

2  
2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO**



**ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES  
ZARAGOZA**

**SIMULACION DE OPERACIONES DE  
SEPARACION UTILIZANDO EL  
MODELO DE NO-EQUILIBRIO Y  
METODOS DE CONTINUACION**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
**JORGE EDUARDO ASPRON PELAYO**

Aesor: Ing. Celestino Montiel Maldonado



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

1. Introducción	1
2. Generalidades	7
2.1 Modelos para operaciones de separación	11
2.2 Modelo de la etapa en equilibrio	12
2.3 Métodos de solución del modelo MESI	18
3. Modelo de no equilibrio para la etapa de separación	23
3.1 Transferencia de masa en sistemas multicomponentes	29
3.2 Cálculo de los coeficientes de difusión multicomponente	32
3.3 Termodinámica de los procesos irreversibles	35
3.4 Relación entre los coeficientes de difusión de Fick, Stefan-Maxwell y Onsager	39
3.5 Transferencia de energía en sistemas multicomponentes	50
3.6 Condición determinante en sistemas de destilación	52
4. Métodos de Continuación	59
4.1 Métodos de convergencia local	61
4.2 Métodos de continuación	64
5. Aplicación de los métodos de continuación a destilación	81

5.1 Métodos de continuación aplicados al modelo MESH	83
5.2 Solución del modelo MERO	89
5.3 Solución del modelo MERO utilizando métodos de continuación	102
5.4 Simulación de columnas de destilación con el modelo de no equilibrio y métodos de continuación	103
6. Simulación de columnas con el modelo de no equilibrio	109
6.1 Waggoner y Loud	111
6.2 Krishnamurthy	114
6.3 Powers, Vickery, Arehole y Taylor	116
6.4 Biardi y Grottoli	122
7. Conclusiones y recomendaciones	127
8. Bibliografía	135
Apéndice A: Estructura del paquete HONPACK	141

## INDICE DE TABLAS

3.1 Algoritmo de Krishna y Standart para el cálculo de los fluxes totales	49
3.2 Modelo MERQ o de no-equilibrio para la etapa de separación	56
4.1 Valores de $\gamma$ y su mapeo de hipersuperficie toroidal y $\theta^*$ de acuerdo a la ecuación 4.21	71
4.2 Valores de $\gamma$ y su mapeo boomerang y $\theta^*$ de acuerdo a la ecuación 4.23	71
4.3 Algoritmo de denHofjer-Rheinboldt para el control del tamaño de paso de integración	78
4.4 Algoritmo para resolver sistemas de ecuaciones no lineales con el método HLAD	78
6.1 Especificaciones de una columna de separación de hidrocarburos (W-L)	112
6.2 Resultados de la columna especificada en la tabla 6.1 (W-L)	113
6.3 Especificaciones del sistema Metanol-Isopropanol-Agua (K)	115
6.4 Especificaciones para una columna de destilación extractiva Acetona-Metanol-Agua (P-V-A-D)	118
6.5 Composiciones del producto del domo (P-V-A-D)	118
6.6 Composiciones del producto del fondo (P-V-A-D)	118
6.7 Especificaciones para una columna de destilación de Metanol - Isopropanol - Agua (P-V-A-D)	119
6.8 Resultados obtenidos de la simulación de la columna especificada en la tabla 6.7 (P-V-A-D)	119
6.9 Especificaciones para una columna de destilación extractiva Acetona-Metanol-Agua (P-V-A-D)	120

6.10 Resultados obtenidos de la simulación de la columna especificada en la tabla 6.9 (P-V-A-T)	120
6.11 Tiempos equivalentes requeridos para simular columnas (P-V-A-T)	121
6.12 Especificaciones del problema de diseño (B-G)	123
6.13 Resultados del problema de diseño de la tabla 6.12 (B-G)	123
6.14 Diseño de una columna para la separación de Metanol-Isopropanol-Agua (B-G)	124

## INDICE DE FIGURAS

2.1 Etapa de separación	13
2.2 Columna de N etapas en equilibrio	18
2.3 Solución de un sistema de ecuaciones por rompimiento	21
2.4 Matriz de incidencia del método Wang-Henke	22
3.1 Etapa de separación con transporte interfacial	26
3.2 Perfiles de concentración y temperatura alrededor de la interface	28
4.1 Concepto de continuación	65
4.2 Características de una ruta de homotopía	68
4.3 Ruta de homotopía de longitud infinita	70
4.4 Enfoque predictor - corrector del método HLAD	74
6.1 Perfiles experimentales y calculados (K)	115
A.1 Estructura de la opción FIXPD? de HOMPACT	145
A.2 Modificaciones a la estructura de la opción FIXPD? de HOMPACT	147

## CAPITULO 1 INTRODUCCION

En la actualidad, el consumo de bienes y servicios ocurre en niveles de demanda sin precedente. Además, la sociedad exige que tales bienes y servicios sean de gran calidad y de precio accesible. Estos factores han requerido de la especialización de diversos profesionistas del área para lograr su cumplimiento en la mejor manera posible.

Los ingenieros químicos, como parte de este conjunto de profesionistas, han generado una gran variedad de técnicas encaminadas a su área particular. Entre ellas destaca la simulación de procesos como herramienta fundamental en el diseño de equipos y de procesos en forma integral.

El presente trabajo enfoca una de las áreas de mayor importancia en la industria química: los procesos de separación por etapas. Se analiza la forma en que se ha venido simulando este tipo de operaciones en las últimas décadas (Capítulo 2: Generalidades). Se desarrolla el modelo de la etapa en equilibrio (MESH) y se analizan las formas que más se han utilizado para resolverlo. Finalmente se plantea la necesidad de eliminar el concepto de la eficiencia de separación.

Posteriormente se plantean y analizan, los avances en las áreas de modelado de operaciones de separación (Capítulo 3: Modelo de No Equilibrio para la Etapa de Separación). Se desarrolla el modelo de no equilibrio (MERQ), que puede también llamarse modelo de transferencia interfacial de masa y energía. Se realiza un análisis de la transferencia de masa en sistemas multicomponentes bajo la consideración de que la convección es importante. Este desarrollo se extiende al fenómeno simultáneo de la transferencia de energía. Finalmente, se resume el modelo de no equilibrio para la etapa de separación.

Los avances en el campo del análisis numérico, en particular, en el área de solución de sistemas de ecuaciones no lineales se discuten

posteriormente (Capítulo 4: Métodos de Continuación). Se parte del desarrollo de métodos de convergencia local (de uso muy generalizado en el área de simulación de procesos de separación). Se desarrolla el concepto de continuación y de los métodos de homotopía. Se plantea el desarrollo del método de homotopía de longitud de arco diferencial. Se plantean y analizan los diferentes tipos de homotopías y se analiza su aplicabilidad al modelo de no equilibrio. Al final del capítulo se propone un algoritmo para la aplicación de este método a la solución de sistemas de ecuaciones algebraicas no lineales.

Los métodos de continuación han sido empleados ya en el área de la simulación de procesos de separación (Capítulo 5: Aplicación de los Métodos de Continuación a Destilación), principalmente con el modelo de equilibrio. Su aplicación al modelo de no equilibrio es incipiente. Se plantean algunos enfoques propuestos para resolver el modelo de no equilibrio. Posteriormente, se desarrollan las homotopías para el modelo NERQ (bajo la definición de la homotopía de Newton).

Los diferentes autores que han trabajado sobre este tema han presentado diversos casos de estudio en las áreas de simulación y diseño (Capítulo 6: Simulación de Columnas con el Modelo de No Equilibrio). De los resultados que presentan se observan los puntos principales. Los aspectos más relevantes de sus estudios se discuten. Planteándose las conclusiones principales de cada autor.

Finalmente (Capítulo 7: Conclusiones y Recomendaciones), se establecen las conclusiones a las que ha permitido llegar el desarrollo de este trabajo. También se presentan algunas recomendaciones que se consideran útiles para el desarrollo de trabajos posteriores en esta área.

Los objetivos planteados para el desarrollo de este trabajo son:

1. Analizar los modelos propuestos para la simulación de procesos de separación por etapas de mezclas multicomponentes.
2. Analizar el modelo de no equilibrio para la simulación de procesos de separación.
3. Analizar la aplicación de los métodos de continuación para la simulación de procesos de separación por etapas de mezclas multicomponentes.
4. Comparar los modelos de equilibrio y no equilibrio para la simulación de procesos de separación de mezclas multicomponentes.
5. Aplicar los métodos de continuación a la simulación de procesos de separación de mezclas multicomponentes considerando el modelo de no equilibrio.

**CAPITULO 2**  
**GENERALIDADES**

Los procesos de separación forman una de las partes principales de cualquier proceso químico. Es tan importante este aspecto de un proceso que para algunas ramas (refinación, por ejemplo) los procesos de separación pueden representar alrededor del 90% del costo fijo total. Los requerimientos de pureza tanto para los productos como para las materias primas son alcanzados a través de diversas operaciones de separación. Tales requerimientos pueden ser simples especificaciones de mercado, o bien, condiciones necesarias para el buen funcionamiento de equipos y otras materias de proceso, tal es el caso de los catalizadores.

Debido a lo anterior, se ha tenido la necesidad de diseñar adecuadamente los equipos de separación teniendo el menor grado de incertidumbre sobre su funcionamiento en planta. Para lograrlo es necesario disponer de un procedimiento que sea lo más parecido posible al sistema real. A través del tiempo se han utilizado equipos similares a escala de laboratorio, planta piloto o planta semicomercial. Este tipo de representaciones, son de costo muy elevado y, usualmente, requieren de técnicas adecuadas de escalamiento para que los resultados obtenidos sean aplicables a operaciones reales.

El estudio de ciertos fenómenos fisicoquímicos que ocurren en cualquier operación unitaria ha llevado a conclusiones de gran aplicabilidad. Así mismo, otros fenómenos fundamentales (cinética química, por ejemplo) han sido estudiados y modelados a través de expresiones empíricas. Estos modelos y las leyes de conservación permiten representar a las operaciones globales como conjuntos de ecuaciones de diversos tipos. Esto constituye los modelos de las operaciones unitarias. Se trata de modelos de tipo matemático. La solución de estos modelos matemáticos puede considerarse como la solución del problema real.

Para ciertas operaciones en las que ocurre una gran variedad de fenómenos fundamentales, la complejidad del modelo matemático

desarrollado puede ser excesiva. Por esta causa, se ha buscado la forma de simplificar el modelo mediante el uso de ciertas suposiciones. Aun cuando estas suposiciones puedan ser justificadas en cierta medida, la generalidad del modelo se reduce. Es decir, el número de problemas al que puede aplicarse es menor, o bien, el nivel de análisis es mucho menor. Se analizan partes más grandes del problema y se ignoran ciertos fenómenos que ocurren en su interior.

En la medida en que un modelo considere con mayor detalle los fenómenos que ocurren en una operación en particular, su nivel de rigurosidad aumenta. Asociado a este aumento de rigurosidad se encuentra una reducción de la incertidumbre y un mayor costo de solución del modelo. Si el aumento en la dificultad para resolver el problema es pequeña comparada con la reducción de la incertidumbre, el modelo es altamente superior. Desgraciadamente, ocurre a menudo que el aumento en el costo de solución es mucho más elevado. En ocasiones es tal que el modelo se transforma en irresoluble.

En la actualidad se dispone de una gran variedad de técnicas de solución de problemas matemáticos complejos. Estas herraminetas son de tipo numérico principalmente. Aunado a esto, el gran desarrollo de los sistemas de cómputo de los últimos tiempos éha permitido su correcta implantación y, desde luego, su uso generalizado. Esto ha permitido la utilización de modelos cada vez más rigurosos para las operaciones unitarias, entre las cuales se encuentran las operaciones de separación.

Es importante señalar, que los modelos se desarrollan usualmente mucho antes que los métodos de solución. En muchos casos, la diferencia se mide en décadas.

Una vez que se ha planteado el modelo y el algoritmo o método de solución este puede ser implantado a través de un programa de

cómputo. De esta forma el modelo es resuelto por una computadora digital. Como el modelo representa el comportamiento de una operación o incluso un proceso completo, se puede entender que la computadora está simulando el comportamiento de la operación o el proceso. Por esto, el resolver modelos de operaciones unitarias o procesos químicos mediante el uso de computadoras se conoce como simulación de procesos.

La simulación de procesos es una herramienta fundamental en el diseño y la evaluación de procesos. Su costo es considerablemente menor que el uso de plantas piloto o semicomerciales. Sin embargo, su alcance es limitado en áreas de gran complejidad como sistemas de reacción o sistemas poliméricos, por ejemplo. Actualmente, se invierte una gran cantidad de trabajo en reducir tales limitaciones.

## 2.1 Modelos para Operaciones de Separación.

Los procesos de separación han sido modelados de muy diversas maneras a través del tiempo. Existen enfoques desde los muy empíricos hasta los más rigurosos. Para la separación de fluidos se han utilizado principalmente dos enfoques:

- Modelos de fenómenos de transporte.
- Modelos de balances macroscópicos.

Para las operaciones de contacto continuo (columnas empacadas, de pared húmeda, etc.) se ha preferido el primer tipo de modelos. En cambio, para los sistemas de separación por etapas (columnas de platos) se ha utilizado más el segundo enfoque.

## 2.2 Modelo de la Etapa en Equilibrio.

Para los sistemas de separación por etapas, un modelo propuesto en los años treinta es el conocido como Ecuaciones MESH, en el que se consideran los balances de masa (M) y energía (H) en cada etapa de separación. Se incluyen también restricciones en cuanto a la suma (S) de fracciones mol de las corrientes. En este modelo también se incluye una suposición muy importante, las corrientes de salida de la etapa se encuentran en equilibrio termodinámico (E). El modelo y sus formas de solución se han discutido ampliamente (Henley y Seader, 1981).

En la figura 2.1 se muestra el concepto de la etapa en equilibrio. Tal etapa forma parte de un conjunto de etapas. En el esquema se observa que a la etapa  $j$  entran tres corrientes: una alimentación externa ( $F_j$ ), un flujo de fase pesada proveniente de la etapa inmediata superior ( $L_{j-1}$ ) y un flujo de fase ligera proveniente de la etapa inmediata inferior ( $V_{j+1}$ ). La notación que se utiliza en este caso, tiene que ver con el caso frecuente de que la fase ligera es un vapor y la fase pesada un líquido. De la misma etapa  $j$  salen una corriente de fase ligera y una de fase pesada. La corriente de fase ligera puede subdividirse en dos, una parte ( $V_j$ ) que se alimenta a la etapa  $j-1$  y otra que es retirada del equipo ( $r^V V_j$ ) en forma de salida lateral. Para la corriente de fase pesada que abandona la etapa la parte ( $L_j$ ) se envía a la etapa  $j+1$  y la parte ( $r^L L_j$ ) se elimina como salida lateral. El modelo de la etapa en equilibrio también contempla la posibilidad de añadir o retirar calor ( $Q_j$ ) de la etapa. Extender el modelo a etapas más complejas (tres fases, recirculaciones a etapas no adyacentes, etc.) no lo modifica sustancialmente.

Para este modelo las variables a considerar son las siguientes:

Para cada corriente (alimentación externa, corrientes

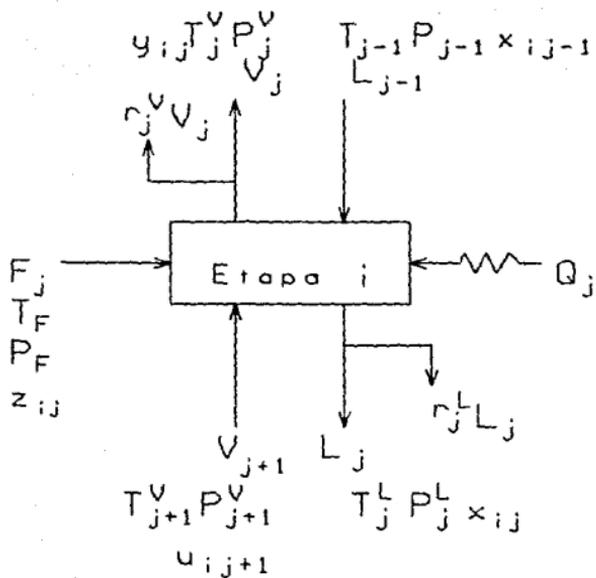


Figura 2.1 Modelo de la Etapa de Separación en Equilibrio.

provenientes de las etapas adyacentes, corrientes de salida) se tienen las siguientes variables:

- Flujo.
- Temperatura.
- Presión.
- Fracción mol de NC-1 componentes (NC es el número de componentes del sistema)

Además de estas variables, se deben incluir los flujos de las salidas laterales y la alimentación de calor. El total de variables es

$$\text{No. Variables} = 5(\text{NC}+2) + 3 = 5\text{NC} + 13 \quad (2.1)$$

Las ecuaciones del modelo MESH para la etapa j son:

Balace global de masa

$$M_j^T = (1+r^V)V_j + (1+r^L)L_j - F_j - L_{j-1} - V_{j+1} = 0 \quad (2.2)$$

Balace de masa para el componente i

$$M_{ij} = (1+r^V)V_j y_{ij} + (1+r^L)L_j x_{ij} - F_j z_{ij} - L_{j-1} x_{i,j-1} - V_{j+1} y_{i,j+1} = 0 \quad (2.3)$$

Relación de equilibrio para el componente i

$$E_{ij} = K_{ij} x_{ij} - y_{ij} = 0 \quad (2.4)$$

Sumas de fracciones mol

$$S_{kj} = \sum_i x_{ij} - 1 = 0 \quad (2.5a)$$

$$S_{yj} = \sum_i y_{ij} - 1 = 0 \quad (2.5b)$$

Balace de energía

$$H_j = (1+r^V)V_j H_j + (1+r^L)L_j h_j - F_j H_{Fj} - V_{j+1} H_{j+1}$$

Se tienen NC ecuaciones M (un balace global y NC-1 balances por componentes, o bien, NC balances por componentes), NC ecuaciones E, 2 ecuaciones S y una ecuación H. De esta forma el número total de

ecuaciones es

$$\text{No. ecuaciones} = 2NC + 3 \quad (2.6)$$

Como el número de variables menos el número de ecuaciones es igual al número de grados de libertad del problema, en este caso se tienen

$$\text{G.L.} = 5NC + 13 - (2NC + 3) = 3NC + 10 \quad (2.7)$$

Dos ecuaciones pueden agregarse al modelo, la igualdad de presiones en las corrientes de salida (Equilibrio mecánico) y la igualdad de temperaturas también entre las corrientes de salida (Equilibrio térmico). En vez de considerar que el número de ecuaciones aumenta, se pueden sustituir en el conjunto de variables y reducir éste. Es decir el número de variables se reduce a

$$\text{No. variables} = 5NC + 11 \quad (2.8)$$

Por tal motivo el número de grados de libertad también se reduce a

$$\text{G.L.} = 3NC + 8 \quad (2.9)$$

Una vez que se especifiquen tantas variables como grados de libertad tenga el problema, éste se vuelve cuadrado y admite un número finito de soluciones. Para una etapa de equilibrio el sistema será de  $2NC + 3$  ecuaciones con  $2NC + 3$  incógnitas.

Para una columna como la mostrada en la figura 2.2 el número de variables, ecuaciones y grados de libertad es

$$\text{No. variables} = 3NE NC + 7NE + 1 \quad (2.10)$$

$$\text{No. ecuaciones} = 2NE NC + 3NE \quad (2.11)$$

$$\text{G.L.} = NE NC + 4NE + 1 \quad (2.12)$$

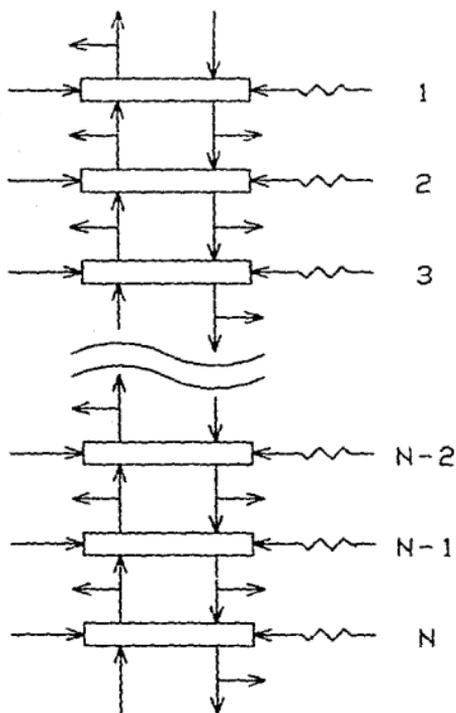


Figura 2.2 Columna de N Etapas en Equilibrio.

El sistema cuadrado que se genera para resolver el modelo es de orden  $(2NE_{NC} + 3NE)$ . Por ejemplo, para un sistema de 30 etapas y 5 componentes se habla de un sistema de 390 ecuaciones y 390 incógnitas. De las ecuaciones la mayoría son no lineales. Dada la dependencia de los coeficientes de reparto  $K_{ij}$  y las entalpías con la temperatura, algunas de las ecuaciones son altamente no lineales. También es importante visualizar la fuerte interdependencia de las ecuaciones. (Un análisis detallado sobre el conteo de variables, ecuaciones y grados de libertad puede encontrarse en Henley y Seader -1981-).

Evidentemente se debe contar con un sistema adecuado para resolver un sistema de ecuaciones de tal dimensión. Además, debe considerarse que el cálculo de propiedades termodinámicas es independiente de este conteo de ecuaciones y variables. Estas son las razones por las que este modelo (tratado así) no se empezó a utilizar sino hasta los años sesenta.

Para tratar de disminuir el impacto de la suposición del equilibrio entre las fases que abandonan la etapa, se ha utilizado un factor de corrección. Este factor es la eficiencia. Entre las muchas deficiones de este término, quizá la más empleada sea la eficiencia del vapor de Murphree.

$$\eta_{ij} = \frac{(y_{ij} - y_{ij-1})}{(y_{ij}^* - y_{ij-1})} \quad (2.13)$$

Este concepto afecta a las condiciones de equilibrio, es decir, las ecuaciones  $E_{ij}$ , las cuales se modifican de la siguiente manera:

$$E_{ij} = \eta_{ij} K_{ij} x_{ij} - y_{ij} - (1 - \eta_{ij}) y_{ij-1} = 0 \quad (2.14)$$

En lugar de utilizar la eficiencia del vapor de Murphree, es válido utilizar otra definición de  $\eta$ . Esto no modifica en forma radical al modelo.

### 2.3 Métodos de Solución del Modelo MESH.

A partir de 1932 se han presentado una gran variedad de algoritmos de solución para este modelo. Las diferencias entre los métodos imprimen a éstos características muy particulares, generando ciertas aplicaciones preferenciales. Naturalmente, los primeros intentos de resolver el modelo de las ecuaciones MESH incluyen un mayor número de suposiciones.

En forma general, los algoritmos se pueden clasificar de acuerdo a la forma en que manejan las variables y las ecuaciones. Por un lado, es necesario establecer cuáles son las variables independientes (cuáles son las especificaciones), qué ecuaciones se pueden utilizar para reducir la dimensión del problema, cómo ordenar las ecuaciones y variables, qué procedimiento se puede utilizar para alcanzar la solución del problema. Por ejemplo, se pueden utilizar como variables los perfiles de concentración de cada componente en cada fase, los perfiles de temperatura, los perfiles de flujo de ambas fases, o bien, utilizar flujos molares de cada componente en cada fase en lugar de composiciones y flujos globales.

El manejo de las ecuaciones, en cuanto a su agrupamiento, es de dos tipos principales:

- Por etapa.
- Por tipo.

En el primer caso, las ecuaciones MESH para la primera etapa se encuentran primero, inmediatamente después aparecen las de la segunda etapa y así sucesivamente. También la forma en que son ordenadas para cada etapa puede diferir de un algoritmo a otro. Cuando son agrupadas por tipo, las ecuaciones M de todas las etapas aparecen juntas, lo mismo sucede con las ecuaciones E, S y H. En

este caso puede diferir de un método el orden en que se consideren.

En cuanto a la forma de resolver el sistema de ecuaciones generado, los diferentes métodos se agrupan en tres categorías principales:

- Rompimiento.
- Corrección simultánea.
- Relajación.

Cada uno de estos tipos se puede aplicar a sistemas agrupados por etapas o por tipo de ecuaciones.

En la figura 2.3 se muestra el concepto básico de solución de un sistema de ecuaciones por rompimiento. El sistema original (completo) se subdivide en subsistemas ( $S_1, S_2, \dots, S_M$ ). Cada subsistema puede ser resuelto para un cierto grupo de variables ( $Y_1, Y_2, \dots, Y_M$ ) una vez que ha sido especificado otro grupo particular de variables ( $X_1, X_2, \dots, X_M$ ). Las variables de salida de un subsistema pueden coincidir con las variables de entrada de otro, aunque no necesariamente.

