

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



**“MÉTODO SEMI RIGUROSO DE SIMULACIÓN PARA
COLUMNAS DE DESTILACIÓN MULTICOMPONENTE
CONTENIENDO MEZCLAS ALTAMENTE NO IDEALES”**

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD

EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

Ing. Gregorio Zacahua Tlacuatl

DIRECTOR:

Dr. Ricardo Macías Salinas



México, D. F.

Marzo 2004



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

COORDINACIÓN GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México _____ el día 13 del mes Mayo _____ del año 2004, el (la) que suscribe Gregorio Zacahua Tlacuatl _____ alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Química _____ con número de registro B980919 _____, adscrito a SEPI - ESTOTE _____, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección de Dr. Ricardo Macías Salinas _____ y ceden los derechos del trabajo intitulado "Método Semiriguroso de Simulación para Columnas de Destilación Multicomponente _____ Conteniendo Mezclas Altamente No Ideales" _____, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección C. Hidalgo 131, Sta. Clara Ocoyucan, Cholula, Pue. C.P. 72850. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Gregorio Zacahua Tlacuatl
Nombre y firma



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 12:00 horas del día 8 del mes de Marzo 2004 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada Por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIQIE para examinar la tesis de grado titulada:

"METODO SEMIRIGUROSO DE SIMULACIÓN PARA COLUMNAS DE DESTILACIÓN MULTI-COMPONENTE CONTENIENDO MEZCLAS ALTAMENTE NO IDEALES"

Presentada por el alumno:

ZACAHUA
Apellido paterno

TLACUATL
materno

GREGORIO
nombre(s)

Con registro: B | 9 | 8 | 0 | 9 | 1 | 9

Aspirante al grado de:

MAESTRIA EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director de tesis

DR. RICARDO MACIAS SALINAS

DR. CHRISTIAN BOUCHOT

DR. ROBERTO LIMAS BALLESTEROS

DR. ENRIQUE ARCE MEDINA

DR. JOSE JAVIER CASTRO ARELLANO

DR. LUIS ALEJANDRO GALICIA LUNA

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. ROBERTO LIMAS BALLESTEROS

A MIS FAMILIARES QUE ME APOYARON

AL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL QUE ME FORMO

A MI DIRECTOR POR SU VALIOSA AYUDA

AL HONORABLE JURADO

A MIS PROFESORES

AMIGOS Y COMPAÑEROS

A PUEBLA

A MÉXICO.

Reconocimientos

Quiero expresar el reconocimiento de manera muy especial al Dr. Ricardo Macías Salinas como asesor y director de proyecto de tesis, así mismo al Dr. Enrique Arce Medina que de manera paralela también colaboró para su realización y quien fungió a su vez como coasesor. Agradeciendo a ellos de manera cordial y afectuosa por la aportación sustancial de ideas, críticas constructivas y sugerencias que en cada momento crucial de planteamiento, redacción, solución ó estructuración, que de manera directa influyeron decididamente en el enfoque final adoptado.

También quiero externar el agradecimiento a todas las personas que me brindaron su apoyo incondicional para la elaboración del presente proyecto de tesis, al CONACYT por su soporte económico, al Dr. Christian Bouchot por su valiosa colaboración en proporcionar datos experimentales binarios para el caso de estudio del MTBE en el desarrollo y cálculo termodinámico del equilibrio físico. Y a los departamentos de investigación de la SEPI-ESIQIE como los del área de catálisis, procesos y matemáticas que también colaboraron en la aclaración de varias dudas para mejor comprensión del proyecto. A todos ellos mil gracias, enhorabuena.

Tesista.

Gregorio Zacahua Tlácuatl
ESIQIE – SEPI – IPN, México, D. F.
Marzo, 2004

Indice General

Contenido	Página
Indice General	I
LISTA DE FIGURAS.....	IV
LISTA DE TABLAS.....	VIII
NOMENCLATURA.....	X
RESUMEN.....	XV
ABSTRACT.....	XVI

Capítulo 1 Introducción

Introducción	1
Estructura de la Tesis	3

Capítulo 2 Métodos de Simulación Rigurosa para Columnas de Destilación Multi- componente

2.1 Ecuaciones <i>MESH</i>	5
2.2 Procedimientos de Partición	8
2.2.1 Algoritmo de la Matriz Tridiagonal	9
2.2.2 Método de Punto de Burbuja BP.....	11
2.2.3 Método de <i>Sum-Rates</i> para Absorción/Desorción	16
2.3 Métodos de Corrección Simultánea	20
2.4 Métodos del Tipo <i>Inside-Out</i>	27
2.5 Método Holland ó Método Q	32
2.6 Método de Tomich	35
2.7 Breve Análisis Comparativo	37

Capítulo 3 Descripción del Método DSIM

3.1. Ecuaciones MES	41
3.2. Análisis del Método DSIM	45
3.3. Algoritmo de Cálculo de programa DSIM	51
3.4. Descripción de las subrutinas utilizadas en los Programas ELVBIN y DSIM	54
3.5. Método de Aceleración Propuesto	60
3.4.1 Método de Aproximaciones Sucesivas.....	60
3.4.2 Método Acelerado de Relajación	61
3.4.3 Método Acelerado de Convergencia de Δ^2 de Aitk.....	62

Capítulo 4 Aplicación del Método: Resultados y Discusión

4.1 Planteamiento del Problema y Análisis Paramétrico: Caso “base” de Estudio Estudio del MTBE	65
4.1.1 Resultados y Discusión de Resultados del caso “base” de estudio	67
4.1.1.1 Método Acelerado de Δ^2 de Aitken	67
4.1.1.2 Perfiles de T, L, V y x	69
4.1.2 Resultados y Discusión del Estudio Paramétrico	73
4.1.2.1 Variación del Número de Etapas Totales en las variables independientes T, L, V, x y y	76
4.1.2.2 Variación de la Etapa de Alimentación en las variables independientes T, L, V, x y y	79
4.1.2.3 Variación de la Relación de Reflujo en las variables independientes T, L, V, x y y	82
4.1.2.4 Variación en el Flujo Molar del Fondo en las variables independientes T, L, V, x y y	85
4.1.3 Análisis de Columna Compleja aplicando el programa DSIM para el caso del MTBE	88
4.1.3.1 Discusión de los Resultados de la Simulación	89
4.1.3.2 Caso ‘base’ de estudio – Columna Compleja	89
4.1.3.3 Variación del Número de Etapas Totales en la Columna Compleja	91
4.1.3.4 Variación de la Relación de Reflujo en la Columna Compleja	93
4.2 Planteamiento del Problema y Análisis Paramétrico: Caso “base” de Estudio del Acetato de Etilo	96
4.2.1 Resultados y Discusión de Resultados del caso “base” de estudio	98
4.2.1.1 Método Acelerado de Δ^2 de Aitken	98
4.2.1.2 Perfiles de T, L, V y x	100

