeótropo es utilizado para definir una mezcla de dos o más componentes volátiles cuyo comportamiento es muy parecido a la de un componente puro (la composición del vapor y de líquido son idénticas en el equilibrio) en que su transición desde la fase líquida a la fase de vapor (o viceversa) ocurre a presión y temperatura constante y sin variación en la composición de ninguna de las fases durante el proceso de vaporización. Así, un proceso

de separación que depende de una diferencia en la composición de equilibrio de las dos fases (como la destilación fraccionada ordinaria) no puede efectuar la separación de un azeótropo en los componentes puros.

Las mezclas azeotrópicas existentes presentan puntos azeotrópicos binarios, ternarios, cuaternarios, etc.

Estos puntos azeotrópicos pueden ser homogéneos o heterogéneos y presentar puntos de ebullición máximos o mínimos.

1.2.1 AZEOTROPOS BINARIOS HOMOGÉNEOS.

Un azeótropo es homogéneo si la mezcla líquida se encuentra presente en una sola fase.

Los azeótropos binarios homogéneos pueden presentar puntos de ebullición máximos o mínimos. La conducta de los azeótropos de ebullición máxima se ilustran en las figs. (1.2) y (1.3) con datos isotérmicos e isobáricos respectivamente.

La razón por la cual se llaman azeótropos de punto de ebullición máxima se observa en la gráfica T v.s X en donde la composición azeotrópica tiene un punto de ebullición mayor que cualquier otra composición de la mezcla incluso que la de los componentes puros.

El diagrama X v.s Y muestra una inversión de la volatilidad relativa de los puntos en que se produce la presión y temperatura máxima. En el punto de inversión, el vapor y el líquido tienen la misma composición y no es posible la separación, más allá de ese punto, mediante la destilación fraccionada ordinaria.

El comportamiento de los azeótropos de ebullición mínima se ilustran en las Figs. (1.4) y (1.5) con datos isotérmicos e isobáricos respectivamente.

De la misma forma que las gráficas anteriores en la Fig. T v.s X se observa que el punto azeotrópico tiene un punto de ebullición menor a cualquier otra composición de la mezcla, de ahí el nombre de azeótropo de punto de ebullición mínimo.

En las demás figuras se observa que para azeótropos de punto de

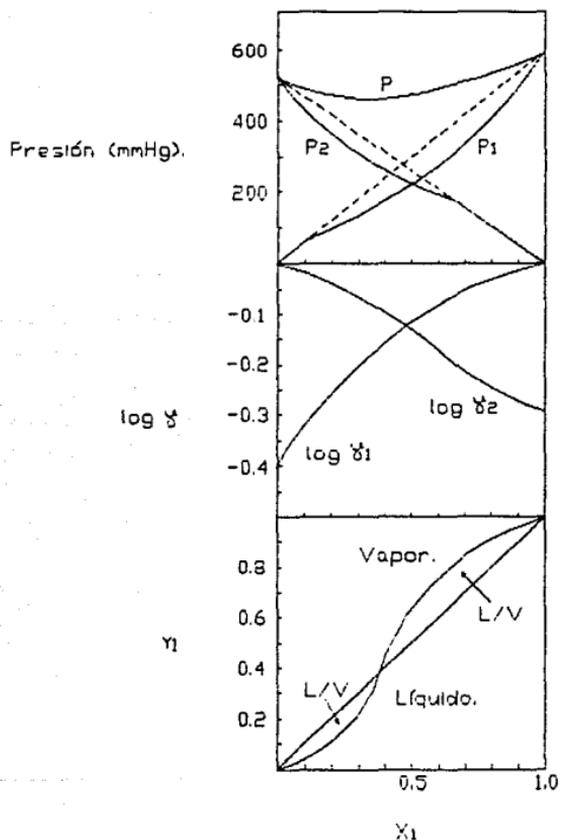


Fig. (1.2) Azeótropo binario de ebullición máxima (isotérmico 50 °C).

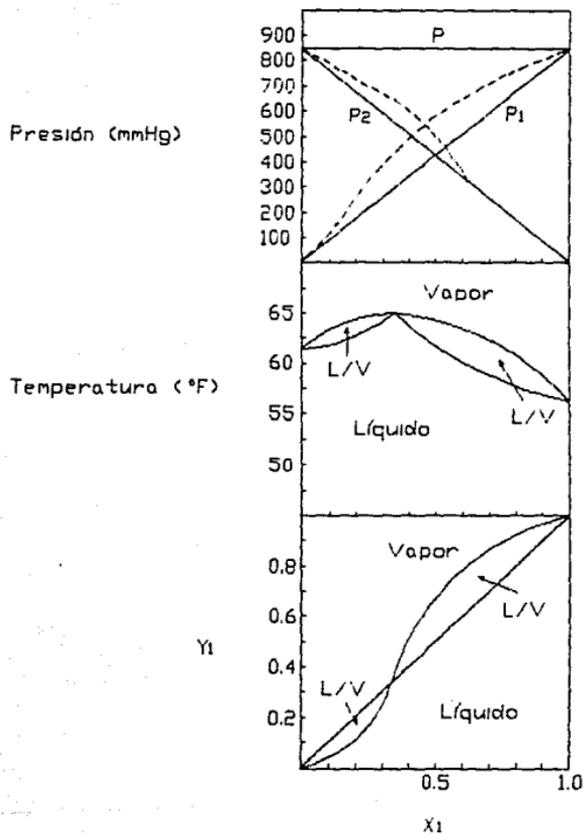


Fig. (1.3) Azeótropo binario de ebullición máxima (isobárico $P=1$ atm).

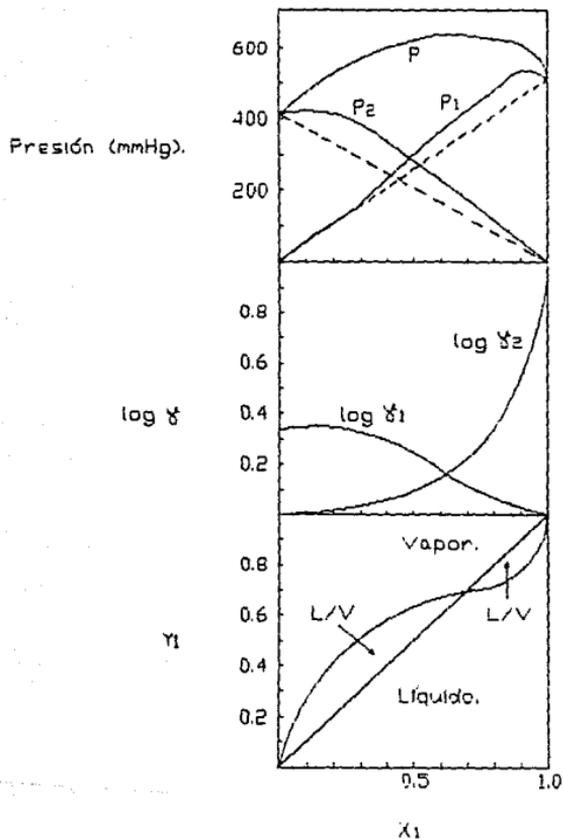


Fig. (1.4) Azeótropo de ebullición mínima (isotérmico 50 °C).

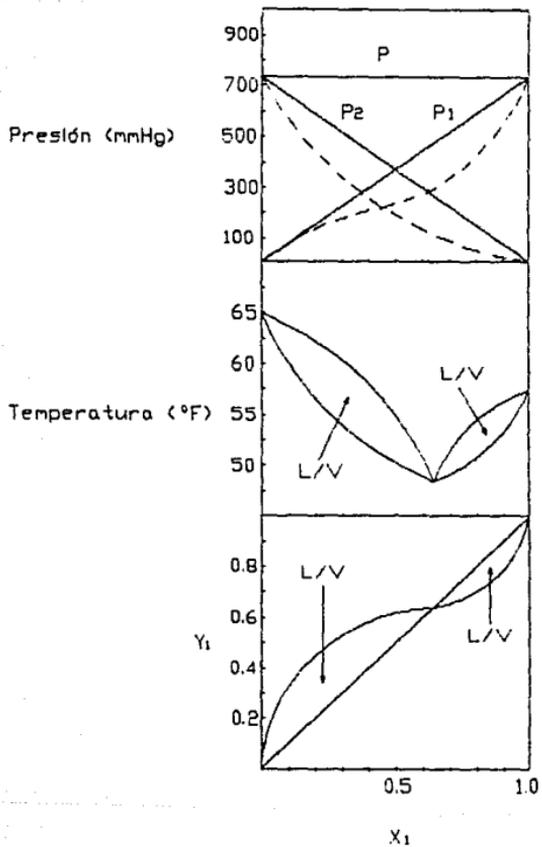


Fig. (1.5) Azeótropo de ebullición mínima (isóbarico 757 mmHg).

ebullición máxima se encuentran desviaciones negativas de la ley de Raoult (líneas punteadas), mientras que los azeótropos de ebullición mínima reflejan desviaciones positivas.

1.2.2. AZEOTROPDS BINARIOS HETEROGENEOS.

Este tipo de azeótropos se presenta en mezclas cuyas fuerzas intermoleculares son lo suficientemente grandes para permitir la presencia de dos fases líquidas hasta la temperatura de ebullición. En esos casos se forma un azeótropo donde una fase de vapor está en equilibrio con dos fases líquidas. Se dice que estos azeótropos son heterogéneos, debido a la presencia de dos fases líquidas. En la Fig. (1.6) se ilustra un ejemplo de este tipo de sistemas.

Los azeótropos heterogéneos presentan el mismo obstáculo para la separación por destilación fraccional ordinaria que un azeótropo homogéneo. Sin embargo, la miscibilidad parcial hace más simple el proceso de separación.

1.2.3. AZEOTROPDS MULTICOMPONENTES.

Los azeótropos multicomponentes se presentan cuando tres o más elementos forman un punto azeotrópico. Los sistemas multicomponentes presentan con frecuencia puntos de ebullición máximos o mínimos, análogos a los que se encuentran en sistemas binarios. Este tipo de azeótropos presentan el mismo obstáculo para la separación completa que los azeótropos en sistemas binarios.

La representación gráfica de azeótropos multicomponentes sólo es posible para sistemas ternarios. En la Fig. (1.7) se ilustra el sistema ternario metanol - acetona - cloroformo. Este sistema ternario contiene dos azeótropos binarios de ebullición mínima. Uno en el sistema metanol - acetona el cual contiene 86.5% de acetona y ebulle a 54.6 °C, y otro en el sistema metanol -

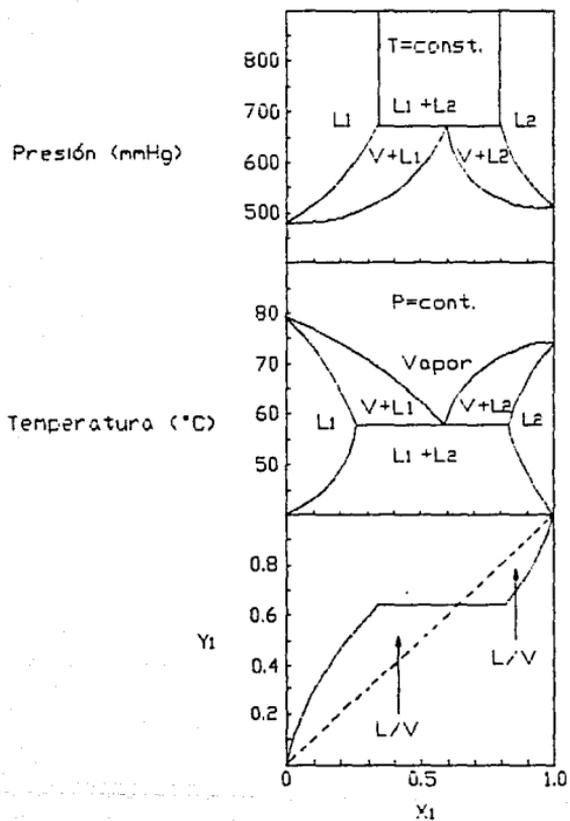


Fig. (1.6) Azéotropo heterogéneo.

cloroformo que contiene 87.5% de cloroformo y ebulle a 53.5 °C. Este sistema ternario también contiene un azeótropo binario de ebullición máxima, en el sistema acetona - cloroformo que contiene 79.5% de cloroformo y ebulle a 64.5 °C, y un azeótropo ternario de punto de silla de montar que ebulle a 57.5 °C.

Las mezclas azeotrópicas de cuatro o más componentes no pueden ser representadas gráficamente.

1.2.4. CAUSAS QUE ORIGINAN LOS AZEOTROPOS.

Un azeótropo se presenta en mezclas que tienden a tener un comportamiento no ideal. Tal conducta se debe a las fuerzas intermoleculares de repulsión o atracción, que hacen que cada componente se comporte casi como si fuera puro y no parte de una mezcla.

La aparición de un punto de ebullición máximo o mínimo en un diagrama temperatura v.s composición se debe a desviaciones positivas y negativas de la ley de Raoult. Una desviación positiva significa que el coeficiente de actividad es mayor a 1.0 y por consiguiente, su logaritmo es positivo; una desviación negativa implica coeficientes de actividad menores a 1.0 por lo que sus logaritmos son negativos.

Sin embargo, las desviaciones a la ley de Raoult no son suficientes, por sí mismas para provocar la aparición de un azeótropo. Los puntos de ebullición de los componentes puros deben estar suficientemente cercanos para permitir que se presente una temperatura máxima o mínima. Los componentes con puntos de ebullición cercanos con desviaciones pequeñas de la idealidad pueden constituir un azeótropo, mientras que otros componentes que forman mezclas líquidas que se alejan mucho de la idealidad no pueden presentar un azeótropo, debido a que hay diferencias considerables entre sus puntos de ebullición. Es poco frecuente

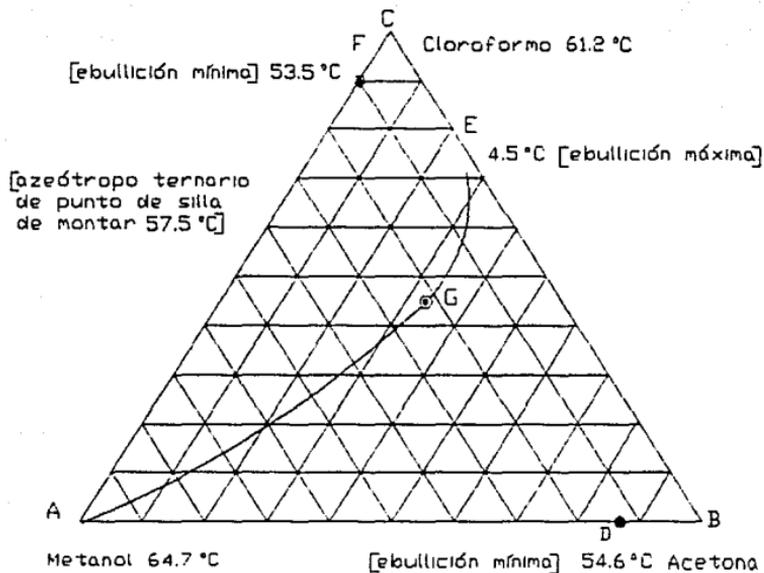


Fig. (1.7) Azeótropo binario y azeótropo ternario de punto de silla de montar en el sistema acetona-cloroformo-metanol.

que aparezcan azeótropos entre compuestos cuyos puntos de ebullición difieren en más de 30 °C.

La idealidad de un sistema depende grandemente de la diferencia en ciertas propiedades físicas de los componentes como son, polaridad, grado de asociación, tendencia a formar puentes de hidrógeno, etc. Cuando dos componentes son similares (dos hidrocarburos o dos alcoholes) tienen una pequeña tendencia a formar azeótropo. Sin embargo, si los dos componentes son marcadamente similares (un alcohol y un hidrocarburo) tienen una alta tendencia a formar azeótropo.

1.2.5 FORMAS DE SEPARAR UNA MEZCLA AZEOTROPICA.

Como se mencionó anteriormente, la separación de una mezcla azeotrópica por medio de destilación fraccionada ordinaria no puede ser llevada a cabo totalmente, por lo que se requiere una técnica adicional a esta operación para que pueda ser efectuada la separación.

La primera forma que se sugirió fue la destilación con cambio de presión dado que la composición de algunos azeótropos es sensitiva a la variación de presión total.

Para azeótropos homogéneos de ebullición mínima el diagrama de punto de ebullición a dos diferentes presiones es como se muestra en la Fig. (1.8) este azeótropo puede ser separado usando dos columnas como se muestra en la Fig. (1.9). La carga de alimentación es introducida en la segunda columna a alta presión P_2 . El producto de fondos es relativamente puro en el componente B, y el producto del domo consiste del azeótropo de ebullición mínimo $X_A = 0.8$ y $X_B = 0.2$ este destilado es alimentado a la primer columna que opera a la presión total de P_1 . El producto de fondos es relativamente puro en el componente A. El producto superior es esencialmente el azeótropo a P_1 ($X_A = 0.6$ y $X_B = 0.4$), y éste es adicionado a la alimentación de la segunda columna.

La separación de azeótropos homogéneos de ebullición máxima

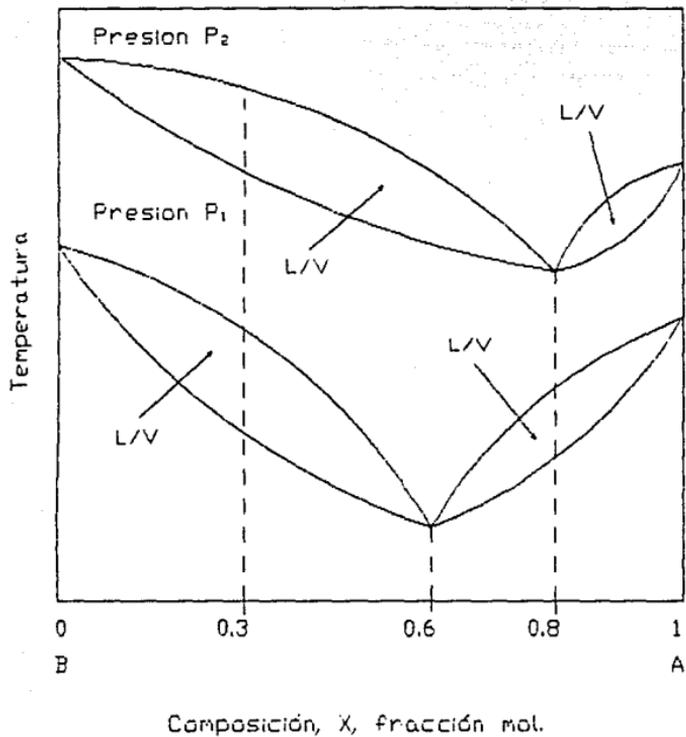


Fig. (1.8) Efectos de la presión sobre azeótropos homogéneos de ebullición mínima.

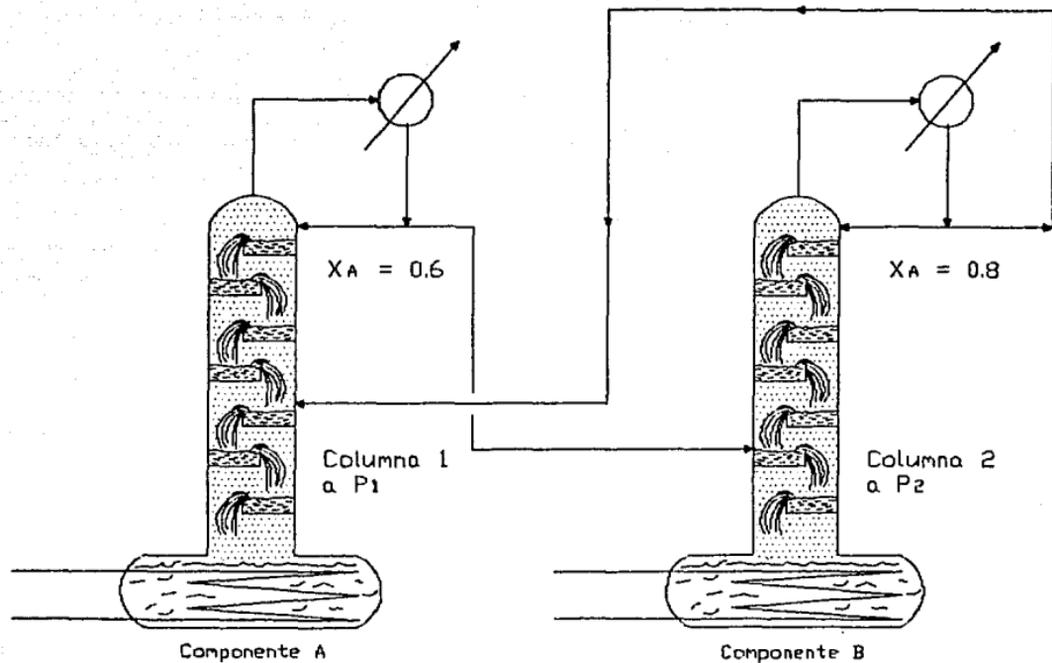


Fig. (1.9) Separación de un azeótropo homogéneo de ebullición mínima sensible a la presión.

Puede ser efectuada (si éstos son sensitivos a un cambio en la presión total) de una manera similar a los azeótropos homogéneos de ebullición mínima. El diagrama de punto de ebullición a las presiones P_1 y P_2 se muestran en la Fig.(1.10) y esta separación puede ser efectuada como se muestra en la Fig.(1.11). La carga de alimentación es introducida en la segunda columna a alta presión P_2 . El producto del domo es relativamente puro en el componente A y el producto de fondos consiste del azeótropo de ebullición máxima $X_A = 0.2$ y $X_B = 0.8$. Este producto de fondos es alimentado a la primer columna que opera a la presión total P_1 . El producto del domo de esta columna es relativamente puro en el componente B y el producto de fondos es esencialmente el azeótropo a P_1 , $X_A = 0.5$ y $X_B = 0.5$. Este producto de fondos es alimentado a la segunda columna.

Si la mezcla azeotrópica forma un azeótropo heterogéneo las dos fases pueden ser separadas y alimentarse a cada una de las dos columnas. El diagrama de punto de ebullición para una mezcla de dos componentes A y B es como se muestra en la Fig.(1.12). La alimentación es cargada al separador Fig.(1.13) este opera a la temperatura de separación, la fase I es alimentada a la columna uno y la fase II a la columna dos. El producto de fondos de la columna uno y dos son relativamente puros en A y B, respectivamente. Las composiciones del destilado son aproximadamente las del azeótropo, y consecuentemente el destilado es alimentado al separador.

Sin embargo, existen mezclas azeotrópicas cuya composición no es muy sensible a la variación de presión, debido a este problema surgen tres técnicas de destilación para la separación de azeótropos, conocidas como:

- a) Destilación con reacción química
- b) Destilación extractiva
- c) Destilación azeotrópica

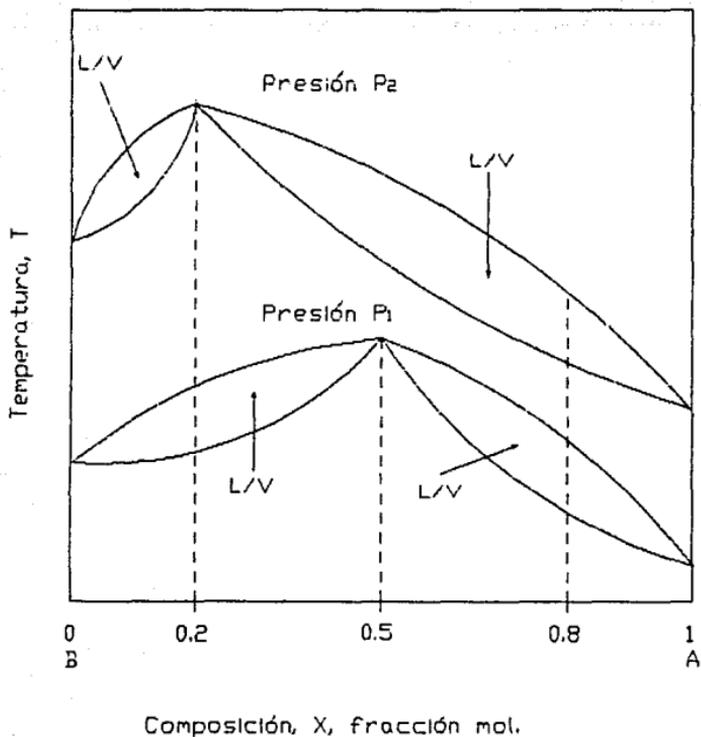


Fig. (1.10) Efectos de la presión sobre azeótropos de ebullición máxima.

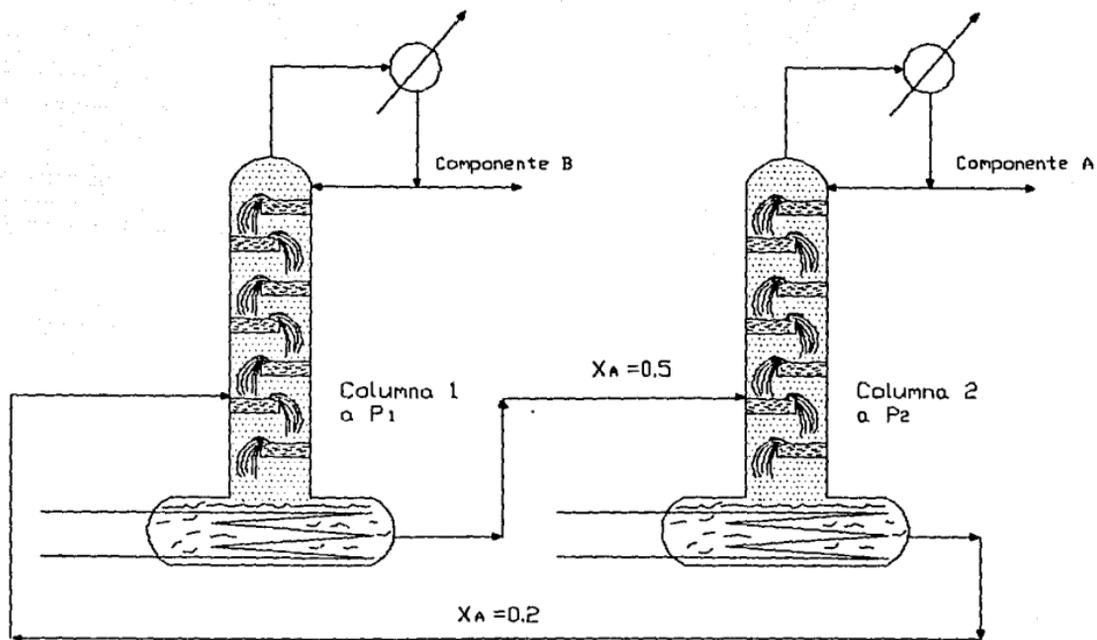


Fig. (1.11) Separación de un azeótropo homogéneo de ebullición máxima sensible a la presión.

Estos tres tipos de destilación para mezclas azeotrópicas consisten en agregar un componente a la mezcla, con la finalidad de facilitar su separación.

En la destilación con reacción química este componente debe tener la característica de poder reaccionar químicamente con alguno de los componentes azeotrópicos y que el producto no forme un azeótropo con los demás componentes de la mezcla original.

En destilación azeotrópica y extractiva el componente adicionado se denomina agente separador y es adicionado deliberadamente a la columna de destilación para aumentar la volatilidad relativa de los componentes de la alimentación.

El proceso es llamado destilación azeotrópica cuando el solvente es retirado de la columna como un azeótropo con uno de los componentes claves usualmente en el destilado. En este tipo de destilación el componente adicionado tiene punto de ebullición próximo al de los que están siendo separados. Sin embargo, el término destilación azeotrópica es en ocasiones dado en procesos donde el azeótropo formado por el solvente es retirado exclusivamente en el destilado.

El proceso de separación es denominado destilación extractiva cuando el solvente es retirado exclusivamente en el producto de fondos. El disolvente tiene punto de ebullición mucho mayor que el utilizado en la destilación azeotrópica.

En destilación extractiva el agente debe tener una baja presión de vapor mientras que en la azeotrópica debe tener la presión de vapor cercana a la de los componentes de la alimentación.

En estos dos tipos de destilación el agente separador puede ser clasificado en tres clases, lo que depende de su punto de ebullición, y cada clase puede producir cualquiera de los tres efectos siguientes con los componentes originales.

a) Agente separador de menor punto de ebullición que cualquiera de los componentes de la mezcla original.

a.1) No forma azeótropo con ninguno de los componentes

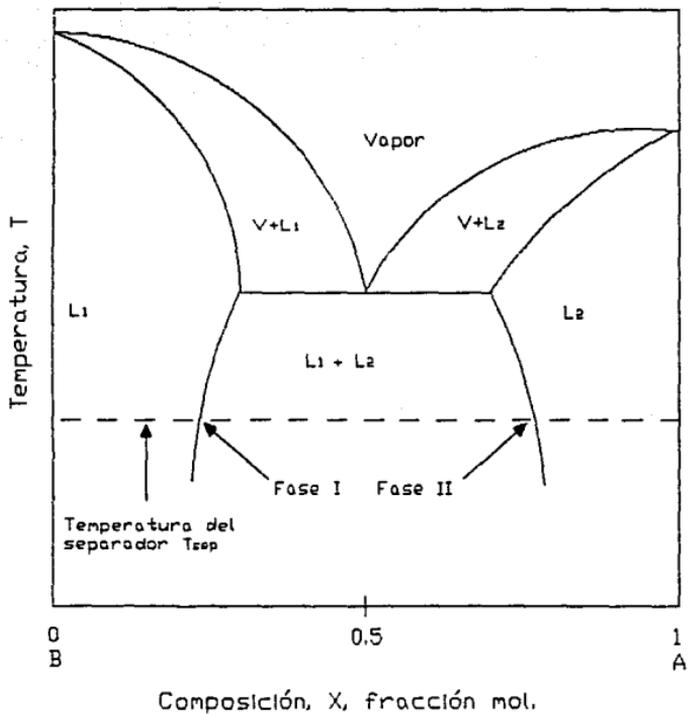


Fig. (1.12) Puntos de ebullición de un azeótropo heterogéneo de ebullición mínima.

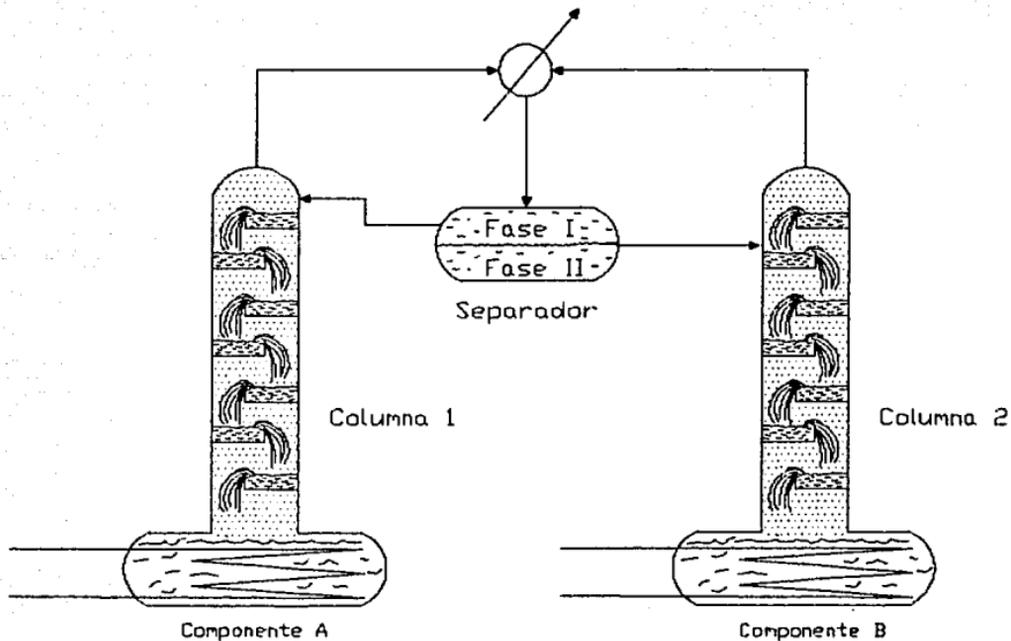


Fig. (1.13) Sistemas de dos columnas para separar un azeótropo heterogéneo de ebullición mínima.

- a.2) Forma azeótropo con un componente
- a.3) Forma azeótropo con ambos componentes

- b) Agente separador con punto de ebullición intermedio con respecto a los componentes de la mezcla original.
 - b.1) No forma azeótropo con ninguno de los componentes
 - b.2) Forma azeótropo con uno de los componentes
 - b.3) Forma azeótropo con ambos componentes

- c) Agente separador con punto de ebullición mayor que el de cualquier componente en la mezcla original.
 - c.1) No forma azeótropo con ninguno de los componentes
 - c.2) Forma azeótropo con un componente
 - c.3) Forma azeótropo con ambos componentes

Todas estas clases excepto la a.1 y la c.1 son destilaciones azeotrópicas. La clase a.1 requiere tal cantidad de calor para efectuar la separación que nunca ha sido aplicada a escala industrial. La clase c.1 es mayormente conocida como destilación extractiva.

No se conocen ejemplos específicos de la clase b.2 pero se puede demostrar teóricamente que si se encuentra tal componente serviría para separar un azeótropo en una columna sencilla con producto destilado puro y residuo puro, y el tercer componente se acumularía en los platos de la porción central de la columna.

La destilación extractiva no se puede aplicar a operaciones intermitentes, porque requiere introducción continua de disolvente nuevo.

En la destilación azeotrópica, puesto que se agrega desde el principio todo el agente separador al sistema, es posible efectuar la destilación. Por igual razón, este tipo de proceso ha tenido más aplicación en destilaciones batch que la destilación extractiva.

1.3. DESTILACION AZEOTROPICA.

La destilación azeotrópica se refiere a los procesos en que se añade un componente para formar un azeótropo con uno o más de los componentes de la alimentación y dicho azeótropo se retira ya sea como producto del domo o del fondo, por lo común es el primero. El componente adicional se denomina " disolvente o arrastrador". El proceso se puede utilizar para separar componentes que forman un azeótropo o hierven en puntos de ebullición tan cercanos uno del otro que la separación por destilación simple requeriría demasiadas etapas.

1.3.1. COMPORTAMIENTO DEL SOLVENTE.

Una gran variedad de teorías han sido desarrolladas para conocer las características del solvente en destilación azeotrópica. El solvente debe tener capacidad de reducir la tendencia de atracción entre moléculas. Por ejemplo, un solvente no polar puede ser adicionado a una mezcla de moléculas polares en orden de incremento de volatilidades de los compuestos más polares relativamente, a los menos polares. Las sustancias comunes, listadas en orden creciente de polaridad son:

- a) Hidrocarburos
- b) Eteres
- c) Aldehídos
- d) Cetonas
- e) Esteres
- f) Alcoholes
- g) Glicoles
- h) Agua

Si el solvente es altamente polar, la volatilidad relativa del compuesto menos polar es incrementada lo que permite al compuesto con alta polaridad ser removido como un producto sobrecalentado.

Cuando la alimentación contiene dos componentes ambos de diferente polaridad como son acetona y metanol (una cetona y un alcohol) la destilación azeotrópica con un hidrocarburo como agente, disminuye la volatilidad del menos polar (cetona).

Un solvente eficiente debe mostrar ciertas características como son:

- a) No corroer el equipo.
- b) No reaccionar con la línea de alimentación y formar un producto indeseable.
- c) Producir un cambio suficiente en las volatilidades de los componentes a ser separados, para que la mezcla pueda ser separada con un número razonable de etapas y una relación de reflujo económica.
- d) Tenga un punto de ebullición cercano al de los componentes de la alimentación a ser separados.
- e) Tenga una volatilidad cercana a la del componente deseado en el producto de domos.
- f) No ser tóxico.
- g) Ser provechoso en cantidades suficientes y debe tener un precio razonable.

Para que la destilación azeotrópica sea económicamente atractiva se debe efectuar la recuperación y recirculación del agente. Para lo cual existen varias formas de recuperación las cuales dependen de las características de la mezcla que forme el agente con los otros componentes. Entre estas formas de separación se encuentran:

- a) Decantación (cuando el agente es inmisible).
- b) Destilación con variación de presión.
- c) Absorción.
- d) Destilación fraccional ordinaria.
- e) Extracción.

1.3.2 DESTILACION AZEOTROPICA BATCH.

Anteriormente se mencionó que las mezclas azeotrópicas no pueden ser representadas gráficamente para más de tres compuestos. Un número mayor requeriría aproximaciones y suposiciones en la representación de los datos fundamentales. Sin embargo, en los procesos más importantes de destilación de mezclas azeotrópicas con varios componentes sólo se tratan tres componentes (como en el caso de destilación azeotrópica). Nunca se han obtenido datos sobre equilibrio en sistemas más complejos, por lo cual no sería posible efectuar cálculos rigurosos ni aún disponiendo de métodos simplificados (excepto para muy pocas mezclas).

La representación gráfica para la separación de un azeótropo binario formado entre ciclohexano y benceno se muestra en la Fig. (1.14). El disolvente elegido es acetona, debido a que forma un azeótropo con el ciclohexano de punto ebullición menor a 10°C al otro punto azeotrópico, y además cumple con las características antes mencionadas.

En la figura el punto (1) representa la carga inicial del alambique y conforme transcurre el tiempo de la destilación la composición se aproxima al punto (2) que representa la carga final en el alambique y la mezcla azeotrópica A,C en el destilado.

La cantidad de disolvente agregado a la mezcla es determinado por medio de un balance de masa.