Del total de variables, aquellas que requieran ser establecidas en principio para poder iniciar el procedimiento y completarlo (resolver todas las ecuaciones una vez) se conocen con el nombre de variables de rompimiento. Forman un subconjunto de variables independientes del sistema. La solución del problema requiere de un procedimiento de actualización de tales variables de rompimiento, hasta que se alcance su convergencia y, por tanto, la de las variables dependientes de ellas.

Para las ecuaciones MESH agrupadas por etapas, es una condición natural el elegir a cada subsistema como las ecuaciones de cada etapa. Los métodos que emplean este enfoque se conocen como métodos plato por plato.

Es importante no confundir las especificaciones asociadas con el grado de libertad del problema, con los estimados iniciales de las variables de rompimiento. Las especificaciones asignan un valor fijo a tantas variables como grados de libertad tenga el problema. Los estimados iniciales propuestos para las variables de rompimiento deben ser actualizados hasta lograr su convergencia a la solución del problema.

Entre los métodos más importantes que utilizan este enfoque se encuentran los de Lewis-Matheson (1932), Thiele-Geddes (1933), Método-theta (Holland, 1963), Amundson-Pontinen (1958), Sujata (1961), Friday (1963), Wang-Henke (1966), Burningham-Otto (1967), Tierney-Yanosik (1969), Tomich (1970), Billingsley-Boynston (1971), Método-theta modificado (Holland, 1974), Boston-Sullivan (1974), Boston-Britt (1978), Método-T (Pierucci, 1983).

Los métodos de corrección simultánea se aplican al resolver el sistema de ecuaciones completo. Se propone algún agrupamiento de ecuaciones, ordenamiento de variables, eliminación de variables por sustitución de ecuaciones simples, etc. El nuevo sistema resultante se resuelve considerando todas sus ecuaciones simultáneamente. Los métodos que se mencionan en el capítulo 4 se utilizan para resolver estos sistemas. Este enfoque, desde luego, implica la necesidad de disponer de herramientas para trabajar con grandes sistemas de ecuaciones, los cuales no existían en la primera mitad del siglo. Es por esto que los métodos de corrección simultánea se presentaron después que los métodos de rompimiento.

El método que más se ha empleado para el enfoque de la corrección simultánea es el método de Newton-Raphson. Al aplicar este método, se generan Jacobianos de diversas estructuras (dependiendo del arreglo de ecuaciones y variables), pero siempre se trata de Jacobianos dispersos. Por esta razón también se hace necesario el uso de sistemas eficientes para el manejo de matrices dispersas.

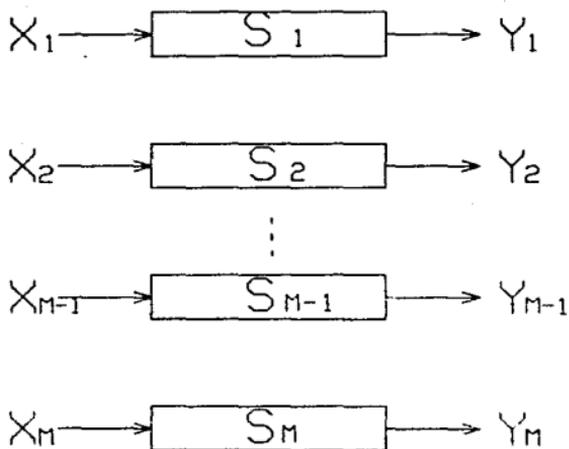
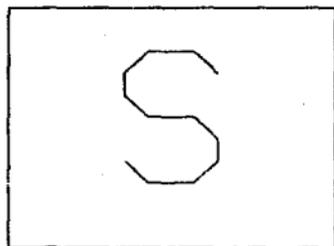


Figura 2.3 Solución de un Sistema de Ecuaciones por Rompimiento.

Entre los métodos propuestos que utilizan este enfoque se pueden señalar los siguientes: Whitehouse (1984), Naphtali (1965), Goldstein-Stanfield (1970), Naphtali-Sandholm (1971).

Estos métodos difieren también en el manejo de variables y ecuaciones. Generando estructuras y procedimientos diferentes. Por ejemplo, los métodos de Whitehouse y Goldstein-Stanfield agrupan las ecuaciones por tipo, mientras que los métodos de Naphtali y Naphtali-Sandholm las agrupan por etapa.

Los métodos de relajación plantean el problema desde un punto de vista distinto. Las ecuaciones son reformuladas en forma diferencial. Los balances, en este caso, pueden plantearse a régimen transiente. El sistema de EDO's es integrado desde una condición inicial (estimada) hasta alcanzar un valor constante de las variables. Para esto se utilizan métodos como el de Euler o bien de la familia de métodos Runge-Kutta. Los cambios calculados para cada variable son cada vez más pequeños. Cerca de la solución, la reducción en los cambios aunque existe es sumamente pequeña, por lo que encontrar tal solución es normalmente un procedimiento sumamente lento. Sin embargo, para intervalos de integración de dimensión suficientemente reducida, el método es de gran estabilidad, lo que garantiza llegar a la respuesta. Los enfoques de rompimiento y corrección simultánea no garantizan su convergencia.

Los métodos de Rose-Sweeney-Schrodt (1988), Ball (1961) y Vermeuil-Oleson (1971) son del tipo de relajación. El método de Ketchum (1979) es un híbrido entre relajación y corrección simultánea, en el que a medida que se acerca a la solución, la parte de relajación pierde importancia.

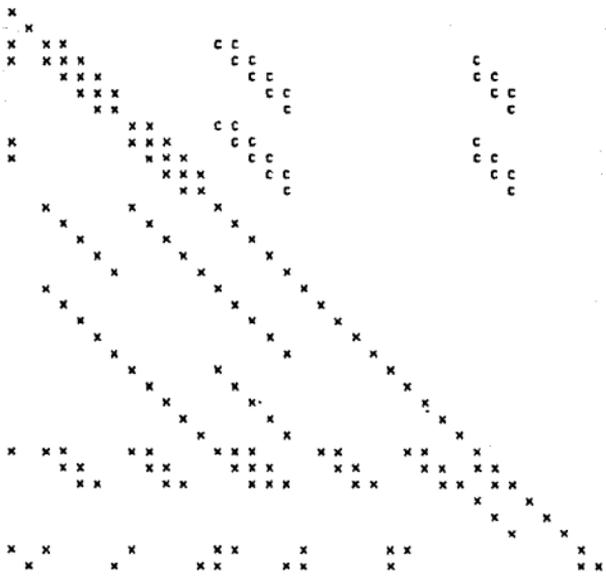


Figura 2.4 Matriz de incidencia del  
Método Wang-Henke.

## CAPITULO 3

### MODELO DE NO EQUILIBRIO PARA LA ETAPA DE SEPARACION

Opuesto al concepto de que las fases líquida y vapor que abandonan una misma etapa de separación se encuentran en equilibrio termodinámico como se propone en el modelo MESH, se puede considerar que la fase líquida y la fase vapor de una misma etapa intercambian materia y energía debido a fuerzas motrices como pueden ser gradientes de temperatura y concentración, tendiendo a las condiciones de equilibrio. Para ser alcanzada la condición de equilibrio se requiere un tiempo de contacto infinito entre las fases. Esta condición naturalmente no se alcanza en equipos de flujo continuo con tiempos de residencia pequeños.

Esta consideración es la base de un modelo más riguroso que necesariamente describe con mayor exactitud el comportamiento real de la etapa de separación. Cabe recordar que las condiciones de equilibrio se pueden calcular siempre a partir de los modelos que describen la velocidad de los fenómenos. Es decir, el equilibrio es solo un caso límite para los cambios con respecto al tiempo.

La velocidad a la que ocurre un fenómeno puede describirse como el cambio de alguna característica de tal fenómeno con respecto al tiempo,  $\frac{dx}{dt}$ . Para sistemas estables, estos cambios son cada vez más pequeños. Cuando transcurren lapsos prolongados, los cambios se vuelven despreciables, es decir

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dx}{dt} = 0 \quad (3.1)$$

Esta última expresión es una forma de definir al equilibrio. En la figura 3.1 se muestra una etapa de separación en la que existe transporte de masa y energía entre las fases líquida y vapor. De forma análoga a la utilizada para la etapa en equilibrio se pueden escribir los balances de masa y energía para esta etapa. Sin embargo, ahora se escriben para cada fase por separado. El balance de masa para el componente  $i$  en la fase líquida de la etapa  $j$  es el siguiente

$$M_{i,j}^L = (1 + r_j^L) L_j x_{i,j} - L_{j-1} x_{i,j-1} - F_{i,j}^L - A_{i,j}^L = 0 \quad (3.2)$$

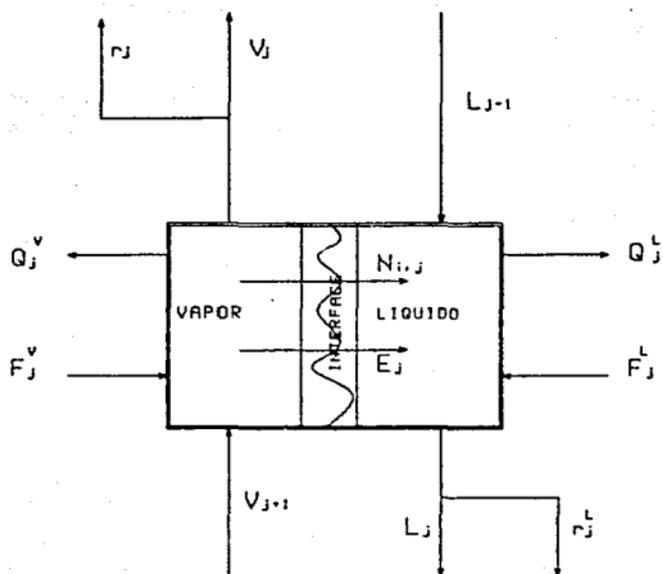


Figura 3.1 Etapa de Separación con Transporte Interfacial.

Para la fase vapor el balance de masa para el componente i es

$$M_{ij}^V = (1 + r_j^V) V_j y_{ij} - V_{j+1} y_{i,j+1} - f_{ij}^V + \mathcal{N}_{ij}^V = 0 \quad (3.3)$$

En estos balances se considera que el flujo interfacial es positivo si es de la fase vapor a la fase líquida. Esta convención puede ser modificada si se quiere. Los flujos interfaciales de cada componente en cada fase se pueden calcular como

$$\mathcal{N}_{ij}^L = \int N_{ij}^L da_j \quad (3.4a)$$

$$\mathcal{N}_{ij}^V = \int N_{ij}^V da_j \quad (3.4b)$$

Alrededor de la interface existe continuidad, es decir, no se acumula ni se genera ningún componente (ni energía) en la interface. Esta relación de continuidad interfacial se expresa como

$$M_{ij}^I = \mathcal{N}_{ij}^V - \mathcal{N}_{ij}^L = 0 \quad (3.5)$$

El balance de energía de la fase líquida de la etapa es

$$E_j^L = (1 + r_j^L) L_j H_j^L - L_{j-1} H_{j-1}^L + Q_j^L - F_j^L H_j^{LF} - \mathcal{E}_j^L = 0 \quad (3.6)$$

En la fase vapor

$$E_j^V = (1 + r_j^V) V_j H_j^V - V_{j-1} H_{j-1}^V + Q_j^V - F_j^V H_j^{VF} + \mathcal{E}_j^V = 0 \quad (3.7)$$

Los flujos de energía en cada fase están dados por

$$\mathcal{E}_j^L = \int e_j^L da_j \quad (3.8a)$$

$$\mathcal{E}_j^V = \int e_j^V da_j \quad (3.8b)$$

En este modelo, naturalmente, también se cumplen las restricciones en cuanto a la suma de las fracciones mol. Sin embargo, el sustituir el producto de la fracción mol del componente i en la

etapa j por el flujo molar total de la fase por el flujo molar del componente i en la fase L o V de la etapa j, se reduce el número de ecuaciones y el número de incógnitas. En el modelo MESH también puede hacerse esta reducción (Método de Naphtali-Sandholm).

Alrededor de la interface pueden existir discontinuidades en cuanto a las composiciones del sistema (figura 3.2). Sin embargo, debe existir alguna relación entre la composición de cada fase en la intercara. La consideración más simple es, nuevamente, el equilibrio, pero ahora considerado únicamente en la interface. Esta relación es la siguiente

$$Q_{ij} = k_{ij}^i x_{ij}^i - y_{ij}^i = 0 \quad (3.9)$$

De las diferentes teorías de transferencia de masa a través de interfaces (Hines 1981 cap.6 ), es posible establecer modelos más confiables del comportamiento en la interface. Así es posible establecer que existen gradientes únicamente en las cercanías de la interface, o bien, que la transferencia ocurre a régimen transiente debido a tiempos de contacto pequeños, etc. El uso de estas teorías puede complicar considerablemente el sistema, ya que puede transformarlo a un sistema de ecuaciones mixto: ecuaciones algebraicas y ecuaciones diferenciales posiblemente parciales. Es por esto que puede no justificarse el uso de modelos más rigurosos en la interface.

En general, la estructura del sistema es muy similar a la que genera el modelo MESH. Se trata de sistemas dispersos que fácilmente pueden ser acomodados por bandas, bloques tridiagonales, etc. Sin embargo existen dos características fundamentales que modifican sustancialmente los procedimientos de solución. En primer lugar, la dimensión del sistema de ecuaciones es mucho mayor. En el modelo MESH se generaba un solo balance de masa para cada componente en cada etapa, en este modelo son dos. El balance de energía es uno por etapa en el modelo MESH y en este modelo son dos, etc. Como segundo punto se encuentra el cálculo de las velocidades a las que se transfiere

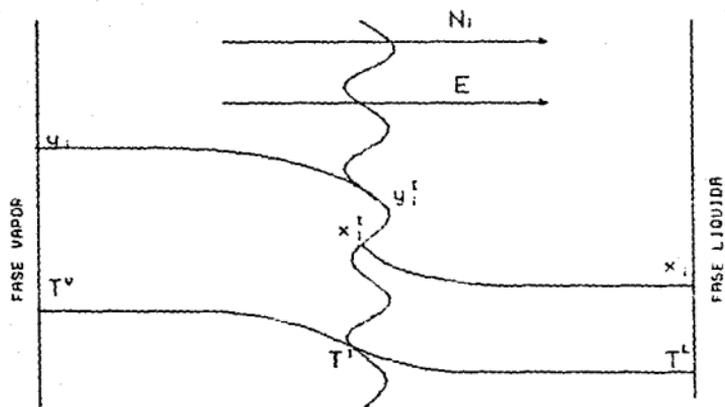


Figura 3.2 Perfiles de Concentración y Temperatura  
Alrededor de la Interface.

cada componente de una fase a la otra, así como la energía.

Esta última no es una tarea trivial. Los modelos de transferencia simultánea de masa y energía en sistemas multicomponentes son sumamente complejos. Esto se discutirá en la siguiente sección.

Este tipo de modelo es utilizado por primera vez por Waggoner y Loud (1977), quienes suponen que la transferencia de energía es suficientemente rápida para alcanzar el equilibrio. Consideran además que la transferencia de masa se puede modelar a través de coeficientes globales por componente, los cuales se calculan en forma independiente.

Trabajos posteriores de Taylor y colaboradores (Krishnamurthy -1985, 1985a, 1985b-, Powers -1989-), establecen el modelo MERQ. Con menos suposiciones ya que incluyen los mayores avances en cuanto a transferencia de masa en sistemas multicomponentes como se describe posteriormente.

### 3.1 Transferencia de Masa en Sistemas Multicomponentes.

Existen revisiones muy completas respecto al tema (Krishna y Standart, 1979 y Krishna y Taylor, 1986). La transferencia de masa en sistemas multicomponentes puede partir de una generalización de la Ley de Fick.

En un sistema formado por dos componentes se pueden escribir las siguientes relaciones

$$J_1 = -C D_{12} \nabla x_1 \quad (3.10a)$$

$$J_2 = -C D_{21} \nabla x_2 \quad (3.10b)$$

El flujo molar total es cero. Esto implica que

$$J_1 = -J_2$$

(3.11)

Además se sabe que

$$x_1 + x_2 = 1 \quad \text{y} \quad \nabla x_1 + \nabla x_2 = 0 \quad (3.12)$$

Las relaciones (3.11) y (3.12) implican que en un sistema binario tan sólo un flujo molar, una fracción mol y un gradiente de concentración son independientes. El otro flujo molar o fracción mol o gradiente de composición quedan establecidos una vez que se ha definido el primero. Estas relaciones se pueden generalizar a sistemas de NC componentes de la siguiente manera

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i = 1 \quad (3.13)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} J_i = 0 \quad (3.14)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} \nabla x_i = 0 \quad (3.15)$$

Estas relaciones implican que una de las fracciones mol depende de las demás, es decir, sólo es necesario especificar NC-1 fracciones mol. Lo mismo sucede con los fluxes molares y los gradientes de concentración.

Si se considera que la transferencia de masa ocurre de la misma forma que en un sistema binario, es decir, que el componente i se transporta debido a un gradiente en su concentración, la ley de Fick conduce a

$$J_i = -C D_i \nabla x_i \quad \text{para } i=1, NC \quad (3.16)$$

donde  $D_i$  es un coeficiente de difusión característico para la especie i. Sumando los fluxes molares de todas las especies

$$C \sum_{i=1}^{NC} D_i \nabla x_i = 0 \quad (3.17)$$

De la relación de dependencia de los gradientes de concentración (3.15), es posible obtener  $\nabla x_{NC}$  en función de los demás gradientes.

$$\nabla x_{NC} = - \sum_{i=1}^{NC-1} \nabla x_i \quad (3.18)$$

Al sustituir esta relación en la expresión (3.17) se obtiene

$$C \sum_{i=1}^{NC-1} (D_i - D_{NC}) \nabla x_i = 0 \quad (3.19)$$

Para sistemas en que todos los gradientes de concentración son apreciables, la única solución posible es  $D_i = D_{NC} \forall i$ . Esto implica que todos los componentes se difunden de la misma forma. Esta condición se ha observado experimentalmente en sistemas en que todos los componentes son de estructura muy similar. Un caso, por ejemplo, es una mezcla de tolueno, clorobenceno y bromobenceno. Sin embargo, para sistemas en que las estructuras moleculares son en general diferentes no es de esperarse una conclusión tan simple. Cada componente tenderá a difundirse en forma distinta a los demás. La fuerza impulsora para la difusión no puede ser entonces el gradiente de concentración de cada especie. Una solución posible, es considerar é una forma más general de la Ley de Fick

$$J = - C D \nabla x \quad (3.20)$$

Esta relación presenta la dependencia entre los flujos molares y los gradientes de concentración. Es importante señalar que debido a esta dependencia, los vectores  $J$  y  $\nabla x$  y, por tanto, la matriz  $D$  son de dimensión  $NC-1$ . A partir de la relación (3.20) puede escribirse el flujo molar para el componente  $i$  de la siguiente manera

$$J_i = - C \sum_{k=1}^{NC-1} D_{ik} \nabla x_k \quad (3.21)$$

donde  $D_{ik}$  es el coeficiente de difusión multicomponente de la especie  $i$  respecto de la especie  $k$ . Los valores de estos coeficientes para un sistema dado dependen de la elección del componente NC. Esta elección puede ser natural en los sistemas en los que existe un disolvente inerte o una especie estancada, etc. En otros sistemas puede ser arbitraria.

Para poder evaluar la transferencia de masa en sistemas multicomponentes, es necesario conocer los valores de los coeficientes de difusión multicomponente. La predicción de coeficientes de difusión binaria es difícil y en muchos casos poco confiable, por lo que se prefiere su determinación experimental. Los coeficientes de difusión multicomponente son naturalmente más difíciles de predecir y también de medir en el laboratorio (si no es que imposible). Esto conduce a la necesidad de poderlos relacionar a algo más simple, como pueden ser los coeficientes de difusión binaria.

### 3.2 Cálculo de los Coeficientes de Difusión Multicomponente.

Para poder relacionar los  $n$  coeficientes de difusión multicomponente con los coeficientes de difusión binaria es necesario realizar un desarrollo a partir de las ecuaciones de Stefan-Maxwell. Considerando un sistema en fase gas a temperatura y presión constantes formado por dos componentes A y B para los que existen gradientes de concentración se postula lo siguiente: La diferencial de la presión parcial de A es proporcional a:

- \* Las concentraciones molares de A y B.
- \* La longitud de la trayectoria de difusión.
- \* La diferencia de velocidades molares de A y B.

Esta relación es

$$-dP_A = A C_A c (U_{Ax} - U_{Bx}) dz \quad (3.22)$$

que puede reescribirse como

$$- \frac{dP_A}{dz} = AC_A C_B U_{Az} - AC_A C_B U_{Bz} \quad (3.23)$$

Considerando la definición del flux molar total

$$N_{iz} = C_i U_{iz} \quad (3.24)$$

la relación se reduce a los siguiente

$$- \frac{dP_A}{dz} = AC_B N_{Az} - AC_A N_{Bz} \quad (3.25)$$

Si se considera que el sistema es un gas ideal y se toma en cuenta además que  $C_A + C_B = C$  entonces

$$- RT \frac{dC_A}{dz} = A C N_{Az} - A C_A N_{Bz} - A C_B N_{Bz} \quad (3.26)$$

$$- RT \frac{dC_A}{dz} = A C N_{Az} - A C_A (N_{Az} + N_{Bz}) \quad (3.27)$$

El flux molar de la especie A puede entonces definirse en términos de lo anterior como

$$N_{Az} = - \frac{RT}{AC} \frac{dC_A}{dz} + \frac{C_A}{C} (N_{Az} + N_{Bz}) \quad (3.28)$$

Considerando que  $C = \frac{P}{RT}$

$$N_{Az} = - \frac{R^2 T^2}{AP} \frac{dC_A}{dz} + y_A (N_{Az} + N_{Bz}) \quad (3.29)$$

Comparando con la expresión de la ley de Fick

$$N_{Az} = - D_{AB} \frac{dC_A}{dz} + y_A (N_{Az} + N_{Bz}) \quad (3.30)$$

se observa que

$$D_{AB} = \frac{RT}{AC} = \frac{R^2 T^2}{AP} \quad (3.31)$$

Para sistemas multicomponentes la relación (3.25) puede ser generalizada de la forma siguiente

$$-\frac{dP_i}{dz} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC} A_{ij} (C_j N_{jz} - C_i N_{iz}) \quad (3.32)$$

como 
$$A_{ij} = \frac{RT}{CD_{ij}} \quad (3.33)$$

$$-\frac{dC_i}{dz} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC} \frac{1}{D_{ij}} (y_j N_{jz} - y_i N_{iz}) \quad (3.34)$$

o bien

$$-\frac{dy_i}{dz} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC} \frac{1}{CD_{ij}} (y_j N_{jz} - y_i N_{iz}) \quad (3.35)$$

que considerando flujo en todas direcciones se puede representar vectorialmente como

$$-\nabla y_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC} \frac{1}{CD_{ij}} (y_j N_j - y_i N_i) \quad (3.36)$$

Si el flux del componente i está definido por

$$N_i = -C D_m \nabla y_i + y_i \sum_{j=1}^{NC} N_j \quad (3.37)$$

el coeficiente de difusión de i a través de la mezcla está dado por

$$D_m = \frac{y_i \sum N_j - N_i}{C \nabla y_i} \quad (3.38)$$

Sustituyendo la relación (3.36) para  $C \nabla y_i$  en (3.38) se obtiene la funcionalidad entre el coeficiente de difusión de i a través de la mezcla y los coeficientes de difusión binaria

$$D_{im} = \frac{y_i \sum N_j - N_i}{\sum_{j \neq i} \frac{1}{D_{ij}} (y_i N_j - y_j N_i)} \quad (3.39)$$

En esta última expresión se puede observar que el coeficiente de difusión de  $i$  a través de la mezcla (aun considerando que el sistema es un gas ideal) es función de:

- \* Los coeficientes de difusión binaria de  $i$  respecto a las demás especies.

- \* La composición del sistema.

- \* Los fluxes de cada especie.

Cabe señalar también que los coeficientes de autodifusión no están definidos, que son independientes del componente marcado como el NC. Por estas dos razones no pueden ser los coeficientes de difusión para la expresión de la ley de Fick generalizada. Además, estos coeficientes exhiben la propiedad de simetría, es decir  $D_{ij} = D_{ji}$ . Se les llamará coeficientes de difusión de Stefan-Maxwell. En general

$$D_{ij} = D_{ji} \quad (3.40)$$

En algunos casos puede no cumplirse esta última condición. Por ejemplo en sistemas binarios o pseudobinarios.