4.2.2 Resultados y Discusión del Estudio Paramétrico	103
4.2.2.1 Variación del Número de Etapas Totales en las variables independientes T, L, V, x y y	106
4.2.2.2 Variación de la Etapa de Alimentación en las variables independientes T, L, V, x y y	109
4.2.2.3 Variación de la Relación de Reflujo en las variables independientes T, L, V, x y y	112
4.2.2.4 Variación en el Flujo Molar del Fondo en las variables independientes T, L, V, x y y	115
4.2.3 Análisis de Columna Compleja aplicando el programa DSIM para el caso del Acetato de Etilo	118
4.2.3.1 Discusión de los Resultados de la Simulación	119
4.2.3.2 Caso ‘base’ de estudio – Columna Compleja	119
4.2.3.3 Variación del Número de Etapas Totales en la Columna Compleja	121
4.2.3.4 Variación de la Relación de Reflujo en la Columna Compleja	123

Capítulo 5 Conclusiones y Recomendaciones

Conclusiones y Recomendaciones	126
Apéndice A. DATA INPUT de ASPEN PLUS para el MTBE y Acetato de Etilo	130
Apéndice B. Corridas con ASPEN PLUS	134
Apéndice C. Archivos de entrada al programa DSIM	
Archivo de entrada: Caso MTBE en una Columna compleja	141
Archivo de entrada: Caso Acetato de Etilo en una Columna compleja	143
Apéndice D. Corridas con el Programa DSIM	146
Apéndice E. Gráficas de Mezclas Binarias en el Equilibrio Físico de los Casos de Estudio Equilibrio Físico	
• Cálculo de la Constante de Equilibrio líquido-vapor	150
• Redlich-Kwong	151
• Modelo termodinámico de UNIQUAC	153
Gráficas de Equilibrio binario Líquido–Vapor para los compuestos: Metanol, Isobutileno y MTBE	155
Gráficas de Equilibrio binario Líquido–Vapor para los compuestos: Acetato de Etilo, Etanol, Agua y Ácido Acético	160

Apéndice F. Gráficas de paridad para el sistema cuaternario: Ácido Acético(1) – Etanol(2) – Agua(3) y Acetato de Etilo(4).....	170
--	-----

Referencias Bibliográficas	172
---	-----

LISTA DE FIGURAS

No. Figura	Título	Página
2.1	Esquema general de una etapa en equilibrio	6
2.2	Algoritmo del método BP para destilación	12
2.3	Algoritmo del método SR de Burningham-Otto para absorción/desorción	17
2.4	Algoritmo del método de Naphtali-Sandholm para separadores V-L	25
2.5	Diagrama comparativo de los tres procedimientos de cálculo: (a) métodos BP y SR, (b) método SC, (c) método de <i>Inside-Out</i>	38
3.1	Configuración de una columna de destilación multicomponente, multietapa y en contracorriente	42
3.2	Esquema general de una etapa en equilibrio utilizado en el planteamiento del método DSIM	44
3.3	Diagrama comparativo de los dos procedimientos de cálculo empleados en el sistema de destilación : (a) método BP usado por el método DSIM y (b) método de <i>Inside –Out</i> usado por ASPEN PLUS	45
3.4	Algoritmo de cálculo del Punto de Burbuja para la destilación utilizado por el programa DSIM	46
3.5	Diagrama de flujo de la estructura del programa EVLBIN para el cálculo del equilibrio físico y validación del método DSIM	47
3.6	Gráfico comparativo de reproducibilidad de datos experimentales de equilibrio líquido - vapor del sistema: Metanol (1) – MTBE (2) a 298.15 K entre el programa DSIM y ASPEN PLUS	48
3.7	Diagrama de flujo de la estructura del programa DSIM para el desarrollo de simulación semirigurosa de columnas de destilación	52
4.1	Columna de destilación multicomponente para destilación del Metil Tert Butil Eter. (Columna simple)	65
4.2	Cálculo de la Temperatura de Burbuja para el plato 15 que más tarda en converger Vs. No Iteraciones (No. ITER)	68
4.3	Perfil de Temperaturas para el caso ‘base’ de estudio del MTBE – Columna simple	71
4.4	Perfil de Fracciones Molares del Líquido para el caso ‘base’ de estudio del MTBE – Columna simple	71
4.5	Perfil de Flujos Molares para el caso ‘base’ de estudio del MTBE – Columna simple	72

