



75
2ej
UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DESTILACION POR LOTES Y ESTUDIO DE LOS
MODELOS PARA SU SIMULACION

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A ;

TOMAS IBARRA PIÑA



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1993



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

0.1	Introducción	10
0.2	Objetivo	12
1	Destilación	15
1.1	Destilación y Otros Métodos de Separación	17
1.2	Equilibrio Líquido-Vapor	19
1.2.1	Consideraciones Básicas de Equilibrio	19
1.2.2	Equilibrio de Fases - <i>sistemas binarios</i>	20
1.3	Dispositivos de Contacto Líquido-Vapor	26
1.3.1	Concepto de Etapa de Equilibrio	26
1.3.2	Acoplamiento de Etapas Múltiples	27
1.3.3	Columnas Empacadas	30
1.3.4	Dispositivos Interiores de Columnas Empacadas	30
1.3.5	Columnas Empacadas vs. Columnas de Platos	31
2	Destilación por Lotes	33
2.1	Destilación por Lotes Simple	33
2.1.1	Destilación Diferencial	36
2.2	La Columna de Rectificación	38
2.2.1	Efecto de la Sección Empacada en la Rectificación	38
2.2.2	Montaje de los Condensadores de Reflujo	39
2.2.3	Arreglo de un Equipo de Destilación por Lotes	40
2.3	Operación de una Columna de Destilación por Lotes	43
2.3.1	El Arranque	45
2.4	Destilación por Lotes con Rectificación	46
2.5	Efectos de la Retención en la Rectificación	48
2.6	Métodos Gráficos	51
2.6.1	Diagrama de McCabe-Thiele	51

2.7	Destilación por Lotes vs. Continua	57
3	Calidad de Separación	59
3.1	Reglas Heurísticas que se Aplican a la Operación de Destilación por Lotes	59
3.2	La Curva de Destilación: Influencia de la Retención	60
3.3	Calidad de Separación y Altura Polo	62
3.4	Capacidad	69
3.4.1	Factores que Influyen en la Capacidad	69
3.4.2	Medida de la Capacidad	70
3.5	Poder de Separación	71
3.5.1	Factores que Afectan el Poder de Separación	71
3.5.2	Selección de la Mezcla Experimental	73
3.6	Retención	74
3.6.1	Factores que Influyen en la Retención	74
3.7	Caída de Presión	75
3.7.1	Factores que Influyen en la Caída de Presión	75
3.8	Conclusión de la Rectificación	76
4	Simulación de la Destilación por Lotes	77
4.0.1	Modelos de Simulación Anteriores	77
4.1	Modelos para Columnas de Platos, Parte 1	79
4.1.1	Un Sistema Avanzado para la Simulación de la Operación de la Destilación por Lotes	79
4.1.2	Diseño del Sistema	80
4.1.3	Modelo Matemático y Ecuaciones que lo Describen	82
4.1.4	Métodos de Solución	85
4.1.5	Métodos Predictores-Correctores	86
4.2	Modelos para Columnas de Platos, Parte 2	88
4.2.1	Simulación de los Procesos de Destilación Multicomponentes por Lotes	88
4.2.2	Especificaciones del Programa	88
4.2.3	Modelo Matemático del Proceso	90
4.3	Régimen no Permanente	90
4.3.1	Estabilización	93
4.3.2	Ejemplos	95
4.3.3	Ejemplo 1	95
4.3.4	Ejemplo 2	96
4.3.5	Ejemplo 3	99

5 Modelos para Simulación de Columnas Empacadas	103
5.0.1 Simulación de una Columna de Destilación por Lotes Empacada	103
5.1 Introducción	103
5.2 Análisis de Operación de la Columna	104
5.3 Ecuaciones Dinámicas de la Operación de la Columna	108
5.3.1 Parte Empacada de la Columna	108
5.4 Condiciones en los Límites de la Sección Empacada	110
5.4.1 Interfase Rehervidor-Columna ($z = 0$)	110
5.4.2 Interfase Columna-Condensador ($z = Z$)	115
5.4.3 Rehervidor	116
5.4.4 Condensador	117
5.4.5 Correlaciones que Permiten el Cálculo de los Parámetros Físicoquímicos	117
5.5 Operación de la Columna en Régimen Estacionario	117
5.5.1 Para el Rehervidor	119
5.5.2 Para el Condensador	120
5.6 Modelo Simplificado	120
5.7 Ejemplos de Simulación	123
5.8 Explotación Numérica del Modelo	123
5.9 Método de Solución Numérica	127
5.9.1 Solución Numérica de las Ecuaciones en Régimen Estacionario	127
5.9.2 Solución Numérica de las Ecuaciones en Régimen no Estacionario	128
5.9.3 Selección de los Métodos Numéricos para la Solución de las Ecuaciones	130
5.10 Sensibilidad del Modelo a los Parámetros Físicoquímicos	132
5.11 Verificación de los Modelos	137
5.11.1 Descripción del Equipo	137
5.11.2 Comparación de los Perfiles Calculados con los Experimentales	139
6 Análisis de los Modelos de Simulación	145
6.1 Modelo de Boston	145
6.1.1 Consideraciones	145
6.1.2 Suposiciones	146
6.1.3 Análisis de Operación	146
6.1.4 Especificaciones	146
6.1.5 Ecuaciones del Modelo	147
6.1.6 Modelos para las Propiedades Físicas	147
6.1.7 Métodos de Solución	147
6.1.8 Ejemplo de Simulación	148

6.1.9	Observaciones	149
6.2	Modelo de Fredenslund	149
6.2.1	Consideraciones	149
6.2.2	Suposiciones	150
6.2.3	Análisis de Operación	150
6.2.4	Especificaciones	150
6.2.5	Ecuaciones del Modelo	150
6.2.6	Modelos de Propiedades Físicas	151
6.2.7	Métodos de Solución	151
6.2.8	Ejemplos de Simulación	152
6.2.9	Observaciones	152
6.3	Modelo para Columnas Empacadas	153
6.3.1	Consideraciones	153
6.3.2	Suposiciones	153
6.3.3	Análisis de Operación	153
6.3.4	Ecuaciones del Modelo	154
6.3.5	Modelos para las Propiedades Físicas	155
6.3.6	Métodos de Solución	155
6.3.7	Ejemplos de Simulación	156
6.3.8	Observaciones	156
6.4	Métodos Numéricos	157
6.4.1	Métodos de Desacoplamiento de Ecuaciones	158
6.4.2	Métodos de Relajación	160
6.5	Revisión General de los Modelos Analizados	161
6.6	Conclusiones	166
6.7	Nomenclatura	169
6.7.1	Para el Capítulo 1	169
6.7.2	Para el Capítulo 2	169
6.7.3	Para el Capítulo 3	170
6.7.4	Para el Capítulo 4	171
6.7.5	Para el Capítulo 5	172

Lista de Figuras

2.1	Destilador por lotes simple	34
2.2	Montaje de un condensador de reflujo involucrando condensación total	40
2.3	Montaje de un condensador parcial	41
2.4	Arreglo de los equipos en una unidad de destilación por lotes en la industria	42
2.5	Control automático de la presión del vapor	44
2.6	Punto crítico de intersección de las líneas de operación y equilibrio al agotarse el componente más volátil en el rehervidor.	49
2.7	Balance de materia para el desarrollo de las ecuaciones, en el método gráfico de McCabe-Thiele.	53
2.8	Destilación por lotes a reflujo constante; tres etapas de equilibrio más un rehervidor.	55
2.9	Destilación por lotes a composición de destilado constante; tres etapas de equilibrio más un rehervidor.	56
3.1	Destilación de una mezcla 30% en vol. de ciclohexano y 70% en vol. n-heptano. 61	
3.2	Destilación por lotes representada en el diagrama de McCabe-Thiele. $\alpha = 3$; relación molar de componentes 1:1; número de etapas de equilibrio teóricas 6; relación de reflujo 10	64
3.3	Definición de altura polo.	65
3.4	Influencia de la retención y la relación de reflujo en la calidad de separación cuando se destila una mezcla equimolar ($\alpha = 1.50$) en una columna con 25 etapas teóricas de equilibrio.	68
4.1	Esquema de una etapa de equilibrio interna típica	84
4.2	Simulación del régimen no permanente	91
4.3	Simulación de la retención	94
4.4	Estabilización	95
4.5	Resultados de la simulación del Ejemplo 1.	96

4.6	Resultados de la simulación del Ejemplo 3	100
5.1	Diagrama esquemático de una columna de destilación por lotes	105
5.2	Esquema general de transferencia en una columna de destilación por lotes empacada	107
5.3	Operación de la columna en régimen estacionario a reflujo total. Perfiles de composición de las fases líquida y vapor: curva 1, modelo pistón; 2, modelo completo; 3, modelo simplificado.	124
5.4	Operación en régimen no estacionario: evolución respecto al tiempo del perfil de composición (a) de la fase líquida y (b) de la fase vapor.	125
5.5	Influencia de la variación de K_V en el perfil de x calculado con el modelo completo (experimento A): $\alpha = K_V/K_{Vcalculado}$; curva 1, $\alpha = 2.90$; 2, $\alpha = 2$; 3, $\alpha = 1.4$; 4, $\alpha = 1$; 5, $\alpha = 0.8$; 6, $\alpha = 0.5$	133
5.6	Influencia de la variación de K_V en el perfil de y calculado con el modelo completo (experimento A): $\alpha = K_V/K_{Vcalculado}$; curva 1, $\alpha = 2.9$; 2, $\alpha = 2$; 3, $\alpha = 1.4$; 4, $\alpha = 1$; 5, $\alpha = 0.8$; 6, $\alpha = 0.5$	134
5.7	Influencia de la variación de D_L en el perfil de x con el modelo completo (experimento A): $\alpha = D_L/D_{Lcalculado}$; curva 1, $\alpha = 0.1$; 2, $\alpha = 1$; 3, $\alpha = 10$	135
5.8	influencia de la variación de D_L en el perfil de y con el modelo completo (experimento A): $\alpha = D_L/D_{Lcalculado}$; curva 1, $\alpha = 0.1$; 2, $\alpha = 1$; 3, $\alpha = 10$	135
5.9	Influencia de la variación de D_V en el perfil de x calculado con el modelo completo (experimento A): $\alpha = D_V/D_{Vcalculado}$; curva 1, $\alpha = 0.1$; 2, $\alpha = 0.25$; 3, $\alpha = 0.33$; 4, $\alpha = 0.5$; 5, $\alpha = 1$; 6, $\alpha = 2$; 7, $\alpha = 4$; 8, $\alpha = 10$	136
5.10	Influencia de la variación de D_V en el perfil de y calculado con el modelo completo (experimento A): $\alpha = D_V/D_{Vcalculado}$; curva 1, $\alpha = 0.1$; 2, $\alpha = 0.25$; 3, $\alpha = 0.5$; 4, $\alpha = 1$; 5, $\alpha = 2$; 6, $\alpha = 4$; 7, $\alpha = 10$	136
5.11	Influencia de la variación de h_L en x para el redistribuidor $n^{\circ}8$ (experimento B): $\alpha = h_L/h_{Lcalculado}$; - - -, $\alpha = 0.33$; ····, $\alpha = 1$; - - -, $\alpha = 3$	137
5.12	Influencia de la variación de h_L en y para el redistribuidor $n^{\circ}8$ (experimento B): $\alpha = h_L/h_{Lcalculado}$; - - -, $\alpha = 0.33$; ····, $\alpha = 1$ - - -, $\alpha = 3$	138
5.13	Comparación de los modelos y los resultados experimentales con ayuda de los parámetros nuevos: composición de la fase líquida (experimento C); curva 1, modelo completo; 2, modelo simplificado; 3, modelo pistón.	140

- 5.14 Comparación de los modelos y los resultados experimentales con ayuda de los parámetros nuevos: composición de la fase vapor (experimento C); curva 1, modelo completo; 2, modelo simplificado; 3, modelo pistón. 140
- 5.15 comparación de los perfiles calculados y los medidos de temperatura (experimento C): — — —, perfil calculado de la fase líquida; o, valores medidos. . . 141
- 5.16 Comparación de los perfiles calculados y los medidos de temperatura (experimento C): \longleftrightarrow , perfil calculado de la fase vapor; o, valores medidos. . . . 141
- 5.17 Comparación de los perfiles calculados y medidos: régimen no estacionario, fase líquida (experimento D); — — —, perfiles calculados; o, medida en el redistribuidor 9; Δ , medida en el redistribuidor 7; o, medida en el redistribuidor 5; \square , medida en el redistribuidor 3; \clubsuit , medida en el redistribuidor 1. 142
- 5.18 Comparación de los perfiles calculados y medidos: régimen no estacionario, fase vapor (experimento D); — — —, perfiles calculados; o, medida en el redistribuidor 9; Δ , medida en el redistribuidor 7; o, medida en el redistribuidor 5; \square , medida en el redistribuidor 3; \clubsuit , medida en el redistribuidor 1. 143

Lista de Tablas

3.1	Algunas constantes físicas de los componentes de la mezcla experimental. .	74
4.1	Modelos incluidos para evaluar las propiedades físicas	83
4.2	Especificaciones del ejemplo de Boston <i>et al.</i> (1981)	97
4.3	Resumen de resultados del Ejemplo 2 de Boston <i>et al.</i> (1981).	98
4.4	Resumen de los resultados del Ejemplo 2 de este trabajo	99
4.5	Datos experimentales de destilación por lotes de Domenech-Enjalbert . . .	101
5.1	Condiciones de operación	126

0.1 Introducción

El significativo aumento de la *química fina*; la necesidad de recuperar materiales provechosos a partir de productos de desperdicio y el gran desarrollo de las computadoras en el control de procesos, han renovado el interés en la destilación por lotes [1].

La destilación por lotes es el proceso de separación de una cantidad específica de una mezcla líquida; es usada extensivamente en el laboratorio y en unidades de producción en pequeña escala.

Este proceso de separación es uno de los más antiguos pero actualmente se utiliza en muchas industrias donde se manejan diversidad de productos en *lotes* relativamente pequeños, también es usado en plantas donde la producción es eventual y las condiciones de la mezcla de alimentación fluctúan de un proceso a otro; así como los requerimientos de los productos.

El atributo más destacado de la destilación por lotes es quizá, su *flexibilidad*; esto es, puede utilizarse en corridas de producción sucesiva con diferentes procesos que pueden ser programados irregularmente, o en separaciones de mezclas que generalmente difieren en componentes y concentración de los mismos [2].

Hoy en día, los destiladores por lotes son importantes en la producción de químicos de especialidad, tales como monómeros, precursores de materiales electrónicos, fibras ópticas, además de utilizarse en procesos farmacéuticos, química fina, tintes y en procesos de licores donde en la práctica frecuente se procesan diversidad de productos en *cargas* relativamente pequeñas [13]. Estos productos de alto valor agregado usualmente requieren de una *alta pureza*; lo que hace del paso de separación una parte importante del proceso [3].

Aunque en muchas industrias se emplean columnas de destilación por lotes, estas son poco consideradas hoy día; ya que, a diferencia de las unidades de destilación continua, el proceso de la destilación por lotes representa una mayor cantidad de *trabajo*, de manera que durante la operación del equipo debe tomarse considerable atención y cuidado; además de que es necesario el *paro* del equipo al final del proceso, así como *drenar* la columna y *limpiar* el rehervidor entre una carga y otra; todo esto se traduce en una pérdida substancial de tiempo¹, que no ocurre en los procesos continuos.

Sin embargo, hay situaciones en donde se prefiere la destilación por lotes; esta preferencia se justifica al demostrar que este proceso es económicamente favorable en corridas de

¹Esto incrementa los costos de operación, que generalmente es un factor a considerar durante la selección del tipo de proceso.

producción pequeña², o cuando las condiciones de la alimentación varían demasiado [13].

En ocasiones el material a separar puede tener un alto contenido de sólidos, breas o resinas que ensuciarían e incluso obstruirían una unidad de operación continua. El uso de una columna de destilación por lotes puede mantener los sólidos separados y permite removerlos al final del proceso. Otra ventaja es que cuando se tiene a la alimentación una mezcla de N componentes; una columna de destilación por lotes será suficiente para separar los componentes individuales; a diferencia del proceso de destilación continua en donde se requieren $N - 1$ columnas para llevar a cabo la misma separación.

En resumen; aunque la tendencia en la industria de los procesos químicos es hacia los procesos continuos mientras sea posible, la destilación por lotes es aún muy utilizada; ya que tiene la ventaja de producir varios componentes a partir de una sola columna, así como puede manejar un amplio intervalo de composiciones a la alimentación, con diversidad de grados de dificultad de separación.

A pesar de que la destilación por lotes generalmente consume más energía que la destilación continua, esta provee más flexibilidad e involucra una menor inversión de capital, debido a que los costos de energía no son tan significativos, en los procesos donde se manejan volúmenes pequeños y alto valor agregado [4].

En todas estas situaciones y donde la composición de la mezcla alimentada siempre es diferente, además de que se deseen obtener productos con un intervalo de composición angosto, la *versatilidad* de la unidad de destilación por lotes es excelente [2].

Programas de Simulación

La simulación por computadora ya sea digital o análoga; sigue siendo parte importante en el diseño de procesos químicos.

Usando un modelo computarizado es posible predecir las condiciones más económicas de operación para un proceso, junto con los valores limitantes de los distintos parámetros. La gran ventaja de estos cálculos numéricos es que eliminan la necesidad de confiar en las simplificaciones hechas como una manera de resolver el problema. La única limitación sería el desconocer el fenómeno involucrado, o bien la falta de datos físicos.

Por esto es deseable crear un programa con una estructura muy general de manera que se pueda incluir en él datos nuevos, o modificándolo poco al introducirle nueva información. Esta estructura al mismo tiempo debe permitir hacer cálculos rápidos en los casos donde algunas simplificaciones sean válidas o justificables. Este trabajo contiene muchos de los

²Generalmente menos de un millón de libras anuales.

elementos requeridos para crear un programa que simule la operación de una columna de destilación por lotes.

Tal programa puede ser de mucha utilidad para el diseño de una columna, ya que permite una estimación preliminar sin necesidad de datos muy precisos³. Es posible predecir aproximadamente la altura y algunos otros parámetros para llevar a cabo una separación determinada con sólo suponer las condiciones de operación.

Por otro lado, para una columna existente en operación, puede usarse para determinar su desempeño basándose en ciertas hipótesis, o para obtener especificaciones provisionales para la corrida de la columna.

0.2 Objetivo

La meta del presente trabajo es presentar una selección de los modelos de simulación por computadora de la operación de una columna de destilación por lotes de sistemas reales donde las simplificaciones comunes no son aceptables en una computadora de relativamente poca capacidad de memoria.

Los modelos que describen la operación de la destilación por lotes son numerosos y varían de acuerdo a las suposiciones en las cuales se basan. Al revisarlos es posible distinguir los modelos que consideran la variación en la retención de los que desprecian tales variaciones. Además dentro de estas categorías se encuentran dos modos distintos de cálculo, los cuales son de particular interés. En el primero, la relación de reflujo se mantiene constante con la consecuente variación de la composición del destilado; en el segundo, la relación de reflujo se aumenta progresivamente para mantener la composición del destilado en un valor fijo, no obstante la disminución del componente más volátil en la mezcla alimentada inicialmente.

La simulación de la destilación por lotes de mezclas multicomponentes requiere de suficiente capacidad de memoria del sistema de cómputo y rapidez de ejecución, cuando la columna es muy alta y el número de componentes es grande.

La inclusión de simplificaciones al modelo permite la disminución de variables y ecuaciones, reduciendo así el tiempo de cálculo requerido. De esta manera, una pérdida en precisión de los cálculos es compensada por una ganancia en los resultados predictivos y por lo tanto una ganancia en información útil para el control de una operación real.

Se estudian en este trabajo algunos modelos que han sido desarrollados para resolver los problemas de operación más comunes, desde los relacionados a estudios preliminares

³En el caso del uso del modelo simplificado

hasta los problemas complejos de operación, tales como la predicción de condiciones para una rectificación por lotes en una columna con muchas etapas de equilibrio y tratando con mezclas multicomponentes [5].

Los programas tradicionales para la simulación por computadora del proceso de destilación por lotes, usan algoritmos de cálculo rigurosos para la integración en el tiempo de las ecuaciones diferenciales que describen el proceso.

En el Capítulo 1 se presentan algunos datos históricos así como los fundamentos teóricos de la destilación como el fenómeno de la transferencia de masa y el equilibrio líquido-vapor y el equipo utilizado para lograrlos.

El Capítulo 2 describe la destilación por lotes, empezando por la operación más simple que es la destilación diferencial de una sola etapa y posteriormente la destilación por lotes multietapas; además describe algunos aspectos interesantes en el arranque y la operación de este tipo de equipos en la industria química.

En el Capítulo 3 se estudia cómo influyen algunos factores de operación así como las características del equipo en la destilación.

En lo que concierne a la simulación de operación de las columnas de platos, se presentan en el Capítulo 4 dos modelos de simulación de destilación por lotes. En el primero, desarrollado por Boston [16]; el algoritmo usado para resolver las ecuaciones que describen el fenómeno hace uso de los recientes avances en los cálculos de la destilación y en los métodos de solución de ecuaciones diferenciales. Las ecuaciones que describen el fenómeno son prácticamente las mismas que presenta Distefano [15]. En el segundo modelo de simulación, Fredenslund [2] desarrolla un procedimiento para sistemas multicomponentes y multietapas en régimen no permanente. Este consiste en simular el estado no estacionario como una sucesión de un número infinito de estados estacionarios de pequeña duración. La solución para cada intervalo de tiempo, se lleva a cabo usando un modelo matemático correspondiente a la destilación continua. Además de que utiliza los modelos UNIFAC⁴ y UNIQUAC⁵ para describir los coeficientes de actividad de la fase líquida.

En cuanto a los modelos de simulación para columnas empacadas, se presenta una continuación de un modelo desarrollado por Lee [14] que es un estudio puramente teórico y no compara los resultados obtenidos del modelo con los experimentales. Es por eso que sería interesante representar su trabajo en el caso de la destilación discontinua; esto se presenta en el Capítulo 5 aportando algunas modificaciones para evitar tanto como sea posible, las simplificaciones usuales en lo que concierne al análisis de operación de una columna

⁴Universal Functional-group Activity Coefficients

⁵Universal Quasi-Chemical Activity Coefficients

empacada de destilación por lotes. Además de que se reportan los resultados obtenidos de la simulación y se estudia la influencia de los parámetros numéricos y suposiciones físicas en el tiempo de cálculo, así como la sensibilidad de modelo a los parámetros fisicoquímicos.

Por último en el Capítulo 6 se resumen las características esenciales de cada modelo; se presentan las bases de estudio adoptadas por los investigadores para desarrollar los simuladores, así como las consideraciones de operación para obtener las ecuaciones del modelo matemático del proceso. Se analizan los métodos numéricos empleados para resolver los sistemas de ecuaciones diferenciales resultantes y se comparan resultados obtenidos con los ejemplos de simulación incluidos en cada modelo con resultados reportados por otros investigadores.

Capítulo 1

Destilación

El uso de la destilación como un proceso de separación y purificación es muy antiguo. Profundizando en los primeros escritos históricos pertenecientes a la alquimia y a la ciencia para encontrar donde, cuándo, cómo se originó y desarrolló el proceso de la destilación hasta alcanzar aplicación actual; se encuentra que el primer registro de la descripción de la destilación es en la época de Cleopatra en Egipto aproximadamente en el año 50 A.C. Sin embargo, debido a descripciones históricas más antiguas de productos, aceites esenciales, perfumes, bebidas, medicinas, etc., se puede deducir que la destilación en alguna manera era conocida desde 1000 o 2000 años antes de ese tiempo. Alrededor del año 300 D.C., el agua fresca se producía por destilación de agua de mar, usando una esponja como condensador, más o menos por la misma época se destilaba turpentina de aceite de resina condensandola en un felpudo de lana.

En el siglo *IV*, se describe un condensador simple que consistía de un tubo largo expuesto al aire y dirigido a un recipiente, y en el siglo *XI* se hace el primer registro de la destilación de alcohol. El proceso de alcohol de beber se convierte en la primera destilación industrial durante el periodo comprendido entre el siglo *XI* y el siglo *XIV*, y sólo empezó a ser significativa cuando se resolvieron los problemas de sellar las uniones del destilador y de un condensador enfriado por agua. Esto era necesario para obtener cantidades razonables de productos con un alto contenido de alcohol.

Durante la primera mitad del siglo *XVI* la destilación se aplicaba a la separación y recuperación de alcohol, agua, vinagre, esencias, aceites y muchos otros productos.

A principios del siglo *XVI* aparecieron los primeros libros tratando el tema de la destilación. Algunos autores incluían información del proceso de destilación desarrollado hasta ese tiempo, el cual esencialmente cubría destilaciones por lotes en pequeña escala prácticamente sin reflujo, pero usaban tubos rectos o, en algunos casos, tubos en forma de

serpentín enfriados con agua como condensador.

Cerca del final del siglo *XVIII* se introdujeron las innovaciones que permitieron el avance de la medida en el arte de la destilación. En 1800 se usó vapor directo como medio de calentamiento. Las cachuchas de burbujeo antecesoras a las usadas actualmente en los platos de las columnas fueron inventadas en 1822. Estas cachuchas se usaban como medio de contacto para vapor introducido debajo del plato en el cual las cachuchas se colocaban, y se hacía circular vino alrededor de éstas en el plato, así el vapor despojaba de alcohol al vino. En 1830 se desarrolló un destilador continuo, el cual usaba platos perforados, precalentador a la alimentación y reflujo interno.

Hasta el siglo *XIX* los destiladores eran del tipo diferencial con poco reflujo; eran pequeños, de 45 a 80 cm de diámetro, y de 0.9 a 1.3 m de altura incluyendo accesorios. La producción era aparentemente alta y las sustancias obtenidas de gran utilidad.

Como un aspecto interesante, en 1822 se estimó que aproximadamente 10 000 000 de galones de licor ilícito se produjeron en Inglaterra, mientras que sólo 3 000 000 pagaban impuestos.

Durante los primeros cuatro siglos, la práctica de la destilación era puramente artesanal. La invención de las cachuchas de burbujeo, de los platos perforados, de los condensadores enfriados por agua, el reflujo, el precalentamiento de la alimentación y la adaptación del proceso a operación continua tomaron lugar en un periodo relativamente corto de 300 años. Sin embargo, durante todo este periodo, aparentemente no hubo intento de sistematizar o aplicar principios cuantitativos al proceso de la destilación.

A fines del siglo *XIX* se introdujeron las primeras discusiones matemáticas cuantitativas aplicadas al diseño de destiladores. Algunos autores aplicaron relaciones matemáticas para la separación de mezclas binarias -principalmente aquellas que comprendían alcohol y agua, e incorporaron consideraciones como entalpía molar variable, pérdidas de calor de la columna en los balances de calor, composiciones, reflujo y efecto de la presión en la destilación.

Así, al principio de este siglo, se introdujeron las relaciones fundamentales en las cuales se basan los cálculos del diseño moderno de la destilación, y todos los métodos usados actualmente son expansiones y modificaciones de los originales.

La organización de las aplicaciones matemáticas al diseño del proceso de fraccionamiento destacó la necesidad del estudio en diferentes áreas relacionadas. Estas fueron la termodinámica del equilibrio líquido-vapor y el comportamiento de las fases en sistemas binarios y multicomponentes no ideales; así como mejoras en el diseño de las etapas de contacto para obtener el mejor posible acercamiento a una etapa de equilibrio. Se estudió la hidráulica de los platos y de la columna como las variables que afectan la eficiencia y

la operación de estos; se dedicó especial atención a los métodos de diseño para permitir la optimización del proceso de destilación desde el punto de vista de la economía [6].

1.1 Destilación y Otros Métodos de Separación

Con mucha frecuencia en la industria química, se presenta el problema de separar sustancias líquidas mezcladas. El objetivo es hacer una separación de los componentes de la mezcla lo más perfectamente posible.

La separación de un componente de una mezcla, se basa en el transporte de masa de una fase a otra, a diferencia de una separación puramente mecánica; basada en la densidad o en el tamaño de la partícula, estos métodos son del tipo difusional en los cuales se trata de poner en contacto dos fases en las que difiere su temperatura y composición [7].

Una gran parte del diseño de equipo en la ingeniería química concierne a los procesos de separación. Los métodos cubiertos por el término de operaciones de transferencia de masa incluyen la destilación, absorción y extracción como los más comunes.

Uno de los mejores métodos para lograr una separación razonable es la operación unitaria llamada destilación; al que enfocaremos nuestra atención en este trabajo.

La destilación es la separación por evaporación de una mezcla de dos o más componentes miscibles¹ y volátiles, en sus componentes individuales o en algunos casos en grupos de componentes.

Este método de separación de los componentes de la mezcla, depende de la distribución de las sustancias en las fases líquida y vapor; se usa en aquellos casos donde todos los componentes están presentes en ambas fases.

A diferencia de la *absorción*, que es necesario introducir una nueva sustancia en la mezcla para obtener una segunda fase, en destilación esta se genera de la solución original por evaporación o condensación.

Ya que la separación de un componente de una mezcla se basa en la transferencia de masa de una fase a otra, es necesario disponer de una fuerza motriz, como en el caso de la transferencia de calor, la diferencia de temperaturas nos provee esta fuerza. Para la transferencia de masa, la fuerza motriz es la diferencia de concentraciones entre las fases.

La destilación es una función de la velocidad de transferencia, por lo tanto es una operación de velocidad. La expresión matemática de velocidad de transferencia en función

¹Aunque en ocasiones se habla del término de destilación de mezclas parcialmente miscibles.

del gradiente de concentración es:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \Theta} = \delta \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial x^2}$$

Donde:

Γ = concentración de la propiedad que va a transferirse

Θ = tiempo

x = distancia medida en la dirección del transporte

δ = constante de proporcionalidad para un sistema

El proceso de la evaporación y la condensación incluye los calores latentes de vaporización de los componentes; por lo tanto sus efectos térmicos deben ser considerados para dicha operación, tomando en cuenta que los cálculos de los coeficientes de transferencia de masa involucran el conocimiento de las relaciones de *equilibrio* de las fases coexistentes.

En destilación una fase líquida se introduce en una fase vapor, transfiriéndose simultáneamente material de la fase líquida por vaporización a la fase vapor y de la fase vapor por medio de condensación a la fase líquida. Ambas fases contienen regularmente los mismos componentes pero en cantidades diferentes.

El efecto resultante de este contacto es el enriquecimiento del vapor en el componente más volátil y por consiguiente el enriquecimiento del líquido en el componente más pesado. Trabajando adecuadamente las fases, o por evaporaciones y condensaciones sucesivas, en el caso de una mezcla binaria, es posible obtener una separación completa recobrando los dos componentes puros.

La absorción y desorción dependen de la adición de una sustancia ajena al sistema, generando una solución nueva, la cual puede separarse por medio de alguna de las operaciones difusionales. En destilación la fase vapor se genera de un líquido por adición de calor, tal fase vapor consiste únicamente de los componentes del líquido.

Como la fase vapor tiene características físicas similares a la fase líquida, el cambio resultante en la distribución de los componentes entre las dos fases generalmente no es muy grande; en algunos casos el cambio en composición es tan pequeño que el proceso llega a ser poco práctico e incluso puede suceder que no exista diferencia alguna en su composición.

Destilación, en el amplio sentido de la palabra, significa generar vapores a partir de un líquido y condensarlos de nuevo. Cuando los vapores son generados de una mezcla de líquidos, destilación también significa alterar la mezcla, ya que los vapores condensados tendrán una composición diferente de aquella de la mezcla original. También es posible transformar por destilación una mezcla de líquidos en nuevas mezclas teniendo una com-

posición diferente a la de la primera mezcla destilada. Los destilados son entonces colectados de acuerdo a sus intervalos variables de ebullición. Este procedimiento es llamado destilación fraccionada.

Si el ciclo de vaporizar y licuar se repite, el proceso se llama *rectificación*. Este es una aplicación del procedimiento físico básico que consiste en mover una fase líquida y una fase vapor en contracorriente, que como resultado de un contacto íntimo de las dos fases hay una transferencia de calor y un cambio en la concentración.

Ya que en la *rectificación* se generan vapores para ser condensados posteriormente, un *equipo de rectificación* comprende la columna de rectificación con sus cambiadores de calor llevando a cabo la destilación, condensación y enfriamiento. Por medio de la rectificación se logran separaciones casi completas de mezclas líquidas.

La destilación es quizá la más importante de las operaciones de transferencia de masa.

1.2 Equilibrio Líquido-Vapor

Cuando un gas se pone en contacto con la superficie de un líquido, se disolverán algunas de las moléculas que chocan con la superficie del líquido. Estas moléculas que se disuelven continúan moviéndose en el estado disuelto, algunas de las cuales alcanzan la superficie de nuevo y retornan al estado gaseoso. La disolución del gas en el líquido continuará hasta que el número de moléculas de gas que abandonan el líquido sea igual al de las que retornan. Se establece así un estado dinámico de equilibrio y no habrá cambios de concentración de las moléculas de gas en ambas fases líquida y gaseosa. [10]

Olaf A. Hougen y Kenneth M. Watson, 1943

1.2.1 Consideraciones Básicas de Equilibrio

El diseño en la destilación se basa en la consideración teórica de que el calor y la masa que se transfieren de etapa a etapa² están en equilibrio. Las columnas reales con etapas de equilibrio reales se diseñan considerando las eficiencias de dichas etapas y aplicando éstas a las etapas determinadas por los diversos métodos de cálculo existentes en la literatura técnica.

²Considerando a estas etapas como ideales o teóricas.

Es esencial calcular, predecir o determinar experimentalmente datos del equilibrio líquido-vapor para realizar adecuadamente los cálculos de destilación. Estos datos se necesitan para relacionar la composición, la temperatura y la presión del sistema.

Básicamente hay dos tipos de sistemas; ideal y no ideal. Estos términos se aplican a los más simples de dos componentes y a los más comúnmente encontrados sistemas multicomponentes.

1.2.2 Equilibrio de Fases -sistemas binarios

En el proceso de destilación, la separación de una mezcla de materiales para obtener uno o más productos, se lleva a cabo por la selección de condiciones de temperatura y presión para que coexistan al menos una fase líquida y una vapor, así como alcanzar una diferencia relativa en concentración de los materiales a separar en las fases. La máxima diferencia en concentración de los materiales en las fases ocurre cuando las dos (o más) fases están en estado de equilibrio físico. Por lo tanto, el alcance de las condiciones de equilibrio es deseable en el proceso de destilación; la mayoría de los métodos de cálculo utilizan la condición de equilibrio como base del diseño de los equipos de destilación [8].

Por esto, debe haber disponibilidad de los datos de equilibrio para hacer estos cálculos. Tales datos pueden obtenerse de literatura técnica, pueden ser determinados experimentalmente o pueden ser obtenidos por medio del uso de correlaciones teóricas o empíricas, relacionando propiedades de los componentes puros o mezclados.

Reglas y Leyes que Describen el Equilibrio

Se han provisto numerosas leyes y reglas cuantitativas para describir y definir sistemas en estado de equilibrio físico. La mayoría de los libros de termodinámica y fisicoquímica dan con detalle el desarrollo de las reglas citadas aquí, por lo tanto, las discusiones completas no serán incluidas.

Regla de las Fases de Gibbs

J. Willard Gibbs [6] describió el equilibrio matemáticamente en términos del número de componentes, el número de fases coexistentes y las condiciones necesarias para establecer el equilibrio. La regla de las fases, en su forma más simple representando un sistema a temperatura y presión definida; se expresa de la siguiente manera:

$$V = C + 2 - P \quad (1.1)$$

Donde:

V = los grados de libertad de varianza del sistema en términos de las variables independientes, concentración, temperatura y presión; las cuales se deben fijar para definir al sistema en equilibrio

C = el número de componentes independientes que aparecen en todas las fases en el equilibrio donde el número de componentes representa el menor número de variables independientes que lo constituyen por medio de las cuales la composición de cada fase puede ser expresada directamente o en términos de una ecuación

P = el número de fases donde una fase es una parte físicamente distinguible del sistema teniendo una composición homogénea, la cual es mecánicamente separable de las otras partes del sistema

Así para sistemas en equilibrio, compuestos por una fase vapor y una fase líquida, fijando dos variables se define el equilibrio de un sistema binario, tres variables el equilibrio de un sistema ternario y n variables el equilibrio de un sistema de n componentes. Para un sistema compuesto de tres fases, al fijar $n - 1$ variables se establece el equilibrio para un sistema de n componentes.

Mezclas Ideales

Los gases modelo ideal son aquellos cuyo comportamiento se describe por la ley del gas ideal, la cual puede establecerse matemáticamente como:

$$V = \frac{RT}{P} \quad (1.2)$$

donde el volumen de una mol de gas es relacionada a las condiciones de temperatura y presión por el factor de proporcionalidad de la ley del gas ideal R . Los gases de comportamiento ideal no interactúan químicamente formando nuevas especies moleculares ni se asocian físicamente debido a diferencias en volúmenes moleculares y fuerzas de atracción molecular no específicas. Podemos decir que el mismo criterio se aplica a líquidos ideales.

Los conceptos de gases, líquidos, mezclas de gases y mezclas de líquidos "ideales" han formado la base para muchas relaciones cuantitativas que describen el equilibrio. De particular interés en el campo de la destilación son la ley de Dalton de las presiones parciales y la ley de Raoult que relaciona la presión ejercida por un componente en la fase vapor de una mezcla gaseosa con su concentración en la fase líquida y su presión de vapor.

La ley de Dalton establece que la presión total de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones parciales de los gases mezclados. así,

$$P_t = \sum_{i=1}^n P_i = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n \quad (1.3)$$

Dalton también postuló que la presión parcial de un gas modelo ideal en una mezcla gaseosa es proporcional a el número relativo de moléculas de ese gas en la mezcla (o a su fracción mol). Así

$$p_i = y_i P_t \quad (1.4)$$

La combinación de la ley de Dalton y la ley de Raoult resulta en una expresión que describe mezclas de vapores y líquidos ideales en equilibrio.

$$P_t = \sum_{i=1}^n p_i = \sum_{i=1}^n y_i P_t = \sum_{i=1}^n x_i P_i \quad (1.5)$$

y para un solo componente,

$$y_i P_t = x_i P_i \quad (1.6)$$

La *presión de vapor* P_i de un componente es una propiedad única del componente y es una función directa la temperatura. Así, esta aumenta con un incremento en la temperatura, un material que tiene una mayor presión de vapor que otro componente a una temperatura dada, se dice que es *más volátil*.

Presión de Vapor

Se considera que las moléculas de un líquido se encuentran en un estado de movimiento constante y desordenado, moviéndose a velocidades diferentes. Sin embargo, para cualquier temperatura existe cierta velocidad promedio de las moléculas, la cual a temperaturas inferiores a la del punto de ebullición del líquido, no es suficiente para impulsarlas fuera de la superficie del mismo.

No obstante, siempre existen algunas moléculas que poseen una velocidad lo suficientemente mayor que la promedio, de suerte que cuando se aproximen a la superficie del líquido, superen la atracción mutua que se ejercen entre sí y al continuar su movimiento pasen a la fase vapor, abandonando el estado líquido, ejerciendo presión sobre las paredes del recipiente como resultado del choque producido por las moléculas contra las paredes del mismo, pero algunas de ellas no chocarán contra las paredes, sino contra la superficie del líquido, pasando a formar nuevamente parte de él.

Cuando el número de moléculas que retornan a la superficie líquida iguala al número de moléculas que se desprenden de esta, existe una condición de *equilibrio dinámico*. y a la presión ejercida por las moléculas sobre las paredes del recipiente se denomina *presión de vapor*.

La presión de vapor y la temperatura son comunmente relacionadas por medio de la ecuación de Antoine [6]:

$$\log P = A - \frac{B}{C + t} \quad (1.7)$$

donde A , B y C son constantes para un componente particular en un intervalo de temperatura relativamente angosto (usualmente no mayor de 100°C). Estos valores aparecen reportados en la literatura para varios componentes y familias de compuestos junto con los intervalos de temperaturas para los que se aplican.

Volatilidad Relativa

La *volatilidad relativa* es una relación muy usada en los cálculos de destilación ya que es una medida de la separabilidad; entre mayor sea el valor de α_{ij} , más fácil es la separación. Está definida por:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (1.8)$$

Para una mezcla ideal es igual a la relación de las presiones de vapor.