### 3.3 Termodinámica de los Procesos Irreversibles.

Para poder establecer una relación entre los coeficientes de difusión de Stefan-Maxwell y los coeficientes de difusión de la ley generalizada de Fick, es necesario analizar la termodinámica del sistema de difusión multicomponente.

La segunda ley de la termodinámica establece que para un sistema a temperatura y presión constantes, la razón de producción de entropía por unidad de volumen ( $\sigma$ ) debida a la difusión es no negativa. Esta condición puede ser expresada como

$$\sigma = - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{NC} J_i \cdot \nabla \mu_i = - \frac{1}{T} J^T (\nabla \mu) \geq 0 \quad (3.41)$$

En esta expresión se está considerando al potencial químico como la verdadera fuerza impulsora de la difusión. Los gradientes de potencial químico también están relacionados entre sí. Para un sistema a temperatura y presión constantes esta relación puede expresarse en términos de la ecuación de Gibbs-Duhem

$$\sum_{i=1}^{NC} y_i \nabla \mu_i = 0 \quad (3.42)$$

Cuando el sistema alcanza el equilibrio se nulifican los flujos de cualquier especie ( $J_i = 0$ ) y los gradientes de potencial químico desaparecen ( $\nabla \mu_i = 0$ ). La producción de entropía del sistema se hace cero. Si se define a una fuerza impulsora modificada tal que

$$\sigma = J^T F \geq 0 \quad (3.42)$$

y a esta fuerza impulsora se le da la forma

$$F = - \frac{1}{T} A (\nabla \mu) \quad (3.43)$$

$$\text{entonces } Y_i = - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^{NC-1} A_{ij} \nabla \mu_j \quad (3.44)$$

$$i, j = 1, NC-1$$

$$\text{con } A_{ij} = \delta_{ij} + \frac{y_j}{y_i} \quad (3.45)$$

Bajo esta definición los flujos molares pueden expresarse como

$$J = L F \quad (3.46)$$

donde L es una matriz de coeficientes fenomenológicos conocidos con el nombre de coeficientes de Onsager. Sustituyendo en (3.42) se obtiene lo siguiente

$$\sigma = F^T L F \geq 0$$

(3.47)

Para que esta condición se cumpla es necesario que la matriz de coeficientes de Onsager sea definida positiva. La termodinámica de los procesos irreversibles supone que L es simétrica. A esta suposición se le conoce como las restricciones de reciprocidad de Onsager (ORR). Experimentalmente parecen comprobarse las ORR. Debido a la simetría de L, el número de coeficientes a calcular es  $NC(NC-1)/2$  en lugar de  $(NC-1)^2$ . Lo cual es una reducción muy importante para sistemas de cuatro o más componentes.

La principal desventaja de los coeficientes de Onsager  $L_{ij}$  es que están en función de los gradientes de potencial químico (que no se pueden medir). Por tanto, también deben relacionarse con los coeficientes de difusión de Fick (relacionados con los gradientes de concentración).

La relación que existe entre el gradiente de potencial químico y el gradiente de concentración puede representarse por la siguiente expresión (para sistemas a temperatura y presión constantes):

$$\nabla \mu_i = \sum_{j=1}^{NC-1} \frac{\partial \mu_i}{\partial y_j} \nabla y_j \quad i=1, NC-1 \quad (3.48)$$

donde la derivada  $\frac{\partial \mu_i}{\partial y_j}$  puede representarse en términos del coeficiente de actividad como

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial y_j} = RT \frac{\partial \ln \gamma_i y_i}{\partial y_j} = RT \left[ \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial y_j} + \frac{\partial \ln y_i}{\partial y_j} \right] \quad (3.49)$$

$$\text{donde} \quad \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial y_j} = \frac{\delta_{ij}}{y_i} \quad (3.50)$$

$$\text{y} \quad \frac{\partial \ln y_i}{\partial y_j} = \frac{1}{y_i} \frac{\partial \ln y_i}{\partial \ln y_j} \quad (3.51)$$

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial y_j} = \frac{RT}{y_i} \left[ \delta_{ij} + \frac{y_i}{y_j} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln y_j} \right] = \frac{RT}{y_i} \Gamma_{ij} \quad i=1, NC-1 \quad (3.52)$$

La matriz  $\Gamma$  es conocida como matriz de factores termodinámicos. Los gradientes de potencial químico se pueden relacionar con los de concentración utilizando esta matriz

$$\nabla \mu_i = \sum_{j=1}^{NC-1} RT \left[ \frac{1}{y_i} \right] \Gamma_{ij} \nabla y_j \quad i=1, NC-1 \quad (3.53)$$

En forma matricial se puede denotar como

$$\nabla \mu = RT \frac{\Gamma^{-1}}{y} \Gamma \nabla y \quad (3.54)$$

donde  $\frac{\Gamma^{-1}}{y}$  denota a una matriz diagonal. Sustituyendo (3.43) y (3.54) en (3.46) se obtiene

$$J = - \frac{1}{T} L A (RT) \frac{\Gamma^{-1}}{y} \Gamma \nabla y \quad (3.55)$$

Comparando con la expresión de la Ley Generalizada de Fick (3.20), se concluye que

$$CD = - R L A \frac{\Gamma^{-1}}{y} \Gamma \quad (3.56)$$

Dado que los valores de  $L$  están restringidos por las ORR, éstas también imponen condiciones a  $D$ , pero también indican que sólo es necesario calcular  $NC(NC-1)/2$  coeficientes  $D_{ij}$ . Debido a que  $D$  es el producto de tres matrices definidas positivas, sus valores propios deben ser reales y positivos. Aun cuando esto no implica que los valores de los coeficientes de autodifusión deban ser positivos, a partir de la teoría cinética de los gases se puede demostrar que también debe cumplirse tal condiciones. Los valores obtenidos experimentalmente son siempre positivos. Los valores de  $D_{ij}$  (para

$i \neq j$ ) no están restringidos a valores positivos. Incluso su signo depende de la elección del componente NC.

### 3.4 Relación entre los Coeficientes de Difusión de Fick, Stefan-Maxwell y Onsager.

Aún es necesario establecer la relación que existe entre los distintos tipos de coeficientes de difusión, ya que los de Stefan-Maxwell son los que se pueden relacionar con los binarios y los de Fick son necesarios para poder calcular los fluxes de cada componente. Una forma modificada de la ecuación generalizada de Stefan-Maxwell

$$C \nabla y_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC} \frac{(y_i N_j - y_j N_i)}{D_{ij}} \quad i=1, NC-1 \quad (3.57)$$

Como para un gas ideal

$$\nabla y_i = \frac{y_i}{RT} \nabla \mu_i \quad (3.58)$$

$$\frac{C}{RT} y_i \nabla \mu_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC} \frac{(y_i J_j - y_j J_i)}{D_{ij}} \quad i=1, NC-1 \quad (3.59)$$

bajo la suposición de que el sistema transfiere masa en forma principalmente difusiva. En vista de la relación (3.54)

$$\frac{C}{RT} \left[ \frac{1}{y_i} \right] RT \left[ \frac{1}{y_i} \right] \nabla y_i = C \nabla y_i \quad (3.60)$$

$$\text{Si} \quad W_i = \frac{C}{RT} y_i \nabla \mu_i \quad (3.61)$$

$$\text{entonces } W_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC-1} \frac{y_i J_j}{D_{ij}} + \frac{y_i J_{NC}}{D_{iNC}} - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC} \frac{y_j J_i}{D_{ij}} \quad (3.62)$$

Poniendo  $J_{NC}$  en función de los demás fluxes

$$W_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC-1} \frac{y_i J_j}{D_{ij}} - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC-1} \frac{y_i J_j}{D_{iNC}} - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC} \frac{y_j J_i}{D_{ij}} \quad (3.63)$$

$$W_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC-1} y_i \left[ \frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_{iNC}} \right] J_j - \left\{ \frac{y_i}{D_{iNC}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC} \frac{y_j}{D_{ij}} \right\} J_i \quad (3.64)$$

Si se define a una matriz B cuyos elementos están dados por

$$B_{ii} = \frac{y_i}{D_{iNC}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC} \frac{y_j}{D_{ij}} \quad i=1, NC-1 \quad (3.65a)$$

$$B_{ij} = -y_i \left[ \frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_{iNC}} \right] \quad i, j=1, NC-1 \quad i \neq j \quad (3.65b)$$

$$W_i = - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC-1} B_{ij} J_j = - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC-1} B_{ij} J_j - B_{ii} J_i \quad (3.66)$$

Con este resultado en (3.60)

$$C P \nabla y = - B J \quad (3.67)$$

Sustituyendo en (3.55)

$$J = \frac{R}{C} L A \left[ \frac{1}{y} \right] B J \quad (3.68)$$

Despejando L de (3.68)

$$L = \frac{C}{R} \left\{ A \left[ \frac{1}{y} \right] B \right\}^{-1} = \frac{C}{R} B^{-1} \left[ \frac{1}{y} \right]^{-1} A^{-1} \quad (3.69)$$

Debido a la simetría que exhiben A,  $\left[ \frac{1}{y} \right]$  y B, la matriz de coeficientes de Onsager cumple las ORR. Comparando la ecuación (3.67) con (3.20) se puede observar que

$$D = B^{-1} \Gamma \quad (3.70)$$

Para un gas ideal la matriz de factores termodinámicos se transforma en la matriz identidad y

$$D = B^{-1} \quad (3.71)$$

Con estas expresiones es posible calcular los coeficientes de difusión multicomponente de Fick. Por ejemplo, para un sistema ternario que forma un gas ideal, los coeficientes de D se pueden expresar en función de los coeficientes de difusión binaria (iguales a los coeficientes de Stefan-Maxwell)

$$D_{11} = D_{13} (y_1 D_{23} + (1 - y_1) D_{12}) / S \quad (3.72a)$$

$$D_{12} = y_1 D_{23} (D_{13} - D_{12}) / S \quad (3.72b)$$

$$D_{21} = y_2 D_{13} (D_{23} - D_{12}) / S \quad (3.72c)$$

$$D_{22} = D_{23} (y_2 D_{13} + (1 - y_2) D_{12}) / S \quad (3.72d)$$

$$\text{donde } S = y_1 D_{23} + y_2 D_{13} + y_3 D_{12} \quad (3.72e)$$

Para sistemas con un número mayor de componentes la inversión es más compleja. Sin embargo, la solución puede obtenerse numéricamente.

Este desarrollo es válido para sistemas en que el transporte de masa es esencialmente difusivo. Por esta razón, es muy limitada su aplicabilidad en sistemas de flujo continuo. Sin embargo, al igual

que en los sistemas binarios, es posible plantear el problema del transporte de masa en términos de coeficientes de transferencia de masa individuales o globales. Con esto se puede incluir fácilmente en los modelos la convección e incluso, la turbulencia.

La forma más simple en que es posible introducir estos coeficientes en el modelo de transferencia de masa multicomponente es considerando un sistema simple de transporte. Un caso puede ser el transporte unidimensional a régimen permanente de una mezcla que forma un gas ideal. Para un sistema así, los balances de masa para cada componente de la mezcla se reducen a

$$\frac{dN_i}{dz} = 0 \quad i=1, NC \quad (3.73)$$

Si se suponen conocidas la trayectoria de difusión y las concentraciones de cada especie en los extremos de dicha trayectoria, las condiciones a la frontera para la ecuación (3.73) son

$$a \ z = 0 \quad y_i = y_i^0 \quad (3.74a)$$

$$a \ z = \delta \quad y_i = y_i^\delta \quad (3.74b)$$

Si se define una posición adimensional

$$\eta = \frac{z}{\delta} \quad (3.75)$$

y a un coeficiente binario individual de transferencia de masa

$$k_{ij}^v = \frac{C D_{ij}}{\delta} \quad \begin{matrix} i=1, NC \\ i \neq j \end{matrix} \quad (3.76)$$

Las relaciones de Stefan-Maxwell (3.57) pueden reescribirse bajo estas definiciones de la siguiente manera

$$\frac{dy_i}{d\eta} = \sum_{j \neq i}^{NC} \frac{(y_i N_j - y_j N_i)}{k_{ij}^v} = \sum_{j \neq i}^{NC} \frac{(y_i J_j - y_j J_i)}{k_{ij}^v} \quad (3.77)$$

i=1, NC-1

Para un sistema binario la ecuación

$$\frac{dy_1}{d\eta} = \frac{(y_1 N_2 - y_2 N_1)}{k_{12}^v} \quad (3.78)$$

Esta ecuación puede reordenarse y presentarse de la siguiente forma

$$\frac{dy_1}{d\eta} = \phi^v y_1 - \frac{N_{12}}{k_{12}^v} \quad (3.79)$$

donde  $\phi^v$  es un factor de velocidad de transferencia de masa adimensional definido por

$$\phi^v \equiv \frac{N_{12} + N_{22}}{k_{12}^v} \quad (3.80)$$

Las condiciones a la frontera para la ecuación (3.79) son

$$a \quad \eta = 0 \quad y_1 = y_1^o \quad (3.81a)$$

$$a \quad \eta = 1 \quad y_1 = y_1^d \quad (3.81b)$$

La solución de la ecuación (3.79) sujeta a estas condiciones es

$$y_1 - y_1^o = \frac{e^{\phi^v \eta} - 1}{e^{\phi^v} - 1} (y_1^d - y_1^o) \quad (3.82)$$

El flux difusivo del componente 1 de acuerdo a la ley de Fick se puede expresar como

$$J_{1z} = k_{12}^v \frac{\phi^v e^{\phi\eta}}{e^\phi - 1} (y_1^o - y_1^d) \quad (3.83)$$

Para la posición  $\eta = 0$ , el flux difusivo del componente 1 es

$$J_{1z}^o = k_{12}^v \frac{\phi^v}{e^\phi - 1} (y_1^o - y_1^d) \quad (3.83)$$

El flux del componente 2 es de la misma magnitud que  $J_1$  pero de signo opuesto, debido a la condición (3.14). Para determinar los fluxes totales de las especies en el sistema es necesario considerar el tipo de transferencia que ocurre. La condición determinante es la que establece la relación entre los fluxes totales. Esta relación puede representarse mediante la siguiente ecuación

$$\sum_{i=1}^{NC} \nu_i N_i = 0 \quad (3.84)$$

donde los coeficientes  $\nu_i$  se establecen de acuerdo al tipo de transporte de masa. Algunos casos comunes pueden ser la contradifusión equimolar, el flujo a través de un componente estancado, el flujo en un sistema con reacción heterogénea, etc. La contradifusión equimolar se caracteriza porque el flux total es cero, es decir

$$N_i = \sum_{i=1}^{NC} N_i = 0 \quad (3.85)$$

esta expresión implica que  $\nu_i = 1$  para todos los componentes. Para el caso de flujo a través de un componente estancado (por ejemplo, el componente NC) la condición que se cumple es

$$N_{NC} = 0 \quad (3.85)$$

para que se cumpla esta condición, el coeficiente  $\nu_{NC} \neq 0$  y todos los demás  $\nu_i = 0$ . En el caso del sistema con reacción heterogénea, los coeficientes de la condición determinante pueden coincidir con los coeficientes estequiométricos de la reacción (incluyendo los signos).

Para sistemas más complejos el análisis puede ser no tan simple. Más adelante se discutirá el caso de la destilación.

Para el caso del sistema binario planteado anteriormente, el flux total de la especie 1 podrá calcularse en función del tipo de transporte. Para el caso de la contradifusión equimolar, el flux total y el flux difusivo son iguales. Sin embargo, el factor de velocidad de transporte de masa  $\phi$  se nulifica. Considerando el límite

$$\lim_{e^{\phi} \rightarrow 0} \frac{\phi^v}{e^{\phi} - 1} = 1 \quad (3.87)$$

el flux molar total de la especie 1 es

$$N_{1z} = k_{1z}^v (y_1^o - y_1^d) \quad (3.88)$$

Si la transferencia se presenta a través del componente 2 estancado

$$\phi^v = \frac{N_{1z}}{k_{1z}^v} \quad (3.89)$$

el flux total del componente 1 está dado por

$$N_{1z} = k_{1z}^v \frac{\phi^v}{e^{\phi} - 1} \frac{y_1^o - y_1^d}{1 - y_1^o} \quad (3.90)$$

considerando (3.89)

$$e^{\phi} = 1 + \frac{y_1^o - y_1^d}{1 - y_1^o} = \frac{1 - y_1^d}{1 - y_1^o} \quad (3.91)$$

de donde se puede despejar  $N_{1z}$

$$N_{iz} = k_{iz}^v \ln \left[ \frac{1 - y_i^d}{1 - y_i^o} \right] \quad (3.92)$$

Para sistemas multicomponentes es necesario definir una matriz de factores dimensionales de velocidad de transferencia de masa  $\Theta$  de la siguiente manera

$$\Theta_{ii}^v = \frac{N_i}{k_{iz}^v} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC} \frac{N_j}{k_{ij}^v} \quad i=1, NC-1 \quad (3.93a)$$

$$\Theta_{ij}^v = - N_i \left[ \frac{1}{k_{ij}^v} - \frac{1}{k_{iNC}^v} \right] \quad \begin{matrix} i, j=1, NC-1 \\ i \neq j \end{matrix} \quad (3.93b)$$

También es necesario definir un vector de términos dimensionales  $\xi^v$  y una matriz  $S^{ov}$  de coeficientes de transferencia de masa invertidos

$$\xi_i^v = - \frac{N_i}{k_{iNC}^v} \quad i=1, NC-1 \quad (3.94)$$

$$S_{ii}^{ov} = \frac{y_i^o}{k_{iz}^v} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC} \frac{y_j^o}{k_{ij}^v} \quad i=1, NC-1 \quad (3.95a)$$

$$S_{ij}^{ov} = - y_i^o \left[ \frac{1}{k_{ij}^v} - \frac{1}{k_{iNC}^v} \right] \quad \begin{matrix} i, j=1, NC-1 \\ i \neq j \end{matrix} \quad (3.95b)$$

La ecuación (3.79) se puede modificar para sistemas multicomponentes con el uso de estas definiciones, obteniéndose lo siguiente

$$\frac{dy}{d\eta} = \Theta^v y + \xi^v \quad (3.96)$$

Los fluxes difusivos están dados por

$$J^{ov} = - [S^{ov}]^{-1} \frac{dy}{d\eta} \Big|_{\eta=0} \quad (3.97)$$

Bajo la condición de que las composiciones de todas las especies son conocidas en los extremos del sistema, la solución del problema (3.96) es, por analogía con (3.82)

$$(y - y^o) = [\exp \Theta^V \eta - I] [\exp \Theta^V - I]^{-1} (y^d - y^o) \quad (3.98)$$

Los flujos difusivos en la frontera están dados por

$$J^{ov} = [D^{ov}]^{-1} \Theta^V [\exp \Theta^V - I]^{-1} (y^o - y^d) \quad (3.99)$$

Se definen a una matriz de factores de corrección  $E$

$$E^V = \Theta^V [\exp \Theta^V - I]^{-1} \quad (3.100)$$

y una matriz de coeficientes de transferencia de masa  $k_o^o$ , de tal forma que los fluxes estén dados por

$$J^{ov} = k_o^{ov} (y^o - y^d) \quad (3.101)$$

La matriz  $E$  se convierte en la matriz identidad cuando los fluxes de cada especie tienden a cero, es decir, que a regímenes de flujo mínimos

$$k^{ov} = - [D^{ov}]^{-1} \quad (3.102)$$

La matriz definida en (3.102) se conoce como matriz de coeficientes de transferencia de masa para flujo nulo. Una vez conocidos los fluxes difusivos es posible calcular los fluxes totales. Partiendo de la restricción en cuanto a la suma de fluxes difusivos y la condición determinante de los fluxes totales, el flux total está dado por

$$N_t = - \frac{\sum_{j=1}^{NC-1} (v_j - v_{NC}) J_j^{ov}}{\sum_{j=1}^{NC} v_j y_j^o} \quad (3.103)$$

los fluxes totales pueden obtenerse entonces a partir de los fluxes difusivos

$$N_i = \sum_{j=1}^{NC-1} [\delta_{ij} - y_i^o \Lambda_j] J_j^{ov} \quad i=1, NC-1 \quad (3.104)$$

y el flux restante (el del componente NC) se puede calcular como

$$N_{NC} = - \sum_{j=1}^{NC-1} \frac{v_j}{v_{NC}} N_j \quad (3.105)$$

Los parámetros  $\Lambda_j$  utilizados en (3.104) se definen como

$$\Lambda_j = \frac{(v_j - v_{NC})}{\sum_{l=1}^{NC-1} v_l y_l^o} \quad (3.106)$$

En la tabla 3.1 se presenta un algoritmo propuesto por Krishna y Standart (1978) para el cálculo de los fluxes totales. Este algoritmo garantiza la convergencia de los  $N_i$ .

Para fases líquidas el procedimiento de cálculo es muy similar. La matriz  $\mathcal{E}^{ol}$  se calcula de acuerdo a (3.95) pero utilizando las composiciones así como los coeficientes binarios de transferencia de masa de la fase líquida. Para el cálculo de la matriz de coeficientes de transferencia de masa de flujo nulo es necesario corregir mediante la matriz  $\Gamma$  definida en (3.52) y calculada en un valor de  $x$  adecuado entre  $x^o$  y  $x^d$  (puede ser la media logarítmica).

$$k^{ol} = - [\mathcal{E}^{ol}]^{-1} \Gamma \quad (3.107)$$

La matriz de factores de velocidad de transferencia de masa también debe modificarse con  $\Gamma$  de la siguiente manera

$$\bullet = \Gamma^{-1} \bullet^L \quad (3.108)$$

Tabla 3.1 Algoritmo de Krishna y Standart para el Cálculo de los Fluxes Totales.

---

- I Calcular  $k^{ov}$  a partir de (3.102) y la definición (3.95).
  - II Hacer  $E^V = I$
  - III Hacer  $k_0^{ov} = k^{ov} E^V$
  - IV Calcular  $J^{ov}$  a partir de (3.101) y  $N$  con las ecuaciones (3.104) a (3.106).
  - V A partir de  $N$  evaluar los elementos de  $E^V$  y de  $E^V$ .
  - VI Repetir las etapas III a V hasta alcanzar la convergencia de todos los  $N_i$ .
-

$$k^{OL} = - [S^{OL}]^{-1} \Gamma \quad (3.107)$$

La matriz de factores de velocidad de transferencia de masa también debe modificarse con  $\Gamma$  de la siguiente manera

$$\theta = \Gamma^{-1} \theta^L \quad (3.108)$$

La matriz de coeficientes de transferencia de masa para la fase líquida se obtiene como

$$k_{\theta}^{OL} = k^{OL} \Xi^L \quad (3.109)$$

donde  $\Xi^L = \theta [\exp \theta - I]^{-1}$  (3.110)

El procedimiento de cálculo de los fluxes difusivos y totales es de acuerdo al algoritmo de Krishna y Standart de la tabla 3.1.

En el caso de la destilación ordinaria las fronteras de las regiones en las que se realizan los balances de masa (y energía) son la interface entre el líquido y el vapor y un punto en el que las condiciones de composición y temperatura alcanzan los valores globales de la fase. De esta manera

$$y_i^O = y_i^V \quad y \quad y_i^d = y_i^I \quad (3.111)$$

$$x_i^d = x_i^L \quad y \quad x_i^O = x_i^I \quad (3.112)$$

### 3.5 Transferencia de Energía en Sistemas Multicomponentes.

Los fluxes de energía dentro de una fase también constan de un término difusivo y un término convectivo.

$$\dot{E}_j^V = q^V + \sum_{j=1}^{NC} H_j^V N_j^V \quad (3.113)$$

$$\dot{E}_j^L = q^L + \sum_{j=1}^{NC} H_j^L N_j^L \quad (3.114)$$

El flux difusivo de calor puede ser representado en forma análoga al flux másico. Mediante la aplicación de la ley de Fourier

$$q = -k \nabla T \quad (3.115)$$

donde  $k$  es la conductividad térmica de la fase para la que se realiza el balance. Es posible definir un coeficiente de transferencia de calor

$$h = \frac{k}{\delta} \quad (3.116)$$

y un factor adimensional de velocidad de transferencia de calor

$$\epsilon = \frac{\sum_{j=1}^{NC} C_{p_j} M_j}{h} \quad (3.117)$$

considerando que

$$H_i = C_{p_i} (T^o - T^d) \quad (3.118)$$

Asumiendo que el flujo de calor es únicamente en la dirección  $z$  y utilizando una posición adimensional  $\eta$  como se definió anteriormente. El balance de energía en la fase de interés se puede expresar como

$$\dot{E} = -h \frac{dT}{d\eta} + h \epsilon (T - T^d) \quad (3.119)$$

cuya solución, bajo las condición de que las temperaturas en la interface y en el seno de la fase son conocidas, es

$$T - T^o = \frac{e^{\epsilon \eta} - 1}{e^{\epsilon} - 1} (T^d - T^o) \quad (3.120)$$

El flux difusivo de calor en  $\eta = 0$ , se obtiene a partir de la

relación

$$q_x^o = -h \frac{dT}{d\eta} \Big|_{\eta=0} = h \frac{\epsilon}{\epsilon^* - 1} (T^o - T^d) \quad (3.121)$$

El flux de calor total es

$$\dot{Q} = q_x^o + \sum_{j=1}^{NC} N_{Lj} C_{p_j} (T^o - T^d) \quad (3.122)$$

Los coeficientes de transferencia de calor para flujos finitos quedan definidos por

$$q = h^* (T^o - T^d) \quad (3.123)$$

La relación entre  $h^*$  y  $h$  es la siguiente

$$h^* = h \frac{\epsilon}{\epsilon^* - 1} \quad (3.124)$$

Para una fase líquida, el valor de  $h$  es suficientemente grande como para hacer que el factor de corrección tienda a la unidad, por lo que puede no considerarse.