4.6	Variación del perfil de Temperaturas con respecto al Número de Etapas Totales (<i>NT</i>) – Columna simple para el MTBE	77
4.7	Variación del perfil de Fracciones Molares con respecto al Número de Etapas Totales (<i>NT</i>) – Columna simple para el MTBE	77
4.8	Variación del perfil de Flujos Molares del Líquido con respecto al Número de Etapas Totales (<i>NT</i>)–Columna simple para el MTBE	78
4.9	Variación del perfil de Flujos Molares de Vapor con respecto al Número de Etapas Totales (<i>NT</i>)–Columna simple para el MTBE	78
4.10	Variación del perfil de Temperaturas con respecto a la Etapa de Alimentación (<i>NF</i>) – Columna simple para el MTBE	80
4.11	Variación del perfil de Fracciones Molares (MTBE) con respecto a la Etapa de Alimentación (<i>NF</i>) – Columna simple para el MTBE	80
4.12	Variación del perfil de Flujos Molares del Líquido con respecto a la Etapa de Alimentación (<i>NF</i>) – Columna simple para el MTBE	81
4.13	Variación del perfil de Flujos Molares de Vapor con respecto a la Etapa de Alimentación (<i>NF</i>) – Columna simple para el MTBE	81
4.14	Variación del perfil de Temperaturas con respecto a la Relación de Reflujo (<i>RR</i>) – Columna simple para el MTBE	83
4.15	Variación del perfil de Fracciones Molares (MTBE) con respecto a la Relación de Reflujo (<i>RR</i>) – Columna simple para el MTBE	83
4.16	Variación del perfil de Flujos Molares del Líquido con respecto a la Relación de Reflujo (<i>RR</i>) – Columna simple para el MTBE	84
4.17	Variación del perfil de Flujos Molares del Vapor respecto a la Relación de Reflujo (<i>RR</i>) – Columna simple para el MTBE	84
4.18	Variación del perfil de Temperaturas con respecto al Flujo Molar del Fondo – Columna simple para el MTBE	85
4.19	Variación del perfil de Fracciones Molares (MTBE) con respecto al Flujo Molar del Fondo – Columna simple para el MTBE	86
4.20	Variación del perfil de Flujos Molares del Líquido con respecto al Flujo Molar del Fondo – Columna simple para el MTBE	86
4.21	Variación del perfil de Flujos Molares del Vapor con respecto al Flujo Molar del Fondo – Columna simple para el MTBE	87
4.22	Columna de destilación compleja multicomponente para el Metil Tert-Butil Eter. (Caso ‘base’ - Columna compleja)	88
4.23	Variación del perfil de Temperaturas para el caso ‘base’ de estudio del MTBE – Columna compleja	90
4.24	Variación del perfil de Fracciones Molares del Líquido para el caso ‘base’ de Estudio del MTBE – Columna compleja	90
4.25	Variación del perfil de Flujos Molares para el caso ‘base’ de estudio del MTBE – Columna compleja	91
4.26	Variación del perfil de Temperaturas con respecto al Número de Etapas Totales (<i>NT</i> =20) – Columna compleja para el MTBE	92
4.27	Variación del perfil de Fracciones Molares del Líquido con respecto al Número de Etapas Totales (<i>NT</i> =20) – Columna	92

	compleja para el MTBE	
4.28	Variación del perfil de Flujos Molares con respecto al Número de Etapas Totales ($NT=20$) – Columna compleja para el MTBE	93
4.29	Variación del perfil de Temperaturas con respecto a la Relación de Reflujo ($RR=9.0$) – Columna compleja para el MTBE	94
4.30	Variación de las Fracciones Molares del Líquido con respecto a la Relación de Reflujo ($RR=9.0$) – Columna compleja para el MTBE	94
4.31	Variación del Flujo Molar con respecto a la Relación de Reflujo ($RR=9.0$) – Columna compleja para el MTBE	95
4.32	Columna de destilación multicomponente para destilación del Acetato de Etilo (ETAC). (Columna simple)	96
4.33	Calculo de la Temperatura de Burbuja para el Plato 11 que más tarda en converger Vs. No Iteraciones (No. ITER) para el caso del ETAC	99
4.34	Perfil de Temperaturas para el caso ‘base’ de estudio del ETAC – Columna simple	101
4.35	Perfil de Fracciones molares del líquido para el caso ‘base’ de estudio del ETAC – Columna simple	102
4.36	Perfil de Flujos Molares para el caso ‘base’ de estudio del ETAC – Columna simple	102
4.37	Variación del perfil de Temperaturas con respecto al Número de Etapas Totales (NT) – Columna simple para el ETAC	107
4.38	Variación del perfil de Fracciones Molares con respecto al Número de Etapas Totales (NT) – Columna simple para el ETAC	107
4.39	Variación del perfil de Flujos Molares del Líquido con respecto al Numero de Etapas Totales (NT) – Columna simple para ETAC	108
4.40	Variación del perfil de Flujos Molares del Vapor con respecto al Número de Etapas Totales (NT) – Columna simple para ETAC	108
4.41	Variación del perfil de Temperaturas con respecto a la Etapa de Alimentación (NF) – Columna simple para el ETAC	110
4.42	Variación del perfil de Fracciones Molares (ETAC) con respecto a la Etapa de Alimentación (NF) – Columna simple para el ETAC	110
4.43	Variación del perfil de Flujos Molares del Líquido con respecto a la Etapa de Alimentación (NF) – Columna simple para el ETAC	111
4.44	Variación del perfil de Flujos Molares de Vapor con respecto a la Etapa de Alimentación (NF) – Columna simple para el ETAC	111
4.45	Variación del perfil de Temperaturas con respecto a la Relación de Reflujo (RR) – Columna simple para el ETAC	113
4.46	Variación del perfil de Fracciones Molares (ETAC) con respecto a la Relación de Reflujo (RR) – Columna simple para el ETAC	113
4.47	Variación del perfil de Flujos Molares del Líquido con respecto a la Relación de Reflujo (RR) – Columna simple para el ETAC	114
4.48	Variación del perfil de Flujos Molares del Vapor respecto a la Relación de Reflujo (RR) – Columna simple para el ETAC	114

4.49	Variación del perfil de Temperaturas con respecto al Flujo Molar del Fondo – Columna simple para el ETAC	116
4.50	Variación del perfil de Fracciones Molares (ETAC) con respecto al Flujo Molar del Fondo – Columna simple para el ETAC	116
4.51	Variación del perfil de Flujos Molares del Líquido con respecto al Flujo Molar del Fondo – Columna simple para el ETAC	117
4.52	Variación del perfil de Flujos Molares del Vapor con respecto al Flujo Molar del Fondo – Columna simple para el ETAC	117
4.53	Columna de destilación compleja multicomponente para el Acetato de Etilo. (Caso ‘base’ - Columna compleja)	118
4.54	Variación del perfil de Temperaturas para el caso ‘base’ de estudio del ETAC – Columna compleja	120
4.55	Variación del perfil de Fracciones Molares del Líquido para el caso ‘base’ de estudio del ETAC – Columna compleja	120
4.56	Variación del perfil de Flujos Molares para el caso ‘base’ de estudio del ETAC – Columna compleja	121
4.57	Variación del perfil de Temperaturas con respecto al Número de Etapas Totales ($NT=12$) – Columna compleja para el ETAC	122
4.58	Variación del perfil de Fracciones Molares del Líquido con respecto al Número de Etapas Totales ($NT=12$) – Columna compleja para el ETAC	122
4.59	Variación del perfil de Flujos Molares con respecto al Número de Etapas Totales ($NT=12$) – Columna compleja para el ETAC	123
4.60	Variación del perfil de Temperaturas con respecto a la Relación de Reflujo ($RR=8.0$) – Columna compleja para el ETAC	124
4.61	Variación de las Fracciones Molares del Líquido con respecto a la Relación de Reflujo ($RR=8.0$) – Columna compleja para el ETAC	124
4.62	Variación del Flujo Molar con respecto a la Relación de Reflujo ($RR=8.0$) – Columna compleja para el ETAC	125
E-1	Equilibrio Vapor-Líquido del sistema: Metanol (1) – MTBE (2) a 308.15 K	155
E-2	Equilibrio Vapor-Líquido del sistema: Metanol (1) – MTBE (2) a 328.15 K	156
E-3	Equilibrio Vapor-Líquido del sistema: Isobutileno (1) – MTBE (2) a 323.15 K	157
E-4	Equilibrio Vapor-Líquido del sistema: Isobutileno (1) – MTBE (2) a 353.15 K	158
E-5	Equilibrio Vapor-Líquido del sistema: Isobutileno (1) – Metanol (2) a 323.15 K	159
E-6	Equilibrio Vapor-Líquido del sistema: Etanol (1) – Agua (2) a 298.15 K	160
E-7	Equilibrio Vapor-Líquido del sistema: Etanol (1) – Agua (2) a 323.15 K	161
E-8	Equilibrio Vapor-Líquido del sistema: Acetato de Etilo (1) – Agua	162