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (1.9)$$

El concepto de "ideal" es usualmente una buena aproximación para componentes con puntos de ebullición cercanos, de un sistema donde los componentes son todos de la misma *familia* de hidrocarburos; por ejemplo los hidrocarburos parafínicos. Cuando están presentes componentes ajenos, la posibilidad de desviaciones de la idealidad aumenta, también sucede esto si los componentes del sistema tienen un intervalo amplio de puntos de ebullición.

Usualmente se asumen condiciones ideales para cálculos preliminares, seguido de métodos rigurosos de diseño. Los cálculos de la primera aproximación pueden ser completamente satisfactorios, particularmente cuando las actividades de los componentes individuales son

1.0 o muy cercanas a este valor.

Sistemas no Ideales

Los sistemas de dos o más hidrocarburos, agua y otros químicos como componentes pueden ser no ideales por muchas razones. Es necesario disponer de datos experimentales precisos para poder predecir el transcurso de la destilación o bien usar relaciones empíricas específicas para predecir la variación de la presión de vapor respecto a la concentración a temperaturas y presiones específicas [8].

Prausnitz [9] presenta un minucioso análisis de la aplicación de técnicas empíricas en la ausencia de datos experimentales.

El problema de la *no idealidad* tiene que ver con la determinación de la distribución de los componentes del sistema en las fases líquida y vapor. Los conceptos de fugacidad y actividad son fundamentales para la interpretación de los sistemas no ideales. Para un gas modelo ideal la fugacidad es igual a la presión y para un componente i , en una mezcla de gases ideales es igual a su presión parcial $y_i P$; donde P es la presión del sistema.

Conforme la presión de un sistema se aproxima a cero, la fugacidad se aproxima a ideal. Para varios sistemas las desviaciones de la idealidad son menores a presiones del sistema no mayores de 25 psig.

La relación f_i^g se denomina *actividad*, a . Note que este *no es* el coeficiente de actividad. La actividad es una indicación de que tan *activa* es una sustancia en relación a su estado estándar (no necesariamente a cero presión), f_i^0 . El estado estándar es la condición de referencia que puede ser cualquiera; sin embargo la mayoría de referencias son a temperatura constante, variando la composición y la presión según se requiera.

La fugacidad es entonces una presión corregida, que representa la desviación de la idealidad de un componente específico.

Mezclas de Gases no Ideales

Los gases reales y mezclas de ellos generalmente no siguen la ley del modelo ideal por la formación de especies moleculares diferentes y por las fuerzas de atracción intermolecular. Las desviaciones de la idealidad pueden ser expresadas de muchas maneras, probablemente las más útiles desde el punto de vista de la destilación son el *factor de compresibilidad* y el *coeficiente de fugacidad* [6].

$$Z = \frac{PV}{nRT} \quad (1.10)$$

Donde Z es el factor de compresibilidad que representa la relación del volumen de un gas real con el que ocuparía un gas modelo ideal bajo las mismas condiciones de temperatura y presión. Se aproxima a la unidad a cero presión y es esencialmente la unidad para la mayoría de los gases a y cerca de la presión atmosférica. Sin embargo, se pueden encontrar desviaciones extremas a presiones elevadas.

El coeficiente de fugacidad ν relaciona la presión parcial ejercida por un gas real con la presión que este ejercería si se comportara idealmente. Se define como sigue:

$$\nu = \frac{f}{p} \quad (1.11)$$

Donde f es la *tendencia de escape* o *fugacidad* definida por Lewis y Randall [51] como:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = RT \, d \ln f \quad (1.12)$$

A presiones bajas, cerca de la atmosférica, la fugacidad es esencialmente igual a presión parcial del gas y el coeficiente de fugacidad es 1, mientras que a presiones altas se desvía mucho de la unidad.

Para una mezcla de gas no ideal, el coeficiente de fugacidad entra en la ecuación de la ley de Dalton como:

$$\nu_i = \frac{f_i}{p_i} = \frac{y_i P_i}{p_i} \quad (1.13)$$

Mezclas de Líquidos no Ideales

En los líquidos reales y en mezclas de ellos, las distancias medias entre las moléculas son mucho menores que las que tienen en estado gaseoso y las fuerzas de atracción entre ellas son mucho mayores. Una evidencia del comportamiento no ideal es la no aditividad de los volúmenes cuando se mezclan los componentes en solución y por los calores de mezcla cuando los componentes se mezclan a temperatura y presión constante. El grado de desviación de la idealidad de los componentes en mezclas líquidas se mide por el *coeficiente de actividad* γ . Aplicando este factor de corrección a la ley de Raoult resulta:

$$p_i = \gamma_i x_i P_i \quad (1.14)$$

Incorporando el coeficiente de fugacidad y el coeficiente de actividad en la ley de Raoult corregida, obtenemos:

$$v_i y_i P_t = \gamma_i x_i p_i \quad (1.15)$$

que puede ser usada como una base para el cálculo del equilibrio líquido vapor si las interrelaciones de las variables se conocen o pueden predecirse.

La volatilidad relativa en sistemas no ideales se calcula con:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{\gamma_i P_i v_j}{\gamma_j P_j v_i} \quad (1.16)$$

Que puede aumentar, disminuir o permanecer constante con el incremento de la temperatura, dependiendo de la naturaleza del sistema. Debido a que la volatilidad relativa varía menos con la temperatura que con la presión de vapor, es usada extensivamente en los cálculos para la destilación.

1.3 Dispositivos de Contacto Líquido-Vapor

Esta sección comprende una descripción cualitativa del equipo utilizado en las operaciones más frecuentes de separación y considera los parámetros de diseño y las características de operación [10].

1.3.1 Concepto de Etapa de Equilibrio

La destilación es una operación de transferencia de masa de interfase, donde una fase líquida se pone en contacto con una fase vapor, se mezclan y posteriormente se separan. Esta es una operación de no equilibrio; por tanto, el grado máximo de separación alcanzable no se puede predecir a partir de las propiedades termodinámicas de las especies. Sin embargo, para este tipo de operaciones, las fases se ponen en contacto en *etapas*. Si se deja suficiente tiempo de contacto en la etapa, los componentes se distribuirán entre las fases de acuerdo con las consideraciones termodinámicas de equilibrio. Después de la subsiguiente separación de las fases, se dice que se ha alcanzado un *contacto de equilibrio*.

El equipo industrial no siempre consta de etapas (tales como platos en una columna) que representan *etapas de equilibrio*. Con frecuencia en un contacto único solamente se alcanza una fracción del cambio de las condiciones iniciales hasta el estado de equilibrio. Sin embargo, el concepto de etapa de equilibrio ha mostrado ser muy útil y es ampliamente utilizado en los procedimientos de diseño que calculan el número de *etapas de equilibrio* (también llamadas teóricas) que se requieren para efectuar la separación deseada. Cuando

se acopla una *eficiencia de etapa* basada en las relaciones de transferencia de masa, se puede emplear el número de etapas de equilibrio para determinar el número de *etapas reales* necesario.

1.3.2 Acoplamiento de Etapas Múltiples

Cuando se requiere más de una etapa para la separación requerida de los componentes, se pueden utilizar diferentes acoplamientos de etapas múltiples. Si solamente intervienen dos fases generalmente es preferible la disposición del *flujo en contracorriente*, que se ha representado para muchas de las operaciones de transferencia de masa, en vez del flujo en *corrientes paralelas*, el *flujo cruzado*, u otras formas de acoplamiento, debido a que el flujo en contracorriente conduce generalmente a un mayor grado de eficiencia de separación para un número de etapas dado.

El problema de diseño, consiste en construir un dispositivo que tenga el número requerido de etapas y sea económico, digno de confianza, seguro y fácil de operar. Las dos clases de dispositivos de transferencia de masa de verdadera importancia comercial son los contactores líquido-vapor por etapas (columnas de platos) y los contactores continuos (columnas empacadas).

En el contactor líquido-vapor por etapas, cada plato es una etapa diferente y las fases se separan después de cada contacto. La mezcla de líquido y vapor en los platos se promueve dispersando el gas en el líquido, que es la fase continua. Los platos más frecuentemente usados tienen cachuchas o válvulas de burbujeo para mantener el líquido sobre el plato y dirigir el flujo de gas, así como también los platos perforados en los que el gas se dispersa a través de pequeños orificios, manteniendo el líquido sobre el plato exclusivamente a causa de la caída de presión.

En los contactores continuos no hay etapas diferenciadas, el contacto es continuo y la separación de las fases ocurre en los extremos del aparato. generalmente la fase gaseosa es continua, siendo el objetivo del empaque promover la turbulencia al provocar un camino sinuoso del flujo del gas a través del líquido que fluye por el interior y alrededor del empaque. El empaque puede estar formado por anillos o monturas de material cerámico, metálico o plástico, dispuestos al azar en la columna, o bien espirales, rejillas o mallas metálicas cuidadosamente colocadas.

Capacidad

Las relaciones de equilibrio establecen que para obtener una determinada separación se requiere un cierto número de etapas. Este número es independiente de la cantidad de material a separar. Aunque el número de etapas no variará, las dimensiones físicas del equipo (particularmente el diámetro) aumentará proporcionalmente con el flujo que circule a través de él.

Es importante que una columna esté diseñada para operar con un intervalo de composiciones, así como de flujos de vapor y de líquido, tan amplio como sea posible.

Los parámetros estructurales, tales como la relación entre el diámetro y la altura, con frecuencia deciden la posibilidad de realización práctica. Un ingeniero tendría muchas dificultades en encontrar un contratista para construir una columna de 40 m de longitud y medio metro de diámetro.

Operabilidad.

Los contactores líquido-vapor de columnas empacadas pueden presentar varios problemas, que se comentan a continuación.

Inundación. Esta condición ocurre cuando las velocidades del vapor y/o el líquido son tan grandes que la caída de presión del gas es superior a la carga neta de gravedad del líquido, que de esta forma es arrastrado hacia arriba en la columna.

Canalización. La función del empaque es promover la turbulencia de los fluidos y la transferencia de masa mediante la dispersión del líquido que, idealmente fluye formando una película sobre la superficie del empaque y como gotitas entre los cuerpos de empaque y por el interior de los mismos. Para flujos bajos de líquido y/o vapor, o si la alimentación del líquido no se distribuye uniformemente sobre la cama empacada, tenderá a descender por las paredes mientras que el vapor circula por la parte central. A velocidades de flujo muy bajas puede no haber suficiente líquido para mojar la superficie del empaque.

La inundación y la canalización restringen los intervalos de los flujos de líquido y vapor para la operación de la columna.

Aunque las columnas de platos pueden generalmente operar dentro de intervalos más amplios de los flujos de vapor y líquido que las columnas empacadas, tienen también sus propios problemas. La inoperabilidad de los platos en ciertas condiciones, depende de alguna manera del tipo de plato que se utilice: perforados, de válvulas o cacheluchas de bur-

bujeo. Las fallas más frecuentes que conducen a disminución de la eficiencia y operabilidad son:

Formación de espuma. Este problema se agrava por la presencia de impurezas, por bajas presiones y elevadas velocidades de la fase gaseosa. En un régimen de espumación moderadamente elevado, el líquido es arrastrado por el gas hasta la etapa siguiente y la eficiencia de separación disminuye, como máximo, en un 50 %. Por otra parte, la espuma puede también arrastrar vapor hacia la etapa inferior. En casos extremos, los tubos de bajada (que conducen el flujo de líquido entre las etapas) se pueden llenar totalmente de espuma y provocar inundación de una forma análoga a lo que ocurre en columnas empacadas.

Arrastre. En una columna que opera correctamente, la mayor parte de la transferencia de masa tiene lugar en una capa de espuma o niebla turbulenta con una elevada área interfacial que se forma sobre el líquido del plato. Una inadecuada separación del líquido y el vapor que forman la espuma da lugar a que ésta se mezcle con el líquido del plato superior, con la consiguiente disminución de la eficiencia.

Mala distribución del líquido. Para controlar la altura del líquido sobre el plato se utilizan vertederos situados a la entrada de los tubos de descenso. En platos muy grandes o mal diseñados puede variar la altura del líquido a través del plato dando lugar a un apreciable gradiente hidráulico. Esto puede provocar un flujo no uniforme del gas y, en casos extremos, flujos inestables con oscilaciones del gas y el líquido.

Eficiencia de las etapas

Las columnas empacadas que se utilizan en contactores continuos se caracterizan por la altura equivalente a un plato teórico, **HETP**. Dos magnitudes relacionadas son: (a) la altura de la unidad de transferencia, **HTU**, que es aproximadamente proporcional a la **HETP** y, en general, algo más pequeña, y (b) los coeficientes de transferencia de masa K_{Va} o K_{La} , que son inversamente proporcionales a la **HTU**. La eficiencia del empaque es inversamente proporcional a la **HETP**, que puede ser tan baja como 10 cm para empaque de tela metálica o tan alta como 1 m para empaque de anillos grandes.

1.3.3 Columnas Empacadas

Las columnas empacadas se utilizan para el contacto continuo a contracorriente de dos fases, son corazas verticales llenas con un material adecuado que tiene una gran área superficial por unidad de volumen.

El empaque de columnas para ser colocado al azar se fabrica en formas tales que se adosan unos a otros dejando pequeños huecos entre ellos. Antes de 1915 se utilizaron como cuerpos de relleno coque o trozos de vidrio o cerámica rotos con formas al azar, por lo cual nunca dos columnas se comportaban de la misma forma. Los anillos de Raschig fueron desarrollados por Frederick Raschig en 1915 y con ello se introdujo un cierto grado de normalización en esta industria. Los anillos de Raschig, juntamente con las monturas de Berl, fueron los tipos de empaque más ampliamente utilizados hasta 1965. Sin embargo, desde 1970 estos materiales fueron en gran parte sustituidos por anillos Pall y por monturas de formas más elaboradas tales como las Intalox de Norton.

1.3.4 Dispositivos Interiores de Columnas Empacadas

Distribuidor del Líquido de Alimentación

El empaque, por sí solo, no conduce a una adecuada distribución del líquido de alimentación. Un distribuidor ideal tendría las siguientes características:

1. Distribución uniforme del líquido
2. Resistencia a la oclusión y ensuciamiento
3. Elevada flexibilidad de operación (máximo intervalo entre los caudales máximo y mínimo con los que puede operar)
4. Elevada área libre para el flujo del gas
5. Adaptabilidad a la fabricación con numerosos materiales de construcción
6. Construcción modular para una mayor flexibilidad de instalación.

Redistribuidores de Líquido

Son necesarios por cada 3 o 6 metros de empaque para recoger el líquido que baja por las paredes de la columna y redistribuirlo después para establecer un modelo uniforme de

irrigación. Los criterios de diseño son similares a los de un distribuidor del líquido de alimentación.

1.3.5 Columnas Empacadas vs. Columnas de Platos

La diferencia de costos entre las columnas de platos y empacadas no es demasiado grande, aunque el empaque es más caro que los platos. Por otra parte, la diferencia de altura de la columna no es generalmente significativa si las velocidades de flujo son tales que las eficiencias están próximas a su valor máximo. Como regla aproximada, los platos se utilizan siempre en columnas de gran diámetro y con más de 20 ó 30 etapas. La eficiencia de las columnas empacadas disminuye con el diámetro, mientras que en columnas de platos ocurre lo contrario. Algunas condiciones que favorecen a las columnas empacadas son [11]:

- Las columnas empacadas generan una menor caída de presión para el flujo de gas, que es de particular importancia en operaciones al vacío
- La retención del líquido es menor en las columnas empacadas
- Las columnas empacadas pueden ser más económicas para procesar líquidos corrosivos, debido al empaque de cerámica resistente a la corrosión
- Las columnas empacadas de diámetro pequeño suelen ser más económicas que las columnas de platos del mismo tamaño
- Las columnas empacadas manejan mejor líquidos que forman espuma debido a que generan menor agitación

Condiciones que favorecen a las columnas de platos [11]

- Las columnas de platos suministran un contacto más positivo entre las dos fases fluidas, mediante el mezclado y separación repetitivos; en cambio las columnas empacadas pueden estar sujetas a corto-circuitos o retromezclado
- Las columnas de platos pueden manejar mayores cargas de líquido sin inundarse
- Las columnas de platos se limpian con mayor facilidad
- Las columnas de platos pueden operar con velocidades muy bajas del líquido y los tiempos de residencia de este son mayores

- Si se requieren muchas etapas y/o un gran diámetro se prefieren las columnas de platos, además de que resisten más a esfuerzos térmicos o mecánicos que podrían romper el empaque.

Capítulo 2

Destilación por Lotes

En las operaciones discontinuas se carga una cantidad inicial de material en el equipo y durante la operación se retiran de forma continua una o más fases. Un ejemplo familiar es la destilación ordinaria de laboratorio, en la que se carga líquido en un calderín y se calienta hasta ebullición. El vapor que se forma se retira y condensa en forma continua.

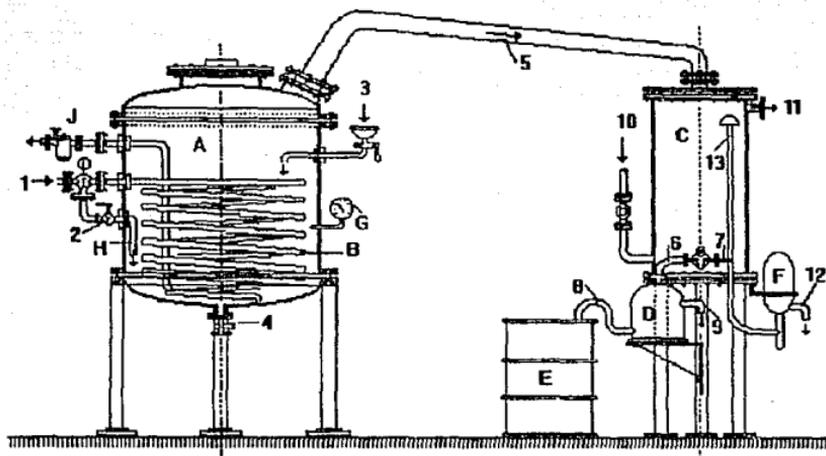
En las separaciones discontinuas no se alcanza el estado estacionario y la composición de la carga inicial varía con el tiempo. Esto da lugar a un aumento de la temperatura del sistema y a una disminución de la cantidad relativa de los componentes de menor temperatura de ebullición en la carga al avanzar la destilación [10].

2.1 Destilación por Lotes Simple

La forma más simple de un destilador por lotes consiste en un recipiente calentado; usualmente llamado olla o hervidor, un condensador y uno o más tanques recibidores.

No se provee a este equipo de envases o platos encima del hervidor; es decir, los vapores generados en el hervidor son conducidos directamente al condensador. Lo que significa que el sistema completo representa sólo una etapa de equilibrio; el ensamble de este tipo de equipo se ilustra en la figura 2.1.

La carga se alimenta al recipiente-hervidor a través de la línea 3 y por medio de algún dispositivo de calentamiento esta es llevada a su temperatura de ebullición. Los vapores generados se condensan y son colectados en un recibidor. No se suministra *reflujo*. La velocidad de vaporización es en ocasiones controlada para prevenir la ebullición brusca de la mezcla alimentada y para evitar la sobrecarga al condensador, pero son mínimos los controles de cualquier otro tipo. Este proceso algunas veces es referido como *destilación Rayleigh*.



A: Hervidor

B: Serpentin de Vapor

C: Condensador

D: Decantador

E: Recibidor

F: Depósito

G: Termómetro

H: Tubo para inyección
directa de vapor

Figura 2.1: Destilador por lotes simple

La figura 2.1 muestra una unidad de destilación por lotes simple. Dos eyectores de vapor 1 y 2, arreglados en paralelo, alimentan el hervidor *A*; por medio de un serpentín de vapor *B*, o un tubo de inyección directa de vapor *H*, se provee el calor de vaporización. La mezcla de vapor generada pasa a través de la línea 5 y del cambiador de calor *C*, donde condensa y es enfriada. Por medio de un divisor de corriente de tres vías y de la línea 6 pasa al decantador *D*; donde son separadas las fases, en el caso de la destilación de una mezcla no miscible. De este último, la línea 9 descarga un componente de la mezcla; generalmente agua, mientras que el producto se descarga a través de la línea 8 al tanque de almacenamiento *E*.

Si se desea destilar continuamente, se desconecta el sistema indirecto de calentamiento y se inyecta vapor directamente a través de la línea *H*. Si la mezcla a destilar no contiene agua, el producto se recupera por medio del divisor de corriente de tres vías, la línea 7, el depósito *F* y la línea 12; mientras que los gases no condensables, en su mayoría aire, se liberan a través de la ventilación 13. *G* es un termómetro útil para seguir el progreso de la destilación.

El líquido de enfriamiento del condensador es generalmente agua a temperatura ambiente, se suministra al cambiador de calor en la línea 10, es retirado por la línea 11 y es enviado a la torre de enfriamiento para ser nuevamente introducido al sistema.

Si la temperatura de destilación de una mezcla es menor que la temperatura de condensación del vapor de agua; es posible destilarla haciendo pasar vapor saturado para calentarla. a esta operación se le llama destilación por arrastre de vapor.

En todos los demás casos, donde la temperatura de ebullición de la mezcla es mayor a la del vapor saturado es necesario entonces inyectar directamente al líquido vapor sobrecalentado, o bien transferir el calor de vaporización por medio de fuego directo o superficies calentadas como una chaqueta o un serpentín de vapor.

El vapor en el serpentín, una vez condensado pasa por la trampa de vapor *J*, es entonces recirculado a las calderas, donde el todavía alto contenido entálpico de estos condensados es aprovechado como medida de ahorro de consumo de energéticos.

La inyección directa de vapor se utiliza debido a que este puede ser condensado junto con los vapores del producto; donde el agua formada puede separarse por decantación gracias a su inmiscibilidad con algunos componentes.

Al finalizar la operación, una vez que la mezcla en el hervidor se ha agotado del componente más volátil se desconecta el sistema de calentamiento y se procede a drenar el destilador a través de la línea 4, quedando lista la unidad para el siguiente lote.

El destilador por lotes simple sólo proporciona una etapa de equilibrio de separación, su uso se restringe regularmente para trabajo preliminar en el cual los productos se someterán

a una separación posterior, cuando la mayoría del componente volátil debe ser removida del lote antes de que sea procesada de nuevo o para separaciones similares no críticas [12].

2.1.1 Destilación Diferencial

En la destilación por lotes de una sola etapa, el líquido es vaporizado y el vapor se retira conforme se produce. Cada cantidad de materia diferencial de vapor está en equilibrio con el líquido que permanece en el destilador. La composición del líquido cambiará al transcurrir la destilación, ya que el vapor formado es siempre más rico en el componente más volátil que el líquido que lo originó. El resultado es un continuo agotamiento del componente más volátil en el líquido [12].

Si representamos las moles de vapor con V , las moles de líquido en la olla con L , la fracción mol del componente *más volátil* en este líquido con x , la fracción mol del mismo componente en el vapor con y ; el balance de materia total es:

$$dL = -dV \quad (2.1)$$

si se forman por vaporización dV moles de composición promedio y ; un balance de materia para el componente más volátil, da:

$$d(Lx) = -y(dV) \quad (2.2)$$

que diferenciando resulta:

$$xdL + Ldx = ydV \quad (2.3)$$

combinando las ecuaciones 2.1 y 2.3, da:

$$ydL = -ydx \quad (2.4)$$

y multiplicando la ecuación 2.4 por $(\frac{1}{dL})$

$$x + L \frac{dx}{dL} = y$$

que arreglando obtenemos:

$$x - y = -\frac{L}{dL} dx$$

multiplicandola por -1 y acomodando:

$$y - x = L \frac{dx}{dL}$$

separando las fracciones mol de los flujos:

$$\frac{y - x}{dx} = \frac{L}{dL}$$

o:

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{y - x} \quad (2.5)$$

e integrándola entre un cambio finito del estado inicial i , al estado final f :

$$\int_{L_i}^{L_f} \frac{dL}{L} = \int_{x_i}^{x_f} \frac{dx}{y - x}$$

resolviendo la integral del lado izquierdo de la ecuación anterior:

$$\ln \frac{L_f}{L_i} = \int_{x_i}^{x_f} \frac{dx}{y - x} \quad (2.6)$$

que para obtener una integral positiva se invierten los límites de integración; entonces la ecuación 2.6 queda como:

$$\ln \frac{L_i}{L_f} = \int_{x_f}^{x_i} \frac{dx}{y - x} \quad (2.7)$$

Mejor conocida como la ecuación de Rayleigh; donde el subíndice i representa la condición inicial y f la condición final del líquido en la olla destiladora.

Si se asume el equilibrio entre el líquido y el vapor, el lado derecho de la ecuación 2.7 se puede evaluar graficando x vs $\frac{1}{(y-x)}$ y calculando el área bajo la curva resultante de esta gráfica entre los límites x_i a x_f .

Si la mezcla es un sistema de dos componentes, para el cual la volatilidad relativa α es constante o se pudiera encontrar un valor promedio adecuado para el intervalo considerado, entonces la relación que define la volatilidad relativa,

$$\alpha = \frac{y/x}{(1-y)/(1-x)} \quad (2.8)$$

puede sustituirse en la ecuación 2.7 y es posible integrarla directamente:

$$\ln \left(\frac{L_j}{L_i} \right) = \frac{1}{\alpha - 1} \ln \left[\frac{x_j(1 - x_i)}{x_i(1 - x_j)} \right] + \ln \left[\frac{1 - x_i}{1 - x_j} \right] \quad (2.9)$$

Para cualquiera de los componentes A y B de una mezcla multicomponentes, si los valores constantes de α se asumen para todos los pares de componentes,

$$-\frac{dL_A}{dL_B} = \frac{y_A}{y_B} = \alpha_{A,B} \left(\frac{x_A}{x_B} \right) \quad (2.10)$$

cuando esto se integra, obtenemos:

$$\ln \left(\frac{L_{Aj}}{L_{Ai}} \right) = \alpha_{A,B} \left(\frac{L_{Bj}}{L_{Bi}} \right) \quad (2.11)$$

Donde L_{Ai} y L_{Aj} son las moles de componente A en el hervidor antes y después de la destilación, L_{Bi} y L_{Bj} son las moles correspondientes de componente B . [11]

El destilador por lotes simple proporciona sólo una etapa ideal de equilibrio; es decir, el efecto de separación de este equivale al de un plato teórico, su uso se restringe regularmente para trabajo preliminar en el cual los productos se someterán a una separación adicional.

2.2 La Columna de Rectificación

2.2.1 Efecto de la Sección Empacada en la Rectificación

La mejor separación posible de una mezcla líquida puede ser efectuada sujetándola tan frecuente como sea necesario a los dos procesos básicos de enriquecimiento por vaporización y enriquecimiento por condensación parcial.

Para completar esto, el vapor que sube desde una mezcla líquida es reintroducido en la misma. Debido a la diferencia de temperatura entre la fase vapor y la fase líquida, parte del vapor es condensado y el calor de condensación libera vapor *fresco* del líquido. Este proceso se lleva a cabo en platos intercambiadores o rectificadores, o bien en una altura equivalente de empaque en una columna, en la cual la mezcla líquida se acumula y se le adiciona vapor de tal manera que haya una gran superficie de contacto entre el vapor y el líquido, permitiendo un mejor intercambio de calor y de materiales.

Ya que el vapor que abandona un plato o la altura equivalente de empaque¹ debe tener una mayor concentración del componente más volátil que el vapor alimentado a ese plato, es necesario alimentarlo continuamente con líquido fresco teniendo una concentración del componente más volátil la cual exceda a la del líquido que abandona dicho plato. Este líquido es llamado *reflujo*. Si no hay reflujo, un plato intercambiador no puede cambiar la concentración del vapor.

2.2.2 Montaje de los Condensadores de Reflujo

El reflujo que fluye hacia abajo en la columna es generado por licuefacción de los vapores que salen de la parte alta de esta, en un condensador. Parte del condensado es reflujo a la parte alta de la columna de rectificación y el balance constituye el producto. Hay dos maneras diferentes de montar un condensador de reflujo, cada una teniendo sus características especiales.

En el montaje que se muestra en la figura 2.2, todo el vapor que abandona la parte alta de la columna va a un condensador donde es condensado totalmente. El líquido que sale de este cambiador de calor es dividido en dos corrientes. Una corriente forma el reflujo el cual se regresa a la parte alta de la columna, mientras que la otra corriente pasa a un enfriador y es recobrada como producto.

Así el condensador de reflujo trata a ambos, al reflujo y al producto. Ya que los vapores del destilado siempre contienen gases que consisten principalmente de aire, es necesario instalar después del condensador de reflujo, un enfriador de gas o condensador de ventilación donde los gases condensables se licúan y fluyen entonces al enfriador de producto. En adición, las válvulas V_2 y V_3 en la figura 2.2 pueden ser ajustadas de tal manera que la relativamente pequeña cantidad de líquido formada en el condensador de ventilación es drenada a través de V_2 . Una ventaja de este esquema es que fijando la válvula V_1 es posible regular la cantidad de producto y de reflujo precisa y convenientemente. Los gases son separados a la temperatura del líquido en el condensador de reflujo. Esta temperatura excede a la del producto que fluye del enfriador. Con este arreglo la separación del gas es más efectiva, ya que como regla, la solubilidad de los gases es mayor a temperaturas bajas.

Alternativamente, es posible extraer calor de los vapores hasta un grado sólo suficiente para suministrar el reflujo requerido. Entonces el reflujo pasa directo del condensador a la parte alta de la columna como se muestra en la figura 2.3.

Los vapores no condensados fluyen entonces a un cambiador de calor adicional el cual

¹Ambas como etapas de equilibrio

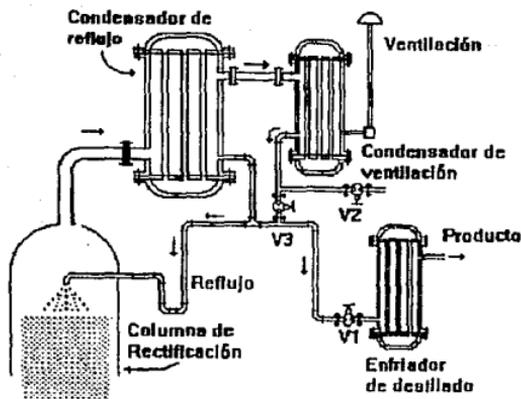


Figura 2.2: Montaje de un condensador de reflujo involucrando condensación total

es usualmente referido como *condensador-enfriador*. En esta unidad no sólo condensan los vapores del destilado, sino que también el líquido formado es enfriado abajo de su temperatura de condensación y recobrado como producto.

Con esta instalación, el vapor que sale del condensador de reflujo es más rico en el componente más volátil que el resto del vapor original que entra al condensador, ya que se lleva a cabo un enriquecimiento del componente de menor punto de ebullición por condensación parcial.

La ventaja de este arreglo es que el condensador provee un efecto de enriquecimiento adicional, no sólo generando el reflujo, sino que también reemplaza a una altura limitada de una columna rectificadora. En este caso la condensación final de los vapores se lleva a cabo en el último enfriador (condensador-enfriador).

2.2.3 Arreglo de un Equipo de Destilación por Lotes

La combinación de los dispositivos descritos, por medio de los cuales las mezclas líquidas pueden ser separadas, resulta en una unidad de destilación *por lotes*. El arreglo de tal unidad se muestra en la figura 2.4 la cual se refiere a un sistema usado a escala industrial para separar alcohol y agua.

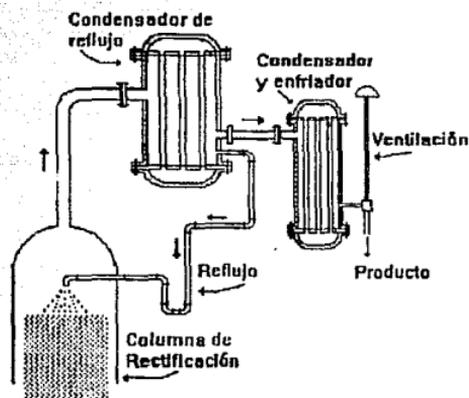


Figura 2.3: Montaje de un condensador parcial

Los vapores generados en el rehervidor *A* se conducen por la línea 1 a la columna de destilación *B* donde son enriquecidos en el componente más volátil, al salir de esta pasan a través del conducto 2 al condensador-subenfriador *C*, donde se condensan totalmente y son drenados por medio de la línea 3 al tambor de reflujo *D*.

El líquido proveniente del tambor de reflujo inunda la cámara de la bomba centrífuga *E*, la que por medio de la línea 4, el divisor de corriente *F* y la tubería 5 bombea una fracción del líquido condensado como reflujo a la parte alta de la columna, mientras que el resto pasa por la línea 6 al tanque receptor (no mostrado).

El líquido que sale de la columna (reflujo) que tiene una concentración mayor de el componente más pesado que el líquido que entra a al domo de la columna, es introducido de nuevo al rehervidor a través de la tubería 7 donde es perfectamente mezclado con la solución que hay en este por medio del agitador *I*.

Los gases no condensables compuestos en gran parte de aire, escapan a través de la ventilación 8. La línea 9 suministra el vapor de calentamiento a la calandria *G* para asegurar una salida constante de producto. La válvula de control *H* es activada por un regulador (no se muestra en la figura). La línea 10 transfiere un impulso de la presión de destilación al regulador.

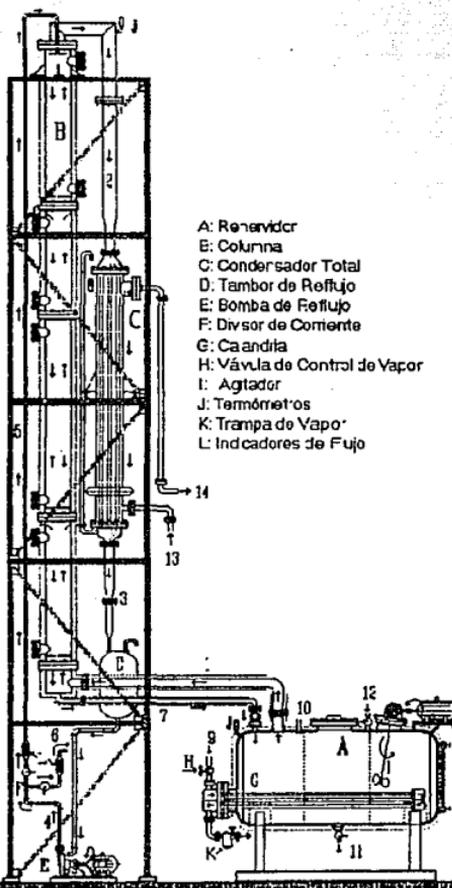


Figura 2.4: Arreglo de los equipos en una unidad de destilación por lotes en la industria

Este regulador es el equipo de control más importante que mantiene la salida de producto en el nivel deseado. Entre más alta es la velocidad de ebullición y consecuentemente la salida de producto, mayor es la caída de presión del vapor al pasar a través de la columna. La diferencia de presión entre el rehervidor y el condensador es de alguna manera una medida de la carga de la columna.

En el caso de que el condensador de la columna esté abierto a la atmósfera, controlar la salida se refiere a mantener la presión de exceso del rehervidor arriba de la presión atmosférica. En muchos casos el effuente de este regulador es agua. Así el control de flotador que se muestra en la figura 2.5 da resultados satisfactorios.

El exceso de presión en el rehervidor actúa sobre el líquido en la parte baja del regulador; estos están comunicados por una tubería. La cámara superior del regulador se conecta a la inferior por medio de una tubería igualadora de presión. Si la presión en el rehervidor aumenta, el nivel en la cámara superior aumentará proporcionalmente. El flotador en esta última activa una palanca que mueve la válvula reguladora en la línea de vapor, obstruyendo el flujo de este hacia la calandria.

La condición opuesta en el rehervidor causa un efecto contrario en el regulador. El espacio interior de la cámara superior puede aumentarse o reducirse para ajustarlo.

Como en el caso de columnas empacadas hay una relación definida entre eficiencia y caída de presión, la pérdida de presión debe mantenerse en el nivel que proporcione la eficiencia más alta posible de la columna.

También es posible suministrar como medio de calentamiento al rehervidor vapor directo, el cual agota al residuo del componente más volátil remanente. El residuo es drenado por el conducto 11 al finalizar la operación, esto es, cuando la mezcla en el rehervidor ha sido despojada de los componentes esperados como productos, o cuando el destilado ha alcanzado la composición de especificación. Después se alimenta material nuevo a separar a través de la conexión 12; quedando listo el equipo para el proceso del siguiente lote.

El agua de enfriamiento se suministra al condensador por la línea 13 y abandona a este a través de la tubería 14 por la que es conducida a la torre de enfriamiento para posteriormente ser recirculada al sistema [12].

2.3 Operación de una Columna de Destilación por Lotes

El modelo matemático de la destilación por lotes es complejo debido a la presencia de la retención del líquido en la sección empacada de la columna y en la parte alta del equipo (con-

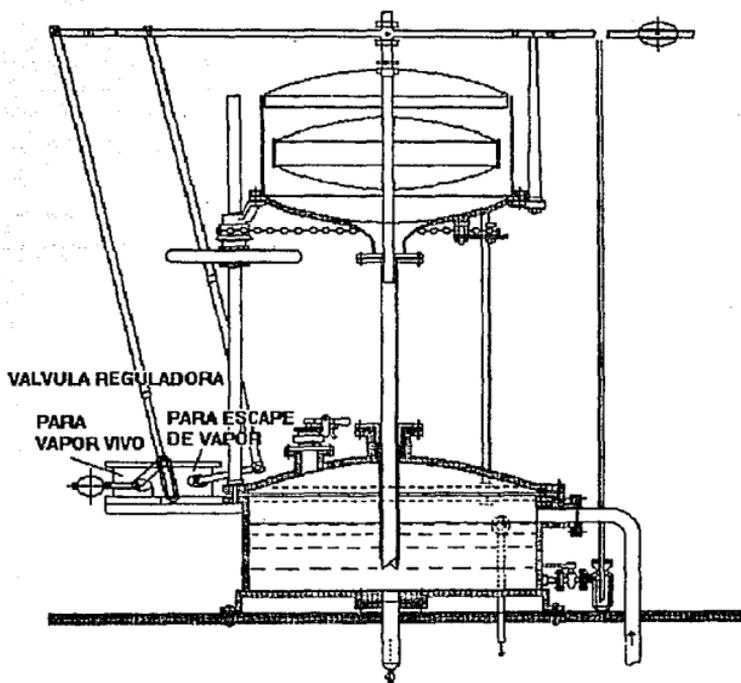


Figura 2.5: Control automático de la presión del vapor

densador y tambor de reflujo). Este modelo consiste de un sistema riguroso de ecuaciones diferenciales simultáneas, que no es posible manejarlo analíticamente y es numéricamente inestable.

Esta inestabilidad aumenta para retenciones del líquido pequeñas pero no despreciables en relación a la cantidad de líquido en el rehervidor.

Los modelos reportados en la literatura permiten la determinación del perfil de composición y temperatura en la columna durante el periodo de operación con retiro de producto.

En los modelos con retenciones apreciables, las composiciones de estas, incluyendo la del rehervidor al final del periodo de arranque, se consideran como las condiciones de iniciales para el periodo de operación con retiro de destilado.

El tiempo consumido en el arranque del equipo cuando este tiene una gran retención de líquido, puede ser una fracción considerable del tiempo total de la destilación, particularmente cuando se trata de separar componentes con puntos de ebullición cercanos. Consecuentemente, para optimizar todo el proceso, el periodo de arranque debe ser considerado como parte del ciclo completo de la destilación por lotes.

En el periodo de arranque se tiene que llevar a cabo un cambio muy rápido en la composición, de manera de alcanzar el valor preestablecido de la concentración del líquido en el condensador lo más pronto posible. Se pueden hacer algunas modificaciones en el procedimiento de arranque o bien pueden usarse las características del equipo para reducir tanto como sea posible la duración de este periodo.

Se propone que el equipo de la parte alta de la columna sea modificado de manera de acercarse lo más posible al flujo tipo *pistón* dentro del condensador. Se ha demostrado [45], que este comportamiento en lugar de un mezclado completo del líquido, reduce la inercia a cambios de composición y permite un arranque rápido del equipo con el consecuente ahorro de energía.

2.3.1 El Arranque

El periodo de arranque consiste de los tres siguientes pasos consecutivos:

1. Precalear la carga en el rehervidor hasta su temperatura de ebullición.
2. Llenar las retenciones de la columna y condensador
3. Operar el equipo sin retirar producto destilado hasta que las condiciones en la columna no cambien (estado estable).