1.4 FUNDAMENTOS DE LA DESTILACION BATCH.

La destilación batch consiste en cargar una mezcla líquida a un recipiente y vaporizar sus componentes (sin agregar alimentación) por ebullición del líquido. La composición de los vapores y del residuo varían en todo el curso de la operación.

El mayor atributo de esta operación es su flexibilidad. La destilación batch es preferida sobre la destilación continua por las relativas pequeñas cantidades de material que es manejado, en

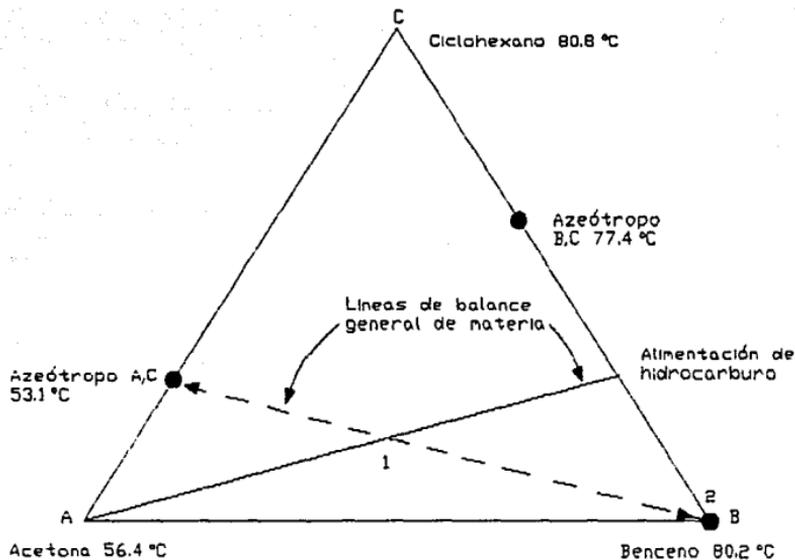


Fig. (1.14) Comportamiento de la destilación azeotrópica batch con un azeótropo binario.

programas de periodos irregulares (usualmente menores a 1.0 millones de libras por año).

Los alambiques batch son principalmente usados en la actualidad en la industria farmacéutica, fines químicos, tintes, cosméticos y procesos de licor donde la frecuente práctica es procesar una variedad de productos en cantidades relativamente pequeñas.

1.4.1. DESTILACION SIMPLE O DIFERENCIAL.

La teoría de la destilación simple fue establecida por Lord Rayleigh (1902). Esta operación consiste en una etapa simple la cual es un alambique, Fig.(1.1), lleno inicialmente de una mezcla líquida, calentado a una velocidad constante. El vapor se retira del alambique, siempre en equilibrio con el líquido remanente. El líquido que no vaporiza es removido como producto de fondos al final de la operación .

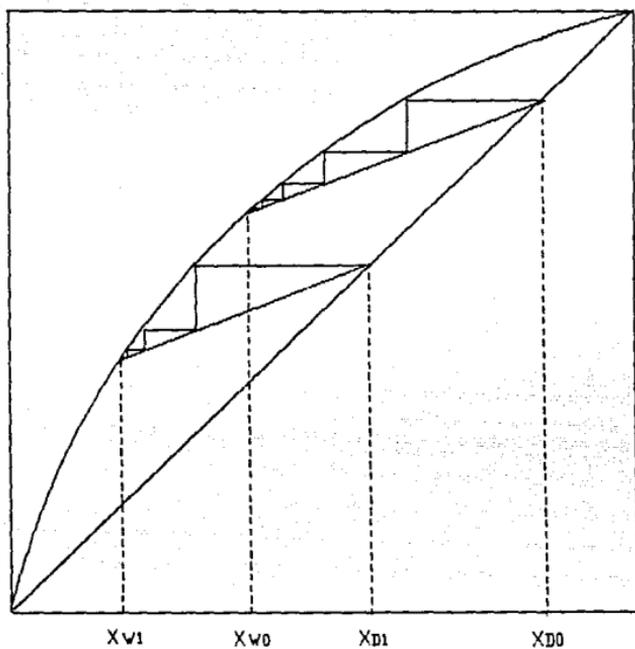
La expresión desarrollada por Rayleigh relaciona la composición del destilado y fondos de la etapa simple con la fracción del alambique batch. Dicha ecuación es:

$$\int_{W_1}^{W_0} \frac{dw}{w} = \ln(W_0/W_1) = \int_{X_1}^{X_0} \frac{dX}{(Y-X)} \quad (1.1)$$

Un diagrama de X v.s $1/(y-x)$ permite la integración gráfica de la función $dx/(y-x)$ la cual está representada por el área formada bajo la curva.

Utilizando la destilación simple no es posible obtener una completa separación de un componente puro a menos que la volatilidad relativa sea infinita. Sin embargo, su aplicación es usualmente restringida a recuperaciones preliminares que posteriormente sigue un método de destilación más riguroso, o en producciones que no se requiere de alta pureza y en procesos de mezclas fáciles de separar.

Y, Fracción mol del vapor.



X, Fracción mol del líquido.

Fig. (1.15) Rectificación a reflujo constante.

1.4.2. DESTILACION BATCH CON RECTIFICACION.

Una unidad batch con rectificación consiste primariamente de un recipiente en donde se genera el vapor, una columna rectificadora a través de la cual el vapor se enriquece en contacto a contracorriente con una línea de liquido que desciende, y un condensador que condensa todo el vapor que se obtiene del domo. Parte del liquido se refluja a la columna y el resto de vapor condensado se obtiene como producto.

Como la corriente líquida desciende por la columna, está es enriquecida progresivamente por el componente más volátil y como la corriente de vapor asciende éste es enriquecido por el componente menos volátil.

En este tipo de destilaciones como la composición del destilado y el alambique cambian conforme transcurre el tiempo de operación, se tienen dos tipos de destilación, con reflujo variable y con reflujo constante.

1.4.2.1. DESTILACION BATCH A REFLUJO CONSTANTE.

En este modo de operación, la columna tiene un cierto número de etapas teóricas y opera con relación de reflujo constante y composición de destilado variable.

La determinación de las composiciones en el destilado y en el residuo se efectúan mediante la aplicación del balance de masa, obteniendose una ecuación llamada línea de operación que interrelaciona la composición del destilado en función de la composición del residuo, una vez fijada la relación de reflujo y el número de platos de la columna.

La representación gráfica utilizando el diagrama de Mc.Cabe-thele se ilustra en la Fig.(1.15).

1.4.2.2. RECTIFICACION BATCH A REFLUJO VARIABLE.

La operación de una columna batch bajo condiciones de reflujo variable requiere del ajuste continuo del reflujo, que mantenga una pureza de destilado específica (constante). Este ajuste se realiza hasta alcanzar un valor máximo límite que corresponde al funcionamiento de la columna a reflujo total.

El tiempo necesario para lograr una separación específica se puede determinar con la ecuación (1.2).

$$t = \frac{W_0 (X_D - X_0)}{V} \int_{X_W}^{X_0} \frac{dx_W}{(1 - L/V)(X_D - X_W)^2} \quad (1.2)$$

Para obtener el flujo de destilado se utiliza la ecuación (1.3)

$$W_0 - W = \frac{W_0 (X_{W0} - X_W)}{(X_D - X_W)} \quad (1.3)$$

La representación en el diagrama de Mc. Cabe - Thiele se muestra en la Fig.(1.16).

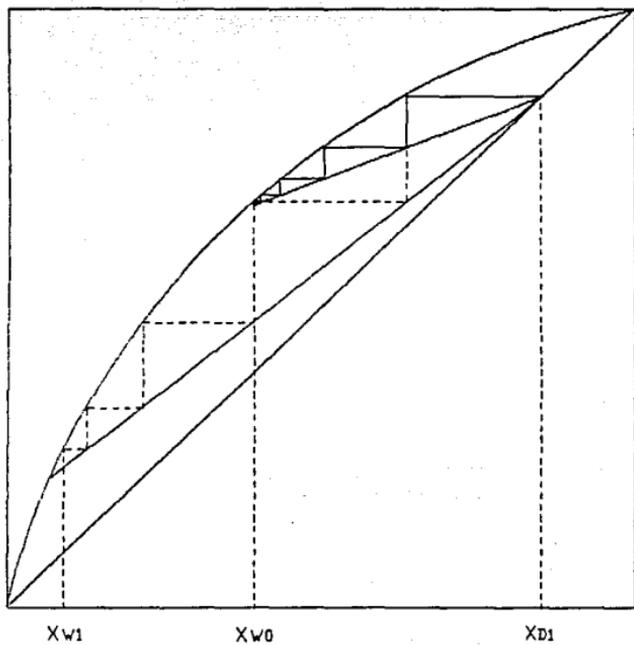
1.5 MODELOS MATEMATICOS PARA LA SIMULACION DE COLUMNAS BATCH

Las características primordiales para el desarrollo de estos modelos, es la consideración de un mínimo de suposiciones. Es decir, que sea tan general como sea posible para que pueda manejar varios procesos de destilación.

Los modelos matemáticos que describen la separación por etapas múltiples están descritos en principio, por un conjunto de ecuaciones fundamentales, que son las siguientes:

- a) Balances de masa (M)
- b) Relaciones de equilibrio (E)
- c) Sumatorias de fracción mol (S)
- d) Balances de calor o energía (H ó C)

Y, Fracción mol del vapor.



X, Fracción mol del líquido.

Fig. (1.16) Rectificación a reflujo variable.

Este conjunto de relaciones se denomina comunmente como ecuaciones MESH.

1.5.1. MODELO MATEMATICO DE DISTEFANO.

El modelo de Distéfano¹ es formulado de acuerdo a las siguientes suposiciones.

- a) Operación adiabática en todo el sistema.
- b) Volúmen constante de la acumulación del líquido (holdup constante).
- c) La acumulación del vapor se considera despreciable comparada con la del líquido.
- d) La carga del reboiler y el condensador se consideran constantes en un intervalo de tiempo.

Debido a los diferentes cambios en la composición de cada plato, la suposición de la acumulación constante (ya sea en unidades molares o máscas) es invalidada en los procesos de destilación discontinua. Debido a lo anterior es empleada la suposición de fracción volumétrica como constante. Y las variaciones en mol o en peso en las acumulaciones de los platos, son tomadas en cuenta por las variaciones de la densidad del líquido acumulado, como una función de la composición.

Condiciones Iniciales.

Reflujo total a régimen permanente. El estimado inicial de la composición en el rehervidor fue la de cada componente en la carga inicial de la columna.

1 Distéfano, G. P.; "Mathematical Modeling and Numerical Integration of Multicomponent Batch Distillation Equations", AICHE Journal, 14, 190 (1968).

Balances de Masa y Energía

Estos balances se realizan alrededor de las tres secciones de la columna mostrada en la Fig. (1.17). Esto es, en el condensador en un plato arbitrario, y por último en el rehevridor.

Para la primera sección de la columna tenemos:

$$L_o = R * D \quad (1.4)$$

$$\frac{dU_o}{dt} = V_1 - L_o - D = V_1 - D(R + 1) \quad (1.5)$$

$$\frac{d(U_o X_o)}{dt} = V_1 Y_1 - L_o X_o - D X_o \quad (1.6)$$

Sustituyendo la ecuación (1.5) en (1.6) tenemos:

$$\frac{dX_o}{dt} = (V_1/U_o) (Y_1 - X_o) \quad (1.7)$$

Resolviendo la ecuación (1.5) para V_1 y usando una aproximación numérica de la derivada de dU_o/dt (que puede ser denotada por $\int_t U_o$), resulta.

$$V_1 = D(R + 1) + \int_t U_o \quad (1.8)$$

Para el balance de energía total alrededor del sistema parte superior, resulta:

$$\frac{d(U_o h_o)}{dt} = V_1 H_1 - (L_o + D) h_o - Q_o \quad (1.9)$$

Sustituyendo (1.5) en (1.9), y resolviendo para Q_o (y además usando una aproximación numérica a la derivada de $d h_o/dt$ denotada por $\int_t h_o$), tenemos:

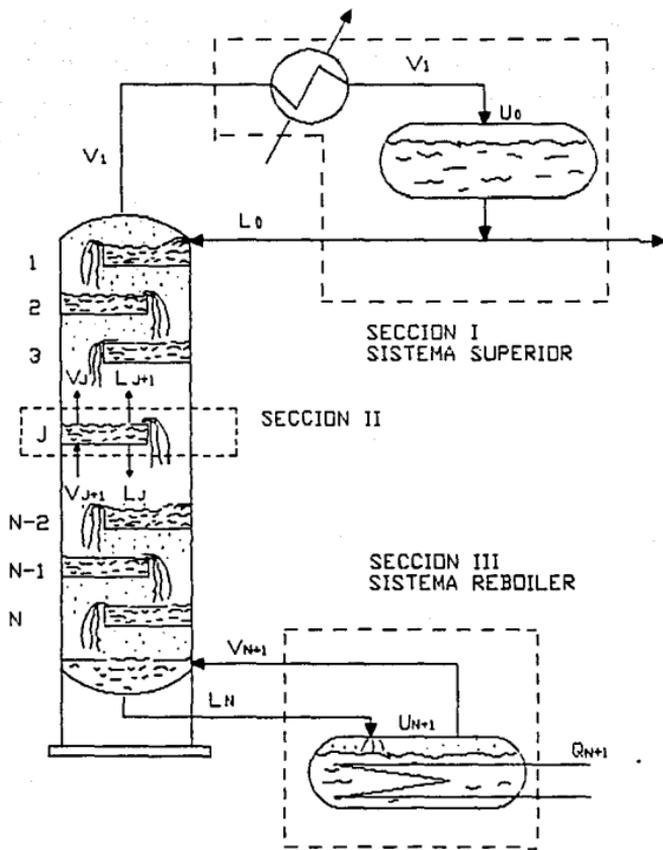


Fig. (1.17) Modelo de Distefano.

$$E_0 = V_s(H_s - h_0) - U_0 \left(\int_t h_0 \right) \quad (1.10)$$

Para un plato arbitrario j ($1 \leq j \leq N$) en la columna (sección II) el balance de masa total, el de componentes y el de energía son respectivamente:

$$\frac{dU_j}{dt} = V_{j+1} + L_{j-1} - V_j - L_j \quad (1.11)$$

$$\frac{d(U_j X_j)}{dt} = V_{j+1} Y_{j+1} + L_{j-1} X_{j-1} - V_j Y_j - L_j X_j \quad (1.12)$$

$$\frac{d(U_j h_j)}{dt} = V_{j+1} H_{j+1} + L_{j-1} h_{j-1} - V_j H_j - L_j h_j \quad (1.13)$$

Sustituyendo la ecuación (1.11) en las ecuaciones (1.12) y (1.13) resulta:

$$\frac{dX_j}{dt} = \frac{1}{U_j} V_{j+1}(Y_{j+1} - X_j) + L_{j-1}(X_{j-1} - X_j) - V_j(Y_j - X_j) \quad (1.14)$$

Y también tenemos que:

$$V_{j+1} = \frac{1}{H_{j+1} - h_j} \left(V_j(H_j - h_j) - L_{j-1}(h_{j-1} - h_j) + U_j \int_t h_j \right) \quad (1.15)$$

Donde la derivada dh_j/dt ha sido reemplazada por una aproximación numérica $\int_t h_j$. Resolviendo la ecuación (1.11) para L_j se obtiene:

$$L_j = V_{j+1} + L_{j-1} - V_j - \int_t U_j \quad (1.16)$$

Por analogía, las ecuaciones que resultan para el rehervidor son:

$$\frac{dX_{N+1}}{dt} = \frac{1}{UN+1} \left[-VN+1(Y_{N+1} - X_{N+1}) + LN(X_N - X_{N+1}) \right] \quad (1.17)$$

Además:

$$QN+1 = VN+1(HN+1 - h_{N+1}) + LN(h_N - h_{N+1}) + UN+1 \left(\int_t h_{N+1} \right) \quad (1.18)$$

Resumiendo: las ecuaciones que describen la velocidad de las variables con respecto al tiempo, están dadas por las ecuaciones (1.7), (1.14), (1.17) y las que describen las velocidades de flujo de líquido y vapor están dadas por las ecuaciones (1.4), (1.8) y (1.16).

Debido a la suposición de la acumulación volumétrica constante, tenemos que la acumulación molar se obtiene por:

$$U_j = G_j \zeta_j \quad (1.19)$$

Donde:

G_j = volumen de la acumulación del líquido en el plato j .

ζ_j = densidad del líquido en el plato j

Para completar el cálculo de la acumulación molar, se necesita de una expresión para densidad del líquido como una función de la temperatura, presión y composición, es decir:

$$\zeta_j = f(Y_j, T_j, P_j) \quad (1.20)$$

La acumulación del rehervidor a un determinado tiempo se calcula por una combinación algebraica de los cambios iniciales, el

material en la columna v el material total removido de la columna como:

$$U_{N+1} = U_{N+1}^0 - \sum_{j=0}^N U_N - D(\text{TOTAL}) \quad (1.21)$$

Relaciones de Equilibrio.

La relación de equilibrio más comunmente usada para mezclas multicomponentes es la representada por:

$$Y_{j,i} = K_{j,i} X_{j,i} \quad (1.22)$$

Donde, normalmente:

$$K_{j,i} = f_i(X_{j,i}, T_j, P_j, Y_{j,i}) \quad (1.23)$$

Por lo tanto el problema es encontrar $K_{j,i}$, y que:

$$\sum_{i=1}^{NC} Y_{j,i} = 1.0 \quad (1.24)$$

Que es comunmente referido al cálculo de un punto de burbuja.

Ecuaciones de entalpía.

$$h_j = f(X_j, T_j, P_j) \quad (1.25)$$

$$H_j = f(Y_j, T_j, P_j) \quad (1.26)$$

Estas ecuaciones de entalpía son para los componentes puros, como una función de temperatura. Y para mezclas se utiliza reglas de mezclado para el cálculo de las entalpías.

1.5.2 MODELO MATEMATICO DE BOSTON Y BRITT.

Las ecuaciones descritas por el modelo de Boston y Britt², son esencialmente las mismas que describe el modelo de Distéfano (1968). La diferencia estriba en la variación de la alimentación, los productos, las pérdidas de calor latente y en la adición de una ecuación más, para el producto de los acumuladores. Las ecuaciones de balance de masa y energía, y las relaciones de equilibrio, que conforman el modelo, están descritos de manera rigurosa. Este modelo considera el volumen constante en las etapas de equilibrio, asimismo la acumulación del líquido, ya sea molar o másica, se considera también constante. Además la acumulación del vapor se considera despreciable en relación a la del líquido. Basándose en la idea de que el modelo básico de un plato, en la operación de una columna de destilación maneja una serie de pérdidas independientes por etapa, Boston y Britt realizaron un estudio sobre una etapa típica, como la mostrada en la Fig. (1.17).

Balances de Masa y Energía.

Las ecuaciones de balance de masa y energía, descritas a continuación, involucran solamente a la etapa en equilibrio. Los términos de la alimentación y calor son incluidos de manera general.

Balance de Masa por Componentes.

$$\frac{d(U_j X_{j,i})}{dt} = f_{j,i} + L_{j-1} X_{j,i-1} - (L_j + S_{Lj}) X_{j,i} - (V_j + S_{Vj}) Y_{j,i} + V_{j+1} (Y_{j,i-1}) \quad (1.27)$$

2 Boston, J. F., Britt, H. I., Jirapongphan, S. and Shah, V. B. "An Advanced System for the Simulation of Batch Distillation Operation", Found. Comput-Aided Chem. Proc. Des., 2, 203 (1981)

Balance de Masa Total.

$$-\frac{dU_j}{dt} = F_j + L_{j-1} - L_j - S_{Lj} - V_j - S_{Vj} + V_{j+1} \quad (1.28)$$

Balance de Energía.

$$\begin{aligned} -\frac{d(U_j h_j)}{dt} = & F_j(h_{Fj}) + L_{j-1}(h_{j-1}) - (L_j + S_{Lj})h_j - (V_j + S_{Vj})H_j \\ & + V_{j+1}(H_{j+1}) + Q_j \end{aligned} \quad (1.29)$$

Relaciones de Equilibrio.

La ecuación para la relación de equilibrio, básicamente está representada por la ecuación (1.22).

Equivalencia de la Acumulación.

$$U_j = G_j(\rho_j)M_{Lj}(X_j) \quad (1.30)$$

Estas ecuaciones se resuelven para la composición, temperatura, razón de flujo y acumulación en cada intervalo de tiempo.

Para resolver las ecuaciones descritas arriba, se utiliza una combinación de métodos implícitos apropiados en el manejo de sistemas rígidos de ecuaciones diferenciales ordinarias, y un algoritmo eficiente aplicado al régimen permanente de procesos de destilación.

Las condiciones presentadas en la solución de ecuaciones a reflujo total son tomadas como condiciones iniciales para la primera etapa de operación.

1.5.3 MODELO MATEMATICO DE HOLLAND.

El modelo de Holland³ realiza las siguientes suposiciones para el planteamiento de las ecuaciones del balance de masa y energía. Desprecia la acumulación del vapor en los platos, debido a que en comparación con la acumulación del líquido es muy pequeña.

Supone que la composición del líquido es la misma en todo el plato j a diferentes tiempos "t".

Las ecuaciones diferenciales que representan los balances de masa y energía, total y por componentes son las ecuaciones (1.31), (1.11) y (1.13) respectivamente.

$$\frac{dU_{j,i}}{dt} = v_{j,i+1} + l_{j,i-1} - v_{j,i} - l_{j,i} \quad (1.31)$$

Relaciones de Equilibrio.

$$y_{j,i} = E_{j,i}(K_{j,i})(X_{j,i}) \quad (1.32)$$

Donde:

$$E_{j,i} = y_{j,i} / Y_{j,i} \quad (1.33)$$

$$Y_{j,i} = K_{j,i}(X_{j,i}) \quad (1.34)$$

La eficiencia es expresada como la eficiencia modificada de Murphree.

$$E_{j,i}^M = (y_{j,i} - y_{j,i+1}) / (y_{j,i} - y_{j,i+1}) \quad (1.35)$$

³ Holland, C. D. and Waggoner, R. C.; "Solution of Problems Involving Conventional and Complex Columns at Unsteady State Operation", AIChE Journal, 11, 112 (1965).

Por lo tanto:

$$E_{j,t} = E_{j,t}^M + (1 - E_{j,t}^M) \frac{Y_{j,t+1}}{Y_{j,t}} \quad (1.36)$$

La temperatura del residuo líquido en el plato "j", es la $T_j > 0$ donde:

$$f(T_j) = \sum_{i=1}^c E_{j,t}(K_{j,i} U(X_{j,i}) - 1) \quad (1.37)$$

Balances de Masa por Componentes.

Existen dos métodos generales para el tratamiento del balance de masa por componentes. En el primer método cada balance de masa incluye solamente un plato, Fig. (1.20), en el segundo método el balance incluye un plato dado "j" y el fondo de la columna, Fig. (1.18), el cual se considera como una sección donde son realizados los balances de masa.

Método I

Las diferentes ecuaciones diferenciales para cada componente son convertidas a una ecuación lineal diferencial, con coeficientes variables, por el uso de una técnica numérica llamada el "método implícito". En este método la diferencia de cocientes por la derivada, es aproximada por el uso del valor promedio al tiempo t_n y $t_n + \Delta t$, como :

$$\mu \frac{dU_{j,i}}{dt} \Big|_{t_n + \Delta t} + \frac{(1 - \mu) dU_{j,i}}{dt} \Big|_{t_n} = \frac{U_{j,i} \Big|_{t_n + \Delta t} - U_{j,i} \Big|_{t_n}}{\Delta t} \quad (1.38)$$

Donde el factor de amortiguamiento está en el intervalo $0 \leq \mu \leq 1$ cuando las derivadas de la ecuación (1.38) son reemplazadas por

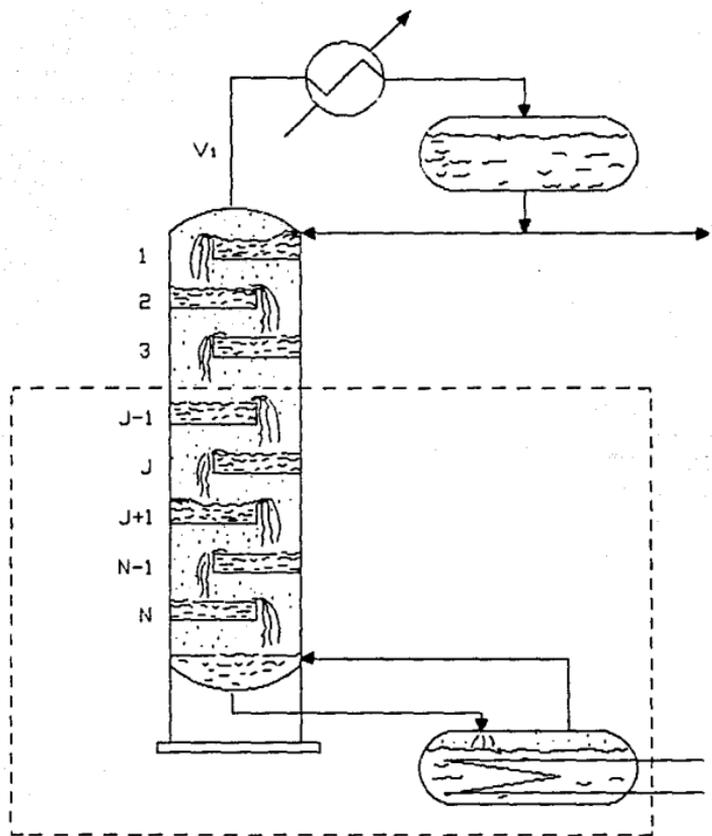


Fig. (1.18) Esquema de una columna de destilación batch para el modelo matemático de Holland.

los valores dados de la ecuación (1.31), resulta.

$$\mu(v_{j,t} + l_{j,t-1} - v_{j,t-1} - l_{j,t}) \Big|_{t_n+At} + (1 - \mu)(v_{j,t+1} + l_{j,t-1} - v_{j,t} - l_{j,t}) \Big|_{t_n} = \frac{u_{j,t} \Big|_{t_n+At} - u_{j,t} \Big|_{t_n}}{At} \quad (1.39)$$

El mismo resultado se puede obtener al integrar la ecuación (1.31) con respecto al tiempo.

$$\int_{t_n}^{t_n + At} (v_{j,t+1} + l_{j,t-1} - v_{j,t} - l_{j,t}) dt = u_{j,t} \Big|_{t_n+At} - u_{j,t} \Big|_{t_n} \quad (1.40)$$

Al reemplazar la integral por una ecuación numérica (método implícito) a los valores de la integral a $t_n + At$ y t_n , se dan los valores de μ y $(1 - \mu)$, respectivamente.

Cuando $\mu = 1/2$, el método implícito se reduce al método numérico llamado "regla trapezoidal".

Cada balance de masa por componentes puede ser establecido en términos de cualquiera de las variables siguientes: $v_{j,t}$, $l_{j,t}$ o $u_{j,t}$, por el uso de la siguiente relación.

$$\left. \begin{aligned} l_{j,t} &= A_{j,t}(v_{j,t}) \\ v_{j,t} &= S_{j,t}(l_{j,t}) \\ \text{y} \quad u_{j,t} &= U_{j,t}(A_{j,t} + v_{j,t}) \end{aligned} \right\} \quad (1.41)$$

La serie de valores de las variables de cada incremento de tiempo ($t_n + \Delta t$) son denotados por, $v_{j,t}$, $l_{j,t}$, y $u_{j,t}$. La serie de valores de las variables al inicio de cada incremento de tiempo, se identifica por el superíndice "o", ejemplo $u_{j,t}^o$, $l_{j,t}^o$, $v_{j,t}^o$. Cuando establecemos el balance de masa en términos de las $v_{j,t}^o$ tenemos:

$$\left. \begin{aligned} -\rho_{j,t}^o (U_{j,t}^o) + V_{j,t}^o &= -F_{j,t}^o \\ A_{j,t-1} (VN_{j,t}^o) - \rho_{j,t}^o (V_{j,t}^o) + V_{j,t+1}^o &= -P_{j,t}^o \quad (1 \leq j \leq N) \\ A_{N,t} (VN_{N,t}^o) - \rho_{N+1,t}^o (VN_{N+1,t}^o) &= -PN_{N+1,t}^o \end{aligned} \right\} \quad (1.42)$$

Donde:

$$\rho_{j,t}^o = 1 + A_{j,t} (1 + \tau_{j,t} / \mu)$$

$$P_{j,t}^o = Z + Z^o + V_{j,t+1}^o - (A_{j,t}^o + 1) V_{j,t}^o + A_{j,t}^o (V_{j,t-1}^o) + (\tau_{j,t}^o A_{j,t}^o (V_{j,t}^o)) / \mu$$

Para $j = f-1$; para $j = f$; para todas las otras j^o $z = V_{f,t}$
 $z = (\tau) \mu$; $z = 0$.

Para una dada serie de valores, para las eficiencias L/V^o y temperaturas al final del incremento de tiempo, el balance de masa por componentes i , constituye una serie de ecuaciones algebraicas lineales en las $v_{j,t}^o$.

Método II

Para una columna convencional, el balance de masa encierra o comprende el fondo de la columna y un plato dado "j" (para $J \geq f-1$) y está dado por:

$$\int_{t_n}^{t_n + \Delta t} (V_{j,t+1} - V_{j,t} - V_{o,t}) dt = \sum_{k=1}^j U_{k,t} \left|_{t_n + \Delta t} - \sum_{k=0}^j U_{k,t} \right|_{t_n} \quad (1.43)$$

Ecuaciones similares pueden establecerse para $j = f-1$, haciendo $j = N$, cuando los valores de la integral se aproximan por el método implícito, y cuando las $l_{j,i}^n$ y $u_{j,i}^n$, se establecen en términos de las $V_{j,i}^n$, una serie de ecuaciones simultáneas en las $V_{j,i}^n$ son obtenidas.

Para un componente i , estas ecuaciones pueden ser representadas en notación matricial como:

$$A(V) = P \quad (1.44)$$

Donde la matriz A , es una matriz triangular de la forma.

$$\begin{bmatrix} a_{1,1} & 1 & 0 & \dots & 0 \\ a_{2,1} & a_{2,2} & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n-1,1} & a_{n-1,2} & a_{n-1,3} & \dots & 1 \\ a_{n,1} & a_{n,2} & a_{n,3} & \dots & a_{n,n} \end{bmatrix}$$

La matriz A es de orden $(N + 2)$ y contiene los coeficientes de las $V_{j,i}^n$. Las matrices V y P , son dos columnas de $(N + 2)$. Este modelo toma las temperaturas finales del periodo de tiempo $(t_n + \Delta t)$ como variables independientes, sobre la base de suponer un perfil de temperaturas para la columna al tiempo $t_n + \Delta t$. Los balances de masa por componentes se resuelven para la velocidad de flujo del componente y para su acumulación correspondiente, se aplica el método de convergencia Theta " θ ", para encontrar la serie de valores de los componentes en el destilado (d_i) y las acumulaciones $u_{j,i}^n$, ambos corresponden al balance de masa por componentes. De acuerdo a los valores especificados de la velocidad del destilado total y las acumulaciones totales al tiempo $t_n + \Delta t$, se realizan las correcciones de composición, y se calcula el nuevo perfil de temperaturas.

Entonces las velocidades de flujo totales se calculan usando los balances de masa y energía. Este procedimiento es repetido para cada periodo de tiempo, hasta que la velocidad de flujo de los

componentes y las acumulaciones dan el grado de precisión deseado, entonces el procedimiento se repite para el siguiente incremento de tiempo.

De las suposiciones que realiza este método, la que más afecta, es la que considera la composición de cada etapa constante a cualquier variación del tiempo, lo que no ocurre en una columna de destilación batch, pues en ésta, la composición varía con el tiempo.

1.5.4. MODELO MATEMATICO DE S. DOMENECH Y M. ENJALBERT.

El modelo matemático para columnas de rectificación discontinuas presentado por S. Domenech y M. Enjalbert⁴, permite determinar simultáneamente el perfil de concentración de toda la columna, y los flujos molares del líquido y vapor.

Es un modelo que utiliza un mínimo de suposiciones, y consecuentemente los resultados obtenidos son muy cercanos a la realidad. La Fig.(1.19) ejemplifica la columna en la cual se realizan los balances de masa y energía que constituyen el modelo matemático de S. Domenech y M. Enjalbert sobre columnas de destilación discontinua. La columna se compone de N platos, numerados de abajo hacia arriba, empezando por el rehervidor que denota la etapa cero y termina en el condensador que denota la etapa (N + 1).

Balances de Masa y Energía.

Las ecuaciones que estructuran el modelo matemático, se escriben empezando por el rehervidor, posteriormente para una etapa "j", y finalmente para el condensador.

4 Domenech, S. et Enjalbert, M.; " Modele Mathematique D'Une Colonne de Rectification Discontinue - I.Etablissement Du Modele", Chem. Eng. Sci., 29, 1519 (1974).

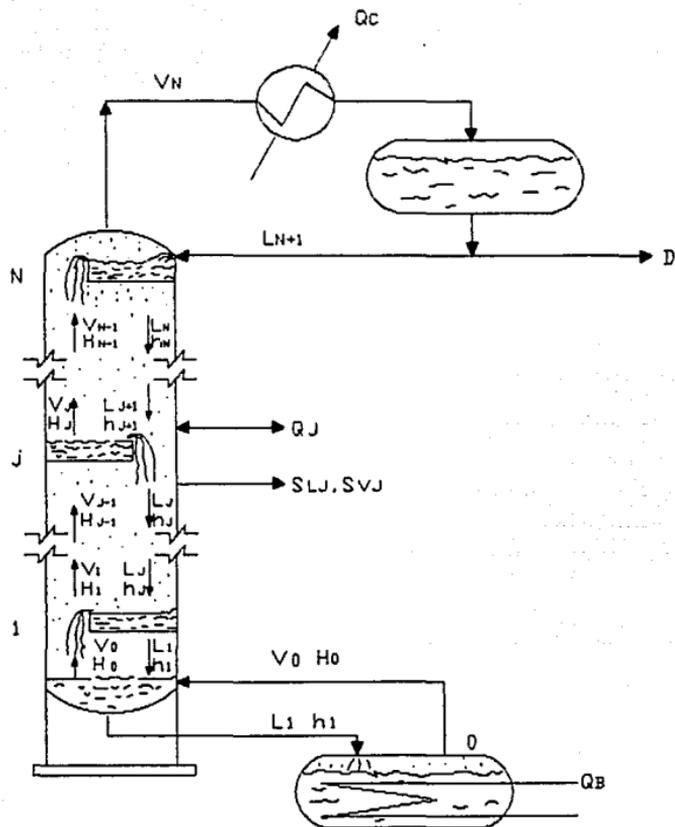


Fig. (1.19) Esquema de una columna de destilación batch para el modelo matemático de S. Domenech y M. Enjalbert.

Balances en el Rehervidor.

$$\frac{d(U_0^L)}{dt} + \frac{d(U_0^V)}{dt} = L_1 - V_0 \quad (1.45)$$

$$\frac{d(U_0^L X_0)}{dt} + \frac{d(U_0^V Y_0)}{dt} = L_1(X_1) - V_0(Y_0) \quad (1.46)$$

$$\frac{d(U_0^L h_0)}{dt} + \frac{d(U_0^V H_0)}{dt} = L_1(h_1) - V_0(H_0) + Q_R \quad (1.47)$$

Balances en la Etapa 1, j, n

$$\frac{d(U_j^L)}{dt} + \frac{d(U_j^V)}{dt} = V_{j-1} + L_{j+1} - V_j - L_j - S_{Lj} - S_{Vj} \quad (1.48)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(U_j^L X_j)}{dt} + \frac{d(U_j^V Y_j)}{dt} &= V_{j-1}(Y_{j-1}) + L_{j+1}(X_{j+1}) - (V_j + S_{Vj})Y_j - \\ &\quad (L_j + S_{Lj})X_j \end{aligned} \quad (1.49)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(U_j^L h_j)}{dt} + \frac{d(U_j^V H_j)}{dt} &= V_{j-1} H_{j-1} + L_{j+1} h_{j+1} - (V_j + S_{Vj})H_j - \\ &\quad (L_j + S_{Lj})h_j - Q_j \end{aligned} \quad (1.50)$$

Balances en el Condensador.

$$\frac{d(U_{N+1}^L)}{dt} + \frac{d(U_{N+1}^V)}{dt} = V_N - L_{N+1} - D \quad (1.51)$$

$$\frac{d(UN_{n+1}^L X_{n+1})}{dt} + \frac{d(UN_{n+1}^V Y_{n+1})}{dt} = V_N Y_N - LN_{n+1} X_{n+1} - D X_{n+1} \quad (1.52)$$

$$\frac{d(UN_{n+1}^L h_{n+1})}{dt} + \frac{d(UN_{n+1}^L H_{n+1})}{dt} = V_N H_N - LN_{n+1} h_{n+1} - D h_{n+1} - Q_c \quad (1.53)$$

Con : $R = \frac{LN_{n+1}}{D}$ (1.54)

Relaciones de Equilibrio.

Como ejemplo, se representa la relación de equilibrio para la etapa "j".

$$-Y_j + E_j(K_j)(X_j) + Y_{j-1}(1-E) = 0$$

La temperatura en cada etapa es la de equilibrio entre la fase líquida y la fase vapor. La composición del vapor se determina a partir de la relación de equilibrio, es decir:

$$Y_j = Y_{j-1}(1 - E_j) + E_j(K_j)(X_j) \quad (1.55)$$

La composición y temperatura de las fases líquidas y vapor permiten calcular las entalpías molares, y las densidades correspondientes en función del X_j . Los platos tienen las mismas características, considerando que la acumulación volumétrica es constante en todas las etapas, y además se desprecian los volúmenes de mezclado, y por lo tanto, la acumulación molar se calcula de la siguiente manera:

$$U_j^L X_j = \frac{UV_j L}{\sum_1 (M U_j^L)(X_{j,i})} \quad (1.56)$$

Restricciones.