	(2) a 323.15 K	
E-9	Equilibrio Vapor-Líquido del sistema: Acetato de Etilo (1) – Agua (2) a 353.15 K	163
E-10	Equilibrio Vapor-Líquido del sistema: Etanol (1) – Ácido Acético (2) a 0.941 bar	164
E-11	Equilibrio Vapor-Líquido del sistema: Agua (1) – Ácido Acético (2) a 372.80 K	165
E-12	Equilibrio Vapor-Líquido del sistema: Agua (1) – Ácido Acético (2) a 412.60 K	166
E-13	Equilibrio Vapor-Líquido del sistema: Acetato de Etilo (1) – Ac. Acético (2) a 0.9865 bar	167
E-14	Equilibrio Vapor-Líquido del sistema: Etil Acetato (1) - Etanol (2) – a 313.15 K	168
E-15	Equilibrio Vapor-Líquido del sistema: Etil Acetato (1) - Etanol (2) – a 343.15 K	169
F-1	Gráfica Comparativa de Temperaturas de Burbuja experimentales con valores calculados por el programa DSIM	170
F-2	Gráfica Comparativa de Fracciones Mol en fase vapor experimentales con valores calculados por el programa DSIM	171

LISTA DE TABLAS

Tabla No.	Título	Página
2.1	Lista comparativa de los diferentes métodos rigurosos	39
3.1	Reporte del % de Desviación Absoluta Promedio(% DAP) en el equilibrio físico entre el programa ELVBIN y ASPEN PLUS para el caso de estudio del MTBE	50
3.2	Reporte del % de Desviación Absoluta Promedio (% DAP) en el equilibrio físico entre el programa ELVBIN y ASPEN PLUS para el caso de estudio del Acetato de Etilo	50
3.3	Lista de subprogramas utilizados en los programa DSIM Y EVLBIN	55
4.1	Propiedades físicas de los compuestos puros para el proceso de destilación del MTBE	66
4.2	Coefficientes para la presión de vapor (bar) de los compuestos puros para el proceso de destilación del MTBE	66
4.3	Parámetros de interacción binaria para el modelo UNIQUAC utilizados por el programa DSIM para el caso del MTBE	67
4.4	Resultados del porcentaje de aceleración entre el método de	69

	aproximaciones sucesivas y el método acelerado de Aitken en el programa DSIM para el caso del MTBE	
4.5	Comparación de resultados de Temperatura y Flujo Molar del Líquido entre el programa DSIM y ASPEN PLUS para el caso 'base' de estudio del MTBE	74
4.6	Comparación de resultados del Flujo Molar del Vapor y Fracción Molar Líquido entre el programa DSIM y ASPEN PLUS para el caso 'base' de estudio del MTBE	74
4.7	Porcentaje de Desviación Absoluta Promedio (% DAP) obtenida durante del estudio paramétrico para el caso 'base' de estudio del MTBE	75
4.8	Porcentaje de Desviación Absoluta Promedio por sección de la columna de destilación para T, L durante del Estudio paramétrico para el caso 'base' de estudio del MTBE	75
4.9	Porcentaje de Desviación Absoluta Promedio por sección de la columna de destilación para V, x durante del Estudio paramétrico para el caso 'base' de estudio del MTBE	76
4.10	Propiedades físicas de los compuestos puros para el proceso de destilación del Acetato de Etilo	97
4.11	Coefficientes para la presión de vapor (bar) de los compuestos puros para el proceso de destilación del Acetato de Etilo	97
4.12	Parámetros de interacción binaria para el modelo UNIQUAC utilizados por el programa DSIM para la producción del Acetato de Etilo	98
4.13	Resultados del porcentaje de aceleración entre el método de aproximaciones sucesivas y el método acelerado de Aitken en el programa DSIM para el caso del Acetato de Etilo	100
4.14	Comparación de resultados de Temperatura y Flujo Molar del Líquido entre el programa DSIM y ASPEN PLUS para el caso 'base' de estudio del Acetato de Etilo	104
4.15	Comparación de resultados de Flujo Molar del Vapor y Fracción Molar Líquido entre el programa DSIM y ASPEN PLUS para el caso 'base' de estudio del Acetato de Etilo	104
4.16	Porcentaje de Desviación Absoluta Promedio (% DAP) obtenida del estudio Paramétrico del caso de estudio del Acetato de Etilo	105
4.17	Porcentaje de Desviación Absoluta Promedio por sección de la columna de destilación para T, L durante del Estudio paramétrico para el caso 'base' de estudio del ETAC	105
4.18	Porcentaje de Desviación Absoluta Promedio por sección de la columna de destilación para V, x durante del Estudio paramétrico para el caso 'base' de estudio del ETAC	106