La duración del primer paso puede considerarse despreciable en relación al tiempo total de la destilación. La duración de los pasos 2 y 3 es importante debido a la energía consumida durante la ebullición.

El llenado de las retenciones en el paso 2 puede llevarse a cabo en dos formas diferentes: (2a) directamente con líquido del rehervidor a la temperatura de ebullición; o bien (2b) operando la unidad sin reflujo i.e., con sólo una etapa teórica de rectificación. Los vapores formados en el rehervidor se condensan y se acumulan en el equipo de la parte alta hasta que el líquido llena la retención de la columna y condensador. Este modo ha sido propuesto pero no se ha aplicado en simulación o en la práctica.

Paso 3, sin retirar producto, se evita tener que excluir una porción previa de destilado que no satisface las especificaciones requeridas o mantener un reflujo muy grande al principio del periodo de la toma de destilado para obtener un producto dentro de las características deseadas.

El paso 3 puede realizarse de dos maneras distintas: (3a) a reflujo total, i.e., regresando todos los vapores condensados como reflujo; (3b) a reflujo finito, i.e., regresando sólo una porción de los vapores condensados como reflujo al domo de la columna y el resto directamente al rehervidor. La primera cambia la composición más rápido en el equipo y lo lleva a régimen permanente con una concentración más alta en la retención del condensador.

El periodo de toma de producto empieza cuando la retención en el condensador alcanza el valor deseado que depende de la política de operación a seguir, así que las ecuaciones del modelo en el paso 3 deben describir el cambio de la concentración respecto al tiempo, para saber cuando exactamente podemos empezar a retirar el producto destilado.

La manera más común de realizar el paso 3 en la práctica es a reflujo total hasta que la concentración del líquido en el tambor de reflujo alcanza la concentración requerida, es entonces cuando comienza el periodo de toma de producto, operando el equipo con reflujo constante o con la política óptima de reflujo [1].

2.4 Destilación por Lotes con Rectificación

Para obtener productos con un intervalo angosto de composición, se usa un destilador por lotes que consiste de un rehervidor una columna de rectificación, un condensador, un tambor de reflujo y algún medio divisor de corriente (para enviar una parte del condensado como reflujo) y uno o más tanques recibidores de destilado.

La temperatura del destilado es controlada para que el reflujo esté a la temperatura de la columna o cuando menos cerca de ella, para permitir una verdadera indicación de la

cantidad de reflujo y para mejorar la operación de la columna.

En algunas instalaciones se utiliza un cambiador de calor *sub-enfriador* para disminuir la temperatura del resto de destilado; y así enviarlo a un recipiente para almacenamiento.

La columna puede operar a presión elevada o bien al vacío; en este caso se deben incluir medios apropiados para alcanzar la presión deseada.

Los métodos de diseño de equipo para los componentes de un destilador por lotes, excepto el rehervidor, siguen los mismos principios que se presentan para unidades continuas; pero el diseño debe verificarse para cada mezcla, si es que se van a procesar varios sistemas; también debe ser verificado para más de una concentración de la mezcla, ya que la composición en la columna cambia conforme la destilación progresa.

El diseño del rehervidor se basa en el tamaño del lote, (carga) así como en la velocidad de ebullición requerida.

En la operación, el lote del líquido se carga al rehervidor y el sistema es llevado a régimen permanente, (estado estacionario) bajo la condición de *reflujo total*. Una vez alcanzado este estado, se retira continuamente una porción del condensado de la parte alta de la columna, de acuerdo con la política de reflujo establecida.

Al transcurrir la destilación de una mezcla multicomponentes se hacen algunos cortes, cambiando alternadamente los tanques recipientes, para así obtener los componentes separados. Durante estos cortes la condiciones de operación pueden ser alteradas.

Toda la columna opera como una sección de enriquecimiento. Conforme el tiempo transcurre, la composición del material que se está destilando es más pobre en los componentes más volátiles y la destilación de un corte se termina cuando el destilado acumulado alcanza la composición promedio requerida.

El avance de la destilación por lotes puede ser controlado de varias maneras.

1. **Reflujo constante**, variando la composición del destilado.

El reflujo se fija a un valor predeterminado y se mantiene durante toda la corrida. Como la composición del líquido en el rehervidor está cambiando continuamente, la composición instantánea del destilado también varía.

2. **Composición del destilado constante**, variando el reflujo.

Si se desea mantener una composición constante del destilado en el caso de un sistema de dos componentes, la cantidad de reflujo regresado a la columna debe incrementarse gradualmente durante el transcurso de la destilación.

La mezcla líquida en el rehervidor se consume gradualmente del componente más volátil. Finalmente, se llega a un punto en el cual la relación de reflujo alcanza un

valor muy alto. En ese momento se cargan los recibidores, se reduce la relación de reflujo y se toma, como antes, un corte intermedio. Esta técnica también puede aplicarse a mezclas multicomponentes.

3. Otros métodos de control.

Para fijar el patrón de operación de la columna se puede emplear un procedimiento cíclico.

La unidad opera a reflujo total hasta que se establece el equilibrio. Es entonces cuando se retiran durante un periodo corto de tiempo, los vapores ya condensados; es decir, no se regresa a la columna una porción de este líquido como reflujo.

Después de esto se regresa la columna a la condición de operación a reflujo total. Este ciclo se repite exhaustivamente a lo largo del curso de la destilación. Como se puede suponer este método requiere de mayor atención y cuidado que los anteriores; lo que lo hace poco favorable económicamente.

Otra posibilidad es optimizar la relación de reflujo de manera de lograr la separación deseada en un mínimo de tiempo [53].

Las operaciones complejas pueden involucrar el retiro de corrientes laterales, provisión de intercondensadores, adición de alimentaciones en diferentes niveles de la sección empacada de la columna y alimentación periódica al rehervidor durante la operación. En el Capítulo 4 se analiza un modelo de simulación involucrando este tipo de operaciones.

2.5 Efectos de la Retención en la Rectificación

Para alcanzar una separación razonable y para obtener cortes de productos de una pureza deseada en un destilador por lotes, es necesario rectificar los vapores generados en el rehervidor en una columna ya sea empacada o de platos. Regularmente esta columna no contiene demasiados platos, ya que la destilación por lotes consiste solamente de la sección de rectificación. Como se muestra en la figura 2.6, una vez que la concentración del componente más volátil en el rehervidor se acerque a la curva de equilibrio, la curva de operación intersectará la curva de equilibrio, sin importar el número de etapas instaladas en la columna.

Mientras que la concentración del componente más volátil en el rehervidor permanezca considerablemente alta, la pureza del destilado se mantendrá razonablemente constante. Sin embargo, conforme este componente se consume, la concentración de la parte alta de la columna disminuye rápidamente.

Cuando la relación de reflujo se mantiene constante durante la separación de los dos componentes clave, la composición del domo cambiará continuamente, y la concentración final del destilado será el promedio de la cantidad de todo el corte colectado en el recipiente de producto. Un retiro muy rápido de producto (relación de reflujo baja) reducirá el tiempo de colectado de producto, a costa del detrimento de la calidad del producto. Un retiro muy lento de destilado (relación de reflujo alta) resultará en un recobro máximo de producto, pero a un largo y costoso tiempo de operación.

Para mantener una composición de domo constante, es necesario aumentar la relación de reflujo continuamente conforme la destilación avanza. Esto retrasa el punto de intersección de las líneas de equilibrio y operación, ocasionando con esto un tiempo mayor de destilación. La operación es considerada terminada cuando un siguiente incremento en la relación de reflujo reduciría el flujo de destilado a tal grado que el tiempo para completar la destilación se extiende más allá de los límites económicos.

El arreglo acostumbrado para la operación de las columnas de destilación por lotes es la combinación del modo de operación a reflujo constante con el modo de operación a relación de reflujo variable. Usualmente se aplican dos o tres relaciones de reflujo diferentes para cada corte de producto. Se ha encontrado que para un cierto número de etapas, las variaciones en la relación de reflujo y en el tiempo de colectado de producto, tienen poca influencia en la capacidad total de un rehervidor, siempre y cuando estas estén dentro de límites razonables estabilizados por la operación del rehervidor, ya sea a relación de reflujo constante o composición de destilado también constante.

Los investigadores han dedicado mucho trabajo para fijar el efecto de la retención de líquido en la eficiencia de separación en las columnas de destilación por lotes. Durante muchos años, cualquier retención en una columna se consideraba dañina. Estudios recientes indican que una cantidad limitada de líquido en la columna podría en realidad optimizar la capacidad de la columna.

La existencia de una retención finita crea un "efecto de estabilización," que causa que la composición cambie más lenta que "instantáneamente," como tienden a indicar las condiciones de equilibrio. De esta manera, la pureza del domo permanecerá alta más tiempo de lo que mostrarían los cálculos teóricos, especialmente cuando la relación de reflujo es relativamente baja (probablemente < 8) y el reflujo al salir de la columna es mezclado rápidamente con el contenido del rehervidor. El efecto de retraso es menos pronunciado cuando la relación de reflujo es alta, una condición que se encuentra frecuentemente cuando se requieren cortes de alta pureza. Las referencias de la literatura parecen indicar que una retención de columna de hasta el 10% de la carga alimentada al inicialmente al rehervidor

podría realmente mejorar la operación de los destiladores por lotes. Arriba del 15% de retención aparenta tener un efecto negativo y la capacidad de la columna es reducida. La capacidad puede ser optimizada posteriormente reduciendo la retención externa de destilado. La eliminación de tambores de reflujo sustituyéndolos por divisores de flujo colocados en la misma línea minimizará el tiempo de equilibración y por lo tanto permitirá cambios rápidos de la concentración entre los cortes de producto destilado [13].

2.6 Métodos Gráficos

Sin embargo, se aprecia que el siguiente método gráfico es más sencillo, presenta los resultados en una forma más intuitiva que cualquier otro método, analítico o gráfico, hasta ahora propuesto, y es suficientemente exacto para todos los usos prácticos. [10]

Warren L. McCabe y Edwin W. Thiele, 1925

2.6.1 Diagrama de McCabe-Thiele

Las ecuaciones adecuadas para el análisis de destilación binaria de flujo continuo fueron desarrolladas a finales del siglo XIX por Sorel (1893), pero el método más simple y más instructivo para analizar las columnas de destilación binaria es el acercamiento gráfico planeado por McCabe y Thiele (1925). El método hace uso del hecho de que la composición en cada punto es completamente descrita por la fracción mol de sólo uno de los dos componentes.

Este método asume que el calor latente de vaporización de una sustancia es independiente de su composición; por lo tanto, el número de moles de vapor condensado por el líquido en cualquier etapa de equilibrio de la columna, es igual al número de moles de vapor que se forma nuevamente. Por consiguiente, la cantidad de vapor que entra y que sale de la etapa de equilibrio es igual y constante a lo largo de toda la columna; esta condición también se cumple para la fase líquida.

Un balance de materia escrito para el envolvente A , en la figura 2.7, cortando debajo de cualquier etapa de equilibrio y la parte alta de la columna da lo siguiente:

Balance de materia total

$$V_{n-2} = L_{n-1} + D \quad (2.12)$$

Balance de materia para un componente

$$V_{n-2}y_{n-2} = L_{n-1}x_{n-1} + D x_D \quad (2.13)$$

$$y_{n-2} = \frac{L_{n-1}}{V_{n-2}}x_{n-1} + \frac{D}{V_{n-2}}x_D \quad (2.14)$$

Esta es la ecuación de una línea recta en una gráfica de la composición del vapor contra la composición del líquido, donde L_{n-1}/V_{n-2} es la pendiente, la recta intercepta el eje de las ordenadas en el punto D/V_{n-2} y a la línea de 45° en $x_D = y_D$.

Ya que los flujos molares de la fase vapor y la fase líquida son constantes a lo largo de toda la columna, se pueden eliminar los subíndices, obteniendo así:

$$y_{n-2} = \frac{L}{V}x_{n-1} + \frac{D}{V}x_D \quad (2.15)$$

Que es la ecuación de la *línea de operación* o la ecuación de balance de materia para la columna de rectificación.

En una destilación por lotes las composiciones en todos los puntos están cambiando continuamente. Como resultado no se puede hacer un análisis de operación de la columna, como el de régimen permanente empleado para la destilación continua. En cada sección de la columna está ocurriendo un proceso de mezclado tal que

$$\text{Entrada} - \text{Salida} = \text{Acumulacion}$$

$$V_{n-1}y_{A,n-1} + L_{n+1}x_{A,n+1} - V_n y_{A,n} - L_n x_{A,n} = \frac{d}{dt}(M x_{A,n}) \quad (2.16)$$

Donde M es la retención del líquido en una etapa n cualquiera de la columna. Se asume que la retención del vapor es despreciable debido a la baja densidad de este y a que el líquido en la etapa está bien mezclado; de otra manera x_A , en el lado derecho de la ecuación sería el promedio a través de la etapa de equilibrio en lugar de ser la fracción mol de salida de la etapa.

La retención en las etapas es en ocasiones lo suficientemente baja para permitir que el término de la variación respecto al tiempo sea despreciado en comparación con los términos del lado izquierdo de la ecuación 2.16. Esta situación ocurre cuando la retención en las etapas es una fracción pequeña (5 % o menos) de la carga en el rehedidor. Aún se pueden emplear las ecuaciones para una columna de destilación continua en régimen permanente,

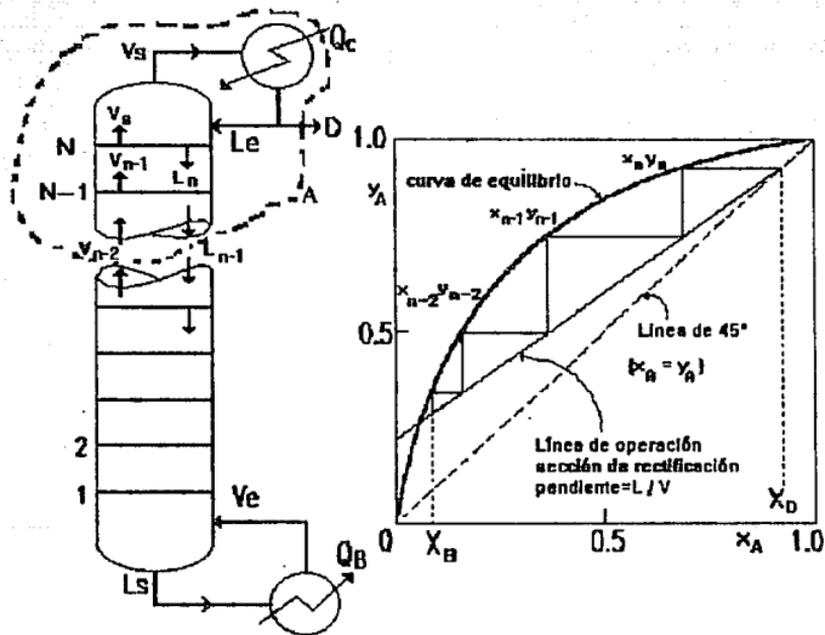


Figura 2.7: Balance de materia para el desarrollo de las ecuaciones, en el método gráfico de McCabe-Thiele.

para describir las composiciones dentro de la columna de destilación por lotes en cualquier instante. Esto además quiere decir que el diagrama de McCabe-Thiele puede usarse para relacionar las composiciones, dada una mezcla binaria. Sin embargo, la retención en el rehervidor sigue siendo un factor importante.

Es posible operar una columna de destilación ya sea manteniendo una relación de reflujo constante durante todo el proceso, o variar la relación de reflujo de una manera arbitraria. Dos políticas de reflujo obedecen a este análisis relativamente simple, i.e., *relación de reflujo constante y composición de destilado constante*.

El análisis de McCabe-Thiele para una columna con poca retención operando a reflujo constante se ilustra en la figura 2.8. Las líneas de operación a diferentes tiempos son una serie de líneas paralelas, siendo las pendientes iguales ya que L/V es constante. La construcción del diagrama para una composición de domo de x_{A,d_1} se muestra con líneas continuas. Ya que el componente A es el que se retira preferentemente en la destilación, $x_{A,b}$, y por consiguiente $x_{A,d}$, será menor a un tiempo posterior. Las líneas punteadas describen la operación para otro instante cuando la composición del domo es x_{A,d_2} . En cada caso la línea de operación de pendiente conocida se dibuja más abajo del valor de $x_{A,d}$ bajo consideración. En la fig 2.8 se dibujan escalonadas tres etapas de equilibrio y un rehervidor para las dos composiciones de destilado, de este modo se obtienen los valores de $x_{A,b}$. De esta manera $x_{A,b}$ puede relacionarse con $x_{A,d}$ para todos los valores de $x_{A,d}$.

La figura 2.9 indica el análisis para el caso en que varía la relación de reflujo para obtener una composición de destilado constante. Las líneas de operación parten del punto que representa la concentración del destilado que se desea mantener en un valor constante. Para cada línea de operación el número de etapas requeridas puede ser dibujado en escalones hacia abajo para dar $x_{A,b}$ como función de L/d . Los subíndices 2 en la figura 2.9 se refieren a un instante posterior al del subíndice 1.

La capacidad de una columna de destilación se limita generalmente por una velocidad del flujo de vapor, como se discute adelante en el Capítulo 3. Si el flujo de vapor se mantiene constante y la relación de reflujo aumenta gradualmente para mantener la composición del destilado constante, la velocidad de flujo del destilado debe disminuir conforme el tiempo pasa.

La cantidad total de vapor que se debe generar en el rehervidor y, por consiguiente el tiempo requerido para alcanzar una cierta composición de fondos (o bien una cierta cantidad de destilado colectada), puede calcularse sabiendo que L/V es función de $x_{A,b}$, esto se obtiene de la construcción del diagrama en la figura 2.9 [53].

2.7 Destilación por Lotes vs. Continua

Ya se ha señalado que la destilación por lotes proporciona más flexibilidad operacional que una destilación continua y es por lo regular más adecuada para la operación de multiproductos. Por otro lado, una destilación por lotes requiere considerablemente más labor y atención. Estos factores son usualmente los más importantes al seleccionar el tipo de proceso de separación; sin embargo, es también instructivo considerar la calidad de separación lograda por los dos tipos de destilación. La pureza de producto que se alcanza con la destilación de Rayleigh de una sola etapa es comparable con la que se logra con un separador de *flash*. Si una vaporización de *flash* se hace sucesivamente, la pureza de producto obtenida es comparada con la que se obtiene en una columna de destilación por lotes.

Refiriendonos a la figura 2.8, para la operación a reflujo constante, suponga que la composición final de los fondos es x_{A,b_2} . En una destilación continua con tres etapas de equilibrio más un rehervidor, la composición del domo será x_{A,d_2} . En una destilación por lotes sólo la última cantidad de destilado tendrá esta composición. Todas las porciones previas de destilado serán más ricas en el componente A (el más volátil), y de aquí que el promedio de $x_{A,d}$ para el destilado acumulado será mayor que x_{A,d_2} .

Una desventaja de la destilación por lotes es que la columna proporciona acción *rectificadora* pero no acción *agotadora*. Consecuentemente es posible obtener un destilado de alta pureza, pero el recobro del componente menos volátil es pobre. Esto pasa porque $x_{A,b}$ en la gráfica de la figura 2.8, no puede ser reducida mucho sin que $x_{A,d}$ sea reducida substancialmente, para obtener una buena recuperación del componente más pesado usando este tipo de destilación, se tendría que usar una relación de reflujo muy grande; trayendo como consecuencia un mayor tiempo de operación. Esto no sucede en el caso de columnas de destilación en operación continua; ya que estas sí despojan al producto del fondo del componente más volátil, gracias a que cuentan con una sección de agotamiento.

Una manera de vencer el problema del recobro del componente menos volátil en los fondos es tomando un corte intermedio; la columna opera primero colectando destilado de alta pureza. Es entonces cuando la corriente de producto de domo se desvía a un tanque de producto intermedio, la destilación continúa hasta que los fondos se concentren en el componente más pesado. El producto intermedio puede entonces ser mezclado con la carga en el siguiente lote.

Las columnas de destilación por lotes generalmente no contienen muchas etapas de equilibrio. Puede verse en las figuras 2.8 y 2.9 que pocas etapas de equilibrio llevan rápidamente a la región donde las líneas de operación cruzan la curva de equilibrio. El

hecho de contar con más etapas en la columna sería de poco o ningún provecho. Para mayor pureza de producto en estos casos lo que se requiere es una cantidad mayor de reflujo [53].

Capítulo 3

Calidad de Separación

Aunque las unidades de destilación por lotes son comunes en la industria de los procesos químicos, estas son poco tomadas en cuenta actualmente; debido a la considerable atención y tiempo que hay que dedicarle durante su operación. Sin embargo, hay situaciones donde la selección de la destilación discontinua es justificada y económicamente favorable. Por ejemplo en corridas de producción sucesiva con diferentes procesos, cuando el uso del equipo es irregular y cuando la producción es relativamente baja [13].

3.1 Reglas Heurísticas que se Aplican a la Operación de Destilación por Lotes

- *Una vez que la columna ha sido instalada; la capacidad para una especificación de producto dada, es sólo mínimamente afectada por cambios en la relación de reflujo y por la longitud de un corte de producto.*
- *Conforme los componentes más volátiles son retirados del rehervidor, la separación es progresivamente más difícil.*
- *Con una relación de reflujo muy baja no se puede alcanzar la especificación de un producto, no importa la altura de la sección empacada o el número de platos instalados.*
- *Es imposible recobrar en una sólo operación un componente volátil con una pureza alta, que representa sólo una fracción pequeña de la carga inicial.*

- Para una capacidad óptima de separación, es necesario minimizar o eliminar la retención del reflujo en la sección empacada de la columna. Se debe diseñar esta para una retención del líquido equivalente al 10 o 15 % de la carga inicial en el rehervidor.

El diseño preciso para un sistema de destilación por lotes puede ser extremadamente complicado, debido a la conducta transitoria de la columna, ya que no sólo cambian las composiciones continuamente durante el proceso si no que también el siguiente lote tendrá una composición diferente a la del anterior y quizá diferirá también en componentes y número de los mismos [13].

3.2 La Curva de Destilación: Influencia de la Retención

El curso de la destilación por lotes en columna, como el de la destilación simple, es representado por la *curva de destilación*, que describe la composición del líquido destilado a cualquier momento dado durante la producción de destilado [14].

Una primera impresión del curso de la separación, se obtiene graficando la temperatura del vapor observada a presión constante en la parte alta de la columna contra la cantidad de destilado colectado. Una gráfica de este tipo, registrando la destilación de una mezcla 30% en volumen de ciclohexano y 70% en volumen de n-heptano; se muestra en la figura 3.1. La curva resultante consiste de tres partes: dos secciones horizontales que representan las etapas donde destilan los componentes casi puros y, entre ellas una sección con una leve pendiente. Esta sección indica que la composición del destilado cambia rápidamente en función de la cantidad de destilado, es referida como la fracción intermedia.

En un diagrama de este tipo la temperatura del domo registrada representa; en principio, el punto de *rocío* del destilado fluyendo. Por lo tanto, si la curva del punto de rocío del vapor en el diagrama t, x, X es conocida, este diagrama puede usarse para construir la curva de destilación experimental. Sin embargo, generalmente la temperatura observada de la parte alta de la columna no puede considerarse que representa precisamente el punto de rocío del vapor, uno de los factores que afectan a esta es el reflujo frío que fluye del condensador pasando por el termómetro. El análisis del destilado es, por lo tanto, preferentemente basado en la determinación de una constante física tal como el índice de refracción, la densidad, o una propiedad química, como el porcentaje de materia sulfonatable de las fracciones destiladas.

Si se desea determinar precisamente la curva de la destilación, el destilado debe colectarse en un número considerable de fracciones pequeñas.

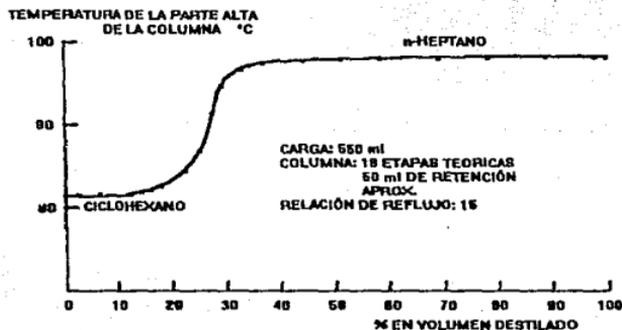


Figura 3.1: Destilación de una mezcla 30% en vol. de ciclohexano y 70% en vol. n-heptano.

Para escoger el aparato y el procedimiento, es necesario tener entendimiento de la relación que hay entre el tipo y las dimensiones de la columna, así como la *calidad de separación* que puede obtenerse de esta.

La calidad de separación no sólo depende de la naturaleza y composición de la mezcla para destilar, de la altura de la columna ni de la relación de reflujo escogida; si no que también es muy influenciada por la retención del líquido en la sección empacada de la columna. Como se compara con el caso del proceso de transferencia de masa, que es afectado por una retención despreciable. Una retención grande puede favorecer o afectar la calidad de separación de la columna.

Un efecto favorable ocurre particularmente a relaciones de reflujo grandes y a reflujo total; de esta manera, si uno desea conocer la composición x_d de un destilado obtenido a partir de una mezcla de composición x_b en una columna de altura Z a reflujo total; x_d puede encontrarse directamente en el diagrama x, X si la retención es despreciable. En realidad parte del contenido total del equipo (M moles) estará contenido en la columna como retención (H moles).

El rehervidor por lo tanto; sólo contiene $M'=(M-H)$ moles. Ahora, el contenido promedio (\bar{x}_A) del componente más volátil de la retención es mayor que el del líquido en el rehervidor; el cual, debido a que preferentemente se retira el componente más volátil, contiene

menor cantidad aún del componente de menor punto de ebullición y por lo tanto, tiene una composición x'_b , que es menor que x_b . Esto significa que la composición en la parte alta de la columna tampoco puede ser x_d ; pero la concentración x'_d es menor que x_d .

Será menor la diferencia entre x'_b y x_b y entre x'_d y x_d como el valor de M con respecto a H es mayor; si la retención de la columna es muy pequeña en relación a la cantidad de la mezcla a destilar, su influencia en la composición del destilado puede ser ignorada.

La segunda posibilidad, que la retención pudiera tener un efecto favorable en el proceso de separación, es el resultado de que durante la destilación las concentraciones en la columna y en el rehervidor están cambiando continuamente. Esto puede entenderse mejor después de lo siguiente:

En la ausencia de retención el curso de la destilación puede seguirse con la ayuda del diagrama de McCabe-Thiele. Aunque la posición de la línea de operación cambia durante la destilación ya que la concentración del componente más volátil en el rehervidor disminuye gradualmente, es posible encontrar en el diagrama la relación entre la composición del destilado y la composición de residuo dibujando el número de etapas de equilibrio teóricas empleadas en la destilación.

Este método relativamente simple, no puede aplicarse si se considera la retención del líquido en la columna y en el equipo de la parte alta. La retención causa un retraso en la estabilización de las condiciones de operación de la columna: No puede seguirse la composición del residuo tan rápido como es necesario para conservar el equilibrio dinámico requerido para la aplicación del método de McCabe-Thiele. Este retraso en la estabilización impide retirar el componente más volátil de la columna y en consecuencia, la concentración promedio en esta es invariablemente mayor que la calculada a partir de la composición del residuo por el método de McCabe-Thiele. Como resultado, el efecto adverso de la retención puede ser compensado totalmente e incluso mejorar la calidad de separación.

Esta mejora es más evidente si los cambios en la concentración son rápidos, lo que implica una destilación rápida con relación de flujo baja; y si el retraso del equilibrio de la columna es grande; lo que se logra con una columna muy alta en el caso de columnas empacadas, o con una retención grande en cada plato [14].

3.3 Calidad de Separación y Altura Polo

El cálculo de la curva de destilación puede ser importante para destilaciones en escala industrial, donde es necesario conocer con precisión la relación que hay entre las condiciones de la destilación, la pureza y cantidad de destilado.

Aunque el estudio dedicado al cálculo de esta curva ha sido principalmente para equipos de laboratorio, es posible obtenerla para columnas que operan en la industria, ya que no es necesario conocer toda la curva de destilación.

Si se define un criterio adecuado de calidad de separación, es posible obtener información del número de etapas de equilibrio y de la relación de reflujo requerida para una separación determinada.

Para formarse este criterio, hacemos uso de lo siguiente en el diagrama de McCabe-Thiele, a condición de que el cociente (retención/carga) sea pequeño o de que la velocidad de destilación sea baja y la columna opere casi a reflujo total.

La figura 3.2 muestra la curva de destilación de una mezcla binaria y tres gráficas del método de McCabe-Thiele, representando la situación en la columna durante tres etapas de destilación, la cual es realizada con una relación de reflujo constante [14].

La gráfica *A* ilustra las condiciones al comienzo de la destilación; se ve que el producto se obtiene muy fácilmente en estado puro; aparenta que sólo aproximadamente de 3 de las 6 etapas de equilibrio están activas y que la concentración en las tres etapas siguientes es aproximadamente constante¹ (componente volátil casi puro).

La gráfica *B* muestra las condiciones durante la destilación de la fracción intermedia; ahora todas las etapas de equilibrio están activas. Por último, la gráfica *C* refleja las condiciones después de que ha sido destilada la fracción intermedia; de nuevo sólo algunas de las etapas están activas. En las 3 etapas de la parte baja difícilmente queda algo del componente de menor punto de ebullición.

De lo anterior se deduce que durante las etapas inicial y final, el reflujo puede reducirse prácticamente sin ningún detrimento de la pureza del producto. Vemos que la situación crítica que determina el número de etapas de equilibrio y el reflujo requeridos es la fracción intermedia. Por lo tanto el criterio de *calidad de separación* debe ser aplicado a esta fracción.

A Bowman *et al* se le da el crédito de haber demostrado que la pendiente de la curva de la destilación en la fracción intermedia; es decir, en el punto donde el destilado contiene exactamente 50% en mol del componente volátil, es representativo de la *calidad de separación*. Entre mayor sea la pendiente de la curva en el punto de 50%, más aguda es la separación de los componentes de la mezcla destilada.

Consideraremos como criterio de *calidad de separación* a la pendiente de la curva de la destilación y aplicaremos el método relacionado con ella llamado *altura polo*.

¹La relativa inactividad de las últimas etapas es el resultado de las condiciones específicas de la destilación; sin embargo, la eficiencia de estas etapas no necesariamente difiere de la de las otras etapas

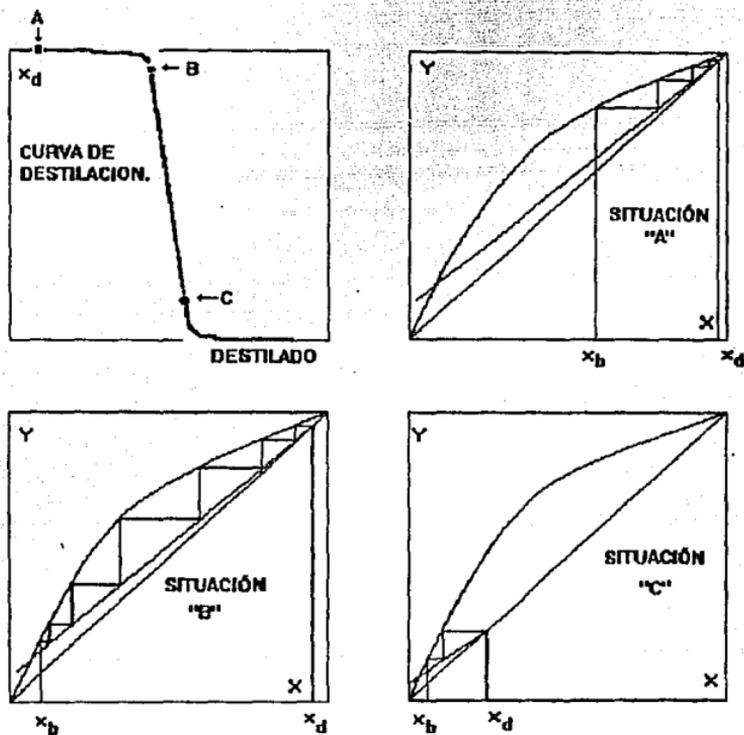


Figura 3.2: Destilación por lotes representada en el diagrama de McCabe-Thiele. $\alpha = 3$; relación molar de componentes 1:1; número de etapas de equilibrio teóricas 6; relación de reflujo 10

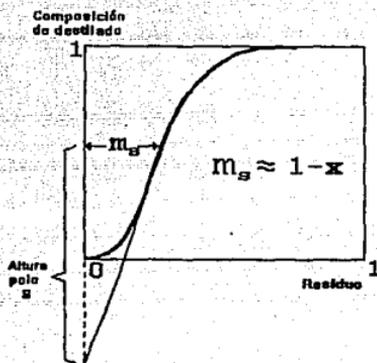


Figura 3.3: Definición de altura polo.

En destilación por lotes la *altura polo* se encuentra multiplicando la pendiente $\frac{dx_d}{dm}$, de la curva de destilación por la fracción (m_s) del residuo en el rehervidor y en la columna en el momento que el destilado contiene exactamente 50% *mol* del componente de menor punto de ebullición:

$$S = m_s \left(\frac{dx_d}{dm} \right)_{x_d=0.5} \quad (3.1)$$

Donde S es la altura polo y m_s es la cantidad de residuo, referida a la carga inicial.

La definición de altura polo, de acuerdo a la ecuación 3.1 se explica gráficamente en la figura 3.3. En casos donde la separación de dos componentes es suficientemente aguda, la fracción residual m_s aparece en la ecuación 3.1 siendo aproximadamente igual a la fracción del componente más pesado de la mezcla original.

La altura polo puede ser considerada como una medida de la dificultad de la separación de dos componentes dados; de aquí que consista de un término que representa a la calidad de separación deseada (dx_d/dm) y uno que representa la composición de la mezcla (m_s).

Para los casos límite, ya sea destilación a reflujo total o que la razón retención-carga sea despreciable; se derivan ecuaciones que describen la relación entre la altura polo y

las variables de operación. Estas se basan en un balance de materia diferencial, el cual, tomando en cuenta la retención, queda:

$$d(m-h)x + hdx_h = x_d dm \quad (3.2)$$

Donde:

- m = cantidad de mezcla en la columna y rehervidor, expresada como una fracción de la carga original
- h = retención, expresada también como una fracción de la carga original
- $(m-h)$ = cantidad de líquido en el rehervidor
- x = composición del líquido en el rehervidor
- x_h = composición promedio de la retención
- x_d = composición instantánea del destilado

Rearreglando la ecuación 3.2 obtenemos la siguiente relación para la altura polo:

$$S = m_s \left(\frac{dx_d}{dm} \right)_{x_d=0.5} = \frac{(x_d - x) \frac{dx_d}{dx}}{1 + \left(\frac{dx_h}{dx} - 1 \right) \frac{h}{m_s}} \quad (3.3)$$

La sustitución de los valores apropiados de x , $\frac{dx_d}{dx}$ y $\frac{dx_h}{dx}$ en esta ecuación lleva finalmente a las siguientes relaciones para la altura polo: [14]

(a) Retención despreciable; reflujo total (altura mínima de la columna):

$$S = \frac{E}{8} \quad (3.4)$$

donde $E = \alpha^{n+1}$ (factor supuesto de fraccionamiento; $E^2 \gg 1$).

(b) Retención despreciable; altura infinita de la columna (reflujo mínimo):

$$S \sim \frac{r(\alpha - 1)}{2} \quad (3.5)$$

(c) Retención despreciable; altura finita de la columna y reflujo parcial:

$$\frac{1}{S} \sim \frac{8}{E} + \frac{2}{r(\alpha - 1)} \quad (3.6)$$

(d) retención no despreciable; reflujo total (altura mínima de la columna a una retención dada):

$$S = \frac{E}{8} \cdot \frac{1}{1 + \frac{h}{m_s} \left(\frac{E}{4.6 \log E} - 1 \right)} \quad (3.7)$$

En esta última ecuación la altura polo también depende de la concentración de la mezcla original, como ocurre en el lado derecho de la ecuación la fracción mol del residuo m_s . Para destilaciones en las que la relación h/m_s es constante, la altura polo alcanzable sólo la determina el *poder de separación*² del equipo, como está en la ecuación 3.4.

Las ecuaciones 3.4 a 3.7 son válidas solo para los casos límite; no son aplicables para condiciones prácticas, en las que la retención difícilmente es despreciable y se opera con reflujo parcial. Para determinar la altura polo en estos casos puede usarse la siguiente ecuación semi-empírica:

$$\frac{1}{S} \sim \frac{8}{E} \cdot \left[1 + \frac{h}{m_s} \left(\frac{E}{4.6 \log E} - 1 \right) \right] + \frac{2}{r(\alpha - 1) \left(1 + 3 \frac{h}{m_s} \log E \right)} \quad (3.8)$$

Analizando la ecuación anterior vemos que cuando $h/m_s = 0$, se simplifica hasta tenerla de la forma de la ecuación 3.6 para retención despreciable. Si $r \rightarrow \infty$, la ecuación 3.8 se simplifica a la relación obtenida para reflujo total 3.7.

Graficando la relación de reflujo vs la pendiente de la curva de destilación, para dar una idea de la influencia de la retención y la cantidad de reflujo en la calidad de separación bajo condiciones prácticas de destilación; se obtienen diferentes curvas para ciertos valores de retención representadas en la figura 3.4, para la destilación de una mezcla equimolar de dos componentes ($\alpha = 1.50$) en una columna de altura equivalente a 25 etapas teóricas de equilibrio. Para ciertos valores de retención las curvas en esta figura describen la relación entre reflujo y calidad de separación.

La curva para una retención despreciable, es la curva de la ecuación 3.6; en este caso la relación de reflujo influye mucho en la calidad de separación, debido a que en un intervalo dado de relaciones de reflujo, el término $8/E$ en la ecuación 3.6 es virtualmente despreciable respecto a los términos $2/r(\alpha - 1)$, S (y por lo tanto también a dx_d/dm) por consiguiente es casi directamente proporcional a r .

Si la retención no es despreciable, varía mucho la influencia de r en dx_d/dm . Los valores de dx_d/dm de las curvas se acercan asintóticamente al incrementar el reflujo correspondiente a los valores que pueden ser calculados para reflujo total por la ecuación 3.7. La figura 3.4 muestra que estos valores de reflujo total se aproximan ya a valores de reflujo reales relativamente bajos. Bajo estas condiciones la retención tiene invariablemente un efecto adverso sobre la calidad de separación. Sin embargo, a reflujo aún más bajos, las

²El poder de separación del equipo se refiere a la longitud de la sección empacada o el número de platos instalados en la columna

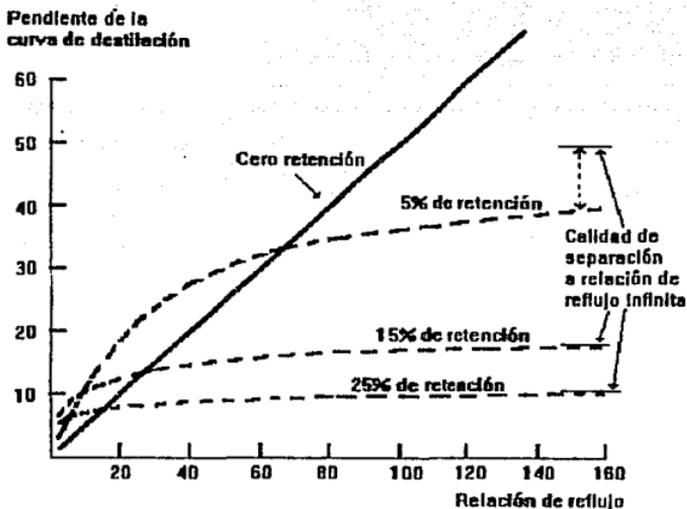


Figura 3.4: Influencia de la retención y la relación de reflujo en la calidad de separación cuando se destila una mezcla equimolar ($\alpha = 1.50$) en una columna con 25 etapas teóricas de equilibrio.

curvas de retención no despreciable intersectan a la curva de cero retención; en consecuencia, a reflujos bajos la retención tiene un efecto favorable en la calidad de separación.

Las ecuaciones dadas en esta sección se pueden utilizar ventajosamente para escoger las condiciones de destilación para un problema de separación dado.