### 3.6 Condición Determinante en Sistemas de Destilación.

En sistemas de destilación es difícil establecer los valores de los coeficientes en la condición determinante (relación de fluxes molares totales). El caso más simple es asumir la contradifusión equimolar en la que todos los coeficientes  $v_i$  se igualan a la unidad y, por tanto, el flux total es igual al flux difusivo. Sin embargo, un sistema de destilación puede no comportarse de esa manera.

Si un plato de destilación es adiabático (gran mayoría de los casos), el calor que cede un componente al condensar está dado por

$$Q = N_i \lambda_i \quad (3.125)$$

Esta cantidad de calor debe ser absorbida por los componentes que se evaporan. Si se consideran todos los calores cedidos por los componentes que condensan, el calor que reciben los componentes que se evaporan debe ser igual (asumiendo que todos los componentes se encuentran en el equilibrio). Resulta claro que si los calores latentes de vaporización o condensación son diferentes las cantidades (en moles) de componentes que condensan y que se evaporan serán diferentes.

Para que exista la contradifusión equimolar es necesario pues que todos los calores latentes de vaporización sean iguales

$$\lambda_i = \lambda_{NC} \quad (3.126)$$

Sin embargo, esta condición no es suficiente, debe cumplirse además, que el flux difusivo de calor de una fase sea igual al flux difusivo de la otra.

$$q^v = q^L \quad (3.127)$$

En vista de la condición (3.5) y de que

$$E_j^I = g^v - g^L = 0 \quad (3.128)$$

La diferencia de fluxes difusivos de calor entre la fase líquida y la fase vapor puede escribirse como

$$q_z^L - q_z^v = \sum_{j=1}^{NC} (H_j^v - H_j^L) N_j \quad (3.129)$$

la diferencia de entalpias en (3.129) es la definición del calor latente de vaporización, esta relación puede reescribirse de la siguiente manera

$$q_z^L - q_z^V = \sum_{j=1}^{NC} \lambda_j N_j \quad (3.130)$$

Definiendo

$$\lambda^V = \sum_{j=1}^{NC} y_j \lambda_j \quad \text{y} \quad \lambda^L = \sum_{j=1}^{NC} x_j \lambda_j \quad (3.131)$$

y considerando que

$$N_j = J_j^V + y_j N_t = J_j^L + x_j N_t \quad j=1, NC-1 \quad (3.132)$$

la diferencia de fluxes (3.130) puede modificarse a

$$q^L - q^V = \sum_{j=1}^{NC-1} (\lambda_j - \lambda_{NC}) J_j^V + \lambda^V N_t = \sum_{j=1}^{NC-1} (\lambda_j - \lambda_{NC}) J_j^L + \lambda^L N_t \quad (3.133)$$

Despejando  $N_t$  de (3.132)

$$N_t = - \frac{J_j^L - J_j^V}{x_j - y_j} \quad j=1, NC-1 \quad (3.134)$$

y de (3.133)

$$N_t = \frac{q^L - q^V}{\lambda^V} - \frac{\sum_{j=1}^{NC-1} (\lambda_j - \lambda_{NC}) J_j^V}{\lambda^V} \quad (3.135)$$

En esta expresi3n son claras las condiciones (3.126) y (3.127) para la contradifusi3n equimolar.

A partir de estas ecuaciones es posible determinar las condiciones de la fase vapor en la interface. Si prevalece el equilibrio la composici3n interfacial de la fase lquida se puede estimar con (3.9). Los flujos molares de cada componente se pueden estimar mediante la siguiente expresi3n

$$N_j = (1 - \Lambda_j) J_j^v - y_j \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC} \Lambda_j J_j^v + y_j \frac{\Delta q}{\lambda^v} \quad j=1, NC-1 \quad (3.136)$$

donde 
$$\Lambda_j = \frac{(\lambda_j - \lambda_{NC})}{\lambda^v} \quad (3.137)$$

Con esto se ha eliminado la necesidad de suponer que en el sistema existe la contradifusión equimolar.

El modelo MERQ o modelo de no-equilibrio ha quedado completamente definido. En la tabla 3.2 se presenta en forma resumida este modelo. En el capítulo 5 se mencionan las formas en que puede ser resuelto.

Al comparar este modelo con el de las ecuaciones MESH, resulta evidente que tiene menos suposiciones y, por tanto, es más riguroso. Sin embargo, el total de ecuaciones también resulta mucho mayor. Si se considera que los subíndices  $i$  y  $j$  en las ecuaciones del modelo de la tabla 3.2 varían de la forma

$$i=1, NC$$

$$j=1, NE$$

donde NC es el número de componentes y NE es el número de etapas, el total de ecuaciones del modelo es

$$\text{Ecuaciones M} \quad 2 (NC \cdot NE) + NE$$

$$\text{Ecuaciones E} \quad 2 NE$$

$$\text{Ecuaciones R} \quad 2 (NC-1) NE$$

$$\text{Ecuaciones Q} \quad 2 (NC \cdot NE)$$

$$\text{Total} \quad 5 NE NC + 3 NE = NE (5 NC + 3)$$

Tabla 3.2 Modelo MERQ o de No-Equilibrio para la Etapa de Separación.

I Balances de Masa.

$$M_{ij}^L = (1 + r_j^L) L_j x_{ij} - L_{j-1} x_{i,j-1} - r_{ij}^L - \mathcal{M}_{ij}^L = 0 \quad (3.2)$$

$$M_{ij}^V = (1 + r_j^V) V_j y_{ij} - V_{j+1} y_{i,j+1} - r_{ij}^V + \mathcal{M}_{ij}^V = 0 \quad (3.3)$$

$$M_{ij}^I = \mathcal{M}_{ij}^V - \mathcal{M}_{ij}^L = 0 \quad (3.5)$$

II Balances de Energía

$$E_j^L = (1 + r_j^L) L_j H_j^L - L_{j-1} H_{j-1}^L + Q_j^L - F_j^L H_j^{LF} - \mathcal{E}_j^L = 0 \quad (3.6)$$

$$E_j^V = (1 + r_j^V) V_j H_j^V - V_{j+1} H_{j+1}^V + Q_j^V - F_j^V H_j^{VF} + \mathcal{E}_j^V = 0 \quad (3.7)$$

$$E_j^I = \mathcal{E}_j^V - \mathcal{E}_j^L = 0 \quad (3.128)$$

con

$$e_j = h_j^{\ominus V} (T_j^V - T_j^I) = h_j^L (T_j^I - T_j^L) \quad (3.138)$$

III Relaciones para el Cálculo de los Fluxes Totales de Masa y Calor

$$R_{ij}^V = N_{ij} - \sum_{p=1}^{N_G-1} k_{ijp}^{\ominus V} (y_{pj} - y_{pj}^I) - y_{ij} N_{ij} = 0 \quad (3.139)$$

$$R_{ij}^L = N_{ij} - \sum_{p=1}^{N_G-1} k_{ijp}^{\ominus L} (x_{pj}^I - x_{pj}) - x_{ij} N_{ij} = 0 \quad (3.140)$$

IV Relaciones de Equilibrio en la Interface

$$Q_{ij} = K_{ij}^I x_{ij}^I - y_{ij}^I = 0 \quad (3.9)$$

NOTA: El modelo puede incluir las restricciones en cuanto a las sumas de fracciones mol. o bien, utilizar flujos molares por componente.

Se asume que  $\mathcal{M}_{ij} = N_{ij} a_j$  y  $\mathcal{E}_j = e_j a_j$

Comparando este total contra el del modelo MESH (2.11) se observa que es de orden de magnitud 2.5 veces mayor. Para el caso de un sistema de 30 etapas y cinco componentes, el número de ecuaciones pasa de 390 a 840. Esto implica desde luego un esfuerzo mucho mayor para resolver el sistema. En tiempo de solución la relación es mucho mayor que 2.5. Es por esto que la búsqueda de formas de reducción del sistema debe ser mayor. Otra complejidad que aparece es la mayor relación que guardan muchas de las ecuaciones, por ejemplo los balances de masa para una y otra fase en la misma etapa, etc. Debe tomarse ventaja del gran desarrollo de algoritmos para el modelo de las ecuaciones MESH.

El cálculo de propiedades es ahora considerablemente mayor, ya que es necesario establecer todas las propiedades termodinámicas que se utilizan en el modelo MESH ya que siguen existiendo balances de energía que implican el cálculo de entalpías, el equilibrio (ahora sólo en la interface), que implica el cálculo de los coeficientes  $K_{ij}$  de reparto, no idealidad de las fases líquidas, que implica el cálculo de coeficientes de actividad. Además, se requiere del cálculo de  $C_p$  para los flujos de energía. En el modelo MESH también es necesario un cálculo de propiedades de transporte como viscosidades, conductividades térmicas y coeficientes de difusión binaria. Aparte es necesario considerar modelos para la predicción de coeficientes de transporte de masa y energía en función de la geometría y la hidrodinámica del sistema de destilación.

En los capítulos posteriores se discutirán métodos para la solución de este tipo de sistemas, así como su aplicación a los casos particulares.

## CAPITULO 4

### METODOS DE CONTINUACION

Los modelos presentados anteriormente constan de una serie de ecuaciones algebraicas y/o diferenciales. Estas ecuaciones deben ser resueltas en forma eficiente, rápida y confiable. Dada la dimensión de los problemas, resulta natural que su solución analítica sea imposible de encontrar. La vía de solución es entonces, una solución numérica.

En la actualidad, se conoce una gran variedad de métodos numéricos encaminados a resolver esos sistemas de ecuaciones. A continuación se discuten las características de los principales métodos utilizados para resolver sistemas de ecuaciones algebraicas no lineales.

#### 4.1 Métodos de Convergencia Local.

El método de Newton-Raphson ha sido quizá el más utilizado para resolver los sistemas de ecuaciones señalados. Es un método de tipo implícito, es decir, el sistema de ecuaciones debe tener la siguiente forma

$$F(x) = 0 \quad (4.1)$$

Consiste en resolver una sucesión de sistemas de ecuaciones lineales. Estos son generados mediante una linearización del sistema alrededor de una aproximación previa de la solución del problema. La respuesta obtenida del sistema lineal constituye el nuevo punto base. Cada sistema lineal se obtiene mediante una expansión (lineal) en serie de Taylor de las ecuaciones originales. La regla de convergencia para este método es la siguiente

$$X^{(i+1)} = X^{(i)} - [F']^{-1}F \quad (4.2)$$

donde  $X^{(i)}$  es la aproximación previa de la solución,  $X^{(i+1)}$  es la nueva aproximación,  $F$  es el vector de funciones evaluado en el punto  $X^{(i)}$  y  $F'$  es la matriz jacobiana del sistema  $\left[ \frac{\partial f_j}{\partial x_k} \right]$  evaluada en  $X^{(i)}$ .

Este método tiene las ventajas siguientes:

- \* Su rapidez de convergencia es cuadrática.
- \* Es invariante al escalamiento de variables o funciones.
- \* Es autocorregible.

Sus desventajas son:

- \* Requiere la evaluación del Jacobiano en cada iteración.
- \* Requiere resolver un sistema de ecuaciones lineales en cada iteración.
- \* Depende fuertemente del punto inicial. Si éste no es adecuado, puede no llegar a la solución.
- \* A lo sumo encuentra una raíz del sistema a partir de un estimado inicial. (Dada la naturaleza no lineal de las ecuaciones, es posible que existan varias soluciones reales del sistema).

La tercera desventaja se conoce como convergencia local. Esto implica la necesidad de conocer un punto suficientemente cercano a la solución del problema. Para el caso de columnas de destilación, esto significa, conocer un perfil de flujos, composiciones de líquido y vapor, temperaturas, etc. suficientemente parecido a la solución de los balances. Esto no es una tarea sencilla en la mayoría de los casos.

Broyden (1965) propuso un método mediante el cual es posible eliminar dos de las desventajas indicadas. El evaluar el Jacobiano y la necesidad de resolver el sistema lineal en cada iteración. Sin embargo, la forma de la regla de convergencia es muy similar. Por esto, el método es conocido como un método Cuasi-Newton. La regla de convergencia del método de Broyden es

$$X^{(i+1)} = X^{(i)} - H^{(i+1)}F \quad (4.3)$$

donde  $H^{(i+1)}$  es una matriz obtenida mediante un esquema de

actualización de rango 1. La expresión para la actualización de la matriz H, es la siguiente

$$H^{(i+1)} = H^{(i)} + \frac{(Y^{(i)} - H^{(i)}D^{(i)})D^{(i)T}}{D^{(i)T}D^{(i)}} \quad (4.4)$$

donde  $Y^{(i)} = F^{(i+1)} - F^{(i)}$  y  $D^{(i)} = X^{(i+1)} - X^{(i)}$ . Las ventajas de este método son:

- \* Sólo requiere información sobre la función (no sus derivadas).
- \* No requiere resolver sistemas lineales en cada iteración.

Sus desventajas:

- \* Su rapidez de convergencia es superlineal (requiere un mayor número de iteraciones que N-R).
- \* Depende del escalamiento de variables y/o funciones.
- \* No corrige los errores de truncamiento y redondeo.
- \* Requiere de una matriz H inicial.
- \* Su región de convergencia es menor que la del método N-R.
- \* Genera una solución a partir de un estimado inicial.

Algunas de sus desventajas también se han tratado de corregir (lo que implica métodos más complejos). Por ejemplo, se ha buscado reducir su dependencia al escalamiento -Paloschi (1989)-. Sin embargo, no se ha logrado un método de este tipo que reduzca significativamente sus desventajas. También se han propuesto algunas modificaciones encaminadas al manejo de sistemas de ecuaciones dispersos. Han sido propuestos métodos que combinan al Newton-Raphson con el método de Broyden (cálculo parcial del Jacobiano, actualización del resto), etc.

Probablemente, la principal desventaja de ambos métodos (N-R y Broyden) sea la fuerte dependencia con el estimado inicial, es decir, la convergencia local. Se ha invertido mucho esfuerzo para reducir esta característica, tratando de lograr métodos aplicables en la

práctica. En principio se buscó combinar métodos de aproximación al método de Newton-Raphson para hacer crecer su región de convergencia. También se han propuesto diversas técnicas de búsqueda en la línea, etc. Los logros son muy limitados, como muestra gráficamente Seader (1985) p. 26. Por esto, el uso de los métodos llamados de región de convergencia ampliada no se ha generalizado.

Desde fines de los años setenta, se ha trabajado más en el viejo concepto de la continuación. Esto implica la generación de métodos de convergencia global, es decir, métodos que a partir de cualquier estimado inicial conduzcan a la solución del problema.

#### 4.2 Métodos de Continuación.

El concepto de continuación se entiende como la generación de un conjunto continuo de problemas. Este conjunto parte de un problema cuya solución es conocida (o fácilmente calculable) (4.5)

y llega al problema original.

$$F(X) = 0 \tag{4.6}$$

La trayectoria de las soluciones de ese continuo de problemas se conoce como homotopia. Este camino conduce a partir de un punto cualquiera (la solución del primer problema) hasta la solución buscada para el problema original (figura 4.1).

Para generar el conjunto continuo de problemas es necesario introducir un parámetro adicional continuo que determine la posición que un problema dado guarda dentro de tal conjunto. Así, para un cierto valor del parámetro ( $t_0$ ) se sabe que se encuentra en el punto de partida. Para un valor  $t_f$ , la homotopia es exactamente igual el problema original. A este parámetro se le denomina parámetro de

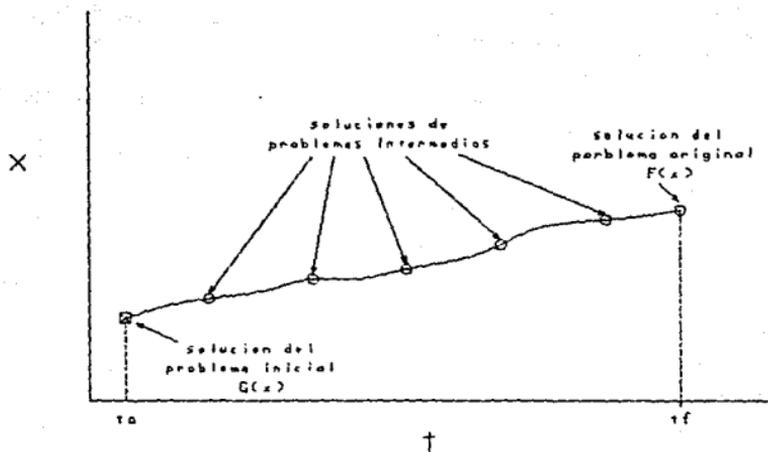


Figura 4.1 Concepto de Continuación.

homotopía. En esto queda implícito el aumento en la dimensión del problema.

En el problema original  $F(X) = 0$

$$F: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n \quad (4.7)$$

La homotopía es

$$\mathcal{R}(X,t) = 0 \quad (4.8)$$

donde  $\mathcal{R}: \mathbb{R}^n \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^n \quad (4.9)$

En algunos casos es posible considerar a un parámetro presente en el problema original como parámetro de homotopía. En estos casos se habla de un parámetro natural. Este tipo de parámetro tiene un significado físico que puede implicar tanto ventajas como desventajas. En el caso de los procesos de separación los trabajos de Vickery (1988a, 1988b), Lin (1987,1988) y Seader (1990), entre otros, discuten algunas de las ventajas y desventajas de los parámetros naturales.

En muchos casos el parámetro de homotopía es adicional, es decir, no forma parte del problema original. Es un parámetro que se añade a las variables y carece de significado físico. Cuando se utiliza este tipo de parámetro se habla de parámetros artificiales.

En general, es posible considerar que un parámetro que se añade arbitrariamente al problema es mucho menos restringido que un parámetro existente en el propio problema. Al agregarse al sistema se le pueden dar aquellas características que sean deseables. Esto permite mantener las propiedades deseadas en el comportamiento de la ruta homotópica, como pueden ser la ausencia de bifurcaciones, la baja complejidad, etc. -Watson et al (1987)-.

Una ruta de homotopía puede construirse a partir de un estimado inicial único de tal forma que atraviere todas las soluciones del problema original. Esto implica que puede generar mapas de soluciones. Esto, desde luego, tiene gran aplicación práctica en

algunos sistemas como los reactores químicos Carberry (1979) o en los sistemas de separación Chávez et al (1985), etc.

La forma en que se construye la función de homotopía es fundamental en la búsqueda de la solución del problema. Deben tenerse en cuenta los siguientes puntos:

- \* Sistema cuya solución es fácilmente calculable o conocida.
- \* Funcionalidad con respecto al parámetro de homotopía.
- \* Tipo de parámetro (artificial o natural).

Una mala selección de alguno de estos puntos genera rutas complejas, en las que pueden incluirse bifurcaciones, puntos de retorno, etc. (Figura 4.2). Una bifurcación es un punto donde la ruta puede tomar dos direcciones partiendo de una sola. En un punto de retorno el Jacobiano  $\begin{bmatrix} \partial A_j \\ \partial x_k \end{bmatrix}$  se vuelve singular. Esto dificulta el seguimiento de la ruta.

Entre las formas más comúnmente utilizadas para el sistema inicial (fácil de resolver) se encuentran las siguientes

Homotopía de Punto Fijo.

$$G(X) = X - X^{(0)} \quad (4.10)$$

Homotopía de Newton.

$$G(X) = F(X) - F(X^{(0)}) \quad (4.11)$$

Homotopía de Afinidad Invariante al Escalamiento.

$$G(X) = F'(X - X^{(0)}) \quad (4.12)$$

La homotopía de punto fijo resulta la más simple. Sin embargo, genera rutas sumamente complicadas incluso para problemas sencillos. Lin et (1987) presentan el caso de una ecuación de segundo grado, cuya ruta de homotopía tiene longitud infinita para un cierto punto inicial. Por su parte, la homotopía de Newton, la más utilizada,

puede fácilmente generar bifurcaciones ya que  $G(X)$  conserva la naturaleza no lineal del sistema original y puede admitir más de una solución.

Recientemente se ha preferido el uso de la homotopia de afinidad. Esta elimina las desventajas de la homotopia de punto fijo y de la homotopia de Newton.

La funcionalidad que existe en  $X$  con respecto de  $t$  puede ser lineal o no lineal. Una forma lineal muy manejada es

$$\mathcal{X}(X, t) = \frac{t - t_0}{t_f - t_0} F(X) + \frac{t_f - t}{t_f - t_0} G(X) \quad (4.13)$$

que para el caso particular en el que  $t_f = 1$  y  $t_0 = 0$  se reduce a

$$\mathcal{X}(X, t) = t F(X) + (1 - t) G(X) \quad (4.14)$$

Al introducir en esta expresión la homotopia de Newton, se obtiene

$$\mathcal{X}(X, t) = F(X) - (1 - t)F(X^{(0)}) \quad (4.15)$$

Aun cuando las formas no lineales son más complejas, también han sido utilizadas. Algunas de estas formas son

$$\mathcal{X}(X, t) = F(X) - e^{-\alpha t} F(X^{(0)}) \quad (4.16)$$

donde se utiliza la homotopia de Newton y  $t_0 = 0$  y  $t_f = \infty$ . Otra forma es

$$\mathcal{X}(X, t) = G(X)V(X)^t \quad (4.17)$$

donde  $F = G \cdot V$  y  $t_0 = 0$  y  $t_f = 1$ .

Como se discutirá más adelante, ambos tipos de formas, lineales y no lineales, han sido utilizadas para resolver el modelo de la etapa en equilibrio, dentro de los procesos de separación.

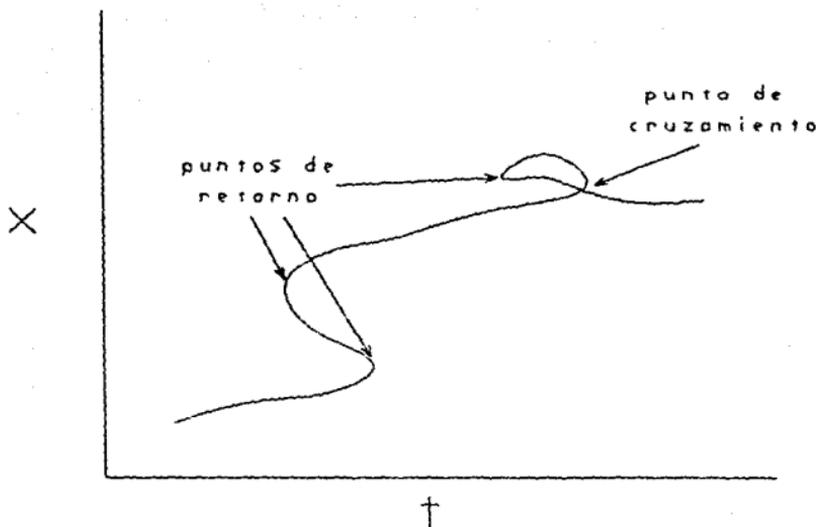


Figura 4.2 Características de una Ruta de Homotopia.

La generación de la serie de problemas continuos, aunada al uso de parámetros artificiales genera puntos carentes de posibilidad física. Así, en el área de los procesos de separación, se han observado puntos en los que se tienen fracciones mol negativas o mayores que la unidad, por ejemplo. Esto acarrea dificultades en el cálculo de propiedades, ya que la mayoría de los paquetes termodinámicos no considera la posibilidad de manejar ese tipo de datos, o bien, aplicar funciones en dominios en los que no están definidas. Este puede ser el caso del cálculo de coeficientes de actividad.

Para resolver el problema han sido propuestos cambios de variables, llamados funciones de mapeo -Lin et al (1987)-. Otra propiedad útil de las funciones de mapeo es el cambio de dominio que pueden generar para las variables del problema. Por ejemplo, pueden generar espacios finitos eliminando espacios infinitos -Seader et al (1990)-.

Las propiedades necesarias para una función de mapeo son las siguientes:

- \* Su primer derivada exista y sea continua.
- \* Su derivada no tome valores infinitos.
- \* Exista una función que defina el mapeo inverso.