-La mezcla se considera perfecta en cada etapa, y como consecuencia el líquido y el vapor tienen composiciones y temperaturas uniformes en cualquier punto del plato.

-La eficiencia local (eficiencia de Murphree) es la misma en cualquier punto del plato.

-Las pérdidas de carga entre las etapas se consideran despreciables.

-La presión de operación es constante en toda la columna.

Desarrollo del Modelado.

Dos puntos de vista resaltan al considerar la utilización del modelo matemático.

1. Se basa en la concepción de la columna y determina el número de platos y ciertos parámetros de entrada para obtener la separación deseada de los componentes a destilar, a las condiciones de operación.
2. Se apoya en un desarrollo o análisis que determina el funcionamiento y operatividad de la columna, donde el número de platos y algunos parámetros de entrada están fijos. En este último caso, existen $2N + 1$ grados de libertad: la cantidad de calor del rehvividor, la razón de reflujo, la cantidad de calor del condensador y los diversos flujos de salida laterales del líquido y el vapor, S_{Lj} , S_{Vj} , respectivamente. El estado del sistema despues de su periodo de arranque determina la evolución del mismo. Su conocimiento permite calcular los parámetros iniciales: caudales, composición y temperatura de los caudales laterales de salida.

En estas condiciones, aparecen tres incógnitas principales por etapa, X_j , L_j y V_{j+1} .

Por tanto las ecuaciones del rehvividor se pueden escribir como:

$$P_o \frac{dX_o}{dt} + P_o \frac{dU_o^L}{dt} = L_1 - V_o \quad (1.57)$$

$$G_o \frac{dX_o}{dt} + G_o \frac{dU_o^L}{dt} = L_1(X_1) - V_o(Y_o) \quad (1.58)$$

$$W_o \frac{dX_o}{dt} + W_o \frac{dU_o^L}{dt} = L_1(h_1) - V_o(H_o) + Q_1 \quad (1.59)$$

Donde: P_o , G_o , W_o , P_o^1 , G_o^1 y W_o^1 son funciones de X_o .

Eliminando dU_o^L/dt de las ecuaciones (1.57) y (1.58), se obtiene.

$$\left(G_o - \frac{G_o P_o^1}{P_o^1} \right) \left(\frac{dX_o}{dt} \right) = L_1 \left(X_1 - \frac{G_o^1}{P_o^1} \right) + V_o \left(\frac{G_o^1}{P_o^1} - Y_o \right) \quad (1.60)$$

De la misma forma, ahora eliminando dX_o/dt de las mismas ecuaciones tenemos.

$$\left(G_o^1 - \frac{G_o P_o^1}{P_o^1} \right) \left(\frac{dU_o^L}{dt} \right) = L_1 \left(X_1 - \frac{G_o}{P_o} \right) + V_o \left(\frac{G_o}{P_o} - Y_o \right) \quad (1.61)$$

Ahora con respecto a las ecuaciones de una etapa "j", estas se pueden escribir de la siguiente forma:

$$F_j \frac{dX_j}{dt} = V_{j-1} + L_{j+1} - V_j - L_j - S_{Lj} - S_{Vj} \quad (1.62)$$

$$G_j \frac{dX_j}{dt} = V_{j-1}(Y_{j-1}) + L_{j+1}(X_{j+1}) - (V_j + S_{Vj})Y_j - (L_j - S_{Lj})X_j \quad (1.63)$$

$$W_j \frac{dX_j}{dt} = V_{j-1}(H_{j-1}) + L_{j+1}(h_{j+1}) - (V_j + S_{Vj})H_j - (L_j - S_{Lj})h_j - Q_j \quad (1.64)$$

Donde P_j , G_j , W_j son funciones de X_j .

Como se observa se obtiene así para cada etapa, un sistema de tres ecuaciones con cinco incógnitas que son L_j , dX_j/dt , V_{j-1} , L_{j+1} y V_j . Las tres primeras que no aparecen en las ecuaciones de la etapa $j+1$ son tomadas como incógnitas explícitas de la etapa "j". Por lo tanto, eliminando (dX_j/dt) de la siguiente forma:

$$P_j - \frac{dX_j}{dt} = V_{j-1} + L_{j+1} - V_j - L_j - S_{Lj} - S_{Vj} \quad (1.65)$$

$$L_j = B_j^1(V_{j-1}) + B_j^2(V_j) + B_j^3(L_{j+1}) + B_j^4(S_{Lj}) + B_j^5(S_{Vj}) \quad (1.66)$$

$$V_{j-1} = A_j^1 - A_j^2(V_j) + A_j^3(L_{j+1}) + A_j^4(S_{Vj}) \quad (1.67)$$

Donde los coeficientes A_{j-1}^a y B_j^a son funciones de X_j

Ahora, reescribiendo las ecuaciones del balance, respecto al condensador:

$$P_{N+1} \left[-\frac{dX_{N+1}}{dt} \right] + P_{N+1}' \left[-\frac{dX_N}{dt} \right] = V_N - L_{N+1} \left[\frac{R+1}{R} \right] \quad (1.68)$$

$$G_{N+1} \left[-\frac{dX_{N+1}}{dt} \right] + G_{N+1}' \left[-\frac{dX_N}{dt} \right] = V_N(Y_N) - L_{N+1}(X_{N+1}) \left[\frac{R+1}{R} \right] \quad (1.69)$$

$$W_{N+1} \left[-\frac{dX_{N+1}}{dt} \right] + W_{N+1}' \left[-\frac{dX_N}{dt} \right] = V_N(H_N) - L_{N+1}(h_{N+1}) \left[\frac{R+1}{R} \right] - Q_c \quad (1.70)$$

Donde P_{N+1} , G_{N+1} , W_{N+1} son funciones de X_{N+1} . Y P_{N+1}' , G_{N+1}' , W_{N+1}' son funciones de X_N , porque la acumulación molar U_{N+1} se expresa en función de Y_N y posteriormente de X_N .

Si se sustituye dX_N/dt en la ecuación (1.68) por una expresión análoga a la ecuación (1.65), tenemos:

$$\begin{aligned}
 P_{N+1} \frac{dX_{N+1}}{dt} &= VN \left[1 + \frac{P_{N+1}'}{P_N} \right] - LN_{+1} \left[\frac{R+1}{R} + \frac{P_{N+1}'}{P_N} \right] + \\
 &\quad \frac{P_{N+1}'}{P_N} \left[LN - VN_{+1} + SLN \right] \quad (1.71)
 \end{aligned}$$

Considerando, ahora el balance de energía global de la columna.

$$\begin{aligned}
 Q_B &= Q_C + \left[\frac{LN_{+1}}{R} \right] h_{N+1} + \sum_{j=1}^N [Sv_j(H_j) + SL_j(h_j)] + \sum_{j=0}^{N+1} \frac{d(U_j^L - h_j)}{dt} \\
 &\quad + \sum_{j=1}^N Q_j + \sum_{j=0}^{N+1} \frac{d(U_j^V - H_j)}{dt} \quad (1.72)
 \end{aligned}$$

Que se reescribe como:

$$\begin{aligned}
 Q_B &= Q_C + (LN_{+1}/R)h_{N+1} + \sum_{j=1}^N Q_j + \sum_{j=1}^N [Sv_j(H_j) + SL_j(h_j)] + Z_0 \left[\frac{dU_0^L}{dt} \right] \\
 &\quad + \sum Z_j \left[\frac{dX_j}{dt} \right] \quad (1.73)
 \end{aligned}$$

Donde Z_0 y Z_j son funciones de X_0 y X_j respectivamente, permitiendo eliminar Q_C en la ecuación (1.70).

Si se sustituye el término de variación dX_j/dt en todo el rango de la columna ($0 \leq j \leq N+1$) por sus expresiones, que son las ecuaciones (1.69) y (1.70), permiten determinar los flujos molares VN y LN_{+1} .

$$V_N = \sum_{j=0}^{N-1} C_j^1 V_j + \sum_{j=1}^{N+1} C_j^2 L_j + \sum_{j=1}^N (C_j^3 S_{Vj} + C_j^4 S_{Lj}) + \gamma \quad (1.74)$$

$$L_{N+1} = \sum D_j^1 V_j + \sum D_j^2 L_j + \sum (D_j^3 S_{Vj} + D_j^4 S_{Lj}) + \delta \quad (1.75)$$

Donde: γ , δ , C_j^a , D_j^a son funciones de X_j .

El conjunto de todas las ecuaciones anteriores, demuestra que los flujos molares, se obtienen al resolver un sistema lineal de $2N + 2$ ecuaciones y $2N + 2$ incógnitas que son. V_0, \dots, V_N y L_1, \dots, L_{N+1} . Resolviendo el sistema algebraico lineal, ecuaciones (1.74) y (1.75), se obtienen las variables extensivas: los flujos molares de líquido y vapor.

El sistema diferencial, ecuaciones (1.60), (1.65) y (1.71), al integrarlo permite determinar las variables intensivas, como son: la composición de la fase líquida y vapor, así como la variación de la acumulación del rehervidor, ecuación (1.61).

1.5.5. MODELO MATEMATICO DE JOHN L. GUY.

John L. Guy⁵ desarrolla un modelo matemático en el que considera una etapa teórica y posteriormente desarrolla el modelo considerando una etapa real. La Fig.(1.20) muestra una sección transversal de la columna, la relación de flujo de las líneas de vapor y líquido, el holdup de las etapas y el vertedero.

Las principales suposiciones que hace este modelo son:

- a) Acumulación de la fase de vapor despreciable.
- b) Acumulación molar del líquido constante.
- c) Las etapas se encuentran en equilibrio.

Un balance de masa alrededor de la etapa "j" produce:

$$\frac{d(\rho_v U_v)_j}{dt} + \frac{d(\rho_l U_l)_j}{dt} = V_{j-1} + L_{j+1} - V_j - L_j + F_j - S_{Lj} - S_{vj} \quad (1.76)$$

Asumiendo que puede ser despreciada la acumulación de vapor la ecuación (1.76) puede ser simplificada a:

$$\frac{d(\rho_l U_l)_j}{dt} = V_{j-1} + L_{j+1} - V_j - L_j + F_j - S_{Lj} - S_{vj} \quad (1.77)$$

El procedimiento de simplificación es el asumir una acumulación molar constante, U_j y de asumir una etapa en equilibrio. Se aproxima la etapa hidráulica por estimación de una constante de tiempo hidráulico (θ). En forma de ecuación se tiene.

⁵ Guy, J. L.; " Modeling Batch Distillation in Multitray Columns ", Chem. Eng., 99 (1983).

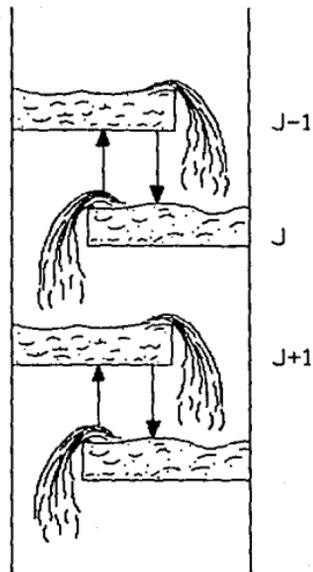
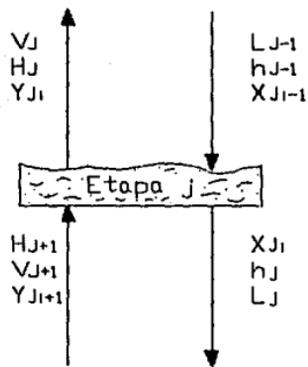


Fig. (1.20) Modelo de John L. Guy.

$$\frac{dL_j}{dt} = \frac{1}{\theta} (V_{j+1} + L_{j+1} - V_j - L_j + F_j - S_{Lj} - S_{Vj}) \quad (1.78)$$

Con el procedimiento de simplificación, se puede derivar un balance de masa para el componente "i" en la etapa "j".

$$\frac{d(U_j X_{j,i})}{dt} = V_{j-1} Y_{j-1,i} + L_{j+1} X_{j+1,i} + f_j Z_{j,i} - (V_j + S_{Vj}) Y_{j,i} - (L_j + S_{Lj}) X_{j,i} \quad (1.79)$$

Eliminando $Y_{j,i}$ de la ecuación (1.79) mediante la sustitución de la definición de la constante de equilibrio, ecuación (1.22), se obtiene:

$$\frac{dX_{j,i}}{dt} = \frac{1}{U_j} \left[V_{j-1} Y_{j-1,i} + L_{j+1} X_{j+1,i} + F_j Z_{j,i} - X_{j,i} (V_j K_{j,i} + S_{Vj} K_{j,i} + L_j + S_{Lj}) \right] \quad (1.80)$$

Un balance de energía alrededor de la etapa "j" produce:

$$\frac{d(h_j)}{dt} = \frac{1}{U_j} \left[V_{j-1} H_{j-1} + L_{j+1} h_{j+1} + F_j H_{Fj} - (V_j + S_{Vj}) H_j - (L_j + S_{Lj}) h_j \right] \quad (1.81)$$

Ahora se tienen las ecuaciones suficientes para simular una etapa en equilibrio. El procedimiento para obtener una solución es:

- 1) Integrar la serie de ecuaciones que son dadas por la ecuación (1.81). "una ecuación para cada componente".
- 2) Normalizar al calcular las fracciones mol.

3) calcular la temperatura de una etapa y una composición en equilibrio del vapor para el cálculo del punto de burbuja (la temperatura de ebullición inicial)

- 4) calcular la entalpía del líquido para la temperatura y composición del líquido en los pasos 2 y 3.
- 5) Integrar la ecuación (1.78) para resolver la velocidad de flujo que se retira de la etapa.
- 6) Rearreglar la ecuación (1.81) y asumir que el cambio en la entalpía del líquido es pequeña (esta suposición reduce el tiempo de cálculo) y resolver para la velocidad del vapor directamente de:

$$U_j = \frac{(V_{j-1} H_{j-1} + L_{j+1} h_{j+1} + F_j H_{Fj} - S_{vj} H_j - S_{Lj} h_j)}{H_j} \quad (1.82)$$

Modelado de una Etapa Real.

Se puede simular la operación de las etapas con un procedimiento más sofisticado, y el siguiente es recomendado para un trabajo más exacto, se simula una etapa real en lugar de una etapa ideal.

La composición del vapor que sale de la etapa puede ser deducida de la eficiencia de Murphree en una etapa, que es:

$$\eta_{jt} = \left(\frac{Y_{j,t} - Y_{j-1,t}}{Y_{j,t}^* - Y_{j-1,t}} \right) \quad (1.83)$$

Rearreglando la ecuación (1.83) se obtiene:

$$Y_{jt} = Y_{j-1,t} + \eta_{jt}(Y_{j,t}^* - Y_{j-1,t}) \quad (1.84)$$

Teóricamente la eficiencia η_{jt} varía con cada componente sobre cada etapa. Se puede calcular el cambio en η_{jt} con la velocidad

del flujo líquido, flujo de vapor y propiedades físicas sobre los cambios en cada etapa, vía algún método apropiado. Reescribiendo la ecuación (1.77).

$$\frac{d(\rho_L U)_j}{dt} = V_{j-1} + L_{j+1} - V_j - L_j + F_j - S_{Lj} - S_{Vj} \quad (1.85)$$

El cálculo para la relación de la etapa hidráulica del volumen del líquido (U_j), con la velocidad de flujo L_j , es dado por la ecuación (1.85).

El cálculo de la caída de presión en una etapa seca, es vía la maximización de las ecuaciones (1.86) y (1.87) para válvulas en las etapas, y vía la ecuación (1.88) para el enrejado de la etapa. La caída de presión de la etapa seca es función de la velocidad de flujo del vapor y las propiedades físicas de la etapa ($j - 1$). La densidad del líquido es factor de conversión de cálculo del valor de la caída de presión a pulgadas del líquido.

Para válvulas en las etapas:

$$\Delta P_{dry} = 1.35 T_m (\rho_m / \rho_L) + K_s (V_M)^2 (\rho_V / \rho_L) \quad (1.86)$$

$$\Delta P_{dry} = K_s (V_M)^2 (\rho_V / \rho_L) \quad (1.87)$$

Para el enrejado de la etapa:

$$\Delta P_{dry} = K_s V_M (\rho_V / \rho_L) \quad (1.88)$$

El volumen del líquido en los vertederos (pulgadas del líquido en la columna) es dado por:

$$H_{Ld} = H_w + 0.4 (\text{GPM}/L_w)^{2/3} + (\Delta P_{dry} + H_{ab}) \left[\frac{\rho_L}{\rho_L - \rho_V} \right] \quad (1.89)$$

La acumulación del líquido por volumen del vertedero (ft^3) es el producto de las pulgadas del líquido en la columna multiplicado por el área del vertedero.

$$(\mu L)dc = dc(A_d/12) \quad (1.90)$$

La acumulación del líquido por volumen en la cubierta de la etapa es el producto de la altura del líquido (ft) y el área activa (ft^2) la ecuación (1.91) despreocia cualquier gradiente del líquido sobre la etapa.

$$(UL)\Delta Q = H_v + 0.119(pph/Lvt L)^{2/3} \quad (1.91)$$

Donde pph es flujo en lb/hr. La acumulación total de la etapa es la suma del líquido en el vertedero y sobre la cubierta de la etapa.

$$U_j = (UL)\Delta Q(A_a/12) + (\mu L)dc \quad (1.92)$$

Con referencia a la Fig. (1.20) se puede hacer la simulación aún más sofisticada calculando los balances de masa total y por componentes alrededor del vertedero y las cubiertas individuales de las etapas.

Para la acumulación molar variable en la fase líquida, la ecuación (1.79) se convierte en:

$$\frac{d(L \sum X_{j,i})}{dt} = V_{j-1} Y_{j-1,i} + L_{j+1} X_{j+1,i} + F_j Z_{j,i} - (V_j + S_v) Y_{j,i} - (L_j + S_L) X_{j,i} \quad (1.93)$$

Sustituyendo la ecuación (1.84) en la (1.93)

$$\frac{dX_{j,i}}{dt} = [V_{j-1} - (V_j + S_v)(1 - \beta_i)] Y_{j-1,i} + L_{j+1} X_{j+1,i} + F_j Z_{j,i} - X_{j,i}[(L_j + S_L) + (V_j + S_v) \beta_i K_{j,i}]$$

$$+ \frac{d(Lh)}{dt}] \quad (1.94)$$

Para este caso el procedimiento de solución es:

- 1) Calcular las derivadas de las ecuaciones (1.85) y (1.94) estas son una solución para cada componente.
- 2) Integrar la ecuación (1.94) para calcular la fracción mol de cada componente y normalizar.
- 3) Calcular la temperatura del líquido en la etapa, vía un cálculo de punto de burbuja.
- 4) Calcular la composición actual del vapor con la ecuación (1.84) usando la composición de vapor en equilibrio del paso 3. Calcular la temperatura del vapor con un cálculo de punto de rocío.
- 5) Integrar la ecuación (1.85) en orden para calcular el cambio en la acumulación molar. Usando un procedimiento apropiado para estimar la densidad, se puede estimar la acumulación del líquido sobre la superficie de la etapa y el vertedero.
- 6) Resolver para el flujo de líquido de la etapa usando el resultado de la etapa 5 y las ecuaciones (1.86) y (1.92).
- 7) Estimar la entalpía de vapor por algún procedimiento apropiado, usando los valores de la composición del vapor y la temperatura del paso 4.
- 8) Resolver para el flujo de vapor de la etapa, vía la ecuación (1.82).

Nomenclatura

C_j	Balance de calor en la etapa j .
D	Destilado.
$E_{j,i}$	Equilibrio del componente i en la etapa j .
E_j	Eficiencia de Murphree en la etapa j .
$E_{j,i}^M$	Eficiencia modificada de Murphree del componente i en la etapa j .
F_j	Flujo en el plato de alimentación j .
$f_{j,i}$	Flujo en el plato de alimentación j del componente i .
H_j	Entalpía de vapor en la etapa j .
H_{j+1}	Entalpía de vapor en la etapa $j+1$.
H_0	Entalpía de vapor en la etapa 0.
H_N	Entalpía de vapor en la etapa N .
H_{N+1}	Entalpía de vapor en la etapa $N+1$.
h_j	Entalpía del líquido en la etapa j .
h_{j-1}	Entalpía del líquido en la etapa $j-1$.
h_{Fj}	Entalpía en el plato de alimentación j .
h_0	Entalpía del líquido en la etapa 0.
h_N	Entalpía del líquido en la etapa N .
h_{N+1}	Entalpía del líquido en la etapa $N+1$.
K_j	Constante de equilibrio en la etapa j .
$K_{j,i}$	Constante de equilibrio en la etapa j del componente i .
L_j	Flujo del líquido en la etapa j .
L_{j+1}	Flujo del líquido en la etapa $j+1$.
L_{j-1}	Flujo del líquido en la etapa $j-1$.
$l_{j,i}$	Flujo del líquido en la etapa j del componente i .
L_N	Flujo del líquido en la etapa N .

L_0	Flujo del líquido en la etapa 0.
L_{N+1}	Flujo del líquido en la etapa $N+1$.
M_i	Peso molecular del componente i .
$M_{j,i}$	Balace de masa del componente i en la etapa j .
$M_{L,j}$	Peso molecular del líquido en la etapa j .
M_j	Balace de masa en la etapa j .
N	Número de etapas.
NE	Número de componentes.
P_j	Presión en la etapa j .
P_{j-1}	Presión en la etapa $j-1$.
P_{j+1}	Presión en la etapa $j+1$.
P_{rj}	Presión en el plato de alimentación.
$P_{j,i}$	Coeficiente del vector columna en la matriz A .
P_i	Coeficiente inicial del vector columna en la matriz A .
Q_0	Flujo de calor en el rehervidor.
Q_c	Flujo de calor en el condensador.
Q_0	Flujo de calor en la etapa 0.
Q_j	Flujo de calor en la etapa j .
Q_{N+1}	Flujo de calor en la etapa $N+1$.
R	Relación de reflujo.
$S_{L,j}$	Salida lateral del líquido.
$S_{V,j}$	Salida lateral del vapor.
$(S_x)_j$	Sumatoria de fracción molar del líquido en la etapa j .
$(S_y)_j$	Sumatoria de fracción molar del vapor en la etapa j .
T_j	Temperatura en la etapa j .

T_{j+1} Temperatura en la etapa $j+1$.
 T_{j-1} Temperatura en la etapa $j-1$.
 T_{Fj} Temperatura del plato de alimentación.
 t Tiempo.
 t_n Tiempo n .
 U_j Acumulación en la etapa j .
 U_0 Acumulación en la etapa 0.
 U_j^l Acumulación del líquido en la etapa j .
 U_j^v Acumulación del vapor en la etapa j .
 U_0^l Acumulación del vapor en la etapa 0.
 U_0^v Acumulación del líquido en la etapa 0.
 U_{N+1}^l Acumulación del líquido en la etapa $N+1$.
 U_{N+1}^v Acumulación del vapor en la etapa $N+1$.
 U_i Acumulación del componente i .
 $U_{j,i}$ Acumulación del componente i en la etapa j .
 $U_{k,i}$ Acumulación del componente i en la etapa $k=j$.
 U_{N+1} Acumulación de la etapa $N+1$.
 U_{VL} Acumulación líquida volumétrica.
 V_j Flujo de vapor en la etapa j .
 V_{j+1} Flujo de vapor en la etapa $j+1$.
 V_{j-1} Flujo de vapor en la etapa $j-1$.
 V_N Flujo de vapor en la etapa N .
 V_0 Flujo de vapor en la etapa 0.
 V_i Flujo de vapor en la etapa 1.
 V_{N+1} Flujo de vapor en la etapa $N+1$.

W	Cantidad de líquido en el alambique
W_0	Cantidad de líquido cargado inicialmente en el alambique
X_j	Fracción molar del líquido en la etapa j .
$X_{j,i}$	Fracción molar del componente líquido i en la etapa j .
$X_{j+1,i}$	Fracción molar del componente líquido i en la etapa $j+1$.
X_{j-1}	Fracción molar del líquido en la etapa $j-1$.
X_0	Fracción molar del líquido en la etapa 0 .
$X_{j-1,i}$	Fracción molar del componente líquido i en la etapa $j-1$.
X_N	Fracción molar del líquido en la etapa N .
X_{N+1}	Fracción molar del líquido en la etapa $N+1$.
Y_j	Fracción molar del vapor en la etapa j .
$Y_{j,i}$	Fracción molar del vapor del componente i en la etapa j .
$Y_{j+1,i}$	Fracción molar del vapor del componente i en la etapa $j+1$.
$Y_{j-1,i}$	Fracción molar del vapor del componente i en la etapa $j-1$.
Y_{j+1}	Fracción molar del vapor en la etapa $j+1$.
Y_0	Fracción molar del vapor en la etapa 0 .
Y_N	Fracción molar del vapor en la etapa N .
Y_1	Fracción molar del vapor en la etapa 1 .
\bar{X}_j	Vector de composición líquida en la etapa j .
\bar{X}_{j-1}	Vector de composición líquida en la etapa $j-1$.
\bar{X}_N	Vector de composición líquida en la etapa N .
\bar{X}_{N+1}	Vector de composición líquida en la etapa $N+1$.
\bar{Y}_j	Vector de composición vapor en la etapa j .
\bar{Y}_{j+1}	Vector de composición vapor en la etapa $j+1$.
\bar{Y}_{N+1}	Vector de composición vapor en la etapa $N+1$.
$Z_{j,i}$	Fracción molar de los componentes en la alimentación.

C A P I T U L O 2

PROPIEDADES TERMODINAMICAS

2.1. EQUILIBRIO.

El equilibrio implica una situación en la que no hay cambios macroscópicos con respecto al tiempo. En termodinámica se presta especial atención sobre una cantidad particular de materia, en la cual no existen cambios en sus propiedades con respecto al tiempo. Cabe recordar que un estado de equilibrio verdadero posiblemente no sea alcanzado nunca, debido a cambios en los alrededores. El equilibrio requiere un balance de todos los potenciales que pueden causar un cambio. Sin embargo, la razón de cambio, y de ella la razón de aproximación al equilibrio es proporcional a la diferencia de potencial entre el estado actual y el estado de equilibrio. Por tanto, la razón de equilibrio se hace muy lenta cuando se aproxima al equilibrio. Para fines prácticos se supone que se alcanza el equilibrio cuando no se pueden detectar cambios por los medios de medición disponibles. En problemas de ingeniería, la suposición de equilibrio se justifica cuando los resultados calculados de acuerdo a métodos de equilibrio son satisfactorios.

El criterio termodinámico de equilibrio entre fases es expresado en términos de ciertas propiedades; siendo la termodinámica la que provee las ecuaciones que relacionan éstas.

2.1.1. EQUILIBRIO ENTRE FASES.

Para cada fase en un sistema cerrado, multifase y multicomponente, la energía libre de Gibbs está dada funcionalmente por la siguiente expresión.

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i) \quad (2.1)$$

Donde n_i = moles de la especie "i".

La diferencial total de la ecuación (2.1) es:

$$dG = \left[\frac{-\delta G}{\delta T} \right]_{P, n_i} dT + \left[\frac{-\delta G}{\delta P} \right]_{T, n_i} dP + \left[\frac{-\delta G}{\delta n_i} \right]_{T, P, n_j, j \neq i} dn_i \quad (2.2)$$

Donde $j \neq i$. De la termodinámica clásica:

$$dG = -S(dT) + V(dP) \quad (2.3)$$

Comparando las ecuaciones (2.2) y (2.3)

$$\left[\frac{-\delta G}{\delta T} \right]_{P, n_i} = -S \quad (2.4)$$

$$\left[\frac{-\delta G}{\delta P} \right]_{T, n_i} = V \quad (2.5)$$

Definiendo el potencial químico de la especie "i" como:

$$\mu_i \equiv \left[\frac{-\delta G}{\delta n_i} \right]_{P, T, n_j} \quad (2.6)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.4, 2.5 y 2.6) en (2.2)

$$dG = -S(dT) + V(dP) + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i (dn_i) \quad (2.7)$$

Cuando esta ecuación es aplicada a un sistema cerrado que contenga π fases en equilibrio a presión y temperatura constantes y donde cada fase es un sistema abierto capaz de transmitir masa con la fase adyacente, entonces de la termodinámica clásica se definen dos criterios de equilibrio.

$$\left. \begin{aligned} dG &= 0 \\ dS &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.8)$$

Bajo estas condiciones la ecuación (2.7) queda:

$$\sum_{\sigma=1}^{\pi} \left[\sum_{i=1}^{NC} \mu_i^{\sigma} (dn_i^{\sigma}) \right] = 0 \quad (2.9)$$

Donde " σ " esta referida a cada " π " fases.

De un balance para cada especie puede escribirse:

$$dn_i = - \sum_{\sigma=1}^{\pi} dn_i^{\sigma} \quad (2.10)$$

Sustituyendo la ecuación (2.10) en (2.9)

$$\sum_{\sigma=2}^{\pi} \left[\sum_{i=1}^{NC} (\mu_i^{\sigma} - \mu_i^1) dn_i^{\sigma} \right] = 0 \quad (2.11)$$

Como la variación en el número de moles en una fase es igual a la variación en el número de moles en la fase σ entonces, para que se cumpla la ecuación (2.11) es necesario que:

$$\sum_{\sigma=1}^{\pi} \left[\sum_{i=1}^{NC} (\mu_i^{\sigma} - \mu_i^1) \right] = 0 \quad (2.12)$$

Por lo tanto, en un sistema de equilibrio de fases se tiene:

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \mu_i^3 = \dots = \mu_i^{\pi} \quad (2.13)$$

Esta ecuación representa el tercer criterio de equilibrio termodinámico, que es la igualdad de potenciales químicos.

El potencial químico de cualquier especie en un sistema multicomponente es igual en todas las fases cuando el sistema se encuentra en equilibrio.

2.1.2. EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR.

Para relacionar el potencial químico con cantidades físicas más comunes, G. M. Lewis propuso en 1901 que:

$$\mu_i - \mu_i^r = R \cdot T \left[\ln(P/P^r) \right] \quad (2.14)$$

Donde el superíndice "r" denota algún punto de referencia. El valor esencial de esta ecuación es el de relacionar una abstracción matemática con una propiedad intensiva, la presión. Como la ecuación (2.14) fue derivada para aplicar estrictamente a los gases ideales puros, Lewis definió una propiedad "f" (fugacidad) para generalizar esta ecuación. De esta manera para un cambio isotérmico de cualquier componente en cualquier sistema (sólido, líquido o gas) puro o mezcla ideal o no ideal, se estableció que:

$$\mu_i - \mu_i^r = R \cdot T \left[\ln(f_i/f_i^r) \right] \quad @ \quad T = \text{cte.} \quad (2.15)$$

Como $\mu_i^s = \mu_i^g$ entonces, la ecuación (2.15) queda:

$$\mu_i^{r^s} + R \cdot T \left[\ln(f_i^s/f_i^{r^s}) \right] = \mu_i^{r^g} + R \cdot T \left[\ln(f_i^g/f_i^{r^g}) \right] \quad (2.16)$$

Si también se toma como punto de referencia el gas ideal:

$$\left. \begin{aligned} \mu_i^{r^s} &= \mu_i^{r^g} \\ f_i^{r^s} &= f_i^{r^g} \end{aligned} \right\} \quad (2.17)$$

Por lo que la ecuación (2.16) queda:

$$f_i^A = f_i^B \quad (2.18)$$

Generalizando:

$$f_i^A = f_i^B = f_i^C = \dots = f_i^N \quad (2.19)$$

Esta ecuación constituye la base para el cálculo del equilibrio de fases.

Dada la íntima conexión entre la fugacidad y la presión, es necesario definir la relación entre ambas.

Para una sustancia pura:

$$\left. \begin{aligned} \phi_i^V &= f_i^V/P \\ \phi_i^L &= f_i^L/P \end{aligned} \right\} \quad (2.20)$$

Donde ϕ_i es el coeficiente de fugacidad y f_i la fugacidad del componente "i" puro. Si el sistema es multicomponente y existe un equilibrio de fases, se definen en forma similar para el componente "i" en la mezcla como:

$$\left. \begin{aligned} \hat{\phi}_i^V &= \left[\frac{\hat{f}_i^V}{y_i^V P} \right] \\ \hat{\phi}_i^L &= \left[\frac{\hat{f}_i^L}{x_i^L P} \right] \end{aligned} \right\} \quad (2.21)$$

El símbolo " $\hat{}$ " implica que ambas cantidades son para el componente "i" en la mezcla, siendo V y L subíndices que denotan a la fase vapor y líquido respectivamente. En el límite cuando el comportamiento del vapor se aproxima al gas ideal, entonces, f_i^V

tiende a ser igual a P y por lo tanto, $\phi_i^V = 1$, análogamente \hat{f}_i^V tiende a ser igual a $y_i \cdot P$ y $\hat{\phi}_i^V = 1$. Asimismo, cuando se presenta el comportamiento de la fase líquida como solución ideal f_i^L tiende a ser igual a P_i^0 y $\phi_i^L = P_i^0/P$ y también \hat{f}_i^L tiende a ser igual a $x_i \cdot P$ y $\hat{\phi}_i^L = P_i^0/P_i^0$, donde P_i^0 es la presión de vapor del componente puro "i".

Para formar una relación de equilibrio, las fugacidades son reemplazadas por expresiones equivalentes involucrando fracciones mol. Se tienen dos pares comunes:

Par 1:

$$\left. \begin{aligned} \hat{f}_i^V &= \gamma_i^V y_i f_i^V \\ \hat{f}_i^L &= \gamma_i^L x_i f_i^L \end{aligned} \right\} \quad (2.22)$$

Par 2:

$$\left. \begin{aligned} \hat{f}_i^V &= y_i(P) (\hat{\phi}_i^V) \\ \hat{f}_i^L &= x_i(P) (\hat{\phi}_i^L) \end{aligned} \right\} \quad (2.23)$$

Sustituyendo (2.23) en (2.19):

$$y_i(P) (\hat{\phi}_i^V) = x_i(P) (\hat{\phi}_i^L) \quad (2.24)$$

Esta es la ecuación fundamental del equilibrio líquido-vapor. Donde por definición.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (2.25)$$

Donde:

K_i = coeficiente de reparto o constante de equilibrio (en el punto azeotrópico es igual a la unidad).

Sustituyendo la ecuación (2.24) en la ecuación (2.25):

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\phi_i^V} \quad (2.26)$$

Los coeficientes de fugacidad parcial pueden ser obtenidos de una ecuación de estado. Cuando ninguna ecuación de estado es suficientemente exacta como sucede para algunas mezclas azeotrópicas entonces, se introducen los coeficientes de actividad.

$$\hat{\phi}_i^L = \frac{\gamma_i f_i^L}{P} \quad (2.27)$$

Donde:

f_i^L = fugacidad del componente puro "i" en la fase líquida

γ_i = coeficiente de actividad del componente "i"

Como:

$$\left. \begin{aligned} \hat{\phi}_i^L &= \frac{f_i^L}{P} \\ f_i^L &= \phi_i^L P \end{aligned} \right\} \quad (2.28)$$

Donde:

ϕ_i^L = coeficiente de fugacidad del componente puro "i"

Sustituyendo la fugacidad en el coeficiente de fugacidad se tiene:

$$\hat{\phi}_i^L = \gamma_i \phi_i^L \quad (2.29)$$

Sustituyendo la ecuación (2.29) en (2.26) obtenemos la ecuación de la constante de equilibrio para mezclas altamente no ideales.

$$K_i = \frac{\gamma_i \phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (2.30)$$

En donde el coeficiente de fugacidad (ϕ) es la corrección a la idealidad para la fase de vapor y el coeficiente de actividad (γ) es la corrección a la idealidad para la fase del líquido.

2.2. ECUACIONES DE ESTADO.

Las ecuaciones de estado son relaciones de presión, temperatura volumen y composición, a partir de las cuales se calculan los coeficientes de fugacidad y demás propiedades del sistema, tales como la entalpía, densidad, entropía, energía libre de Gibbs energía interna, etc.

La elección de la ecuación a usar en un determinado problema depende de las características particulares de cada mezcla por lo que no se puede recomendar una ecuación de forma general. Sin embargo existen ecuaciones de estado que predicen el comportamiento de un gran número de mezclas con un porcentaje de error aceptable.

Las ecuaciones de estado comienzan a surgir desde el año de 1662 que predecían el comportamiento ideal. Desde entonces un gran número de ecuaciones han sido desarrolladas.

En este trabajo sólo se mencionan las más utilizadas.

2.2.1. ECUACION VIRIAL.

La ecuación virial originalmente se propuso en bases puramente empíricas por Thiesen (1885) y fue desarrollada completamente por Onnes (1901), pero al final fue desarrollada de un análisis de mecánica estadística, iniciado por Ursell (1927). La ecuación virial es:

$$\left. \begin{aligned} Z &= \frac{P \cdot V}{R T} = 1 + B/V + C/V^2 + \dots \\ Z &= 1 + B'/P + C'/P^2 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (2.31)$$

El coeficiente de fugacidad para una sustancia pura es representado por:

$$\ln(\phi) = -\frac{2B}{V} + \frac{1.5C}{V^2} - \ln(Z) \quad (2.32)$$

Y el coeficiente de fugacidad parcial por:

$$\ln(\hat{\phi}_i) = -\frac{P}{RT} \left\{ B_{j,i} + 0.5 \left[\sum_{j=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NC} y_j y_k (2\delta_{j,i} - \delta_{j,k}) \right] \right\} \quad (2.33)$$

Donde:

$$B = \sum_{j=1}^{NC} \sum_{i=1}^{NC} y_i y_j B_{j,i} \quad (2.34)$$

$$\delta_{j,i} = 2B_{j,i} - B_{j,j} - B_{i,i} \quad (2.35)$$

$$\delta_{j,k} = 2B_{j,k} - B_{j,j} - B_{k,k} \quad (2.36)$$

Para incrementar la exactitud y extender el rango de aplicabilidad y validez, se han propuesto un gran número de modificaciones. En ciertos casos estas modificaciones se han caracterizado por una estructura de complejidad creciente, en otras, las demandas de mayor precisión y ampliación de los rangos de aplicación, resultan en el incremento del número de coeficientes a ser determinados empíricamente. Sin embargo el atractivo de las ecuaciones cortas es su simplicidad.