3.4 Capacidad

Las características de un equipo de destilación por lotes divergen, debido a que las condiciones bajo las cuales las destilaciones de rectificación tienen que ser realizadas dependen de la cantidad y de la naturaleza de la mezcla, así como del grado de separación deseado.

Por un lado, estas características conciernen al material de construcción del equipo, selección del sistema de calentamiento y arreglo del condensador³. Aunque generalmente es posible determinar que tan adecuado es el equipo para una separación de una mezcla específica, sin necesidad de hacer pruebas extensivas, en lo que le toca a los materiales de construcción del equipo ya que estos no difieren mucho.

Pero en cuanto a las características del aparato cuando se consideran factores de operación, tales como la capacidad, poder de separación, retención y caída de presión de la columna de destilación; es necesario hacer destilaciones experimentales, aunque en la literatura existen suficientes datos disponibles para dar una idea del orden de las magnitudes de estas cantidades.

A continuación se tratará con los métodos que se aplican usualmente para este propósito, en cada sección se da una breve discusión de la influencia del diseño de la columna y las condiciones de operación en las cantidades a medir [14].

3.4.1 Factores que Influyen en la Capacidad

En la columna de destilación el reflujo escurre en contra del vapor ascendente. Un incremento en la carga de líquido y de vapor (expresada en unidades de peso o volumen por unidad de tiempo), conducirá en cierto momento a una situación donde el reflujo ya no sea capaz de fluir en contra del vapor. El líquido es *arrastrado* por el vapor y se acumula en la columna y en el condensador. Este fenómeno, llamado *inundación*, determina la carga máxima permitida o la velocidad máxima de ebullición de la columna.

Para un tipo dado de columna, una mezcla a destilar y una presión total dada, la carga máxima de vapor es determinada en primer lugar por la velocidad lineal del vapor así como

³Ya sea condensador total o condensador parcial.

por su densidad, la relación de reflujo influye poco en la velocidad de vapor permisible. Consecuentemente, al incrementar el diámetro de la columna puede incrementarse la velocidad de ebullición. La importancia práctica de esto es clara: a una relación de reflujo dada la carga de la columna determina la velocidad neta de la destilación y por tanto el tiempo total requerido para la destilación de un lote dado; entre más alta es la capacidad, menor será el tiempo de la destilación.

Claro que el diseño de una columna es un factor importante en la determinación de las velocidades de vapor permisibles. Por ejemplo, las unidades de empaque de dimensiones pequeñas reducen mucho la capacidad de la columna.

Por último, debe mencionarse la influencia de la presión en la capacidad de la columna. Una reducción en la presión, como se aplica en la destilación al vacío, resulta en un decremento considerable de la capacidad de la columna; como una aproximación la pérdida de capacidad puede considerarse proporcional a la raíz cuadrada de la reducción relativa de la presión aplicada.

3.4.2 Medida de la Capacidad

En vista del hecho de que la carga máxima de las columnas de destilación depende poco de la relación de reflujo, la determinación representativa de esta cantidad puede realizarse bajo la relativamente simple condición de reflujo total. Se recomiendan los siguientes métodos, ya que el mismo experimento usualmente será usado para determinar el número efectivo de etapas de equilibrio en la columna, el flujo de vapor y líquido no deben ser interrumpidos durante estas determinaciones:

(a) **Medida de la velocidad de drenado del reflujo del condensador o columna.** Para este propósito las piezas que conectan la columna y el rehervidor, o el condensador y la columna, son provistas de puntos de goteo por los que el reflujo escurre. El método es muy adecuado para columnas que tienen comparativamente poca capacidad. Es recomendable fijar por calibración el tamaño de las gotas del líquido que gotea por estos puntos, de preferencia con la mezcla experimental a ser destilada, a una temperatura cercana a la del punto de ebullición de la mezcla.

(b) **Medida del calor transferido en el condensador.** Se puede calcular la cantidad de calor de condensación transferida al condensador multiplicando el incremento en temperatura del agua de enfriamiento por su velocidad (en kilogramos por unidad de tiempo), y dividiendo este valor entre el calor de condensación de la mezcla destilada, puede encontrarse la cantidad de vapor condensado en el enfriador por unidad de tiempo. Este método produce resultados confiables sólo si el condensador y la conexión con la columna

están adecuadamente aislados; en general, es muy adecuado para columnas de alta capacidad.

(c) **Medida del calor suministrado.** En los casos en que el hervidor es calentado electricamente, el calor suministrado puede calcularse a partir del valor de la corriente. Sin embargo, ya que la mayoría del calor se pierde en el rehervidor (del orden del 20 a 30 %) es necesario hacer una calibración. Esta puede hacerse conectando el rehervidor directamente a un condensador y registrar la velocidad de destilación a diferentes amperajes. Al calibrar, es importante aplicar la misma carga y aislar el rehervidor. Este método es aplicable sólo si hay una transferencia de calor rápida entre el elemento calefactor y el contenido en el rehervidor, una condición que se cumple cuando se usan calentadores de inmersión.

3.5 Poder de Separación

Es la capacidad del equipo para lograr una separación requerida; se refiere particularmente a la longitud de la sección empacada o al número de platos instalados en la columna, es decir, es función del área de transferencia de masa.

Entre mayor sea el número de etapas de equilibrio de la columna mayor será el grado de separación alcanzado por esta. Las variables de operación y las características físicas del equipo influyen en el poder de separación.

3.5.1 Factores que Afectan el Poder de Separación

El poder de separación de una columna de rectificación depende de las dimensiones de la columna y de la manera como se efectúa la transferencia de masa entre la fase líquida y la fase vapor. Generalmente se obtiene un mayor poder de separación si se usan unidades pequeñas de empaque; un efecto particularmente bueno se produce si el empaque consiste de un material sobre el cual el reflujo se esparce en una capa delgada (p. ej. malla fina de alambre). En las columnas de platos la manera en que el vapor se dispersa en el líquido juega una parte importante; si las aberturas de entrada del vapor son pequeñas, se obtiene una buena eficiencia de plato.

En principio, el poder de separación de una columna de destilación debería ser proporcional a su longitud; sin embargo, se encuentra a menudo que debido a efectos laterales (relacionados con la distribución del líquido sobre el empaque), una columna larga tiene un valor mayor de HETP⁴ que una más corta.

⁴Altura equivalente a un plato teórico, por sus siglas en inglés

El poder de separación puede ser también influenciado por el diámetro de la columna. Para columnas empacadas de laboratorio la relación entre el diámetro de la columna y las unidades de empaque debe ser al menos 5; a relaciones menores la mayoría del reflujo se desvía hacia las paredes de la columna por lo que el poder de separación es relativamente bajo.

Además de estos factores, que se relacionan al diseño, las condiciones de destilación aplicadas pueden conducir a variaciones en el poder de separación. Para la determinación experimental del poder de separación (número de etapas de equilibrio) las siguientes observaciones pueden encontrarse útiles.

(a) **Naturaleza de la mezcla destilada.** El poder de separación de la columna puede variar apreciablemente de acuerdo a las propiedades físicas (viscosidad, tensión superficial) de las mezclas a destilar. Si una cierta mezcla experimental se ha escogido para determinar el número de etapas, puede usarse para comparar varias columnas, pero debe hacerse notar que el poder de separación encontrado con cierta mezcla no es necesariamente el mismo cuando se destilan mezclas que tienen propiedades muy diferentes. Estas diferencias pueden atribuirse a la distribución del líquido sobre el empaque, el tipo de flujo sobre los platos, la velocidad de difusión y muchos otros factores.

(b) **La carga en la columna.** Esta variable de operación puede a veces ejercer considerable influencia sobre el poder de separación. Ya que por razones económicas simples las destilaciones se realizan preferentemente con la carga más alta posible, se acostumbra determinar el poder de separación a la velocidad de ebullición a la que aún no se presenta inundación de la columna. Sin embargo, para una evaluación correcta de un determinado tipo de columna, su poder de separación debe ser determinado con varias cargas, p. ej., 25, 50, 75 y 100 % de la carga máxima. El cambio del poder de separación en el intervalo completo puede ser diferente para distintos tipos de columnas.

(c) **La relación de reflujo.** Por simplicidad en el procedimiento el poder de separación de una columna se determina usualmente bajo la condición de reflujo total. Sin embargo, con relaciones de reflujo finitas el poder de separación es menor que el valor límite encontrado a reflujo total. Esto llega a ser aparente cuando se determina el número de etapas en régimen permanente. La disminución del poder de separación cuando se pasa de reflujo total a reflujo parcial generalmente es pequeña para los tipos de columnas comúnmente empleadas en el laboratorio y los reflujos que éstas manejan. Sin embargo, puede suceder que las columnas con un alto poder de separación por unidad de longitud (valor bajo de HETP) y poca retención, muestren una gran disminución en el número de etapas teóricas a pequeñas disminuciones en la relación de reflujo.

(d) **Presión de operación.** Como regla, el poder de separación de una columna de rectificación se determina a presión atmosférica. Pero si el aparato también es adecuado para destilación al vacío, la cuestión es si el valor determinado a presión atmosférica es representativo del comportamiento de la columna bajo presión reducida. Aunque las opiniones no son unánimes en este punto, investigaciones recientes han demostrado que, para los tipos más usuales de columnas bajo la misma carga de líquido, el poder de separación a presión reducida difiere poco del valor determinado a presión atmosférica.

Naturalmente, si la presión se reduce, se disminuye mucho también la capacidad de la columna, se hace más angosto el intervalo aplicable de carga que a presión atmosférica. Consecuentemente, la característica *Carga-Altura Equivalente a un Plato Teórico* a baja presión difiere generalmente muy poco de la característica atmosférica.

3.5.2 Selección de la Mezcla Experimental

La mezcla binaria de líquidos usada para determinar experimentalmente el poder de separación debe reunir las siguientes características:

(a) Los componentes deben ser comercialmente obtenibles con un alto grado de pureza o bien fáciles de preparar en ese estado.

(b) Los dos componentes deben ser estables a temperatura normal y temperatura de destilación y no deben reaccionar entre sí.

(c) Los componentes no deben ser higroscópicos.

(d) Debe ser posible analizar muestras pequeñas de la mezcla con precisión por métodos simples, preferentemente determinando el índice de refracción.

(e) La curva del equilibrio líquido-vapor del sistema debe ser conocida; la ventaja de usar una mezcla *ideal* es que puede utilizarse todo el intervalo de concentración y que generalmente, el poder de separación puede ser calculado por el método de Fenske.

(f) La diferencia de volatilidad de los componentes debe estar de acuerdo con el orden de magnitud del poder de separación a determinar.

Para determinar el poder de separación de columnas de rectificación de laboratorio se han sugerido y descrito un gran número de sistemas, de los cuales los más importantes son:

tetracloruro de carbono + benceno

benceno + dicloroetano

2,2,4-trimetilpentano + metilciclohexano

n-heptano + metilciclohexano

Tabla 3.1: Algunas constantes físicas de los componentes de la mezcla experimental.

Constantes	n-Heptano	Metilciclohexano
p.eb., °C a 760 mmHg	98.43	100.93
p.fus., °C	-90.6	-126.6
n_D^{20}	1.3877	1.4231
n_D^{25}	1.3852	1.4206
d^{20}	0.6837	0.7694
d^{25}	0.6795	0.7651

De todos estos sistemas el que se menciona al último cumple particularmente con los requerimientos (a) a (f); tiene la ventaja adicional de que su equilibrio líquido-vapor puede ser considerado como *ideal*, y es usado por varios investigadores para determinar el poder de separación.

El n-heptano es comercialmente disponible en un alto grado de pureza garantizado por la NBS ⁵, ya que este hidrocarburo se usa como material de referencia para determinar el número de octanos de la gasolina. El metilciclohexano puede prepararse a partir de tolueno por hidrogenación. La rectificación del material de base y del producto hidrogenado (después de retirar el tolueno por filtración a través de gel de sílice) produce metilciclohexano con un alto grado de pureza. Algunas constantes físicas de los dos componentes se reportan en la tabla 3.1.

3.6 Retención

3.6.1 Factores que Influyen en la Retención

El término "retención de una columna de rectificación" generalmente se usa para indicar la cantidad de material presente en el equipo, sin incluir al rehervidor, durante la operación. En un equipo bien diseñado la retención es un poco mayor que la cantidad de reflujo en la columna.

Así como la capacidad y el poder de separación, la retención es grandemente influenciada por el diseño y las condiciones de operación de la columna.

De esta manera, en las columnas empacadas la retención es determinada por la su-

⁵National Bureau of Standards

perficie por unidad de volumen de empaque; para valores altos de esta área (cuando las unidades de empaque son pequeñas) la retención por unidad de volumen de empaque es grande.

Naturalmente, la retención de toda la columna es aproximadamente proporcional a su volumen y se incrementa con el diámetro de la columna.

Las variables de operación que principalmente influyen en la retención son las propiedades de la mezcla destilada y la carga de la columna; por consiguiente, la retención de una columna de destilación no es una cantidad característica de ella.

Para determinar un patrón de comparación, se determina el valor máximo de la retención para un líquido dado bajo reflujo total. Ya que para obtener la máxima producción de destilado por unidad de tiempo, un equipo de destilación por lotes es preferentemente operado en su carga máxima y la relación de reflujo aplicada a columnas de un buen poder de separación es invariablemente alta, el valor para la retención encontrado de esta manera, generalmente será cercano al que se tiene durante la destilación real.

3.7 Caída de Presión

3.7.1 Factores que Influyen en la Caída de Presión

Bajo la influencia del gradiente de presión el vapor generado en el rehervidor pasa a través del empaque de la columna hacia el condensador. Así la presión en el rehervidor es mayor que la del condensador, la magnitud de esta diferencia es determinada principalmente por el diseño de la columna, por la carga del vapor y la presión aplicada a la parte alta de la columna.

Es importante conocer la caída de presión de una columna, considerando la operación de la destilación bajo presión reducida. Este tipo de destilación se aplica para evitar el sobrecalentamiento de productos térmicamente inestables. La temperatura más alta a la cual se somete el líquido en ebullición es entonces determinada por la presión que prevalece en el rehervidor; esta presión es la suma de la presión aplicada en el condensador y la caída de presión a través de la columna.

En las columnas de platos, la caída de presión es como regla muy alta; consecuentemente estas no son muy adecuadas para destilaciones al vacío. Para este propósito las columnas empacadas son más adecuadas, aunque con unidades pequeñas de empaque la presión generada en el rehervidor puede aún ser considerable.

Cuando la carga del vapor se incrementa, la caída de presión en la columna aumenta rápidamente; en el caso de columnas empacadas, si se duplica la carga de vapor, la caída

de presión generalmente se incrementa tres o cuatro veces.

3.8 Conclusión de la Rectificación

Hacia el final de la destilación, cuando la cantidad del líquido en el rehervidor está disminuyendo, la única manera de continuar la destilación es aplicando más calor. Ya que el riesgo de descomposición por sobrecalentamiento aumenta, no es muy prudente seguir calentando la unidad hasta que el rehervidor esté "seco". En algunos casos se puede adicionar un líquido que tenga una menor volatilidad que el menos volátil de los componentes en el rehervidor. El líquido usado para este propósito debe tener, por supuesto, baja reactividad química y ser resistente a altas temperaturas [14].

Capítulo 4

Simulación de la Destilación por Lotes

4.0.1 Modelos de Simulación Anteriores

El estudio matemático de la destilación por lotes es relativamente complicado; por el hecho de que las condiciones del proceso cambian constantemente debido a que este se encuentra en estado transitorio¹; los cortes de la destilación y el cambio del perfil de concentración de la fase líquida y vapor en cada nivel de la columna, contribuyen a la complejidad del modelo.

Se han hecho numerosas publicaciones sobre la simulación y análisis de operación de las columnas de platos, una síntesis de estas se da en la referencia [20]

Al analizar los trabajos anteriores sobre destilación por lotes que presentan otros autores, notamos que generalmente adoptan una de las siguientes bases de estudio:

- *Método global y generalización de la ecuación de Rayleigh, o*
- *Método de cálculo etapa por etapa.*

Este segundo método consiste en escribir las ecuaciones del balance de materia y energía de cada plato en la columna, en el reboilador y en el condensador, completando los términos de variación del perfil de concentración y de temperatura de la columna. Las soluciones se obtienen por integración numérica de un sistema de ecuaciones diferenciales.

¹Se dice que un sistema se encuentra en estado transitorio (o régimen no permanente) si el valor de cualquier variable se modifica con el tiempo; en este caso, una de ellas es la concentración de los componentes.

En lo que concierne a las columnas empacadas, las publicaciones anteriores se relacionan con trabajos de operación de absorción, desorción o vaporización [21,22,23,24,25,26,27,28,29], aquí se reportan los principales estudios sobre columnas de destilación *por lotes*.

Las primeras ecuaciones generales representan la transferencia de masa y de calor en las investigaciones hechas por Jawson y Smith [30] para una operación a contracorriente como la absorción, extracción o destilación.

Generalmente los trabajos publicados se refieren a columnas de platos a partir del concepto de *altura equivalente a un plato teórico*. HETP por sus siglas en inglés (*Height Equivalent to a Theoretical Plate*)

Holland y sus colaboradores [31,32,33,34,35], calculan los perfiles de concentración y de temperatura en función de una eficiencia de la vaporización; este modelo es parecido al de Standart [36] que toma en cuenta la variación de la eficiencia de vaporización a lo largo de la columna.

De la misma manera que Miyauchi y Vermuelen [37] a partir de ecuaciones de base desarrolladas por ellos, Furzer y Ho [38] estudiaron la destilación de un sistema de dos componentes en el que utilizan algunas hipótesis de simplificación para resolver estas ecuaciones, que no permiten utilizar este modelo en una forma global debido a que los autores suponen la relación líquido vapor lineal y no toman en cuenta la variación de los coeficientes de transferencia de masa.

Un estudio a régimen permanente (reflujo total) lo hicieron Honorat y Sandall [39] que desprecian el fenómeno de dispersión en la dirección axial y presenta un modelo simplificado para la transferencia de masa y calor.

Heink y Wagner [40] establecieron una solución analítica para la simulación dinámica de una columna de destilación. Su modelo es desarrollado con un sistema binario de *volatilidad relativa* constante y no intervienen los balances de energía ni los términos de *dispersión*; lo que limita el dominio del trabajo. Un trabajo análogo lo presentaron Tommasi y Rice [41] para una destilación por lotes con las mismas restricciones. Los autores notan desacuerdo entre los resultados teóricos y experimentales obtenidos en una columna experimental, que atribuyen a las numerosas simplificaciones hechas.

Para evitar estas divergencias Yu [42] propuso un modelo donde considera que los flujos en la columna son de tipo *pistón* con dispersión en la dirección axial e introdujo los términos del balance de energía. Lo realizó para reflujo total y para régimen no permanente. Este modelo supera a los anteriores.

El desarrollo de los métodos de cálculo permite el tratamiento numérico de sistemas complejos de ecuaciones diferenciales parciales. Así, Steiner y sus colaboradores [43] com-

4.1. MODELOS PARA COLUMNAS DE PLATOS, PARTE 1

79

para diversos modelos de simulación de una columna de destilación por lotes en régimen permanente y no permanente. Al comparar los resultados experimentales con los valores obtenidos con los modelos, estos coinciden. Atribuyendo este éxito a la consideración del flujo pistón de las fases dentro de la columna.

El modelo más general encontrado en la literatura es el de Lee [44], es una simulación dinámica de una columna de destilación continua, tomando en cuenta la no idealidad del equilibrio líquido-vapor, los balances de energía y la dispersión en la dirección axial. Sin embargo la columna que considera es *adiabática* pero el autor incluye en las ecuaciones los términos que representan la variación de la retención (*hold-up*) y los coeficientes de dispersión a lo largo de la columna.

El estudio de Lee es puramente teórico y no compara los resultados obtenidos del modelo con los experimentales. Es por eso que es interesante representar su trabajo en el caso de la destilación discontinua; esto se presenta en el Capítulo 5 aportando algunas modificaciones para evitar tanto como sea posible, las simplificaciones usuales en lo que concierne al análisis de operación de una columna empacada de destilación por lotes.

4.1 Modelos para Columnas de Platos, Parte 1

4.1.1 Un Sistema Avanzado para la Simulación de la Operación de la Destilación por Lotes

Un sistema de rutinas de computadora, referido como "BATCHFRAC"², se ha desarrollado para simular la operación de una columna de destilación por lotes, multicomponentes y multietapas [16]. El sistema está diseñado para cumplir con la amplia variedad de especificaciones típicamente encontradas en la operación de una columna de destilación por lotes, además de que el algoritmo usado para resolver las ecuaciones que describen el fenómeno hace uso de los recientes avances en los algoritmos de cálculo de la destilación y en los métodos de solución de ecuaciones diferenciales.

La operación de una columna de destilación por lotes usualmente consiste de una serie de pasos de operación, cada uno de los cuales tiene diferentes especificaciones. Para un paso en particular, por ejemplo, sería deseable cambiar la relación de reflujo, descargar un acumulador de producto, empezar a retirar producto de una corriente lateral, adicionar más material al rehervidor o continuar con un estado que corresponda a reflujo total. Para

²BATCHFRAC es una marca de servicio de Process Simulation Associates, Inc., 50 Church St., Cambridge, MA 02138

simular realmente la operación, el sistema debe ser capaz de adaptarse a estas diversas especificaciones.

Las ecuaciones, que deben ser resueltas para cada paso de operación, consisten de los balances en régimen no permanente de materia y energía y de las relaciones de equilibrio de fases. Aquí se asumen etapas de equilibrio con retención líquida molar constante. Se desprecia la retención de vapor y no se incluye la hidráulica de la columna.

Las ecuaciones de los balances no estables de materia y entalpía forman un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas no lineales ordinarias. Los trabajos previos en la solución de estas ecuaciones se han basado principalmente en el uso de métodos *predictores* y métodos *predictores-correctores*. Una ventaja de estos métodos es que no es necesario realizar el equivalente de una solución completa de las ecuaciones a régimen permanente para cada paso de tiempo. Sin embargo los métodos *predictores-correctores* tienen dos efectos frustrantes que los hacen inactivos al compararlos con otros métodos.

Primero, el sistema que tienen que resolver es muy rígido, debido a los amplios intervalos de volatilidades de los componentes o a las grandes diferencias de retención en los platos y el rehervidor.

La segunda característica no deseable de los métodos *predictores-correctores* es que no mantienen estrictamente el balance de material de un paso a otro, este error puede acumularse hasta niveles intolerables conforme la integración avanza. Esto puede solucionarse usando pasos de integración suficientemente pequeños.

En años recientes se ha reconocido que se requieren métodos implícitos para resolver los problemas asociados con la inestabilidad numérica que surge de esa rigidez.

Los algoritmos desarrollados se han aplicado exitosamente a cálculos de varios procesos de separación a régimen permanente.

El algoritmo resultante es eficiente y puede particularmente manejar sistemas con un intervalo angosto de puntos de ebullición tan bien como sistemas con un intervalo amplio de puntos de ebullición, sistemas altamente no ideales así como cualquier condición factible de operación de la columna.

4.1.2 Diseño del Sistema

El diseño del sistema BATCHFRAC se basa en la suposición de que el modo fundamental de la operación real de una columna es una serie de pasos de operación más o menos independientes. Durante el curso de la destilación cambia el perfil de concentración y las condiciones de operación pueden variar mucho. Además de que ocurren una variedad de eventos discretos, tales como el drenado de un acumulador, el comienzo del retiro de

una corriente lateral o una alimentación continua, agregar una carga nueva, cambiar las variables de operación como la relación de reflujo o la velocidad de destilación, etc. En el sistema BATCHFRAC, la ocurrencia de uno o más de tales eventos discretos marca el final de un paso de operación y el comienzo de uno nuevo. El estado de la columna al final de un paso de operación, en términos de los perfiles de temperatura y composición, es la base para el estado inicial al comienzo de uno nuevo. Para la duración de cada paso de operación, se asume que todo lo requerido para especificar completamente la operación de la columna se mantiene constante.

El sistema está diseñado para manejar hasta 5 alimentaciones ³, 5 corrientes laterales además de la corriente principal de destilado y 5 calentadores o enfriadores de platos.

Al principio de un paso de operación puede ocurrir uno o más de los siguientes eventos:

1. El rehervidor puede ser cargado con material de composición especificada (inicialmente o durante la operación).
2. Cualquier acumulador puede ser drenado.
3. La columna puede ser operada a reflujo total a una velocidad de ebullición especificada, basada en la carga más reciente, en el contenido de la columna durante la operación o una combinación de ambas.
4. Un depósito de alimentación puede ser recargado

Para la duración de un paso de operación, es posible especificar dos de las cinco variables siguientes: relación de reflujo, velocidad de destilado, velocidad de ebullición, carga de calor en el condensador, carga de calor en el rehervidor. El paso de operación se continúa hasta que se alcanza el criterio de finalización de la operación. El criterio puede ser el tiempo, la pureza del destilado o de la carga remanente en el rehervidor; o bien, la temperatura del condensador o del rehervidor.

También es posible especificar para la duración de un paso de operación que:

1. Se alimenta material de los depósitos a los platos, al condensador o al rehervidor, a las condiciones especificadas.
2. Se adiciona o se retira calor de los platos a una velocidad especificada.
3. Se retira calor de todos los platos de acuerdo al perfil especificado de pérdida de calor, debido a la operación no adiabática de la columna.

³Se refiere a alimentar producto destilado de alguno de los depósitos recibidores a los platos

4. Los productos líquido y vapor se retiran de los platos y se alimentan a los acumuladores a velocidades especificadas.

A la conclusión de un paso de operación se comienza uno nuevo o la destilación por lotes es detenida.

La clase de datos de entrada al sistema se dividen en tres grupos:

Especificaciones de la Columna

Estos datos definen a la columna pero no a su operación. Incluye número de etapas, retenciones, presiones, carga inicial y modelos opcionales para las propiedades físicas. Se incluyen en el sistema una gran variedad de modelos para la evaluación de las propiedades físicas requeridas por el modelo tales como la entalpía, densidades de líquidos, fugacidades de vapor y líquido. Además se incluyen correlaciones para calcular el coeficiente de actividad del líquido así como ecuaciones de estado.

Especificaciones de los Pasos de Operación

Estos datos definen la operación de la columna durante un paso de operación; incluye especificaciones tales como relación de reflujo, velocidad de destilación, velocidad de ebullición a reflujo total, etc., así como el criterio de finalización de un paso de operación. Se incluyen además comandos para especificar si el cálculo se va a realizar bajo la condición de reflujo total como parte del paso de operación o si el acumulador de producto va a ser drenado, etc.

Modelos para las Propiedades Físicas

La fuente principal para los datos de propiedades físicas es un banco de datos para componentes puros. Sin embargo, es posible omitir o agregar algunos valores del banco para componentes no incluidos o pseudo-componentes.

La tabla 4.1 muestra los modelos incluidos en el sistema para evaluar las propiedades físicas.

4.1.3 Modelo Matemático y Ecuaciones que lo Describen

La destilación por lotes es un proceso a régimen no permanente en el cual la conducta transitoria es causada por un desbalanceo en las corrientes de entrada y salida durante todo el periodo de operación. Hay un periodo transitorio a partir de que se alimenta la carga inicial

Tabla 4.1: Modelos incluidos para evaluar las propiedades físicas

<i>Ecuaciones de estado</i>	<i>Coefficientes de actividad</i>	<i>Entalpía del líquido</i>
Redlich-Kwong Redlich-Kwong-Soave Peng-Robinson Hayden-O'connell	Scatchard-Hildebrand Wilson UNIQUAC NRTL	Yen-Alexander Ecuación de Watson Ecuación de estado
<i>Entalpía del vapor</i>	<i>Fugacidad de la mezcla líquida</i>	<i>Densidad del líquido</i>
Yen-Alexander Ecuación de estado	Coefficientes de actividad Ecuación de estado	Ecuación de Rackett

y se aplica calor. En la mayoría de las aplicaciones, la columna se lleva al estado estable a reflujo total antes de comenzar el retiro de producto. Usualmente no es tan importante seguir la conducta transitoria mientras se alcanza el régimen permanente a reflujo total, ya que no se retira ningún producto. Por lo tanto las condiciones que representan la solución a las ecuaciones a reflujo total, basadas en la carga inicial especificada y en los parámetros de la columna, se tomaron como las condiciones iniciales para el primer paso de operación.

Las ecuaciones empleadas en este trabajo son esencialmente las mismas usadas por Distefano (1968). La principal diferencia es que se introducen términos que manejan alimentaciones y corrientes laterales, pérdidas de calor y calentadores laterales así como ecuaciones adicionales para los acumuladores laterales de producto.

Las ecuaciones consisten de los balances rigurosos en régimen no permanente de materia y entalpía y las relaciones de equilibrio de fases. Se asumen etapas de equilibrio con retención líquida constante. Se desprecia la retención del vapor y no se considera la hidráulica de la columna. No se hicieron suposiciones considerando la dependencia que tienen con la temperatura, presión y composición; el valor de K , las entalpías del vapor y líquido y las densidades del líquido.

Las ecuaciones presentadas aquí se basan en la suposición de que la retención en volumen es constante ya que esta es más real que suponer retención en masa o en mol. Las ecuaciones se dan sólo para una etapa típica de equilibrio como se muestra en el diagrama esquemático de la figura 4.1. Las ecuaciones de conservación representan los balances para el envolvente que encierra sólo a la etapa a la cual se aplican; mientras que los términos

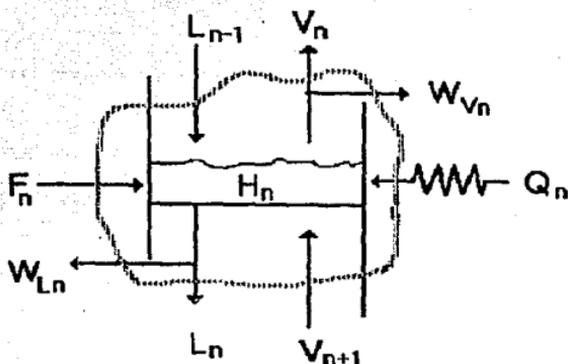


Figura 4.1: Esquema de una etapa de equilibrio interna típica

de alimentación, retiro de material y cargas de calor se incluyen por generalidad, se debe reconocer que en la práctica rara vez serían presentados para más de algunas etapas. Las ecuaciones entonces son:

Balance de materia para cada componente

$$\frac{d(H_n x_{in})}{dt} = f_{in} + L_{n-1} x_{in-1} - (L_n + W_{Ln}) x_{in} - (V_n + W_{Vn}) y_{in} + V_{n+1} y_{in+1} \quad (4.1)$$

Balance de materia total

$$\frac{dH_n}{dt} = F_n + L_{n-1} - L_n - W_{Ln} - V_n - W_{Vn} + V_{n+1} \quad (4.2)$$

Balance de entalpía

$$\begin{aligned} \frac{d(H_n H_{Ln})}{dt} = & H_{F_n} F_n + H_{L_{n-1}} L_{n-1} - H_{L_n} (L_n + W_{Ln}) - \\ & + H_{V_n} (V_n + W_{Vn}) + H_{V_{n+1}} V_{n+1} + Q_n \end{aligned} \quad (4.3)$$

Equilibrio de fases

$$y_{in} = K_{in} X_{in} \quad (4.4)$$

Constitutiva

$$\sum_{i=1}^C (K_{in} - 1) x_{in} = 0 \quad (4.5)$$

Equivalencia de la retención

$$H_N = \frac{G_n \rho_n}{M_{L_n}} (z_n) \quad (4.6)$$

Modelos de las propiedades físicas

$$K_{in} = K_{in}(T_n, P_n, z_n, y_n) \quad (4.7)$$

$$H_{L_n} = H_{L_n}(T_n, P_n, z_n) \quad (4.8)$$

$$H_{V_n} = H_{V_n}(T_n, P_n, y_n) \quad (4.9)$$

$$\rho_n = \rho_n(T_n, P_n, z_n) \quad (4.10)$$

Se asume que los flujos, composiciones, entalpías y localización de las corrientes de alimentación, la localización de los flujos molares de las corrientes de los productos, el perfil de la presión de la columna y los volúmenes de las retenciones están especificados. Estas ecuaciones deben ser resueltas para los perfiles de composición, temperatura, flujos y retención al final de cada intervalo de tiempo.

4.1.4 Métodos de Solución

Las ecuaciones forman un sistema acoplado de ecuaciones algebraicas y diferenciales ordinarias no lineales. Estas tal como se dan no están en una forma adecuada para ser resueltas con las variables desconocidas en función del tiempo. Sin embargo, la manera más apropiada de reorganizarlas y combinarlas depende del enfoque usado para integrarlas numéricamente con respecto al tiempo. Mientras que hay otros métodos de integración, las dos clases consideradas aquí son los métodos *predictores-correctores* y los métodos implícitos. En las siguientes secciones se presentan las características principales del método predictor-corrector, además se discuten sus ventajas y desventajas.

4.1.5 Métodos Predictores-Correctores

El estudio más completo de la aplicación de los métodos predictores-correctores para la destilación por lotes fué publicado por Distefano (1968) [15]. Siguiendo su desarrollo, las ecuaciones del balance total de materia se substituyen en las ecuaciones de balance de materia y entalpía para cada componente para obtener:⁴

$$\frac{dx_{in}}{dt} = \frac{1}{H_n} [L_{n-1}(x_{in-1} - x_{in}) - V_n(y_{in} - x_{in}) + V_{n+1}(y_{in+1} + x_{in})] \quad (4.11)$$

$$H_n \frac{dH_{Ln}}{dt} = L_{n-1}(H_{Ln-1} - H_{Ln}) - V_n(H_{Vn} - H_{Ln}) + V_{n+1}(H_{Vn+1} - H_{Ln}) \quad (4.12)$$

Las diferenciales de retención y entalpía son reemplazadas por aproximaciones de diferencias finitas usando el operador ∂_t . Entonces las ecuaciones del balance total de materia y entalpía quedan como:

$$L_{n-1} - L_n - V_n + V_{n+1} = \partial_t H_n \quad (4.13)$$

$$L_{n-1} - (H_{Ln-1} - H_{Ln}) - V_n(H_{Vn} - H_{Ln}) + V_{n+1}(H_{Vn+1} - H_{Ln}) = H_n \partial_t H_{Ln} \quad (4.14)$$

El procedimiento seguido por Distefano fué aplicar un método predictor-corrector a las fracciones molares líquidas como variables primarias dependientes, usando la ecuación 4.11 para obtener sus derivadas con el tiempo. En un método predictor-corrector, se usó una ecuación *predictora* con los valores de las fracciones mol y sus derivadas en uno o más puntos para predecir los valores de las fracciones mol al final de un incremento nuevo de tiempo. Entonces las ecuaciones se resolvieron para las variables dependientes restantes en la secuencia siguiente:

1. Ecuaciones (4.4), (4.5), (4.7) para \underline{T} y \underline{y}
2. Ecuaciones (4.8), (4.9), (4.10), (4.6) para \underline{H}_L , \underline{H}_V , $\underline{\rho}$ y \underline{H}
3. Ecuaciones (4.13), (4.14) para \underline{L} y \underline{V}

⁴Por simplicidad se omiten las alimentaciones, los productos laterales y los requerimientos de calor.

Finalmente, las ecuaciones 4.11 se usaron con los valores resultantes para calcular las derivadas al final del incremento. Estas derivadas fueron entonces empleadas en la ecuación *correctora* para así obtener una x *corregida*, y el procedimiento anterior se repitió en los casos donde el corrector fué iterado.

Distefano estudió muchas ecuaciones predictoras-correctoras y las comparó en base al tamaño del incremento máximo adimensional $(\Delta \bar{t})_{max}$ tolerable a partir de un punto de estabilidad numérica. Distefano notó que esto es un criterio apropiado porque el tamaño de paso máximo adecuado para un método de este tipo se determina usualmente más que por sus consideraciones de trunque de error, por sus características de estabilidad.

El incremento de tiempo adimensional fué definido como:

$$\Delta \bar{t} = \Delta t \max_{x_{in}} \left[-\frac{\partial}{\partial x_{in}} \left(\frac{dx_{in}}{dt} \right) \right]$$

Concluyó que el método de cuarto orden de Adams-Moulton-Shell fué el mejor ya que permitió el valor mayor de $(\Delta \bar{t})_{max}$ en los límites de estabilidad. Recomendó que los valores de predicción y corrección sean modificados de manera que hicieran el método de cuarto orden, con lo cual se reduce el error de trunque, sin reducir substancialmente el intervalo de estabilidad.

Una ventaja de los métodos predictores-correctores es que no es necesario iterar hasta la solución de las ecuaciones de operación en cada paso de tiempo. Esto es, el número de veces que deben ser empleadas las ecuaciones (incluyendo los modelos de propiedades físicas) es el mismo de iteraciones. Distefano demostró que para el método de Adams-Moulton-Shell, una sólo aplicación del corrector es preferible ya que las aplicaciones adicionales no aumentan el intervalo de estabilidad significativamente.

A pesar de la anterior ventaja de los métodos predictores-correctores, estos sufren de un efecto frustrante que los hace inactivos para el problema de la destilación por lotes comparados con los métodos implícitos. El problema de la destilación por lotes es casi siempre "rígido" por una o dos de las razones siguientes:

1. Intervalos amplios de volatilidad de los componentes.
2. Diferencias grandes de retención entre las etapas internas y el rehervidor y/o condensador.

Se designa ejemplo para ilustrar la flexibilidad de BATCHFRAC. La descripción del problema se da en la tabla 4.2 y los resultados se resumen en la tabla 4.3. (ver sección 4.3.4.)

4.2 Modelos para Columnas de Platos, Parte 2

4.2.1 Simulación de los Procesos de Destilación Multicomponentes por Lotes

Se ha desarrollado un procedimiento para simular la operación de destilación por lotes multietapas y multicomponentes [2].

El régimen no permanente se simula como una sucesión de un número infinito de estados estacionarios de pequeña duración. Para cada intervalo de tiempo, la solución se lleva a cabo usando un modelo matemático correspondiente a la destilación continua. Se toma en cuenta la retención.

La fuerza del procedimiento es la misma que para el modelo de destilación continua (UNIDIST) y no es influenciada por el tiempo del procedimiento de integración. La eficiencia del método se compara favorablemente con la de los métodos tradicionales que usan algoritmos rigurosos para la integración de las ecuaciones diferenciales.

La comparación entre los perfiles de destilación calculados y los valores experimentales muestran un buen acuerdo.

En este modelo, el proceso de la destilación por lotes es dividido en una sucesión de eventos discretos. La ocurrencia de uno o más de tales eventos discretos marca el final de un paso de operación y el principio de uno nuevo. El estado de la columna al final de un paso de operación, en términos de los perfiles de temperatura y composición, es la base para el estado inicial al principio de un nuevo paso de operación. Durante cada paso de operación, se asume que las especificaciones de la columna se mantienen constantes.

4.2.2 Especificaciones del Programa

El programa está diseñado para manejar hasta 10 componentes y hasta 30 etapas en una columna con un condensador parcial o total (esto puede modificarse fácilmente) Las entradas al programa pueden ser las siguientes.

Especificaciones de la columna. Estos datos definen a la columna, pero no a su operación. Se incluyen: número de etapas, número de componentes, componentes identificadores, carga inicial y composición, presiones, retención y modelo de predicción del equilibrio líquido-vapor.

Se consideran tres situaciones para la retención del líquido:

1. cuando los platos (o empaque) y el condensador están secos inicialmente, pero posteriormente contienen cantidades dadas de retención;
2. cuando se llenan inicialmente con líquido a la concentración apropiada; y
3. cuando se desprecia la retención.

Una variedad de modelos de propiedades físicas se incluyen para el cálculo del coeficiente de fugacidad del vapor (gas modelo ideal) y el coeficiente de actividad del líquido (fase líquida). Los modelos UNIFAC y UNIQUAC para describir los coeficientes de actividad de la fase líquida y la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) para describir los coeficientes de fugacidad de la fase líquida y vapor [7].

Especificaciones de operación. Estos datos definen la operación de la columna. El programa distingue entre dos modos distintos de operación. Uno cuando la relación de reflujo se mantiene constante y la composición de destilado varía; y el otro cuando la relación de reflujo se aumenta progresivamente para mantener la composición de destilado constante en un valor determinado.

Además, en el primer caso el sistema tiene la posibilidad de destilar toda la carga de manera de obtener un perfil total de la temperatura y composición en función del tiempo, o de especificar hasta 10 productos destilados diferentes.