Entre los mapeos propuestos se pueden señalar los siguientes:

$$y^* = y^2 \quad (4.18)$$

donde  $y$  es cualquier variable del problema o el parámetro de homotopía. Este tipo de mapeo permite eliminar valores negativos indeseables. Sin embargo, este mapeo genera rutas más largas.

El Mapeo de Hipersuperficie Toroidal Generalizado

$$y^* = \frac{A y}{(B + y^P)^{1/P}} \quad (4.19)$$

donde el exponente  $p$  debe ser par.  $A$  y  $B$  son constantes positivas. El mapeo inverso está dado por

$$y = \frac{B^{1/p} y^*}{[A^p - (y^*)^p]^{1/p}} \quad (4.20)$$

Un caso particular de este mapeo es  $A = B = 1$  y  $p = 2$ . La expresión para este mapeo toroidal particular es

$$y^* = \frac{y}{(1 + y^2)^{1/2}} \quad (4.21)$$

Su mapeo inverso es

$$y = \frac{y^*}{[1 - (y^*)^2]^{1/2}} \quad (4.22)$$

En la tabla 4.1 se muestran algunos valores de  $y$  y su correspondiente valor de  $y^*$ . Como se puede observar es un mapeo abierto que requiere un cambio de ramas al llegar a sus extremos (11).

Mapeo de *Boomerang*.

$$y^* = \frac{2y}{1 + y^2} \quad (4.23)$$

Su mapeo inverso es

$$y = \frac{1 \pm [1 - (y^*)^2]^{1/2}}{y^*} \quad (4.24)$$

En la tabla 4.2 se muestran valores para este mapeo. Se puede apreciar que es un mapeo cerrado (de ahí su nombre). Al tomar la variable  $y$  valores de  $\pm \infty$ , la nueva variable  $y^*$  toma el valor de cero. Con esto se elimina la necesidad de pasar de una rama a otra de la ruta, ya que ésta es continua.

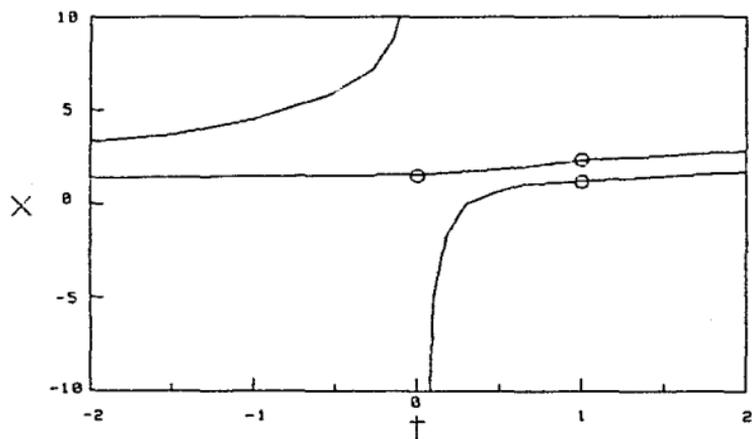


Figura 4.3 Ruta de Homotopia de  
Longitud Infinita.

Tabla 4.1 Valores de  $y$  y su mapeo de hipersuperficie toroidal  $y^*$  de acuerdo a la ecuación (4.21).

$y$	$y^*$	$y$	$y^*$
$-\infty$	-1	$+\infty$	+1
-1	-0.7071	+1	+0.7071
0	0		

Tabla 4.2 Valores de  $y$  y su mapeo de boomerang  $y^*$  de acuerdo a la ecuación (4.23).

$y$	$y^*$	$y$	$y^*$
$-\infty$	0	$+\infty$	0
-1	-1	+1	+1
0	0		

Diversos algoritmos han sido propuestos para poder seguir de cerca el comportamiento de las rutas de homotopia y con esto encontrar la solución del problema planteado.

Los algoritmos más simples consisten en fijar un conjunto de valores del parámetro de homotopia ( $t^{(1)}, t^{(2)}, t^{(3)}, \dots, t^{(n)} = t$ ) para los que se resuelva el sistema (4.8) mediante un método de convergencia local (N-R, por ejemplo). Esta técnica ha sido utilizada por Vickery et al (1988a) y Vickery (1988b), utilizando un parámetro natural. Este tipo de algoritmo es funcional cuando la ruta de homotopia es simple (sin puntos de retorno) y sólo se busca una solución del problema. En los resultados presentados por Vickery (1988b) se puede observar que el conjunto de valores propuestos para  $t$  puede variar aun en problemas muy similares para lograr alcanzar la solución.

La necesidad de conocer si el sistema de ecuaciones posee más de una solución y, en consecuencia, la existencia de puntos de retorno obligan a tener un seguimiento mucho más detallado de la ruta de homotopia. Davidenko (1956) propuso diferenciar las variables del problema con respecto al parámetro de homotopia y con esto lograr el seguimiento deseado. Un enfoque más general fue presentado por Klopfenstein (1961). Se plantea la posibilidad de reparametrizar la ruta de homotopia en función de la longitud de arco que la describe. De esta manera el sistema (4.8) se entiende como

$$\mathcal{X}(X(p), t(p)) = 0 \quad (4.25)$$

Su derivada con respecto a la longitud de arco es

$$\frac{d}{dp} [\mathcal{X}(X(p), t(p))] = 0 \quad (4.26)$$

o bien,

$$\left[ \frac{\partial \mathcal{X}}{\partial X} \cdot \frac{\partial \mathcal{X}}{\partial t} \right] \left[ \frac{dX}{dp} \cdot \frac{dt}{dp} \right]^T = 0 \quad (4.27)$$

El sistema (4.27) consta de  $n$  ecuaciones lineales en  $n+1$  incógnitas. Sin embargo, las direcciones definidas por el vector  $X$ , así como por  $t$ , tienen la característica de ser ortogonales. Considerando las diferenciales de cada una, el elemento de longitud de arco diferencial que describen (en el espacio de  $n+1$  dimensiones) debe cumplir el teorema de Pitágoras. De esta forma,

$$(dx_1)^2 + (dx_2)^2 + \dots + (dx_n)^2 + (dt)^2 = (dp)^2 \quad (4.28)$$

Esta expresión puede reescribirse como

$$\left| \frac{dX}{dp} \cdot \frac{dt}{dp} \right| = 1 \quad (4.29)$$

Esto significa que el vector tangente a la ruta de homotopia es un vector unitario. Con esta conclusión, el sistema (4.27) puede completarse de la siguiente manera

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial X}{\partial X} & \frac{\partial X}{\partial t} \\ e^{(n+1)} \end{bmatrix} Z = e^{(n+1)} \quad (4.30)$$

donde  $e^{(n+1)}$  es un vector cuyos elementos son iguales a cero excepto en la posición  $n+1$ . En ésta, tiene el valor de la unidad. El vector tangente a la ruta es

$$\left[ \frac{dX}{dp} \cdot \frac{dt}{dp} \right]^T = \frac{Z}{\pm |Z|} \quad (4.31)$$

El signo se elige de tal forma que este vector tangente forme un ángulo agudo con el vector tangente previo.

La forma en que se planteó el sistema (4.30) implica que el Jacobiano  $\begin{bmatrix} \frac{\partial X}{\partial X} \end{bmatrix}$  es no singular. Como se señaló anteriormente, en los puntos de retorno, el Jacobiano  $\begin{bmatrix} \frac{\partial X}{\partial X} \end{bmatrix}$  es singular. Esto hace



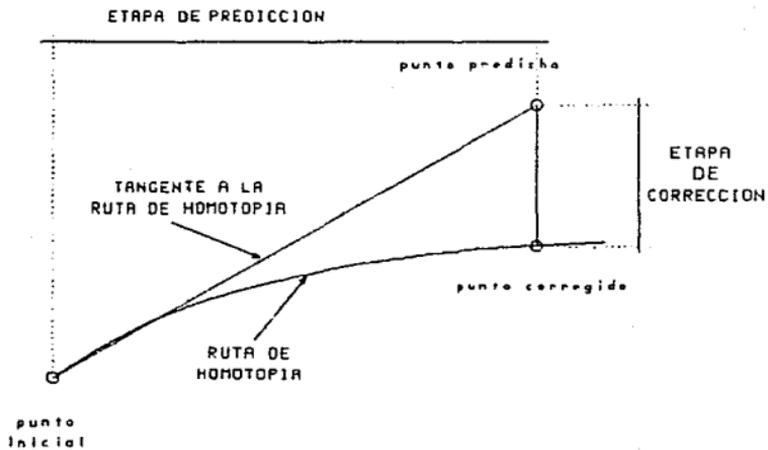


Figura 4.4 Enfoque Predictor-Corrector del Método de Homotopía de Longitud de Arco Diferencial.

convergencia del método corrector, un valor demasiado pequeño genera una gran cantidad de puntos de la ruta. Si se toma en cuenta que en cada punto de la ruta es necesario resolver el sistema de EDO's y además se requiere corregir, tantos puntos implican un trabajo excesivo (tiempo de cálculo elevado).

El control de  $\sigma$  siempre se basa en alguna forma de cuantificar el error que produce. Así, el esquema más simple propuesto para el control del tamaño de paso, se basa en el número de iteraciones requerido en la etapa de corrección -Hlavaček (1987)-. El esquema de control propuesto se basa en un número óptimo de iteraciones del método corrector ( $I_{opt}$ ). Si al corregir el resultado del método predictor se requieren  $I$  iteraciones, el valor de  $\sigma$  para el siguiente paso está dado por

$$\sigma^{(k+1)} = \sigma^{(k)} \frac{I}{I_{opt}} \quad (4.34)$$

Hlavaček (1987) recomendó un valor de  $I_{opt} = 8$ . Aunque esto puede considerarse extremadamente restrictivo para sistemas grandes de ecuaciones. Un valor de  $I_{opt} = 2n$  puede ser más flexible.

Un algoritmo más robusto para la actualización de  $\sigma$  es el propuesto por denHeijer y Rheinboldt (1981). Este algoritmo toma en cuenta diversos parámetros para la cuantificación del error. Entre otros, considera la magnitud de la diferencia entre el valor del punto que se predice con el método de Euler y el que resulta de la corrección posterior. También considera los cambios que se presentan en la curvatura de la ruta de homotopia, para reducir el valor de  $\sigma$  en las proximidades de un punto de retorno. En la tabla 4.3 se muestra el algoritmo de denHeijer y Rheinboldt y en la tabla 4.4, un algoritmo general para resolver un sistema de ecuaciones utilizando métodos de continuación.

Existen diferentes implantaciones de algoritmos del método de homotopia de longitud de arco diferencial. Entre ellos se puede mencionar el paquete *HOMPACK* desarrollado por ACM Transactions on

Tabla 4.3 Algoritmo de denHeijer Rheinboldt para el control del tamaño de paso de integración.

1. Definir los parámetros  $\sigma_{\text{MIN}}$ ,  $\sigma_{\text{MAX}}$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $x$ ,  $\alpha$ . Donde  $\sigma_{\text{MIN}}$  y  $\sigma_{\text{MAX}}$  son los valores límite para el tamaño de paso.  $k_1$  y  $k_2$  son las relaciones de máximo aumento de  $\sigma$  o menor decremento de  $\sigma$  entre un paso de integración y otro.  $x$  y  $\alpha$  son parámetros ajustables para determinar la proximidad a un punto de retorno (los valores recomendados para estos parámetros son 3 y 0.05, respectivamente, aunque su elección depende del problema).

2. Evaluar  $h_{\text{MIN}}$  y  $h_{\text{MAX}}$  de acuerdo a las siguientes expresiones

$$h_{\text{MIN}} = \frac{2}{x^2} \operatorname{sen} \left( \frac{\pi}{4} \right) = \frac{\sqrt{2}}{x^2} \quad (4.35)$$

$$h_{\text{MAX}} = 2x^2 \operatorname{sen} \left( \frac{\alpha}{2} \right) \quad (4.36)$$

3. Evaluar las magnitudes de los cambios del punto corregido respecto al punto que se predice con el método de Euler y respecto al punto anterior de la ruta ( $\delta^k$  y  $\Delta s^k$ , respectivamente).

4. Encontrar el ángulo formado por los vectores actual ( $T^k$ ) y previo ( $T^{k-1}$ ) tangentes a la ruta de homotopía

$$\alpha^k = \arccos \langle T^k, T^{k-1} \rangle \quad (4.36a)$$

o bien,

$$\alpha^k = \arccos \left[ \langle T^k \rangle^T \frac{(X^k - X^{k-1})}{h^k} \right] \quad (4.36b)$$

5. Evaluar  $h^{k+1}$  de acuerdo a las siguientes expresiones

$$h^{k+1} = h_{\text{MAX}} \quad \text{si } \left| \operatorname{sen} \frac{\alpha^k}{2} \right| \leq \operatorname{sen} \frac{\alpha}{2} \text{ o } \delta^k \geq h_{\text{MAX}} \Delta s^k \quad (4.37a)$$

$$h^{k+1} = h_{\text{MIN}} \quad \text{si } \left| \operatorname{sen} \frac{\alpha^k}{2} \right| \geq \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ o } \delta^k \leq h_{\text{MIN}} \Delta s^k \quad (4.37b)$$

$$h^{k+1} = \frac{\delta^k}{\Delta s^k} \quad \text{si no se cumplen las anteriores} \quad (4.37c)$$

Tabla 4.3 Algoritmo de denHeijer Rheinboldt para el control del tamaño de paso de integración. (Continuación)

$$6. \text{ Evaluar } \omega^k = 2 \left| \sin \frac{1}{2} \chi \left( \alpha^k; \alpha, \frac{\pi}{2} \right) \right| \quad (4.38)$$

$$\text{donde } \chi \left( \alpha^k; \alpha, \frac{\pi}{2} \right) = \begin{cases} \alpha & \text{si } \alpha^k \leq \alpha \\ \alpha^k & \text{si } \alpha \leq \alpha^k \leq \beta \\ \beta & \text{si } \alpha^k \geq \beta \end{cases} \quad (4.39)$$

$$7. \text{ Evaluar } \Lambda^{k+1} = \sqrt{\frac{h^{k+1}}{\omega^k}} \quad (4.40)$$

$$8. \text{ Evaluar } \sigma^{k+1} = \Lambda^{k+1} \Delta s^k \quad (4.41)$$

$$9. \text{ Si } \sigma^{k+1} > k_2 \sigma^k \text{ entonces } \sigma^{k+1} = k_2 \sigma^k \quad (4.42)$$

$$10. \text{ Si } \sigma^{k+1} < k_1 \sigma^k \text{ entonces } \sigma^{k+1} = k_1 \sigma^k \quad (4.43)$$

$$11. \text{ Si } \sigma^{k+1} > \sigma_{\text{MAX}} \text{ entonces } \sigma^{k+1} = \sigma_{\text{MAX}} \quad (4.44)$$

$$12. \text{ Si } \sigma^{k+1} < \sigma_{\text{MIN}} \text{ entonces } \sigma^{k+1} = \sigma_{\text{MIN}} \quad (4.45)$$

Tabla 4.4 Algoritmo para Resolver Sistemas de Ecuaciones  
No Lineales con el Método de Homotopía de Longitud  
de Arco Diferencial.

---

Este algoritmo considera que el sistema de ecuaciones es de la forma  $F(X) = 0$ , cuadrado de orden  $n$ .

1. Especificar el punto inicial  $X^{(0)}$ , tolerancias, parámetros del algoritmo de denHeijer-Rheinboldt.

2. Construir las homotopías del sistema.

3. Hacer  $k = 0$ .

4. Evaluar  $\left[ \frac{\partial X}{\partial X} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} \right]$  en  $X^{(k)}$ .

5. Elegir la variable independiente  $x_j$  considerando alguna de las opciones siguientes:

a)  $t$  excepto al estar cerca de un punto de retorno (reducción notable de  $dt/dp$  respecto a la tendencia anterior, válido sólo después de varios puntos de la ruta).  $j \equiv n + 1$ .

b)  $x_j$  si  $J_j$  es la matriz cuadrada menos singular que se puede obtener al eliminar la  $j$ -ésima columna del Jacobiano del sistema obtenido en (4).

6. Encontrar  $Z$  de la ecuación

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial X}{\partial X} & \frac{\partial X}{\partial t} \\ e^{(j)} \end{bmatrix} Z = e^{(j)} \quad (4.46)$$

7. Obtener el vector tangente  $T^{(k)}$  a la ruta de homotopía en  $X^{(k)}$  con

$$T^{(k)} = \frac{Z}{\pm|Z|} \quad (4.47)$$

Tabla 4.4 Algoritmo para Resolver Sistemas de Ecuaciones  
No Lineales con el Método de Homotopía de Longitud  
de Arco Diferencial. (Continuación)

El signo se elige de tal forma que el ángulo formado entre  $T^{(k)}$  y  $T^{(k+1)}$  sea agudo (su producto interior es positivo). Si  $k=0$  la elección del signo es arbitraria.

8. Predecir el siguiente punto de la ruta de homotopía

$$Y^{(k+1)} = X^{(k)} + \sigma^{(k)} T^{(k)} \quad (4.48)$$

9. Corregir el punto con un método de convergencia local (Newton-Raphson, generalmente), utilizando como estimado inicial a  $Y^{(k+1)}$ .

a) Si se excede un límite de iteraciones máximo reducir  $\sigma^{(k)}$  a la mitad y regresar a (8).

b) Si el cambio al corregir es suficientemente grande reducir el tamaño de paso a la mitad y regresar a (8).

c) Si  $t$  tiene un valor suficientemente cercano a la unidad hacer  $t=1$  utilizar una tolerancia más restrictiva y aumentar el límite de iteraciones permitidas en el método corrector.

10. Utilizar el algoritmo de denHeijer-Rheinboldt para actualizar el tamaño de paso de integración.

11. Si  $|t| > t_{\max}$

a) Si sólo se ha analizado una dirección de la ruta, hacer  $X^{(k)} = X^{(0)}$ ,  $k=0$  y regresar a (4), considerando el signo opuesto al elegido en la primera integración.

b) Si ya se analizaron ambos lados de la ruta, terminar el proceso.

En caso contrario hacer  $k=k+1$  y regresar a (4).

Mathematical Software (Morgan 1997). *HOMPACK* incluye siete opciones principales para los métodos de homotopia. En el capítulo siguiente se discute sobre su aplicación al modelo *MERQ* y en el apéndice A se muestra su estructura.

## **CAPITULO 5**

### **APLICACION DE LOS METODOS DE CONTINUACION A DESTILACION**

Los modelos MESH y MERQ descritos en los capítulos 2 y 3 forman en su conjunto un sistema de ecuaciones algebraicas altamente no lineales. Los métodos de convergencia local han sido utilizados ampliamente para encontrar soluciones al modelo MESH a través de una gran variedad de algoritmos y modificaciones a éstos. Los resultados obtenidos son frecuentemente satisfactorios, pero no siempre. En sistemas de separación complejos, como columnas de destilación interconectadas, o en la separación de mezclas altamente no ideales, estos métodos fallan en la búsqueda de la solución, aun partiendo de estimados iniciales cercanos a la solución. A esto último habría que agregar el esfuerzo de generar tales estimados iniciales.

Debido a la carencia de infalibilidad de los métodos de convergencia local, a través de sus distintas aplicaciones, que los métodos de continuación se transforman en una alternativa muy razonable para la solución de los sistemas de ecuaciones generados en los modelos MESH y MERQ.

Por sencillez se discutirá primero la aplicación de los métodos de continuación al modelo MESH.

### 5.1 Métodos de Continuación Aplicados al Modelo MESH.

Las homotopías han sido aplicadas al modelo MESH desde principios de la década pasada, por diferentes autores y en diferentes formas (Salgovič -1981-, Chávez -1986-, Lin -1987-, Vickery -1988-). Los resultados que han obtenido son sumamente alentadores para continuar en la aplicación de este tipo de métodos.

El primer punto a considerar en la aplicación de los métodos de continuación descritos en el capítulo anterior, es la generación de las homotopías, es decir el sistema de ecuaciones en el espacio  $n+1$ -dimensional. El modelo MESH ha sido planteado en una forma muy

conveniente, todas las ecuaciones igualadas a cero. Así, el sistema puede escribirse de la manera siguiente

$$F(X) = 0 \quad (5.1)$$

donde F es un vector de funciones que incluye a las ecuaciones MESH ordenadas convenientemente. X es el vector de incógnitas, en él se incluyen todas las variables no especificadas del sistema: flujos, composiciones, temperaturas, etc.

Para desarrollar este punto se utilizará el método de corrección simultánea de Naphtali-Sandholm (1971), ya que incluye características que facilitan su aplicación y solución. En este método se hacen las siguientes simplificaciones:

Se utilizan flujos molares por componente en lugar de las fracciones mol respectivas. Con esto ya no es necesario considerar la restricción en cuanto a la suma de las fracciones mol. Los flujos molares de cada componente se definen de la manera siguiente

$$l_{ij} = x_{ij} L_j \quad (5.2a)$$

$$v_{ij} = y_{ij} V_j \quad (5.2b)$$

Los flujos molares totales de vapor y líquido en la etapa se pueden obtener en vista de las ecuaciones (2.5)

$$\sum_{i=1}^{NC} x_{ij} L_j = L_j \sum_{i=1}^{NC} x_{ij} = L_j \quad (5.3a)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} y_{ij} V_j = V_j \sum_{i=1}^{NC} y_{ij} = V_j \quad (5.3b)$$

El método de Naphtali-Sandholm considera las ecuaciones ordenadas por etapa (Jacobiano tridiagonal por bloques). En base a esto los vectores de funciones y de incógnitas pueden escribirse como una unión de vectores de funciones e incógnitas por etapa, es decir

$$F = [ F_1^T \quad F_2^T \quad \dots \quad F_{NE}^T ]^T \quad (5.4a)$$

$$X = [ X_1^T \quad X_2^T \quad \dots \quad X_{NE}^T ]^T \quad (5.4b)$$

donde los elementos  $F_j$  y  $X_j$  contienen los elementos siguientes

$$F_j = [ H_j \quad M_{1j} \quad M_{2j} \quad \dots \quad M_{ij} \quad \dots \quad M_{NCj} \quad E_{1j} \quad E_{2j} \quad \dots \quad E_{ij} \quad \dots \quad E_{NCj} ]^T \quad (5.5a)$$

$$X_j = [ v_{1j} \quad v_{2j} \quad \dots \quad v_{ij} \quad \dots \quad v_{NCj} \quad T_j \quad l_{1j} \quad l_{2j} \quad \dots \quad l_{ij} \quad \dots \quad l_{NCj} ]^T \quad (5.5b)$$

El conjunto de ecuaciones de las homotopias es

$$\mathcal{X}(X, t) = 0 \quad (5.6)$$

también puede considerarse formado por un conjunto de vectores asociados a cada etapa de la columna.

$$\mathcal{X} = [ \mathcal{X}_1^T \quad \mathcal{X}_2^T \quad \dots \quad \mathcal{X}_{NE}^T ]^T \quad (5.7)$$

cada vector  $\mathcal{X}_j$  está formado por elementos  $\Lambda_l$  de la manera siguiente

$$\mathcal{X}_j = [ \Lambda_1 \quad \Lambda_2 \quad \dots \quad \Lambda_{2NC+1} ]^T \quad (5.8)$$

Considerando la homotopia de Newton (4.11) en este sistema, los elementos  $\Lambda_l$  están dados por las siguientes expresiones

$$\begin{aligned} \Lambda_1 &= H_j(1+r_j^L) \sum_{i=1}^{NC} l_{ij} + H_j(1+r_j^V) \sum_{i=1}^{NC} v_{ij} - H_{j-1}^L \sum_{i=1}^{NC} l_{i,j-1} - \\ &H_{j+1}^V \sum_{i=1}^{NC} v_{i,j+1} - H_{Fj} \sum_{i=1}^{NC} f_{ij} - Q_j - (1-t) f_1^0 \end{aligned} \quad (5.9a)$$

$$\begin{aligned} \Lambda_l &= l_{l-1,j} (1+r_j^L) + v_{l-1,j} (1+r_j^V) - l_{l-1,j-1} - v_{l-1,j+1} \\ &- f_{l-1,j} - (1-t) f_l^0 \end{aligned} \quad (5.9b)$$



$$B_j = \frac{\partial F_j}{\partial X_j} = \begin{matrix} H_j \\ M_{1j} \\ \vdots \\ M_{NCj} \\ E_{1j} \\ \vdots \\ E_{NCj} \end{matrix} \begin{bmatrix} \overbrace{V_{1j} \dots V_{NCj}} & T_j & \overbrace{l_{1j} \dots l_{NCj}} \\ \hline * & & * \\ & \ddots & \\ * & & * \\ \hline & & \\ * & & * \\ \hline * & & * \end{bmatrix} \quad (5.13)$$

$$C_j = \frac{\partial F_j}{\partial X_{j+1}} = \begin{matrix} H_j \\ M_{1j} \\ \vdots \\ M_{NCj} \\ E_{1j} \\ \vdots \\ E_{NCj} \end{matrix} \begin{bmatrix} \overbrace{V_{1j+1} \dots V_{NCj+1}} & T_{j+1} & \overbrace{l_{1j+1} \dots l_{NCj+1}} \\ \hline * & & * \\ -1 & & \\ & \ddots & \\ & & -1 \\ \hline & & \\ & & \end{bmatrix} \quad (5.14)$$

donde \* significa que ese elemento es diferente de cero. Las líneas punteadas implican que en la región señalada los elementos son diferentes de cero. Donde aparece el valor de -1 significa que esa derivada es precisamente -1.