2.2.2. ECUACION DE VAN DER WAALS.

En 1873 J. D. Van der Waals con la finalidad de incorporar mejoras a las predicciones hechas para algunas sustancias por la ecuación del gas ideal, propone una ecuación para definir el comportamiento de un sistema gaseoso.

$$P = \frac{R T}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (2.37)$$

Donde:

b = constante positiva de la sustancia en cuestión.

P = presión.

T = temperatura.

V = volumen.

$$a = 27(V^2)(T_c^2)/64(P_c) \quad (2.38)$$

$$b = V(T_c)/8(P_c) \quad (2.39)$$

$$V = 8(P_c)(V_c)/3(T_c) \quad (2.40)$$

Para mezclas:

$$a_m = \left[\sum_{i=1}^{NC} y_i \sqrt{a_i} \right]^2 \quad (2.41)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^{NC} y_i (b_i) \quad (2.42)$$

El término a/V^2 es la corrección debida a las fuerzas de atracción entre las moléculas, lo que hace que la presión sea menor que la ejercida por un gas ideal.

La constante "b" en esta ecuación provee la existencia de un volumen finito positivo (volumen molecular) para el gas a 0°K bajo cualquier presión.

Con esta ecuación Van der Waals pretendía mejorar las siguientes deficiencias que se tenían:

1) La suposición que establece que el volumen que las moléculas poseen en forma individual, es despreciable comparado con el volumen total del sistema

2) El error obtenido al no considerar el efecto de las fuerzas intermoleculares, fundamentalmente a bajas temperaturas y presiones altas

El coeficiente de fugacidad para una sustancia pura está dado por:

$$\ln \phi = \frac{b}{V-b} - \frac{Z(a)}{RTV} - \ln \left[Z \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] \quad (2.43)$$

Y el coeficiente de fugacidad parcial por:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{V-b} - \ln \left[Z \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] - \frac{Z \sqrt{a_i}}{RTV} \quad (2.44)$$

Aunque la ecuación (2.37) representa un gran avance frente a la ecuación del gas ideal, no es muy precisa, sobre todo en cálculos cercanos a la región crítica. Quizás las mayores virtudes de ella sean haber predicho un estado crítico, aunque poco exacto, y establecer una excelente relación del comportamiento gas-líquido (fenómeno de licuefacción).

2.2.3. ECUACION DE REDLICH Y KWONG.

Esta ecuación fue propuesta en 1949 y es una modificación a la ecuación de Van der Waals. En ésta se introduce una funcionalidad de las fuerzas de atracción intermoleculares con respecto a la temperatura. Esta ecuación tuvo gran aplicación durante mucho tiempo a pesar de sus deficiencias para predecir presiones de vapor. La ecuación original es:

$$P = \frac{R T}{V - b} - \frac{a}{T^{3/2} V(V + b)} \quad (2.45)$$

Donde las constantes "a" y "b" están en función de las propiedades críticas de la sustancia en cuestión.

$$\left. \begin{aligned} a &= 0.42748(R^2)(T_c^{5/2})/P_c \\ b &= 0.08664(R)(T_c)/P_c \end{aligned} \right\} \quad (2.46)$$

$$V = \frac{Z R T}{P} \quad (2.47)$$

Y presenta las siguientes reglas de mezclado.

$$\left. \begin{aligned} a_m &= \sum_{i=1}^{NC} y_i b_i \\ b_m &= \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} y_i y_j a_{i,j} \end{aligned} \right\} \quad (2.48)$$

$$a_{i,j} = \sqrt{a_i a_j} \quad (2.49)$$

En términos del factor de compresibilidad, la ecuación es:

$$Z^3 - Z^2 + Z(A + B - B^2) - A(B) = 0 \quad (2.50)$$

En donde:

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{a P}{R^2 T^{5/2}} \\ B &= \frac{a P}{R T} \end{aligned} \right\} \quad (2.51)$$

Para mezclas:

$$A_m = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} v_i y_j A_{i,j} \quad (2.52)$$

$$B_m = \sum_{i=1}^{NC} y_i B_i \quad (2.53)$$

Y el coeficiente de fugacidad parcial esta dado por:

$$\ln \hat{\phi}_i = -\frac{B_i}{B_m} (Z - 1) - \ln(Z - B_m) + \frac{A_m}{B_m} \left\{ \frac{B_i}{B_m} - 2 \sqrt{\frac{A_i}{A_m}} \right\} + \ln \left[1 + \frac{B_m}{Z} \right] \quad (2.54)$$

No obstante obtener mejores resultados que la ecuación de Van der Waals y poder utilizarse para calcular con buen grado de exactitud propiedades volumétricas de componentes gaseosos puros y algunas de sus mezclas la aplicación de esta ecuación en las predicciones de la fase líquida y del equilibrio líquido-vapor frecuentemente resultan con desviaciones considerables. Esta deficiencia no puede ser atribuida exclusivamente a la imperfección de las reglas de mezclado (que sólo aplican para sistemas con componentes no polares), sino que, se tiene que considerar también el error en el que incurre al no representar acertadamente la influencia de la temperatura.

Redlich Kwong incurre en un error al modificar únicamente el término de atracción, mientras que inadecuadamente mantiene el

término de repulsión.

En su intento por desarrollar una ecuación de estado aplicable a ambas fases, sin descuidar las desventajas de su forma simple, muchos autores han tomado como modelo a esta ecuación, usualmente suponiendo para el término de atracción, una diferente dependencia de la temperatura e incorporando constantes empíricas determinadas de datos experimentales.

2.2.4. ECUACION DE SOAVE (SRK).

En 1972 Soave introduce una nueva funcionalidad de la constante "a" con la temperatura por medio de la multiplicación del parámetro original de Redlich - Kwong, con un factor que se expresa como una función de la temperatura reducida (Tr) ^{α} , y del factor acéntrico "W", con esto se aumenta la aplicabilidad a regiones cercanas al punto crítico y además con el uso del factor acéntrico, se corrige la no esfericidad de las moléculas. La expresión obtenida por Soave es:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)} \quad (2.55)$$

Donde:

$$a = 0.42747(R^2)(T_c^2)/P_c \quad (2.56)$$

$$b = 0.08664(R)(T_c)/P_c \quad (2.57)$$

$$\alpha = \left[1 + \left[0.48508 + 1.55171(W) - 0.15613(W^2) \right] (1 - Tr^{1/2}) \right]^2 \quad (2.58)$$

En términos del factor de compresibilidad, la ecuación es igual a la ecuación (2.50). Donde:

$$A = 0.42747(\alpha)(Pr)/Tr^2 \quad (2.59)$$

$$B = 0.08664(\text{Pr})/\text{Tr} \quad (2.60)$$

Para mezclas:

$$(a \alpha)_m = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{MC} y_i y_j (a \alpha)_{i,j} \quad (2.61)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^{NC} y_i (b_i) \quad (2.62)$$

$$A_m = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{MC} v_i y_j A_{i,j} \quad (2.63)$$

$$B_m = \sum_{i=1}^{NC} v_i B_i \quad (2.64)$$

$$(a \alpha)_{i,j} = (1 - k_{i,j}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j} \quad (2.65)$$

$$A_{i,j} = (1 - k_{i,j}) (A_i A_j)^{0.5} \quad (2.66)$$

El coeficiente de fugacidad parcial está dado por:

$$\ln \phi_i = \frac{B_i}{B_m} (Z - 1) - \ln(Z - B_m) + \frac{A}{B_m} \left[\frac{B_i}{B_m} - \frac{Z}{a\alpha} \sum y_j (a\alpha)_{i,j} \right] + \ln \left[1 + \frac{B}{Z} \right] \quad (2.67)$$

La ecuación de Soave es una ecuación sencilla de utilizar, requiriendo sólo tres parámetros para cada sustancia (P, T y W). predice adecuadamente la presión de vapor y el equilibrio de hidrocarburos y compuestos no polares. Falla en el cálculo de la

densidad de la fase líquida. Este modelo se considera como el más popular para la estimación del equilibrio líquido - vapor a altas presiones.

2.2.5. ECUACION DE PENG Y ROBINSON.

En 1976 Peng y Robinson introducen una nueva modificación a la ecuación de Redlich - Kwong colocando las constantes "a" y "b" como una función de la temperatura. Esto produce predicciones razonables de presiones de vapor y volúmenes de líquidos saturados. La ecuación propuesta tiene la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V-b) + b(V-b)} \quad (2.68)$$

Donde:

$$a = 0.45724(R^2)(T_c^2)/P_c \quad (2.69)$$

$$b = 0.07780(R)(T_c)/P_c \quad (2.70)$$

$$\alpha = \left[1 + \left[0.37464 + 1.54226(W) - 0.26992(W^2) \right] (1 - Tr^{1/2}) \right]^2 \quad (2.71)$$

En términos del factor de compresibilidad, la ecuación es:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (2.72)$$

Donde:

$$A = 0.45724(\alpha)(Pr)/Tr^2 \quad (2.73)$$

$$B = 0.07780(Pr)/Tr \quad (2.74)$$

Para mezclas:

$$(aa)_m = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} v_i v_j (aa)_{i,j} \quad (2.75)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^{NC} y_i b_i \quad (2.76)$$

$$(a\alpha)_{i,j} = (1 - k_{i,j}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j} \quad (2.77)$$

$$A_m = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} y_i y_j A_{i,j} \quad (2.78)$$

$$B_m = \sum_{i=1}^{NC} y_i B_i \quad (2.79)$$

$$A_{i,j} = (1 - k_{i,j}) \sqrt{A_i (A_j)} \quad (2.80)$$

El coeficiente de fugacidad parcial esta dado por:

$$\ln \hat{\phi}_i = -\frac{B_i}{B_m} (Z - 1) - \ln(Z - B_m) + \frac{A_m}{4.828(B_m)} \left[\frac{B_i}{B_m} - \frac{Z}{a\alpha} \sum y_j (a\alpha)_{i,j} \right] * \ln \left[\frac{-Z + 2.414(B_m)}{Z - 0.414(B_m)} \right] \quad (2.81)$$

Los aspectos importantes de esta ecuación son :

1) El error de estimación absoluto es muy pequeño para muchas sustancias (para la evaluación de la presión de vapor) excepto para el isopentano.

2) Puede ser utilizada para predecir con mayor aproximación presiones de vapor de sustancias puras y equilibrios para mezclas.

3) Puede predecir densidades de vapor y entalpias con razonable precisión.

4) Es tan buena o mejor que la de Soave-Redlich-Kwong y muestra

sus ventajas en la predicción de volúmenes en la fase líquida y en sistemas próximos a la región crítica.

5) Es una ecuación que requiere de poco tiempo y espacio de computadora por lo que la hace accesible.

6) Puede predecir densidades del líquido saturado a altas presiones y bajas temperaturas.

7) Predice el comportamiento volumétrico para mezclas binarias en la región de una fase.

8) No predice el comportamiento de sustancias polares.

2.2.6. ECUACION DE TEJA - PATEL.

Esta ecuación fue propuesta en 1982 y es una extensión a los trabajos de Soave, Peng - Robinson y Schmidt y Wenzel. La ecuación de estado que se propone usa además de la T_c y P_c , dos parámetros más que dependen de la sustancia ζ_c y F . Para fluidos no polares estos parámetros pueden estar relacionados con el factor acéntrico.

La ecuación propuesta es:

$$P = \frac{R T}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + C(V - b)} \quad (2.82)$$

Donde:

$$a = \omega_a \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \alpha(T_r) \quad (2.83)$$

$$b = \omega_b \left(\frac{R T_c}{P_c} \right) \quad (2.84)$$

$$C = \omega_c \left(\frac{R T_c}{P_c} \right) \quad (2.85)$$

$$\omega_c = 1.0 - 3.0(\zeta_c) \quad (2.86)$$

$$\omega_a = 3(\zeta_c^2) + 3 [1 - 2(\zeta_c)] \omega_b + 1_b^2 + [1 - 3(\zeta_c)] \quad (2.87)$$

Y ω_b es la raíz menor de:

$$\omega_b^3 + [2 - 3(\zeta_c)]\omega_b^2 + 3(\zeta_c^2) - \zeta_c^2 = 0 \quad (2.88)$$

$$\alpha(\text{Tr}) = \left[1 + F(1 - \text{Tr}^{1/2}) \right]^2 \quad (2.89)$$

Los valores de F y ζ_c para diferentes sustancias polares y no polares se encuentran reportados en la literatura. Se puede entender la ecuación de estado a nuevas sustancias generalizando las constantes de la ecuación. Los valores de F y ζ_c han sido correlacionados con el factor acéntrico, obteniéndose:

$$F = 0.452413 + 1.30982(\omega) - 0.295937(\omega^2) \quad (2.90)$$

$$\zeta_c = 0.329032 - 0.076799(\omega) + 0.0211947(\omega^2) \quad (2.91)$$

Sin embargo, las ecuaciones generalizadas aplican solamente a sustancias no polares.

Y la expresión para el coeficiente de fugacidad está determinada por:

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i = & - \ln(Z - B) \times \left(\frac{b_i}{b} \right) \left[\frac{B}{Z - B} \right] - \left[\sum_{j=1}^{NC} x_j \frac{a_{i,j}}{R T d} \right] \ln \left(\frac{Q + d}{Q - d} \right) \\ & - \left(\frac{a(a_i - c_i)}{2(Q^2 - d^2)} \right) \left[\frac{a}{B R T d^2} \right] \left[\epsilon_i(3b + c) + b_i(3c + b) \right] * \\ & \left(\frac{2Qd - d^2}{Q^2 - d^2} \right) + \ln \left(\frac{Q + d}{Q - d} \right) \end{aligned} \quad (2.92)$$

Donde:

$$Q = v + \frac{b + c}{2} \quad (2.93)$$

$$B = \frac{b P}{R T} \quad (2.94)$$

$$d = \sqrt{bc + \frac{(B+c)^2}{4}} \quad (2.95)$$

Esta ecuación puede reproducir con precisión suficiente las densidades de la fase líquida y vapor y ofrece predicciones de equilibrio líquido - vapor muy adecuadas. Esta ecuación es tan buena como la de Peng - Robinson y la de Soave para mezclas de hidrocarburos ligeros. Para sistemas que contienen hidrocarburos pesados y sustancias polares, esta ecuación es superior a las de Soave y Peng - Robinson.

2.2.7. ECUACION DE PAUL MATHIAS.

La ecuación propuesta por Mathias en 1983 introduce las siguientes modificaciones a la ecuación de Soave (1972).

1) Propone un parámetro (p), como función de cada sustancia, para la evaluación de presión de vapor, el cual introduce en la expresión para el cálculo de α , obteniéndose de esta manera una mayor flexibilidad que le permita realizar una evaluación de α para compuestos polares.

2) Para intentar mejorar el equilibrio líquido - vapor en sistemas con condiciones super críticas, se propone una ecuación diferente para el cálculo de α .

3) En la parte correspondiente a la evaluación del equilibrio líquido - vapor en mezclas, modifica las reglas de mezclado.

La ecuación que Mathias toma como base para su estudio es:

$$P = \frac{R T}{V - b} - \frac{a}{V(V - b)} \quad (2.96)$$

Donde:

$$a = a \alpha \quad (2.97)$$

$$b = b(T_c) \quad (2.98)$$

$$a(T_c) = \omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.99)$$

$$b(T_c) = \omega_b \frac{R T_c}{P_c} \quad (2.100)$$

y $\omega_a = 0.42747$; $\omega_b = 0.08664$

Para la evaluación de α se propone lo siguiente:

Para $T_r < 1.0$

$$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - T_r^{1/2}) - p(1 - T_r)(0.7 - T_r) \quad (2.101)$$

Para $T_r \geq 1.0$

$$\alpha^{1/2} = \text{EXP} [c(1 - T_r^d)] \quad (2.102)$$

Donde

p = parámetro polar característico de cada compuesto

$$m = 0.48508 + 1.5517(w) - 0.15613(w^2) \quad (2.103)$$

$$c = \frac{d-1}{d} \quad (2.104)$$

$$d = 1 + \frac{m}{2} + 0.3(p) \quad (2.105)$$

Para hidrocarburos el parámetro "p" toma el valor de cero, por lo que la expresión (2.102) se reduce a la propuesta por Soave-RK.

Al extender el trabajo a mezclas:

$$\left. \begin{aligned} a &= \sum_{l=1}^{NC} \sum_{j=1}^N x_l x_j a_{l,j} \\ b &= \sum_{l=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} x_l x_j b_{l,j} \end{aligned} \right\} \quad (2.106)$$

Para el cálculo de $a_{l,j}$ y $b_{l,j}$ se propone:

$$a_{l,j} = (a_l a_j)^{1/2} \left[1 - k_{a(l,j)}^0 - k_{a(l,j)}^1 (T/1000) \right] \quad (2.107)$$

$$b_{l,j} = \frac{b_l + b_j}{2} \left[1 - k_{b(l,j)}^0 - k_{b(l,j)}^1 (T/1000) \right] \quad (2.108)$$

Y para evaluar el coeficiente de fugacidad la expresión queda determinada como:

$$\ln \hat{\phi}_l = \left[2 \sum_{j=1}^{NC} x_j b_{l,j} - b \right] \left\{ \frac{B}{B(Z-b)} + \frac{A}{bB} \left[\ln \left\{ \frac{Z+B}{Z} \right\} - \left(\frac{B}{Z+B} \right) \right] \right\} - \frac{2A}{aB} \left[\sum_{j=1}^{NC} x_j a_{l,j} \right] \ln \left\{ \frac{Z+B}{Z} \right\} - \ln(Z-B) \quad (2.109)$$

Mathias trata de dar una mayor flexibilidad al ajuste del equilibrio al utilizar cuatro parámetros de interacción, y haciéndolos una función de temperatura; sin embargo no recomienda que se utilicen los cuatro parámetros a la vez, considera que se deben probar las distintas combinaciones para determinar la que mejor se ajuste al sistema.

2.2.8. ECUACION DE SOAVE (ECUACION MODIFICADA DE SOAVE).

Soave propuso en 1972 su primera ecuación como una modificación a la ecuación de Redlich - Kwong, en 1984 propone una nueva ecuación de estado, basada en la ecuación de Van der Waals que es la ecuación de estado cúbica más simple y con un mejor soporte teórico.

Soave, en su primera modificación (1972), desarrolla ecuaciones que resultan bastante adecuadas para el cálculo de propiedades de componentes no polares; pero que resultan inadecuadas para el tratamiento de sistemas con componentes polares.

Siguiendo la misma aproximación de la ecuación de R-K, Soave en 1984 desarrolla una nueva expresión intentando extender su aplicación a compuestos polares. La ecuación propuesta es:

$$P = \frac{R T}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (2.110)$$

a y b son evaluadas en el punto crítico como:

$$a_c = \frac{27}{64} \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \quad (2.111)$$

$$b = \frac{1}{8} \left(\frac{R T_c}{P_c} \right) \quad (2.112)$$

$$a = a_c \alpha \quad (2.113)$$

Para compuestos no polares.

$$\alpha = \left[1 + m(1 - T_r^{1/2}) \right]^2 \quad (2.114)$$

$$m = 0.4998 + 1.5928(w) - 0.19563(w^2) + 0.025(w^3) \quad (2.115)$$

Para compuestos polares propone la expresión:

$$\alpha = 1 + m(1 - T_r) + n \left[\frac{1}{T_r} - 1 \right] \quad (2.116)$$

Donde m y n son constantes empíricas que pueden ser obtenidas por la corrección de datos experimentales de presión de vapor de componentes puros.

Con la incorporación de los parámetros m y n se espera que la constante $\alpha = f(T)$ sea la adecuada para utilizarse con compuestos polares, gases cuánticos y sus mezclas, desde el punto triple hasta la región crítica.

La ecuación (2.110) puede escribirse como:

$$Z^3 - Z^2(1 + B) + Z(A) - A(b) = 0 \quad (2.117)$$

Para mezclas, Soave descarta las reglas de mezclado tradicionales por no tener un fuerte soporte teórico para sistemas binarios y no aplicar adecuadamente a sistemas multicomponentes, es por eso que parte de la expresión general de la energía excesiva de Gibbs a condiciones límite de presión infinita para la determinación de sus reglas de mezclado.

$$a = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} x_i x_j a_{i,j} \quad (2.118)$$

$$b = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} x_i x_j b_{i,j} \quad (2.119)$$

Donde:

$$a_{i,j} = (1 - C_{i,j}) \frac{a_i + a_j}{2} \quad (2.120)$$

$$b_{i,j} = (1 - D_{i,j}) \frac{b_i + b_j}{2} \quad (2.121)$$

$$C_{i,j} = D_{i,j} = 0 \quad \text{Para toda } i=j$$

El coeficiente de fugacidad está dado por:

$$\ln \hat{\phi}_i = -\ln(Z - B) + \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \left[\frac{A_i}{B_i} - \ln v_i^\alpha \right] \quad (2.122)$$

Donde:

$$A_i = \frac{a_i P}{R^2 T^2} \quad (2.123)$$

$$B_i = \frac{b_i P}{R T} \quad (2.124)$$

Estas reglas han tenido una buena aplicación a sistemas con compuestos polares, desafortunadamente, varios autores han demostrado que aunque están bien soportadas teóricamente y completamente adecuadas a sistemas binarios, todavía fallan al ser aplicadas a mezclas multicomponentes.

2.2.9. ECUACION CADENA DE ROTADORES.

La ecuación cúbica de cadena de rotadores es inicialmente presentada por Chien, Grenkoin y Chao en 1983 y desarrollada más ampliamente por Tlan - Min Guo, Hwayong Kim, Ho - Mu Lin y Kwang - Chu Chao en 1985. Esta ecuación es usada para el cálculo de propiedades termodinámicas de sustancias polares y no polares.

La ecuación es representada por:

$$P = \frac{RT [1 + 0.77(b/V)]}{V - 0.42(b)} + C^* \frac{0.055(R)(T)(b/V)}{V - 0.42(V)} - \frac{a}{V(V+C)} - \frac{b(d)}{V(V+C)(V-0.42b)} \quad (2.125)$$

Donde el primer término del lado derecho representa la presión

de repulsión de la ecuación de van der Waals $[RT/(V - b)]$ la cual simula la ecuación de Starling - Carnahan para fluidos esféricos rígidos.

El segundo término del lado derecho expresa la presión rotacional de moléculas poliatómicas. Este término desaparece para moléculas esféricas monoatómicas para las cuales la libertad rotacional " C^R " es igual a cero; y éste es mayor a cero para moléculas poliatómicas no esféricas. La libertad rotacional " C^R " ha sido correlacionada con el factor acéntrico de Pitzer (w), por medio de la expresión:

$$C^R = 24.863w - 33.368w^2 + 57.266w^3 \quad \text{para } w \geq 0 \quad (2.126)$$

$$C^R = 0 \quad \text{para } w < 0 \quad (2.127)$$

Los dos últimos términos de la ecuación (2.125) representan la presión de atracción. En donde:

$$a = a(\omega_a)(R^2)(T_c^2)/P_c \quad (2.128)$$

$$b = \omega_b(R)(T_c)/P_c \quad (2.129)$$

$$c = \gamma(\omega_c)(R)(T_c)/P_c \quad (2.130)$$

$$d = \omega_d(R^2)(T_c^2)/P_c \quad (2.131)$$

El centro de volumen de una molécula, $b/4$, ha sido correlacionado con Z_c a través de una expresión para ω_b que es:

$$\omega_b = 0.4756 - 3.396Z_c + 8.236Z_c^2 \quad (2.132)$$

Las constantes ω_a , ω_c y ω_d son determinadas por las condiciones del estado crítico $V = V_c$, $(\partial P/\partial V)_T = 0$ y $(\partial^2 P/\partial V^2)_T = 0$. De este modo $\alpha = \gamma = 1$ a T_c , por lo que:

$$\omega_c = 0.42(\omega_b) + 1.0 - 3.0(Zc) \quad (2.133)$$

$$\omega_a = 0.42(\omega_b)(\omega_c) + \omega_c + [0.77 + 0.055(C^R)]\omega_b + 3.0(Zc^2) \quad (2.134)$$

$$\omega_d = \{[0.77 + 0.055(C^R)](\omega_b)(\omega_c) + 0.42(\omega_a)(\omega_b) - Zc^3\}/\omega_b \quad (2.135)$$

El factor de compresibilidad crítico "Zc" es correlacionado con el factor acéntrico w mediante:

$$Zc = 0.291 - 0.08(w) \quad (2.136)$$

α y γ de la ecuación (2.128) y (2.130) son funciones de la temperatura.

$$\gamma = \text{EXP} [C_1(1 - Tr^{C_2})] \quad (2.137)$$

$$\alpha = [1.0 + A_1(1/Tr^{1/4} - 1) - A_2(1 - Tr^2)]^2 \quad \alpha \text{ Tr} \leq 1$$

$$\alpha = \text{EXP} [A_3(Tr - 1) - A_4(Tr^{1/2} - 1)] \quad \alpha \text{ Tr} > 1 \quad (2.138)$$

Donde:

$$A_3 = 0.38349 + 4.88359(w) + 14.2113(w^2) \quad (2.139)$$

$$A_4 = 1.17543 + 14.3109(w) + 30.5032(w^2) \quad (2.140)$$

Mientras que las constantes A_1 , A_2 , C_1 y C_2 son determinadas experimentalmente con datos de FVT y presiones de vapor. Cuando no se cuenta con datos experimentales una buena aproximación se obtiene mediante las expresiones:

$$C_1 = 7.04333 - 5.00422(w) + 1.88597(w^2) \quad (2.141)$$

$$C_2 = 0.23177 + 0.16896(w) + 0.03179(w^2) \quad (2.142)$$

$$A_1 = 2.66709 + 5.51328(w) - 2.65333(w^2) - 0.01148(\mu^{\circ})^2 \quad (2.143)$$

$$A_2 = 0.18471 + 0.38357(w) - 0.32706(w^2) - 0.002078(\mu^{\circ})^2 \quad (2.144)$$

Donde μ° es el momento dipolar reducido, dado por:

$$(\mu^{\circ}) = \mu^2 / [9.8694E-05(RT_c)^2 / P_c] \quad (2.145)$$

El coeficiente de fugacidad parcial está dado por:

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i = & \left\{ 2.8333 + 0.13095(C_i^{\circ}) + \left(\frac{1}{RT} \right) \left[\frac{d(C_i^{\circ} - C)}{0.42(C + 0.42b)^2} - \right. \right. \\ & \left. \left. \frac{d_i^{\circ}}{0.42(C + 0.42b)} + \frac{d(b_i^{\circ} - b)}{(C + 0.42b)^2} \right] \right\} \ln \left(\frac{V}{V - 0.42b} \right) + \\ & [1.19 + 0.055(C^{\circ})](b_i^{\circ} - b) \left(\frac{1}{V - 0.42b} \right) + \left(\frac{1}{RT} \right) \left\{ \frac{a_i^{\circ}}{C} - \right. \\ & \left. \frac{a(C_i^{\circ} - C)}{C^2} - \frac{[b(d_i^{\circ}) - b(d) + b_i^{\circ}(d)]}{C(C + 0.42b)} + \right. \\ & \left. \frac{b(d)(C_i^{\circ} - C)}{C(C + 0.42b)^2} + \frac{b(d)(C_i^{\circ} - C)}{C^2(C + 0.42b)} + \frac{0.42(b)(d)(b_i^{\circ} - b)}{C(C + 0.42b)^2} \right\} \\ & \ln \left(\frac{V}{V + C} \right) - \left(\frac{1}{RT} \right) \left[\frac{a(C_i^{\circ} - C)}{C(V + C)} \right] + \left(\frac{1}{RT} \right) + \\ & \left(\frac{1}{RT} \right) \left\{ \left[\frac{b(d)(C_i^{\circ} - C)}{C(C + 0.42b)} \right] \left(\frac{1}{V + C} \right) - \right. \\ & \left. \left. \left[\frac{d(b_i^{\circ} - b)}{(C + 0.42b)(V - 0.42b)} \right] \right\} - \ln Z \quad (2.146) \end{aligned}$$

Donde:

$$a_{i,i} = 2 \sum_{j=1}^{NC} \pi_j a_{i,j} \quad (2.147)$$

$$b_{i,i} = 2 \sum_{j=1}^{NC} \pi_j b_{i,j} \quad (2.148)$$

$$c_{i,i} = 2 \sum_{j=1}^{NC} \pi_j c_{i,j} \quad (2.149)$$

$$d_{i,i} = 2 \sum_{j=1}^{NC} \pi_j d_{i,j} \quad (2.150)$$

$$a_{i,j} = (1 - k_{a(i,j)}) (a_{i,i} a_{j,j})^{1/2} \quad (2.151)$$

$$b_{i,j} = \left\{ (b_{i,i}^{1/3} + b_{j,j}^{1/3}) / 2 \right\}^3 \quad (2.152)$$

$$c_{i,j} = (1 - k_{c(i,j)}) (c_{i,i} + c_{j,j}) / 2 \quad (2.153)$$

$$d_{i,j} = (d_{i,i} d_{j,j})^{1/2} \quad (2.154)$$

$$c_{i,j}^R = (c_{i,i}^R + c_{j,j}^R) / 2 \quad (2.155)$$

Las mayores desviaciones entre valores calculados y experimentales se observan a temperaturas relativamente bajas donde la fracción mol de la fase líquida del componente ligero y la fracción mol del vapor del componente pesado son pequeñas. La incertidumbre esperada para estas fracciones mol son mayores que las experimentales, lo cual limita el rango de aplicación de la ecuación.

La ecuación de cadena de rotadores ofrece buenos resultados a condiciones muy cercanas al estado crítico, siendo ésta su principal ventaja por sobre otros modelos.

2.3. COEFICIENTES DE ACTIVIDAD.

2.3.1. ECUACION DE VAN LAAR.

Van Laar realizó uno de los primeros intentos por desarrollar un modelo racional de la fase líquida no ideal. La ecuación que desarrolló ajusta la curva de coeficiente de actividad-composición, correspondiente a desviaciones positivas o negativas de la ley de Raoult.

Debido a su flexibilidad y simplicidad de ajustar sistemas la ecuación de Van Laar es ampliamente usada, siendo una aplicación importante, el hecho de predecir azeótropos formados en determinados sistemas. Los coeficientes de actividad para una mezcla binaria están dados por:

$$\ln \gamma_1 = \frac{x_2^2 A_{12}}{\left[1 + \left(\frac{A_{12}}{A_{21}} - 1 \right) x_1 \right]^2} \quad (2.156)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{x_1^2 A_{21}}{\left[1 + \left(\frac{A_{21}}{A_{12}} - 1 \right) x_2 \right]^2} \quad (2.157)$$

Cuando $x_1 = 0$, $\Rightarrow \ln \gamma_1^\infty = A_{12}$; cuando $x_2 = 0$, $\Rightarrow \ln \gamma_2^\infty = A_{21}$ que son denominados coeficientes de actividad a dilución infinita.

Cuando las constantes del par binario de Van Laar no están disponibles, se recomienda seguir el siguiente procedimiento:

1) Para isómeros y homólogo con puntos de ebullición cercanos, se supone la forma de solución ideal $A_{12} = A_{21} = 0$

2) Para pares de hidrocarburos no polares, se sigue la teoría de solución regular y se usa la siguiente ecuación:

$$A_{i,j} = \frac{v_{i,l}}{RT(\delta_i - \delta_j)^2} \quad (2.158)$$

Donde $v_{i,l}$ = coeficiente de fugacidad de "i" en la fase líquida
 δ_i, δ_j = parámetros de solubilidad

3) Para pares conteniendo especies polares y otros que no siguen la teoría de solución regular, las constantes de Van Laar pueden ser determinadas de coeficientes de actividad calculados a partir de datos experimentales.

La ecuación de Van Laar es fácil de manejar y puede representar sistemas ligeramente no ideales, pero no puede representar sistemas fuertemente no ideales.

2.3.2. ECUACION DE MARGULES.

En 1895 Margules sugiere, que los coeficientes de actividad para una mezcla binaria pueden ser representados por una ecuación polinomial empírica. Las ecuaciones que obtiene son:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[A_{12} + 2 \left(A_{21} - A_{12} \right) x_1 \right] \quad (2.159)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[A_{21} + 2 \left(A_{12} - A_{21} \right) x_2 \right] \quad (2.160)$$

Estas ecuaciones son conocidas como las ecuaciones de Margules de dos constantes. Al igual que para la ecuación de Van Laar, se definen coeficientes de actividad a dilución infinita y son:

$$\begin{aligned} @ \quad x_1 &= 0 ; & \ln \gamma_1^\infty &= A_{12} \\ @ \quad x_2 &= 0 ; & \ln \gamma_2^\infty &= A_{21} \end{aligned}$$

Donde A_{12} y A_{21} son los parámetros de interacción binaria de la ecuación de Margules.

2.3.3. ECUACION DE WILSON.

Desde su introducción en 1964, la ecuación de Wilson ha sido ampliamente utilizada debido a su capacidad de ajustar sistemas miscibles, fuertemente no ideales. Es eficiente para soluciones diluidas y es también particularmente utilizada para sistemas altamente asimétricos. Las ecuaciones propuestas por G. M. Wilson son:

$$\ln \gamma_1 = - \ln \left[x_1 + A_{12}(x_2) \right] + x_2 \left[\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}(x_2)} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21}(x_1)} \right] \quad (2.161)$$

$$\ln \gamma_2 = - \ln \left[x_2 + A_{21}(x_1) \right] - x_1 \left[\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}(x_2)} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21}(x_1)} \right] \quad (2.162)$$

Donde:

$$A_{12} = - \frac{V_2}{V_1} \text{EXP} \left[- \frac{a_{12}}{RT} \right] \quad (2.163)$$

$$A_{21} = - \frac{V_1}{V_2} \text{EXP} \left[- \frac{a_{21}}{RT} \right] \quad (2.164)$$

$a_{i,j}$: Parámetro de interacción binaria ($a_{i,i} = a_{j,j} = 0$)
 V_i, V_j : Volumen molar del componente i y j respectivamente.

Para mezclas fuertemente no ideales miscibles, la ecuación de Wilson es marcadamente superior a las ecuaciones de Margules y Van Laar. Es comunmente superior para soluciones multicomponentes.

Algunas de las limitaciones de la ecuación de Wilson son su incapacidad para predecir sistemas no miscibles, así como los máximos y mínimos que presenta en la relación del coeficiente de

actividad - fracción mol.

Cuando no se cuenta con datos experimentales para determinar los parámetros binarios, se utilizan las expresiones a dilución infinita

$$\ln \gamma_1^\alpha = 1 - \ln A_{12} - A_{21} \quad (2.165)$$

$$\ln \gamma_2^\alpha = 1 - \ln A_{21} - A_{12} \quad (2.166)$$

Donde se requiere de un método iterativo para la obtención de A_{12} y A_{21} .

2.3.4. ECUACION DE NRTL.

Renon y Prausnitz (1968) desarrollaron la ecuación NRTL (Non Random Tow Liquid), la cual presenta una extensión del concepto de Wilson.

Esta ecuación es aplicable a sistemas multicomponentes líquido - vapor, líquido - líquido y líquido - líquido - vapor. Las expresiones para una mezcla binaria son:

$$\ln \gamma_1 = \kappa_2^2 \left\{ \frac{\tau_{21} \text{EXP}(-2\alpha_{12} \tau_{21})}{(\kappa_1 + \kappa_2 \text{EXP}(-\alpha_{12} \tau_{21}))^2} + \frac{\tau_{12} \text{EXP}(-\alpha_{12} \tau_{12})}{(\kappa_2 + \kappa_1 \text{EXP}(-\alpha_{12} \tau_{12}))^2} \right\} \quad (2.167)$$

$$\ln \gamma_2 = \kappa_1^2 \left\{ \frac{\tau_{12} \text{EXP}(-2\alpha_{12} \tau_{12})}{(\kappa_2 + \kappa_1 \text{EXP}(-\alpha_{12} \tau_{12}))^2} + \frac{\tau_{21} \text{EXP}(-\alpha_{12} \tau_{21})}{(\kappa_1 + \kappa_2 \text{EXP}(-\alpha_{12} \tau_{21}))^2} \right\} \quad (2.168)$$

Y la expresión general es:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{NC} [\tau_{i,j} (G_{i,j}) (x_j)]}{\sum_{k=1}^{NC} (G_{k,i} x_k)} + \sum_{j=1}^{NC} \left\{ \frac{(x_j G_{i,j})}{\sum_{k=1}^{NC} (G_{k,j} x_k)} \left[\tau_{j,i} - \frac{\sum_{k=1}^{NC} [x_k (\tau_{k,j}) (G_{k,j})]}{\sum_{k=1}^{NC} G_{k,j} (x_k)} \right] \right\} \quad (2.169)$$

Donde:

$$\tau_{j,i} = (G_{j,i} - G_{i,i})/RT \quad (2.170)$$

$$\tau_{i,j} = (G_{i,j} - G_{j,j}) \quad (2.171)$$

$$G_{i,j} = \text{EXP}(-\alpha_{j,i} \tau_{j,i}) \quad (2.172)$$

$$\begin{aligned} G_{j,i} &\neq G_{i,j} \\ G_{i,i} &= G_{j,j} = 1 \\ \tau_{i,j} &\neq \tau_{j,i} \\ \tau_{i,i} &= \tau_{j,j} = 0 \end{aligned}$$

La energía de interacción entre pares de moléculas es representada por $G_{i,j}$ y $G_{j,i}$.