NOMENCLATURA

- a_i Parámetro para cada especie química i en las ecuaciones de estado en la mezcla.
- A Parámetro para cada especie química i en las ecuaciones de estado en la mezcla.
- A_i Parámetro para el componente i en la ecuación para el coeficiente de fugacidad en el vapor.
- $\overline{\mathbf{A}}_j, \overline{\mathbf{B}}_j, \overline{\mathbf{C}}_j$ Corresponden a submatrices de derivadas parciales, donde los arreglos corresponden a las variables de salida y de funciones dados por las Ecs. (2-44) y (2-45).
- A_j, B_j, C_j, D_j Parámetros del balance de materia definidas por Ecs. (2-09) al (2-13).
- A_j, B_j Coeficientes para la etapa j pueden ser determinados eligiendo dos temperaturas; p.e., en las etapas adyacentes $j-1$ y $j+1$, dichos coeficientes son definidos por Ecs. (2-65) y (2-66).
- B Producto de fondo de la columna (moles), coeficiente virial de la mezcla, parámetro para cada especie química i en ecuaciones de estado en la mezcla.
- B_i Parámetro para el componente i en la ecuación para el coeficiente de fugacidad.
- b_i Parámetro para cada especie química en las ecuaciones de estado para la mezcla.
- B_{esp} Flujo molar del fondo, especificado por el usuario (mol seg^{-1}).
- c_i Parámetro para cada especie química i en ecuaciones de estado para la mezcla.
- C_j, d_j, e_j, f_j Parámetros usados por las Ecs. (2-70) y (2-71)
- C Número de componentes en el sistema de destilación.
- D Flujo molar de destilado, especificado por el usuario (mol seg^{-1}).
- D Parámetro que dependen de 2 iteraciones en las Ecs. (3-12) y (3-13) del método acelerado de Δ^2 de Aitken.
- DAP Desviación Absoluta Promedio.
- E Se refiere a las ecuaciones E de las relaciones de Equilibrio de fases.
- E_j Balance de energía como una función para una etapa j en la Sección 2.6.
- f Fugacidad.
- F Flujo molar de alimentación monofásica o bifásica (mol seg^{-1}).
- \mathbf{F}_j Vector de funciones en la etapa j .
- error* Variable de asignación que representa la tolerancia en el error de la relación de temperaturas de burbujas para alcanzar la convergencia en el programa DSIM.
- F_j Flujo molar de alimentación en la etapa j (mol seg^{-1}).
- F_{Tot} Flujo molar total de alimentación (mol seg^{-1}).
- h_{L_j} Entalpía molar total del líquido en la etapa j .
- h_{V_j} Entalpía molar total del vapor en la etapa j .
- H Se refiere a las ecuaciones H del balance de energía.
- H_j Entalpía molar en la etapa j .

int	Número de iteración en el programa.
k	Número de iteración.
k_{ij}	Parámetro de interacción binaria del compuesto i con respecto al compuesto j .
K_{ij}	Constante de equilibrio líquido-vapor del componente i en la etapa j .
$K_{b,j}$	Es el valor de $K_{i,j}$ correspondiente a un compuesto de referencia hipotético b en la etapa j y esta definido por la Ec. (2-64).
$l_{i,j}$	Flujo molar de líquido del componente i en la etapa j .
L	Flujo molar del líquido.
L_j	Flujo molar total de líquido en la etapa j (mol seg^{-1}).
M	Se refiere a las ecuaciones M de balance de Masa; Corresponde a la etapa 'superior' (domo) en la sección de agotamiento en la columna de destilación; valor calculado por el programa DSIM o ASPEN PLUS.
M^*	Corresponde al balance de materia para cada componente.
M_j^{cal}	Valor calculado de $T_j, x_{i,j}, L_j, V_j$ por el programa DSIM en el etapa j .
M_j^{esp}	Valor calculado de $T_j, x_{i,j}, L_j, V_j$ por el simulador ASPEN PLUS en el etapa j .
N	Corresponde a la etapa inferior en la sección de agotamiento de la columna de destilación; Número total de etapas ideales en la columna de destilación.
N 25	Representa 25 etapas totales
P	Presión del sistema (bar).
P_j	Presión en la etapa j (bar).
P_{c_i}	Presión crítica (bar) de la especie química i .
P_{F_j}	Presión de alimentación en la etapa j .
P_r	Presión reducida (adimensional), $= P / P_c$.
q	Valor del factor de relajación.
q_i	Área superficial relativa de una molécula en la especie química i en la ecuación de UNIQUAC.
Q_j	Flujo de calor transferido desde(+) ó hacia(-) en la etapa j para indicar la presencia de intercambiadores de calor.
R	Constante Universal de los Gases: $1.987 \text{ cal/mol} \cdot K$; $8314 \text{ J/Kgmol} \cdot K$
R_{L_j}, R_{V_j}	Son factores de abandono de material en la columna para la fase líquida y vapor, respectivamente, definidos por las Ecs. (2-56) y (2-27).
r_i	Número relativo de segmentos por molécula en la especie química i en la ecuación de UNIQUAC.
S	Se refiere a las ecuaciones S de Sumatorias de fracciones mol.
S_j	Ecuación Sumatoria como una función para una etapa j en la Sección 2.6.
$S_{b,j}$	Es el factor de agotamiento para un compuesto de referencia hipotético b en la etapa j definido por la Ec. (2-55).
s_j, S_j	Velocidades de flujo adimensionales de salidas laterales de líquido y de vapor respectivamente de las Ecs. (2.39) a (2-41).

$S_{i,j}$	Factor de agotamiento definido como $S_{i,j} = K_{i,j}V_j / L_j$.
tb_r	Temperatura de ebullición reducida, K.
t	Factor de atenuación o aceleración de la convergencia, su valor numérico es ligeramente mayor a cero pero no mayor de 2.
\mathbf{T}	Vector de partición de temperatura siempre y cuando los valores de $K_{i,j}$ sean independientes de la composición
T^*	Temperatura de referencia.
T_j	Temperatura en la etapa j (K).
T_c	Temperatura crítica, K.
$T_{F,j}$	Temperatura de alimentación en la etapa j .
T_r	Temperatura reducida(adimensional), $= T / T_c$.
U_j	Salida lateral molar de líquido en la etapa j .
$v_{i,j}$	Flujo molar de vapor del componente i en la etapa j .
\mathbf{V}	Vector de partición de temperatura siempre y cuando los valores de $K_{i,j}$ sean independientes de la composición
V_i, V_j	Volumen del líquido de la especie química $i=j$ (cm^3).
V_j	Flujo molar total de vapor en la etapa j (mol seg^{-1}).
W_j	Salida lateral molar de vapor en la etapa j (mol seg^{-1}).
x_{ij}	Composición en fracción mol en la fase líquida del compuesto i en la etapa j
x	Fracción adimensional de temperaturas proveniente de la correlación de Wagner en la Ec. (4-3).
\mathbf{x}_i, \mathbf{x}	Vector de fracciones mol en la fase líquida con arreglo multietapa de N etapas.
\mathbf{X}_j	Vector de variables de salida en la etapa j .
\mathbf{y}_j, \mathbf{y}	Vector de fracciones mol en la fase vapor con arreglo multietapa de N etapas.
w	Parámetro de relación para acelerar la convergencia en la Ec. (3-10).
y_{ij}	Composición en fracción mol en fase vapor del compuesto i en la etapa j .
z_{ij}	Composición en fracción mol total en la alimentación del compuesto i en la etapa j .
Z	Factor de compresibilidad, $= Pv / RT$.