Para el sistema formado por las homotopías, la forma del Jacobiano es muy similar. El Jacobiano es

$$J_H = \left[ J \cdot \frac{\partial X}{\partial t} \right] \quad (5.15)$$

$$y \quad \frac{\partial X}{\partial t} = f^0 \quad (5.16)$$

Cuando se elige como variable independiente a  $t$  en el sistema de homotopías, el Jacobiano calculado en la etapa de corrección es exactamente el mismo que el del sistema original. Más aun, si se considera como variable independiente al parámetro de homotopia

excepto en las cercanías de los puntos de retorno, usualmente el Jacobiano a utilizar será el generado por el sistema original.

El algoritmo a utilizar es el presentado en la tabla 4.4. Debido a la gran dimensión del sistema, el buscar en cada iteración a la variable que genere el sistema menos singular es totalmente impráctico, por lo que esto sólo debe hacerse en las cercanías de los puntos de retorno.

El cálculo de las propiedades termodinámicas se ha considerado como un problema independiente hasta ahora. Esto se debe a que el modelo no considera a las propiedades termodinámicas (entalpías, coeficientes de reparto) como variables del problema. Por otra parte, el manejo de ecuaciones de estado se ha desarrollado bastante en forma independiente a este tipo de problema. En general, se le considera un procedimiento interno que puede ser o no iterativo, dependiendo del modelo de predicción de propiedades a utilizar y las variables a calcular (fugacidades, actividades, etc.).

El algoritmo HLAD aplicado en este problema ha sido recomendado (Vickery 1988) únicamente para casos en los que encontrar la solución es difícil, si no es que imposible, con los métodos de convergencia local, tal como fueron concebidos los algoritmos mencionados en el capítulo 2. La causa para esta recomendación es la gran diferencia en orden de tiempo de cálculo requerido. Esta recomendación pasa por alto el hecho de que el sistema puede tener más de una solución posible (desde el punto de vista físico). Además, con el vertiginoso crecimiento en la capacidad y velocidad de los equipos de cómputo disponibles la restricción en el tiempo de cálculo es cada vez menor.

## 5.2 Solución del Modelo MERQ.

De la experiencia obtenida en el manejo de las ecuaciones MESH, es manifiesto que:

Debe utilizarse un enfoque de corrección simultánea para resolver el modelo.

El cálculo de propiedades debe realizarse como un procedimiento interno independiente.

Es fundamental buscar un manejo eficiente de las ecuaciones: agrupación, combinación, etc.

Los tres puntos señalados implican un trabajo considerablemente mayor debido a la gran dimensión del problema.

Debido a lo discutido en la sección anterior, puede ser lo más recomendable el proponer una estructuración similar a la del método de Naphtali y Sandholm para este modelo MERQ. Considerando que las ecuaciones de este modelo tienen la forma de (5.1) y que los vectores de funciones F y de incógnitas X pueden descomponerse como en (5.4), el ordenamiento de ecuaciones y variables es el siguiente

$$F_j = \begin{bmatrix} M_{1j}^V & M_{2j}^V & \dots & M_{NCj}^V & E_j^V & E_j^L & M_{1j}^L & M_{2j}^L & \dots & M_{NCj}^L & R_{1j}^V & R_{2j}^V & \dots & R_{NC-1j}^V \\ E_j^I & Q_{1j}^I & Q_{2j}^I & \dots & R_{NCj}^I & R_{1j}^L & R_{2j}^L & \dots & R_{NCj}^L \end{bmatrix}^T \quad (5.17)$$

$$X_j = \begin{bmatrix} v_{1j} & v_{2j} & \dots & v_{NCj} & T_j^V & T_j^I & l_{1j} & l_{2j} & \dots & l_{NCj} & N_{1j} & N_{2j} & \dots & N_{NCj} \\ y_{1j}^I & y_{2j}^I & \dots & y_{NC-1j}^I & T_j^I & x_{1j}^I & x_{2j}^I & \dots & x_{NC-1j}^I \end{bmatrix}^T \quad (5.18)$$

El Jacobiano del sistema de ecuaciones así planteado también es tridiagonal por bloques (5.11). La forma de las submatrices  $A_j$ ,  $B_j$  y  $C_j$  es la siguiente

$$A_j = \begin{bmatrix} A1_j & A2_j \\ A3_j & A4_j \end{bmatrix} \quad B_j = \begin{bmatrix} B1_j & B2_j \\ B3_j & B4_j \end{bmatrix} \quad C_j = \begin{bmatrix} C1_j & C2_j \\ C3_j & C4_j \end{bmatrix} \quad (5.19)$$

$$A1_j = \begin{matrix} M_{1j}^V \\ \vdots \\ M_{NCj}^V \\ E_j^V \\ E_j^L \\ M_{1j}^L \\ \vdots \\ M_{NCj}^L \end{matrix} \begin{bmatrix} v_{1j-1} & \dots & v_{NCj-1} & T_{j-1}^V & T_{j-1}^L & l_{1j-1} & \dots & l_{NCj-1} \\ & & & * & * & \dots & * & \\ & & & & -1 & & & \\ & & & & & \dots & & \\ & & & & & & & -1 \end{bmatrix} \quad (5.20)$$

$$A2_j = 0 \quad A3_j = 0 \quad A4_j = 0 \quad (5.21)$$

$$B1_j = \begin{matrix} M_{1j}^V \\ \vdots \\ M_{NCj}^V \\ E_j^V \\ E_j^L \\ M_{1j}^L \\ \vdots \\ M_{NCj}^L \end{matrix} \begin{bmatrix} v_{1j} & \dots & v_{NCj} & T_j^V & T_j^L & l_{1j} & \dots & l_{NCj} \\ * & & & & & & & \\ & * & & & & & & \\ * & \dots & * & * & & & & \\ & & & * & * & \dots & * & \\ & & & & * & & & \\ & & & & & * & \dots & * \end{bmatrix} \quad (5.22)$$

$$\begin{matrix}
 M_{1j}^V \\
 \vdots \\
 M_{NCj}^V \\
 E_j^V \\
 E_j^L \\
 M_{1j}^L \\
 \vdots \\
 M_{NCj}^L
 \end{matrix}
 \begin{bmatrix}
 N_{1j} & \dots & N_{NCj} & Y_{1j}^I & \dots & Y_{NCj}^I & T_j^I & X_{1j}^I & \dots & X_{NCj}^I \\
 1 & & & & & & & & & \\
 & \ddots & & & & & & & & \\
 & & 1 & & & & & & & \\
 * & \dots & * & & & * & & & & \\
 * & \dots & * & & & * & & & & \\
 1 & & & & & & & & & \\
 & \ddots & & & & & & & & \\
 & & & & & & & & & 1
 \end{bmatrix}$$

$$B3_j = \begin{matrix}
 R_{1j}^V \\
 \vdots \\
 R_{NCj}^V \\
 E_j^I \\
 O_{1j}^L \\
 \vdots \\
 O_{NCj}^L \\
 R_{1j}^V \\
 \vdots \\
 R_{NCj}^V
 \end{matrix}
 \begin{bmatrix}
 V_{1j} & \dots & V_{NCj} & T_j^V & T_j^L & I_{1j} & \dots & I_{NCj} \\
 * & \dots & * & * & & & & \\
 * & \dots & * & * & & & & \\
 * & \dots & * & * & * & \dots & * & \\
 & & & & & & & \\
 & & & & & & & \\
 * & & & * & * & \dots & * & \\
 * & & & * & * & \dots & * &
 \end{bmatrix}$$

(S.24)



$$C3_j = \begin{bmatrix} R_{1j}^V \\ \vdots \\ R_{NCj}^V \\ E_j^I \\ Q_{1j}^L \\ \vdots \\ Q_{NCj}^L \\ R_{1j}^V \\ \vdots \\ R_{NCj}^V \end{bmatrix} \begin{matrix} V_{1j+1} \dots V_{NCj+1} & T_{j+1}^V & T_{j+1}^L & 1_{1j+1} \dots 1_{NCj+1} \end{matrix} \quad (5.27)$$

$$C2_j = 0 \quad C4_j = 0 \quad (5.28)$$

El orden de las matrices es el siguiente

A1.	B1.	C1	(2NC+2) X (2NC+2)
A2.	B2.	C2	(2NC+2) X (3NC-1)
A3.	B3.	C3	(3NC-1) X (2NC+2)
A4.	B4.	C4	(3NC-1) X (3NC-1)
A.	B.	C	(5NC+1) X (5NC+1)

Las expresiones de las derivadas diferentes de cero son las siguientes

$$\frac{\partial M_{ij}^L}{\partial 1_{k,j-1}} = -\delta_{ik} \quad i, k = 1, NC \quad (5.29)$$

$$\frac{\partial E_j^L}{\partial T_{j-1}^L} = -L_{j-1} \frac{\partial h_{j-1}}{\partial T_{j-1}^L} \quad (5.30)$$

$$\frac{\partial E_j^L}{\partial l_{kj+1}} = -H_{j-1}^L - L_{j-1} \frac{\partial h_{j-1}}{\partial l_{kj-1}} \quad k=1, NC \quad (5.31)$$

$$\frac{\partial M_{lj}^V}{\partial v_{kj+1}} = -\delta_{lk} \quad i, k=1, NC \quad (5.32)$$

$$\frac{\partial E_j^V}{\partial v_{kj+1}} = -H_{j+1}^V - V_{j+1} \frac{\partial H_{j+1}}{\partial v_{kj+1}} \quad k=1, NC \quad (5.33)$$

$$\frac{\partial E_j^V}{\partial T_{j+1}^V} = -V_{j+1} \frac{\partial H_{j+1}}{\partial T_{j+1}^V} \quad (5.34)$$

$$\frac{\partial R_{lj}^V}{\partial v_{kj+1}} = - \frac{1}{N} \sum_{p=1}^{NC-1} k_{lpj}^V \frac{\delta_{pk} - y_{pj+1}^V}{V_{j+1}} - \sum_{p=1}^{NC-1} \frac{\partial k_{lpj}^V}{\partial v_{kj+1}} - \left[ \frac{y_{pj} + y_{pj+1}}{2} - y_{pj}^I \right] \quad \begin{array}{l} i=1, NC-1 \\ k=1, NC \\ (5.35) \end{array}$$

$$\frac{\partial M_{lj}^V}{\partial v_{kj}} = (1 + r_j^V) \delta_{lk} \quad i, k=1, NC \quad (5.36)$$

$$\frac{\partial M_{lj}^V}{\partial N_{kj}} = \delta_{lk} \quad i, k=1, NC \quad (5.37)$$

$$\frac{\partial E_j^V}{\partial v_{kj}} = (1 + r_j^V) H_j^V + (1 + r_j^V) V_j \frac{\partial H_j^V}{\partial v_{kj}} + [T_j^V - T_j^I] \frac{\partial h_j^V}{\partial v_{kj}} + \sum_{p=1}^{NC} N_{pj} \frac{\partial H_p^V}{\partial v_{kj}} \quad k=1, NC \quad (5.38)$$

$$\frac{\partial E_j^V}{\partial T_j} = c_1 + r_j^V \underbrace{V_j \frac{\partial H_j^V}{\partial T_j}} + h_j^{\bullet V} + \underbrace{[T_j^V - T_j^I] \frac{\partial h_j^{\bullet V}}{\partial T_j}} + \sum_{p=1}^{NC} N_{pj} \frac{\partial H_{pj}^V}{\partial T_j^V} \quad (5.39)$$

$$\frac{\partial E_j^V}{\partial N_{kj}} = H_{kj}^V + [T_j^V - T_j^I] \frac{\partial h_j^{\bullet V}}{\partial N_{kj}} \quad k=1, NC \quad (5.40)$$

$$\frac{\partial E_j^V}{\partial T_j^I} = h_j^{\bullet V} \quad (5.41)$$

$$\frac{\partial E_j^L}{\partial T_j} = c_1 + r_j^L \underbrace{L_j \frac{\partial H_j^L}{\partial T_j}} + h_j^{\bullet L} - \underbrace{[T_j^I - T_j^L] \frac{\partial h_j^{\bullet L}}{\partial T_j}} - \sum_{p=1}^{NC} N_{pj} \frac{\partial H_{pj}^L}{\partial T_j^L} \quad (5.42)$$

$$\frac{\partial E_j^L}{\partial l_{kj}} = c_1 + r_j^L \underbrace{H_j^L} + c_1 + r_j^L \underbrace{L_j \frac{\partial H_j^L}{\partial l_{kj}}} - \underbrace{[T_j^I - T_j^L] \frac{\partial h_j^{\bullet L}}{\partial l_{kj}}} - \sum_{p=1}^{NC} N_{pj} \frac{\partial H_{pj}^L}{\partial l_{kj}} \quad k=1, NC \quad (5.43)$$

$$\frac{\partial E_j^L}{\partial N_{kj}} = H_{kj}^L \quad k=1, NC \quad (5.44)$$

$$\frac{\partial E_j^L}{\partial T_j^I} = -h_j^{\bullet L} \quad (5.45)$$

$$\frac{\partial H_{ij}^L}{\partial l_{kj}} = c_1 + r_j^L \delta_{ik} \quad i, k=1, NC \quad (5.46)$$

$$\frac{\partial H_{ij}^L}{\partial N_{kj}} = -\delta_{ik} \quad i, k=1, NC \quad (5.47)$$

$$\frac{\partial R_{ij}^V}{\partial v_{kj}} = -\frac{1}{\sum_{p=1}^{NC-1} k_{ipj}^{\bullet v}} \frac{\delta_{pk} - y_{pj}^v}{v_j} \quad \begin{matrix} i=1, NC-1 \\ k=1, NC \end{matrix}$$

$$- \frac{\sum_{p=1}^{NC-1} \frac{\partial k_{ipj}^{\bullet v}}{\partial v_{kj}} - \left[ \frac{y_{pj} + y_{p,j+1}}{2} - y_{pj}^I \right]}{\left[ \sum_{p=1}^{NC-1} N_{pj} \right] \left[ \frac{\delta_{ik} - y_{ij}^v}{v_j} \right]} \quad (5.48)$$

$$\frac{\partial R_{ij}^V}{\partial T_j^V} = -\frac{\sum_{p=1}^{NC-1} \frac{\partial k_{ipj}^{\bullet v}}{\partial T_j^V} - \left[ \frac{y_{pj} + y_{p,j+1}}{2} - y_{pj}^I \right]}{\sum_{p=1}^{NC-1} N_{pj}} \quad i=1, NC-1 \quad (5.49)$$

$$\frac{\partial R_{ij}^V}{\partial N_{kj}} = \delta_{ik} - y_{ij} - \frac{\sum_{p=1}^{NC-1} \frac{\partial k_{ipj}^{\bullet v}}{\partial N_{kj}} - \left[ \frac{y_{pj} + y_{p,j+1}}{2} - y_{pj}^I \right]}{\sum_{p=1}^{NC-1} N_{pj}} \quad i=NC-1; k=1, NC \quad (5.50)$$

$$\frac{\partial R_{ij}^V}{\partial y_{kj}^I} = k_{ikj}^{\bullet v} \quad i, k=1, NC-1 \quad (5.51)$$

$$\frac{\partial E_j^I}{\partial v_{kj}} = \left[ T_j^V - T_j^I \right] \frac{\partial h_j^{\bullet v}}{\partial v_{kj}} \quad k=1, NC \quad (5.52)$$

$$\frac{\partial E_j^I}{\partial T_j^V} = h_j^{\bullet v} + \left[ T_j^V - T_j^I \right] \frac{\partial h_j^{\bullet v}}{\partial T_j^V} + \sum_{p=1}^{NC} N_{pj} \frac{\partial H_{pj}^V}{\partial T_j^V} \quad (5.53)$$

$$\frac{\partial E_j^I}{\partial T_j^I} = h_j^{\bullet L} - \left[ T_j^I - T_j^I \right] \frac{\partial h_j^{\bullet L}}{\partial T_j^I} - \sum_{p=1}^{NC} N_{pj} \frac{\partial H_{pj}^L}{\partial T_j^I} \quad (5.54)$$

$$\frac{\partial E_j^I}{\partial l_{kj}} = - \left[ T_j^I - T_j^L \right] \frac{\partial h_j^{\bullet L}}{\partial l_{kj}} \quad k=1, NC \quad (5.55)$$

$$\frac{\partial E_j^I}{\partial N_{kj}} = H_{kj}^V - H_{kj}^L + \left[ T_j^V - T_j^I \right] \frac{\partial h_j^{\bullet V}}{\partial N_{kj}} \quad k=1, NC \quad (5.56)$$

$$\frac{\partial E_j^I}{\partial T_j^I} = - h_j^{\bullet V} - h_j^{\bullet L} \quad (5.57)$$

$$\frac{\partial Q_{lj}^I}{\partial y_{kj}^I} = C \delta_{lNC} - \delta_{lk} + x_{lj}^I \frac{\partial K_{lj}^I}{\partial y_{kj}^I} \quad \begin{matrix} l=1, NC \\ k=1, NC-1 \end{matrix} \quad (5.58)$$

$$\frac{\partial Q_{lj}^I}{\partial T_j^I} = x_{lj}^I \frac{\partial K_{lj}^I}{\partial T_j^I} \quad l=1, NC \quad (5.59)$$

$$\frac{\partial Q_{kj}^I}{\partial x_{kj}^I} = K_{lj} ( \delta_{lk} - \delta_{lNC} ) + x_{lj}^I \frac{\partial K_{lj}^I}{\partial x_{kj}^I} \quad \begin{matrix} l=1, NC \\ k=1, NC-1 \end{matrix} \quad (5.60)$$

$$\frac{\partial R_{lj}^L}{\partial T_j^L} = - \frac{\sum_{p=1}^{NC-1} \frac{\partial k_{lpj}^{\bullet L}}{\partial T_j^L} (x_{pj}^I - x_{pj}^J)}{\quad} \quad l=1, NC-1 \quad (5.61)$$

$$\frac{\partial R_{lj}^L}{\partial l_{kj}} = \sum_{p=1}^{NC-1} k_{lpj}^{\bullet L} \frac{\delta_{pk} - x_{pj}}{L_j} - \left[ \sum_{p=1}^{NC} N_{kj} \right] \frac{\delta_{lk} - x_{lj}}{L_j} \quad \begin{matrix} l=1, NC-1 \\ k=1, NC \end{matrix} \quad (5.62)$$

$$- \frac{\sum_{p=1}^{NC-1} \frac{\partial k_{lpj}^{\bullet L}}{\partial l_{kj}} (x_{pj}^I - x_{pj}^J)}{\quad}$$

$$\frac{\partial R_{ij}^L}{\partial N_{kj}} = \delta_{ik} - x_{ij} - \sum_{p=1}^{NC-1} \frac{\partial k_{ip}^{OL}}{\partial N_{kj}} (x_{pj}^I - x_{pj}) \quad \begin{matrix} i=1, NC-1 \\ k=1, NC \end{matrix} \quad (5.63)$$

$$\frac{\partial R_{ij}^L}{\partial x_{kj}^I} = -k_{ik}^{OL} \quad i, k=1, NC-1 \quad (5.64)$$

Las partes subrayadas en las derivadas anteriores representan aquellas en las que las expresiones analíticas son complejas o no se dispone de una expresión analítica que las represente. Donde aparecen líneas punteadas, debe entenderse que una parte de de las derivadas si es posible obtenerla analíticamente, mientras que otra parte no. En algunos casos, como las derivadas de las entalpías, dependen del modelo termodinámico que se utilice y éstas las derivadas son complejas y se requiere de aproximaciones numéricas. Krishnamurthy propuso que estas derivadas complejas se manejen en una forma distinta, a través de un método híbrido entre Newton-Raphson y Broyden. Su propuesta consiste en dividir el Jacobiano en dos partes.

$$J = C + A \quad (5.65)$$

La primera parte incluye las derivadas que si se calculan por ser relativamente simple esa tarea. La otra parte del Jacobiano parte de una aproximación inicial (proponen igualarlas a cero) y seguir un esquema de actualización tipo Broyden (Broyden-Schubert, para matrices dispersas). Esta propuesta se justifica en base al consumo muy importante de tiempo que lleva la aproximación numérica de derivadas que incluye sumatorias, por ejemplo. Este método híbrido ha mostrado tiempos de convergencia bastante menores que el método de Newton original. Esta forma de resolver puede aplicarse en la etapa correctora del método HLAD.

El generar un buen estimado inicial de la solución es

fundamental para un método de convergencia local. En los métodos de continuación, puede favorecer un buen comportamiento de la ruta de homotopía: menos larga, menos puntos de retorno, cruzamiento, etc. Krishnamurthy propuso un esquema de inicialización que consta de los siguientes puntos:

- \* El perfil inicial de temperaturas se genera por interpolación lineal entre dos valores supuestos para las etapas extremas.

- \* Se suponen flujos molares constantes entre las etapas.

- \* Se realiza una iteración de un método de etapa de equilibrio (Wang-Henke, por ejemplo), para inicializar los perfiles de composición en la columna. En este punto se utilizan valores de  $K_{ij}$  en base un modelo de solución ideal.

- \* Las composiciones y temperaturas interfaciales se suponen iguales a las globales de cada fase.

- \* Los flujos molares a través de las interfaces se suponen pequeños ( $10^{-3}$  kgmol  $h^{-1}$ ). Los signos se eligen en función del valor del coeficiente  $K_{ij}$ . Si es menor que la unidad, se considera que el transporte es del vapor al líquido, por tanto, el signo es positivo. Si  $K_{ij} > 1$ , el signo elegido es el negativo.

Este esquema de inicialización ha demostrado ser eficaz en sistemas pequeños (pocas etapas y pocos componentes), que involucren mezclas con comportamiento cercano al ideal. En otros casos puede fallar. Para mejorarlo se ha propuesto realizar un mayor número de iteraciones del método W-H, sustituyendo los valores ideales de  $K_{ij}$  por valores reales y actualizando las temperaturas de las etapas mediante cálculos de los puntos de burbuja.

Aun estas modificaciones propuestas al esquema de inicialización de Krishnamurthy no lo hacen suficientemente robusto y sí más largo. Una alternativa razonable es utilizar un esquema de inicialización en base al propio modelo de no equilibrio. Esta inicialización puede basarse en un modelo más simple, como es el propuesto por Waggoner y Loud. Este esquema se plantea de la siguiente manera:

Los balances de masa por componente para cada fase se plantean en función de los flujos molares totales y fracciones mol

$$L_{j-1} x_{ij-1} - L_j x_{ij} - N_{ij} a_j = - F_{ij}^L z_{ij}^L \quad (5.66)$$

$$V_{j+1} y_{ij+1} - V_j y_{ij} + N_{ij} a_j = - F_{ij}^V z_{ij}^V \quad (5.67)$$

Los flujos molares interfaciales de cada especie se suponen independientes entre sí. Además, las condiciones interfaciales se eliminan utilizando coeficientes globales de transferencia de masa.

$$N_{ij} = C^V K_{aj} (y_{ij} - K_{ij} x_{ij}) \quad (5.68)$$

El coeficiente global  $K_{aj}$  se calcula en función de los coeficientes efectivos individuales de la siguiente manera

$$\frac{1}{C^V K_{aj}} = \frac{1}{C^V k_{ij}^*} + \frac{K_{ij}}{C^L k_{ij}^L} \quad (5.69)$$

Los balances (5.66) y (5.67) se pueden reformular como

$$L_{j-1} x_{ij-1} + C_j^V K_{aj} a_j y_{ij} - (C_{ij}^V K_{aj} a_j K_{ij} + L_j) x_{ij} = - F_{ij}^L z_{ij}^L \quad (5.70)$$

$$- (C_j^V K_{aj} a_j + V_j) y_{ij} + C_j^V K_{aj} a_j K_{ij} x_{ij} + V_{j+1} y_{ij+1} = - F_{ij}^V z_{ij}^V \quad (5.71)$$

El rehervidor y el condensador (si es parcial) se siguen considerando como etapas en equilibrio. De esta manera sus balances de masa por componente son

$$- (L_1 + V_1 K_{11}) x_{11} + V_2 y_{12} = - F_{11} z_{11} \quad (5.72)$$

$$L_{NE-1} x_{(NE-1)} - (V_{NE} K_{NE} + L_{NE}) x_{NE} = - F_{NE} z_{NE} \quad (5.73)$$

Los coeficientes efectivos individuales se obtienen de la siguiente manera

$$k_{ij}^{L*} = \frac{(1 - x_{ij})}{\sum_{l=1}^{NC} \frac{x_{lj}}{k_{lj}^L}} \quad (5.74)$$

$$k_{ij}^{V*} = \frac{(1 - y_{ij})}{\sum_{l=1}^{NC} \frac{y_{lj}}{k_{lj}^V}} \quad (5.75)$$

La inicialización de los perfiles de temperatura y de flujos molares es como la describe Krishnamurthy (interpolación lineal considerando valores supuestos para las etapas extremas, flujos molares constantes). A diferencia de lo propuesto por Waggoner y Loud respecto del cálculo de las composiciones a través de una matriz pentadiagonal, si los balances por componente se escriben de manera adecuada se conserva la estructuración tridiagonal del método de Wang-Henke (se genera una matriz por cada componente). El orden de las ecuaciones (para la matriz asociada al componente  $i$ ) es el siguiente:

Balance en el condensador.