El parámetro $\alpha_{i,j}$ caracteriza la tendencia de las especies "i" y "j" a ser distribuidas en forma no aleatoria. Cuando $\alpha_{i,j} = 0$, la fracción mol local es igual a la fracción mol global de la solución. Generalmente $\alpha_{i,j}$ es independiente de la temperatura y depende sólo de las propiedades de las moléculas. Aún cuando $\alpha_{i,j}$ pueda ser tratada como un parámetro ajustable, determinada a

partir de datos experimentales. lo más común es determinarlos a partir de las siguientes reglas:

1) $\alpha_{i,j} = 0.20$ para mezclas de hidrocarburos saturados y especies polares no asociadas.

2) $\alpha_{i,j} = 0.30$ para mezclas de compuestos no polares, excepto fluoro, carbonos y parafinas; mezclas de especies no polares y polares no asociadas; mezclas de especies polares que muestran desviaciones negativas de la ley de Raoult y desviaciones positivas moderadas; mezclas de agua y especies polares no asociadas.

3) $\alpha_{i,j} = 0.40$ para mezclas de Hidrocarburos saturados y fluorocarburos homólogos.

4) $\alpha_{i,j} = 0.47$ para mezclas de un alcohol y otras especies fuertemente asociadas con especies no polares; mezclas de tetracloruro de carbono con acetonitrilos o nitrometano; mezclas de agua con butilglicol o piridina.

Los dos parámetros de la ecuación, pueden ser obtenidos usando las expresiones de coeficientes de actividad a dilución infinita.

$$\ln \gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12} \text{EXP}(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad (2.173)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \tau_{12} + \tau_{21} \text{EXP}(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad (2.174)$$

La ecuación NRTL es aplicable a sistemas multicomponentes líquido - vapor, líquido - líquido y líquido - líquido - vapor.

2.3.5. MODELO ASOG.

Este método fue propuesto por Derr y Deal en 1970. Conceptualmente ASOG sigue la teoría de "solución de grupos" de Wilson, pero reduce los datos de coeficientes de actividad obtenidos experimentalmente. la mayor relevancia en su aplicación es el limitado número de parámetros de interacción de los grupos

publicados.

El método es representado por las siguientes ecuaciones:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (2.175)$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{w_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{w_i}{x_i} \quad (2.176)$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum \nu_{k,i} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^L) \quad (2.177)$$

$$w_i = \frac{x_i S_i}{\sum_{j=1}^{NC} x_j S_j} \quad (2.178)$$

$$\ln \Gamma_k = - \ln \sum_{L=1}^{NC} a_{k,L} + 1 - \frac{\sum_{L=1}^{NC} \zeta_L a_{k,L}}{\sum_{m=1}^{NC} \sum a_{L,m}} \quad (2.179)$$

$$\zeta_L = \frac{\sum_{j=1}^{NC} x_j \nu_{L,j}}{\sum_{j=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NG} x_k \nu_{k,i}} \quad (2.180)$$

$$\ln a_{k,L} = m_{k,L} + (n_{k,L})/T \quad (2.181)$$

Donde:

S_i = número de átomos en la molécula "i"

x_i = fracción mol del líquido del componente "i"

NC = número de componentes

NG = número de grupos

γ_i = coeficiente de actividad del componente "i"

- γ_i^c = parte combinatoria del coeficiente de actividad del componente "i"
 γ_i^R = parte residual del coeficiente de fugacidad del componente "i"
 $\nu_{k,i}$ = número de átomos del grupo "k" en la molécula "i"
 Γ_k^L = coeficiente de actividad residual del grupo "k" en el componente puro "i"
 Γ_k = coeficiente de actividad residual del grupo "k"
 $a_{k,L}$ = parámetro de interacción de grupos, característico de los grupos "k" y "L" ($a_{k,L} \neq a_{L,k}$)
 f_L = fracción del grupo "L"
 $m_{k,L}$ y $n_{k,L}$ = parámetros independientes de la temperatura.

2.3.6. MODELO UNIQUAC (UNIVERSAL QUASI - CHEMICAL).

El modelo UNIQUAC fue desarrollado por Abrams y Prausnitz en 1975 utilizando la mecánica estadística.

La expresión general para los coeficientes de actividad en una mezcla multicomponente es:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (2.182)$$

Donde:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left[\frac{\psi_i}{\pi_i} \right] + \left[\frac{Z}{2} \right] (q_i) \ln \left[\frac{\phi_i}{\psi_i} \right] + li - \left[\frac{\psi_i}{\pi_i} \right] \sum_{j=1}^{NC} \pi_j (l_j) \quad (2.183)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left[\sum_{j=1}^{NC} \theta_j T_{j,i} \right] - \sum_{j=1}^{NC} \left[\frac{\theta_j T_{i,j}}{\sum_{k=1}^{NC} \theta_k T_{k,j}} \right] \right] \quad (2.184)$$

$$v_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{i=1}^n x_i r_i} \quad (2.185)$$

$$q_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{i=1}^n x_i q_i} \quad (2.186)$$

$$T_{jk} = \text{EXP} \left\{ - \frac{U_{j,k} - U_{i,j,i}}{R T} \right\} \quad (2.187)$$

$$l_j = \left\{ \frac{Z}{2} \right\} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (2.188)$$

El modelo UNIQUAC es tan preciso como la ecuación de Wilson, pero la ventaja de este modelo es que se puede aplicar a sistemas parcial o completamente miscibles.

Nomenclatura:

γ_i = coeficiente de actividad del componente "i"

γ_i^c = parte combinatoria del coeficiente de actividad del componente "i"

γ_i^R = parte residual del coeficiente de actividad del componente "i"

v_i = fracción de segmentos del componente "i"

q_i = fracción de área del componente "i"

$(U_{j,i} - U_{i,i})$ = parámetros de interacción (evaluados experimentalmente)

Z = número de coordinación de Lattice igual a 10

2.3.7. MODELO UNIFAC.

(Functional - group Activity Coefficients)

Este modelo de contribución de grupos fue presentado primeramente por Fredenslund, Jones y Prausnitz y posteriormente desarrollado por Fredenslund, Gmehling y Rasmussen en 1979.

Este método está basado en el modelo de UNIQUAC y las expresiones de su algoritmo son:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (2.189)$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \left[\frac{Z}{2} \right] (q_i) \ln \left[\frac{\phi_i}{x_i} \right] + l_i - \left[\frac{\phi_i}{x_i} \right] \sum_{j=1}^{NC} x_j l_j \quad (2.190)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^{NC} r_j x_j} \quad (2.191)$$

$$q_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^{NC} q_j x_j} \quad (2.192)$$

$$r_i = \sum_{k=1}^{NG} \nu_k^{(i)} R_k \quad (2.193)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^{NG} \nu_k^{(i)} Q_k \quad (2.194)$$

$$l_i = \left[\frac{Z}{2} \right] (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.195)$$

$$Z = 10 \quad (2.196)$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^{NO} \nu_k^{(i)} \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (2.197)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left\{ 1 - \ln \left[\sum_{m=1}^{NO} \Theta_m \cdot \psi_{m,k} \right] - \sum_{m=1}^{NO} \left[\frac{\Theta_m \cdot \psi_{k,m}}{NO} \right] \right\} \quad (2.198)$$

$$\sum_{n=1}^{NO} \Theta_n \cdot \psi_{n,m}$$

$$\Theta_m = \frac{Q_m \zeta_m}{NO} \quad (2.199)$$

$$\sum_{n=1}^{NO} Q_n \zeta_n$$

$$\zeta_m = \frac{\sum_{j=1}^{NC} \nu_m^{(j)} x_j}{NC \cdot NO} \quad (2.200)$$

$$\sum_{j=1}^{NC} \sum_{n=1}^{NO} \nu_n^{(j)} x_j$$

$$\psi_{n,m} = \text{EXP} \left[-\frac{a_{n,m}}{T} \right] \quad (2.201)$$

Donde:

γ_i^R = coeficiente de actividad del componente "i"

γ_i^C = parte combinatoria del coeficiente de actividad del componente "i"

γ_i^R = parte residual del coeficiente de actividad del componente "i"

ϕ_i = fracción área por superficie de molécula

Θ_i = fracción volumen molecular

r_i = volumen de Van der Waals

q_i = área superficial de Van der Waals

R_k = parámetro de volumen

Q_k = parámetro de área superficial

$Z = 10$

x_i = fracción mol del componente "i" en el líquido
 $\nu_k^{(i)}$ = número de grupos de clase "k" en la molécula "i"
NG = número de grupos
NC = número de componentes
 $a_{n,m}$ = parámetro de interacción de grupos

Algunas de las ventajas de este método son:

- Está basado teóricamente en el modelo UNIQUAC.
- Los parámetros son independientes de la temperatura.
- Existen parámetros de interacción binaria y de tamaño disponibles para un gran número de grupos funcionales.
- Predicciones en un rango de temperatura de 275 a 425 °K.
- Comparación con datos experimentales.

Originalmente el modelo de UNIFAC fue utilizado para cálculos en equilibrio líquido - vapor, pero ha sido aplicado para otros propósitos como el equilibrio sólido - líquido, líquido - líquido, polímeros, predicción de azeótropos y la estimación de presiones de vapor de componentes puros.

2.4. ENTALPIA DE MEZCLAS REALES.

La entalpía de mezclas reales es calculada en términos de propiedades en exceso, mediante la siguiente relación:

$$H = H^{\text{EX}} + \sum_{i=1}^{NC} y_i H_i^{\circ} \quad (2.202)$$

$$h = h^{\text{EX}} + \sum_{i=1}^{NC} y_i h_i^{\circ} \quad (2.203)$$

Donde:

H, h = entalpía real del vapor y del líquido

$H^{\text{EX}}, h^{\text{EX}}$ = entalpía en exceso del vapor y del líquido

H°, h° = entalpía ideal del vapor y del líquido

y_i, x_i = fracción mol del componente "i" fase vapor y líquido

O también puede ser calculada por medio de las propiedades residuales, mediante la expresión:

$$H = \sum y_i H_i^{\circ} - AH^{\text{R}} \quad (2.204)$$

$$h = \sum x_i h_i^{\circ} - Ah^{\text{R}} \quad (2.205)$$

Donde:

$AH^{\text{R}}, Ah^{\text{R}}$ = entalpía residual del vapor y del líquido

Estas ecuaciones son idénticas debido a que:

$$H^{\text{EX}} = - AH^{\text{R}} \quad (2.206)$$

Pero una u otra pueden ser más convenientes en casos

particulares. Cuando ninguna ecuación de estado es suficientemente exacta para la fase líquida, como sucede con algunas mezclas azeotrópicas, las propiedades en exceso son expresadas en términos de los coeficientes de actividad.

2.4.1. CALCULO DE LA ENTALPIA RESIDUAL PARA LA FASE GASEOSA UTILIZANDO LA ECUACION DE PENG - ROBINSON.

La ecuación de Peng - Robinson para el cálculo de entalpía utilizando las propiedades residuales es:

$$AH^R = RT \left\{ 1 - Z + \frac{A_m}{2.828(B_m)} \left[1 + \frac{D}{a\alpha} \right] \ln \left[\frac{Z + 2.414(B_m)}{Z - 0.414(B_m)} \right] \right\} \quad (2.207)$$

Donde:

$$D = \sum \sum y_i y_j m_j (1 - k_{i,j}) \sqrt{a_i \alpha_i} \sqrt{a_i T r_j} \quad (2.208)$$

Las demás variables son definidas en el punto 2.2.5 ecuación de Peng - Robinson.

3.4.2. CALCULO DE LA ENTALPIA EN EXCESO PARA LA FASE LIQUIDA

La expresión que representa la entalpía en exceso en función de coeficientes de actividad es:

$$H^{EX} = - R T^2 \sum_{i=1}^{NC} n_i \left\{ \frac{\delta \ln \gamma_i}{\delta T} \right\}_{P,x} \quad (2.209)$$

Donde γ_i es obtenida de cualquier ecuación de coeficientes de actividad y $\left\{ \frac{\delta \ln \gamma_i}{\delta T} \right\}_{P,x}$ es evaluada numéricamente bajo el principio del cálculo diferencial.

$$\frac{d f}{d T} = \frac{f(1.0001 T) - f(T)}{0.0001 T} \quad (2.210)$$

El factor 1.0001 puede ser variado de acuerdo al grado de exactitud deseado.

2.4.3. CALCULO DE LA ENTALPIA IDEAL PARA LA FASE VAPOR Y LIQUIDA.

La entalpía para una mezcla de gases ideales es determinada mediante:

$$H^{\circ} = \sum_{i=1}^{NC} y_i H_i^{\circ} \quad (2.211)$$

$$h^{\circ} = \sum_{i=1}^{NC} x_i h_i^{\circ} \quad (2.212)$$

Donde:

$$H_i^{\circ} = \int_{T_0}^T C_{p_v}^{\circ} dT \quad (2.213)$$

$$h_i^{\circ} = \int_{T_0}^T C_{p_L}^{\circ} dT \quad (2.214)$$

$C_{p_L}^{\circ}$, $C_{p_v}^{\circ}$ = es el calor específico molar del líquido y vapor. Está dado como un polinomio en función de la temperatura.

h_i° , H_i° = es la entalpía molar del líquido y gas del componente "i" a una temperatura dada.

T_0 = temperatura de referencia.

x_i , y_i = fracción mol del líquido y gas del componente "i".

El superíndice "o" denota el estado de idealidad.

C A P I T U L O 3

TECNICAS DE SOLUCION PARA SISTEMAS DE ECUACIONES

7.1. SOLUCION DE ECUACIONES DIFERENCIALES.

Los métodos numéricos tratados en el presente capítulo para la solución de ecuaciones diferenciales, pueden clasificarse de la siguiente manera.

- * Explícitos (para problemas con valor inicial)
- * Implícitos (para problemas con valor a la frontera)
- * Semi-implícitos

La convergencia a la solución exacta de la ecuación diferencial o sistemas de ecuaciones diferenciales, es una característica deseable de cualquier método. Esto significa que mientras el método se refina continuamente (se usan más y más términos de una serie, o intervalos de tiempo $\{h\}$ más y más pequeños entre argumentos sucesivos), la sucesión de soluciones aproximadas que se obtiene debe converger a la solución exacta. De aquí que la selección de uno u otro método depende de las características del sistema de ecuaciones a resolver, así como de las características y restricciones de cada método.

7.1.1. METODOS EXPLICITOS.

Dentro de los métodos explícitos se encuentran:

- * método de Euler
- * método de Runge - Kutta de cuarto orden

Este tipo de métodos empiezan por sí mismos, y teóricamente es posible desarrollar un método que tenga cualquier grado de precisión. Estos fueron los primeros que se emplearon en la solución numérica de ecuaciones diferenciales.

Método de Euler.

Este método considera la ecuación diferencial de primer orden.

$$y' = f(x, y) \quad (3.1)$$

Con la condición inicial, $y = 0$ cuando $x = 0$. Se desea obtener la curva "y" en función de x. Sin embargo, no se conoce la curva puesto que y' está en función de "y". Como se conoce el valor inicial de "y", se puede determinar el valor inicial de y' a partir de la ecuación diferencial dada. El cambio en "y" desde $x = 0$ hasta $x = \Delta x$ se presenta mediante el área bajo la curva y' entre los valores dados de x. En forma matemática, el área se puede expresar como:

$$A_1 = y_1 - y_0 = y'_0 (\Delta x) = y'_0 h \quad (3.2)$$

De donde:

$$y_1 = y_0 + y'_0 h \quad (3.3)$$

Habiendo determinado una aproximación al valor de y_1 por medio de la ecuación (3.3) (utilizando valores pequeños de h), se puede obtener una aproximación a y'_1 a partir de la aproximación dada, ya que:

$$y'_1 = f(x_1, y_1) \quad (3.1a)$$

Entonces para el siguiente incremento de $x = 2 \Delta x$

$$y_2 = y_1 + y'_1 h \quad (3.3a)$$

Procediendo de la misma forma, se puede determinar a y'_2 de la ecuación diferencial (3.1), utilizando el valor de y_2 obtenido de la ecuación (3.3a) y un valor de $x_2 = 2 \Delta x = 2h$. En forma similar

se encuentran los valores sucesivos de y_i y y'_i .

Un método simple para desarrollar la fórmula de Euler, es a través de una expansión de la serie de Taylor, truncada en sus dos primeros términos.

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0) \cdot x^n}{n!} = f(0) + f'(0) x + \frac{f''(0) \cdot x^2}{2!} + \dots + \frac{f^{(n)}(0) \cdot x^n}{n!} + \dots \quad (3.4)$$

Para el caso particular:

$$f(x) = f(0) + f'(0) x \quad (3.5)$$

Entonces el método de Euler puede ser representado como sigue:

- Ecuación diferencial.

$$y'_n = f(t_n, y_n) \quad (3.6)$$

- Predictor.

$$y_{n+1} = y_n + h y'_n \quad (3.7)$$

$$t_{n+1} = \frac{h^2}{2} \left[y''_n(\xi) \right] ; \quad (t_n < \xi < t_{n+1}) \quad (3.8)$$

Donde:

h = tamaño de paso

t_{n+1} = error de truncación

El error de truncación también puede ser definido como:

$$t_{n+1} = y(t_{n+1}) - y_{n+1} \quad (3.9)$$

Donde:

$y(t_{n+1})$ = valor correcto de y al tiempo t_{n+1}

y_{n+1} = valor predicho de y al tiempo t_{n+1}

Mientras más pequeño sea el intervalo "h" de integración, la aproximación a la solución será más precisa, y con valores de "h" grandes el método se vuelve inestable.

a pesar de ser un método fácil de usar no es siempre el más adecuado, debido al tamaño relativamente pequeño que se requiere para "h", lo cual se traduce en un tiempo mayor de cómputo.

Método de Runge - Kutta de Cuarto Orden.

Este método llamado así por sus principales autores, Runge y Kutta, fue uno de los mejores métodos desarrollados. Es clasificado como tipo predictor porque hace uso del valor y_n a t_n para predecir y_{n+1} a t_{n+1} por medio de la expresión en series de Taylor de y a t_n .

La fórmula para el predictor de cuarto orden es la siguiente:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4}{6} \quad (3.10)$$

Donde:

$$K_1 = h f(t_n, y_n) \quad (3.11)$$

$$K_2 = h f(t_n + h/2, y_n + K_1/2) \quad (3.12)$$

$$K_3 = h f(t_n + h/2, y_n + K_2/2) \quad (3.13)$$

$$K_4 = h f(t_n + h, y_n + K_3) \quad (3.14)$$

Este método es diferente del predictor convencional en virtud de que éste, contiene valores de la función en tiempos y posiciones intermedios, por decir $t_n + h/2$, $y_n + K_1/2$.

El error de truncación del predictor de cuarto orden es del orden de h^5 denotado por:

$$t_{n+1} = O(h^5) \quad (3.15)$$

La ventaja principal del método de Runge - Kutta es que empieza por sí mismo y resulta fácil de programar. Una desventaja, es el requisito de que la función $f(x, y)$ se debe evaluar para varios valores ligeramente diferentes de "x" y "y" en cada paso de la solución (en cada incremento de x en Δx). Este cálculo repetitivo de $f(x, y)$ produce generalmente un método menos eficiente, en lo que corresponde a tiempos de cómputo, comparándolo con otros métodos de precisión en que los valores previamente determinados de la variable dependiente se utiliza en pasos sucesivos. Otra desventaja, es que resulta más difícil estimar el error en cada paso para las soluciones de orden superior de Runge - Kutta, que para las soluciones obtenidas por otros procedimientos utilizados comúnmente.

Por otro lado, una desventaja de este método con respecto al de Euler, es que el número de cálculos para llegar a un valor es cuatro veces el número requerido por el método de Euler, sin embargo, con el método de Runge - Kutta se alcanza mayor precisión ya que la truncación del método de Euler es proporcional a h^2 mientras que el de Runge - Kutta es proporcional a h^5 . Desafortunadamente, los métodos de Runge - Kutta, al igual que el de Euler, son inestables para sistemas de ecuaciones diferenciales complejas, además de que no proporcionan un estimado de la precisión que se está buscando, de modo que no se tiene manera de saber si el paso "h" que se está usando es el adecuado.

Se puede desde luego, efectuar el mismo problema con varios valores de "h", y estimar la precisión comparando los resultados, pero esto resulta impráctico debido a la cantidad de tiempo de cómputo requerido.

3.1.2. METODOS IMPLICITOS.

Los métodos implícitos más conocidos son:

- * método del corrector trapezoidal o regla trapezoidal
- * método implícito de doble punto
- * método Gear

En años recientes ha sido ampliamente reconocido que los métodos implícitos son requeridos para la resolución de problemas de mayor rigidez. Cierta clase de estos métodos poseen la característica importante de que no existe límite superior sobre el tamaño de incremento debido al criterio de estabilidad numérica. Para el problema de destilación batch esto significa que el espacio de respuesta para un componente o una etapa intermedia con un valor de tiempo pequeño puede ser manejado como un tamaño de incremento bastante grande para representar la dinámica relativamente lenta del reboiler (o condensador) con un número razonable de incrementos. Algo más importante, es que el tamaño de incremento puede ser ajustado sobre las bases de error de truncación que satisfagan los límites impuestos de criterio de estabilidad para la rápida obtención de la solución.

Método del Corrector Trapezoidal.

El método implícito conocido como la regla trapezoidal es comúnmente referenciado como un corrector. Para cada corrector, un predictor es empleado usualmente y el método es referido como un método predictor - corrector.

El predictor es usado para obtener la primera aproximación de "y" a un cierto tiempo $t = t_n$. Este valor de "y" denotado por y_n es el usado para iniciar el proceso iterativo entre el corrector y la ecuación diferencial.

Predictor:

$$y_{n+1} = y_{n-1} + 2h y'_n \quad (3.16)$$

Corrector:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{2} [y'_{n+1} + y'_n] \quad (3.17)$$

El primer paso del procedimiento de cálculo es el uso de predictor para determinar y_2 (para $n = 1$) sobre las bases de los valores conocidos y_0 y y'_1 necesitados en la ecuación (3.16). El valor de y_0 es determinado con otro método como el Euler de segundo grado o el de Runge - Kutta, la utilización del Euler de segundo grado es para evitar que el error de truncamiento sea grande.

Esta característica es la que hace que el método del corrector trapezoidal sea un método implícito.

Después de que el procedimiento ha sido iniciado, los valores previamente calculados de y_{n-1} y y'_n son usados en el predictor para predecir y_{n+1} y este valor de y_{n+1} es usado en el corrector para calcular y'_{n+1} . Una vez que se tienen los del predictor y corrector se comparan dentro de una tolerancia de convergencia y se prosigue con el siguiente incremento de tiempo, efectuándose de la misma forma, con la diferencia de que para este paso ($n = 2$) ya no es necesario utilizar otro método para determinar el valor de y_{n-1} .

Los métodos predictor - corrector tienen la ventaja de proporcionar un estimado automático de error en cada paso, permitiendo así, seleccionar un valor óptimo de "h" para una precisión requerida, también son rápidos ya que sólo requieren dos evaluaciones funcionales por paso. Una de sus desventajas es el que requieren un valor inicial proporcionado por otro método.

Método Implícito de Doble Punto.

El método implícito de doble punto (o simplemente método implícito) contiene un parámetro ajustable el cual puede ser seleccionado de tal forma que el método se reduce al Euler o a la regla trapezoidal.

El método puede ser aplicado a una ecuación diferencial o a la ecuación integral de una diferencia. Como la siguiente:

$$y_{n+1} = \int_{t_n}^{t_{n+1}} f(t, y) dt \quad (3.18)$$

La cual puede ser reducida a la ecuación diferencial (3.6).

Cuando el método es aplicado a la ecuación (3.18), consiste en la aproximación de la integral por el uso de un valor asignado del "integrando" basado en sus valores de t_{n+1} y t_n como sigue:

$$y_{n+1} - y_n = h \left[\phi f(t_{n+1}, y_{n+1}) + (1 - \phi) f(t_n, y_n) \right] \quad (3.19)$$

Donde:

ϕ = factor de ajuste ($0 \leq \phi \leq 1$)

h = tamaño de paso

Y el error de truncación está dado por:

$$t_{n+1} = \frac{h^2}{2}(1 - 2\phi) y^{(2)}(t_n) + \frac{h^3}{6}(1 - 3\phi) y^{(3)}(t_n) + O(h^4) \quad (3.20)$$

Cuando $\phi = 0$ la ecuación (3.19) se reduce al predictor de Euler y cuando $\phi = 1/2$, la ecuación (3.19) se reduce al corrector trapezoidal.

La ventaja principal del método implícito de doble punto, es que

cuando éste es aplicado a la solución de una ecuación o a un sistema de ecuaciones diferenciales, el problema se reduce a una solución de tipo algebraica, lo cual es sumamente ventajoso, cuando se tiene a parte de un sistema de ecuaciones diferenciales sistemas de ecuaciones algebraicas, tal es el caso particular de las ecuaciones que conforman el modelo en sistemas de destilación.

Por otro lado tiene gran flexibilidad, en cuanto a poder ser transformado a un método explícito (Euler) o el método del corrector trapezoidal, dependiendo del valor empleado de ϕ . Sin embargo, tiene algunas desventajas, tales como el hecho de que pone el mismo valor del parámetro (ϕ), y mientras mayor sea el tamaño de paso "h", mayor inestabilidad presentará el método, además de que entre más grande sea el valor del parámetro ϕ , es necesario un mayor número de iteraciones para llegar a un mismo valor aproximado, a parte de tener que dar un valor inicial para la aplicación del método.

Método Gear's.

Este método pertenece a los algoritmos de integración numérica multipasos, los cuales tienen una solución exacta dada por un polinomio de grado k.

El corrector para el método de Gear está dado por:

$$x_{n+1} = \sum \alpha_i(k) x_{n-i} + h \left[\beta_{-1}(k) f(t_{n+1}, t_{n+1}) \right] \quad (3.21)$$

Donde la notación $\alpha_i(k)$ y $\beta_{-1}(k)$ se usan para notar el hecho de que los valores de las α_i 's y β_{-1} dependen del orden "k" del método. Los valores de estas variables son determinados mediante la solución de la matriz de orden k siguiente:

$$\begin{vmatrix}
 1 & 1 & 1 & 1 & \dots & 1 & 0 \\
 0 & -1 & -2 & -3 & \dots & \left[-(k-1) \right] & 1 \\
 0 & 1 & 4 & 9 & \dots & \left[-(k-1) \right]^2 & 2 \\
 0 & -1 & -8 & -27 & \dots & \left[-(k-1) \right]^3 & 3 \\
 \dots & & & & & & \dots \\
 0 & (-1)^k & (-2)^k & (-3)^k & \dots & \left[-(k-1) \right]^k & k
 \end{vmatrix}
 \begin{vmatrix}
 \alpha_0(k) \\
 \alpha_1(k) \\
 \alpha_2(k) \\
 \alpha_3(k) \\
 \dots \\
 \beta_{-k}(k)
 \end{vmatrix}
 =
 \begin{vmatrix}
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 \vdots \\
 1
 \end{vmatrix}$$

(3.22)

El predictor para el método de Gear está dado por:

$$\bar{x}_{n+1} = \sum_{l=0}^{k-1} \bar{\alpha}_l(k) x_{n-l} + h \left[\bar{\beta}_0(k) f(x_n, t_n) \right] \quad (3.23)$$

Donde las barras sirven para distinguir los parámetros del corrector de Gear de orden k y cuyos valores son determinados mediante la resolución matricial siguiente.

$$\begin{vmatrix}
 1 & 1 & 1 & 1 & \dots & 1 & 0 \\
 0 & -1 & -2 & -3 & \dots & \left[-(k-1) \right] & 1 \\
 0 & 1 & 4 & 9 & \dots & \left[-(k-1) \right]^2 & 0 \\
 0 & -1 & -8 & -27 & \dots & \left[-(k-1) \right]^3 & 0 \\
 \dots & & & & & & \dots \\
 0 & (-1)^k & (-2)^k & (-3)^k & \dots & \left[-(k-1) \right]^k & 0
 \end{vmatrix}
 \begin{vmatrix}
 \bar{\alpha}_0(k) \\
 \bar{\alpha}_1(k) \\
 \bar{\alpha}_2(k) \\
 \bar{\alpha}_3(k) \\
 \dots \\
 \bar{\beta}_0(k)
 \end{vmatrix}
 =
 \begin{vmatrix}
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 1 \\
 \vdots \\
 1
 \end{vmatrix}$$

(3.24)

Gear propuso la combinación del corrector y el predictor, esto es, restando la ecuación (3.23) de la (3.21) se obtiene:

$$x_{n+1} = \bar{x}_{n+1} + \beta_{-1} \left[h x'_{n+1} - \sum_{l=0}^{k-1} \gamma_l x_{n-l} + \delta_0 h x'_n \right] \quad (3.25)$$

Donde:

$$\gamma_l = \frac{\bar{\alpha}_l - \alpha_l}{\beta_{-1}} \quad (3.26)$$

$$\delta_0 = \bar{\beta}_0 / \beta_{-1} \quad (3.27)$$

La cantidad \bar{x}'_{n+1} es definida como sigue:

$$h \bar{x}'_{n+1} = \sum_{l=0}^{k-1} \alpha_l x_{n-l} + \delta_0 h x'_n \quad (3.28)$$

Entonces la ecuación (3.25) se puede reescribir de la siguiente forma:

$$x_{n+1} = \bar{x}_{n+1} + \beta_{-1} \left[h x'_{n+1} - h \bar{x}'_{n+1} \right] \quad (3.29)$$

Definiendo la cantidad "b" tal que:

$$x_{n+1} = \bar{x}_{n+1} + \beta_{-1} b \quad (3.30)$$

Entonces:

$$h x'_{n+1} = h \bar{x}'_{n+1} + b \quad (3.31)$$

La cantidad b es determinada de tal forma que la función $G(b) = 0$, donde:

$$G(b) = h f(\bar{x}_{n+1} + \beta_{-1} b, t_{n+1}) - (h \bar{x}'_{n+1} + b) \quad (3.32)$$

Es necesario establecer el corrector y el predictor en forma de matriz para el control del tamaño de paso y orden. Para esto se

define como:

- Corrector

$$x_{n+1} = \left[x_{n+1}, h x'_{n+1}, x_n, x_{n-1}, \dots, x_{n-k} \right]^T \quad (3.33)$$

- Predictor

$$\bar{x}_{n+1} = \left[\bar{x}_{n+1}, h \bar{x}'_{n+1}, x_n, x_{n-1}, \dots, x_{n-k} \right]^T \quad (3.34)$$

También se definen la matriz B y el vector C como:

$$B = \begin{pmatrix} \bar{\alpha}_0 & \bar{\beta}_0 & \bar{\alpha}_1 & \bar{\alpha}_2 & \dots & \bar{\alpha}_{k-2} & \bar{\alpha}_{k-1} \\ \gamma_0 & \gamma_0 & \gamma_1 & \gamma_2 & \dots & \gamma_{k-2} & \gamma_{k-1} \\ 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.35)$$

$$C = [\beta_{-1}, 1, 0, 0, \dots, 0]^T \quad (3.36)$$

De acuerdo a esto se puede verificar que:

$$\bar{x}_{n+1} = B x_n \quad (3.37)$$

$$x_{n+1} = \bar{x}_{n+1} + b C \quad (3.38)$$

Para efectuar fácilmente un cambio simultáneo del tamaño de paso y orden se hace uso del vector de Nordsieck (Z) el cual se define como:

$$Z_n = \left(x_n, h x'_n, -\frac{h^2}{2!} x_n^{(2)}, -\frac{h^3}{3!} x_n^{(3)}, \dots, -\frac{h^k}{k!} x_n^{(k)} \right) \quad (3.39)$$

Una de las principales desventajas de las fórmulas de multipasos es que no se autoinician. En este método debemos de tener un determinado número de valores (este número de valores dependen del orden) sucesivos antes de poder usar las fórmulas.

Por otra parte, las fórmulas multipasos sólo requieren una evaluación de derivadas por paso, en comparación con cuatro evaluaciones por paso de los métodos de Runge - Kutta y por consiguiente requieren menos trabajo computacional.

Si se escoge un tamaño de paso apropiado, entonces la aplicación del corrector conducirá a una mejoría significativa en precisión.

3.1.3. METODOS SEMIIMPLICITOS

Método de Runge - Kutta.

El método semiimplícito de Runge - Kutta fue originalmente propuesto por Caillaud y Padmanabhan, es un método de tercer orden. La fórmula básica de este método es la siguiente:

$$x_{n+1} = x_n + R_1 K_1 + R_2 K_2 + R_3 K_3 \quad (3.40)$$

Donde:

$$K_1 = h \left[1 - h a_1 J(x_n) \right]^{-1} f(x_n) \quad (3.41)$$

$$K_2 = h \left[1 - h a_1 J(x_n) \right]^{-1} f(x_n + b_2 K_1) \quad (3.42)$$

$$K_3 = h \left[1 - h a_1 J(x_n) \right]^{-1} \left[J(x_n) \right] (b_{31} K_1 + b_{32} K_2) \quad (3.43)$$

Y

$$R_1 = 11/27$$

$$R_2 = 16/27$$

$$R_3 = 1.0$$

$$a_1 = 0.4358667$$

$$b_{31} = -0.274684$$

$$b_{32} = -0.105627$$

$J(x_n)$ = Jacobiano evaluado en el punto x_n

$f(x_n)$ = función evaluada en el punto x_n

Este método se utiliza en la solución de sistemas rígidos de ecuaciones diferenciales y es fuertemente estable a grandes valores del tamaño de paso de integración "h".

Método de Michelsen.

Michelsen propuso una versión ligeramente diferente del método de Runge - Kutta, la cual varía sólo en la expresión de K_3 propuesta como:

$$K_3 = \left[1 - h a_1 J(x_n) \right]^{-1} (b_{31} K_1 + b_{32} K_2) \quad (3.44)$$

Y los parámetros de Michelsen son:

$$a_1 = 0.435867$$

$$R_1 = 1.03758$$

$$R_2 = 0.83494$$

$$R_3 = 1.0$$

$$b_2 = 3/4$$

$$b_{31} = -0.630172$$

$$b_{32} = -0.24235$$

Este método es uno de los más eficientes para sistemas pequeños medianos y grandes de ecuaciones diferenciales ordinarias. Así mismo el tamaño de paso puede ser grande o pequeño y la estabilidad no decae.

Desventajas de los Métodos Semiimplícitos.

Se ha mencionado que ambos métodos pueden utilizar cualquier tamaño de paso de integración y esto es cierto. Aún cuando el uso de cualquier tamaño de paso sea aplicable, siempre hay un tamaño de paso óptimo. Estos métodos no proporcionan estimativo alguno de la precisión que se está buscando con respecto al tamaño de paso, pues no se sabe si el "h" usado es el que da mayor precisión.

3.2. SOLUCION DE ECUACIONES ALGEBRAICAS NO LINEALES.

Los métodos de solución para sistemas de ecuaciones no lineales pueden clasificarse de la siguiente manera:

1) Métodos de convergencia local.

Métodos que son localmente convergentes y que requieren muy buenos estimados iniciales. Como son:

- Newton y sus variantes
- Secante y sus variantes

- Quasi - Newton
 - * Broyden
 - * Schubert
 - * Brown, etc.

2) Métodos de convergencia expandida.

Métodos con amplio rango de convergencia y que requieren estimados iniciales medianamente próximos a la solución. Como son:

- Híbrido de Powell
- Levenberg - Marquardt, etc.

3) Métodos de convergencia Global.

Métodos de convergencia local y que parten de estimados iniciales elegidos arbitrariamente. Como son:

- Algoritmos de Homotopías
 - * Kubicek
 - * Abbot
 - * Chow - Yorke
 - * Rheinboldt - Burkardt, etc

Es difícil designar un método en particular como extraordinariamente eficiente. Cada uno tiene ciertas ventajas que lo hacen adecuado a determinadas situaciones, y ciertas desventajas que lo convierten prohibitivo para otras.

Los métodos de convergencia global a pesar de ser manejados por los matemáticos desde hace más de diez años, en general, son métodos de incorporación reciente a la Ingeniería Química y por lo tanto, aún no han sido aplicados con amplitud a problemas típicos y carecen de comprobaciones que promuevan su aceptación.

Los métodos conocidos de homotopías y de convergencia expandida presentan varias desventajas, como son el requerir altos recursos computacionales, y para algunos problemas típicos no son competitivos con métodos más simples. Otra desventaja es su poca flexibilidad a los cambios en la estructura de los problemas a los

que se aplican, requiriendo una cuidadosa selección de las funciones de iteración y se requieren reglas confiables en la elección de una adecuada estrategia de cálculo.

Los métodos de convergencia local tienen la desventaja de que para cierto tipo de problemas la solución diverge. Además de que requiere de un valor inicial aproximado de la solución. Es por esto que solo se mencionaran los más usuales.

3.2.1. METODO DE NEWTON - RAPHSON.

Greenstadt y Cois, fueron de los primeros en aplicar el método de Newton - Raphson a la solución de problemas de destilación.