Subíndices:

$burb$	Punto de burbuja.
$corr$	Valor corregido
f	Fugacidad del compuesto puro en la idealidad.
i	Componente o especie química.

j	Número de etapa (plato) de referencia.
$j-1$	Número de etapa que se encuentra arriba de la etapa de referencia.
$j+1$	Número de etapa que se encuentra abajo de la etapa de referencia.
L	Se refiere a la fase Líquida.
no_corr	Valor no corregido.
o	Especie ó compuesto puro, cantidad inicial o en el tiempo cero.
old	iteración anterior
s	Condición de saturación.
T	Valor de la variable total.
V	Se refiere a la fase vapor.
x	Se refiere a la fase líquido.
y	Se refiere a la fase vapor.

Superíndices:

cal	calculado.
C	Corresponde al término Combinacional en la ecuación de UNIQUAC.
ex	En exceso molar.
exp	Experimental
k	Iteración k
L	Se refiere a la fase líquida.
$máx$	Valor máximo alcanzado.
o	Compuesto puro.
R	Corresponde al término Residual en la ecuación de UNIQUAC.
sat	Corresponde a su punto de saturación.
T	Transpuesta de vector o matriz.
V	Se refiere a la fase vapor.

Letras Griegas:

$a_{i,j}$	Volatilidad relativa del componente i con respecto al componente j para el equilibrio liquido-vapor
a_j, b_j, g_j	Parámetros del balance de energía definidos por la Ecs. (2-18) al (2-21).
q_i	Fraciones de áreas locales (efectos de superficie) en Ecs. (E-13) al (E-21).
y_i	Fración de segmentos locales (efectos de volumen) en Ecs. (E-13) al (E-21).
f_i	Coefficiente de fugacidad en el vapor para la sustancia i .
g_i	Coefficiente de actividad en el líquido de la mezcla i .
n_f	Coefficiente de fugacidad del líquido puro.
Δ	Referido a método acelerado de converg. el programa usado en el trabajo.

- e, t , Tolerancia (error de convergencia) en la Ec. (2-26); Criterio de convergencia en la Ec. (2-27).
- h_j Eficiencia de plato de *Murphree* en la fase vapor definido por la Ec. (2-49).
- q Referido al método de Holland en la Sección 2.5.

Abreviaturas:

- K Grados Kelvin.
- UNIQUAC Teoría universal quasi-química (*universal quasi-chemical*).
- R-K Ecuación de estado de Redlich-Kwong.
- Norm Normalización de funciones independientes.
- DAP Desviación absoluta Promedio.
- NoITER Número de iteraciones utilizados en el método numérico.

Resumen

Se ha desarrollado un procedimiento de cálculo para la simulación semirigurosa de sistemas de destilación multicomponente conteniendo mezclas altamente no-ideales. El método de simulación propuesto está basado en un análisis de partición incorporando la clásica matriz tridiagonal de Wang-Henke donde principalmente se excluyen los balances de energía de tal análisis y se suponen flujos molares constantes a través de las diferentes secciones del sistema. Así mismo, el método de Δ^2 de Aitken fue incorporado dentro del formalismo de la matriz tridiagonal para acelerar la convergencia en la actualización de las composiciones molares de la fase líquida. La presente metodología fue validada vía la comparación de los perfiles de temperatura y de composición molar de las fases involucradas obtenidos por el algoritmo propuesto y los proporcionados por una de las soluciones rigurosas más eficientes (*Inside-Out*) durante el estudio paramétrico de columnas de destilación conteniendo mezclas multicomponente altamente no-ideales. Dos programas de computadora, llamados ELVBIN y DSIM fueron implementados basados en el método propuesto para fines de validación. Los resultados fueron muy satisfactorios para los dos casos de estudio: MTBE y del Acetato de Etilo (ETAC) seleccionados para este trabajo, confirmando de esta manera las “bondades” del procedimiento de cálculo propuesto; particularmente en dos aspectos: en el equilibrio físico (representado por ELVBIN) y en el aspecto de destilación (representado por DSIM). En el primer aspecto, los resultados obtenidos de los porcentajes de desviación absolutas promedio (% DAP) entre ELVBIN y ASPEN PLUS no rebasaron el 1.2% para todos los casos de sistemas binarios presentes. Por otro lado, los valores convergidos por DSIM y ASPEN PLUS en términos de perfiles de variación de temperaturas de burbuja, flujos molares de líquido y de vapor, fueron considerados como buenos que no rebasaron el 13 % DAP global en la columna del caso de estudio del MTBE y menores al 7.2 % del caso de estudio del ETAC. Así mismo, la composición molar del líquido de los compuestos de referencia (MTBE y ETAC) presentaron un valor % DAP global menor al 38 % en ambos casos de estudio de destilación, tal desviación fue más notoria cuando se varió únicamente el número de etapas totales en la columna.