Balance en el vapor seguido del balance en el líquido de cada etapa.

Balance en el rehervidor.

El orden de las variables es el siguiente:

Composición del líquido en el condensador.

Composición en el vapor seguida de la composición en el líquido correspondiente a cada etapa.

Composición del vapor en el rehervidor.

Mediante el cálculo de temperaturas de burbuja, el perfil inicial de temperaturas puede mejorarse considerablemente. A partir

de (5.68) se pueden obtener los valores iniciales de los flujos interfaciales por componente y, con ellos, obtener aquéllos para las composiciones interfaciales a partir de:

$$N_{ij} = C_j^L k_{ij}^{L^*} (x_i^I - x_i^V) \quad (5.76)$$

$$N_{ij} = C_j^V k_{ij}^{V^*} (y_i - y_i^V) \quad (5.77)$$

### 5.3 Solución del Modelo MERQ utilizando Métodos de Continuación.

Al igual que en el modelo MESH es necesario escribir un sistema de homotopias para el problema. Este sistema tiene la forma (5.6). Como se ha propuesto que las ecuaciones se agrupen por etapa, el sistema de homotopias se puede subdividir en un conjunto de vectores (5.7). A diferencia de las homotopias construidas para el modelo MESH el orden de los elementos  $\mathcal{X}_j$  es  $5NC + 1$ . Las homotopias para cada etapa son, utilizando la homotopia de Newton, las que a continuación se enlistan.

$$A_{ij} = (1 + r_j^V) v_{ij} - v_{ij+1} - f_{ij}^V + \mathcal{N}_{ij} - (1-t) f_{ij}^0 = 0 \quad (5.78)$$

para  $l=1, NC$

$$A_{NC+ij} = (1+r_j^V) V_j^V H_{ij}^V - V_{j+1}^V H_{j+1}^V + Q_j^V - F_j^V H_j^{FV} + \mathcal{E}_j^V - (1-t) f_{NC+ij}^0 = 0 \quad (5.79)$$

$$A_{NC+zj} = (1+r_j^L) L_j^L H_{ij}^L - L_{j-1}^L H_{j-1}^L + Q_j^L - F_j^L H_j^{FL} + \mathcal{E}_j^L - (1-t) f_{NC+zj}^0 = 0 \quad (5.80)$$

$$A_{ij} = (1 + r_j^L) l_{ij} - l_{ij-1} - f_{ij}^L + \mathcal{N}_{ij} - (1-t) f_{ij}^0 = 0 \quad (5.81)$$

para  $l=NC+3, 2N+2$

$$A_{ij} = N_j - \sum_{p=1}^{NC-1} k_{ij}^{pV} (y_{pj} - y_{pj}^I) - y_{ij} N_{ij} - (1-t) f_{ij}^0 = 0 \quad (5.82)$$

para  $l=2NC+3, 3NC+1$

$$A_{ij} = \sum_{p=1}^{NC} (H_{pj}^V - H_{pj}^L) N_{pj} + h_j^{0V} (T_j^V - T_j^I) - h_j^L (T_j^I - T_j^I) - (1-t) f_{ij}^0 = 0 \quad (5.83)$$

para  $l=3NC+2$

$$A_{ij} = K_{ij} x_{ij}^I - y_{ij}^I - (1-t) f_j^0 = 0 \quad (5.84)$$

para  $l=3NC+3, 4NC+2$

$$A_{ij} = N_j - \sum_{p=1}^{NC-1} k_{ij}^{pL} (x_{pj}^I - x_{pj}) - x_{ij} N_{ij} - (1-t) f_l^0 = 0 \quad (5.85)$$

para  $l=4NC+3, 5NC+1$

El Jacobiano de este sistema de homotopías tiene la forma (5.15) por lo que el Jacobiano desarrollado en la sección anterior sigue siendo útil. La última columna del Jacobiano está dada por el vector  $f^0$ .

El procedimiento de solución de este sistema de ecuaciones es el propuesto en el algoritmo de la tabla 4.4. La variable independiente en cada paso de la ruta será el parámetro de homotopia, excepto en las cercanías de los puntos de retorno. Al igual que en el manejo del modelo MESH, es indispensable el realizar algún tipo de mapeo de las variables para prevenir posibles fallas al buscar las soluciones del problema. Debe recordarse que el cálculo de propiedades se lleva a cabo como un proceso interno independiente y que los sistemas ya desarrollados para este fin no son capaces de manejar condiciones carentes de significado físico, como fracciones mol fuera del intervalo [0,1], por ejemplo. Tales condiciones pueden aparecer como puntos intermedios de la ruta de homotopia. En este caso se deben incluir tanto propiedades termodinámicas como de transporte.

### 5.3 Simulación de Columns de Destilación con el Modelo de no Equilibrio y Métodos de Continuación.

Como se ha mencionado anteriormente, el modelo MERQ se traduce en un sistema de ecuaciones algebraicas de orden  $NE(5NC+1)$  que requieren ser resueltas simultáneamente. Además, este conjunto de ecuaciones presenta fuertes interacciones de las variables y una alta no linealidad en muchos términos. Por todo esto, los métodos de homotopia resultan una opción importante para buscar su solución o

soluciones, si es que las hubiera.

El algoritmo descrito en el capítulo anterior para aplicar el método de homotopía de longitud de arco diferencial puede utilizarse para este sistema de ecuaciones teniendo muy claros los puntos señalados en el párrafo anterior. El desarrollo de programas para resolver problemas de carácter general es una herramienta sumamente útil cuando se pretende resolver problemas particulares. Cuando se dispone de tales programas se tienen dos tareas fundamentales para lograr los objetivos que se plantean:

- \* Adaptar diferentes paquetes comerciales entre sí.
- \* Adaptar los paquetes al problema particular a resolver.

En esta sección se mencionará como incorporar el modelo MERQ al paquete de cómputo *HOMPACK*. Como se señaló anteriormente, *HOMPACK* es una implantación en FORTRAN 77 de un algoritmo muy similar al resumido en el capítulo 4 (la opción FIXPD? del programa).

Para incorporar el modelo MERQ al paquete *HOMPACK* es necesario lo siguiente:

1. Elaborar las subrutinas F (o RHO) y FJAC (o RHOJAC).
2. Adaptar un paquete termodinámico disponible.
3. Desarrollar un sistema de cálculo de propiedades de transporte.
4. Elaborar una subrutina de inicialización del problema.
5. Construir un programa principal para conjuntar *HOMPACK* con lo mencionado en los puntos anteriores.

En las subrutinas F y FJAC se define al problema (en cuanto a *HOMPACK*) a resolver, ya que se incluyen las funciones y el Jacobiano del sistema. En el caso de que se desee un trazado de la ruta de homotopía, las subrutinas F y FJAC deben sustituirse por RHO y RHOJAC, respectivamente.

Dentro del paquete, la subrutina F tiene sólo dos argumentos. El vector que define el punto de evaluación de las funciones y el vector en el que se encuentran los valores de éstas al ser evaluadas. La única información adicional a esto es la dimensión del problema (a través de un bloque COMMON).

Debido a que la gama de especificaciones para columnas de destilación es ilimitada, no se puede pensar en generar una subrutina de funciones estática. Esta subrutina tiene que ser capaz de incluir en forma global a, por lo menos, un tipo de especificaciones comunes para columnas de destilación. De hecho, la forma en que se plantearon las funciones que definen al modelo (casi como sus derivadas), pretenden ser lo más generales posibles. Prácticamente, sólo es necesario especificar el número de componentes, el número de etapas, las características de la(s) alimentación(es), las salidas laterales (posición y flujos), las cargas térmicas del rehervidor y el condensador, condiciones de suministro o eliminación de calor en las etapas. El cambiar el valor de alguno de estos parámetros puede modificar sustancialmente la simulación del equipo, ya que puede variar notablemente la dimensión del sistema, por ejemplo. Evidentemente, deben especificarse cuales son los componentes involucrados en la separación. Esto no influye en el modelo MERQ (en cuanto a sus expresiones) pero es determinante en cuanto a la evaluación de propiedades.

Aun cuando en este caso el sistema de ecuaciones es de gran dimensión, se tiene un esquema relativamente simple para definir las a todas. Este esquema es el presentado en las secciones anteriores. Bajo este enfoque no es necesario desarrollar todas las ecuaciones del sistema ni incluso todas las de una etapa. En realidad sólo hay siete ecuaciones generales que desarrollar y con un manejo adecuado de subíndices, es posible obtener todas las ecuaciones del sistema. El comportamiento del Jacobiano es análogo, aunque desde luego más complejo. Por una parte requiere de la evaluación exacta de una parte del total de derivadas. Por otra parte, requiere de la aproximación

numérica de otras. Esto último implica que para evaluar las derivadas es necesario evaluar las funciones en diferentes puntos.

La forma más práctica de poder simular distintas columnas sin modificar el programa, es mediante la lectura de las especificaciones de la columna a través de un archivo y su transmisión dentro del programa a través de un bloque común de datos.

\* Debe incorporarse un sistema de cálculo de propiedades termodinámicas y de transporte. Debido al gran desarrollo de sistemas de cálculo de propiedades termodinámicas, puede utilizarse un sistema ya establecido para este fin y añadirse un sistema independiente para el cálculo de propiedades de transporte. Este último, debe incluir además de viscosidad, conductividad térmica y difusividades binarias, correlaciones para el cálculo de coeficientes binarios de transferencia de masa y coeficientes individuales de transferencia de calor. Es necesario acoplar las subrutinas de las funciones y el Jacobiano al formato de los paquetes termodinámicos de uso generalizado. Ya que además de tener una estructura bien definida para el cálculo mismo de propiedades, cuentan con bancos de datos muy importantes.

La interacción de las subrutinas de las funciones y del Jacobiano con el sistema de cálculo de propiedades es evidentemente muy grande, ya que la simple evaluación de las funciones requiere de un cálculo muy completo de propiedades.

\* Debe incorporarse el procedimiento de generación del punto inicial discutido anteriormente. Este procedimiento de inicialización debe entenderse como una modificación (simplificación) del sistema de ecuaciones que se quiere resolver. Es decir, las funciones a utilizar deben ser las mismas. La simplificación consiste en que la mayoría de los términos en las sumas indicadas en el conjunto de ecuaciones se nulifican. El cálculo de propiedades para esta inicialización también puede reducirse considerablemente, pero también se parte del formato

general.

Una modificación mayor que requiere *HOMPACK* es el manejo de sistemas dispersos. Como se indicó anteriormente, *HOMPACK* tiene opciones para manejar sistemas dispersos. Sin embargo, su estructuración es en base a matrices jacobianas que se caracterizan por ser, además de dispersas, simétricas. En el caso del Jacobiano del modelo *MERQ*, esta última condición no se cumple. El cambiar esto, implica no solo reestructurar la definición del Jacobiano sino de las subrutinas implicadas en el cálculo del vector tangente a la ruta de homotopía, el cálculo del tamaño del paso de integración, etc.

Con estas modificaciones será posible simular columnas bajo el enfoque del no equilibrio y garantizando la generación de soluciones con métodos de homotopía.

**CAPITULO 6**  
**SIMULACION DE COLUMNAS CON EL MODELO DE**  
**NO EQUILIBRIO**

Los diferentes autores que han trabajado con modelos de no equilibrio han realizado estudios comparativos entre los resultados que obtuvieron contra el modelo de equilibrio, el modelo de equilibrio modificado con el factor de eficiencia, datos obtenidos experimentalmente, etc.

### 6.1 Waggoner y Loud.

En su trabajo, Waggoner y Loud (1977) aplican su modelo y algoritmo a una columna relativamente simple. Cabe señalar que la intención de su trabajo es utilizar un método más riguroso en vez de un concepto hasta cierto punto justificante de ciertos resultados observados: la eficiencia. Es por esto que los resultados a los que llegan son prácticamente iguales a los obtenidos con el factor de eficiencia de Murphree.

En la tabla 5.1 se muestran las especificaciones del problema resuelto por Waggoner y Loud. Sus resultados aparecen en la tabla 5.2.

Otro punto importante del trabajo de Waggoner y Loud es el manejo de corrientes que conectan platos no adyacentes. Esta no es su aportación principal, ni es objetivo de este trabajo su discusión.

Los resultados obtenidos por Waggoner y Loud no representan un avance muy significativo respecto al modelo MESH, sobre todo por los tiempos de ejecución. Sin embargo, sientan las bases para el desarrollo de los trabajos posteriores ya que plantean en forma clara la posibilidad de utilizar modelos de transferencia de masa para la simulación de columnas de destilación.

Tabla 6.1 Especificaciones de una Columna de Separación  
de Hidrocarburos (W-L).

Presión de Operación	300 psia
Número de Etapas	20
Reflujo	400 lbmol h <sup>-1</sup>
Flujo de Destilado	328 lbmol h <sup>-1</sup>
Condensador total	
Alimentación:	
Etapa	10
Condición	Líquido saturado
Flujo	500 lbmol h <sup>-1</sup>
Temperatura	188 °F
Composición	
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	0.65
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.10
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.10
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.15

Nota: En el encabezado de las tablas aparecen las iniciales de los autores a los que se refieren los datos mostrados.

Tabla 6.2 Resultados de la Columna Especificada en la  
Tabla 6.1 (W-L).

Etapa	Modelo MESH		MESH $\eta$		Modelo No-Equilibrio	
	T	L	T	L	T	L
1	137.0	400.0	137.6	400.0	137.6	400.0
2	138.7	394.8	139.4	394.5	139.4	394.5
3	140.6	389.3	141.5	389.6	141.5	389.6
4	142.8	383.6	143.8	382.6	143.8	382.6
5	145.1	377.8	146.2	378.5	146.2	378.5
6	147.5	371.7	148.7	370.0	148.7	369.9
7	150.0	364.5	151.5	362.5	151.5	362.4
8	153.0	353.6	154.6	352.7	154.6	352.5
9	157.3	334.1	158.5	334.7	158.6	334.3
10	165.0	829.7	165.7	830.7	165.9	830.5
11	167.3	825.0	168.2	825.8	168.3	825.6
12	171.1	819.0	171.7	822.0	171.9	821.8
13	176.8	812.8	176.6	817.0	176.8	816.8
14	184.7	808.5	183.2	812.6	183.4	812.5
15	194.5	808.5	191.5	809.9	191.7	809.9
16	205.5	812.4	201.3	809.3	201.4	809.3
17	216.8	815.8	212.2	809.2	212.3	809.3
18	228.8	811.8	224.3	806.8	224.4	806.8
19	243.2	796.8	283.1	786.5	283.2	786.6
20	262.3	172.0	259.8	172.0	259.8	172.0

Las temperaturas están dadas en °F y los flujos de líquidos en lbmol h<sup>-1</sup>. El valor considerado para  $\eta$  es 0.8 de las etapas 2 a la 19.

Composición de Productos

Etapa	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub>	n-C <sub>4</sub>	n-C <sub>5</sub>	
1	0.9764	0.0207	0.0027	0.0000	Modelo
20	0.0275	0.2510	0.2853	0.4360	MESH
1	0.9673	0.0272	0.0053	0.0000	Modelo
20	0.0448	0.2386	0.2804	0.4360	con $\eta$
1	0.9674	0.0272	0.0053	0.0000	Modelo
20	0.0446	0.2387	0.2905	0.4360	No-Equilibrio

## 6.2 Krishnamurthy.

Los trabajos de Krishnamurthy (1984, 1985a, 1985b) forman la base para el modelo MERQ, tal como se concibe actualmente. La comparación que realiza es entre el modelo y valores determinados en sistemas experimentales de laboratorio. La principal desventaja de sus determinaciones radica en que emplea sistemas de pocos componentes y columnas pequeñas. Es importante hacer notar que algunas de las mezclas que utiliza son altamente no ideales. Como es sabido, este tipo de sistemas causan gran dificultad para su simulación. Una de las mezclas que analizan es metanol-isopropanol-agua. En la tabla 5.3 se muestran las especificaciones del problema.

Los resultados que reporta Krishnamurthy (1985b) corresponden a los presentados en forma gráfica en la figura 5.1. Es muy importante la concordancia entre los valores experimentales y los valores encontrados con el modelo MERQ teniendo en cuenta la gran interacción que existe entre los componentes de la mezcla.

La aportación principal de este trabajo radica en que muestra que efectivamente el modelo MERQ es aplicable y sus resultados son sumamente confiables.

Los trabajos de Krishnamurthy presentan estudios de otras mezclas y de otros tipos de separación. También maneja otro tipo de columnas, como de pared mojada, empacadas, etc.

Tabla 6.3 Especificaciones del Sistema  
Metanol-Isopropanol-Agua (K).

Tipo de platos	Capucha de burbujeo
Etapas	13
Diámetro de la columna	0.3 m
Area de burbujeo	0.06008 m <sup>2</sup>

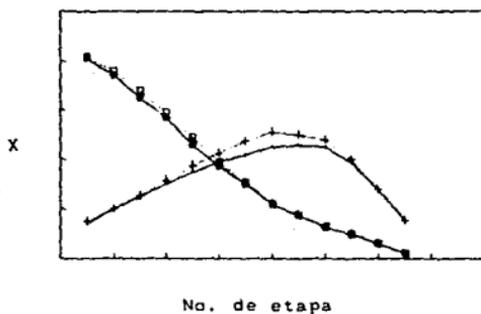


Figura 6.1 Perfiles Experimentales (-) y Calculados (---).

### 8.3 Powers, Vickery, Arehole y Taylor.

Un estudio muy completo es el realizado por estos autores (Powers -1988-). De hecho, este trabajo es continuación de los trabajos de Krishnamurthy. Estudian sistemas con mayor número de etapas, aunque no mayor número de componentes.

En este trabajo se proponen varios puntos importantes respecto al uso del modelo MERQ. Entre otros, resaltan el uso de métodos de continuación en una forma sencilla, sin resolver el sistema de ecuaciones diferenciales. Se propone dividir el intervalo del parámetro de homotopía en un cierto número preestablecido de subintervalos iguales. El mayor número de subintervalos utilizado por Powers et al es de diez. Este tipo de continuación no es útil para encontrar más de una solución posible al sistema, ya que no es capaz de manejar puntos de retorno. La única ventaja de este tipo de continuación es que el número de operaciones a realizar es mucho menor que para algoritmos como el descrito en el capítulo 4.

Otro punto importante en este trabajo es la propuesta de modelar conjuntos de etapas iguales como una sola etapa de separación. Con esto se logran reducciones muy importantes en el número de ecuaciones a resolver y, en consecuencia, reducciones mayores en cuanto al tiempo de simulación. Como puede esperarse, la confiabilidad de los resultados también se reduce.

La otra propuesta fundamental del trabajo de Powers et al radica en el uso de un *método de continuación de no equilibrio* en base a las propuestas de Vickery (1988,1989). Como se indicó anteriormente Vickery utiliza un método de continuación de parámetro natural. El parámetro de homotopía que utiliza es la eficiencia de Murphree, esto para su homotopía de la eficiencia. También propone una homotopía termodinámica en la que originalmente el sistema se comporta en forma ideal tendiendo a un comportamiento real al aumentar el valor del parámetro de homotopía. En el método de continuación de no equilibrio

propuesto se consideran los flujos de masa y energía interfaciales función del parámetro de homotopía. Partiendo de flujos prácticamente cero hasta llegar a los valores reales en la solución.

Algunos de los problemas estudiados por Powers et al. así como los resultados obtenidos se presentan en las tablas 6.4 a 6.10.

Un estudio comparativo respecto a los tiempos de simulación requeridos para los distintos modelos. En la tabla 8.11 se muestran sus resultados. Resulta muy importante el hecho de que el tiempo de simulación de una columna utilizando el modelo MERQ puede ser cuatro veces mayor que con el modelo MESH. Del tiempo requerido en el modelo MERQ la mayor parte es empleado en la evaluación de los fluxes interfaciales, así como las derivadas de las ecuaciones de velocidad de transporte. También se observa que la utilización de la reducción de etapas en el modelo genera tiempos de simulación similares a los obtenidos con el modelo MESH.

Tabla 6.4 Especificaciones para una Columna de Destilación  
Extractiva Acetona-Metanol-Agua.(P-V-A-T)

Etapas	14
Diámetro promedio de la columna	0.1275 m
Presión de operación	1 atm
Condensador total	
Rehervidor en equilibrio	
Relación de reflujo	1.60
Flujo de producto de fondos	0.2008 kgmol h <sup>-1</sup>

Alimentaciones

- Líquido a 333.4 K  
Etapa 6  
Acetona 0.0 kgmol h<sup>-1</sup>  
Metanol 0.0 kgmol h<sup>-1</sup>  
Agua 0.1776 kgmol h<sup>-1</sup>
- Líquido a 313.5 K  
Acetona 0.06208 kgmol h<sup>-1</sup>  
Metanol 0.03868 kgmol h<sup>-1</sup>  
Agua 0.0 kgmol h<sup>-1</sup>

Tabla 6.5 Composiciones del Producto del Domo. (P-V-A-T)

	Experimental	Modelo(1)	Modelo(2)	Modelo(3)
Acetona	0.81882	0.8086	0.7982	0.7824
Metanol	0.15201	0.1414	0.1532	0.1434
Agua	0.02916	0.0500	0.0486	0.0742

Tabla 6.6 Composiciones del Producto del Fondo.(P-V-A-T)

	Experimental	Modelo(1)	Modelo(2)	Modelo(3)
Acetona	0.00123	0.0049	0.0088	0.0147
Metanol	0.12550	0.1295	0.1250	0.1287
Agua	0.87329	0.8656	0.8662	0.8565

(1) Considerando todas las etapas

(2) Considerando dos platos por etapa del modelo

(3) Considerando el menor número de etapas posibles

Tabla 6.7 Especificación para una Columna de Destilación de Metanol-Isopropanol-Agua. (P-V-A-T)

Etapas	41
Presión de operación	1.013 atm
Condensador total	
Relación de reflujo	5.0
Rehervidor parcial	
Flujo del producto de fondos	0.6 kgmol h <sup>-1</sup>
Alimentación líquido a 347 K	
Etapa	27
Metanol	0.4 kgmol h <sup>-1</sup>
Isopropanol	0.2 kgmol h <sup>-1</sup>
Agua	0.4 kgmol h <sup>-1</sup>

Tabla 6.8 Resultados Obtenidos de la Simulación de la Columna Especificada en la Tabla 6.7. (P-V-A-T)

Etapas Consideradas	41	23	17
No. de ecuaciones	858	368	272
Producto del Domo			
Metanol	0.99755	0.98708	0.97545
Isopropanol	0.00138	0.00811	0.01621
Agua	0.00109	0.00481	0.00834
Producto del fondo			
Metanol	0.00187	0.00866	0.01640
Isopropanol	0.33240	0.32790	0.32250
Agua	0.66593	0.66344	0.66110

Tabla 6.9 Especificaciones para una Columna de Destilación  
Extractiva Acetona-Metanol-Agua.(P-V-A-T)

Etapas	35
Presión de operación	1.013 atm
Condensador total	
Relación de reflujo	1.60
Rehervidor parcial	
Flujo del producto de fondos	0.2008 kgmol h <sup>-1</sup>
Alimentación 1 líquido a 333.4 K	
Etapa	12
Agua	0.1776 kgmol h <sup>-1</sup>
Alimentación 2 líquido a 313.5 K	
Etapa	20
Acetona	0.06208 kgmol h <sup>-1</sup>
Metanol	0.03668 kgmol h <sup>-1</sup>

Tabla 6.10 Resultados Obtenidos de la Simulación de la Columna  
Especificada en la Tabla 6.9.(P-V-A-T)

Etapas Consideradas	35	20	16
No. de ecuaciones	560	320	256
Producto del Domo			
Acetona	0.82160	0.82150	0.82080
Metanol	0.14150	0.13710	0.13230
Agua	0.03690	0.04140	0.04890
Producto del fondo			
Acetona	0.2E-5	0.5E-4	0.3E-3
Metanol	0.12940	0.13110	0.13290
Agua	0.87060	0.86890	0.86880

Tabla 6.11 Tiempos Equivalentes Requeridos para  
Simular Columnas (P-V-A-T)

Concepto	MESH	MERQ(a)	MERQ(b)	MERQ(c)
(1)	13.7	13.7	13.7	6.8
(2)	6.2	12.4	12.4	6.2
(3)	0.0	6.2	6.2	3.1
(4)	0.0	5.0	2.5	1.3
(5)	0.0	34.8	1.0	0.5
(6)	1.2	18.6	18.6	2.4
(7)	3.7	9.3	9.3	4.7
Total	24.1	100.0	83.7	25.0

(a) MERQ completo, (b) MERQ con derivadas aproximadas, (c) MERQ considerando que cada dos platos forman una etapa del modelo y derivadas aproximadas.