En todos los casos, el flujo de vapor y la relación de reflujo deben ser especificados, excepto cuando la estrategia de operación sea variar la relación de reflujo. Cuando se especifican las composiciones de destilado, pueden especificarse valores acumulativos o instantáneos.

Las especificaciones de operación pueden ser diferentes, para diferentes intervalos de tiempo especificados.

Independientemente de las especificaciones anteriores, se debe proporcionar otro dato; este es el intervalo de tiempo para cada paso de destilación continua. La elección de este valor es importante para la precisión de los resultados.

Hasta 10 productos destilados de varias longitudes de tiempo pueden especificarse. Esto hace la simulación altamente flexible. Las variables tales como el flujo de vapor y la relación de reflujo pueden escogerse para cada producto.

4.2.3 Modelo Matemático del Proceso

El modelo matemático se basa en UNIDIST, un programa de computadora para la simulación de columnas de destilación continua, desarrollado por Christiansen *et al.* 1979 [55]. Los modelos termodinámicos usados son UNIFAC (Fredenslund, 1977), UNIQUAC (Abrams y Prausnitz, 1975), la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (Soave 1972) y la solución ideal.

Las suposiciones del modelo UNIDIST son:

- Flujos molares totales constantes en cada sección
- Balances de entalpía despreciables
- Efectos hidrodinámicos de los flujos de líquido y vapor despreciables.

Consecuentemente la dinámica de arranque de la columna no se puede simular.

4.3 Régimen no Permanente

El régimen no permanente se simula como una sucesión de periodos cortos de tiempo en el cual se lleva a cabo un proceso de destilación continua. Para cada periodo de tiempo el proceso de la destilación se resuelve con las rutinas de UNIDIST. Para simular un proceso de destilación por lotes empleando un programa de destilación continua, es necesario definir el concepto de tiempo.

En un proceso discontinuo, los perfiles de composición y temperatura en la columna cambian respecto al tiempo, por lo cual, se requieren varias corridas del programa de destilación continua con diferentes flujos y composiciones en las corrientes de alimentación; para representar cada momento del proceso no estacionario. De esta manera, es posible simular la destilación en estado no estable, si escogemos un intervalo de tiempo adecuado. Debemos, sin embargo, considerar el cambio de las condiciones en el rehervidor y la retención del líquido en cada etapa de la columna.

En los procesos por lotes, usualmente no hay flujos de alimentación, pero hay una carga de líquido en el rehervidor la cual cambiará en composición y cantidad con el tiempo. Adelante se define una alimentación ficticia la cual representa a esta carga en el programa de destilación continua.

La figura 4.2 muestra los flujos de la pseudo-alimentación correspondientes a un intervalo de tiempo dado con una relación de reflujo, flujo molar de vapor, concentración y cantidad de carga conocidas. La cantidad de líquido que permanece en la etapa es la

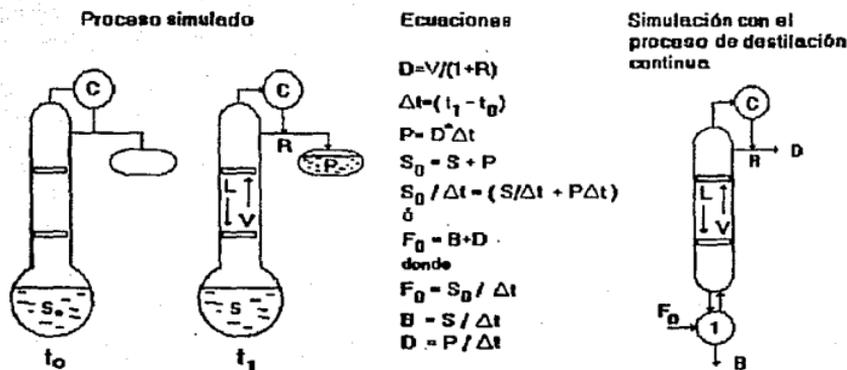


Figura 4.2: Simulación del régimen no permanente

retención. Esta es función de la geometría y del tipo del dispositivo de contacto. Para una columna dada, la retención volumétrica es usualmente constante.

Si la densidad del líquido no cambia mucho durante el proceso de la destilación por lotes, podemos asumir que la retención de masa permanece constante; y si la variación de la masa molar de las mezclas en el periodo de tiempo no es grande, podemos entonces considerar que se tiene retención molar constante.

Durante cada paso del proceso por lotes (destilación continua de muy corta duración), la concentración del líquido en cada etapa cambia de $x(t_0)$ a $x(t_1)$. Si el periodo de tiempo es muy corto, podemos asumir que durante este intervalo, las concentraciones de las corrientes de entrada y salida de cada etapa permanecen constantes correspondiendo al tiempo t_1 .

Suponiendo retención molar constante en cada etapa y en el condensador, y escribiendo los balances de materia totales y por componente para régimen no permanente, tenemos para cada etapa n :

$$V_{n-1} + L_{n+1} - V_n - L_n = \frac{d(H_n)}{dt} \quad (4.15)$$

Para cada componente:

$$y_{n-1}V_{n-1} + x_{n+1}L_{n+1} - y_nV_n - x_nL_n = \frac{d(x_nH_n)}{dt} \quad (4.16)$$

Aplicando las suposiciones establecidas:

$$\frac{d(H_n)}{dt} = 0 \quad (4.17)$$

Y para cada componente:

$$\frac{d(x_nH_n)}{dt} \cong \frac{\Delta(x_nH)}{\Delta t} = \frac{H_n\Delta(x_n)}{\Delta t} \quad (4.18)$$

$$\frac{d(x_nH_n)}{dt} \cong \frac{H_n[x_n(t_1) - x_n(t_0)]}{(t_1 - t_0)} \quad (4.19)$$

Usando el concepto de alimentación ficticia para la carga en el rehervidor, la retención en cada etapa puede ser interpretada como una entrada y una salida de corrientes líquidas a esa etapa; que tienen el mismo flujo molar total pero diferentes composiciones, correspondiendo a dos muy cercanas, pero a tiempos diferentes. La composición del líquido de la corriente que sale de la etapa debe ser la misma que la composición de líquido en la etapa. Se define F como sigue:

$$F_n = \frac{H_n}{\Delta t} \quad (4.20)$$

Entonces:

$$v_{n-1} + l_{n+1} - L_n x(t_1) = F_n [x_n(t_1) - x_n(t_0)] \quad (4.21)$$

$$v_{n-1} + l_{n+1} - v_n - l_n = f_n(t_1) - f_n(t_0) \quad (4.22)$$

Donde $v_n = y_nV_n$ y similarmente v_{n-1} y v_{n+1} .

Empleando los conceptos y suposiciones anteriores, las ecuaciones para simular al rehervidor (etapa 1) son las siguientes:

Balance de materia total:

$$L_2 - L_1 = \frac{d(H_1)}{dt} = \frac{[S(t_1) - S(t_0)]}{(t_1 - t_0)} \quad (4.23)$$

$$= \frac{S(t_1)}{\Delta t} - \frac{S(t_0)}{\Delta t} \quad (4.24)$$

$$L_2 - V_1 \cong F(t_1) - F(t_0) \quad (4.25)$$

Balance de material por componente:

$$x_2 L_2 - y_1 V_1 = \frac{d(x_1 H_1)}{dt} = \frac{(x_1 H_1)}{\Delta t} \quad (4.26)$$

$$= \frac{x_1(t_1)S(t_1)}{\Delta t} - \frac{x_1(t_0)S(t_0)}{\Delta t} \quad (4.27)$$

$$= x_1(t_1)F(t_1) - x_1(t_0)F(t_0) \quad (4.28)$$

$$t_2 - v_1 \cong x_1(t_1)L_1 - x_1(t_0)f_1 \quad (4.29)$$

En esta forma, cada etapa de una columna de destilación por lotes puede simularse por medio de un proceso de destilación continua (ver figura 4.3).

La simulación de la conducta dinámica por medio de estados cuasi-estables podría parecer obsoleta. La ventaja de este acercamiento cuasi-estacionario sobre el simulador dinámico como el que presenta Boston *et al.* (1981) es sin embargo una drástica reducción del tiempo del CPU sin sacrificio de precisión. Como reportaron Nad y Spiegel (1987), usualmente se logra una reducción por un factor de 5 o más.

Para un problema dado de simulación, el tiempo ocupado por el CPU dependerá del tamaño del incremento del Δt y del número de iteraciones del UNIDIST por cada incremento. La selección del Δt depende de cierta forma de la sensibilidad del problema. Normalmente usamos $\Delta t = 0.05$ h (ejemplo 1 y 2 o $\Delta t = 0.1$ h, ejemplo 3). Cuando los perfiles de la columna obtenidos en t_n son usados como suposición inicial para los perfiles en t_{n+1} , el programa UNIDIST converge en una o dos iteraciones.

4.3.1 Estabilización

El proceso por lotes se arranca en un periodo de tiempo t_i a t_0 . El proceso de estabilización asegura un perfil exacto de temperatura y composición para el tiempo inicial t_0 .

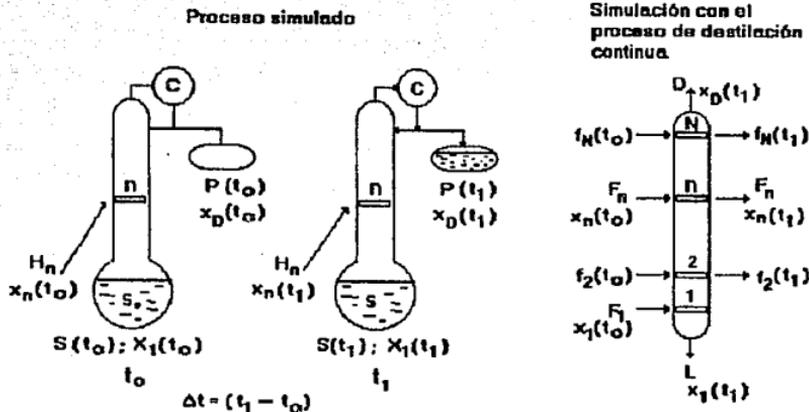
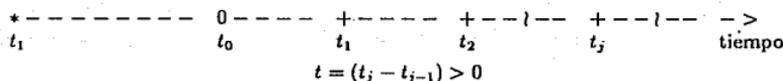


Figura 4.3: Simulación de la retención



Estas condiciones para el tiempo t_0 se alcanzan cuando la columna se ha operado a reflujo total durante algún tiempo. la duración de este estado inestable podría estar determinada por la experiencia de la planta, o podría simularse por medio de un programa por separado. Desde el punto de vista matemático el problema equivale a simular el proceso una vez con el programa de destilación continua a reflujo total.

El programa toma en cuenta dos clases de situaciones para el tiempo t_0 :

- toda la carga está en el rehervidor (la columna está seca); y
- la columna tiene líquido de composición similar a la composición de la carga.

En el primer caso, la cantidad de líquido correspondiente a la retención total se toma de la carga inicial. tomando en cuenta que la cantidad de líquido que permanece en el rehervidor disminuirá. Los perfiles de temperatura y concentración a t_0 se obtienen de la simulación a reflujo total (ver figura 4.4)

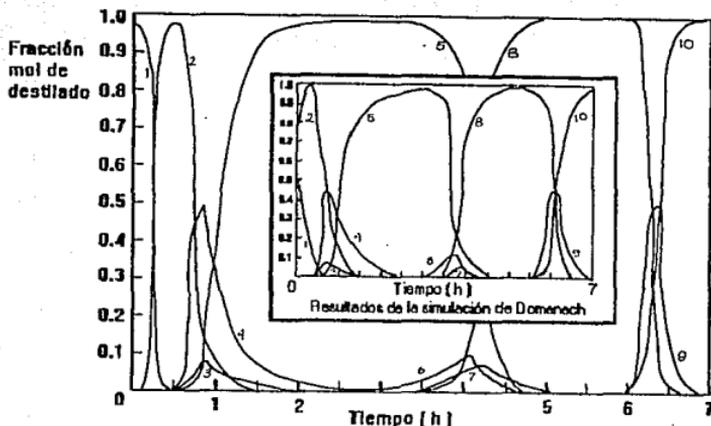


Figura 4.5: Resultados de la simulación del Ejemplo 1.

columna con 22 platos y un condensador total. La relación de reflujo constante durante toda la operación, tiene un valor de 20, el flujo de vapor se fija a 36.63 mol h^{-1} . La cantidad del lote inicial es de 12.51 mol y la operación se simuló hasta que 1 mol quedaba en el rehervidor, el tiempo requerido para la rectificación es de 6.59 h. La retención total en la columna representa el 3% de la carga en el rehervidor.

En la figura 4.5, los autores muestran el desarrollo respecto al tiempo de la fracción mol de cada componente del destilado.

Este programa se corrió con los mismos datos de entrada, los resultados se grafican en la figura 4.5. El tiempo de rectificación requerido para dejar en el rehervidor solo una mol, fué en este caso 6.60 h. Hay un acuerdo total entre los resultados de la simulación con los resultados de los dos modelos.

4.3.4 Ejemplo 2

El ejemplo es de Boston *et al.* (1981) [16]. Las ecuaciones básicas de régimen no permanente empleadas son esencialmente las mismas que reporta Distefano (1968). Las ecuaciones empleadas consisten de los balances rigurosos de materia y entalpía y las relaciones de equilibrio de fases.

Tabla 4.2: Especificaciones del ejemplo de Boston *et al.* (1981)

Especificaciones de la columna:		
Número de etapas internas	8	Componentes:
Retención de las etapas	0.01 ft^3	Propano
Retención del condensador	0.10 ft^3	Butano
Presión	14.70 psia	Pentano
Carga inicial	100.00 lb mol	Hexano
Modelos de las propiedades físicas:		
Valores de K:	Constantes relativos al valor de K del Pentano. K del Pentano por ley de Raoult cc. de Antoine para la presión del vapor.	
Entalpías:	Gas ideal para el vapor. Ecuación de Watson para el líquido.	
Densidades:	Ecuación de Rackett.	

Los resultados se resumen en las Tablas 4.3 y 4.4, la descripción del problema se da en la Tabla 4.2.

Hay cinco pasos de operación y los criterios de finalización se representan por las cantidades subrayadas en la Tabla 4.3. El objetivo es producir butano a una pureza del 99.0 % y hexano a 99.98 %. El propósito de los dos primeros pasos es remover la mayor parte del componente más volátil, propano. El segundo paso de separación de propano se termina cuando la fracción mol del componente siguiente más pesado, butano, alcanza 0.985 en el destilado.

Entonces el acumulador se vacía y se adicionan al rehervidor 20 moles conteniendo 40 % de butano y 60 % de hexano, antes de comenzar el tercer paso. Este paso se termina cuando la fracción mol de butano en el acumulador alcanza 0.99. El acumulador se vacía de nuevo antes del comenzar el primero de dos pasos de retiro de pentano. Al final del último paso de operación, la fracción mol de hexano en el rehervidor es 0.9998 y este puede ser drenado como el producto final de hexano.

Este problema fué simulado con los mismos datos de entrada que el de Boston *et al.* con excepción de que se usó la ecuación de estado SRK para las predicciones del equilibrio líquido vapor.

Con el programa presente no es posible recargar el rehervidor durante la operación. Por lo tanto el ejemplo se divide en dos corridas. Para los tres últimos pasos, se calculó una

Tabla 4.3: Resumen de resultados del Ejemplo 2 de Boston *et al.* (1981)

Paso de operación	1	2	3	4	5
Propósito	retirar C3	producir C4	retirar C5		
Relación de reflujo	5	20	25	15	25
Flujo de vapor	12	42	52	32	52
Vel de destilacion	2	2	2	2	2
Tiempo (h)	4.07	1.81	18.27	4.31	3.78
Destilado presente					
Propano	0.80000	0.01500			
Butano	0.20000	0.98500	0.16440		
Pentano			0.83560	0.80000	0.01610
Hexano				0.20000	0.98390
Destilado acumulado					
Propano	0.98880	0.84970	0.00020		
Butano	0.01120	0.15030	0.99000	0.00630	0.00450
Pentano			0.00980	0.98750	0.79140
Hexano				0.00610	0.20410
(lbmol)	8.1321	11.7600	36.5430	8.6129	121670
Rehervidor					
Propano	0.02060				
Butano	0.32540	0.31910	0.00060		
Pentano	0.10900	0.11350	0.13350	0.01730	0.00020
Hexano	0.54500	0.56740	0.86580	0.98270	0.99980
(lbmol)	91.737	88.124	71.600	62.998	59.398

Tabla 4.4: Resumen de los resultados del Ejemplo 2 de este trabajo

Paso de operación	1	2	3	4	5
Propósito	retirar C3	producir C4	retirar C5		
Relación de Reflujo	5	20	25	15	25
Velocidad del vapor	12	42	52	32	52
Tiempo (h)	4.05	2.10	18.15	3.90	3.80
Destilado presente					
Propano	0.79283	0.01590			
Butano	<u>0.20717</u>	<u>0.98407</u>	0.35252	0.00003	
Pentano		0.00003	0.64469	0.80534	
Hexano			0.00279	<u>0.19463</u>	0.98382
Destilado acumulado					
Propano	0.98935	0.81280			
Butano	0.01065	0.18720	<u>0.99114</u>	0.02608	0.01321
Pentano			0.00883	0.93843	0.62842
Hexano			0.00003	0.03550	0.35837
(lb mol)	8.10	12.30	36.30	7.80	15.40
Rehervidor					
Propano	0.02076	0.00009			
Butano	0.32590	0.31444	0.00231		
Pentano	0.10901	0.11423	0.13312	0.03556	0.00037
Hexano	0.54514	0.57124	0.86456	0.96444	<u>0.99963</u>
(lb mol)	91090	87.70	71.82	64.02	56.42

nueva carga inicial con la información del producto de domo del segundo paso y el nuevo material agregado. En este caso, el material remanente en los platos se mezcla con la carga del rehervidor, y habrá un periodo nuevo de equilibrio (no incluido en la tabla 4.4).

Los criterios de finalización se representan por las cantidades subrayadas en la tabla 4.4 junto con los resultados de la simulación de este modelo; el acuerdo entre las dos simulaciones es muy bueno.

4.3.5 Ejemplo 3

Domenech y Enjalbert (1974) [5], realizaron una serie de pruebas experimentales en una instalación piloto para probar la validez de su modelo. Escogieron para este estudio una mezcla de ciclohexano-tolueno.

Los cálculos se realizaron bajo las mismas condiciones de operación que las de los

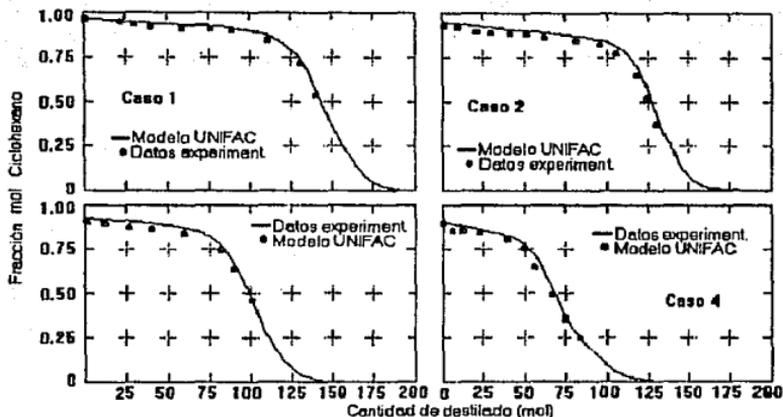


Figura 4.6: Resultados de la simulación del Ejemplo 3

experimentos de Domenech y Enjalbert (1974).

En este caso se usó el modelo de UNIFAC [7] para las predicciones de las propiedades del Equilibrio Líquido-Vapor (ELV) y los resultados de cuatro casos diferentes se grafican en la figura 4.6. Los datos experimentales y las condiciones de operación se muestran en la Tabla 4.5.

Se aprecia, de nueva cuenta, que estos resultados están en buen acuerdo con los valores publicados.

Tabla 4.5: Datos experimentales de destilación por lotes de Domenech-Enjalbert

Caso 1		Caso 2		Caso 3		Caso 4	
R=3 $x_i = 0.62$		R=4 $x_i = 0.55$		R=6 $x_i = 0.42$		R=5 $x_i = 0.30$	
P(mol)	x_d	P(mol)	x_d	P(mol)	x_d	P(mol)	x_d
0.0	0.96	0.0	0.945	0.0	0.92	0.0	0.90
21.0	0.94	10.0	0.93	10.0	0.90	5.0	0.86
29.0	0.93	20.0	0.91	25.0	0.875	12.5	0.85
50.0	0.92	29.0	0.905	39.0	0.865	23.0	0.84
60.0	0.91	40.0	0.90	60.0	0.83	36.0	0.80
75.0	0.895	50.0	0.895	80.0	0.73	43.0	0.77
90.0	0.875	60.0	0.885	89.0	0.63	51.0	0.69
111.0	0.825	81.0	0.85	9.0	0.475	63.0	0.56
129.0	0.70	93.0	0.83			75.0	0.40
140.0	0.55	104.0	0.77			0.83	0.30
	118.0	0.65					
	123.0	0.53					
	131.0	0.37					

Mezcla binaria ciclohexano y tolueno

Columna de rectificación con platos de malla

4 platos

Presión de operación

1(atm)

Condensador total

Carga inicial en el rehervidor

200.0 (mol)

Retención de líquido en cada plato y en el condensador

2.5(mol)

Eficiencia de etapa

75.0 %

Capítulo 5

Modelos para Simulación de Columnas Empacadas

5.0.1 Simulación de una Columna de Destilación por Lotes Empacada

A continuación se presenta un modelo matemático que simula la operación de una columna empacada de destilación *discontinua*. Las ecuaciones del modelo se desarrollan para sistemas multicomponentes y para distintas condiciones de operación.

Se toma en cuenta el fenómeno de **retromezclado** en las fases líquida y vapor para una columna de destilación **no adiabática** en operación discontinua, *por lotes*. Este modelo puede ser usado para la simulación de sistemas reales donde las suposiciones de simplificación usuales no son aceptables. Los algoritmos permiten la determinación de la evolución de los perfiles de temperatura, concentración y velocidad de flujo en la fase líquida y en la fase vapor.

Se presenta un ejemplo numérico para la destilación de una mezcla binaria.

5.1 Introducción

El desarrollo de la industria de la química fina contribuye al desarrollo de las operaciones de destilación por lotes; de aplicación menos frecuente que la destilación continua. Sin embargo, este proceso de separación de las fases líquida y vapor representa mucho interés al plan de investigación fundamental y al análisis funcional de los procesos.

La operación de la destilación discontinua, (*por lotes*) es una sucesión de etapas transitorias que involucran el fenómeno de la transferencia de calor y masa en función del tiempo;

es decir, los perfiles de composición y temperatura varían respecto al tiempo.

A la fecha existen diversidad de trabajos de investigación realizados sobre columnas de platos. Este trabajo se consagra al análisis de operación de una columna de destilación *por lotes* empacada, ya que si bien es cierto que en la industria el uso de columnas empacadas es muy frecuente, son pocos los trabajos publicados en lo que concierne a la rectificación en columnas empacadas.

El desarrollo de los métodos numéricos y la existencia de computadoras cada vez más rápidas, ponen a nuestra disposición los medios de tratamiento numérico para las ecuaciones diferenciales resultantes de un modelo; hacen posible la consideración de un mayor número de factores involucrados en estas ecuaciones, tales como los fenómenos de transferencia y las relaciones de equilibrio líquido-vapor; reduciendo tanto como sea posible las suposiciones hechas con el fin de simplificar dichas ecuaciones; es decir, evitar cualquier simplificación, para que de esta manera sea posible tomar en cuenta modelos más sofisticados.

Una parte de este trabajo se dedica al estudio del modelo matemático que representa una columna de destilación por lotes empacada, bajo distintas hipótesis concernientes a su funcionamiento, a los algoritmos de tratamiento numérico, al estudio de simplificaciones que aportan hipótesis sobre los algoritmos de cálculo así como a los resultados de ensayos experimentales realizados en una planta piloto, otra parte se dedica al análisis de adaptación de los modelos a los resultados experimentales y a la sensibilidad del modelo a las variaciones de los principales parámetros fisicoquímicos.

5.2 Análisis de Operación de la Columna

El proceso que se presenta a manera de esquema en la figura 5.1, es el comportamiento de una columna de destilación por lotes de altura Z , un rehervidor total y un condensador total. La columna se divide en secciones de altura ΔZ .

Se asume que la presión se mantiene constante respecto al transcurso del tiempo de operación de la columna; así como pérdidas de carga despreciables, aunque esta suposición no es forzosamente necesaria.

El rehervidor opera como una *etapa de equilibrio teórica*, esto es, el vapor realmente está en *equilibrio termodinámico* con el líquido.

Los vapores que salen de la parte alta de la columna son condensados totalmente; se da por hecho que el líquido que se introduce a la columna como *reflujo*, así como el *destilado* que se retira de ella, se encuentran en su temperatura de ebullición.

Se consideran también las pérdidas de calor a través de las paredes de la columna; se

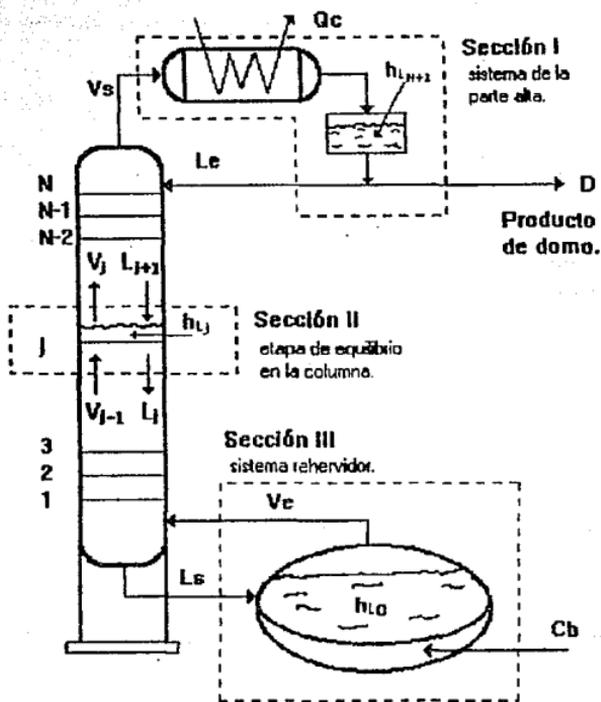


Figura 5.1: Diagrama esquemático de una columna de destilación por lotes

asume que la *transferencia de calor* entre las fases que fluyen y las paredes de la columna se da únicamente por medio de la fase líquida; es decir, se desprecia la *transferencia de calor* por medio de la fase vapor.

Se desprecia la *dispersión radial*, pero no así la *dispersión* en la dirección axial; la *transferencia de masa* debida a este fenómeno se representa por el término $-D = \frac{\partial C}{\partial Z}$, que se sobrepone a la *transferencia de masa* al suponerse que el flujo de las fases es de tipo *pistón*.

Las variables que permiten describir la evolución del proceso, en cada nivel de la columna, incluyendo al rehedidor y condensador son:

1. Las composiciones y temperaturas de las fases líquida y vapor.
2. Los flujos molares del líquido y vapor.

De esta manera cada sección de la columna de altura ΔZ hace aparecer $2(C - 1) + 4$ variables o incógnitas. En el caso de una mezcla de C componentes: las $(C - 1)$ fracciones molares x_i e y_i ; y las temperaturas de las fases T_L , T_V ; así como los flujos molares L y V .

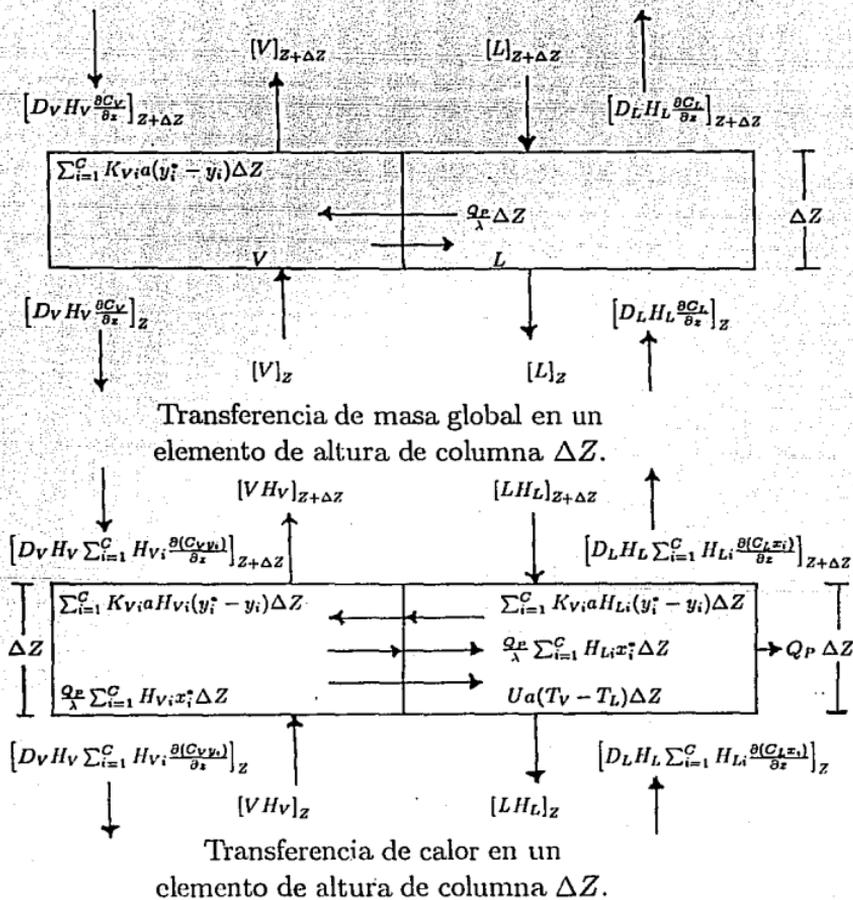
Por otra parte intervienen más variables que constituyen las magnitudes de entrada, como la energía que se suministra al rehedidor, la *relación de reflujo*, el calor que se retira del condensador y las pérdidas térmicas; todas las anteriores son determinadas experimentalmente o bien, pueden ser calculadas.

Las ecuaciones que involucra el modelo son independientes para cada fase; esto es, las ecuaciones para la fase líquida y las correspondientes a la fase vapor (ver figura 5.2). Por un lado se plantean las ecuaciones de conservación para cada sección de la columna, como lo son el balance total de materia, el balance de materia para cada componente y el balance de energía. Por otra parte se plantean las ecuaciones en los límites de la sección empacada de la columna; estas se explican más adelante.

Además se involucran las ecuaciones de *equilibrio termodinámico*, y todas las correlaciones permitidas para determinar las *retenciones* de las fases líquida y vapor, los coeficientes de transferencia, los coeficientes de *dispersión* así como otras magnitudes en función de propiedades físicas, termodinámicas e hidrodinámicas de las variables principales.

A continuación se presentan las ecuaciones generales concernientes al modelo en distinción. Estas son las relaciones para la parte empacada de la columna y sus límites con el rehedidor y el condensador.

Figura 5.2: Esquema general de transferencia en una columna de destilación por lotes empacada



5.3 Ecuaciones Dinámicas de la Operación de la Columna

5.3.1 Parte Empacada de la Columna

Las ecuaciones de los balances y las relaciones de transferencia, tanto de masa como de energía se describen para un elemento de columna de altura diferencial ΔZ ; las ecuaciones finales se obtienen por pasos, tomando pequeños diferenciales de altura; cuando ΔZ tiende a cero.

De esta manera se obtienen 3 ecuaciones para cada fase; la ecuación 5.1, que es el balance de materia para cada componente i , la ecuación 5.2 del balance de materia total y la ecuación 5.3 del balance de energía.

Fase vapor

Balance de materia para cada componente:

$$\frac{\partial(h_v C_v y_i)}{\partial t} = -\frac{\partial(V y_i)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left[D_v h_v \frac{\partial(C_v y_i)}{\partial z} \right] + K_{v,i} a (y_i^* - y_i) - \frac{Q_p}{\lambda} x_i \quad (5.1)$$

Donde:

$$\frac{\partial(h_v C_v y_i)}{\partial t}$$

Es el término que representa la acumulación (*hold-up*) del vapor en la sección empacada de la columna;

$$\frac{\partial(V y_i)}{\partial z}$$

Es el término que representa la transferencia de masa debida al flujo principal;

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[D_v h_v \frac{\partial(C_v y_i)}{\partial z} \right]$$

Es el término que representa la transferencia de masa por dispersión en la dirección axial;

$$K_{v,i} a (y_i^* - y_i)$$

Es el término de la transferencia de masa en la interfase líquido-vapor, y el término:

$$\frac{Q_p}{\lambda} x_i$$

representa la condensación del vapor ocasionada por las pérdidas de calor a través de las paredes de la columna.

Balance de materia total.

La suma de las ecuaciones del balance de materia para cada componente, nos conduce al balance de materia total.

$$\frac{\partial(h_V C_V)}{\partial t} = -\frac{\partial V}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_V h_V \frac{\partial C_V}{\partial z} \right) + \sum_{i=1}^C K_{V,i} a (y_i^* - y_i) - \frac{Q_p}{\lambda} \quad (5.2)$$

Donde:

$$\sum_{i=1}^C K_{V,i} a (y_i^* - y_i) = 0$$

para un sistema binario.

Balance de energía

En esta ecuación intervienen los términos de la *entalpía* que está asociada con la transferencia de masa de todos los componentes. El término que traduce el mecanismo de transferencia de calor debida a la diferencia de temperaturas entre la fase líquida y vapores:

$$\frac{\partial(h_V C_V H_V)}{\partial t} = -\frac{\partial(V H_V)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left[D_V h_V \sum_{i=1}^C H_{V,i} \frac{\partial(C_V y_i)}{\partial z} \right] + \sum_{i=1}^C K_{V,i} a H_{V,i} (y_i^* - y_i) - \frac{Q_p}{\lambda} \sum_{i=1}^C H_{V,i} x_i^* - U_a (T_V - T_L) \quad (5.3)$$

Donde $H_{V,i}$ representa la entalpía molar del componente i puro, o bien su entalpía molar parcial, ya sea que se desprecie o no la entalpía de mezcla.

Fase líquida

Balance de material para cada componente

$$\frac{\partial(h_L C_L x_i)}{\partial t} = \frac{\partial(L x_i)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left[D_L h_L \frac{\partial(C_L x_i)}{\partial z} \right] - K_{V,i} a (y_i^* - y_i) + \frac{Q_p}{\lambda} x_i \quad (5.4)$$

Balance de materia total

$$\frac{\partial(h_L C_L)}{\partial t} = \frac{\partial L}{\partial z} \left(D_L h_L \frac{\partial C_L}{\partial z} \right) - \sum_{i=1}^C K_{v,i} a (y_i^* - y_i) + \frac{Q_p}{\lambda} \quad (5.5)$$

Balance de energía

La ecuación del balance de energía de la fase líquida es análoga a la de la fase vapor, con un término adicional que representa las pérdidas térmicas a través de las paredes de la columna:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(h_L C_L H_L)}{\partial t} = & \frac{\partial(L H_L)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left[D_L h_L \sum_{i=1}^C H_{L,i} \frac{\partial(C_L x_i)}{\partial z} \right] - \sum_{i=1}^C K_{v,i} a H_{L,i} (y_i^* - y_i) + \\ & + \frac{Q_p}{\lambda} \sum_{i=1}^C H_{L,i} x_i^* + U_a (T_V - T_L) - Q_p \end{aligned} \quad (5.6)$$

Ya se dispone de seis ecuaciones diferenciales parciales para traducir la evolución de los perfiles de temperatura y composición, así como los flujos molares de las fases a todo lo largo de la columna ($0 < z < Z$) y del tiempo de operación. Sin embargo, las relaciones generales no son aplicables en las fronteras de la sección empacada de la columna ($z = 0$ y $z = Z$); para las cuales es necesario formular ciertas condiciones que se explican a continuación.

5.4 Condiciones en los Límites de la Sección Empacada

Las condiciones en los límites consideradas son análogas a las propuestas por Danckwerts [46]; estas representan la continuidad de las variables de salida de las fronteras del sistema, consideran que ya no hay mezclado longitudinal en el exterior de la parte empacada de la columna. Los subíndices que caracterizan la interfase son e y s , representan respectivamente la entrada y salida de las fases a la columna.

5.4.1 Interfase Rehervidor-Columna ($z = 0$).

Balances de materia para cada componente

$$V_e y_{ei} = \left[V_{vi} - D_V h_V \frac{\partial(C_V y_i)}{\partial z} \right]_{z=0} \quad (5.7)$$

$$L_{e,x_i} = \left[L_{x_i} + D_L h_L \frac{\partial(C_L x_i)}{\partial z} \right]_{z=0} \quad (5.8)$$

$$\left[\frac{\partial(C_L x_i)}{\partial z} \right]_{z=0} = 0 \quad (5.9)$$

o bien:

$$\left[\frac{\partial(L_{x_i})}{\partial z} \right]_{z=0} = 0 \quad (5.10)$$

La ecuación 5.10 resulta de la ecuación 5.8 y de la continuidad de la magnitud de $C_L x_i$ a la salida de la interfase. Aquí se usan las ecuaciones 5.7 y 5.10.

Balance de materia total

$$V_r = \left[V - D_V h_V \frac{\partial C_V}{\partial z} \right]_{z=0} \quad (5.11)$$

$$\left[\frac{\partial L}{\partial z} \right]_{z=0} = 0 \quad (5.12)$$

Balance de energía

$$V_e H_{V_e} = \left[V H_V h_V \sum_{i=1}^C H_{V_i} \frac{\partial(C_V y_i)}{\partial z} \right]_{z=0} \quad (5.13)$$

$$\left[\frac{\partial(L H_L)}{\partial z} \right]_{z=0} = 0 \quad (5.14)$$

Se utilizan estas dos condiciones bajo una forma más simple:

$$|T_V|_{z=0} = T_{V_e} \quad (5.15)$$

$$\left[\frac{\partial T_L}{\partial z} \right]_{z=0} = 0 \quad (5.16)$$

Lo que se demuestra a continuación.