Este método se utiliza para la solución de "n" ecuaciones con "n" incógnitas.

$$- f_k = J_k \Delta x_k \quad (3.45)$$

Donde; J_k es la matriz cuadrada Jacobiana de orden "n" y Δx_k y f_k son los vectores columna correspondientes.

$$J_k = \begin{pmatrix} \frac{\delta f_1}{\delta x_1} & \frac{\delta f_1}{\delta x_2} & \dots & \frac{\delta f_1}{\delta x_n} \\ \frac{\delta f_2}{\delta x_1} & \frac{\delta f_2}{\delta x_2} & \dots & \frac{\delta f_2}{\delta x_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\delta f_n}{\delta x_1} & \frac{\delta f_n}{\delta x_2} & \dots & \frac{\delta f_n}{\delta x_n} \end{pmatrix} \quad (3.46)$$

$$\Delta x_k = [\Delta x_1, \Delta x_2, \Delta x_3, \dots, \Delta x_n] \quad (3.47)$$

$$f_k = [f_1, f_2, f_3, \dots, f_k] \quad (3.48)$$

También:

$$\Delta x_j = x_{j+1} - x_j \quad (3.49)$$

De este desarrollo se obtiene el siguiente algoritmo:

- 1) Elegir un valor inicial apropiado para x^k , en donde $k = 0$.
- 2) Evaluar J_k .
- 3) Resolver el sistema lineal de ecuaciones (3.45) para Δx^k .
- 4) Obtener $x^{k+1} = x^k + \Delta x^k$.
- 5) Probar convergencia. Si no se logra, hacer $k = k + 1$ y regresar al paso 2.
- 6) Si se logra la convergencia, el problema está resuelto.

En la aplicación de este método, se recomienda que las características de convergencia sean probadas resolviendo una gran variedad de ejemplos. También deben ser investigados diferentes grupos de valores iniciales.

3.2.2. METODO BROYDEN (MODIFICACION A NEWTON - RAPHSON).

El primero en aplicar el método de Broyden para la solución de problemas de destilación, fue Tomich. El método de Broyden está basado en el uso de aproximaciones numéricas para las derivadas parciales $\delta f_i / \delta x_j$ del Jacobiano en la ecuación (3.46) las cuales son evaluadas todas al mismo tiempo. En cada ensayo sucesivo los elementos de la matriz Jacobiana inversa se corrigen por medio de los valores calculados de la función f_i .

Broyden (1965) propuso varios métodos para resolver sistemas de ecuaciones no lineales. En éstos métodos no se utiliza una matriz Jacobiana verdadera, sino una aproximación a ella en cada etapa del proceso iterativo, para lo cual se define:

$$p_k = - B_k^{-1} f(x^k) \quad (3.50)$$

Siendo p_k un vector que modifica la dirección en cada paso de

búsqueda y B_k es una aproximación a la matriz Jacobiana en x_k .

A partir de una modificación del método de Newton se tiene

$$x^{k+1} = x^k + t_n^* P_k \quad (3.51)$$

En donde t_k es un escalar que previene la divergencia del procedimiento, mediante la reducción de alguna norma de $f(x)$ en cada etapa. Prosiguiendo con el desarrollo de Broyden, se tiene:

$$y_k = f(x^{k+1}) - f(t^k - s_k) = s_k B^{k+1} p_k \quad (3.52)$$

En donde

$$s_k = x^{k+1} - x^k \quad (3.53)$$

Si los cálculos son desarrollados reteniendo la matriz B en la memoria de la computadora, será necesario resolver "n" ecuaciones lineales para resolver el vector "p" usando la ecuación (3.50) pero si la inversa de esa matriz es almacenada, esta operación se reduce a una multiplicación de la matriz por el vector, por lo tanto se define

$$H_k = -B_k^{-1} \quad (3.54)$$

Y las ecuaciones (3.50) y (3.52) se convierten en

$$\left. \begin{aligned} p_k &= H_k f(x^k) \\ H_{k+1} &= y_k = -s_k p_k \end{aligned} \right\} \quad (3.55)$$

A pesar de que la matriz H_k cambia en cada iteración, no se requiere evaluar $f(x)$ en cada etapa, y es así como se obtiene una ecuación de iteración:

$$B^{k+1} = B^k + \frac{(y^k - s_k B^k p_k) p_k^T}{s_k p_k^T p_k} \quad (3.56)$$

Sin embargo, se prefiere trabajar con H^k en lugar de B^k por lo que la ecuación propuesta es:

$$H^{k+1} = H^k - \frac{(s_k p_k + H^k y^k) p_k^T H^k}{p_k^T H^k y^k} \quad (3.57)$$

El algoritmo propuesto por Broyden se resume así:

- 1.- Elegir un valor inicial apropiado para x^k , en donde $k = 0$
- 2.- Obtener un estimado inicial para H^0 . Esto se puede lograr calculando la matriz Jacobiana y luego invirtiéndola.
- 3.- Calcular $f(x^k)$.
- 4.- Calcular $p_k = H^k f(x^k)$.
- 5.- Seleccionar un valor de t_k a fin de que la norma para la ecuación $f(x^k + t_k p_k)$ sea menor que la norma de $f(x^k)$; de no contar con un valor adecuado se puede emplear $t_k = 1$
- 6.- Calcular: $x^{k+1} = x^k + t_k p_k$
- 7.- Calcular $f(x^{k+1})$ y probar su convergencia. Si no converge pasar al punto 8.
- 8.- Calcular $y^k = f(x^{k+1}) - f(x^k)$ y $s_k = x^{k+1} - x^k$.
- 9.- Calcular H^{k+1} , mediante la ecuación (3.57).
- 10.- Regresar al paso 4.

3.2.3. METODO DE WEGSTEIN.

Es muy común, sobre todo cuando la convergencia tiene un comportamiento lineal, desear acelerar el proceso de solución. El método usado con mayor frecuencia es el propuesto por Wegstein (1958) en base a los trabajos de Aitken (1925) y Steffensen (1933).

Partiendo del problema base que es la solución de un sistema de ecuaciones no lineales transformado en:

$$x = f(x) \quad (3.58)$$

Que conforma un sistema iterativo de la forma:

$$x^{k+1} = f(x^k) \quad (3.59)$$

Si el sistema de ecuaciones no puede ser expresado en la forma de la ecuación (3.58), entonces, se usa:

$$x^{k+1} = x^k + T * F(x^k) \quad (3.60)$$

En donde, T es una constante $\neq 0$.

Wegstein propone modificar el valor de la última iteración, x^{k+1} , reemplazándolo por \bar{x}^{k+1}

$$\bar{x}^{k+1} = q * x^k + (1 - q)x^{k+1} \quad (3.61)$$

En donde:

$$q = \frac{a}{a - 1} \quad (3.62)$$

$$a = \frac{x^{k+1} - x^k}{x^k - x^{k-1}} \quad (3.63)$$

Con lo cual se logra una convergencia cuadrática.

Este procedimiento es exitoso en casos en que la interacción entre variables no es muy fuerte, por ejemplo, cuando la matriz Jacobiana es diagonal dominante.

A pesar de que el método de Wegstein es utilizado ampliamente, su ineficiencia para varias aplicaciones típicas es cada vez más reconocida, como lo demuestran los trabajos de Mahalec, Kluzik y Evans (1979) y Perkins (1979).

3.2.4. METODO DE CONVERGENCIA THETA.

Periodo de Arranque.

Durante cada periodo de tiempo, y para cada plato, se requiere determinar las temperaturas que satisfagan los balances de materia por componentes y de energía, además de las especificaciones de la columna, para el final del periodo de tiempo.

El método de convergencia theta permite, de manera indirecta, elegir una nueva serie de temperaturas en base a los resultados calculados con la última serie de temperaturas asumidas. El método altera o corrige las fracciones mol en la torre fundándose en el hecho de que estas cantidades reflejan el comportamiento de cada componente en la torre, al encontrarse dentro de balance de materia total, el cual además, debe de estar en concordancia con los valores específicos de destilado y de acumulación total de materia (condiciones de la torre). Esto permitirá encontrar una nueva serie de temperaturas de equilibrio que estén de acuerdo con las modificaciones hechas en cada plato a las composiciones de la mezcla a destilar. La naturaleza del método theta se relaciona con la de los multiplicadores Lagrangianos en los que para cada condición de restricción o especificación realizada en el sistema, existirá un multiplicador. En el caso de una torre de destilación por lotes, se tendrá un multiplicador llamado theta por cada acumulación de materia especificada.

Para el arranque, si además de especificar la carga térmica del

rehervidor, se especifica la composición y la temperatura de burbuja de la carga alimentada, así como las acumulaciones totales de materia U_1, U_2, \dots, U_n las que a su vez fijan la cantidad de líquido alimentado, tendremos $n-1, \theta_j$ independientes, definidas de la siguiente manera:

$$u_{j,l}/u_{s,l} = \theta_j (u_{j,l}/u_{s,l})^{ca} \quad (3.64)$$

Donde el subíndice "ca" indica los valores obtenidos a partir de los balances de materia por componentes evaluados con la serie de temperaturas supuestas.

Las θ_j 's tendrán que ser evaluadas de tal forma que las $u_{j,l}$'s corregidas cumplan con los balances de materia por componentes y estén de acuerdo con los valores especificados de las U_j 's. Para lograr esto, se requiere desarrollar una expresión de la $u_{j,l}$'s que satisfagan lo anterior.

Si las $u_{j,l}$'s corregidas cumplen con los balances de materia por componentes, y dado que no existen corrientes de entrada o salida a la torre durante el período de arranque, tenemos que:

$$\sum_{j=1}^n u_{j,l} - \sum_{j=1}^n u_{j,l}^0 = 0 \quad (3.65)$$

De otra forma

$$\sum_{j=1}^n u_{j,l} = \sum_{j=1}^n u_{j,l}^0 = U_a x_{ai} \quad (3.66)$$

En donde :

U_a = flujo molar de alimentación a la torre, al tiempo $t=0$

x_{ai} = fracción molar del componente i en el flujo de alimentación, al tiempo $t=0$

Despejando $u_{s,l}$ de (3.65) obtenemos:

$$u_{i,l} = U_{a \times ai} - \sqrt[n]{\sum_{j=2}^n u_{j,l}} \quad (3.67)$$

Sustituyendo (3.64) en (3.65) y reagrupando:

$$u_{i,l} = (U_{a \times ai}) / (1 + \sqrt[n]{\sum_{j=2}^n \theta_j (u_{j,l} / u_{i,l})^{\text{ca}}}) \quad (3.68)$$

Esta ecuación permite el cálculo de $u_{i,l}$ a partir de parámetros conocidos, a partir de los valores θ 's. A partir de la ecuación (3.68) y gracias a la ecuación (3.64) que permite establecer los valores de las $u_{j,l}$'s restantes en términos de los valores θ 's, podemos calcular estos últimos, si se resuelve el sistema de ecuaciones simultáneas:

$$g_1 (\theta_2, \theta_3, \theta_4, \dots, \theta_n) = \sqrt[n]{\sum_{l=1}^{nc} u_{i,l}} - U_i \quad (3.69)$$

$$g_2 (\theta_1, \theta_3, \theta_4, \dots, \theta_n) = \sqrt[n]{\sum_{l=1}^{nc} u_{j,l}} - U_j$$

Para $j = 2, 3, 4, \dots, n-1$

Tal que se cumpla $g_1 = g_2 = \dots = g_{n-1}$.

De esta forma los valores θ 's pueden ser calculados mediante el uso de un método de resolución de ecuaciones múltiples no lineales.

Posteriormente, las fracciones mol pueden ser fácilmente evaluadas por medio de la siguiente ecuación:

$$x_{j,l} = \frac{(u_{j,l} / u_{i,l})^{\text{ca}} u_{i,l}}{\sum_{l=1}^{nc} (u_{j,l} / u_{i,l})^{\text{ca}} u_{i,l}} \quad (3.70)$$

Donde:

$u_{j,i}$ = fracción mol del componente "i" en el plato "j"

Sin embargo, es muy probable que para los componentes más pesados, el valor de $u_{j,i}$ puede llegar a ser cero durante el cálculo lo que acarrearía problemas de división por cero En la ecuaciones (3.68) y (3.64). Para evitar esto se puede definir el factor p_i a partir de la ecuación (3.68) dividiendo entre $(u_{j,i})_{ca}$:

$$p_i = \frac{U_{ca} \cdot \alpha_i}{(u_{j,i})_{ca} + \sum_{j=2}^n \theta_j (u_{j,i})_{ca}} \quad (3.71)$$

Por lo que:

$$u_{j,i} = p_i (u_{j,i})_{ca} \quad (3.72)$$

Y las funciones g_j quedan establecidas como:

$$g_1(\theta_2, \theta_3, \theta_4, \dots, \theta_n) = \sum_{i=1}^{nc} p_i (u_{j,i})_{ca} - U_j \quad (3.73)$$

$$g_j(\theta_2, \theta_3, \theta_4, \dots, \theta_n) = \sum_{i=1}^{nc} \theta_j p_i (u_{j,i})_{ca} p_i$$

Para $j = 2, 3, 4, \dots, n-1$

$$u_{j,i} = \frac{(u_{j,i})_{ca} p_i}{\sum_{i=1}^{nc} (u_{j,i})_{ca} p_i} \quad (3.74)$$

Así, el algoritmo de cálculo del método theta quedaría de la siguiente manera:

- 1.- Evaluar las (u_{ji}) ca a partir de los balances de masa por componentes.
- 2.- Calcular los valores de p_i de la ecuación (3.71).
- 3.- Resolver las ecuaciones (3.73)
- 4.- Obtener las x_{ji} 's corregidas con la ecuación (3.74).

Periodo de Producción.

Durante el periodo de producción es necesario definir los multiplicadores theta en función de los valores d_i , para poder contabilizar el efecto del destilado en la operación de la torre. De acuerdo con esto, se tiene que las θ_j 's pueden ser expresados como:

$$u_{ni}/d_i = \theta_o(u_{ni}/d_i)_{ca} \quad (3.75)$$

$$u_{ji}/d_i = \theta_j(u_{ji}/d_i)_{ca} \quad ; (j=1,2,\dots,n-1) \quad (3.76)$$

Ahora se requiere encontrar una ecuación que determine el valor de d_i .

Analicemos primero el caso de un condensador parcial.

Al realizar un balance de masa por componente en toda la torre tenemos que:

$$\int_{t_n}^{t_n + \Delta t} (-d_i) dt = \sum_{j=1}^n (u_{ji} \Big|_{t_n + \Delta t} - u_{ji} \Big|_{t_n}) \quad (3.77)$$

Aplicando el método implícito del doble punto:

$$-d_1 - \sigma d_1^0 = \sum_{j=1}^n (u_{j,1} - u_{j,1}^0) / (\phi \Delta t) \quad (3.78)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3.75) y (3.76) en (3.78) y despejando d_1 :

$$d_1 = \frac{-\sigma d_1^0 + \left[\sum_{j=1}^n u_{j,1}^0 \right] / (\phi \Delta t)}{1 + \left[\sum_{j=1}^{n-1} \theta_j (u_{j,1} / d_1)_{ca} + \theta_n (u_{n,1} / d_1)_{ca} \right] / (\phi \Delta t)} \quad (3.79)$$

Para un condensador total, dado que U_1 y D se consideran constantes, se tiene:

$$u_{s,1} / d_1 = U_1 / D \quad (3.80)$$

Esto hará que $u_{s,1} / d_1$ sea constante, y por lo tanto, la ecuación que se obtiene para d_1 será:

$$d_1 = \frac{-\sigma d_1^0 + \left[\sum_{j=1}^n u_{j,1}^0 \right] / (\phi \Delta t)}{1 + \left[\sum_{j=2}^{n-1} \theta_j (u_{j,1} / d_1)_{ca} + \theta_n (u_{n,1} / d_1)_{ca} \right] / (\phi \Delta t)} \quad (3.81)$$

Las funciones g estarán dadas por:

$$g_0(\theta_0, \theta_1^*, \theta_2^*, \dots, \theta_{n-1}^*) = \sum_{i=1}^{nc} d_i - D \quad (3.82)$$

$$g_j(\theta_0, \theta_1^*, \theta_2^*, \dots, \theta_{n-1}^*) = \sum_{i=1}^{nc} u_{j,i} - U_j \quad (3.83)$$

* No se aplica para un condensador total.

Para evitar problemas por división entre cero, se puede definir el factor p_i como:

$$p_i = d_i / (d_i)_{ca} \quad (3.84)$$

Por lo que :

$$p_i = \frac{-\sigma d_i^0 + \left[\sum_{j=1}^n u_{j,i}^0 \right] / (\phi \Delta t)}{(d_i)_{ca} + \left[\sum_{j=1}^{n-1} \theta_j (u_{j,i})_{ca} + \theta_0 (u_{n,i})_{ca} \right] / (\phi \Delta t)} \quad (3.85)$$

Donde:

$$i l = \begin{cases} 1 & \text{para condensador parcial} \\ 2 & \text{para condensador total} \end{cases}$$

y

$$g(\theta_0, \theta_1^*, \theta_2^*, \dots, \theta_{n-1}^*) = \sum_{i=1}^{nc} p_i (d_i)_{ca} - D \quad (3.86)$$

$$g_j(\theta_0, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{n-1}) = \sum_{i=1}^{nc} p_i \theta_j (u_{j,i}) c_a - U_j \quad (3.87)$$

$$(j = 1, 2, \dots, n-1)$$

• No se aplica para un condensador total.

Los valores de theta se pueden encontrar de tal manera que las funciones g se vuelvan cero, para lo cual se puede utilizar el método Broyden. Los valores de las fracciones mol $x_{j,i}$ se pueden evaluar por medio de:

$$x_{j,i} = (u_{j,i}/d_i) c_a d_i / \sum_{i=1}^{nc} \left\{ (u_{j,i}/d_i) c_a d_i \right\} \quad (3.88)$$

$$x_{j,i} = (u_{j,i}) c_a p_i / \sum_{i=1}^{nc} \left\{ (u_{j,i}) c_a p_i \right\} \quad (3.89)$$

3.3. SOLUCION DE ECUACIONES ALGEBRAICAS LINEALES.

En este punto se mencionan los métodos para resolver el siguiente sistema de "n" ecuaciones con "n" incógnitas.

$$\left. \begin{aligned} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ \dots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.90)$$

Si estas funciones son lineales en la x 's podemos entonces reescribirlas como:

$$\left. \begin{aligned} b_{11}x_1 + b_{12}x_2 + \dots + b_{1n}x_n &= U_1 \\ b_{21}x_1 + b_{22}x_2 + \dots + b_{2n}x_n &= U_2 \\ \dots & \\ b_{n1}x_1 + b_{n2}x_2 + \dots + b_{nn}x_n &= U_n \end{aligned} \right\} \quad (3.91)$$

En forma matricial:

$$B x = U \quad (3.92)$$

Donde:

B = es la matriz de coeficientes

x = vector solución

U = vector del lado derecho

3.3.1. ELIMINACION DE GAUSS.

Este método se basa en las operaciones elementales de matrices.

Sea el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} b_{11}x_1 + b_{12}x_2 + b_{13}x_3 &= U_1 \\ b_{21}x_1 + b_{22}x_2 + b_{23}x_3 &= U_2 \\ b_{31}x_1 + b_{32}x_2 + b_{33}x_3 &= U_3 \end{aligned} \right\} \quad (3.93)$$

Como primer paso Gauss reemplaza la segunda ecuación por el resultado de adicionar a ésta la primera ecuación multiplicada por $-b_{21}/b_{11}$. Similarmente, reemplaza la tercera ecuación por el resultado de adicionar a ésta la primera ecuación multiplicada por $-b_{31}/b_{11}$. El resultado es:

$$\left. \begin{aligned}
 b_{11}x_1 + b_{12}x_2 + b_{13}x_3 &= U_1 \\
 0 + b'_{22}x_2 + b'_{23}x_3 &= U_2 \\
 0 + b'_{32}x_2 + b'_{33}x_3 &= U_3
 \end{aligned} \right\} \quad (3.94)$$

En donde $b'_{i,j}$ y U_i son los nuevos coeficientes, resultado de las operaciones. Ahora multiplicando la segunda ecuación del sistema de ecuaciones (3.94) por $-b'_{32}/b'_{22}$ y adicionando el resultado a la tercera ecuación el resultado es en sistema triangular.

$$\left. \begin{aligned}
 b_{11}x_1 + b_{12}x_2 + b_{13}x_3 &= U_1 \\
 0 + b'_{22}x_2 + b'_{23}x_3 &= U_2 \\
 0 + 0 + b''_{33}x_3 &= U_3
 \end{aligned} \right\} \quad (3.95)$$

Donde b'' y U_3 son resultado de las operaciones aritméticas.

El sistema es fácilmente resuelto con una sustitución regresiva. En donde x_3 se obtiene de la tercera ecuación, x_2 de la segunda y x_1 de la primera. Para un sistema de más ecuaciones se sigue el mismo procedimiento.

3.3.2. ELIMINACION DE GAUSS - JORDAN.

Jordan hace una modificación al método propuesto por Gauss. El propone básicamente lo siguiente, se tiene el sistema de ecuaciones (3.93). Supone B^{-1} es requerida y forma la matriz aumentada $[B \mid U \mid I]$: Donde I es la matriz identidad.

$$\left\{ \begin{array}{ccc|ccc}
 b_{11} & b_{12} & b_{13} & U_1 & 1 & 0 & 0 \\
 b_{21} & b_{22} & b_{23} & U_2 & 0 & 1 & 0 \\
 b_{31} & b_{32} & b_{33} & U_3 & 0 & 0 & 1
 \end{array} \right\} \quad (3.96)$$

El método inicia normalizando el primer renglón al dividir por el elemento pivote b_{11} ; entonces, reduce el primer elemento de la

segunda y tercera columna a cero de la misma forma que Gauss. El resultado es:

$$\left| \begin{array}{cccccc} 1 & \left(\frac{b_{12}}{b_{11}} \right) & \left(\frac{b_{13}}{b_{11}} \right) & \left(\frac{U_1}{b_{11}} \right) & \left(\frac{1}{b_{11}} \right) & 0 & 0 \\ 0 & \left[b_{22} - \frac{b_{12}}{b_{11}} b_{21} \right] & \left[b_{23} - \frac{b_{13}}{b_{11}} b_{21} \right] & \left[U_2 - \frac{U_1}{b_{11}} b_{21} \right] & \left[\frac{1}{b_{11}} b_{12} \right] & 1 & 0 \\ 0 & \left[b_{32} - \frac{b_{12}}{b_{11}} b_{31} \right] & \left[b_{33} - \frac{b_{13}}{b_{11}} b_{31} \right] & \left[U_3 - \frac{U_1}{b_{11}} b_{31} \right] & \left[\frac{1}{b_{11}} b_{13} \right] & 0 & 1 \end{array} \right|$$

(3.97)

Después normaliza el segundo renglón dividiendo por el elemento pivote $b_{22} - \left(\frac{b_{12}}{b_{11}} \right) b_{21}$; entonces reduce el segundo elemento del primer y tercer renglón a cero de la misma forma que Gauss. Ahora el proceso de reducción involucra los elementos superior e inferior de la diagonal principal. El resultado es:

$$\left| \begin{array}{cccccc} 1 & 0 & b_{12}' - \frac{b_{22}'}{b_{22}'} b_{12}' & b_{13}' - \frac{b_{22}'}{b_{22}'} b_{13}' & \frac{1}{b_{22}'} b_{12}' & 0 \\ 0 & 1 & \frac{b_{23}'}{b_{22}'} & \frac{b_{24}'}{b_{22}'} & \frac{b_{25}'}{b_{22}'} & \frac{1}{b_{22}'} & 0 \\ 0 & 0 & b_{32} - \frac{b_{22}'}{b_{22}'} b_{32} & b_{33}' - \frac{b_{22}'}{b_{22}'} b_{33}' & \frac{b_{22}'}{b_{22}'} b_{32}' - b_{35}' & -\frac{1}{b_{22}'} b_{32}' & 1 \end{array} \right|$$

(3.98)

Donde b_{ij} denota los elementos de la matriz aumentada de la ecuación (3.97).

Finalmente normaliza el último renglón dividiendo por el elemento pivote ($b_{33}' - \frac{b_{13}'}{b_{11}'} b_{31}'$). Entonces reduce los elementos restantes de la tercer columna a cero utilizando el método de Gauss. La matriz resultante es de la forma :

$$\left[\begin{array}{c|c} 1 & B^{-1} \end{array} \right] \quad (3.99)$$

Donde x es el vector solución y B^{-1} es la inversa de la matriz de coeficientes. El mismo procedimiento puede ser utilizado para un sistema de "n" ecuaciones.

3.3.3. METODO LU (METODO DE CHOLESKI).

Este método depende del resultado del álgebra matricial que afirma que una matriz cuadrada "A" se puede expresar de la forma.

$$A = L U \quad (3.100)$$

Donde L es una matriz triangular inferior y U es una matriz triangular superior. La única condición impuesta a A es que los determinantes formados con los "r" renglones y "r" primeras columnas sean no nulos para $r = 1, 2, 3, \dots, n-1$. Como L y U en conjunto tienen $n^2 + n$ elementos no nulos y A sólo tiene n^2 elementos, los elementos diagonales de L o los de U se pueden elegir arbitrariamente y los demás elementos quedan entonces determinados de manera única. Dada la descomposición de la ecuación (3.100) en matrices triangulares, el sistema de ecuaciones es:

$$\left. \begin{aligned} A x &= B \\ L U x &= B \end{aligned} \right\} \quad (3.101)$$

Estas ecuaciones son equivalentes a los dos sistemas de ecuaciones :

$$U x = y \quad (3.102)$$

$$L y = B \quad (3.103)$$

La ecuación (3.103) tiene la forma:

$$\left\{ \begin{aligned} l_{11}y_1 &= b_1 \\ l_{21}y_1 + l_{22}y_2 &= b_2 \\ \dots & \\ l_{n1}y_1 + l_{n2}y_2 + \dots + l_{nn}y_n &= b_n \end{aligned} \right\} \quad (3.104)$$

Que se puede resolver para y_1 por sustitución directa, es decir, y_1 se encuentra en la primera ecuación, este valor se usa en la segunda para dar y_2 y así sucesivamente hasta encontrar todos los elementos de Y. El valor calculado de y_1 ahora se usa en la ecuación (3.102), que tiene la forma.

$$\left\{ \begin{aligned} U_{11}x_1 + U_{12}x_2 + \dots + U_{1n}x_n &= y_1 \\ \dots & \\ U_{n-1,n-1}x_{n-1} + U_{n-1,n}x_n &= y_{n-1} \\ & + U_{n,n}x_n = y_n \end{aligned} \right\} \quad (3.105)$$

Este sistema de ecuaciones se resuelve sustituyendo de abajo hacia arriba, es decir, que x_n se encuentra primero en la última ecuación, después x_{n-1} y así hasta x_1 .

Las partes modulares del método es la descomposición de la ecuación (3.100) y ahora lo ilustramos para una matriz A de 3*3.

Por conveniencia, se eligen los elementos diagonales de L igual a la unidad, así que (3.100) es ahora:

$$\begin{Bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ l_{21} & 1 & 0 \\ l_{31} & l_{32} & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ 0 & U_{22} & U_{23} \\ 0 & 0 & U_{33} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{Bmatrix} \quad (3.106)$$

Multiplicando el lado izquierdo tenemos:

$$\begin{Bmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ l_{21}U_{11} & l_{21}U_{12} + U_{22} & l_{21}U_{13} + U_{23} \\ l_{31}U_{11} & l_{31}U_{12} + l_{32}U_{22} & l_{31}U_{13} + l_{32}U_{23} + U_{33} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{Bmatrix} \quad (3.107)$$

Este método procede por determinación alternada de un renglón de U y una columna de L. El primer renglón de U se encuentra directamente igualando los elementos correspondientes del primer renglón de la ecuación (3.107), lo que nos da:

$$\left. \begin{array}{l} U_{11} = a_{11} \\ U_{12} = a_{12} \\ U_{13} = a_{13} \end{array} \right\} \quad (3.108)$$

después la primera columna de L se completa igualando, los elementos segundos y terceros de las primeras columnas de la ecuación (3.107), dando así:

$$\left. \begin{array}{l} l_{21} = a_{21}/U_{11} \\ l_{31} = a_{31}/U_{11} \end{array} \right\} \quad (3.109)$$

Los elementos del segundo renglón de la ecuación (3.107) se igualan para completar el segundo renglón de U con:

$$\left. \begin{aligned} U_{22} &= a_{22} - l_{21} U_{12} \\ U_{23} &= a_{23} - l_{21} U_{13} \end{aligned} \right\} \quad (3.110)$$

La segunda columna de L se completa de los terceros elementos de la segunda columna de (3.107), a saber.

$$l_{32} = (a_{32} - l_{31} U_{12}) / U_{22} \quad (3.111)$$

Y finalmente al igualar el elemento restante se completa U con:

$$U_{33} = a_{33} - l_{31} U_{13} - l_{32} U_{23} \quad (3.112)$$

Las fórmulas generales para calcular los elementos de L y U cuando A es una matriz de $n \times n$ son:

$$U_{ij} = a_{ij} \quad (3.113)$$

$$l_{i1} = a_{i1} / U_{11} \quad (3.114)$$

$$U_{ij} = a_{ij} - \sum_{s=1}^{i-1} l_{is} U_{sj} \quad 1 \leq i \leq j \quad (3.115)$$

$$l_{ij} = \left[a_{ij} - \sum_{s=1}^{j-1} l_{is} U_{sj} \right] / U_{jj} \quad i \geq j > 1 \quad (3.116)$$

Estas ecuaciones se usan en forma alternada para completar U y L. Este método suele usarse en los programas de computadora porque es muy económico en espacio de almacenamiento. No es necesario

almacenar los ceros de L o U y los unos de la diagonal de L. Además los elementos de A sólo se usan una vez y el programa puede arreglarse para reemplazar los elementos de A almacenados por los elementos de L y U.

3.3.4. METODO DE THOMAS

Este método fue desarrollado para dar solución al sistema de ecuaciones lineales representado como una matriz tridiagonal.

Dentro del método, se emplea una serie de fórmulas, llamadas de recurrencia, que simplifican el manejo de la matriz para encontrar la solución.

La determinación de las ecuaciones de recurrencia son las siguientes:

$$\begin{array}{rcl}
 & b_1 x_1 + c_1 x_2 & = d_1 \\
 a_2 x_1 + b_2 x_2 + c_2 x_3 & = d_2 \\
 a_3 x_2 + b_3 x_3 + c_3 x_4 & = d_3 \\
 \hline
 a_{n-1} x_{n-2} + b_{n-1} x_{n-1} + c_{n-1} x_n & = d_{n-1} \\
 a_n x_{n-1} + b_n x_n & = d_n
 \end{array} \tag{3.117}$$

La cual se puede expresar en forma matricial como:

$$A x = D \tag{3.118}$$

En donde:

- A = matriz de coeficientes del sistema de ecuaciones lineales
- x = vector de incógnitas a determinar
- D = vector de restricciones

La ecuación (3.118) también se puede expresar como:

$$\begin{array}{cccccccc}
 b_1 & c_1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & x_1 & d_1 \\
 a_2 & b_2 & c_2 & 0 & 0 & \dots & 0 & x_2 & d_2 \\
 0 & a_3 & b_3 & c_3 & 0 & \dots & 0 & x_3 & d_3 \\
 \hline
 0 & 0 & a_{n-1} & b_{n-1} & \dots & c_{n-1} & & x_{n-1} & d_{n-1} \\
 0 & 0 & 0 & a_n & & b_n & & x_n & d_n
 \end{array} \tag{3.119}$$

De la matriz (3.117) se toma la primera ecuación:

$$b_1 x_1 + c_1 x_1 = d_1 \tag{3.120}$$

Dividiendo entre b_1 y reagrupando para x_1 :

$$x_1 = d_1/b_1 - x_2 c_1/b_1 \tag{3.121}$$

De (3.121) definimos F_1 y g_1 para (3.120), y tenemos:

$$\left. \begin{array}{l} F_1 = c_1/b_1 \\ g_1 = d_1/b_1 \end{array} \right\} \tag{3.122}$$

Sustituyendo F_1 y g_1 en la segunda ecuación de la matriz (3.119):

$$\left. \begin{array}{l} a_2 x_1 + b_2 x_2 + c_2 x_3 = d_2 \\ a_2 (d_1/b_1 - c_1/b_1 x_2) + b_2 x_2 + c_2 x_3 = d_2 \\ a_2 d_1/b_1 + x_2 (b_2 - a_2 c_1/b_1) + c_2 x_3 = d_2 \end{array} \right\} \tag{3.123}$$

Dividiendo (3.123) ente $(b_2 - a_2 F_1)$:

$$x_2 + \frac{c_2}{b_2 - F_1 a_2} x_3 = \frac{d_2 - a_2 g_1}{b_2 - a_2 F_1} \tag{3.124}$$

De aquí se define F_2 y g_2 como:

$$\left. \begin{aligned} F_2 &= \frac{C_2}{b_2 - F_1 a_2} \\ g_2 &= \frac{d_2 - a_2 g_1}{b_2 - F_1 a_2} \end{aligned} \right\} \quad (3.125)$$

Las ecuaciones (3.125) se generalizan para dar:

$$\left. \begin{aligned} F_k &= \frac{C_k}{b_k - F_{k-1} a_k} \\ g_k &= \frac{d_k - a_k g_{k-1}}{b_k - F_{k-1} a_k} \end{aligned} \right\} \quad (3.126)$$

Finalmente, por medio de las ecuaciones de recurrencia (3.126) se obtiene la solución al sistema de ecuaciones como:

$$\left. \begin{aligned} x_n &= g_n \\ x_k &= g_k - F_k x_{k+1} \end{aligned} \right\} \quad (3.127)$$

Con $k = n-1, n-2, \dots, 2, 1$

Cuya representación matricial es:

$$\left| \begin{array}{cccccc} 1 & F_1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & F_2 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & F_3 & 0 & \dots & 0 \\ \hline 0 & \dots & 0 & 1 & \dots & F_{n-1} & \\ 0 & \dots & & 0 & \dots & 1 & \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \dots \\ x_{n-1} \\ x_n \end{array} \right| = \left| \begin{array}{c} g_1 \\ g_2 \\ g_3 \\ \dots \\ g_{n-1} \\ g_n \end{array} \right| \quad (3.128)$$

CAPITULO 4

MODELADO

4.1. CARACTERISTICAS DEL MODELO

El planteamiento del modelo se hace para una columna de destilación batch para mezclas azeotrópicas y no azeotrópicas. Las características, suposiciones, métodos y correlaciones utilizadas en este modelo son:

- Los balances de masa y energía (ecuaciones MESH) son planteados para una columna batch multietapa, multicomponente.
- La acumulación del vapor en cada etapa se considera despreciable.
- No se consideran los problemas hidráulicos de la columna.
- El perfil de presión a través de la columna se considera constante por lo que el modelo no considera la variación de la presión.
- Los perfiles de temperatura, concentración, flujo de vapor, flujo de líquido y acumulación de líquido en cada etapa se consideran variables a través de la columna.
- Para todas las etapas (excepto el condensador y el reboiler) la carga térmica es igual con cero.
- La carga del condensador y del reboiler son constantes a un tiempo fijo.
- Inicialmente todas las etapas tienen una composición igual a la composición del líquido en el reboiler de la columna.
- El perfil de concentraciones en cada etapa se considera constante a un tiempo determinado.
- Se plantea la solución del modelo en el periodo de arranque y en el periodo de producción.
- Se considera un condensador total y un reboiler parcial.
- Para la solución simultánea del sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas se utiliza el método de Gear.
- Para la solución del sistema de ecuaciones algebraicas no lineales se utiliza el método de Newton Raphson.
- Para la solución del sistema de ecuaciones algebraicas lineales se utiliza el método LU.

- Para determinar los coeficientes de actividad se utiliza el modelo UNIFAC.
- Para determinar los coeficientes de fugacidad se utiliza la correlación de Feng-Robinson.
- Para determinar las entalpías del líquido y del vapor en cada etapa se utilizan propiedades residuales, en exceso y la correlación de Feng-Robinson.

4.2. PLANTEAMIENTO DEL MODELO.

Los balances de masa y energía (ecuaciones MESH) son planteados de la siguiente forma:

- Condensador total $J = 1$
- Etapa en equilibrio $1 < J < NE$
- Reboiler parcial $J = NE$

4.2.1. PERIODO DE ARRANQUE.

En el periodo de arranque la relación de reflujo interno es igual a la unidad

$$R = \frac{L_1}{V_2} = 1 \quad (4.1)$$

4.2.1.1. CONDENSADOR TOTAL.

En la Fig. (4.1) se ilustra la etapa $J=1$ para el planteamiento de las ecuaciones MESH en el periodo de arranque

Balanco de Masa Total.

$$M_1 = 0 = V_2 - L_1 - \frac{dU_1}{dt} \quad (4.2)$$

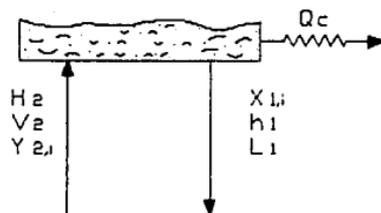


Fig. (4.1) Modelo de condensador total para el período de arranque.

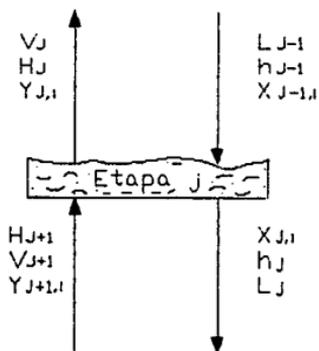


Fig. (4.2) Modelo de la etapa "J" en equilibrio para el período de arranque y producción.

Sustituyendo la ecuación (4.1) en la ecuación (4.2)

$$-\frac{dU_i}{dt} = 0 \quad (4.2.1)$$

Balance por Componentes.