(1) Coeficientes de reparto, (2) Entalpías, (3) Coeficientes de transferencia de masa, (4) Ecuaciones de velocidad de transferencia, (5) Derivadas de la ecuaciones de velocidad, (6) Fluxes molares, (7) Otros -entradas, salidas, inicialización, etc.-.

#### 6.4 Biardi y Grottoli.

En este trabajo aparecen conclusiones fundamentales respecto del uso del modelo MERQ. Los autores emplean el modelo para el diseño de columnas. Es decir, parten de una mezcla que se desea separar, las condiciones a las que se quiere llegar y determinan las características que debe tener el equipo para lograr la separación deseada.

Las especificaciones y resultados obtenidos se muestran en las tablas 6.12 a 6.14. Comparando los diseños obtenidos con el modelo MESH respecto a los del modelo de no equilibrio, las dimensiones de las columnas resultan sumamente diferentes. En dos de los sistemas prácticamente se duplica el número de etapas. Este punto es fundamental respecto de la incertidumbre en cuanto al diseño de equipo. Hace necesario replantear la veracidad de diseños anteriores generados con el modelo MESH. Desde luego, se requiere un estudio más detallado para tomar por buena esta conclusión. Sin embargo, no deja de ser muy notable.

Tabla 6.12 Especificaciones del Problema de Diseño.(B-G)

Presión	30 atm
Reflujo total	
Condensador total	
Rehervidor parcial	
Flujo de fondos	647.136 kgmol h <sup>-1</sup>
Alimentación	
Flujo	922.248 kgmol h <sup>-1</sup>
Temperatura	306 K
Metano	0.02
Etano	0.1918
Propeno	0.0013
Propano	0.4270
i-butano	0.1200
1-buteno	0.0032
n-butano	0.2290
i-pentano	0.0005
Ac. sulfhídrico	0.0072

Tabla 6.13 Resultados del Problema de Diseño de la  
Tabla 6.12.(B-G)

	MESH	MERQ
No. de etapas	18	26
Etapas de alimentación	13	19
Composición del destilado		
Metano	0.0144	0.0143
Etano	0.4217	0.4152
Propeno	0.0021	0.0020
Propano	0.4972	0.4942
i-butano	0.0281	0.0322
1-buteno	0.0004	0.0006
n-butano	0.0197	0.0253
i-pentano	0.0000	0.0000
Ac. sulfhídrico	0.0164	0.0162
Temperatura en el condensador	310.90	311.67
Temperatura en el rehervidor	370.01	369.76
Tiempo relativo de simulación	28.04	100.00

Tabla 6.14 Diseño de una Columna para la Separación de  
Metanol-Isopropanol-Agua. (B-G)

	MESH	MERQ
No. de etapas	21	45
Etapas de alimentación	12	25
Composición del destilado		
Metanol	0.9805	0.9793
i-Propanol	0.0104	0.0113
Agua	0.0091	0.0094
Temperatura en el condensador	342.65	342.65
Temperatura en el reboilador	357.98	358.93
Tiempo relativo de simulación	36.13	100.00

En las tablas anteriores, es posible observar que el modelo MERQ es capaz de encontrar solución a problemas de diseño difíciles. Además, los métodos de continuación garantizan encontrar la solución del problema. Se puede observar que los resultados que se obtienen pueden ser muy diferentes de aquéllos que se encuentran a partir del modelo de la etapa en equilibrio.

Todos los resultados que se han presentado requieren de una comprobación para tener constancia de su confiabilidad.

**CAPITULO 7**  
**CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

A partir del análisis realizado del modelo de no equilibrio para la simulación de procesos de separación por etapas, así como de los resultados obtenidos a través de diferentes implantaciones de dicho modelo se han obtenido las siguientes conclusiones.

Es necesario reducir al nivel más bajo posible la incertidumbre en el diseño de los equipos de separación de un proceso químico. Esto se debe a la importancia que revisten los procesos de separación en cualquier proceso químico (considerando aspectos tanto económicos como técnicos).

La simulación a través de modelos matemáticos puede ser la herramienta más útil para alcanzar la meta de un diseño muy confiable. Debido a que su costo es considerablemente menor que el de la experimentación en laboratorio y en planta piloto, la simulación de procesos a través de programas de cómputo es una mejor elección para el diseño tanto de equipos como de procesos. Además, la disponibilidad de equipo de cómputo de mayor velocidad y capacidad es cada día mayor.

El modelo de no equilibrio para la etapa de separación es necesariamente más riguroso que el modelo de equilibrio. Debido a que el equilibrio es sólo un caso particular de los estudios de velocidad de los fenómenos, éstos abarcan al mencionado equilibrio. Los modelos que incluyen transferencia de masa y energía a través de la interface entre el vapor y el líquido de una etapa de separación son más generales que los modelos que suponen que se alcanza el equilibrio.

No es necesario definir el concepto de eficiencia para la etapa de separación. Al estudiar las condiciones hidrodinámicas en las que ocurre la separación se puede establecer la velocidad a la que ocurre ésta. En vista de que también se conoce el tiempo de contacto entre las fases involucradas es posible cuantificar las condiciones de las corrientes que abandonan la etapa de separación sin tener que partir del grado máximo al que podría llegar tal separación y después

suponer a que porcentaje de ese total se lleva a cabo la separación.

Además de lo señalado en el párrafo anterior se previene el hecho de utilizar un factor cuya gama de valores es ilimitada, contrariamente a lo que se ha considerado siempre para cualquier tipo de eficiencia.

El incremento en rigurosidad del modelo conlleva un mayor grado de complejidad en la búsqueda de la solución del problema. El modelo MERQ genera sistemas de ecuaciones dos veces y media mayores que el modelo MESH y tiempos de simulación hasta cuatro veces mayores (considerando técnicas numéricas similares).

Se pueden aplicar algunas reducciones al modelo MERQ tal como se planteó reduciéndose el orden del sistema a un nivel similar al del modelo MESH pero conservando aún una mayor rigurosidad y, por tanto, confiabilidad.

El avance en capacidad y velocidad en los equipos de cómputo ha permitido un desarrollo creciente en la búsqueda de soluciones para problemas matemáticos complejos. En particular, la solución de sistemas de ecuaciones algebraicas no lineales ha sido objeto de un estudio profundo que ha permitido generar métodos cada vez más eficientes y robustos. También se han tenido avances importantes en el manejo de sistemas de gran dimensión y con estructuras definidas (dispersos, particularmente).

Los métodos de homotopia han sido aplicados con éxito en la simulación de equipos de separación a través del modelo de equilibrio y de no equilibrio.

El uso de homotopías de parámetro natural puede ofrecer la ventaja de un significado físico del enfoque de la continuación al resolver el problema, sin embargo, no puede manejar rutas complejas (puntos de retorno, principalmente).

El método de homotopía de longitud de arco diferencial es uno de los métodos de continuación más robustos y, por ende, permite encontrar todas las soluciones de una gran variedad de sistemas de ecuaciones algebraicas no lineales, sin importar el estimado inicial que se proponga. Si además se considera un estricto control del paso de integración (algoritmo de denHeijer-Rheinboldt), una forma estable para la construcción de las homotopías (afinidad invariante, por ejemplo) y se genera un punto inicial adecuado, el método HLAD garantiza el encontrar todas las soluciones de cualquier sistema de ecuaciones algebraicas no lineales.

La aplicación de métodos de continuación a la solución de sistemas de ecuaciones algebraicas no lineales implica tiempos de máquina considerablemente mayores que los métodos de convergencia local. Es por esto que puede pensarse que su uso está indicado sólo en problemas en los que los métodos de convergencia local fallen.

Es necesario impulsar el desarrollo de modelos para la predicción de propiedades de transporte (principalmente, coeficientes de difusión binaria para componentes con interacciones importantes). También es necesario generar correlaciones de gran precisión para calcular coeficientes de transferencia de masa en diferentes geometrías y bajo condiciones hidrodinámicas variantes. Tales condiciones se deben al tipo de platos a utilizarse en las separaciones, al régimen de flujo que prevalezca en ellos, etc.

La utilización de algoritmos ya codificados para generar un programa para la simulación de columnas bajo el enfoque propuesto resulta sumamente útil, ya que no se requiere desarrollar los algoritmos para las técnicas numéricas en forma completa. Sin embargo, requiere de la adaptación de los programas al tipo de problema particular a resolver y la adaptación de distintos paquetes entre sí. También puede presentarse el caso de que los paquetes sean subutilizados ya que no se requerirá de todo su potencial (concebido para una gama muy variada de problemas).

En base a estas conclusiones y como punto de partida para trabajos posteriores se proponen las siguientes recomendaciones:

Debe buscarse la generación de un programa flexible en el uso de modelos de predicción de propiedades de transporte y en el manejo de especificaciones de distintos problemas de separación.

La aplicación del método HLAD al modelo de no equilibrio lo hará sumamente robusto y permitirá una aplicación global del algoritmo en su conjunto.

El uso del paquete *HOMPACK* puede resultar costoso en cuanto a que requiere de modificaciones importantes en su estructura. Tales modificaciones son en lo referente al manejo de sistemas dispersos, el manejo de mapeos en las variables para prevenir fallas en los procedimientos de cálculo y predicción de propiedades, en la construcción de las homotopias (afinidad invariante o Newton). Además debe dársele flexibilidad en el manejo de su opción en base al cálculo del Jacobiano menos singular (FIXPD?) y la opción del Jacobiano aumentado (FIXPQ?) para poder reducir el tiempo requerido sin perder la eficiencia del método. El uso de estas opciones debe ser alternativo y ajustarse de tal forma que se ajuste a los requerimientos del problema (mayor exigencia cerca de puntos de retorno o de cruzamiento, por ejemplo). También requiere su acoplamiento con un sistema de predicción de propiedades y procedimientos de inicialización y entrada (y transmisión interna) de datos.

Debe pensarse, en consecuencia, en la creación de una codificación del algoritmo HLAD expresamente para este problema.

En cuanto al sistema de cálculo de propiedades termodinámicas, se han desarrollado codificaciones con el fin de acoplarse a sistemas de simulación de procesos de separación (a implantaciones del métodos como Naphtali-Sandholm, Wang-Henke, etc.). Es por esto que en este caso no es recomendable intentar desarrollar un nuevo paquete

termodinámico.

Una vez desarrollada la codificación completa, debe probarse tanto en la simulación como en el diseño de equipo de separación. Aquí es importante el corroborar (si es el caso) la conclusión de Biardi y Grattoli en cuanto al número de etapas requeridas para lograr cierto nivel de separación para una mezcla dada.

Deben analizarse también las propuestas de Powers et al en cuanto a la posibilidad de la reducción del orden del sistema a resolver. Aquí debe considerarse el efecto de esta reducción sobre los resultados de simulaciones de equipo y diseños respecto del modelo completo. Además, debe considerarse distintos tipos de sistemas (mezclas de hidrocarburos y mezclas altamente no ideales, columnas pequeñas y columnas de elevado número de etapas, mezclas de pocos componentes y mezclas de muchos componentes, etc.).

En cuanto a la transferencia de masa interfacial, el uso de modelos más complejos (penetración, renovación superficial, etc.) puede resultar en un considerable incremento en la complejidad del modelo sin que los resultados lleguen a ser apreciablemente mejores. Por esto, debe analizarse en forma un tanto cualitativa el efecto que pudieran llegar a tener antes de replantear el modelo (y buscar una alternativa de solución para él).

Las conclusiones globales del presente trabajo son las siguientes:

- \* La simulación de procesos de separación por etapas con el modelo de no equilibrio (NERQ) incrementa considerablemente la confiabilidad de los resultados, así como de los diseños.

- \* Los métodos de continuación (homotopía) generan algoritmos globales sumamente robustos, capaces de encontrar la solución incluso en problemas de simulación difíciles.

\* Debe aplicarse un gran esfuerzo en la generación de modelos para la predicción de propiedades de transporte tan confiables como los modelos que se han desarrollado para el cálculo de propiedades termodinámicas con el fin de mantener un nivel de rigurosidad consistente en todas las fases de la simulación.

## BIBLIOGRAFIA

1. Biardi G. y M.G. Grotolli, "Development of a New Simulation model for Real Trays Distillation column", *Comput Chem Eng.* 13(4/5), 441-449, (1989)
2. Billingsley D.S. y G.W. Boynton, "Iterative Methods for Solving Problems in Multicomponent Distillation at the Steady State", *AIChE J.* 17(1), 65, (1971)
3. Boston J.F. y S.L. Sullivan, "A New Class of Solution Methods for Multicomponent Multistage Separation Processes", *Can. J. Chem. Eng.*, 52, 52, (1974)
4. Broyden C.G., "A Class of Methods for Solving Nonlinear Simultaneous Equations", *Math. Comp.*, 19, 577, (1965)
5. Chávez C.R., J.D. Seader y T.L. Wayburn, "Multiple Steady State Solutions for Interlinked Separation Systems", *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 25, 566, (1986)
6. den Heijer C. y W.C. Rheinboldt, "On Steplength Algorithms for a Class of Continuation Methods", *Siam. J. Numer. Anal.*, 18(5), 925, (1981)
7. García C.B. y W.I. Zangwill, "Pathways to Solutions, Fixed-Points and Equilibria", Prentice Hall, Englewood, N.J., 1981
8. Goldstein R.P. y R.B. Stanfield, "Flexible Methods for the Solution of Distillation Design Problems using the Newton-Raphson Technique", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 9(1), 78, (1970)
9. Henley E.J. y J.D. Seader, "Equilibrium Stage Separation Operations in Chemical Engineering", John Miley & Sons, N.York, 1981
10. Hines A.L. y R.N. Maddox, "Transferencia de Masa. Fundamentos y Aplicaciones", Prentice-Hall, México, D.F., 1987

11. Hlavacek V. y P. van Rompay, "Simulation of Countercurrent Separation Processes via Global Approach". *Comput Chem Eng*, 9(4), 343-350, (1985)
12. Hlavacek V. y P. van Rompay, "Analysis of Global Approaches to the Simulation of Counter-Current Separators", *Comp Chem Eng*, 8(5), 267-274, (1984)
13. Holland C.D., "Fundamentals of Multicomponent Distillation". McGraw-Hill, N.York, 1981
14. Krishnamurthy R., "Development of a Nonequilibrium Stage Model and its Application to Multicomponent Separation Processes Simulation and Design", a. ed., Clarkson University, Ph. D. Tesis, 1984
15. Krishnamurthy R. y R. Taylor, "A Non-Equilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes. -I Model Description and Method of Solution", *AIChE J*, 31(3), 449-456, (1985)
16. Krishnamurthy R. y R. Taylor, "Idem. -II Comparison with Experiment", *AIChE J*, 31(3), 456-465, (1985)
17. King C.J., "Separation Processes", McGraw-Hill, N.York, 1980
18. Krishna R. y G.L. Standart, "Mass and Energy Transfer in Multicomponent Systems", *Chem Eng Comm*, 3, 201-275, (1979)
19. Lin W.J., "Application of Continuation and Modelling Methods to Phase Equilibrium, Steady-State and Dynamic Process Calculations", a. ed., University of Utah, Ph.D. Tesis, 1988
20. Lin W.J., J.D. Seader y T.L. Wayburn, "Computing Multiple Solutions to Systems of Interlinked Separation Columns". *AIChE J*, 33, 886, (1987)
21. Naphtali L.M. y D.P. Sandholm, "Multicomponent Separation Calculations by Linearization", *AIChE j.*, 17(1), 148, (1971)

22. Powers M.F., D.J.Vickery, A. Arehole y R.Taylor, "A Non-Equilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes.-V Computational Methods for Solving model Equations", Comput Chem Eng, 12(12), 1229-1241, (1988)
23. Salgovič A., V.Hlavacek y J.Ilavsky, "Global Simulation of Countercurrent Separation Processes via-one-parameter Imbedding Techniques", Chem Eng Sci, 36(10), 1599-1604, (1981)
24. Schubert L.K., "Modification of a Quasi-Newton Method for Nonlinear Equations with Sparse Jacobian", Math. Comp., 24, 27, (1970)
25. Seader J.D., "Computer Modeling of Chemical Processes", AIChE Monograph Series, 81(15), 24-32, (1985)
26. Seader J.D., "The Rate-based Approach for Modeling Staged Separations", Chem Eng Prog., 41-49, (1989)
27. Seader, Kuno, Lin, Johnson, Onsworth y Wiskin, "Mapped Continuation methods for computing all Solutions to General Systems of Equations", . 14(1), 71-85, (1990)
28. Seydel R. y V.Hlavacek, "Review Article No. 24.-Role of Continuation in Engineering Analysis", Chem Eng Sci, 42(6), 1281-1295, (1987)
29. Tomich T.F., "A New Simulation Method for Equilibrium Stage Processes", AIChE J., 16(2), 229, (1970)
30. Vickery D.J., "From Here to There: Path Following Approaches to the Solution and Understanding of Multicomponent, Multistage Separation Process Problems", a. ed., Clarkson University, Ph.D. Thesis, 1988
31. Vickery D.J., J.J.Ferrari y R.Taylor, "An 'Efficient' Continuation Method for the solution of Difficult Equilibrium Stage Separation Process Problems", Comput Chem Eng, 12(1), 99-103, (1988)

32. Vickery D.J., R.Taylor y G.R.Gavalas, "A Novel Approach to the Calculation of Mass Transfer Rates from the Linearized Equations", Comput Chem Eng. 8(3/4), 179-184, (1984)

33. Waggoner R.C. y G.D.Loud, "Algorithms for the Solution of Material Balance Equations on Non-Conventional Multi-Stage Operations", Comput Chem Eng. 1(1), 49-56, (1977)

34. Wang J.C. y G.E. Henke, "Tridiagonal Matrix for Distillation", Hydroc. Proc., 45(8), 155, (1966)

**APENDICE A**  
**ESTRUCTURA DEL PAQUETE HOMPACT**

El paquete *HOMPACK* está estructurado a través de siete opciones principales. Seis de las cuales se aplican a sistemas de ecuaciones algebraicas generales. La otra opción se refiere a sistemas de ecuaciones polinomiales. Las primeras seis opciones se definen en función del tipo de problema a resolver (denso o disperso) y al tipo de algoritmo a emplear (basado en ecuaciones diferenciales ordinarias, de flujo normal y del Jacobiano aumentado).

Las opciones se denominan  $\text{FIXP} \begin{Bmatrix} D \\ N \\ Q \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} F \\ S \end{Bmatrix}$ . La última letra denota el tipo de problema a resolver: F si el Jacobiano del sistema es denso y S si es disperso. La penúltima letra se refiere al algoritmo a emplear: D para el basado en EDO's, N para el de flujo normal y Q para el algoritmo del Jacobiano aumentado.

Los tres tipos de algoritmos pueden utilizarse para resolver problemas de la forma

$$F(X) = 0 \quad \text{Raíz del sistema.}$$

$$X = G(X) \quad \text{Punto fijo del sistema.}$$

$$p(X,t) = 0 \quad \text{Trazado de la ruta de homotopía.}$$

Las opciones *FIXPDF* y *FIXPDS* (basadas en el sistema de ecuaciones diferenciales) son los procedimientos que resultan más similares al algoritmo presentado en el capítulo 4. Sin embargo, estas opciones buscan siempre el Jacobiano menos singular. Estas opciones resultan ser las más robustas del programa. El precio de esta característica es el tiempo de ejecución que puede fácilmente duplicarse respecto de las otras opciones.

Las opciones *FIXQF* y *FIXQOS* (Jacobiano aumentado) difieren del algoritmo presentado en el capítulo 4, en que en lugar de emplear un vector de la base canónica  $e^{(n-1)}$  por ejemplo, utilizan al vector tangente a la curva en el punto anterior. Las dos características fundamentales de esta modificación son las siguientes:

El nuevo vector tangente a la ruta forma necesariamente un

ángulo agudo con el vector previo.

El Jacobiano generado puede ser muy cercanamente singular, por lo que debe tener extrema precaución en el cálculo del tamaño de paso de integración.

Naturalmente, el no buscar el Jacobiano menos singular en cada iteración reduce considerablemente el esfuerzo de generación de nuevos puntos de la ruta.

Los algoritmos FIXPNF y FIXPNS (flujo normal) utilizan interpolación cúbica de Hermite para predecir nuevos puntos de la ruta sin tener que resolver siempre el sistema de ecuaciones diferenciales (sólo para generar varios puntos iniciales). Desde luego, el utilizar un método de interpolación para predecir puntos posteriores de la ruta implica errores que pueden ser excesivos en ocasiones. Esta es la principal fuente de fallas en este algoritmo.

La estructura, en cuanto a subrutinas, de la opción FIXPDF del programa se muestra en la figura A.1. En la figura A.2 se muestra

La utilidad principal de cada subrutina es la siguiente:

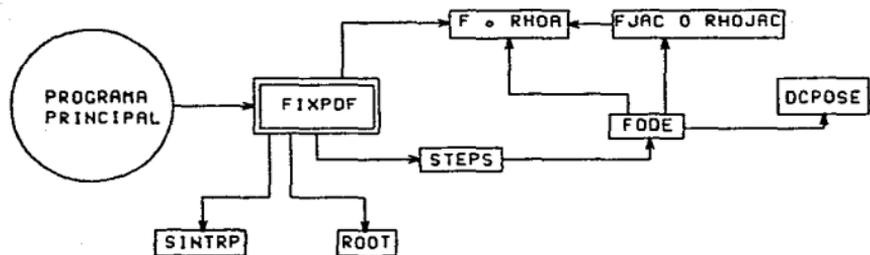
F o RHOA contienen las funciones que forman el sistema. F es utilizada si se quiere encontrar las raíces o puntos fijos del sistema y RHOA si se desea trazar la ruta de homotopía.

FJAC y RHOJAC contienen al Jacobiano del sistema de ecuaciones original. El uso alterno de estas subrutinas es análogo al caso anterior.

DCPOSE permite descomponer el Jacobiano original en factores triangulares, que serán utilizados para encontrar el Jacobiano menos singular.

FODE se construye el sistema de ecuaciones diferenciales a resolver.

Figura A.1 Estructura de la  
Opción FIXPD7 de HOMPAC.



ROOT es un procedimiento para encontrar la raíz de una ecuación en una incógnita  $f(x)=0$ . Utiliza una combinación de los métodos de la bisección y de la secante y considera que se conoce el intervalo en que pueda estar contenida tal solución.

STEPS encuentra una solución al problema generado en FODE y ajusta el tamaño del paso de integración.

SINTRP permite corregir la solución encontrada en STEPS.

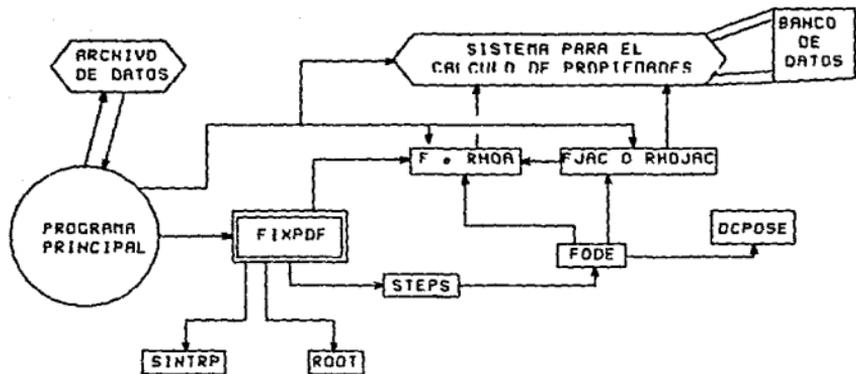


Figura A.2 Modificaciones a la Estructura de la Opción **FIXPDF** de HOMPACK.