Abstract

A calculation procedure has been developed for the semi-rigorous simulation of multicomponent distillation systems containing highly non-ideal mixtures. The simulation method proposed here is largely based on a partition analysis incorporating the classical tridiagonal-matrix approach of Wang-Henke, where mainly the energy balance is excluded from the analysis and a constant molar overflow is assumed through the different sections of the separation system. Further, the Δ^2 method proposed by Aitken was incorporated into the framework of the tridiagonal matrix to accelerate convergence during the update of liquid-phase molar compositions. The present approach was validated via comparison of the temperature and molar composition profiles computed using the proposed algorithm and those obtained from one of the most efficient rigorous solutions (Inside-Out) during the parametric study of distillation columns containing highly non-ideal multicomponent mixtures. Two computer programs, named ELVBIN and DSIM, were implemented based on the proposed approach for validation purposes. The results were very satisfactory for the two case studies: MTBE and Ethyl Acetate ETAC chosen in this work, thus confirming the suitability of the proposed calculation procedure; particularly in two aspects: the physical equilibrium (represented by ELVBIN) and the distillation process (represented by DSIM). In regards to the first aspect, the results yielded average absolute deviations (AAD) between ELVBIN and ASPEN PLUS not greater than 1.2% for all the binary cases. On the other hand, the values converged by DSIM and ASPEN PLUS in terms of bubble-temperature variation profiles, as well as liquid and vapor molar flow rates did not exceed a global 13% for the case study of the MTBE and less than 7.2% for the case study of the ETAC. The liquid-phase molar composition of the reference compounds (MTBE and ETAC) showed a global AAD value less than 38% in both distillation case studies, such a deviation was more notorious when the number of theoretical stages was independently varied.

Capítulo 1

Introducción

La etapa final de un diseño ó de un análisis de un sistema de separación multietapa y multicomponente requiere el uso de un procedimiento riguroso para el cálculo formal de temperaturas, presiones, flujos máscicos de las corrientes involucradas, composiciones de cada compuesto y flujos caloríficos en cada etapa. La determinación de tales variables se lleva a cabo mediante la solución de los balances de materia y de energía (entálpicos) y de las relaciones de equilibrio de fases para cada etapa. Desafortunadamente, las expresiones algebraicas resultantes son altamente no-lineales por lo que los procedimientos de solución asociados son relativamente complejos y tediosos.

En las últimas cuatro décadas se han tenido avances significativos en el desarrollo de procedimientos de cálculo confiables para la modelación y la simulación rigurosa de procesos de separación multietapa y multicomponente (Wang y Wang, 1981; Kister, 1992; Seader y Henley, 1998). Aunque la sofisticación de estos procedimientos de cálculo continúa siendo notoria, la actual disponibilidad de sistemas avanzados de cómputo permite la programación de procedimientos en computadoras digitales de alta velocidad obteniendo de esta manera soluciones rápidas y en forma rutinaria. La mayoría de los programas de cómputo hasta ahora desarrollados conteniendo los procedimientos rigurosos más modernos y eficaces han sido incorporados en simuladores comerciales de procesos; e.g. ASPEN PLUS^R, HYSYS^R, y PRO/II^R.

A pesar del impresionante avance logrado en el desarrollo de procedimientos de cálculo del tipo riguroso que posean características realistas y confiables, la modelación y la simulación de procesos de separación no es considerada de ninguna manera una ciencia exacta (y probablemente nunca lo será). Los ingenieros en procesos, por lo tanto, continuarán utilizando diferentes algoritmos de solución para diferentes problemas. Bajo este contexto, siempre existirá la disyuntiva para el ingeniero en procesos en elegir el mejor procedimiento de cálculo de entre muchos disponibles para la solución de su problema, Wang y Wang (1981).

Entre los procedimientos de solución rigurosa hasta ahora propuestos, figuran aquellos basados en modificaciones y refinamientos de algoritmos previamente desarrollados. Naphtali y Shanhom (1971) proponen resolver las ecuaciones de balance de materia y energía agrupadas en dos matrices y utilizan el método de Newton - Raphson para la resolución simultánea de ecuaciones del sistema. Por su parte Holland (1975) mediante una matriz simple aprovecha el uso del método q de convergencia para corregir el punto de burbuja para cada etapa de la columna después de la primera suposición y la solución de las ecuaciones. A pesar de tales refinamientos o mejoras, la complejidad y la sofisticación de dichos algoritmos continúan representando una limitante, particularmente en situaciones donde un alto grado de esfuerzo computacional resulte prohibitivo. El objetivo del presente trabajo es proponer un método de cálculo de características *semirigurosas* para su implementación y subsecuente aplicación, así mismo, que sea fácil de entender y usar, y que requiera de un esfuerzo computacional moderado sin sacrificar exactitud. Las principales aplicaciones del método de cálculo resultante serán en estudios paramétricos de sistemas de separación y en la determinación de secuencias óptimas de separación conteniendo columnas de destilación multi-componente donde, dependiendo del número de etapas y componentes, el tiempo

de cómputo puede aumentar drásticamente al utilizar procedimientos de cálculo del tipo riguroso.

La destilación multicomponente fue elegida para validar el procedimiento de cálculo propuesto ya que es uno de los procesos de separación más estudiados en la literatura para la cual ya existe un número considerable de métodos de simulación confiables y ampliamente utilizados. Por otra parte, todos los procedimientos de cálculo hasta ahora mencionados suponen un equilibrio físico total entre las fases involucradas por lo que la termodinámica de soluciones juega una papel muy importante en el grado de separación que un proceso de separación pueda alcanzar. Al respecto, la validación del método propuesto será vía la comparación de los perfiles térmicos y másicos obtenidos por el algoritmo propuesto y los proporcionados por una solución rigurosa durante el estudio paramétrico de columnas de destilación que contemplará sistemas multicomponente conteniendo mezclas altamente no-ideales, es decir, aquellos que exhiban fuertes desviaciones a la ley de Raoult en el cálculo del coeficiente de actividad (fase líquida) y está dado para valores (+) >1 y valores (-) <1 , tales como los productos oxigenados MTBE, TAME, ETBE y solventes como el Acetato de Etilo.

Estructura de la Tesis

El resto de esta tesis ha sido dividido en cinco capítulos como se describe a continuación. En el Capítulo 1 describe la introducción de la tesis de manera breve. En el Capítulo 2 se presentan los métodos más importantes de cálculo desarrollados hasta ahora en la simulación rigurosa de sistemas de separación multietapa y multicomponente. Por su parte, el Capítulo 3 muestra los detalles del método de simulación propuesto en el trabajo, exponiendo las ecuaciones algebraicas empleadas junto con el algoritmo de solución representado mediante DSIM. Los casos ‘base’ de estudio elegidos para su análisis paramétrico con el fin de aplicar el método de solución propuesto son presentados y descritos en el Capítulo 4 mientras que en el Capítulo 5 se enlistan las conclusiones y recomendaciones derivadas a partir del nuevo método de simulación propuesto.