La variación de la acumulación en la etapa $J=1$ es igual a cero debido a que la relación de reflujo es igual a la unidad en el periodo de arranque. Sin embargo, la variación de la acumulación parcial de cada componente varía con respecto al tiempo por lo que el balance de masa por componentes es

$$M_{i,t} = 0 = V_2 K_{2,i} X_{2,i} - (R V_2) X_{1,i} - \frac{d(U_1 X_{1,i})}{dt} \quad (4.3)$$

Balance de Energía.

Del balance de masa total se tiene que no hay variación en la acumulación del líquido, y como la entalpía depende de la temperatura y no del tiempo, entonces

$$H_1 = 0 = V_2 h_2 - (R V_2) h_1 - Q_c \quad (4.4)$$

Restricciones Mol.

Debido a que el condensador total no es una etapa en equilibrio sólo se consideran las fracciones del líquido

$$(Sx)_1 = 0 = \sum_{i=1}^{Nc} X_{1,i} - 1 \quad (4.5)$$

4.2.1.2. ETAPA EN EQUILIBRIO J (1 < J < NE).

En la Fig. (4.2) se ilustra la etapa 1 < J < NE para el planteamiento de las ecuaciones MESH.

Balance de Masa Total.

$$M_J = 0 = V_{J+1} + L_{J-1} - V_J - L_J - \frac{dU_J}{dt} \quad (4.6)$$

Balance de Masa por Componentes.

$$M_{J,i} = 0 = V_{J+1} K_{J+1,i} X_{J+1,i} + L_{J-1} X_{J-1,i} - V_J K_{J,i} X_{J,i} - L_J X_{J,i} - \frac{d(U_J X_{J,i})}{dt} \quad (4.7)$$

Balance de Energía.

$$H_J = 0 = V_{J+1} H_{J+1} + L_{J-1} h_{J-1} - V_J H_J - L_J h_J - h_J \frac{dU_J}{dt} \quad (4.8)$$

Restricciones Mol.

$$(S_x)_J = 0 = \sum_{i=1}^{NC} X_{J,i} - 1 \quad (4.9)$$

$$(S_y)_J = 0 = \sum_{i=1}^{NC} K_{J,i} X_{J,i} - 1 \quad (4.10)$$

4.2.1.3. ETAPA EN EQUILIBRIO N.

En la Fig. (4.3) se ilustra la etapa N para el planteamiento de las ecuaciones MESH.

Balance de Masa Total.

$$M_N = 0 = L_{N-1} - V_N - \frac{dU_N}{dt} \quad (4.11)$$

Balance de Masa por Componentes.

$$M_{N,i} = 0 = L_{N-1} X_{N-1,i} - V_N K_{N,i} X_{N,i} - \frac{d(U_N X_{N,i})}{dt} \quad (4.12)$$

Balance de Energía.

$$H_N = 0 = L_{N-1} h_{N-1} - V_N H_N - h_N \frac{dU_N}{dt} \quad (4.13)$$

Restricciones Mol.

$$(S_x)_N = 0 = \sum_{i=1}^{NC} X_{N,i} - 1 \quad (4.14)$$

$$(S_y)_N = 0 = \sum_{i=1}^{NC} K_{N,i} X_{N,i} - 1 \quad (4.15)$$

4.2.2. PERIODO DE PRODUCCION.

El periodo de producción se caracteriza por la obtención de destilado, por lo que la relación de reflujo interno es diferente a la unidad.

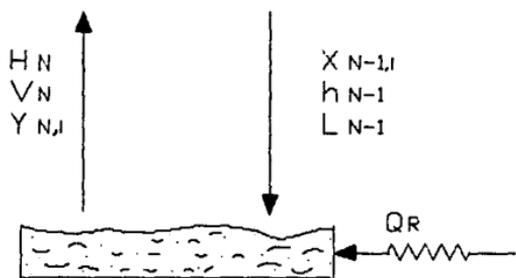


Fig. (4.3) Modelo del reboiler total para el período de arranque y producción.

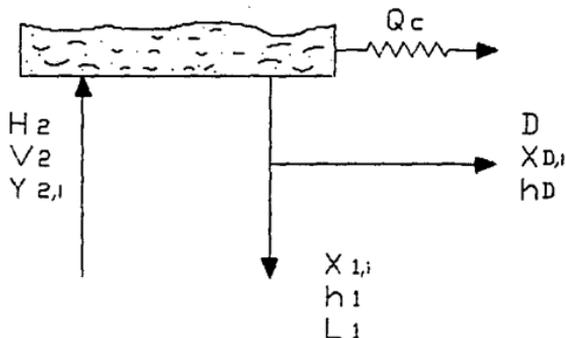


Fig. (4.4) Modelo del condensador total para el período de producción.

4.2.2.1. CONDENSADOR TOTAL.

En la Fig. (4.4) se ilustra la etapa J=1 para el planteamiento de las ecuaciones MESH en el periodo de producción.

Balance de Masa Total.

Aplicando la relación de reflujo interno, ecuación (4.1), el balance de masa total está definido por

$$M_1 = 0 = V_2 (1 - R) - D - \frac{dU_1}{dt} \quad (4.16)$$

Balance de Masa por Componentes.

$$M_{1,i} = 0 = V_2 k_{2,i} x_{2,i} - (V_2 R) X_{1,i} - D X_{1,i} - \frac{d(U_1 X_{1,i})}{dt} \quad (4.17)$$

Balance de Energía.

$$H_1 = 0 = V_2 (H_2 - R h_1) - D h_1 - h_1 \frac{dU_1}{dt} - Q_c \quad (4.18)$$

Restricciones Mol.

$$(S_{x,i}) = 0 = \sum_{i=1}^{NC} X_{1,i} - 1 \quad (4.19)$$

4.2.2.2. ETAPA EN EQUILIBRIO J (1 < J < NE)

Las ecuaciones (4.6) a (4.10) correspondientes al periodo de arranque aplican al periodo de producción.

4.2.2.3. ETAPA EN EQUILIBRIO N.

Las ecuaciones (4.11) a (4.15) correspondientes al periodo de arranque aplican al periodo de producción.

4.3. APLICACION DEL METODO DE GEAR.

El sistema de ecuaciones MESH generado de los balances de masa y energía es un sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas no lineales, por lo que para formar un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales se aplica el método de Gear.

4.3.1. PREDICTOR DE GEAR Y VECTOR DE NORDSIECK.

Aplicando el predictor del método de Gear definido por la ecuación (3.33) y el vector de Nordsieck definido por la ecuación (3.39) al sistema de variables del modelo se genera el siguiente sistema de ecuaciones

Flujo de Vapor en Cualquier Etapa.

$$\tilde{V}_J = V_J^0 + \Delta t V_J^{0'} + \frac{-\Delta t^2}{2} V_J^{0''} \quad (4.20)$$

$$\Delta t \tilde{V}_J' = \Delta t V_J^{0'} + \Delta t^2 V_J^{0''} \quad (4.21)$$

$$\frac{-\Delta t^2}{2} \tilde{V}_J'' = \frac{-\Delta t^2}{2} V_J^{0''} \quad (4.22)$$

Acumulación del Líquido en Cualquier Etapa

$$\tilde{U}_J = U_J^0 + \Delta t U_J^{0'} + \frac{-\Delta t^2}{2} U_J^{0''} \quad (4.23)$$

$$\Delta t \bar{U}_j = \Delta t U_j^{o'} + \Delta t^2 U_j^{o''} \quad (4.24)$$

$$\frac{-\Delta t^2}{2} \bar{U}_j'' = \frac{-\Delta t^2}{2} U_j^{o''} \quad (4.25)$$

Flujo de Destilado.

$$\bar{D} = D^o + \Delta t D^{o'} + \frac{-\Delta t^2}{2} D^{o''} \quad (4.26)$$

$$\Delta t \bar{D}' = \Delta t D^{o'} + \Delta t^2 D^{o''} \quad (4.27)$$

$$\frac{-\Delta t^2}{2} \bar{D}'' = \frac{-\Delta t^2}{2} D^{o''} \quad (4.28)$$

Fracción Mol del Líquido en Cada Etapa.

$$\bar{x}_{j,i} = x_{j,i}^o + \Delta t x_{j,i}^{o'} + \frac{-\Delta t^2}{2} x_{j,i}^{o''} \quad (4.29)$$

$$\Delta t \bar{x}_{j,i}' = \Delta t x_{j,i}^{o'} + \Delta t^2 x_{j,i}^{o''} \quad (4.30)$$

$$\frac{-\Delta t^2}{2} \bar{x}_{j,i}'' = \frac{-\Delta t^2}{2} x_{j,i}^{o''} \quad (4.31)$$

Entalpía de Vapor en cada Etapa.

$$\bar{H}_j = H_j^o + \Delta t H_j^{o'} + \frac{-\Delta t^2}{2} H_j^{o''} \quad (4.32)$$

$$\Delta t \bar{H}_j' = \Delta t H_j^{o'} + \Delta t^2 H_j^{o''} \quad (4.33)$$

$$-\frac{\Delta t^2}{2} \ddot{H}_J^{1'} = -\frac{\Delta t^2}{2} \ddot{H}_J^{0'1'} \quad (4.34)$$

Flujo de Líquido en Cada Etapa.

$$\tilde{L}_J = L_J^0 + \Delta t L_J^{0'} + \frac{\Delta t^2}{2} L_J^{0'1'} \quad (4.35)$$

$$\Delta t \dot{\tilde{L}}_J^{1'} = \Delta t L_J^{0'} + \Delta t^2 L_J^{0'1'} \quad (4.36)$$

$$-\frac{\Delta t^2}{2} \ddot{\tilde{L}}_J^{1'} = -\frac{\Delta t^2}{2} \ddot{L}_J^{0'1'} \quad (4.37)$$

Carga Térmica del Condensador.

$$\tilde{Q}_c = Q_c^0 + \Delta t Q_c^{0'} + \frac{\Delta t^2}{2} Q_c^{0'1'} \quad (4.38)$$

$$\Delta t \dot{\tilde{Q}}_c^{1'} = \Delta t Q_c^{0'} + \Delta t^2 Q_c^{0'1'} \quad (4.39)$$

$$-\frac{\Delta t^2}{2} \ddot{\tilde{Q}}_c^{1'} = -\frac{\Delta t^2}{2} \ddot{Q}_c^{0'1'} \quad (4.40)$$

Carga Térmica del Reboiler.

$$\tilde{Q}_R = Q_R^0 + \Delta t Q_R^{0'} + \frac{\Delta t^2}{2} Q_R^{0'1'} \quad (4.41)$$

$$\Delta t \dot{\tilde{Q}}_R^{1'} = \Delta t Q_R^{0'} + \Delta t^2 Q_R^{0'1'} \quad (4.42)$$

$$-\frac{\Delta t^2}{2} \ddot{\tilde{Q}}_R^{1'} = -\frac{\Delta t^2}{2} \ddot{Q}_R^{0'1'} \quad (4.43)$$

Donde:

El superíndice (o) denota la función evaluada a condiciones iniciales.

El superíndice (o') denota la primera derivada de la función con respecto al tiempo evaluada a condiciones iniciales.

El superíndice (o'') denota la segunda derivada de la función con respecto al tiempo evaluada a condiciones iniciales.

4.3.2. SISTEMA DE ECUACIONES ALGEBRAICAS NO LINEALES.

Sustituyendo el sistema de ecuaciones (4.23) a (4.43) para formar la función $G(b)=0$ del método de Gear definida por la ecuación (3.32) se genera un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales.

4.3.2.1. PERIODO DE ARRANQUE.

Primera Etapa (J=1).

$$\begin{aligned} \text{FII}_{1,i} = 0 &= (\tilde{V}_2 + \beta_{-1} a_2) K_{2,i} (\tilde{X}_{2,i} + \beta_{-1} dz_i) \\ &- (\tilde{V}_2 + \beta_{-1} a_2) R (\tilde{X}_{1,i} + \beta_{-1} d_{1,i}) \\ &- \frac{1}{\Delta t} (\Delta t \tilde{U}_1' + c_1) - \frac{1}{\Delta t} (\Delta t \tilde{X}_{1,i}' + d_{1,i}) \end{aligned} \quad (4.44)$$

$$\begin{aligned} \text{FIII}_1 = 0 &= (\tilde{V}_2 + \beta_{-1} a_2) (\tilde{H}_2 + \beta_{-1} f_2) - (\tilde{V}_2 + \beta_{-1} a_2) R h_1 \\ &- (\tilde{Q}_c + \beta_{-1} qc) \end{aligned} \quad (4.45)$$

$$\text{FIV}_1 = 0 = \sum_{i=1}^{NC} (\tilde{X}_{1,i} + \beta_{-1} d_{1,i}) - 1 \quad (4.46)$$

Segunda Etapa (J=2).

$$\begin{aligned}
 F_{I2} = 0 &= (\tilde{V}_2 + \beta_{-1} a_2) - (\tilde{L}_2 + \beta_{-1} b_2) \\
 &- \frac{1}{\Delta t} (\Delta t \tilde{U}_2' + c_2) \quad (4.47)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F_{II2,i} = 0 &= (\tilde{V}_2 + \beta_{-1} a_2) K_{2,i} (\tilde{X}_{2,i} + \beta_{-1} d_{2,i}) \\
 &- (\tilde{V}_2 + \beta_{-1} a_2) k_{2,i} (\tilde{X}_{2,i} + \beta_{-1} d_{2,i}) \\
 &- (\tilde{V}_2 + \beta_{-1} a_2) R (\tilde{X}_{2,i} + \beta_{-1} d_{2,i}) \\
 &- (\tilde{L}_2 + \beta_{-1} b_2) (\tilde{X}_{2,i} + \beta_{-1} d_{2,i}) \\
 &- \frac{1}{\Delta t} (\Delta t \tilde{U}_2' + c_2) - \frac{1}{\Delta t} (\Delta t \tilde{X}_{2,i}' + d_{2,i}) \quad (4.48)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F_{III2} = 0 &= (\tilde{V}_2 + \beta_{-1} a_2) (\tilde{H}_2 + \beta_{-1} f_2) + (\tilde{V}_2 + \beta_{-1} a_2) R h_2 \\
 &- (\tilde{V}_2 + \beta_{-1} a_2) (\tilde{H}_2 + \beta_{-1} f_2) - (\tilde{L}_2 + \beta_{-1} b_2) h_2 \\
 &- \frac{h_2}{\Delta t} (\Delta t \tilde{U}_2' + c_2) \quad (4.49)
 \end{aligned}$$

$$F_{IV2} = 0 = \sum_{i=1}^{NC} (\tilde{X}_{2,i} + \beta_{-1} d_{2,i}) - 1 \quad (4.50)$$

$$F_{V2} = 0 = \sum_{i=1}^{NC} k_{2,i} (\tilde{X}_{2,i} + \beta_{-1} d_{2,i}) - 1 \quad (4.51)$$

Etapa J (2 < J < NE).

$$\begin{aligned}
 FII_J = & (\tilde{V}_{J+1} + \beta_{-1} a_{J+1}) + (\tilde{L}_{J-1} + \beta_{-1} b_{J-1}) - (\tilde{V}_J + \beta_{-1} a_J) \\
 & - (\tilde{L}_J + \beta_{-1} b_J) - \frac{1}{\Delta t} (\Delta t \tilde{U}_J' + c_J) \quad (4.52)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 FIII_{J,i} = 0 = & (\tilde{V}_{J+1} + \beta_{-1} a_{J+1}) K_{J+1,i} (\tilde{X}_{J+1,i} + \beta_{-1} d_{J+1,i}) \\
 & + (\tilde{L}_{J-1} + \beta_{-1} b_{J-1}) (\tilde{X}_{J-1,i} + \beta_{-1} d_{J-1,i}) \\
 & - (\tilde{V}_J + \beta_{-1} a_J) K_{J,i} (\tilde{X}_{J,i} + \beta_{-1} d_{J,i}) \\
 & - (\tilde{L}_J + \beta_{-1} b_J) (\tilde{X}_{J,i} + \beta_{-1} d_{J,i}) \\
 & - \frac{1}{\Delta t} (\Delta t \tilde{U}_J' + c_J) - \frac{1}{\Delta t} (\Delta t \tilde{X}_{J,i}' + d_{J,i}) \quad (4.53)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 FIII_J = & (\tilde{V}_{J+1} + \beta_{-1} a_{J+1}) (\tilde{H}_{J+1} + \beta_{-1} f_{J+1}) \\
 & + (\tilde{L}_{J-1} + \beta_{-1} b_{J-1}) h_{J-1} - (\tilde{V}_J + \beta_{-1} a_J) (\tilde{H}_J + \beta_{-1} f_J) \\
 & - (\tilde{L}_J + \beta_{-1} b_J) h_J - \frac{h_J}{\Delta t} (\Delta t \tilde{U}_J' + c_J) \quad (4.54)
 \end{aligned}$$

$$FIV_J = 0 = \sum_{i=1}^{NC} (\tilde{X}_{J,i} + \beta_{-1} d_{J,i}) - 1 \quad (4.55)$$

$$FV_J = 0 = \sum_{i=1}^{NC} K_{J,i} (\tilde{X}_{J,i} + \beta_{-1} d_{J,i}) - 1 \quad (4.56)$$

Etapla N.

$$\begin{aligned}
 F_{IN} = 0 &= (\bar{L}_{N-1} + \beta_{-1} b_{N-1}) - (\bar{V}_N + \beta_{-1} a_N) \\
 &- \frac{1}{\Delta t} (\Delta t \bar{U}_N' + c_N) \quad (4.57)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F_{IIN,i} = 0 &= (\bar{L}_{N-1} + \beta_{-1} b_{N-1}) (\bar{X}_{N-1,i} + \beta_{-1} d_{N-1,i}) \\
 &- (\bar{V}_N + \beta_{-1} a_N) K_{N,i} (\bar{X}_{N,i} + \beta_{-1} d_{N,i}) \\
 &- \frac{1}{\Delta t} (\Delta t \bar{U}_N' + c_N) - \frac{1}{\Delta t} (\bar{X}_{N,i} + d_{N,i}) \quad (4.58)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F_{IIIN} = 0 &= (\bar{L}_{N-1} + \beta_{-1} b_{N-1}) h_{N-1} + (\bar{Q}_N + \beta_{-1} q_N) \\
 &- (\bar{V}_N + \beta_{-1} a_N) (\bar{H}_N + \beta_{-1} f_N) \\
 &- \frac{h_N}{\Delta t} (\Delta t \bar{U}_N' + c_N) \quad (4.59)
 \end{aligned}$$

$$F_{IVN} = 0 = \sum_{i=1}^{NC} (\bar{X}_{N,i} + \beta_{-1} d_{N,i}) - 1 \quad (4.60)$$

$$F_{V_N} = 0 = \sum_{i=1}^{Nc} K_{N,i} (\bar{X}_{N,i} + \beta_{-1} d_{N,i}) - 1 \quad (4.61)$$

Para el periodo de arranque se tienen $NE(NC+4) - 2$ ecuaciones con $NE(NC+4) - 2$ incógnitas por lo que los grados de libertad en el sistema son igual con cero.

El sistema de ecuaciones (4.44) a (4.61) forma una matriz tridiagonal como la que se muestra en la Fig. (4.5). Este sistema de ecuaciones esta formado por ecuaciones algebraicas no lineales por lo que se utiliza el método de Newton Raphson para su solución (método explicado en la sección 3.4.1.).

4.3.2.2. PERIODO DE PRODUCCION.

Primera Etapa (J=1).

$$\begin{aligned}
 FI_1 = 0 = & (\tilde{V}_2 + \beta_{-1} a_2) (1 - R) - (\tilde{D} + \beta_{-1} g) \\
 & - \frac{1}{\Delta t} (\Delta t \tilde{U}_1' + c_1) \quad (4.62)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 FII_{1,i} = 0 = & (\tilde{V}_2 + \beta_{-1} a_2) K_{2,i} (\tilde{X}_{2,i} + \beta_{-1} d_{2,i}) \\
 & - (\tilde{V}_2 + \beta_{-1} a_2) R (\tilde{X}_{2,i} + \beta_{-1} d_{2,i}) \\
 & - (\tilde{D} + \beta_{-1} g) (\tilde{X}_{2,i} + \beta_{-1} d_{2,i}) \\
 & - \frac{1}{\Delta t} (\Delta t \tilde{U}_1' + c_1) - \frac{1}{\Delta t} (\Delta t \tilde{X}_{2,i}' + d_{2,i}) \quad (4.63)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 FIII_1 = 0 = & (\tilde{V}_2 + \beta_{-1} a_2) (\tilde{H}_2 + \beta_{-1} f_2) - (\tilde{V}_2 + \beta_{-1} a_2) R h_1 \\
 & - (\tilde{D} + \beta_{-1} g) h_1 - \frac{h_1}{\Delta t} (\Delta t \tilde{U}_1' + c_1) \\
 & - (\tilde{D}c + \beta_{-1} qc) \quad (4.64)
 \end{aligned}$$

$$FIV_1 = 0 = \sum_{l=1}^{NC} (\tilde{X}_{1,l} + \beta_{-1} d_{1,l}) - 1 \quad (4.65)$$

Segunda Etapa (J=2).

$$FI_2 = 0 = (\tilde{V}_2 + \beta_{-1} a_2) + (\tilde{V}_2 + \beta_{-1} a_2) (R-1) - (\tilde{L}_2 + \beta_{-1} b_2) - \frac{1}{\Delta t} (\Delta t \tilde{U}_2' + c_2) \quad (4.66)$$

$$\begin{aligned} FII_{2,l} = 0 = & (\tilde{V}_2 + \beta_{-1} a_2) K_{2,l} (\tilde{X}_{2,l} + \beta_{-1} d_{2,l}) \\ & + (\tilde{V}_2 + \beta_{-1} a_2) R (\tilde{X}_{1,l} + \beta_{-1} d_{1,l}) \\ & - (\tilde{V}_2 + \beta_{-1} a_2) K_{2,l} (\tilde{X}_{2,l} + \beta_{-1} d_{2,l}) \\ & - (\tilde{L}_2 + \beta_{-1} b_2) (\tilde{X}_{2,l} + \beta_{-1} d_{2,l}) \\ & - \frac{1}{\Delta t} (\Delta t \tilde{U}_2' + c_2) - \frac{1}{\Delta t} (\Delta t \tilde{X}_{2,l}' + d_{2,l}) \end{aligned} \quad (4.67)$$

$$\begin{aligned} FIII_2 = 0 = & (\tilde{V}_2 + \beta_{-1} a_2) (\tilde{H}_2 + \beta_{-1} f_2) + (\tilde{V}_2 + \beta_{-1} a_2) R h_2 \\ & - (\tilde{V}_2 + \beta_{-1} a_2) (\tilde{H}_2 + \beta_{-1} f_2) - (\tilde{L}_2 + \beta_{-1} b_2) h_2 \\ & - \frac{h_2}{\Delta t} (\Delta t \tilde{U}_2' + c_2) \end{aligned} \quad (4.68)$$

$$FIV_2 = 0 = \sum_{l=1}^{NC} (\tilde{X}_{2,l} + \beta_{-1} d_{2,l}) - 1 \quad (4.69)$$

$$FV_2 = 0 = \sum_{l=1}^{NC} K_{2,l} (\tilde{X}_{2,l} + \beta_{-1} d_{2,l}) - 1 \quad (4.70)$$

Etapa J ($2 < J < NE$).

Las ecuaciones (4.52) a (4.56) correspondientes al periodo de arranque aplican para el periodo de producción.

Etapa N.

Las ecuaciones (4.57) a (4.61) correspondientes al periodo de arranque aplican para el periodo de producción.

Para el periodo de producción se tienen $NE(NE+4) - 1$ ecuaciones con $NE(NE+4) - 1$ incógnitas por lo que los grados de libertad son igual con cero.

El sistema de ecuaciones (4.52) a (4.70) forma una matriz tridiagonal como la que se muestra en la Fig. (4.5). Este sistema de ecuaciones está formado por ecuaciones algebraicas no lineales por lo que se utiliza el método de Newton Raphson para su solución (método explicado en la sección 3.4.1.).

4.3.3. CORRECTOR DE GEAR.

Como último paso el método de Gear determina el valor de la variable al siguiente tiempo utilizando el corrector de Gear ecuación (3.33).

Flujo de Vapor al Tiempo $(t_n + \Delta t)$.

$$V_J^{(n+1)} = \tilde{V}_J + 2/3 a_J \quad (4.71)$$

$$\Delta t V_J^{(n+1)} = \Delta t \tilde{V}_J + a_J \quad (4.72)$$

$$-\frac{\Delta t^2}{2} V_J^{(n+1)} = -\frac{\Delta t^2}{2} \tilde{V}_J + 1/3 a_J \quad (4.73)$$

Acumulación de Líquido al Tiempo $(tn+\Delta t)$.

$$U_J^{(n+1)} = \bar{U}_J + 2/3 c_J \quad (4.74)$$

$$\Delta t U_J^{(n+1)} = \Delta t \bar{U}_J + c_J \quad (4.75)$$

$$\frac{-\Delta t^2}{2} U_J^{(n+1)} = \frac{-\Delta t^2}{2} \bar{U}_J + 1/3 c_J \quad (4.76)$$

Flujo de Destilado al Tiempo $(tn+\Delta t)$.

$$D^{(n+1)} = \bar{D} + 2/3 g \quad (4.77)$$

$$\Delta t D^{(n+1)} = \Delta t \bar{D} + g \quad (4.78)$$

$$\frac{-\Delta t^2}{2} D^{(n+1)} = \frac{-\Delta t^2}{2} \bar{D} + 1/3 g \quad (4.79)$$

Fracción mol del líquido al tiempo $(tn+\Delta t)$.

$$X_{J,i}^{(n+1)} = \bar{X}_{J,i} + 2/3 d_{J,i} \quad (4.80)$$

$$\Delta t X_{J,i}^{(n+1)} = \Delta t \bar{X}_{J,i} + d_{J,i} \quad (4.81)$$

$$\frac{-\Delta t^2}{2} X_{J,i}^{(n+1)} = \frac{-\Delta t^2}{2} \bar{X}_{J,i} + 1/3 d_{J,i} \quad (4.82)$$

Entalpía de Vapor al Tiempo $(tn+\Delta t)$.

$$H_J^{(n+1)} = \bar{H}_J + 2/3 f_J \quad (4.83)$$

$$\Delta t H_J^{(n+1)} = \Delta t \tilde{H}_J^1 + f_J \quad (4.84)$$

$$-\frac{\Delta t^2}{2} \ddot{H}_J^{(n+1)} = -\frac{\Delta t^2}{2} \tilde{H}_J^{1'} + 1/3 f_J \quad (4.85)$$

Flujo de Líquido al Tiempo $(t_n + \Delta t)$.

$$L_J^{(n+1)} = \tilde{L}_J + 2/3 b_J \quad (4.86)$$

$$\Delta t L_J^{(n+1)} = \Delta t \tilde{L}_J^1 + b_J \quad (4.87)$$

$$-\frac{\Delta t^2}{2} \ddot{L}_J^{(n+1)} = -\frac{\Delta t^2}{2} \tilde{L}_J^{1'} + 1/3 b_J \quad (4.88)$$

Carga Térmica del Condensador al Tiempo $(t_n + \Delta t)$.

$$Q_c^{(n+1)} = \tilde{Q}_c + 2/3 q_c \quad (4.89)$$

$$\Delta t Q_c^{(n+1)} = \Delta t \tilde{Q}_c^1 + q_c \quad (4.90)$$

$$-\frac{\Delta t^2}{2} \ddot{Q}_c^{(n+1)} = -\frac{\Delta t^2}{2} \tilde{Q}_c^{1'} + 1/3 q_c \quad (4.91)$$

Carga térmica del Reboiler al tiempo $(t_n + \Delta t)$.

$$Q_R^{(n+1)} = \tilde{Q}_R + 2/3 q_R \quad (4.92)$$

$$\Delta t Q_R^{(n+1)} = \Delta t \tilde{Q}_R^1 + q_R \quad (4.93)$$

$$-\frac{\Delta t^2}{2} \ddot{Q}_R^{(n+1)} = -\frac{\Delta t^2}{2} \tilde{Q}_R^{1'} + 1/3 q_R \quad (4.94)$$

En donde las incógnitas a_j , b_j , c_j , $d_{j,i}$, f_j , g_j , q_c y q_R son determinadas al resolver el sistema de ecuaciones (4.44) a (4.61) y (4.52) a (4.70) correspondientes al periodo de arranque y periodo de producción respectivamente.

4.4 ALGORITMO DE CALCULO.

Paso 1. Suponer un valor inicial aproximado para las siguientes variables en todas las etapas.

U_j = Acumulación del líquido (mol).

V_j = Flujo de vapor (mol/hr).

L_j = Flujo de líquido (mol/hr).

$X_{j,i}$ = Fracción de líquido (adimensional).

$Y_{j,i}$ = Fracción de vapor (adimensional).

T_j = Temperatura ($^{\circ}K$).

Q_c = Carga del condensador (BTU/mol).

Q_R = Carga del reboiler (BTU/mol).

D = destilado (mol/hr).

Paso 2. Especificar el intervalo de tiempo a utilizar (Δt) y la relación de reflujo interno ecuación (4.1).

Paso 3. Determinar la constante de equilibrio con la ecuación (2.30).

Paso 4. Determinar la entalpía de mezcla del vapor y del líquido con la ecuación (2.202) y (2.203) respectivamente.

Paso 5. Resolver las ecuaciones (4.44) a (4.61) para el periodo de arranque y las ecuaciones (4.52) a (4.70) para el periodo de producción.

Paso 6. Sustituir las variables a_j , b_j , c_j , $d_{j,i}$, f_j , g_j , q_r y q_c determinadas en el paso 5 en las ecuaciones (4.71) a (4.94) para determinar el valor de las variables al tiempo $t+\Delta t$.

Paso 7. Determinar la temperatura al siguiente tiempo aplicando el método de Newton Raphson a la ecuación (2.202).

Paso 8. Cuando la columna alcance el equilibrio durante el periodo de producción ir al paso 10. Si la columna no ha alcanzado el equilibrio regresar al paso 3 con el nuevo valor de todas las variables y $t_{n+1} = t_n + \Delta t$.

Paso 9. Si durante el periodo de producción la mezcla azeotrópica ha sido totalmente retirada de la columna ir al paso 10. si no regresar al paso 3 con el nuevo valor de todas las variables y $t_{n+1} = t_n + \Delta t$.

Paso 10. Fin del algoritmo de cálculo.

4.5 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROGRAMA.

Para la elaboración del programa se utilizó el lenguaje FORTRAN 77.

En la Fig. (4.6) se muestra el diagrama de flujo del programa.

El programa principal es llamado batch y hace uso de todas las subrutinas mostradas en el diagrama de flujo.

- DATA: Subrutina que se utiliza para introducir toda la información que requiere el programa.
- EQUIL: Subrutina que calcula la constante de equilibrio de cualquier componente en todas las etapas y hace uso de las subrutinas COEAC, UNIFA, SYSTM, GREF, GCOMB, GRES, COFUL, COFUV, PAP, PAM, Y FAC.
- COEAC: Subrutina que calcula los coeficientes de actividad de mezclas. Hace uso de las subrutinas UNIFA, SYSTM, GREF, GRES Y GCOMB.
- UNIFA: Subrutina que calcula los coeficientes de actividad. Hace uso de las subrutinas SYSTM, GREF, GCOMB Y GRES.
- SYSTM: Esta subrutina lleva a cabo la formación de la matriz compacta de parámetros de UNIFA.
- GREF: Subrutina que calcula los coeficientes de actividad residuales de referencia.
- GRES: Subrutina que determina la parte residual de los coeficientes de actividad.

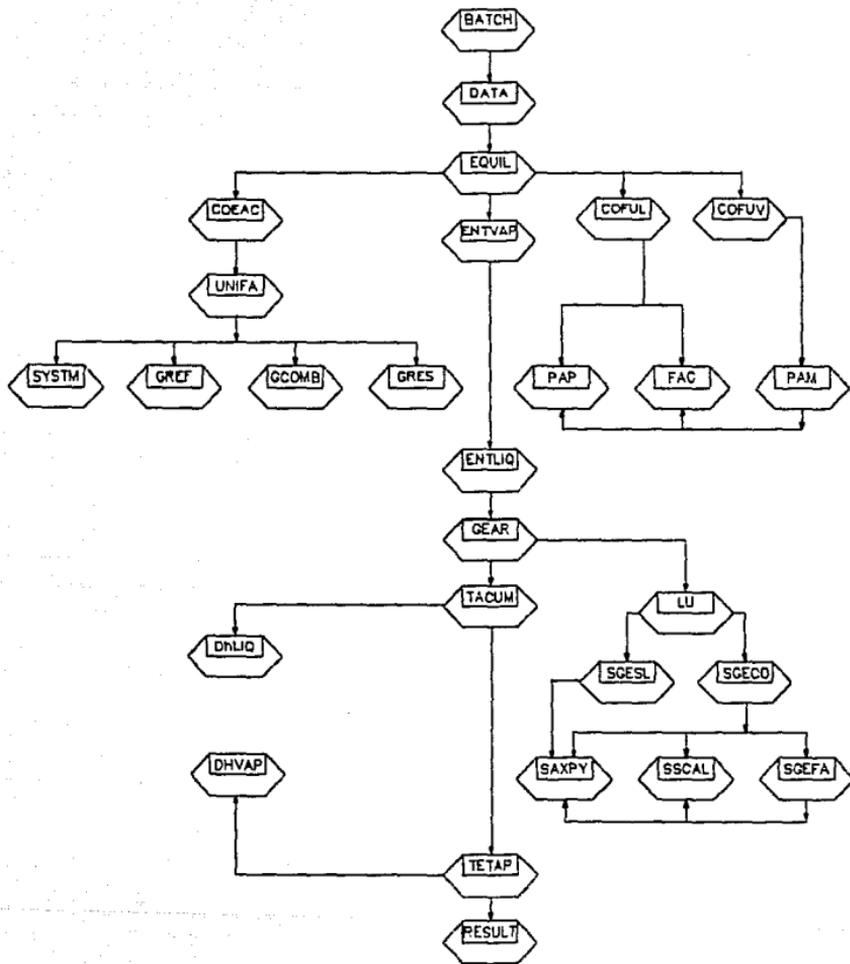


FIG. (4.8) DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROGRAMA.

- GDCMB: Subrutina que determina la parte combinatoria de los coeficientes de actividad.
- COFUV: Subrutina que calcula los coeficientes de fugacidad parcial para la fase de vapor. Utiliza las subrutinas FAM, FAC y FAF.
- COFUL: Subrutina que calcula los coeficientes de fugacidad para sustancias puras en fase líquida. Hace uso de las subrutinas FAF y FAC.
- FAM: Subrutina que calcula los parámetros de la ecuación de Peng-Robinson para mezclas en fase vapor. Hace uso de las subrutinas FAF y FAC.
- FAF: Subrutina que calcula los parámetros de la ecuación de Peng-Robinson para sustancias puras.
- FAC: Subrutina que calcula los raíces de la ecuación cubica de Peng-Robinson.
- ENTVAP: Subrutina que calcula la entalpia real de la mezcla en la fase vapor utilizando propiedades residuales.
- ENTLIQ: Subrutina que calcula la entalpia real de la mezcla en la fase líquida utilizando propiedades en exceso.
- GEAR: Subrutina que aplica el método de Gear para resolver el sistema de ecuaciones MESH. Hace uso de las subrutinas LU, SGESL, SGECD, SAXPY, SSCAL y SGEFA.
- LU: Subrutina que aplica el método de LU para resolver el sistema de ecuaciones algebraicas que resultan de la aplicación del método de Gear al conjunto de ecuaciones MESH.
- TACUM: Subrutina que calcula la temperatura de la primera etapa (acumulador) mediante el balance de energía. Hace uso de la subrutina DhLIQ.
- DhLIQ: Subrutina que calcula la derivada de la entalpia del líquido de forma numérica.
- TETAP: Subrutina que calcula la temperatura para las etapas en equilibrio. Hace uso de la subrutina DHVAP.

DHVAP: Subrutina que calcula la derivada de la entalpia de vapor de forma numérica.

RESULT: Subrutina que se utiliza para obtener la información que genera el programa.

C A P I T U L O 5

APLICACION DEL MODELO

5.1. CASO 1.

Destilación Batch Cuyos Componentes no Forman un Azeótropo.

Características de la columna :

La columna tiene un condensador total, doce platos y un reboiler parcial.

La carga al alambique es la siguiente:

C_6H_6	2.5 mol
$i-C_4H_{10}$	7.5 mol
$n-C_4H_{10}$	12.5 mol
$i-C_5H_{12}$	10.0 mol
$n-C_5H_{12}$	17.5 mol

La acumulación en cada etapa es la siguiente:

Etapa	Acumulación (mol)
1 (condensador)	4
2 a 13	1
14 (reboiler)	34

RESULTADOS PARA EL PERIODO DE ARRANQUE.

Condensador Total.