Demostración 1 Para los balances de materia y energía de la fase vapor en la base de la columna ($z = 0$), presentamos las expresiones siguientes:

$$V_e y_{ei} = \left| V_{vi} - D_V h_V \frac{\partial(C_V y_i)}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (5.17)$$

$$V_e = \left| V - D_V h_V \frac{\partial C_V}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (5.18)$$

$$V_e H_{V_e} = \left| V_{HV} - D_V h_V \sum_{i=1}^C H_{Vi} \frac{\partial(C_V y_i)}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (5.19)$$

Ahora se desarrolla exhaustivamente la ecuación 5.17 bajo la forma:

$$V_e y_{ei} = \left| V_{vi} - D_V h_V \left(y_i \frac{\partial C_V}{\partial z} + C_V \frac{\partial y_i}{\partial z} \right) \right|_{z=0}$$

Realizando las operaciones:

$$V_e y_{ei} = \left| V y_i - D_V h_V y_i \frac{\partial C_V}{\partial z} - D_V h_V C_V \frac{\partial y_i}{\partial z} \right|_{z=0}$$

factorizando:

$$V_e y_{ei} = \left| y_i \left(V - D_V h_V \frac{\partial C_V}{\partial z} \right) - D_V h_V C_V \frac{\partial y_i}{\partial z} \right|_{z=0}$$

y sustituyendo en esta a la ecuación 5.18:

$$V_e y_{ei} = \left| y_i V_e - D_V h_V C_V \frac{\partial y_i}{\partial z} \right|_{z=0}$$

que escrita para $z = 0$:

$$V_e y_{ei} - V_e y_i = -D_V h_V C_V \frac{\partial y_i}{\partial z}$$

o bien:

$$V_e (y_{ei} - y_i) = -D_V h_V C_V \frac{\partial y_i}{\partial z} \quad (5.20)$$

De la misma forma se desarrolla exhaustivamente la ecuación 5.19 bajo la forma:

$$V_e H_{V_e} = \left| V H_V - D_V h_V \sum_{i=1}^C H_{V_i} \left(y_i \frac{\partial C_V}{\partial z} + C_V \frac{\partial y_i}{\partial z} \right) \right|_{z=0}$$

Eliminando los paréntesis queda:

$$V_e H_{V_e} = \left| V H_V - D_V h_V \sum_{i=1}^C H_{V_i} y_i \frac{\partial C_V}{\partial z} - D_V h_V \sum_{i=1}^C H_{V_i} C_V \frac{\partial y_i}{\partial z} \right|_{z=0}$$

Tomando en cuenta que:

$$\sum_{i=1}^C H_{V_i} y_i = H_V$$

queda:

$$V_e H_{V_e} = \left| V H_V - D_V h_V H_V \frac{\partial C_V}{\partial z} - D_V h_V \sum_{i=1}^C H_{V_i} C_V \frac{\partial y_i}{\partial z} \right|_{z=0}$$

Factorizando:

$$V_e H_{V_e} = \left| H_V \left(V - D_V h_V \frac{\partial C_V}{\partial z} \right) - D_V h_V \sum_{i=1}^C H_{V_i} C_V \frac{\partial y_i}{\partial z} \right|_{z=0}$$

y sustituyendo las ecuaciones 5.18 y 5.20 en la anterior, obtenemos:

$$V_e H_{V_e} = H_V V_e + \sum_{i=1}^C H_{V_i} V_e (y_{ei} - y_i)$$

Lo que resulta para $z = 0$ en:

$$H_{V_i} = \sum_{i=1}^C H_{V_i} y_{ei}$$

ya que

$$V_e H_{V_e} = H_V V_e + \sum_{i=1}^C H_{V_i} V_e (y_{ei} - y_i)$$

o bien

$$H_{V_e} = H_V + \sum_{i=1}^C H_{V_i}(y_{ei} - y_i)$$

pero como el término

$$(y_{ei} - y_i)$$

representa a fin de cuentas otra composición del componente i a la entrada de la columna ($z = 0$); entonces esta última ecuación es posible escribirla como:

$$H_{V_e} = H_V + \sum_{i=1}^C H_{V_i} y_{ei}$$

pero ya que H_V es la entalpía de la fase vapor y ya se encuentra involucrada en el segundo término de la ecuación anterior; entonces queda:

$$H_{V_e} = \sum_{i=1}^C H_{V_i} y_{ei} \quad (5.21)$$

Esta última ecuación describe la igualdad entre la temperatura del vapor en la altura $z = 0$ y la temperatura T_{V_e} de esta fase a la entrada de la columna. Porque:

$$\sum_{i=1}^C H_{V_i} y_{ei} = H_V$$

entonces:

$$H_{V_e} = H_V$$

que se traduce como:

$$T_V|_{z=0} = T_{V_e}$$

La ecuación para la fase líquida en la altura $z = 0$ se escribe de la siguiente forma:

$$\left. \frac{\partial LH_L}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (5.22)$$

Que desarrollandola da:

$$\left[H_L \frac{\partial L}{\partial z} + L \left(\sum_{i=1}^C \frac{\partial H_L}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial z} + \frac{\partial H_L}{\partial T_L} \frac{\partial T_L}{\partial z} \right) \right]_{z=0} = 0$$

pero:

$$\left. \frac{\partial L}{\partial z} \right|_{z=0} = 0$$

y:

$$\left. \frac{\partial x_i}{\partial z} \right|_{z=0} = 0$$

Lo que resulta en:

$$\left. \frac{\partial T_L}{\partial z} \right|_{z=0} = 0$$

Con cálculos similares a los anteriores se llega a las ecuaciones que representan las condiciones en el límite superior de la columna ($z = Z$):

$$T_L|_{z=Z} = T_{Lc}$$

$$\left. \frac{\partial T_V}{\partial z} \right|_{z=Z} = 0$$

5.4.2 Interfase Columna-Condensador ($z = Z$)

Balance de materia para cada componente

$$L_c x_{ci} = \left[L x_i + D_L h_L \frac{\partial (C_L x_i)}{\partial z} \right]_{z=Z} \quad (5.23)$$

$$\left. \frac{\partial (C_V y_i)}{\partial z} \right|_{z=Z} = 0 \quad (5.24)$$

Balance de materia total

$$L_c = \left[L + d_L h_L \frac{\partial C_L}{\partial z} \right]_{z=Z} \quad (5.25)$$

$$\left. \frac{\partial V}{\partial z} \right|_{z=Z} = 0 \quad (5.26)$$

Balance de energía

$$L_c H_{Lc} = \left[LH_L + D_L h_L \sum_{i=1}^C H_{Li} \frac{\partial(C_L x_i)}{\partial z} \right]_{z=z} \quad (5.27)$$

$$\left[\frac{\partial(VH_V)}{\partial z} \right]_{z=z} = 0 \quad (5.28)$$

Aquí se utilizan estas dos relaciones del balance de energía en la forma simplificada:

$$|T_L|_{z=z} = T_{Lc}$$

$$\left[\frac{\partial T_V}{\partial z} \right]_{z=z} = 0$$

Que se demuestran de manera análoga a la hecha en la interfase columna-rehervidor.

5.4.3 Rehervidor

Las ecuaciones son las siguientes:

$$\frac{d(Bx_{Bi})}{dt} = L_s x_{si} - V_c y_{ci} \quad (5.29)$$

con

$$y_{ci} = y_i^*(x_{Bi})$$

El rehervidor representa una etapa de equilibrio, por lo tanto el vapor realmente está en equilibrio termodinámico con el líquido que lo originó.

$$\frac{dB}{dt} = L_s - V_c \quad (5.30)$$

$$\frac{d(BH_B)}{dt} = Q_B + L_s H_s - V_c H_{Vc} \quad (5.31)$$

5.4.4 Condensador

Despreciando la retención en el condensador, se escriben las relaciones algebraicas siguientes:

$$V_s = \frac{L_c(R+1)}{R} \quad (5.32)$$

con

$$R = \frac{L_c}{D}$$

$$y_{si} = x_{ei} = x_{Di} \quad (5.33)$$

$$V_s H V_s = (L_c + D) H L_c + Q_C \quad (5.34)$$

5.4.5 Correlaciones que Permiten el Cálculo de los Parámetros Físicoquímicos

Para calcular el área interfacial de las fases líquida y vapor así como los coeficientes de transferencia de masa entre las fases; se emplearon las correlaciones de Onda *et al.* [47]. Los coeficientes de dispersión en la dirección axial son determinados a partir de las correlaciones propuestas por Sater y Levenspiel [48]; también se utilizó la correlación de Shulman *et al.* [49] para el cálculo de la retención estática y la correlación de Otake y Okada [50] para la evaluación de la retención dinámica.

Para las entalpías y las condiciones de equilibrio se hace incapié a las expresiones específicas de mezcla de las especies químicas consideradas.

5.5 Operación de la Columna en Régimen Estacionario

Las condiciones iniciales de la integración de las ecuaciones que describen la operación dinámica de la columna; son generalmente los valores de las variables a la salida de una fase preliminar de operación, sin retiro de destilado como producto. Esto es en la operación de la columna a *reflujo total*, en otras palabras, a operación en régimen estacionario.

La unidad de destilación por lotes opera inicialmente a *reflujo total*; esto es, todos los vapores generados en el rehelvidor ascienden a través de la parte empacada de la columna, al salir de la parte alta de esta, son condensados *totalmente* y se regresan al domo de la columna como *reflujo*.

La condición de reflujo total se establece a una velocidad de vapor fija en el domo de la columna. De esta manera se evita tener que excluir una porción de *destilado* que no satisface las especificaciones requeridas, o tener que mantener relaciones de reflujo elevadas al principio del periodo de retiro de destilado, para obtener el producto en las especificaciones deseadas.

Se considera también la operación del equipo en régimen permanente, como se enfoca muy frecuentemente en otros estudios. Al principio de la operación, cuando la columna operando a reflujo total ha alcanzado el estado estacionario, todos los términos que varían respecto al tiempo desaparecen de las ecuaciones de los balances de materia y energía.

Las ecuaciones del balance de materia para cada componente, del balance de materia total y del balance de energía para la sección empacada de la columna, son las siguientes:

Para la fase vapor

Balance de materia para cada componente

$$-\frac{\partial(Vy_i)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left[D_V h_V \frac{\partial(C_V y_i)}{\partial z} \right] + K_{V_i} a (y_i^* - y_i) - \frac{Q_P}{\lambda} x_i^* = 0 \quad (5.35)$$

Balance de materia total:

$$-\frac{\partial V}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_V h_V \frac{\partial C_V}{\partial z} \right) + \sum_{i=1}^C K_{V_i} a (y_i^* - y_i) - \frac{Q_P}{\lambda} = 0 \quad (5.36)$$

Balance de energía

$$\begin{aligned} -\frac{\partial(VH_V)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left[D_V h_V \sum_{i=1}^C H_{V_i} \frac{\partial(C_V y_i)}{\partial z} \right] + \sum_{i=1}^C K_{V_i} a H_{V_i} (y_i^* - y_i) + \\ -\frac{Q_P}{\lambda} \sum_{i=1}^C H_{V_i} x_i^* - U_a (T_V - T_L) = 0 \end{aligned} \quad (5.37)$$

Para la fase líquida

Balance de materia para cada componente

$$\frac{\partial(Lx_i)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left[D_L h_L \frac{\partial(C_L x_i)}{\partial z} \right] - K_{V_i} a (y_i^* - y_i) + \frac{Q_P}{\lambda} x_i^* = 0 \quad (5.38)$$

Balance de materia total

$$\frac{\partial L}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_L h_L \frac{\partial C_L}{\partial z} \right) - \sum_{i=1}^C K_{V_i} a (y_i^* - y_i) + \frac{Q_F}{\lambda} = 0 \quad (5.39)$$

Balance de energía

$$\begin{aligned} \frac{\partial(LH_L)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left[D_L h_L \sum_{i=1}^C H_{L_i} \frac{\partial(C_L x_i)}{\partial z} \right] - \sum_{i=1}^C K_{V_i} a H_{L_i} (y_i^* - y_i) + \\ + \frac{Q_F}{\lambda} \sum_{i=1}^C H_{L_i} x_i^* + U_a (T_V - T_L) - Q_P = 0 \end{aligned} \quad (5.40)$$

las condiciones en las fronteras del sistema son análogas a las descritas en la sección 5.4

En lo que concierne a las ecuaciones de balance en el rehervidor y en el condensador, se obtiene:

5.5.1 Para el Rehervidor

$$L_s x_{si} - V_c y_{ei} = 0 \quad (5.41)$$

con

$$y_{ei} = y^*(x_{Bi})$$

$$L_s - V_c = 0 \quad (5.42)$$

$$Q_B + L_s H_{L_s} - V_c H_{V_c} = 0 \quad (5.43)$$

Es conveniente añadir a estas tres relaciones fundamentales, las ecuaciones que determinan la carga y la composición del rehervidor, tomando en cuenta la retención del líquido y del vapor en la columna; una vez que se ha alcanzado el régimen permanente de operación.

Balance para cada componente

$$B x_{B_i} = B^0 x_{B_i}^0 - \int_0^Z h_V C_V y_i dz - \int_0^Z h_L C_L x_i dz \quad (5.44)$$

Balance total

$$B = B^0 - \int_0^Z h_V C_V dz - \int_0^Z h_L C_L dz \quad (5.45)$$

5.5.2 Para el Condensador

$$V_s = L_e \quad (5.46)$$

$$y_s = x_{ci} \quad (5.47)$$

$$V_s H_{V_s} = L_e H_{L_e} + Q_C \quad (5.48)$$

Nota: Las ecuaciones de balance en el rehervidor y en el condensador no son independientes, ya que se toman en cuenta los balances parciales y totales de la sección empacada de la columna; por consiguiente eliminamos las ecuaciones 5.41 y 5.42

5.6 Modelo Simplificado

Se han expuesto las características esenciales de un modelo matemático de una columna de destilación por lotes empacada, soportando un mínimo de simplificaciones.

La importancia de disponer de un modelo, es la posibilidad de efectuar una simulación de un proceso que se aproxime tanto como sea posible a la realidad. Sin embargo; cuando se dispone de un modelo, se tienen un sinúmero de aplicaciones, algunas que se colocan en el contexto de concepción de una columna; es decir, en la determinación de sus características, tales como la altura, la naturaleza del empaque y ciertos parámetros que influyen para obtener el grado de separación deseado de una mezcla, así como las condiciones de operación impuestas.

Otra de las ventajas que se tienen al disponer de un modelo, es la posibilidad de determinar las mejores condiciones de operación, el rendimiento de la columna y un enfoque rápido de las condiciones de la columna que pueden ser variadas para obtener la operación óptima incluso en un momento dado cuando la columna está funcionando, especialmente en el caso de las operaciones discontinuas, como lo es la destilación *por lotes*, en la que la mezcla que se alimenta al rehervidor difiere siempre en componentes y concentración de los mismos.

Es por esto que es indispensable estudiar la sensibilidad de un modelo a las variaciones de los principales parámetros, de manera de aportar las simplificaciones eventuales con el

objeto de reducir el volumen y el tiempo de cálculo, o bien modificar la estructura del modelo y los algoritmos de solución, en uso de las hipótesis formuladas para el establecimiento de tal modelo.

A continuación se presenta un modelo simplificado, en el cual además de aportar las hipótesis de base necesarias para la elaboración de un modelo general, se consideran las condiciones de operación siguientes:

- *Columna adiabática; esto es, pérdidas de calor despreciables.*
- *Flujos molares de la fase líquida y vapor constantes respecto a la longitud de la columna y al curso del tiempo.*
- *Propiedades físicas y termodinámicas constantes respecto a la longitud de la columna y al curso del tiempo.*

Con estas condiciones, las ecuaciones del modelo se reducen a escribir los balances de materia para cada componente en la fase líquida y vapor, a las cuales se le adicionan las ecuaciones del rehervidor y del condensador.

Para la fase vapor

$$h_V C_V \frac{\partial y_i}{\partial t} = -V \frac{\partial y_i}{\partial z} + D_V h_V C_V \frac{\partial^2 y_i}{\partial z^2} + K_{V_i} a (y_i^* - y_i) \quad (5.49)$$

Para la fase líquida

$$h_L C_L \frac{\partial x_i}{\partial t} = L \frac{\partial x_i}{\partial z} + D_L h_L C_L \frac{\partial^2 x_i}{\partial z^2} - K_{V_i} a (y_i^* - y_i) \quad (5.50)$$

Condiciones en los límites.

Límite columna-rehervidor

$$V y_{i0} = \left| V y_i - D_V h_V C_V \frac{\partial y_i}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (5.51)$$

$$\left| \frac{\partial x_i}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (5.52)$$

Límite columna-codensador

$$Lx_{ci} = \left. Lx_i + D_L h_L C_L \frac{\partial x_i}{\partial z} \right|_{z=Z} \quad (5.53)$$

$$\left. \frac{\partial y_i}{\partial z} \right|_{z=Z} = 0 \quad (5.54)$$

Rehervidor y condensador.

Las ecuaciones para el rehervidor y el condensador son análogas a las ecuaciones del modelo general, pero considerando los flujos molares del líquido y vapor constantes. En lo que concierne al régimen permanente; es decir, a *reflujo total*, la eliminación de los términos que varían respecto al tiempo conduce al siguiente sistema de ecuaciones:

Fase vapor

$$-V \frac{\partial y_i}{\partial z} + D_V h_V C_V \frac{\partial^2 y_i}{\partial z^2} + K_{Vi} a (y_i^* - y_i) = 0 \quad (5.55)$$

Fase líquida

$$L \frac{\partial x_i}{\partial z} + D_L h_L C_L \frac{\partial^2 x_i}{\partial z^2} - K_{Vi} a (y_i^* - y_i) = 0 \quad (5.56)$$

Con las mismas condiciones en los límites:

$$V = L \quad (5.57)$$

$$x_{si} = y_{ci} = y^*(x_{Bi}) \quad (5.58)$$

$$y_{si} = x_{ci} \quad (5.59)$$

$$Bx_{Bi} = B^0 x_{Bi}^0 - h_V C_V \int_0^Z y_i dz - h_L C_L \int_0^Z dz \quad (5.60)$$

$$B = B^0 - (h_V C_V + h_L C_L) Z \quad (5.61)$$

5.7 Ejemplos de Simulación

Todos los métodos de resolución numérica que se han utilizado se basan en un procedimiento de discretización el cual reemplaza las ecuaciones diferenciales por ecuaciones algebraicas, estos métodos se detallan en la Sección 5.8. Para la resolución de las ecuaciones del modelo en régimen estacionario, se ha utilizado un método de diferencias finitas centrales, este conduce a un sistema de ecuaciones algebraicas que se resuelven con ayuda de una relajación de la inversión de una matriz tridiagonal.

En el caso de la operación de la columna en régimen no estacionario, se ha utilizado un método de diferencias finitas de tipo implícito.

Se presenta como ejemplo una aplicación del modelo para simular la operación de una columna, el comportamiento de los espacios vacíos de empaque en función de una altura total empacada de anillos *Raschig* de 160 cm. Los cálculos se efectuán para una mezcla binaria tolueno-ciclohexano. La figura 5.3 representa los perfiles de composición de las fases líquida y vapor para el régimen estacionario a reflujo total, obtenidos con el modelo pistón, el modelo simplificado y el modelo completo con los datos siguientes:

$$B^0 = 470 \text{ mol}; x_B^0 = 0.18 \text{ y } Q_B = 970 \frac{\text{cal}}{\text{s}}$$

Se observa que gracias a que en el modelo completo se considera el balance de energía es igualmente posible obtener los perfiles de temperatura de las fases líquida y vapor.

La figura 5.4 representa las curvas de variación respecto al tiempo, de los perfiles de composición calculados de las fases líquida y vapor, con las condiciones de operación siguientes:

$$B^0 = 615 \text{ mol}; x_B^0 = 0.32; Q_B = 735 \text{ cal/s y } R = 2.5.$$

La columna está compuesta de elementos empacados separados por los redistribuidores, se ha trazado la evolución de la composición en el nivel de cada uno de ellos.

5.8 Explotación Numérica del Modelo

Ahora se prueban los algoritmos que se desarrollaron para el tratamiento numérico y los modelos de simulación de una columna de destilación por lotes empacada que se presentaron en la sección 5.3. Los algoritmos se basan en un procedimiento de discretización. Las ecuaciones de los modelos fueron discretizadas por el método de diferencias finitas centrales en las cuales el método implícito fué usado para las ecuaciones diferenciales parciales. En todos los casos, el sistema de ecuaciones **no lineales** resultantes tiene la forma de una **matriz tridiagonal**. Este sistema no lineal de ecuaciones fué resuelto por una técnica de

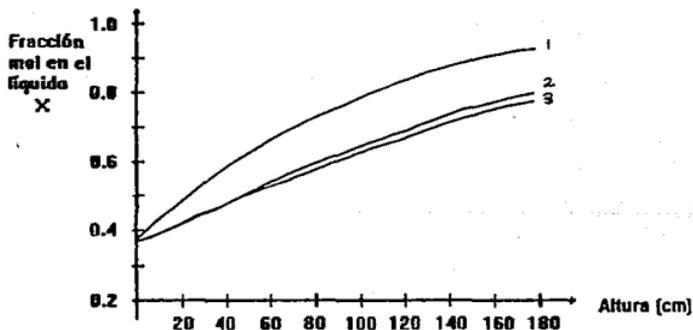
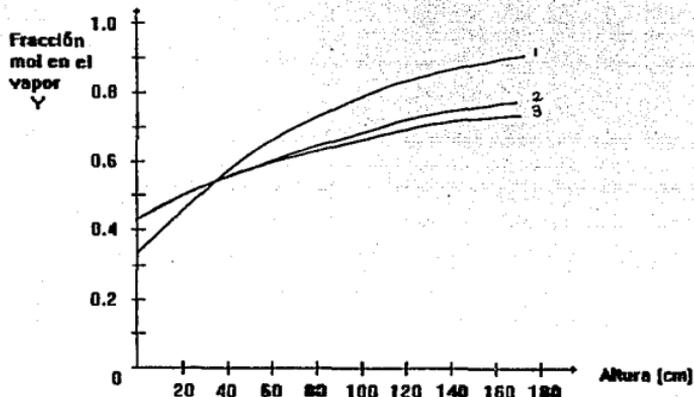


Figura 5.3: Operación de la columna en régimen estacionario a reflujo total. Perfiles de composición de las fases líquida y vapor: curva 1, modelo pistón; 2, modelo completo; 3, modelo simplificado.

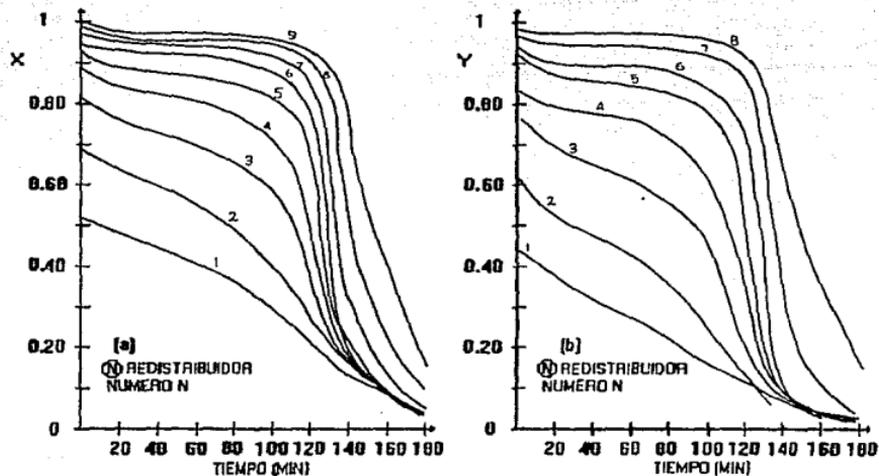


Figura 5.4: Operación en régimen no estacionario: evolución respecto al tiempo del perfil de composición (a) de la fase líquida y (b) de la fase vapor.

Tabla 5.1: Condiciones de operación

Variable	Exp. A	Exp. B	Exp. C	Exp. D
B^0	513	500	435	563
x_B^0	0.28	0.25	0.13	0.25
Q_B	928	682	951	993
R	∞	2	∞	3.8

relajación.

Se estudió la influencia de los parámetros numéricos y algunas suposiciones físicas en el tiempo de cálculo, estabilidad, convergencia y espacio de memoria de computadora ocupado por los algoritmos. Un programa de experimentos fué llevado a cabo en una columna de destilación por lotes no adiabática a escala piloto para probar que tan adecuado es el modelo. Se estudió la sensibilidad del modelo a los principales parámetros fisicoquímicos.

Se presentan comparaciones entre los perfiles de temperatura y composición medidos y los obtenidos con la simulación basados en parámetros físicos identificados.

Al revisar la literatura concerniente a la destilación por lotes se encontró que ya se han desarrollado varios modelos de simulación de la operación a reflujo total y en régimen no permanente, a diversos niveles de complejidad en función de las simplificaciones admitidas. Es evidente que los algoritmos de tratamiento numérico dependen de la estructura de los modelos considerados. Este Capítulo concierne a los métodos numéricos enfocados de manera que sea posible la comparación de los resultados del modelo con los valores obtenidos experimentalmente en una planta piloto.

Al principio de este Capítulo se presentaron los métodos de resolución de los modelos para los dos modos de operación de manera que al escoger los factores se determine el objetivo de estos algoritmos. Particularmente se estudia la influencia de los parámetros en la duración y precisión de los cálculos y de esta manera las simplificaciones hechas aporten la introducción de hipótesis complementarias.

Esta parte concierne al análisis de adaptación de los modelos con los resultados experimentales y al estudio de su sensibilidad a las variaciones de los principales parámetros fisicoquímicos; para esto partimos de cuatro experimentos que se han escogido como ejemplo y cuyas condiciones de operación aparecen en la tabla 5.1.

5.9 Método de Solución Numérica

5.9.1 Solución Numérica de las Ecuaciones en Régimen Estacionario

En régimen estacionario, las ecuaciones de operación de la columna corresponden a la derivadas con respecto a una sola variable independiente: la altura z en la columna; y son por consiguiente ecuaciones diferenciales ordinarias. En el modelo completo hay seis ecuaciones diferenciales para seis variables dependientes: x , y , T_L , T_V , L , V . En el modelo simplificado no hay más que dos ecuaciones diferenciales para dos variables dependientes: x , y . En todo caso, la resolución de las ecuaciones diferenciales tienen un problema de condiciones en los límites. Los métodos para conducir a las condiciones iniciales requieren de una tediosa solución por tanteo en la que los resultados defraudan; por lo tanto se recurre a un método de diferencias finitas de tipo centrado

La columna está dividida en N incrementos iguales a ΔZ , los niveles de división están numerados de 0 a N partiendo de la base. Si U es una de las variables consideradas, sus derivadas en el nivel j se estiman con ayuda de las relaciones siguientes:

para $j = 1, \dots, N - 1$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Z}\right)_j = \frac{U_{j+1} - U_{j-1}}{2\Delta Z} \quad (5.62)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial Z^2}\right)_j = \frac{U_{j+1} - 2U_j + U_{j-1}}{2\Delta Z^2} \quad (5.63)$$

para $j = 0$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Z}\right)_0 = \frac{-3U_0 + 4U_1 - U_2}{2\Delta Z} \quad (5.64)$$

para $j = N$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Z}\right)_N = \frac{U_{N-2} - 4U_{N-1} + 3U_N}{2\Delta Z} \quad (5.65)$$

En ocasiones, para evitar la anulación de elementos diagonales de la matriz los coeficientes discretizados de las ecuaciones $\left(\frac{\partial U}{\partial Z}\right)$, se reemplazan por $\frac{U_{j+1} - U_j}{\Delta Z}$ que es más adecuado que reemplazarlos por $\frac{U_{j+1} - U_{j-1}}{2\Delta Z}$.

El reemplazo de las derivadas con las diferencias finitas por medio de las ecuaciones anteriores, permite sustituir las ecuaciones diferenciales por ecuaciones algebraicas, estas

últimas son resueltas por un método de relajación que se auxilia con un algoritmo de inversión de las matrices tridiagonales.

El sistema de las ecuaciones discretizadas se pone fácilmente bajo la forma

$$A \cdot X = B$$

donde X es el vector de los términos independientes (incógnitas), A es una matriz tridiagonal y B es el vector solución. A y B no dependen implícitamente de X .

De hecho, la matriz tridiagonal A es la sobreposición de la misma matriz tridiagonal y las variables dependientes que tenemos (seis con el modelo completo, dos con el modelo simplificado) y, de manera análoga, el vector B es la sobreposición de los mismos vectores y las variables dependientes que tenemos.

El vector X se corrige al reemplazarlo por el vector

$$(1 - \omega)X + \omega A^{-1} \cdot B$$

Naturalmente, el cálculo de $A^{-1} \cdot B$ se basa en la descomposición de la matriz A y del vector B , en las mismas partes que hay de variables dependientes. ω designa un factor de relajación escogido a priori. De la corrección del vector X , se deduce una corrección de la matriz A y una corrección del vector B .

Esta triple corrección está atraída por una inicialización de X , ella se repite exhaustivamente hasta la convergencia.

5.9.2 Solución Numérica de las Ecuaciones en Régimen no Estacionario

En la operación de la columna en régimen no estacionario aparece una segunda variable independiente: el tiempo t .

Las ecuaciones de operación de la columna en este caso son *ecuaciones diferenciales parciales*. Para resolver este tipo de ecuaciones se hace uso de un método de diferencias finitas de tipo implícito. Las derivadas de una variable U , en el nivel j y en el instante k , se estiman con la ayuda de las relaciones siguientes:

para $j = 1, \dots, N - 1$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_{j,k} = \frac{U_{j,k+1} - U_{j,k}}{\Delta t} \quad (5.66)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Z}\right)_{j,k} = \frac{U_{j+1,k} - U_{j-1,k}}{2\Delta Z} \quad (5.67)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial Z^2}\right)_{j,k} &= \frac{W}{\Delta Z^2} (U_{j+1,k+1} - 2U_{j,k+1} + U_{j-1,k+1}) + \\ &+ \frac{1-W}{\Delta Z^2} (U_{j+1,k} - 2U_{j,k} + U_{j-1,k}) \end{aligned} \quad (5.68)$$

Donde W es un factor de ponderación¹, al cual se le da el valor 1/2 propuesto por Crank Nicholson;

para $j = 0$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Z}\right)_{0,k} = \frac{-3U_{0,k} + 4U_{1,k} - U_{2,k}}{2\Delta Z} \quad (5.69)$$

para $j = N$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Z}\right)_{N,k} = \frac{U_{N-2,k} - 4U_{N-1,k} + 3U_{N,k}}{2\Delta Z} \quad (5.70)$$

Con este método, se previene que no es necesario unir la elección del incremento Δt con aquel del incremento ΔZ .

La operación de la destilación por lotes se efectúa en un tiempo relativamente largo, lo que obliga a escoger un Δt grande, eso mismo es posible después de haber escogido un ΔZ pequeño para asegurar una precisión suficiente.

Las ecuaciones algebraicas obtenidas con el reemplazo de las ecuaciones diferenciales por las derivadas con las diferencias finitas a régimen no permanente, están arregladas en una forma tal que es fácil calcular los valores de las incógnitas que corresponden a los diversos niveles e instantes $k+1$, cuando se calculan los valores de aquellas que corresponden a los diversos niveles y a los diversos instantes k .

Una vez más, los cálculos se llevan a la *inversión* de las matrices tridiagonales; para efectuarlos, es necesario disponer de los valores de las incógnitas que corresponden a los diversos niveles en la columna y al instante cero. Para esos valores, se proporciona la forma de resolución numérica de las ecuaciones en régimen estacionario.

¹ como en estadística, es un índice que sitúa a cada uno de los elementos considerados en un lugar proporcional a su importancia real

5.9.3 Selección de los Métodos Numéricos para la Solución de las Ecuaciones

Si lo que se desea es alcanzar una precisión satisfactoria en un tiempo de cálculo razonable, es necesario escoger bien entre las numerosas posibilidades de métodos numéricos aplicables para resolver los sistemas de ecuaciones resultantes. El desarrollo del método numérico, depende sobre todo de la selección de los incrementos de altura de la columna ΔZ y de los incrementos de tiempo Δt , que son los parámetros principales de la discretización de las ecuaciones diferenciales.

También la selección está en función de las ecuaciones que se utilicen para discretizar las derivadas; por ejemplo, no es posible efectuar la discretización después de haber aplicado ciertas reglas de derivación. Depende igualmente de la manera de aplicar el método para resolver las ecuaciones discretizadas.

Así es que la solución de las ecuaciones discretizadas de régimen permanente está en función directa de los valores iniciales que se le asignan a las variables desconocidas, del factor de relajación ω y del criterio que se toma para decidir si la convergencia ha sido alcanzada o no.

Es necesario señalar que la menor modificación hecha a las ecuaciones diferenciales, ya sea despreciar ciertos términos o bien reemplazarlos por aproximaciones, puede influir mucho en los tiempos de cálculo; pero de igual manera podría no afectar mucho a los resultados.

Para decidir qué método de resolución conviene se han hecho ensayos, considerando los medios de cálculo que se disponen actualmente y por otra parte los valores de los parámetros físicos concernientes: es decir, los que corresponden a los resultados experimentales que se han obtenido².

La columna que se utilizó está compuesta de elementos de empaque separados por redistribuidores equipados con tomas de muestras; esto nos conduce a escoger un número N de intervalos de discretización en el espacio igual a un múltiplo de 8.

Para las ecuaciones discretizadas de régimen permanente, debemos de admitir que la convergencia se alcanza cuando las correcciones que se hacen a los valores de las variables desconocidas, son inferiores en valor relativo a 10^{-4} .

Con el modelo simplificado en régimen permanente, la rapidez de convergencia depende poco de los valores iniciales que se dan a las variables desconocidas.

Con el modelo, iniciando con un número de incrementos de altura de la columna N igual a 24 y variando el factor de relajación ω , así como los parámetros fisicoquímicos con-

²Descritos más adelante.

cernientes, se observa que la convergencia se alcanza en promedio:

después de 200 iteraciones	para $\omega = 0.1$
después de 280 iteraciones	para $\omega = 0.6$
después de más de 450 iteraciones	para $\omega = 0.7$

El valor óptimo de ω aparentemente se sitúa alrededor de 0.1. Empezando con $\omega = 0.1$ y variando N así como los valores de los parámetros físicos, se observa que la convergencia se obtiene en promedio:

después de 200 iteraciones y 56 s	para $N = 16$
después de 200 iteraciones y 57 s	para $N = 24$
después de 110 iteraciones y 61 s	para $N = 48$

Cuando se pasa de $N = 24$ a $N = 48$ el volumen de la memoria ocupada pasa de 11.5 KB a 12 KB; y los resultados son afectados en promedio hasta la tercera cifra significativa.

Para los cálculos definitivos conservamos:

$N = 24$ y $\omega = 0.1$

Con el modelo completo a régimen estacionario³, no es posible una convergencia satisfactoria de las ecuaciones discretizadas aunque los valores iniciales dados a las incógnitas sean razonables. Una convergencia satisfactoria quizá sea posible si los valores iniciales dados son los obtenidos con el modelo simplificado.

Una vez que se tienen los resultados del modelo, es posible un ahorro de tiempo de cálculo si:

- se admite una función simple (lineal) de la distribución de la pérdida de energía total a lo largo de la columna,
- si se desprecia el término de transferencia de calor debido a la dispersión de materia, y
- si se aplica a los términos diferenciales de entalpía la regla de derivación de funciones compuestas antes de la discretización.

Con el modelo, se inicia estableciendo un número de incrementos de altura $N = 24$ y se varía el factor de relajación ω así como los valores de los parámetros físicos; la convergencia se alcanza en promedio:

después de más de 500 iteraciones	para $\omega = 0.2$
después de 270 iteraciones	para $\omega = 0.3$

³Condición de reflujo total.

después de 320 iteraciones para $\omega = 0.5$
 después de más de 500 iteraciones para $\omega < 0.6$

El valor óptimo de ω aparentemente está alrededor de 0.3.

Primero se fija $\omega = 0.3$, se varía N y los parámetros físicos, se observa que la convergencia se alcanza en promedio:

después de un número muy alto de iteraciones para $N = 16$
 después de 270 iteraciones y 7 min para $N = 24$
 después de 230 iteraciones y 7 min 30 s para $N = 32$
 después de 210 iteraciones y 8 min 30 s para $N = 48$

Cuando se pasa de $N = 24$ a $N = 48$, el volumen de la memoria ocupada pasa de 27 KB a 31.5 KB; y los resultados son afectados en promedio hasta la tercera cifra significativa.

Para los cálculos definitivos se conserva $N = 24$ y $\omega = 0.3$.

En el cálculo de régimen no estacionario, el tiempo total de la destilación es de tres horas. Entonces se mantiene un incremento de tiempo $\Delta t = 0.5$ s.

Con los medios de cálculo que se disponen es complicado experimentar con valores más pequeños, pero con valores superiores aparece una inestabilidad en los cálculos.

Al principio, el uso de un método implícito de datos asegura que una disminución del Δt o del ΔZ debe mejorar la precisión de los cálculos. De hecho se observa que esta garantía está limitada. De esta manera para $\Delta t = 0.5$ s, la disminución de ΔZ que corresponde al paso de $N = 24$ a $N = 48$ hace aparecer, en ciertos casos, las inestabilidades. Sin duda, este fenómeno se explica con los errores ocasionados por el aumento de volumen de los cálculos que implica el hecho de disminuir el ΔZ .

Para los cálculos definitivos se conserva $\Delta t = 0.5$ s y $N = 24$.

Con el modelo simplificado, el volumen de memoria entonces ocupado es de 15 KB (en vez de 15.5 KB para $N = 48$) y para representar 3 horas de operación, son necesarios en promedio 19 minutos de tiempo de cálculo.

5.10 Sensibilidad del Modelo a los Parámetros Fisi-coquímicos

Para efectuar los cálculos, se evaluaron los parámetros siguientes: $K_V, h_L, h_V, D_L, D_V, U$.

Para esta evaluación se recurre a la literatura, el único inconveniente es que las correlaciones propuestas se aplican mejor a columnas de absorción que a columnas de destilación.

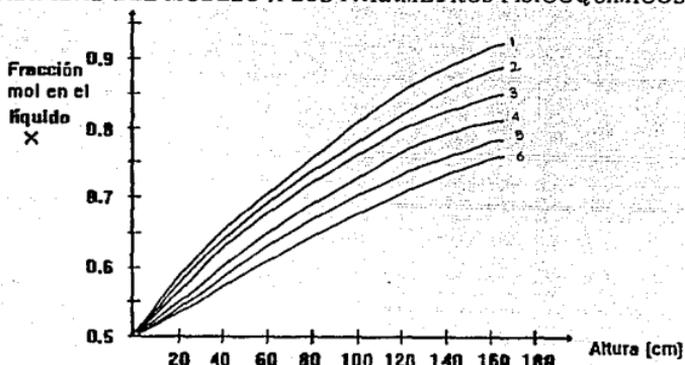


Figura 5.5: Influencia de la variación de K_V en el perfil de x calculado con el modelo completo (experimento A): $\alpha = K_V / K_{V\text{calculado}}$; curva 1, $\alpha = 2.90$; 2, $\alpha = 2$; 3, $\alpha = 1.4$; 4, $\alpha = 1$; 5, $\alpha = 0.8$; 6, $\alpha = 0.5$.

Por otra parte, el parámetro más importante para la simulación de la operación de la columna, es el coeficiente de transferencia de masa entre las fases líquida y vapor, la correlación que da la literatura para el cálculo del coeficiente es para un modelo mucho más simple (modelo pistón) que lo que se propone utilizar aquí.

En vista de obtener los parámetros más convenientes para los experimentos que se han hecho y modelos que se han conservado, se emprendió un estudio sistemático de la sensibilidad de los modelos a las variaciones de los parámetros. Tales variaciones se obtuvieron multiplicando o dividiendo por los factores constantes a las expresiones dadas de los parámetros en la literatura, y que nos sirven de referencia.

Se estudió la sensibilidad del modelo a las variaciones de K_V , D_L , D_V y U así como su influencia sobre los resultados de los cálculos en régimen estacionario.

La variación de K_V provoca una variación muy grande en los perfiles de las fracciones mol.

Cuando K_V aumenta, los perfiles calculados tienden a los obtenidos experimentalmente. Como ejemplo, las figuras 5.5 y 5.6 muestran como varían las concentraciones de ciclohexano en la fase líquida y vapor.

Indican que para evaluar K_V se debe incluir un término que involucre la resistencia de la transferencia de materia del lado del gas y un término análogo para la fase líquida.

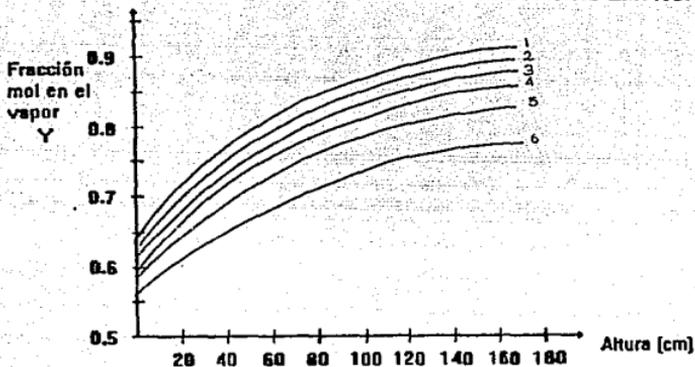


Figura 5.6: Influencia de la variación de K_V en el perfil de y calculado con el modelo completo (experimento A): $\alpha = K_V / K_{V,calculado}$; curva 1, $\alpha = 2.9$; 2, $\alpha = 2$; 3, $\alpha = 1.4$; 4, $\alpha = 1$; 5, $\alpha = 0.8$; 6, $\alpha = 0.5$.

Se observó que la contribución del término de transferencia de masa del lado del líquido es despreciable.

Los resultados calculados no son muy sensibles a la variación de D_L como lo muestran las figuras 5.7 y 5.8. Por el contrario son mucho más sensibles a la variación de D_V .

Las figuras 5.9 y 5.10 muestran que el efecto obtenido al aumentar D_V es contrario al que se obtiene al aumentar K_V .

Las variaciones de U no son de mucha importancia. Lo que se explica con la leve diferencia entre las temperaturas de las fases líquida y vapor en las condiciones en que se hizo el estudio.

La retención de la fase vapor h_V se calcula a partir de h_L y del porcentaje de espacio libre en la columna empacada, esto por consiguiente hace variar h_L .

El efecto de una variación de h_L sobre los resultados de los cálculos en régimen estacionario es difícil de diferenciar del de variación del coeficiente de dispersión; por lo tanto se ha estudiado el efecto de tal variación en los resultados de los cálculos en régimen no estacionario.

Las figuras 5.11 y 5.12 muestran que para el sistema estudiado y para una columna empacada donde las retenciones son normalmente menores que en las columnas de platos, las variaciones de la retención del líquido (y por consiguiente también las variaciones de la

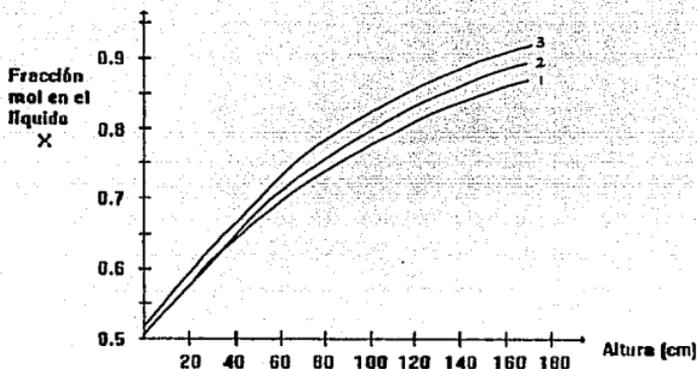


Figura 5.7: Influencia de la variación de D_L en el perfil de x con el modelo completo (experimento A): $\alpha = D_L/D_{Lcalculado}$; curva 1, $\alpha = 0.1$; 2, $\alpha = 1$; 3, $\alpha = 10$.

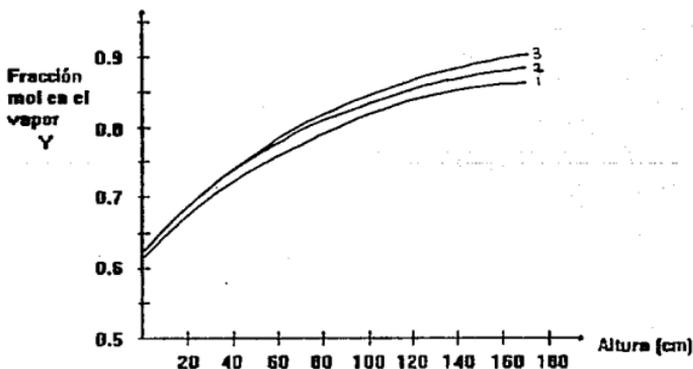


Figura 5.8: influencia de la variación de D_L en el perfil de y con el modelo completo (experimento A): $\alpha = D_L/D_{Lcalculado}$; curva 1, $\alpha = 0.1$; 2, $\alpha = 1$; 3, $\alpha = 10$.

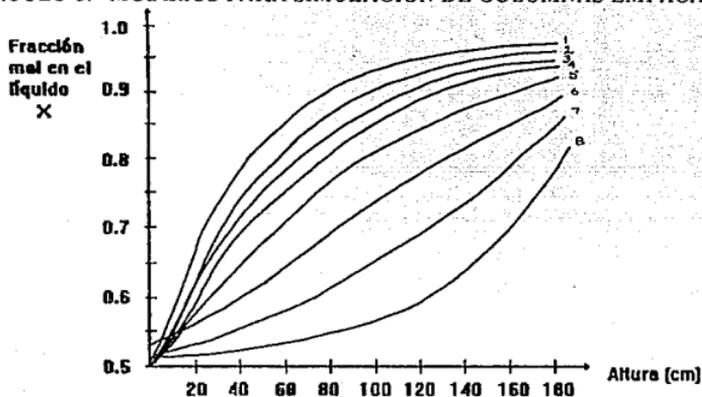


Figura 5.9: Influencia de la variación de D_V en el perfil de x calculado con el modelo completo (experimento A): $\alpha = D_V/D_{V\text{calculado}}$; curva 1, $\alpha = 0.1$; 2, $\alpha = 0.25$; 3, $\alpha = 0.33$; 4, $\alpha = 0.5$; 5, $\alpha = 1$; 6, $\alpha = 2$; 7, $\alpha = 4$; 8, $\alpha = 10$.

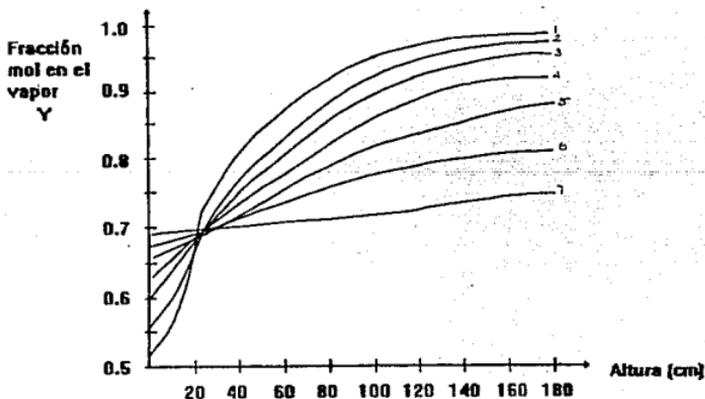


Figura 5.10: Influencia de la variación de D_V en el perfil de y calculado con el modelo completo (experimento A): $\alpha = D_V/D_{V\text{calculado}}$; curva 1, $\alpha = 0.1$; 2, $\alpha = 0.25$; 3, $\alpha = 0.5$; 4, $\alpha = 1$; 5, $\alpha = 2$; 6, $\alpha = 4$; 7, $\alpha = 10$.

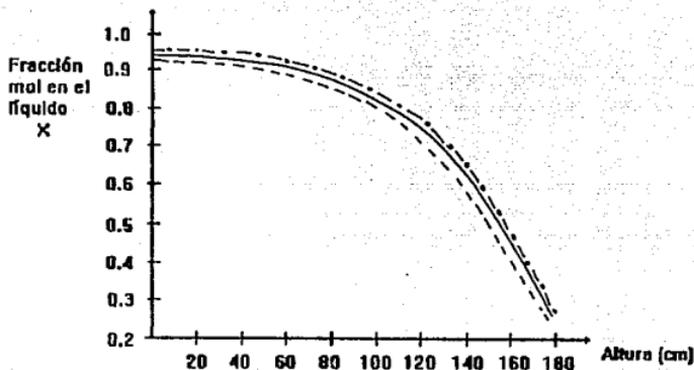


Figura 5.11: Influencia de la variación de h_L en x para el redistribuidor n°8 (experimento B): $\alpha = h_L/h_{Lcalculado}$; — · — ·, $\alpha = 0.33$; · · · · ·, $\alpha = 1$; - - -, $\alpha = 3$.

retención de gas), tienen efecto poco importante a condición de que se encuentren en ciertos límites (que se indican en las figuras). por el contrario, cuando se salen de los límites, los resultados de los cálculos se hacen totalmente inaceptables.

Por último se indica que el modelo completo incluye un término que representa las pérdidas térmicas; los resultados que incluyen el modelo dependen también de la evaluación de este término.

Los experimentos que se realizaron demuestran que las pérdidas térmicas totales son un factor importante, la manera de distribuir esas pérdidas según la altura de la columna es de poca importancia (salvo que se descarte una distribución demasiado irregular) En este modelo, como una manera de simplificar, se asume una distribución lineal de las pérdidas térmicas.

5.11 Verificación de los Modelos

5.11.1 Descripción del Equipo

Una serie de experimentos se realizaron en una planta piloto para verificar la validez del modelo. La instalación comprende de un rehervidor de 80 litros, una columna empacada,

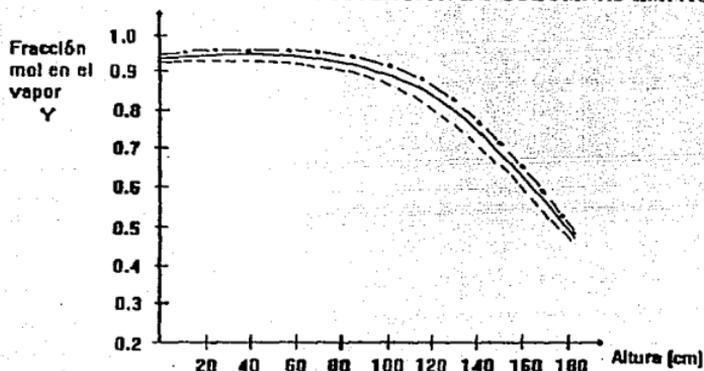


Figura 5.12: Influencia de la variación de h_L en y para el redistribuidor $n^{\circ}8$ (experimento B): $\alpha = h_L/h_{L\text{calculado}}$; \cdots , $\alpha = 0.33$; $\cdots\cdots$, $\alpha = 1$ $-\cdots-$, $\alpha = 3$.

un condensador total y accesorios que permiten controlar la operación del equipo.

La columna se compone de secciones de vidrio de 150 mm de diámetro interior y 245 mm de altura separadas con un redistribuidor de líquido. La columna está empacada con anillos Raschig dispuestos a granel (random packing) de 15 mm.

Se efectúan dos experimentos: uno con el objeto de estudiar el fenómeno a reflujo total y el otro con el objeto de analizar la operación de la columna en régimen no permanente; es decir, con retiro de destilado. En todos los casos, los experimentos se realizan con relación de reflujo y con suministro de calor al rehervidor constantes.

Además se cuenta con termómetros en diversos puntos del equipo, especialmente en la parte empacada de la columna. Se hacen tres grupos de resultados experimentales. El primer grupo corresponde a la operación a reflujo total y reúne los perfiles de concentración y de temperatura de las fases líquida y vapor cuando se alcanza el estado estacionario. Los otros dos reúnen los resultados que corresponden a la operación de la columna cuando se retira destilado; es decir, la operación a régimen no permanente; donde el segundo grupo describe la evolución respecto al tiempo de los perfiles de concentración y temperatura (discretizados en nueve niveles). El tercer grupo reúne las medidas de composición y temperatura del rehervidor, de manera que al conocer la masa y concentración del destilado colectado sea posible seguir el avance de la destilación.

5.11.2 Comparación de los Perfiles Calculados con los Experimentales

Se empleó la mezcla binaria tolueno-ciclohexano: el equilibrio líquido vapor se representa por las expresiones propuestas por Hala y sus colaboradores[54].

Se observó que los resultados obtenidos con el modelo simplificado y con el modelo completo, son particularmente sensibles a las variaciones del coeficiente global de transferencia de masa K_V y del coeficiente de dispersión de la fase vapor D_V . Es posible descartar los resultados calculados de los resultados experimentales al aumentar el valor de K_V obtenido de las correlaciones que sirven de referencia, así como al disminuir el valor de D_V . Un estudio sistemático para diversas condiciones de operación, permite demostrar que los mejores resultados se obtienen al multiplicar el coeficiente de transferencia de masa global K_V obtenido con las correlaciones de referencia, por un factor cercano a 2.6 (o bien, a k_V ya que la resistencia a la transferencia de masa del lado del líquido es despreciable), así como al dividir entre un factor cercano a 10 el coeficiente de dispersión de la fase vapor D_V .

Los resultados obtenidos se grafican en las figuras 5.13 y 5.14; representan los perfiles de composición de las fases líquida y vapor calculados con los modelos simplificado y completo a régimen estacionario (reflujo total) y los datos obtenidos experimentalmente.

Por último, describen como una indicación, los resultados calculados con el modelo pistón y con la expresión de K_V . Vemos que tanto el modelo simplificado como el modelo completo, utilizan las expresiones "corregidas" de los parámetros fisicoquímicos; dan resultados similares y notablemente mejores que los obtenidos con el modelo pistón y las expresiones "no corregidas" de los parámetros.

También el modelo completo permite evaluar los perfiles de temperatura; estos se comparan con los perfiles experimentales en las figuras 5.15 y 5.16.

Los resultados experimentales en régimen no permanente, están bastante bien representados por el modelo simplificado cuando se utilizan los parámetros fisicoquímicos en los resultados experimentales a régimen estacionario. Esto se muestra en las figuras 5.17 y 5.18.

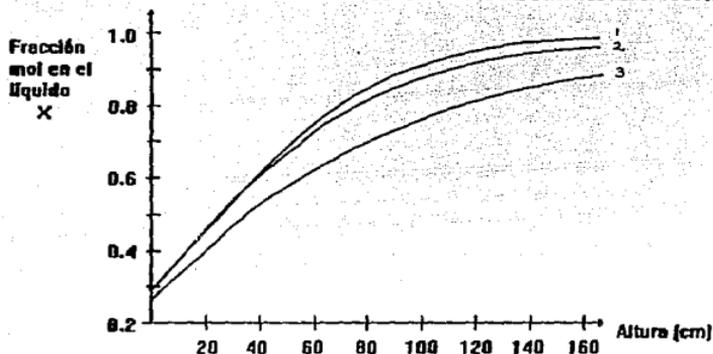


Figura 5.13: Comparación de los modelos y los resultados experimentales con ayuda de los parámetros nuevos: composición de la fase líquida (experimento C); curva 1, modelo completo; 2, modelo simplificado; 3, modelo pistón.

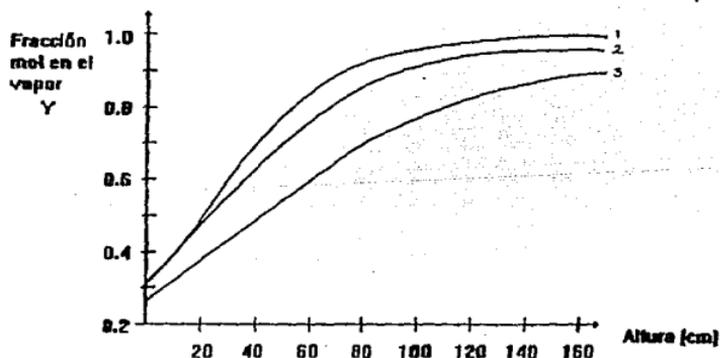


Figura 5.14: Comparación de los modelos y los resultados experimentales con ayuda de los parámetros nuevos: composición de la fase vapor (experimento C); curva 1, modelo completo; 2, modelo simplificado; 3, modelo pistón.

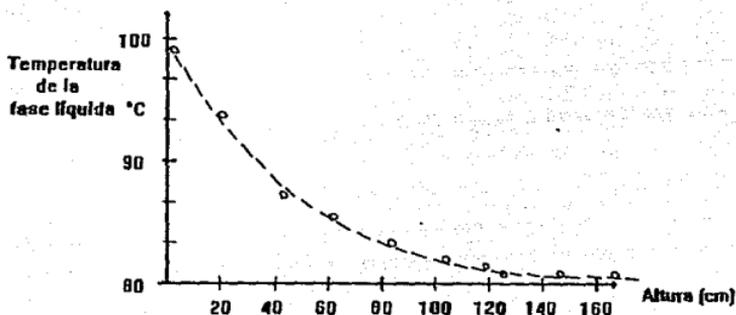


Figura 5.15: comparación de los perfiles calculados y los medidos de temperatura (experimento C): - - -, perfil calculado de la fase líquida; o, valores medidos.

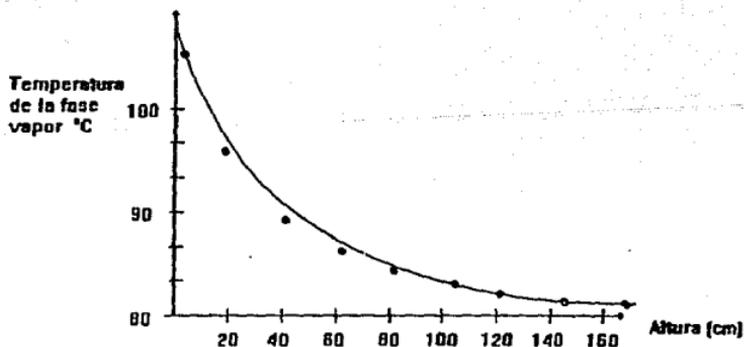


Figura 5.16: Comparación de los perfiles calculados y los medidos de temperatura (experimento C): - - -, perfil calculado de la fase vapor; •, valores medidos.

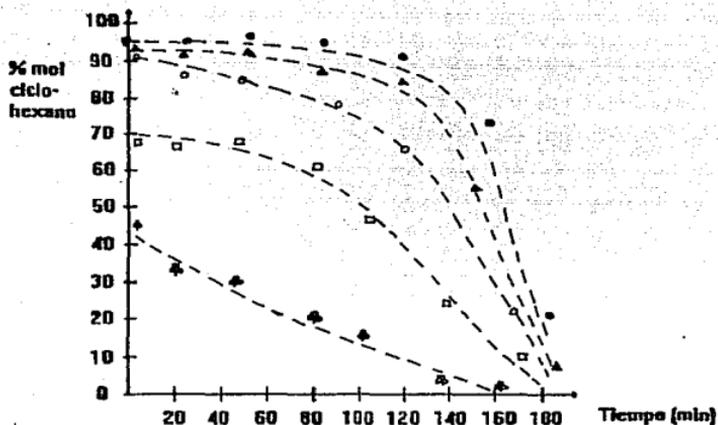


Figura 5.17: Comparación de los perfiles calculados y medidos: régimen no estacionario, fase líquida (experimento D); — —, perfiles calculados; ●, medida en el redistribuidor 9; △, medida en el redistribuidor 7; ○, medida en el redistribuidor 5; □, medida en el redistribuidor 3; ♣, medida en el redistribuidor 1.

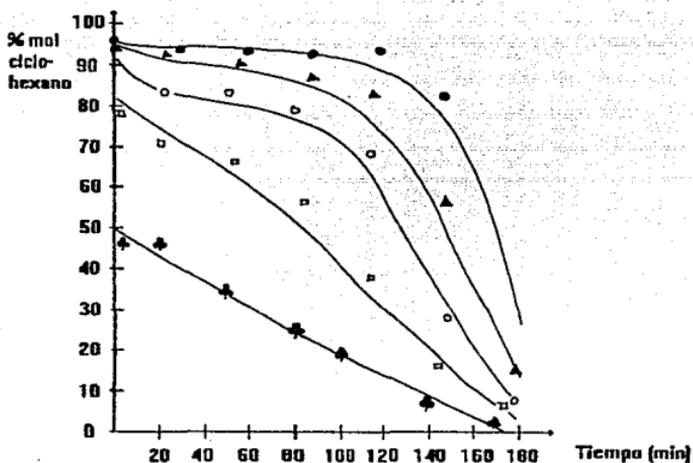


Figura 5.18: Comparación de los perfiles calculados y medidos: régimen no estacionario, fase vapor (experimento D); —, perfiles calculados; ●, medida en el redistribuidor 9; ▲, medida en el redistribuidor 7; ○, medida en el redistribuidor 5; □, medida en el redistribuidor 3; ◆, medida en el redistribuidor 1.

Capítulo 6

Análisis de los Modelos de Simulación

Las bases de estudio generales sobre destilación por lotes que adoptan los investigadores son sobre métodos globales y generalización de la ecuación de Rayleigh, o bien el método de cálculo etapa por etapa.

Este último consiste en escribir las ecuaciones del balance de materia y energía de cada plato en la columna, en el rehervidor y en el condensador, completando los términos de variación del perfil de concentración y de temperatura de la columna. Las soluciones se obtienen por integración numérica de un sistema de ecuaciones diferenciales.

En este Capítulo se resumen las características esenciales de los modelos presentados en esta tesis.

6.1 Modelo de Boston

6.1.1 Consideraciones

La operación de una columna de destilación por lotes consiste de una serie de pasos de operación, cada uno de los cuales tiene diferentes especificaciones. Boston establece que para simular realmente la operación, el sistema debe ser adaptable a todas las especificaciones fortuitas de operación; ya sea el cambio de la relación de reflujo, la descarga de un acumulador de producto, retiro de destilado por una corriente lateral o incluso adicionar más material al rehervidor.

6.1.2 Suposiciones

Se asumen etapas de equilibrio con retención líquida molar constante. Se desprecia la retención del vapor y no se considera la hidráulica de la columna. Se desprecia la influencia de la temperatura en la presión, composición, valor de K , Las entalpías del vapor y líquido y en la densidad del líquido. Se asume que los flujos, composiciones, entalpías, localización de las corrientes de alimentación, localización de los flujos molares de las corrientes de los productos, el perfil de la presión de la columna y los volúmenes de las retenciones están especificados. En resumen: se asume que todo lo requerido para especificar completamente la operación de la columna se mantiene constante.

6.1.3 Análisis de Operación

El diseño del sistema se basa en la suposición de que la operación real de una columna es una serie de pasos de operación casi independientes; la ocurrencia de algún evento marca el final de un paso de operación y el comienzo de uno nuevo. Las condiciones de la columna al final de un paso de operación, en términos de los perfiles de temperatura y composición, es la base para el estado inicial al comienzo de uno nuevo.

Al principio de un paso de operación puede ocurrir cualquiera de los siguientes eventos: El rehervidor puede ser cargado con material de composición especificada (inicialmente o durante la operación); cualquier acumulador puede ser drenado; la columna puede ser operada a reflujo total a una velocidad de ebullición especificada, basada en la carga más reciente, en el contenido de la columna durante la operación o una combinación de ambas; y un depósito de alimentación puede ser recargado.

También se puede especificar para la duración de un paso de operación que se alimenta material de los depósitos a los platos, al condensador o al rehervidor; que se adiciona o se retira calor de los platos a velocidades dadas; que la columna pierde calor debido a la operación no adiabática y que los productos líquido se retiran de los platos y se alimentan a los acumuladores a velocidades determinadas.

6.1.4 Especificaciones

Es necesario especificar número de etapas, retenciones, presiones, carga inicial y modos opcionales para las propiedades físicas, modelos para la evaluación de las propiedades físicas como la entalpía, densidades de líquidos, fugacidades de vapor y líquido así como las correlaciones para calcular el coeficiente de actividad del líquido además de las ecuaciones

de estado.

También deben fijarse la relación de reflujo, velocidad de destilación, velocidad de ebullición a reflujo total, criterio de finalización de un paso de operación. Se debe especificar si el cálculo se va a realizar bajo la condición de reflujo total o si el acumulador de producto va a ser drenado, etc.

6.1.5 Ecuaciones del Modelo

Las ecuaciones consisten de los balances en régimen no permanente de materia y entalpía; estas son el balance de materia para cada componente, el balance de materia total, el balance de entalpía, el equilibrio de fases y la ecuación que representa la retención en la columna. Las relaciones de equilibrio de fases se dan sólo para una etapa de equilibrio.

Estas ecuaciones deben ser resueltas para los perfiles de composición, temperatura, flujos y retención al final de cada intervalo de tiempo.

6.1.6 Modelos para las Propiedades Físicas

La fuente principal para los datos de propiedades físicas es un banco de datos de componentes puros; sin embargo es posible omitir algunos y utilizar las ecuaciones de estado que incluye el sistema: Redlich-Kwong; Redlich-Kwong-Soave y la de Peng-Robinson; para la evaluación de la fugacidad del líquido de componentes puros se dispone de las funciones de Chao-Seader, Grayson-Streed; para evaluar los coeficientes de actividad incluye el modelo UNIQUAC; la entalpía del vapor y del líquido se evalúan con ecuaciones de estado así como la fugacidad de la mezcla líquida.

6.1.7 Métodos de Solución

Los balances no estacionarios de materia y entalpía forman un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas *no lineales* ordinarias. Los trabajos previos en la solución de estas ecuaciones se han basado principalmente en el uso de métodos *predictores* y métodos *predictores-correctores*. Una ventaja de estos métodos es que no se necesita realizar el equivalente de una solución completa de las ecuaciones a régimen permanente para cada paso de tiempo.

El método de integración considerado aquí es un método *predictor-corrector*

Las ecuaciones del balance total de materia se sustituyen en las ecuaciones del balance de materia y energía para cada componente obteniendo dos sistemas de ecuaciones dife-

renciales; uno que describe el perfil de concentración en la columna y el correspondiente al perfil de temperatura.

Las diferenciales de retención y entalpía se reemplazan por aproximaciones de diferencias finitas usando el operador ∂_t ; entonces las ecuaciones del balance total de materia y entalpía anteriores quedan de una manera simplificada, que para resolverlas se aplica un método predictor-corrector a las fracciones molares líquidas como variables primarias dependientes, usando la ecuación del balance de materia antes de aplicarle el operador ∂_t , para obtener sus derivadas con el tiempo; se usó una ecuación *predictora* con los valores de las fracciones mol y sus derivadas en uno o más puntos para predecir los valores de las fracciones mol al final de un incremento nuevo de tiempo.

Finalmente, ese mismo sistema de ecuaciones del balance de materia se usó con los valores resultantes para calcular las derivadas al final del incremento. Estas derivadas fueron empleadas en la ecuación *correctora* para así obtener una x *correctida*, y el procedimiento anterior se repitió en los casos donde el corrector fué iterado hasta la convergencia.

El método de cuarto orden de Adams-Moulton-Shell fué el más adecuado, ya que permitió el valor mayor de $(\Delta t)_{\text{máx}}$ en los límites de estabilidad. Se recomienda que los valores predictores y correctores sean modificados de manera que hicieran el método de cuarto orden, con lo cual se reduce el error de trunque, sin reducir substancialmente el intervalo de estabilidad.

Una ventaja de los métodos predictores-correctores es que no es necesario iterar hasta la solución de las ecuaciones de operación en cada paso de tiempo. Esto es, el número de veces que deben ser empleadas las ecuaciones (incluyendo los modelos de propiedades físicas) es el mismo de iteraciones. Distefano demostró que para el método de Adams-Moulton-Shell, una sola aplicación del corrector es preferible ya que las aplicaciones adicionales no aumentan el intervalo de estabilidad significativamente.

6.1.8 Ejemplo de Simulación

Se utilizó una columna de destilación equipada con un condensador total, ocho etapas internas para separar una mezcla de cuatro componentes: Propano, butano, pentano y hexano. El objetivo es producir en cinco pasos de operación butano al 99.0% y hexano al 99.98% de pureza. En los dos primeros pasos se retira casi todo el propano; el segundo paso de separación de propano se termina cuando la fracción mol del siguiente componente más pesado, butano alcanza una composición de 0.985 en el destilado.

6.1.9 Observaciones

Los algoritmos desarrollados se han aplicado exitosamente a cálculos de varios procesos de separación a régimen permanente.

El algoritmo resultante es eficiente y puede particularmente manejar sistemas con un intervalo angosto de puntos de ebullición tan bien como sistemas con intervalo amplio de puntos de ebullición, sistemas altamente no ideales así como cualquier condición factible de operación de la columna.

Los métodos *predictores-correctores* tienen dos efectos frustrantes que los hacen intractivos al compararlos con otros métodos. Primero, el sistema que tienen que resolver es muy rígido, debido a los amplios intervalos de volatilidades de los componentes o a las grandes diferencias de retención en los platos y el rehervidor.

La segunda característica no deseable de los métodos *predictores-correctores* es que no mantienen estrictamente el balance de material de un paso a otro, este error puede ser acumulado hasta niveles intolerables conforme la integración avanza. Esto puede solucionarse usando pasos de integración suficientemente pequeños.

6.2 Modelo de Fredenslund

6.2.1 Consideraciones

Este modelo simula el régimen no permanente como una sucesión de un número infinito de estados estacionarios de pequeña duración. Para cada intervalo de tiempo, la solución se lleva a cabo usando un modelo matemático correspondiente a la destilación continua; para esto divide el proceso de destilación por lotes en una sucesión de eventos discretos. Las condiciones de la columna en términos de temperatura y composición al final de un paso de operación, es la base para el estado inicial al principio de un nuevo paso de operación.

Se toma en cuenta la retención; se define una alimentación ficticia que representa en el programa de destilación continua a la carga de líquido en el rehervidor. Se considera retención molar constante. Si el periodo de tiempo es muy corto, se asume que las concentraciones de las corrientes de entrada y salida de cada etapa permanecen constantes correspondiendo al tiempo t_1 .

Se consideran tres situaciones para la retención del líquido: Cuando los platos (o empaque) y el condensador están secos inicialmente, pero posteriormente contienen cantidades dadas de retención; cuando se llenan inicialmente con líquido a la concentración apropiada y cuando se despreja la retención.

6.2.2 Suposiciones

Se asume que las especificaciones de la columna se mantienen constantes durante cada paso de operación; es decir flujos molares totales constantes en cada sección, balances de entalpía despreciables y efectos hidrodinámicos de los flujos de líquido y vapor despreciables. Por lo tanto la dinámica de arranque de la columna no puede ser simulada.

6.2.3 Análisis de Operación

El programa maneja hasta 10 componentes y hasta 30 etapas en una columna con un condensador parcial o total.

Datos que definen a la columna: Número de etapas, número de componentes, componentes identificadores, carga inicial y composición, presiones, retención y modelo del equilibrio líquido-vapor.

Simula el régimen no permanente como una sucesión de periodos cortos de tiempo en el cual se lleva a cabo un proceso de destilación continua.

6.2.4 Especificaciones

En todos los casos, el flujo de vapor y la relación de reflujo deben ser especificados, excepto cuando la estrategia de operación sea variar la relación de reflujo. Cuando se especifican las composiciones de destilado, puede especificar valores acumulativos o instantáneos.

También se debe incluir el intervalo de tiempo para cada paso de destilación continua. La elección de este valor es importante para la precisión de los resultados.

Hasta 10 productos destilados de varias longitudes de tiempo pueden especificarse. Las variables tales como el flujo de vapor y la relación de reflujo pueden escogerse para cada producto.

6.2.5 Ecuaciones del Modelo

De nuevo las ecuaciones son los balances en estado no estacionario de materia y energía.

Suponiendo retención molar constante en cada etapa y en el condensador, y escribiendo los balances de materia totales y por componente para régimen no permanente, tenemos para cada etapa n una ecuación diferencial para evaluar el cambio de la retención respecto al tiempo; también se obtiene una ecuación similar para cada componente.

Aplicando las suposiciones establecidas y usando el concepto de alimentación ficticia se obtienen las ecuaciones para simular al rehervidor (etapa 1): Son el balance de materia

total y el balance de materia para cada componente. En esta forma, cada etapa de una columna de destilación por lotes puede simularse por medio de un proceso de destilación continua.

6.2.6 Modelos de Propiedades Físicas

Se utilizaron los modelos UNIFAC y UNIQUAC para describir los coeficientes de actividad de la fase líquida y la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) para describir los coeficientes de fugacidad de la fase líquida y vapor.

6.2.7 Métodos de Solución

Este modelo simula la conducta dinámica por medio de estados cuasi-estables. La ventaja de este enfoque cuasi-estacionario sobre otros simuladores dinámicos es que se logra una drástica reducción del tiempo de computadora sin sacrificio de precisión.

Para un problema dado de simulación, el tiempo ocupado por la computadora dependerá del tamaño del incremento del Δt y del número de iteraciones del programa por cada incremento. La selección del Δt depende de la sensibilidad del problema. Normalmente se usó $\Delta t = 0.05$ h (ejemplo 1 y 2 o $\Delta t = 0.1$ h, ejemplo 3). Cuando los perfiles de la columna obtenidos en t_n son usados como suposición inicial para los perfiles en t_{n+1} , el programa converge en una o dos iteraciones.

El proceso por lotes se arranca en un periodo de tiempo t_i a t_0 . El proceso de estabilización asegura un perfil exacto de temperatura y composición para el tiempo inicial t_0 .

Estas condiciones para el tiempo t_0 se alcanzan cuando la columna se ha operado a reflujo total durante algún tiempo. Desde el punto de vista matemático el problema equivale a simular el proceso una vez con el programa de destilación continua a reflujo total.

El programa toma en cuenta dos clases de situaciones para el tiempo t_0 : Cuando toda la carga está en el rehervidor y cuando la columna tiene líquido de composición similar a la composición de la carga.

En el primer caso, la cantidad de líquido correspondiente a la retención total se toma de la carga inicial, tomando en cuenta que la cantidad de líquido que permanece en el rehervidor disminuirá. Los perfiles de temperatura y concentración a t_0 se obtienen de la simulación a reflujo total.

Se usa el método clásico de cálculo etapa por etapa y el método tradicional Runge-Kutta-Merson de cuarto orden, con tamaño de paso variable para la integración del tiempo. Este método puede ser derivado de alguna manera de las series de Taylor. El trunco del error es del orden de h^5 ; en este método se ha aumentado la región de estabilidad para valores de h variando desde 0 hasta aproximadamente 2.78.

Este método y sus ecuaciones correspondientes usan el valor en un punto para predecir los valores de las variables dependientes a un valor de la variable independiente (en este caso el tiempo) para un intervalo (por ejemplo, $\text{tiempo} = 0 + h$). Este nuevo valor es el punto de partida para predecir las variables dependientes en $0 + 2h$, etc.[56]

6.2.8 Ejemplos de Simulación

Para un sistema multicomponentes

Para la rectificación de una mezcla de 10 componentes en una columna con 22 platos y un condensador total. La relación de reflujo constante durante toda la operación, tiene un valor de 20, el flujo de vapor se fija a $36.63 \text{ mol } h^{-1}$. La cantidad del lote inicial es de 12.51 mol y la operación se simuló hasta que 1 mol quedaba en el rehervidor, el tiempo requerido para la rectificación es de 6.59 h. La retención total en la columna representa el 3% de la carga en el rehervidor. Suponé soluciones ideales.

Para un sistema binario

Se hicieron pruebas en una instalación piloto para el sistema ciclohexano-tolueno. Los cálculos se realizaron bajo las mismas condiciones de operación que los experimentos de Domenech y Enjalbert (1974). Se usó el modelo de UNIFAC para las predicciones de las propiedades del Equilibrio Líquido-Vapor (ELV). Se comprobó que estos resultados están en buen acuerdo con los valores publicados.

6.2.9 Observaciones

Las comparaciones entre los resultados de esta simulación, los datos experimentales y los resultados de otros modelos muestran un buen acuerdo. La eficiencia de este modelo no es influenciada por los procedimientos de integración del tiempo; además se ahorra mucho tiempo de computadora comparado con los procedimientos convencionales de destilación por lotes.

Las limitaciones de los modelos termodinámicos usados o las suposiciones de flujos de vapor constantes no representan mucho problema si se acopla el enfoque de régimen cuasi-estable a cualquier otro programa de destilación continua. Se observa que la suposición del flujo de vapor constante es de menor importancia comparada con las otras suposiciones siempre presentes en la simulación de la destilación por lotes.

Un acercamiento al régimen cuasi-estable tal como el presente en este modelo, no puede describir los efectos hidrodinámicos y de inercia térmica de la columna.

6.3 Modelo para Columnas Empacadas

6.3.1 Consideraciones

Se toma en cuenta el fenómeno de retromezclado en las fases líquida y vapor; este modelo puede ser usado para la simulación de sistemas reales donde las suposiciones de simplificación usuales no son aceptables. Los algoritmos permiten la determinación de la evolución de los perfiles de temperatura, concentración y velocidad de flujo en la fase líquida y en la fase vapor.

6.3.2 Suposiciones

Columna de altura Z , dividida en secciones de altura ΔZ ; un rehervidor total y un condensador total.

La presión se mantiene constante, pérdidas de carga despreciables, rehervidor como etapa de equilibrio teórica. El reflujo y el destilado se encuentran en su temperatura de ebullición.

Se consideran las pérdidas de calor por las paredes de la columna; la transferencia de calor entre las fases que fluyen y las paredes de la columna se da sólo por medio de la fase líquida; se desprecia la transferencia de calor por medio de la fase vapor.

Se desprecia la dispersión radial, se considera la dispersión en la dirección axial; se supone que el flujo de las fases es de tipo *pistón*.

6.3.3 Análisis de Operación

Las variables para describir la evolución del proceso en cada nivel de la columna, en el rehervidor y condensador son: Las composiciones y temperaturas de las fases líquida y vapor así como los flujos molares de las dos fases.

Las variables que constituyen las magnitudes de entrada como la energía que se suministra al rehervidor, la relación de reflujo, el calor que se retira del condensador y las pérdidas térmicas pueden determinarse experimentalmente o bien calcularse.

6.3.4 Ecuaciones del Modelo

Este modelo utiliza ecuaciones independientes para cada fase. Se plantean ecuaciones de conservación para cada sección de la columna: el balance total de materia, el balance de materia para cada componente y el balance de energía. Se plantean también ecuaciones en los límites de la sección empacada; se involucran las ecuaciones de equilibrio termodinámico, y todas las correlaciones permitidas para determinar las retenciones de las fases líquida y vapor, los coeficientes de transferencia y los coeficientes de dispersión.

Las ecuaciones del balance de materia para cada componente en la fase vapor y en la fase líquida se componen cada una de cinco términos que representan respectivamente: la retención, la transferencia de masa debida al flujo principal, la transferencia de masa con dispersión axial, la transferencia en la interfase líquido-vapor y un término que representa la condensación del vapor debido a las pérdidas térmicas.

En lo que concierne a las ecuaciones del balance de energía, estas contienen los términos de entalpía asociada a la transferencia de materia de todos los componentes, y un término que representa la transferencia de calor debido a la diferencia de temperatura entre las fases.

Esto resulta en seis ecuaciones diferenciales parciales para describir los perfiles de temperatura y composición, así como los flujos de las fases a todo lo largo de la columna y del tiempo de operación. Pero las relaciones generales no se pueden aplicar en las fronteras de la sección empacada, para las cuales es necesario formular ciertas condiciones en los extremos de la columna que representen la continuidad de las variables de salida de las fronteras del sistema y la ausencia de mezclado longitudinal al exterior de la parte empacada de la columna.

Operación en Régimen Estacionario

Las condiciones iniciales de la integración de las ecuaciones que describen la operación dinámica de la columna; son generalmente los valores de las variables a la salida de una fase preliminar de operación a reflujo total.

La condición de reflujo total se establece a una velocidad de vapor fija en el domo de la columna. De esta manera se evita tener que excluir una porción de *destilado* que no satisface las especificaciones requeridas, o tener que mantener relaciones de reflujo elevadas al

principio del periodo de retiro de destilado, para obtener el producto en las especificaciones deseadas.

6.3.5 Modelos para las Propiedades Físicas

Para calcular el área interfacial de las fases líquida y vapor así como los coeficientes de transferencia de masa entre las fases; se utilizaron las correlaciones de Onda *et al.* Los coeficientes de dispersión en la dirección axial son determinados a partir de las correlaciones propuestas por Sater y Levenspiel; también se utilizó la correlación de Shulman *et al.* para el cálculo de la retención estática y la correlación de Otake y Okada para la evaluación de la retención dinámica.

Para las entalpías y las condiciones de equilibrio se hace incapié a las expresiones específicas de mezcla de las especies químicas consideradas.

6.3.6 Métodos de Solución

Los métodos de solución numérica se basan en un procedimiento de discretización para sustituir las ecuaciones diferenciales por ecuaciones algebraicas. Para el régimen permanente se utilizó el método de diferencias finitas centrales y para el régimen no permanente se utilizaron diferencias finitas de tipo implícito. Los sistemas no lineales de ecuaciones algebraicas fueron resueltos por una técnica de relajación.

Se estudió la influencia de los parámetros numéricos, algunas suposiciones físicas en el tiempo de cálculo, estabilidad, convergencia, espacio de memoria de computadora ocupado y la sensibilidad del modelo a los principales parámetros fisicoquímicos.

Método de Solución Régimen Estacionario

Aquí la única variable independiente es la altura z en la columna; por lo tanto las ecuaciones a resolver son ecuaciones diferenciales ordinarias. En todos los casos los problemas tienen condiciones en los límites. Los métodos para conducir a las condiciones iniciales requieren una solución por tanteo; por tanto se recurre a un método de diferencias finitas de tipo centrado.

Para la solución se divide a la columna en N incrementos iguales a ΔZ , numerandolos de 0 a N partiendo de la base. Las derivadas de las variables consideradas en el nivel j de la columna se estiman con las ecuaciones del método de diferencias finitas. Al hacer este reemplazo de las derivadas con las ecuaciones de las diferencias finitas se obtienen ecuaciones

algebraicas que se resuelven por un *método de relajación* apoyado de un algoritmo de inversión de las matrices tridiagonales resultantes.

Así las ecuaciones discretizadas se arreglan en forma de una ecuación matricial constituida por un vector de términos independientes o incógnitas, una matriz tridiagonal y un vector solución.

La matriz tridiagonal A es la sobreposición de la misma matriz tridiagonal y las variables dependientes que tenemos, de manera análoga, el vector B es la sobreposición de los mismos vectores y las variables dependientes que tenemos.

El vector de los términos independientes o incógnitas se corrige al reemplazarlo por otro vector que incluye la matriz tridiagonal inversa.