Tiempo (min)	X(C ₂ H ₆)	X(i-C ₄ H ₁₀)	X(n-C ₄ H ₁₀)	X(n-C ₅ H ₁₂)	X(i-C ₅ H ₁₂)
0	0.05	0.15	0.25	0.35	0.20
10	0.23	0.27	0.35	0.11	0.04
20	0.32	0.31	0.37	0.00	0.00
30	0.37	0.30	0.33	0.00	0.00
40	0.43	0.28	0.28	0.00	0.01
50	0.48	0.29	0.22	0.01	--
60	0.47	0.34	0.19	0.00	--
70	0.44	0.39	0.17	--	--
80	0.42	0.39	0.19	--	--
90	0.43	0.36	0.21	--	--
100	0.42	0.36	0.22	--	--
110	0.46	0.36	0.18	--	--
120	0.46	0.38	0.16	--	--
130	0.45	0.39	0.16	--	--
140	0.45	0.37	0.18	--	--
150	0.46	0.38	0.16	--	--
160	0.46	0.40	0.14	--	--

PERIODO DE ARRANQUE

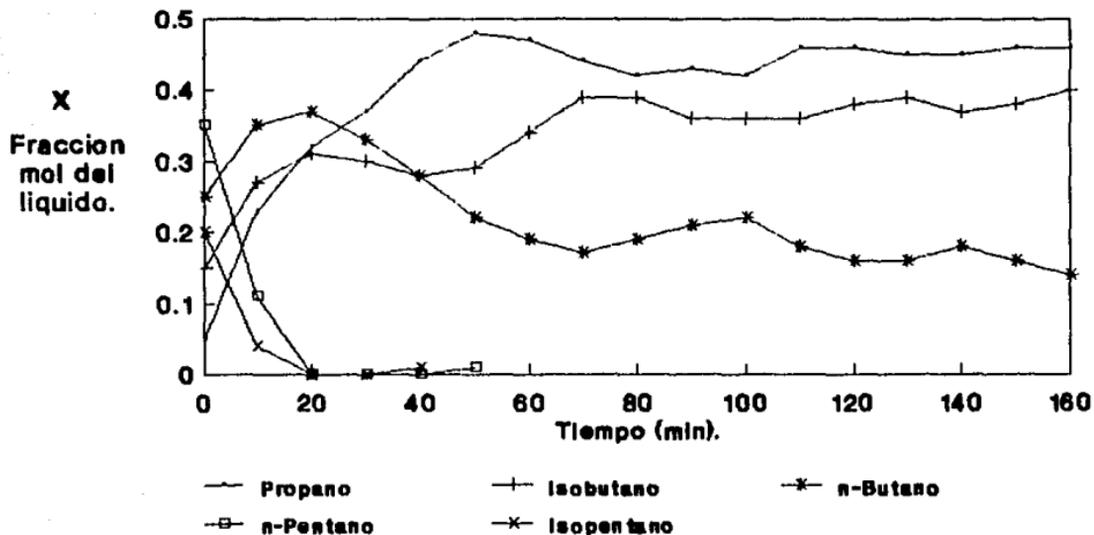


Fig. (5.1) Variacion de la composicion en el condensador.

Reboiler Parcial.

Tiempo (min)	X(C ₆ H ₆)	X(i-C ₆ H ₁₀)	X(n-C ₆ H ₁₀)	X(n-C ₅ H ₁₂)	X(i-C ₅ H ₁₂)
0	0.05	0.15	0.25	0.35	0.20
10	0.02	0.11	0.21	0.42	0.24
20	0.01	0.06	0.19	0.44	0.30
30	0.00	0.06	0.16	0.46	0.32
40	0.00	0.10	0.14	0.48	0.28
50	0.01	0.12	0.16	0.43	0.28
60	0.00	0.11	0.21	0.43	0.25
70	--	0.08	0.23	0.47	0.22
80	--	0.05	0.26	0.46	0.23
90	--	0.03	0.23	0.48	0.26
100	--	0.04	0.19	0.49	0.28
110	--	0.07	0.17	0.50	0.26
120	--	0.06	0.18	0.50	0.26
130	--	0.09	0.17	0.49	0.25
140	--	0.08	0.18	0.47	0.27
150	--	0.08	0.19	0.45	0.28
160	--	0.07	0.20	0.47	0.26

PERIODO DE ARRANQUE

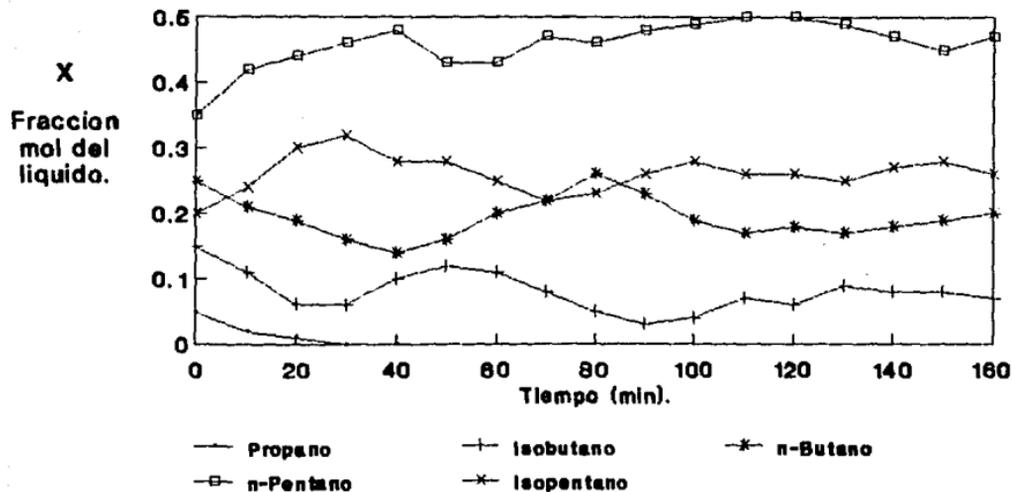


Fig. (5.2) Variación de la composición en el reboller.

Datos Reportados en la Literatura¹.

Condensador Parcial.

Tiempo (min)	X(C ₂ H ₆)	X(i-C ₄ H ₁₀)	X(n-C ₄ H ₁₀)	X(n-C ₅ H ₁₂)	X(i-C ₅ H ₁₂)
0	0.05	0.15	0.25	0.35	0.20
10	0.17	0.27	0.30	0.16	0.10
20	0.26	0.30	0.30	0.09	0.05
30	0.32	0.33	0.30	0.03	0.02
40	0.36	0.34	0.27	0.02	0.01
50	0.39	0.35	0.25	0.01	0.00
60	0.41	0.36	0.23	0.00	0.00
70	0.42	0.36	0.22	--	--
80	0.43	0.37	0.20	--	--
90	0.44	0.38	0.18	--	--
100	0.44	0.38	0.18	--	--
110	0.44	0.38	0.18	--	--
120	0.45	0.38	0.17	--	--
130	0.45	0.39	0.16	--	--
140	0.45	0.40	0.15	--	--
150	0.45	0.40	0.15	--	--
160	0.45	0.40	0.15	--	--
170	0.45	0.40	0.15	--	--
180	0.45	0.40	0.15	--	--

¹ Holland, C. D. and Liapis, A. I.; "Computer Methods for Solving Dynamic Separation Problems", United States of America McGraw-Hill, 1986.

PERIODO DE ARRANQUE
(Datos Reportados en la Literatura)

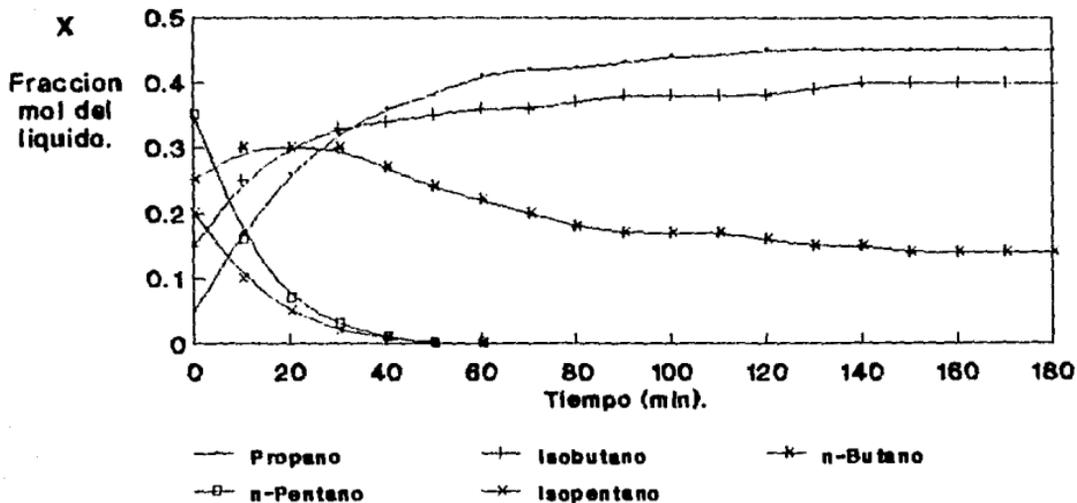


Fig. (6.3) Variacion de la composicion
en el condensador.

Reboiler Parcial.

Tiempo (min)	X(C ₂ H ₆)	X(i-C ₄ H ₁₀)	X(n-C ₄ H ₁₀)	X(n-C ₅ H ₁₂)	X(i-C ₅ H ₁₂)
0	0.05	0.15	0.25	0.35	0.20
10	0.04	0.13	0.23	0.39	0.21
20	0.04	0.13	0.22	0.41	0.20
30	0.01	0.10	0.22	0.44	0.23
40	0.01	0.08	0.19	0.46	0.26
50	0.01	0.07	0.20	0.46	0.26
60	0.00	0.06	0.20	0.48	0.26
70	--	0.06	0.20	0.48	0.26
80	--	0.05	0.21	0.48	0.26
90	--	0.05	0.21	0.48	0.26
100	--	0.05	0.21	0.48	0.26
120	--	0.05	0.21	0.48	0.26
130	--	0.05	0.21	0.48	0.26
140	--	0.05	0.21	0.48	0.26
150	--	0.05	0.21	0.48	0.26
160	--	0.05	0.21	0.48	0.26
170	--	0.05	0.21	0.48	0.26
180	--	0.05	0.21	0.48	0.26

PERIODO DE ARRANQUE
(Datos Reportados en la Literatura)

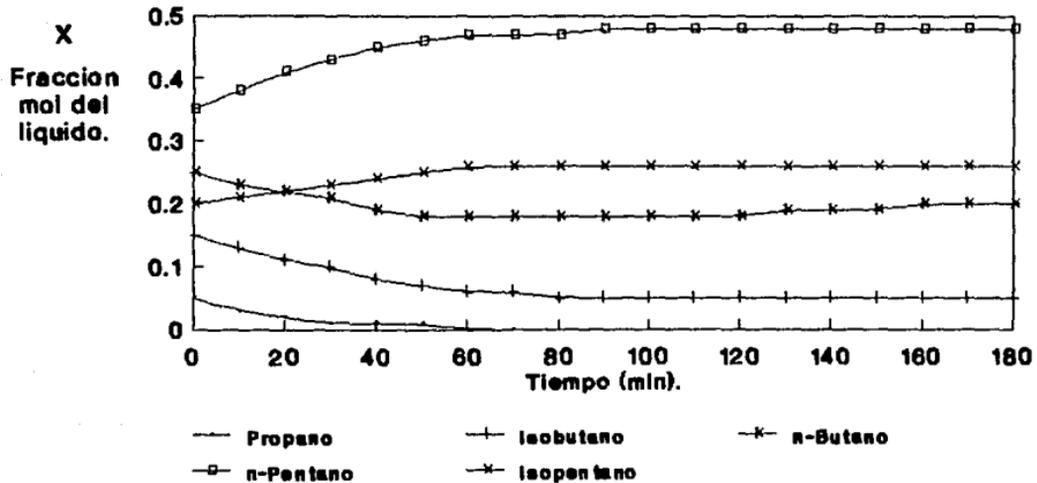


Fig. (5.4) Variación de la composición en el rebolter.

RESULTADOS DEL PERIODO DE PRODUCCION.

Composición del Destilado.

Tiempo (min)	X(C ₃ H ₈)	X(C ₄ H ₁₀)	X(C _n -C ₄ H ₁₀)	X(C _n -C ₅ H ₁₂)	X(C ₁ -C ₅ H ₁₂)
0	0.46	0.40	0.14	----	----
10	0.35	0.48	0.17	----	----
20	0.25	0.53	0.22	----	----
30	0.14	0.53	0.33	----	----
40	0.08	0.45	0.47	----	----
50	0.04	0.38	0.58	----	----
60	0.02	0.26	0.72	----	0.00
70	0.01	0.18	0.79	0.00	0.02
80	0.00	0.16	0.79	0.01	0.04
90	----	0.14	0.75	0.03	0.08
100	----	0.10	0.65	0.07	0.18
110	----	0.08	0.55	0.13	0.24
120	----	0.05	0.49	0.18	0.28

PERIODO DE PRODUCCION

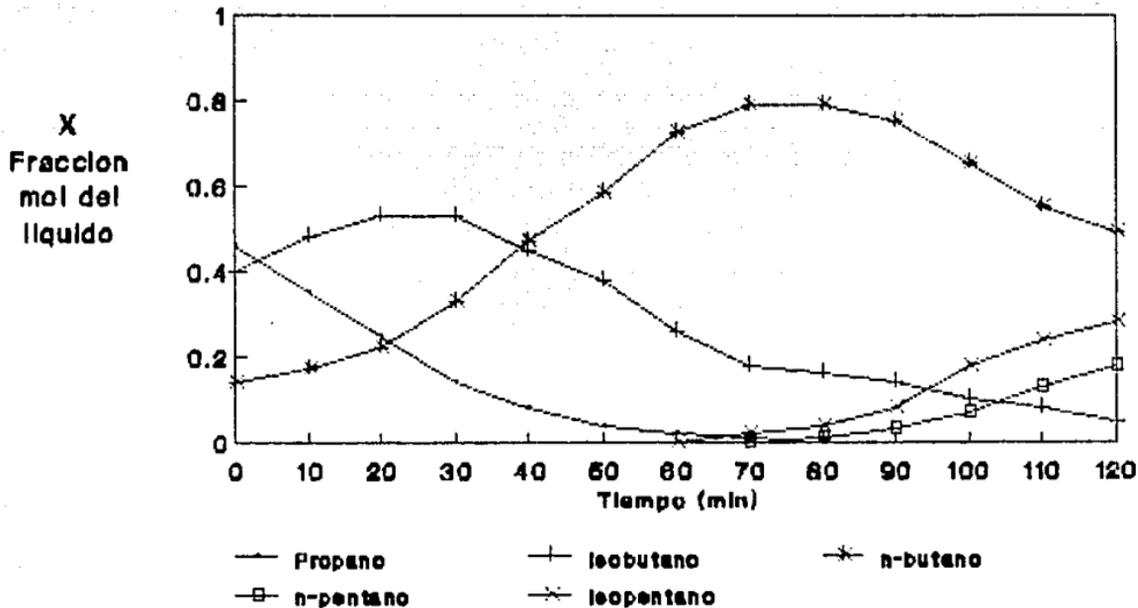


Fig (5.5) Composicion del Destilado

DATOS REPORTADOS EN LA LITERATURA.

Composición del Destilado.

Tiempo (min)	X(C ₃ H ₈)	X(C ₁ -C ₄ H ₁₀)	X(C _n -C ₄ H ₁₀)	X(C _n -C ₅ H ₁₂)	X(C _i -C ₅ H ₁₂)
0	0.63	0.28	0.09	----	----
10	0.44	0.40	0.16	----	----
20	0.27	0.48	0.25	----	----
30	0.15	0.50	0.35	----	----
40	0.07	0.48	0.45	----	0.00
50	0.05	0.42	0.52	0.00	0.01
60	0.02	0.37	0.58	0.01	0.02
70	0.01	0.32	0.63	0.01	0.03
80	0.00	0.26	0.66	0.03	0.05
90	----	0.20	0.65	0.06	0.09
100	----	0.16	0.59	0.09	0.16
110	----	0.10	0.49	0.17	0.24

PERIODO DE PRODUCCION
(Datos Reportados en la Literatura)

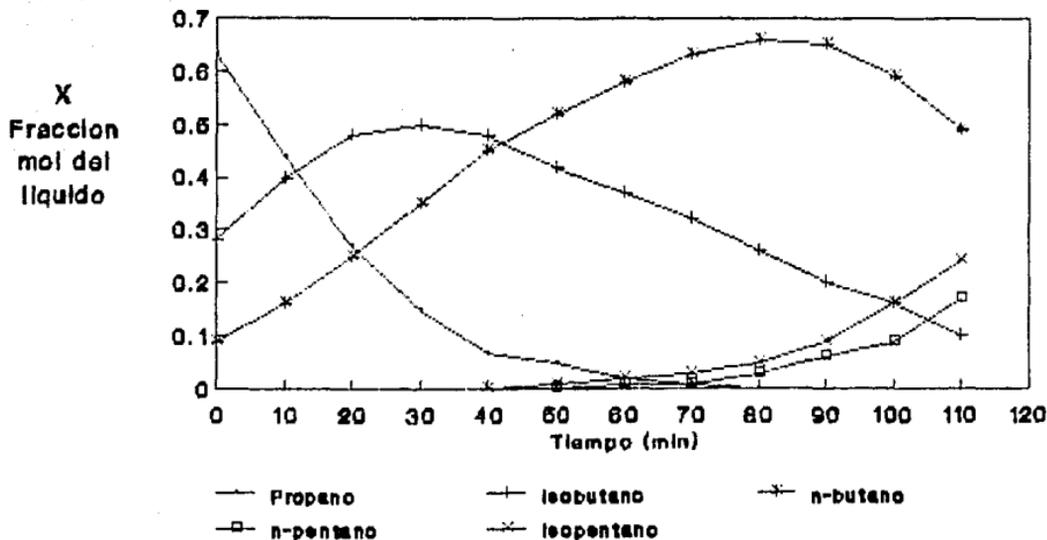


Fig (5.6) Composicion del Destilado

5.2. CASO 2.

Destilación Batch Cuyos Componentes Forman un Azeótropo².

Características de la columna :

La columna tiene un condensador total , 73 platos y un reboiler parcial.

La carga al alambique es la siguiente :

Metanol	50% mol
Acetona	50% mol

Estos compuestos forman un azeótropo a 54.6 °C y 86.5% de acetona.

El tercer componente adicionado es cloruro de metileno que forma un azeótropo con el metanol a 39.2 °C y 94% de cloruro de metileno. por lo que la carga inicial es :

Metanol	40% mol
Acetona	40% mol
Cloruro de metileno	20% mol

Se suponen las siguientes acumulaciones en cada etapa :

Etapa	Acumulación (mol)
1 (condensador)	5
2 a 74	1
75 (reboiler)	42

² Ewell, R. H. and Welch, L. M.; "Rectification in Ternary Systems Containing Binary Azeotropes", Ind. Eng. Chem., 37, 1224 (1945).

RESULTADOS PARA EL PERIODO DE ARRANQUE.

Condensador Total.

Tiempo (min)	Metanol	Acetona	Cloruro de Metileno
0	0.40	0.40	0.20
10	0.32	0.25	0.43
20	0.30	0.21	0.49
30	0.28	0.11	0.61
40	0.28	0.13	0.59
50	0.29	0.08	0.63
60	0.33	0.02	0.65
70	0.29	0.00	0.71
80	0.26	--	0.74
90	0.24	--	0.76
100	0.20	--	0.80
110	0.17	--	0.83
120	0.11	--	0.89
130	0.09	--	0.91
140	0.10	--	0.90
150	0.08	--	0.92
160	0.10	--	0.90
170	0.06	--	0.94
180	0.07	--	0.93
190	0.06	--	0.94

PERIODO DE ARRANQUE

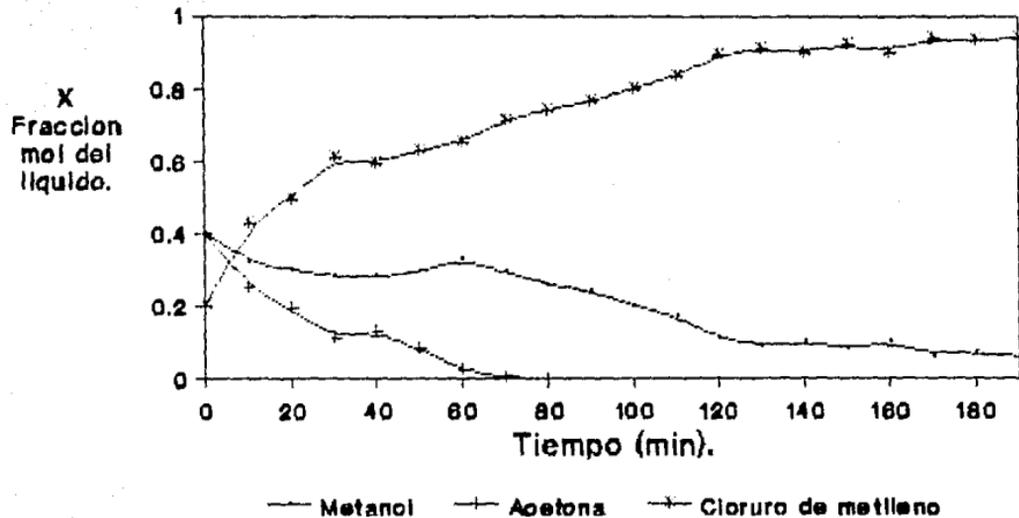


Fig. (6.7) Variación de la composición en el condensador.

Reboiler Parcial.

Tiempo (min)	Metanol	Acetona	Cloruro de Metileno
0	0.40	0.40	0.20
10	0.41	0.55	0.04
20	0.23	0.65	0.12
30	0.16	0.70	0.14
40	0.10	0.75	0.15
50	0.05	0.79	0.16
60	0.05	0.83	0.12
70	0.10	0.81	0.09
80	0.02	0.85	0.13
90	0.00	0.84	0.16
100	--	0.86	0.14
110	--	0.89	0.11
120	--	0.88	0.12
130	--	0.90	0.10
140	--	0.91	0.09
150	--	0.94	0.06
160	--	0.93	0.07
170	--	0.94	0.06
180	--	0.96	0.04
190	--	0.95	0.05

PERIODO DE ARRANQUE

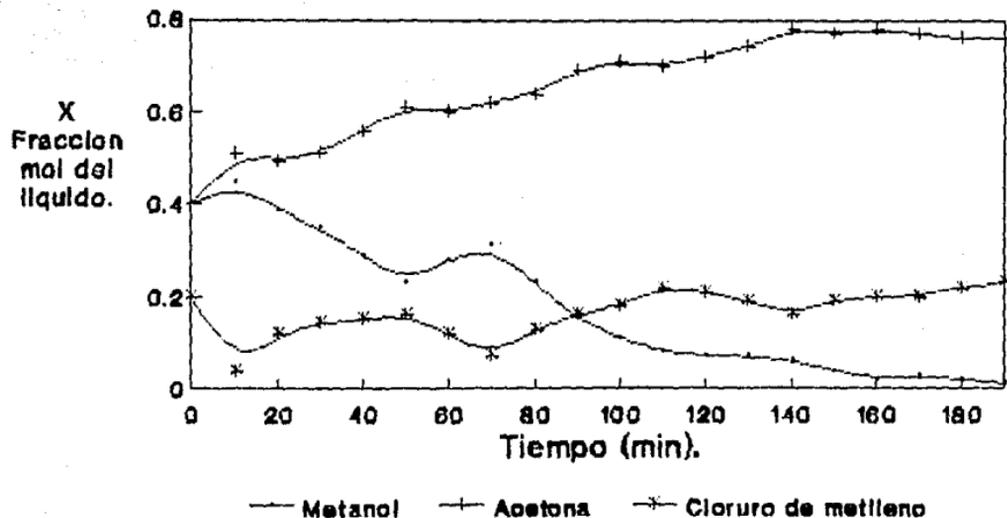


Fig. (5.8) variacion de la composicion en el reboller.

RESULTADOS PARA EL PERIODO DE PRODUCCION.

Composición del Destilado.

Tiempo (min)	Metanol	Acetona	Cloruro de Metileno
0	0.06	---	0.94
10	0.06	---	0.94
20	0.07	---	0.93
30	0.08	---	0.92
40	0.09	---	0.91
50	0.10	---	0.90
60	0.12	0.00	0.88
70	0.16	0.03	0.81
80	0.18	0.08	0.74

PERIODO DE PRODUCCION

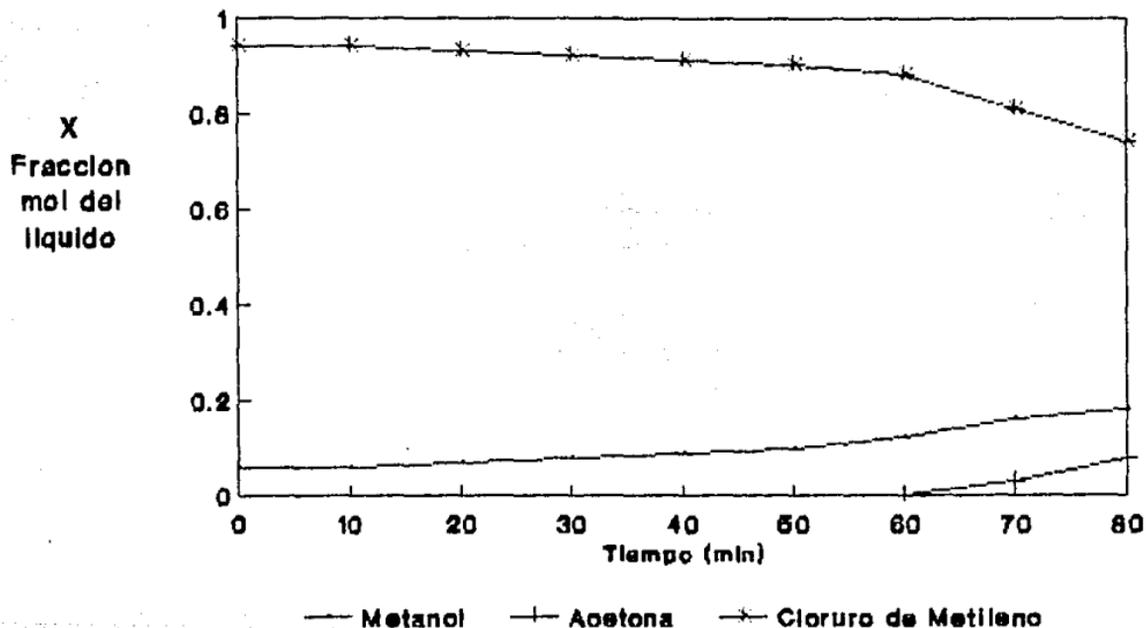


Fig (5.9) Composicion del Destilado

5.3. ANALISIS DE RESULTADOS.

En las figuras 5.1 v 5.2 se muestran los resultados obtenidos en el periodo de arranque para el caso 1. En estas gráficas se presenta la variación de la composición con respecto al tiempo en el condensador total y el reboiler parcial.

Al comparar las figuras 5.1 y 5.2 se observa que al tiempo igual con cero la composición en el condensador es igual a la composición en el reboiler (inicialmente se supone que todas las etapas tienen la misma composición). A medida que transcurre el tiempo la composición de los componentes más ligeros en el condensador aumenta, debido a que estos componentes se han distribuido en las etapas superiores, quedando en el reboiler los componentes más pesados.

Después de un determinado tiempo las composiciones no varían significativamente, lo que indica que la columna tiende a alcanzar el equilibrio.

En las figuras 5.3 y 5.4 se muestran los datos reportados en la literatura, los cuales son similares a los obtenidos con el modelo planteado.

Para el caso 1 en el periodo de producción las figuras 5.5 y 5.6 muestran como a medida que transcurre el tiempo los componentes más volátiles disminuyen debido a que el flujo de destilado está siendo retirado por el domo. Por lo que, la composición de estos componentes disminuye en la columna y la composición de los más pesados aumenta.

En las figuras 5.5 y 5.6 se puede determinar el tiempo de duración de la destilación, que es el tiempo en el cual el componente deseado ha sido retirado de la columna. Por lo que, en el condensador la composición de este compuesto tiende a cero.

Para este período no se pueden comparar los resultados con los datos reportados en la literatura, debido a que en este trabajo se considera un condensador total para la elaboración del modelo, y el problema de la literatura considera un condensador parcial.

Para el caso 2 en ambos periodos se presenta el mismo fenómeno que en el caso 1. sin embargo debido a que los componentes forman una mezcla azeotrópica se pueden observar además otras características.

Para el período de arranque en el momento en que las composiciones en el condensador (figura 5.7), tiende a un valor constante además de indicar que la columna esta alcanzando el equilibrio indica la composición y el tiempo en el que se puede obtener el azeótropo (metanol - cloruro de metileno). Mientras que en la figura 5.8 se observa como la acetona que anteriormente formaba un azeótropo con el metanol queda en mayor concentración en el reboiler. En la figura 5.9 se observa como durante el tiempo inicial de la destilación el azeótropo (cloruro de metilo - metanol) es retirado de la columna, quedandose en el fondo la acetona, la cual empieza a destilar a partir del minuto 60.

El tiempo de duración de la destilación es fijado al igual que para el caso 1 cuando el azeótropo ha sido retirado completamente en este caso al minuto 60.

CONCLUSIONES

La separación de una mezcla azeotrópica utilizando la técnica de destilación azeotrópica se aplica en la actualidad a nivel industrial con gran aceptación debido a que es sencilla y económica.

Los modelos matemáticos para la simulación de columnas batch presentados en el capítulo 1 tienen la característica de que todos ellos plantean un sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas no lineales que describen el comportamiento de la columna. Sin embargo, todos ellos difieren en las suposiciones que se hacen y la forma de resolver el sistema de ecuaciones. En este trabajo se utilizó el modelo matemático que Holland propone para predecir el comportamiento de la columna a régimen transiente, con la diferencia de que Holland utiliza el método implícito de doble punto para la solución de ecuaciones diferenciales y posteriormente utiliza el método Theta (θ) para la solución del sistema de ecuaciones algebraicas y en este trabajo se presenta la solución del sistema de ecuaciones diferenciales utilizando el método Gear. Este método tiene la ventaja de ser altamente estable para sistemas de ecuaciones rígidos como son las ecuaciones MESH.

Para la solución del sistema de ecuaciones algebraicas no lineales se utilizó el método de Newton Raphson. Otra diferencia entre el modelo de Holland y el presentado en este trabajo es la matriz tridiagonal formada para la solución del sistema de ecuaciones. Holland plantea la matriz tridiagonal por componentes por lo que el número de matrices formadas es igual al número de componentes y en este trabajo se plantea una sola matriz tridiagonal general que comprende todas las etapas y todos los componentes de la mezcla.

De las ecuaciones de estado estudiadas los modelos que proporcionan resultados aceptables son los de Peng - Robinson, Teja y Patel, la modificación de Mathías a la ecuación de Soave, la modificación de Soave al modelo de Van der Waals y la ecuación de Cadena de Rotadores. La aplicación de cualquiera de estas ecuaciones depende de las características de la mezcla y de la disponibilidad de los datos experimentales reportados en la literatura para los parámetros de cada ecuación.

En este trabajo se utiliza la ecuación de Peng - Robinson para el cálculo de coeficientes de fugacidad y entalpías debido a que no requiere de muchos parámetros o datos experimentales y predice de manera confiable el equilibrio Líquido - Vapor. Esta ecuación ha tenido un uso frecuente a nivel industrial y es fácil de implementar.

De los modelos estudiados para determinar el coeficiente de actividad, los que proporcionan resultados aceptables para mezclas multicomponentes son : Wilson, NRTL, ASOG, UNICUAC y UNIFAC. Entre estos modelos los de Wilson y NRTL han encontrado una amplia aplicación. Su popularidad se basa en su simplicidad así como en precisión comparable a la obtenida con otros métodos más complejos. Sin embargo las ventajas que tienen los métodos de contribución de grupos es la disponibilidad de datos para una gran variedad de compuestos.

En este trabajo se utiliza el método de UNIFAC para el cálculo de coeficientes de actividad por las ventajas que presenta el manejar parámetros independientes de la temperatura, el ser un método basado en la interacción de grupos y por la disponibilidad de datos experimentales reportados en la literatura.

El modelo matemático se plantea simultáneamente para el período de arranque y producción obteniéndose un algoritmo de cálculo para cada período.

Los resultados que se obtienen al resolver el modelo utilizando el método Gear son similares a los presentados por Holland en la literatura, quien utiliza el método implícito de doble punto. Por lo que el modelo propuesto describe satisfactoriamente el comportamiento de las columnas con la ventaja de que se pueden utilizar intervalos de tiempo variable ya que la característica principal del método es su estabilidad a intervalos de tiempo pequeños y grandes con la misma exactitud, lo que permite simular la columna con un número menor de iteraciones.

BIBLIOGRAFIA

1. Abbott, M.M.; "Cubic Equations of State", AICHE Journal, 19, 596 (1973).
2. Anderson, T.F. and Prausnitz, J.M.; "Application of the UNIQUAC Equation to Calculation of Multicomponent Phase Equilibria. 1: Vapor-Liquid Equilibria; 2: Liquid-liquid Equilibria", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 17, 552 (1978).
3. Block, B.; "Batch Distillation of Binary Mixtures Provides Versatile Process Operations", Chem. Eng., February, 87 (1961).
4. Boston, J. F., Britt, H. I., Jirapongphan, S. and Shah, V.B.; "An Advanced System for the Simulation of Batch Distillation Operations". Found. Comput-Aided Chem. Proc. Des., 2, 203 (1981).
5. Chao, K.C. and Seader, J.A.; "A General Correlation of Vapor-Liquid Equilibria in Hydrocarbon Mixtures", AICHE Journal, 7, 598 (1961).
6. Distefano, G.P.; "Mathematical Modeling and Numerical Integration of Multicomponent Batch Distillation Equations", AICHE Journal, 14, 190 (1968).
7. Domenech, S. et Enjalbert, M.; "Modele Mathematique D'Une Colonne De Rectification Discontinue-I. Eta blissement Du Modele". Chem. Eng. Sci., 29, 1519 (1974).

8. Dowling, G.R. and Todd, W.G.; "Comparing Vapor-Liquid Equilibrium Correlations", Chem. Eng., March 19, 115 (1973).
9. Ellerbe, R.W.; "Batch Distillation Basics", Chem. Eng., May 28, 110 (1973).
10. Ewell, R.H., Harrison, J.M. and Berg, L.; "Azeotropic Distillation", Ind. Eng. Chem., 36, 871 (1944).
11. Ewell, R.H. and Welch, L.M.; "Rectification in Ternary Systems Containing Binary Azeotropes", Ind. Eng. Chem., 37, 1224 (1945).
12. Fredenslund, A., Jones, R.L. and Prausnitz, J.M.; "Group Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal liquid Mixtures", AIChE Journal, 21, 1086 (1975).
13. Galindez, H., and Fredenslund, AA.; "Simulation of Multicomponent Batch Distillation Processes", Comput. Chem. Eng., 12, 281 (1988).
14. Gallun, S.E. and Holland, C.A.; "Gear's Procedure for the Simultaneous Solution of Differential and Algebraic Equations with Application to Unsteady State Distillation Problems", Comput. Chem. Eng., 6, 231-244 (1982).
15. Gerster, J.A. "Azeotropic and Extractive Distillation" Chem. Eng. Prog., 65, 43 (1969).

16. Guo, T., Yim, H., Lin, H. and Chao, K.; "Cubic Chain -of- Rotators Equation of State. 2. Polar Substances", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 24, 764 (1985).
17. Guo, T., Lin H. and Chao K.; "Cubic Chain -of- Rotators Equation of State. 3. Mixtures of Polar Substances", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 24, 768 (1985).
18. Guy, J.L.; "Modeling Batch Distillation in Multitray Columns". Chem. Eng., January 10, 99 (1983).
19. Holland, C.D. "Fundamentos y Modelos de Procesos de Separación", Prentice Hall Inc, Colombia, 1981.
20. Holland, C.D. Gallun, S.E. and Lockett, M.J.; "Modeling Azeotropic and Extractive Distillation", Chem. Eng., March 23, 185 (1981).
21. Holland, C.D. and Liapis A.I.: "Computer Methods for Solving Dynamic Separation Problems", McGraw-Hill, United States of America, 1986.
22. Holland, C.D. and Waggoner, R.C.: "Solution of Problems Involving Conventional and Complex Columns at Unsteady State Operation", AIChE. Journal, 11, 112 (1985).
23. Holmes, M.J. and Winkel, M.V.; "Prediction of Ternary Vapor-Liquid Equilibria from Binary Data", Ind. Eng. Chem., 62, 21 (1970).
24. Joffe, J.: "Binary Azeotropic Systems", Ind. Eng. Chem., 47, 2533 (1955).

25. King, J.C.; "Separations Processes", 2a ed., McGraw-Hill, United States of America, 1980.
26. Kirk, E.R. and Othmer F.D.; "Enciclopedia de Tecnologia Química", 2a ed., John Wiley & Sons Inc., United States of America, 1972.
27. Null, H.R. and Palmer, D.A.; "Predicting Phases Equilibria", Chem. Eng. Prog., 65, 47 (1969).
28. Othmer, D.F.; "Azeotropic Separation", Chem. Eng. Prog., 59, 67 (1963).
29. Peng, D.Y. and Robinson, D.B.; "A New Two-Constant Equation of State", Ind. Eng. Chem. Fundamen., 15, 59 (1976).
30. Peng, D.Y. and Robinson, D.B.; "A Rigorous Method for Predicting the Critical Properties of Multicomponent Systems from An Equation of State", AIChE. Journal, 23, 137 (1977).
31. Peng, D.Y. and Robinson, D.B.; "Two and Three Phase Equilibrium Calculations for Systems Containing Water", Canad. J. Chem. Eng., 54, 595 (1976).
32. Perry, H.R.; "Chemical Engineers' Handbook", 5a ed., McGraw-Hill, México 1986.
33. Prokopakis, G.J. and Seider, W.D.; "Feasible Specifications in Azeotropic Distillation", AIChE. Journal, 29, 49 (1983).

34. Rovaglio, M. and Doberty, M.F.: "Dynamics of Heterogeneous Azeotropic Distillation Columns", AIChE Journal, 36, 39 (1990).
35. Walas, S.M.: "Chemical Process Equipment", Butterworth, United States of America, 1988
36. Walas, S.M.: "Phase Equilibria in Chemical Engineering", Butterworth, United States of America, 1985.
37. Winkle, V.M.: "Distillation!". McGraw-Hill, United States of America, 1967.