Posteriormente el cálculo del producto de la matriz tridiagonal inversa y el vector solución se basa en la descomposición de la matriz A y el vector solución en el mismo número de partes que tenemos de variables dependientes. Se designa un *factor de relajación*. Al hacer la corrección del vector de los términos independientes, se deduce una corrección de la matriz elemental y una corrección del vector solución por una inicialización del vector de los términos independientes o incógnitas; este procedimiento se repite exhaustivamente hasta la convergencia.

6.3.7 Ejemplos de Simulación

Se realizaron una serie de experimentos en una planta piloto, con un rehervidor de 80 litros, una columna empacada, un condensador total.

Un experimento se efectúa con el objeto de estudiar el fenómeno a reflujo total y el otro con el objeto de analizar la operación de la columna en régimen no permanente. En todos los casos se realizan con relación de reflujo y con suministro de calor al rehervidor constantes.

Se obtienen tres grupos de resultados experimentales. El primero corresponde a la operación a reflujo total y reúne los perfiles de concentración y de temperatura de las fases líquida y vapor al alcanzar el estado estacionario. Los otros dos reúnen los resultados correspondientes a la operación de la columna en régimen no permanente.

6.3.8 Observaciones

Los resultados obtenidos con el modelo simplificado y con el modelo completo, son sensibles a las variaciones del coeficiente global de transferencia de masa K_V y del coeficiente de dispersión de la fase vapor D_V . Se pueden descartar los resultados calculados de los

resultados experimentales al aumentar el valor de K_V obtenido de las correlaciones que sirven de referencia, así como al disminuir el valor de D_V .

Tanto el modelo simplificado como el modelo completo utilizan las expresiones "corregidas" de los parámetros fisicoquímicos; dan resultados similares y notablemente mejores que los obtenidos con el modelo pistón y las expresiones "no corregidas" de los parámetros.

El modelo completo permite evaluar los perfiles de temperatura.

Los resultados experimentales en régimen no permanente, están bastante bien representados por el modelo simplificado cuando se utilizan los parámetros fisicoquímicos en los resultados experimentales a régimen estacionario.

No obstante a todas las ventajas anteriores, los autores reportan los problemas encontrados al integrar las ecuaciones por un método de diferencias finitas y hacen énfasis a ciertas limitaciones del método numérico para tener en todos los casos convergencia de resultados rápida y estable.

Considerando estas dificultades de las diferencias finitas Aly Said [19] en 1985, desarrolló una continuación del estudio de Fella y Domenech, por un lado para integrar las ecuaciones del modelo tomando en cuenta el fenómeno de la dispersión radial, no considerada en el modelo anterior, y por otro lado para aumentar la estabilidad de la convergencia utilizando un método de integración por elementos finitos de tipo *Galerkina*. Para esto considera el mismo sistema de dos componentes así como las mismas condiciones de operación para el mismo número de pruebas.

La validez del modelo propuesto fué comprobada al comparar las previsiones teóricas con los resultados experimentales. El análisis numérico muestra que el método de elementos finitos presenta una mejor estabilidad de convergencia que el método de diferencias finitas utilizado para resolver las ecuaciones resultantes de este modelo [19]

6.4 Métodos Numéricos

La mayoría de los algoritmos de solución publicados pueden clasificarse en tres categorías: métodos de desacoplamiento de ecuaciones, métodos de relajación y métodos de solución simultánea. Dentro de cada categoría, los algoritmos difieren entre ellos en los siguientes aspectos:

- en el modelo matemático usado y en las variables de iteración escogidas:
- en la agrupación de las ecuaciones y en el procedimiento adaptado para resolver las ecuaciones,

- en las técnicas de convergencia usadas.

Con la excepción del método clásico de Lewis-Mathenson, todos los modelos tratan con problemas de número fijo de etapas y localización de alimentaciones y corrientes laterales fijas. Se revisarán a continuación las categorías de los métodos numéricos empleados para la solución de las ecuaciones resultantes de los modelos presentados en esta tesis.

6.4.1 Métodos de Desacoplamiento de Ecuaciones

En estos métodos, las ecuaciones del balance de materia parcial, las relaciones de equilibrio, las ecuaciones de la suma de las fracciones mol y los balances de energía se agrupan ya sea por etapas o por el tipo de ecuaciones que son. Se requieren estimaciones iniciales para algunas de las variables de iteración. Estos grupos de ecuaciones se resuelven entonces en un orden indicado, un grupo a la vez, para un grupo correspondiente de variables mientras se mantienen fijas las restantes. Las variables estimadas se actualizan por sustitución directa, o basándose en algún criterio de convergencia. El procedimiento se repite hasta que se satisfacen las ecuaciones.

En los procedimientos de cálculo etapa por etapa, las ecuaciones ya mencionadas se agrupan para cada etapa y se resuelven etapa a etapa partiendo desde la base de la columna; para esto se suponen inicialmente las composiciones del fondo, se realizan los cálculos etapa a etapa hasta llegar al condensador. El balance de materia en el condensador se usa como criterio de convergencia; si no se satisface se ajusta la composición del fondo y se repiten los cálculos. En el método de Thiele-Geddes se asumen las temperaturas y los flujos de las etapas, se fija el número de etapas. Las ecuaciones del balance de materia parcial se resuelven para las composiciones de las etapas empezando desde el fondo de la columna, el perfil de temperatura se corrige resolviendo las ecuaciones del balance de energía. Por último, los flujos de las etapas se ajustan resolviendo las ecuaciones de la suma de las fracciones molares. Este procedimiento se repite hasta la convergencia.

El desarrollo del "Método Theta" por Holland y sus colaboradores mejoró significativamente la utilidad de estos procedimientos; la convergencia es más rápida y confiable. Sin embargo, los procedimientos de cálculo etapa por etapa son inadecuados para columnas complejas, son propensos a caer en errores de trunque y casi siempre fallan para mezclas no ideales o de amplio intervalo de puntos de ebullición. Por estas razones no se utilizaron en la solución del modelo propuesto por Boston [16].

La mayoría de los algoritmos rigurosos de destilación en uso se basan en los métodos de desacoplamiento en el cual las ecuaciones resultantes del modelo se agrupan según el

tipo de ecuaciones que son; con este enfoque se asumen las temperaturas y los flujos de las etapas; las ecuaciones del balance de materia parcial se combinan con las relaciones de equilibrio para formar el primer subgrupo de ecuaciones; estas se linealizan manteniendo los valores de los flujos y los valores de K constantes y se resuelven para la composición de las etapas. Usando las composiciones calculadas, se resuelven simultáneamente o por separado las ecuaciones de la suma de las fracciones molares y las del balance de energía para los valores nuevos de la temperatura y los flujos de las etapas; este procedimiento se repite hasta que todas las ecuaciones se satisfacen.

Cuando los valores de K y las entalpías se evalúan como función de la temperatura y la composición, la no linealidad de las ecuaciones aumenta. Esto no solo aumenta considerablemente el número de cálculos, sino que también afecta la estabilidad de la convergencia de los procedimientos de solución. Para aliviar esto, Billingsley [16] sugirió el uso de valores aproximados de K de una manera independiente de la composición y periódicamente actualizar estas aproximaciones basándose en las composiciones de las etapas calculadas. Boston [16] propuso un esquema en el cual la dependencia de la composición de los valores de K y en las entalpías se eliminan de las ecuaciones del modelo y se consideran en un ciclo de iteración externo. Boston definió dos juegos de parámetros denominados parámetros de volatilidad y parámetros de energía; con estos aproximaron los valores de K y las entalpías con términos en función de la composición o en función de la temperatura. Para la solución de las ecuaciones del modelo, los términos en función de la composición se mantuvieron constantes mientras que los términos dependientes de la temperatura se hicieron sólo funciones simples de la temperatura. Después de que las ecuaciones del modelo se resolvieron, los parámetros de volatilidad y de energía se reevaluaron y el procedimiento se repitió. El tiempo relativo a la computadora y la convergencia se comparó favorablemente con el método de Tomich para 23 problemas de prueba [17].

Los primeros algoritmos de desacoplamiento de ecuaciones se basaban particularmente en el principio de sustituciones sucesivas. Estos algoritmos son sencillos de implementar y convergen rápidamente para los problemas dominados ya sea por los balances de energía o por el equilibrio de las fases. Para los problemas con mucha interacción entre los diferentes grupos de ecuaciones y las variables de iteración, o donde los valores de K son altamente dependientes de la composición, estos métodos no convergerán o lo harán muy lentamente. En los últimos años se han mejorado mucho esta clase de métodos. Por ejemplo, las ecuaciones de la suma de las fracciones molares y los balances de energía se resuelven simultáneamente. La dependencia de la composición puede separarse de la solución de las ecuaciones del modelo y tratarse en un ciclo iterativo externo, como lo hace Boston [16]

en el simulador presentado en esta tesis. Consecuentemente, estos métodos pueden usarse eficientemente para resolver la mayoría de los problemas de separación.

6.4.2 Métodos de Relajación

Esta clase de métodos difiere de las otras dos clases en que la simulación se hace resolviendo las ecuaciones del balance de materia parcial, las relaciones de equilibrio, las ecuaciones de la suma de las fracciones molares y los balances de energía resultantes del modelo en una forma de estado no estacionario.

En este método, las ecuaciones del balance de materia parcial se escriben en forma de estado no estacionario; es decir, en forma de derivada respecto al tiempo. El valor de una concentración de un componente dado en una etapa dada, después de un intervalo de tiempo Δt , se obtiene por medio del método de Euler:

$$x_{ij}^{t+\Delta t} = x_{ij}^t + \Delta t \left(\frac{dx_{ij}}{dt} \right) \quad (6.1)$$

Partiendo de un grupo supuesto de (x_{ij}, T, L, V) a un tiempo t , los valores de $x_{ij}^{t+\Delta t}$ para cada componente se calculan de la ecuación 6.1. Los nuevos valores de temperatura y los nuevos valores de los flujos se calculan entonces de las ecuaciones de la suma de las fracciones mol y de los balances de energía. Este procedimiento se repite hasta que los cambios en x no excedan la tolerancia predeterminada. Ball (1961) mejoró el método utilizando un método de integración modificado; entonces formuló las ecuaciones del balance de material parcial en régimen no permanente de una manera de matriz tridiagonal, que puede ser resuelta usando el algoritmo de Thomas [17].

Por sus características, los métodos de relajación son extremadamente estables y siempre convergen a una solución sin importar la naturaleza del problema, siempre y cuando se tomen pasos de tiempo razonablemente pequeños.

Ya que el tiempo empleado en los cálculos no es tan importante en las soluciones en régimen permanente, el tamaño de paso puede ser considerablemente mayor que el que se requiere para cálculos en régimen no permanente. Aún así, la convergencia es usualmente más lenta que en otros tipos de métodos, particularmente cerca de la solución. La selección del llamado "factor de relajación" es el punto más importante en la eficiencia y estabilidad de este tipo de algoritmo.

6.5 Revisión General de los Modelos Analizados

Se presentaron los modelos matemáticos de simulación de operación discontinua de una columna de destilación empacada. Las ecuaciones de los modelos se desarrollaron para sistemas multicomponentes, multietapas y para diferentes condiciones de operación.

En lo que concierne a la simulación de operación de las columnas de platos, se presentaron en el Capítulo 4 dos modelos de simulación de destilación por lotes. En el primero, que fué desarrollado por Boston; el algoritmo usado para resolver las ecuaciones diferenciales que describen el fenómeno se auxilia con los recientes avances en los cálculos de la destilación y en los métodos de solución de ecuaciones diferenciales. Las ecuaciones que describen el fenómeno son prácticamente las mismas que presentó Distefano en su modelo, donde desarrolla un procedimiento de simulación basado en computadora, que fué usado para simular exitosamente varias columnas de destilación por lotes usadas comercialmente.

Este modelo considera que la operación de la columna consiste de una serie de pasos de operación, cada uno con diferentes especificaciones. Las ecuaciones de los balances no estables forman un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas no lineales ordinarias. Utiliza para su solución un método predictor-corrector con el inconveniente de que el sistema es muy rígido debido a los amplios intervalos de volatilidad de los componentes o por la retención de líquido en el equipo. Además de que no conservan el balance de materia de un paso de operación a otro, acumulando un error hasta niveles no tolerables; aunque soluciona esto de alguna manera usando pasos de integración pequeños.

Supone que la operación real de la columna es una serie de pasos de operación casi independientes, que las concentraciones y las condiciones de operación cambian al transcurrir el tiempo.

Una de las características favorables de este modelo es que es posible modelar la operación a pesar de la ocurrencia de varios eventos, tales como el drenado de un acumulador de producto, el comienzo de retiro de una corriente lateral, el tener una alimentación continua o agregar una carga nueva, así como el cambio repentino de las variables de operación (relación de reflujo, velocidad de destilación etc.). Esto es de suma utilidad ya que en las operaciones de destilación por lotes en la industria estos eventos ocurren con mucha frecuencia.

En el segundo modelo de simulación, Fredenslund [2] desarrolla un procedimiento para sistemas multicomponentes y multietapas en régimen no permanente. Este consiste en simular el estado no estacionario como una sucesión de un número infinito de estados estacionarios de pequeña duración. La solución para cada intervalo de tiempo, se lleva a cabo usando un modelo matemático correspondiente a la destilación continua.

Este modelo toma en cuenta la retención y también como Boston considera que el proceso de destilación por lotes es dividido en una sucesión de eventos discretos, asume que durante cada paso de operación las especificaciones de la columna se mantienen constantes. Este modelo tiene la capacidad de manejar hasta 10 componentes y 30 etapas de equilibrio en una columna equipada con un condensador total.

Supone flujos molares totales en cada sección, balances de entalpía despreciables y no considera los efectos hidrodinámicos de la columna, trayendo como limitación que no es posible la simulación del arranque de la operación, que es un factor importante a considerar ya que como se ha dicho, las operaciones por lotes a diferencia de las continuas, se arranca cada vez que se ha terminado un lote y se ha de iniciar otro.

Además de que utiliza los modelos UNIFAC¹ y UNIQUAC² para describir los coeficientes de actividad de la fase líquida; hace comparaciones de la eficiencia de este procedimiento y el anterior de Boston, encuentra que los procedimientos convencionales. utilizan más tiempo de computadora que los que se muestran en este trabajo y encuentran un buen acuerdo con los resultados experimentales y los que se obtienen con este procedimiento.

Por tanto se verifican los algoritmos usados y las hipótesis formuladas durante el desarrollo del modelo.

La fuerza y la eficiencia de este enfoque es la misma que para diferentes variantes de UNIDIST; el rendimiento de ninguna manera es influenciado por los procedimientos de integración del tiempo. Además se ahorra mucho tiempo de computadora comparado con los procedimientos convencionales de destilación por lotes.

Las limitaciones para un buen acercamiento del uso de UNIDIST (por ejemplo, los modelos termodinámicos usados y las suposiciones de flujos de vapor constantes) podrían ser fácilmente vencidas acoplando este enfoque de régimen cuasi-estacionario a cualquier otro programa de destilación continua. Se observa, sin embargo, que la suposición del flujo de vapor constante es de menor importancia comparada con las otras incertidumbres siempre presentes en la simulación de la destilación por lotes. Por lo tanto, sería razonable aprovechar los relativamente grandes ahorros de tiempo del CPU y de la fuerza que resultaría de esta aproximación.

Un acercamiento al régimen cuasi-estable tal como el presente en este modelo, no puede describir los efectos hidrodinámicos y de inercia térmica de la columna.

En cuanto a los modelos de simulación para columnas empacadas, se presentó una continuación de un modelo desarrollado por Lee [44] este estudio es puramente teórico y

¹Universal Functional-group Activity Coefficients

²Universal Quasi-Chemical Activity Coefficients

no compara los resultados obtenidos del modelo con los experimentales. Por tal motivo se presentó en el Capítulo 5 un modelo para el caso de la destilación discontinua, aportando algunas modificaciones para evitar tanto como sea posible, las simplificaciones usuales en lo que concierne al análisis de operación de una columna empacada de destilación por lotes. Además de que se probaron los algoritmos desarrollados para la simulación y se estudió la influencia de los parámetros numéricos y suposiciones físicas en el tiempo de cálculo, así como la sensibilidad del modelo a los parámetros fisicoquímicos.

Se consideró el fenómeno de retromezclado en las fases líquida y vapor para una columna de destilación empacada no adiabática. Este modelo puede ser usado para la simulación de sistemas reales donde las simplificaciones usuales no son aceptables.

Los algoritmos permiten la determinación de la evolución de los perfiles de concentración, temperatura y velocidad de flujo en la fase líquida y en la fase vapor. Se presentó un ejemplo para la destilación de una mezcla binaria.

Los algoritmos de solución de las ecuaciones diferenciales del modelo se basa en un procedimiento de discretización. Las ecuaciones se discretizaron por el método de *diferencias finitas centradas* en las cuales el método *implícito* se aplicó a las ecuaciones diferenciales parciales.

En todos los casos el sistema de ecuaciones no lineales resultante tiene la forma de una **matriz tridiagonal**. Se hizo uso de los métodos numéricos adecuados para la resolución de estos sistemas.

Es importante disponer de un modelo con pocas simplificaciones para poder efectuar una simulación de un proceso que se acerque lo más posible a la realidad.

Es necesaria la comparación entre los valores experimentales y los obtenidos a partir del modelo, a fin de ajustar ciertos parámetros o bien de estudiar su influencia sobre la sensibilidad del modelo.

Estos estudios deben permitir aportar algunas simplificaciones al tratamiento numérico del modelo; a fin de utilizarse al máximo para el control óptimo de operación.

Se presentó un estudio del algoritmo de resolución de los principales parámetros numéricos y su influencia en el tiempo y precisión de los cálculos.

La explotación numérica de los modelos conduce al estudio sistemático de la sensibilidad del modelo a las variaciones de los parámetros físicos y a las simplificaciones y aproximaciones aportadas con las hipótesis. Así es posible comparar los resultados obtenidos con el modelo y los obtenidos en los experimentos con una instalación piloto.

Otro método numérico que puede utilizarse para la solución de las ecuaciones de este modelo es el propuesto por Aly Said [19]; que integra las ecuaciones del modelo mediante

un *método de elementos finitos* de tipo Galerkin.

La aplicación del criterio de Galerkin a las ecuaciones del balance de materia para cada componente en la fase líquida y vapor las transforma de manera que el siguiente paso de resolución consiste en ensamblar las ecuaciones relativas a cada elemento finito. Es necesario establecer una correspondencia entre el sistema de coordenadas locales definidas en cada elemento.

Para el estudio comparativo del método de elementos finitos y el de diferencias finitas se realizaron varias simulaciones. Los dos métodos conducen a resultados numéricos similares; los resultados obtenidos por el método de diferencias finitas dependen de las características de la mezcla experimental escogida; lo opuesto pasa en el caso del uso del método de elementos finitos en el que la influencia de la mezcla experimental es despreciable. El método de elementos finitos presenta mucho más estabilidad numérica que el método de diferencias finitas, además de que se demuestra que este puede resolver sistemas mucho más complejos que la resolución de las ecuaciones por el método de diferencias finitas.

Las matrices ensambladas con el método de elementos finitos conduce a un sistema de ecuaciones algebraicas análogo al que forma el método de diferencias finitas.

Las pruebas numéricas efectuadas para diversas condiciones de operación conducen a resultados similares usando cualquiera de los dos métodos de integración. Sin embargo, se observa una mayor estabilidad de la convergencia en el caso de la aplicación del *método de elementos finitos*, lo que permite escoger una discretización del dominio de integración. Si se elige un número pequeño de elementos, es posible analizar en todo momento los efectos en los límites de la sección empacada, es decir, en el rehervidor y en el condensador en cualquier instante de operación, al definir los elementos en una dimensión geométrica distinta.

Los métodos numéricos presentados aquí permiten el cálculo de la operación de una columna de destilación por lotes empacada, por medio de un modelo que quizá toma en cuenta numerosos efectos que son frecuentemente despreciables como:

- La dispersión de materia,
- las condiciones no adiabáticas de la columna, y
- la variación de los parámetros fisicoquímicos respecto a la longitud de la columna y al curso del tiempo.

Se puede notar que los tiempos de cálculo se acortan sin que la precisión sea disminuida al seleccionar entre los distintos métodos numéricos.

El estudio de la sensibilidad del modelo muestra la importancia particular que tienen los parámetros que representan la transferencia de masa y la dispersión.

Se observa que la resistencia a la transferencia de masa del lado del líquido es despreciable, respecto a la transferencia de masa del lado del gas y que los resultados calculados son mucho más sensibles a una variación del coeficiente de dispersión de la fase vapor, que a una variación del mismo coeficiente pero de la fase líquida.

Es conveniente recordar que para las evaluaciones de los coeficientes de transferencia de masa, todos los autores citados, se basan en las condiciones que conciernen a la absorción y no a la destilación.

Los métodos numéricos presentados permiten tomar en cuenta los resultados experimentales obtenidos en diversas columnas, diversas condiciones de operación y diversas mezclas; para obtener las correlaciones, para el cálculo de los parámetros que figuran en el modelo propuesto, que le dan una eficiencia mayor que la que dan las correlaciones disponibles hasta aquí.

No obstante, del volumen de los cálculos, siempre es deseable proponer un modelo detallado para describir todos los casos de operación de una columna de rectificación. Las hipótesis formuladas tienen el compromiso de llevar a una simulación real de operación, o acercarse lo más posible a la realidad física y a la flexibilidad del tratamiento matemático y la reunión de las ecuaciones del modelo. Así disponemos de una serie de modelos a diversos niveles de complejidad, correspondientes a la demanda de problemas prácticos para el diseño preliminar de columnas, la simulación de operaciones de destilación y la investigación de las condiciones óptimas de operación del proceso. La industria química y los centros de estudio, no disponen siempre de tales programas de simulación y recurren frecuentemente a columnas de platos para hacer las analogías para las columnas empacadas con diversos tipos de empaque. El trabajo de simulación para columnas empacadas llena ese hueco, trata de aportar una contribución al análisis dinámico del proceso de separación por destilación.

6.6 Conclusiones

El interés en la destilación por lotes ha sido renovado gracias al gran desarrollo de las computadoras en el control de procesos, al significativo aumento de la *química fina* y a la necesidad de recuperar materiales provechosos a partir de productos de desperdicio.

La destilación por lotes es un proceso económicamente favorable en corridas de producción pequeña, o cuando las condiciones de la alimentación varían demasiado. De todas las características de la destilación por lotes la más destacada es su flexibilidad.

Se presentaron los modelos matemáticos de simulación de operación discontinua de columnas de destilación de platos y empacadas. Las ecuaciones de los modelos se desarrollaron para sistemas multicomponentes, multietapas y para diferentes condiciones de operación.

Las bases para el análisis de la destilación por lotes que toman en cuenta todos los investigadores son casi siempre las mismas: Presión de operación constante, flujos molares de líquido y vapor constantes, condensador y rehervidor total y no consideran la retención del vapor. Los simuladores más completos si consideran los balances de entalpía y sólo algunos de ellos toman en cuenta la hidráulica de la columna.

El modelo de Boston es un modelo muy versátil y flexible, el inconveniente al compararlo con el modelo de Fredenslund es que ocupa mucho espacio de memoria de la computadora y mucho tiempo en ejecutar los cálculos debido a las múltiples iteraciones que tienen que ser realizadas. Con este modelo se obtiene buena precisión, buen acuerdo de los resultados obtenidos con los datos experimentales y los resultados obtenidos con otros simuladores. Este modelo es particularmente eficiente para la simulación de la separación de la mezcla propano, butano, pentano y hexano.

El modelo de Fredenslund tiene la ventaja sobre el simulador que presenta Boston de que reduce considerablemente el tiempo de cálculo sin sacrificar la precisión en los resultados; este converge en sólo unas pocas iteraciones. Considera además los flujos molares totales constantes y no considera los balances de energía.

Uno de los inconvenientes es que el simulador de Fredenslund no puede modelar el arranque de la columna.

Este modelo es eficiente para la simulación de la destilación de sistemas de tres componentes como el formado por ciclohexano, n-heptano y tolueno, considerando a este como "ideal"; y para uno real, el sistema ciclohexano-tolueno, además de que presenta buen acuerdo con los resultados obtenidos por Boston al simular la mezcla de propano, butano, pentano y hexano.

Definitivamente de estos dos simuladores para columnas de platos, el mejor es el

presentado por Boston, modela tanto sistemas con puntos de ebullición cercanos como sistemas con amplios intervalos de puntos de ebullición; mezclas no ideales y cualquier condición posible de operación. Aunque presenta el inconveniente de que el método de solución acumula en cada paso de operación un error que se incrementa al avanzar la integración; este error se reduce utilizando pasos de integración muy pequeños, lo que ocasiona un considerable aumento del tiempo de cálculo.

Por otro lado, si se requiere determinar las condiciones de una columna en operación, se necesitan resultados confiables y rápidos; En este caso es cuando es recomendable el uso del modelo de Fredenslund, que a pesar de que hace uso de más simplificaciones se demostró que se reduce substancialmente el tiempo tiempo de respuesta sin sacrificar precisión en los resultados ya que estos concuerdan con los obtenidos con el modelo de Boston.

En lo que concierne al modelo presentado para simular la operación de columnas empacadas, los autores Fellah y Domenech se refieren a una simulación dinámica de una columna de destilación discontinua que toma en cuenta la no linealidad del equilibrio líquido-vapor, de la dispersión axial y de los balances de energía. Un estudio experimental en una instalación piloto permitió demostrar la validez de los diversos modelos propuestos. Las ecuaciones son muy complejas ya que están en función de las suposiciones establecidas y de las condiciones de operación, los autores reportan los problemas del análisis numérico encontrados para integrar las ecuaciones por un método de diferencias finitas y subraya en particular ciertas dificultades para asegurar en todos los casos una convergencia rápida y estable.

El simulador de Fellah y Domenech es el más completo comparandolo con los otros modelos presentados en esta tesis; ya que considera el fenómeno de retromezclado en las fases, que no es considerado por los modelos anteriores; además considera columna no adiabática por lo que es posible determinar con este modelo los perfiles de temperatura y concentración, así como las velocidades de flujo de las dos fases. Este modelo puede ser utilizado para la simulación de sistemas reales en donde no se aceptan las simplificaciones usuales; modela la operación tanto en régimen estacionario como régimen no estacionario.

Aporta también un modelo simplificado que contribuye con las consideraciones necesarias para elaborar un modelo general; este supone columna adiabática, flujos molares de las fases y propiedades constantes; obteniendo un sistema de ecuaciones más sencillo de resolver, proporcionando una gran reducción de tiempo de cálculo sin sacrificar la precisión de los resultados al compararlos con los obtenidos con el modelo completo. Aunque el método de integración de las ecuaciones obtenidas no necesariamente es el mejor, ya que en un estudio posterior hecho por otros investigadores, se demuestra que el *método de ele-*

mentos finitos tipo Galerkin presenta una mayor estabilidad numérica de la convergencia y es posible resolver sistemas mucho más complejos que con el método de diferencias finitas.

Este modelo es recomendable para la simulación de la separación por lotes del sistema tolueno-ciclohexano ya que los resultados obtenidos coinciden con los resultados experimentales a régimen estacionario y régimen no estacionario.

Se estudió la influencia de los parámetros en la duración y precisión de los cálculos, para que así las simplificaciones hechas aporten nuevas hipótesis complementarias al análisis de operación de los procesos discontinuos.

6.7 Nomenclatura

6.7.1 Para el Capítulo 1

Γ	=	Concentración de la propiedad que va a transferirse
Θ	=	Tiempo
x	=	Distancia medida en la dirección del transporte
δ	=	Constante de proporcionalidad para un sistema
n	=	Número de moles
V	=	Volumen
R	=	Constante universal de los gases
P	=	Presión, presión de vapor
p	=	Presión parcial
T	=	Temperatura
Z	=	Factor de compresibilidad
α	=	Volatilidad relativa
ν	=	Coefficiente de fugacidad
f	=	Fugacidad
γ	=	Coefficiente de actividad

Indices

i	=	Índice de un componente
j	=	Índice de un componente
0	=	Estado de referencia

6.7.2 Para el Capítulo 2

D	=	Moles de destilado
L	=	Moles de líquido
V	=	Moles de vapor
x	=	Fracción mol del componente más volátil en el líquido
y	=	Fracción mol del componente más volátil en el vapor
α	=	Volatilidad relativa
t	=	Tiempo
n	=	Número de etapa

Indices

i	=	Condición inicial
f	=	Condición final
B	=	Rehervidor
C	=	Condensador
e	=	Entrada
s	=	Salida
d	=	Destilado
b	=	Fondos

6.7.3 Para el Capítulo 3

A	=	El componente más volátil
α	=	Volatilidad relativa
B	=	El componente menos volátil
D	=	Cantidad de destilado (condensado retirado, en moles o en moles por hora)
E	=	Factor de fraccionamiento
H	=	Retención de operación o dinámica (en moles, gramos, o ml)
h	=	Retención de operación, como una fracción de la carga original
M	=	Cantidad de mezcla en el rehervidor (suma de la retención de operación y el contenido del rehervidor)
n	=	Número de platos teóricos
r	=	Relación de reflujo = relación entre el reflujo y el destilado ($r = R/D$)
R	=	Reflujo (en moles por hora)
S	=	Altura plato
x	=	Fracción mol del componente A en la fase líquida
x_d	=	Composición del destilado o composición en la parte alta de la columna a reflujo total
x_h	=	Composición promedio de la retención
x_0	=	Composición inicial de la mezcla en el rehervidor
X	=	Fracción mol del componente A en la fase vapor

6.7.4 Para el Capítulo 4

Para el Modelo de Fredenslund

f_n	=	Flujo de alimentación molar del componente i en la etapa n
F_n	=	Flujo de alimentación molar en la etapa n
H_n	=	Retención molar líquida en la etapa n
l_n	=	Flujo molar líquido del componente i de la etapa n
L_n	=	Flujo molar total del líquido de la etapa n
t	=	Tiempo
V_n	=	Flujo molar total del vapor de la etapa n
v_n	=	Flujo molar del vapor del componente i de la etapa n
x_n	=	Fracción molar del componente i en el líquido
y_n	=	Fracción molar del componente i en el vapor

Modelo de Boston

D	=	Flujo de destilado
F	=	Flujo total de la alimentación
f	=	Flujo de la alimentación de un componente
G	=	Retención en volumen
H	=	Retención molar
K	=	Valor de K
L	=	Flujo de líquido interetapas
M	=	Peso molecular
P	=	Presión
Q	=	Carga de calor
R	=	Relación de reflujo
T	=	Temperatura
t	=	Tiempo
V	=	Flujo de líquido interetapas
W	=	Velocidad de retiro de corriente lateral
x	=	Fracción mol del líquido
y	=	Fracción mol del vapor

Símbolos griegos

ρ	=	Densidad
δ	=	Operador de diferencias finitas

Subíndices

- i = Índice de un componente
 n = Índice de una etapa
 k = Índice de incrementos de integración
 L = Fase líquida
 V = Fase vapor

6.7.5 Para el Capítulo 5

- a = Área efectiva empacada, $\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}$
 B = Carga molar en el rehervidor en el tiempo t , mol
 B^0 = Carga molar inicial del rehervidor, mol
 C = Número de componentes
 C_L = Concentración total de la fase líquida, $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$
 C_V = Concentración total de la fase vapor, $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$
 D = Flujo molar del destilado, $\frac{\text{mol}}{\text{s}}$ o coeficiente de dispersión, $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
 h_L = Retención dinámica de la fase líquida por unidad de altura, $\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}}$
 K_V = Coeficiente global de transferencia de masa relacionado a la fase vapor multiplicado por la sección recta de la columna, $\frac{\text{mol}}{\text{s atm}}$
 L = Flujo molar del líquido, $\frac{\text{mol}}{\text{s}}$
 N = Número de incrementos entre el espacio de la sección empacada
 Q_B = Calor suministrado al rehervidor, $\frac{\text{cal}}{\text{s}}$
 Q_C = Calor retirado del condensador, $\frac{\text{cal}}{\text{s}}$
 Q_P = Pérdidas de calor por unidad de longitud, $\frac{\text{cal}}{\text{s cm}}$
 R = Relación de reflujo
 t = Tiempo, s
 T = Temperatura $^{\circ}\text{C}$
 U = Coeficiente global de transferencia de calor multiplicado por la sección transversal de la columna, $\frac{\text{cal}}{\text{s}^{\circ}\text{C}}$
 V = Flujo molar de la fase vapor, $\frac{\text{mol}}{\text{s}}$
 x = Fracción mol de la fase líquida
 x^* = Fracción mol de la fase líquida en equilibrio con y
 y : = Fracción mol de la fase vapor
 y^* = Fracción mol de la fase vapor en equilibrio con x
 z = Nivel en la columna, cm
 Z = Altura de la columna, cm

Símbolos Griegos

- λ = Calor latente de vaporización, $\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$
 α = Relación de dos valores de un parametro de relajación
 ω = Factor de relajación

Indices

- B = Rehervidor
 D = Destilado
 i = Índice de un componente
 L = Líquido
 V = Vapor
 j = Índice de un nivel en la columna
 k = Índice de un instante

Bibliografía

- [1] J. R. González-Velasco y M. A. Gutiérrez-Ortiz, Improvements in Batch Distillation Startup., *American Chemical Society*. (745) 1987.
- [2] H. Galindez., A. Fredenslund. Simulation of multicomponent batch distillation processes, *Comput. Chem. Engng*, Vol. 12, No 4, pp 281-288, (1988)
- [3] Christine Bernot y Michael F. Doherty., Patterns of Composition Change in Multicomponent Batch Distillation. *Chemical Engineering Science*, Vol. 45, No. 5 pp 1207-1221, 1990
- [4] William L. Luyben., Multicomponent Batch Distillation. 1. Ternary Systems with Slop Recycle. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988, 27, 642-647.
- [5] S. Domenech y M. Enjalbert., Program for Simulating Batch Rectification as a Unit Operation. *Computers and Chemical Engineering Vol 5, No. 3 pp 181-184*, 1981.
- [6] Matthew Van Winkle., *Distillation.*, McGraw-Hill Book Company., New York 1967.
- [7] O. J. Angeles y R. Manzo, *Cálculo del Equilibrio Líquido-Vapor por Medio del Método de Contribución de Grupos UNIFAC.*, Tesis Facultad de Química, U.N.A.M. (1991)
- [8] Ernest E. Ludwig, *Applied Process Design For Chemical and Petrochemical Plants*, Vol. 2 2nd Edition. Gulf Publishing Co., Houston Texas, (1979)
- [9] Prausnitz, J.M., *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, Prentice-Hall (1969)
- [10] E. J. Henley y J. D. Seader, *Operaciones de Separación por Etapas de Equilibrio en Ingeniería Química*, Ed Repla, S.A., México, D.F. (1990)

- [11] Alan S. Foust y Leonard W. Clump, *Principles of Unit Operations* John Wiley and sons., New York.
- [12] E. Kirschbaum, *Distillation and Rectification* 1st English Ed. Chemical Publishing Co., Inc. New York, (1948)
- [13] Otto Frank., Shortcuts for Distillation Design, *Chemical Engineering*, (110) March 14, 1977
- [14] F. J. Zuidekweg, *Laboratory Manual of Batch Distillation*
- [15] G. P. Distefano., Mathematical Modeling and numerical Integration of Multicomponent Batch Distillation Processes., *AIChE J. 14*, 190 (1986)
- [16] Boston J. F., I Britt. An Advanced System for the Simulation of Batch Distillation Operation, *Found. Comput-Aided Chem. Process Des. 2*, 203 (1981)
- [17] J. C. Wang. Chemical Process Design, *Found. Comput-Aided Chem. Process Des.* 136-148 (1981)
- [18] M. Fellah Jahromi, C. Guiglion y S. Domenech
Modélisation d'une Colonne de Rectification Discontinue à Garnissage I et II
Institut du Génie Chimique, L.A. C.N.R.S., Chemin de la Loge, 31078 Toulouse (France) The Chemical Engineering Journal, 25 (1982) 125-146
- [19] S. Aly, I. Pibouleau, S. Domenech
Traitement par une Méthode D'éléments Finis de Modèles de Colonnes de Rectification Discontinue á Garnissage I et II
Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse (France) Entropie num 136 (1987)
- [20] S. Domenech, *Thèse de Doctorat d'Etat*, I.N.P., Toulouse, 1976.
- [21] A. Burghardt y G. Bartelmus, *Int. Chem. Eng.*, 20 (1980) 117
- [22] V. K. Mathur y R. M. Wellek, *Can. J. Chem. Eng.*, 54 (1976) 90.
- [23] V. Linek, P. Benes, J. Sinkule y Z. Krivsky, *Ind. Eng., Fundam.*, 17 (1978) 298.
- [24] W. E. Dunn, T. Vermuelen, C. R. Wilke y T. T. World, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 16 (1977) 116.

- [25] J. M. Hochmman y E. Efron, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 8 (1969) 63.
- [26] A. Bennet y F. Goodbridge, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 48 (1970) T232.
- [27] V. V. Kafarov, I. N. Dorokhov, Y. E. Lugovoi y N. E. Molchanova, *Teor. Osn. Khim. Tekhnol.*, 8 (1974) 4, 489.
- [28] M. J. Hinduja, S. Sundaresan y R. Jackson, *AIChE J.*, 26 (1980) 274.
- [29] J. J. Lerou, D. Glasser y D. Luss, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 19 (1980) 66.
- [30] M. A. Jawson y W. Smith, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 225 (1954) 226
- [31] P. Davis, D. L. Taylor y C. D. Holland, *AIChE J.*, 11 (1965) 678.
- [32] R. McDaniel, A. A. Bassioni y C. D. Holland, *Chem. Eng. Sci.*, 25 (1970) 633.
- [33] R. McDaniel y C. D. Holland, *Chem. Eng. Sci.*, 25 (1970) 1283.
- [34] R. E. Rubac, R. McDaniel y C. D. Holland, *AIChE J.*, 15 (1969) 568.
- [35] D. L. Taylor, P. Davis y C. D. Holland, *AIChE J.*, 10 (1964) 864.
- [36] G. L. Standart, *Chem. Eng. Sci.*, 26 (1971) 985.
- [37] T. Miyauchi y T. Vermuelen, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 2 (1963) 113.
- [38] I. A. Furzer y G. Z. Ho, *Chem. Eng. Sci.*, 25 (1970) 1297.
- [39] A. Honorat y O. Sandall, *Chem. Eng. Sci.*, 33 (1978) 635.
- [40] P. Heink y H. G. Wagner, *Chem. Ing. Tech.*, 38 (1966) 252.
- [41] G. Tommasi y P. Rice, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 9 (1970) 234.
- [42] R. Yu, *Doctor of Engineering Thesis*, Tulane University, 1975.
- [43] L. Steiner, H. P. Barendrecht y S. Hartland, *Chem. Eng. Sci.*, 33 (1978) 225.
- [44] D. Lee, *Ph. D. Thesis*, University of Maryland, 1966.

- [45] J. R. González, M. A. Gutiérrez y J. M. Castresana, *Departamento de Química Técnica*, Universidad del País Vasco, 48080 Bilbao, Spain.
- [46] P. V. Danckwerts, *Chem. Eng. Sci.*, **2** (1953) 1.
- [47] K. Onda, H. Takeuchi y Y. Okumoto, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **1** (1968) 56.
- [48] V. E. Sater y O. Levenspiel, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **5** (1966) 86.
- [49] H. L. Shulman *et al.*, *AIChE J.*, **9** (1963) 479.
- [50] T. Otake y K. Okada, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **17** (1953) 176.
- [51] G. N. Lewis y M. Randall, *J. Am. Chem. Soc.*, **43** (1921) 223.
- [52] R. H. Perry y D. Green, *Chemical Engineers' Handbook* 6th Edition. McGraw Hill, (1984)
- [53] C. Judson King, *Separation Processes* 2nd Edition. McGraw Hill, (1981)
- [54] E. Hala, I. Wichterle, J. Polak y T. Boublik, *Vapor Liquid Equilibrium at Normal Pressures*, Pergamon Press, Oxford, (1968)
- [55] Christiansen L. J. y A. Fredenslund. "Naphtali-Sandholm Distillation Calculation for NGL Mixtures". *Comput. Chem. Engng* **3**, 535 (1979)
- [56] John L. Guy. "Modeling Proceses Systems Via Digital Computers". *Chem. Eng. March* **8**, 1982 97-103