Capítulo 2

Métodos de Simulación Rigurosa para Columnas de Destilación Multicomponente

Este capítulo presenta la revisión y comparación de los principales métodos de cálculo para la simulación rigurosa de columnas de destilación multicomponente hasta ahora desarrollados. Los métodos de cálculo pueden ser clasificados de acuerdo a Seader y Henley (1998) en tres grandes grupos: (1) métodos de partición, Friday y Smith (1964) y Wang y Henke (1966), (2) métodos de corrección simultánea, Naphtali y Sandholm (1971) y (3) métodos del tipo *Inside-Out* por Boston y Sullivan (1974). En otra Literatura con el Kister (1992) agrega otro método a los anteriores presentados arriba llamado 2N Newton donde Tomich (1970) y Holland (1963) hacen uso del método. Estos varían en su elección de las ecuaciones de Newton-Raphson y las variables independientes de sistema. El objetivo final de cada uno de estos métodos es la resolución de un sistema simultáneo de ecuaciones de carácter no-lineal denominado *MESH* por Wang y Henke (1966). El planteamiento de este conjunto de ecuaciones se proporciona a continuación.

2.1 Ecuaciones *MESH*

Considere una etapa general en equilibrio a través de la cual fluyen en forma continua dos corrientes másicas a contracorriente (ver Figura 2-1). Las fases de estas corrientes másicas corresponden a un esquema vapor-líquido, *V-L*, propio de un sistema de destilación. Las principales consideraciones para la etapa en equilibrio son:

(1) existe un equilibrio físico total entre las corrientes V_j y L_j que abandonan la etapa, (2) no se lleva a cabo reacción química alguna, y (3) se desprecia el arrastre de gotas de líquido debido al flujo ascendente del vapor así como la oclusión de burbujas de vapor en el líquido. El esquema generalizado de la etapa en equilibrio también incluye una alimentación F (monofásica o bifásica), una salida lateral en fase líquida U_j , una salida lateral en fase vapor W_j , y un flujo de calor Q_j transferido desde (+) o hacia (-) la etapa j con el fin de simular la presencia de intercambiadores de calor, condensadores o rehervidores en el sistema de separación en cuestión.

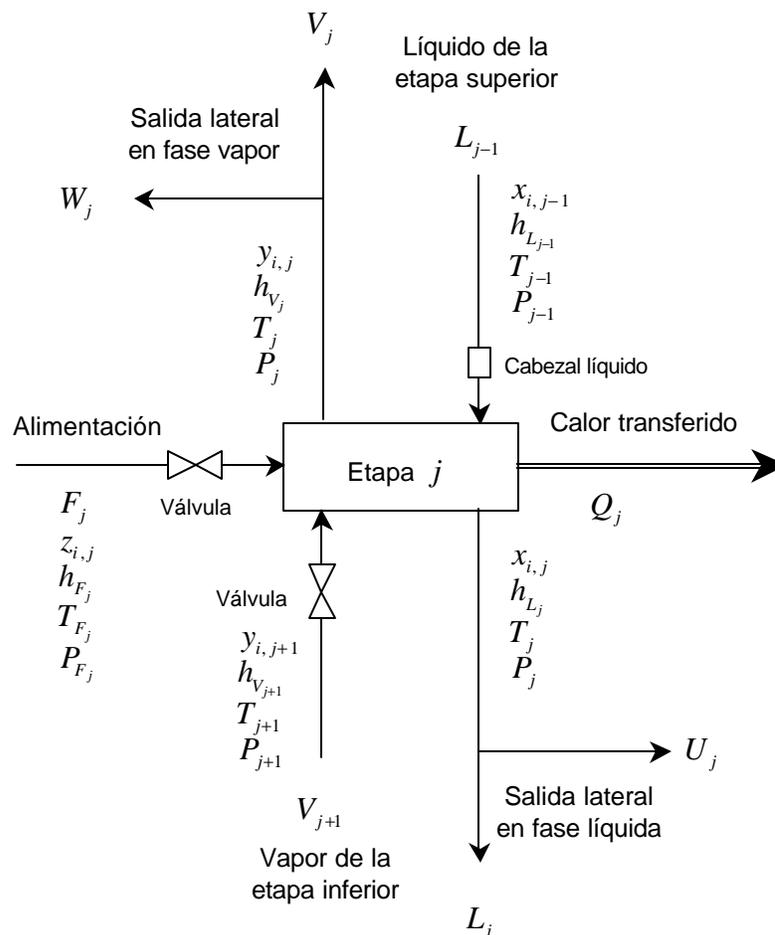


Figura 2.1 Esquema general de una etapa en equilibrio. Seader y Henley (1998).

Basándose en este esquema, las ecuaciones *MESH* (bautizadas con este nombre por Wang y Henke, 1966) son las siguientes:

1. Ecuaciones *M*: balances de *Materia* para cada compuesto (*C* ecuaciones por etapa).

$$M_{i,j} = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_j z_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} = 0 \quad (2-1)$$

2. Ecuaciones *E*: relaciones de *Equilibrio de fases* para cada compuesto (*C* ecuaciones por etapa).

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (2-2)$$

3. Ecuaciones *S*: Sumatorias de las fracciones mol (una por etapa).

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^c y_{i,j} - 1 = 0 \quad (2-3)$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^c x_{i,j} - 1 = 0 \quad (2-4)$$

4. Ecuación *H*: balance de energía (uno por etapa).

$$H_j = L_{j-1}h_{L_{j-1}} + V_{j+1}h_{V_{j+1}} + F_j h_{F_j} - (L_j + U_j)h_{L_j} - (V_j + W_j)h_{V_j} - Q_j = 0 \quad (2-5)$$

En las ecuaciones (2-2), (2-3), (2-4) y (2-5), el factor de equilibrio de fases $K_{i,j}$ y las entalpías del vapor y del líquido (h_{V_j} y h_{L_j}) son funciones de la temperatura, la presión y las composiciones en equilibrio en cada etapa:

$$K_{i,j} = K_{i,j} \{T_j, P_j, \mathbf{x}_j, \mathbf{y}_j\} \quad (2-6)$$

$$h_{V_j} = h_{V_j} \{T_j, P_j, \mathbf{y}_j\} \quad (2-7)$$

$$h_{L_j} = h_{L_j} \{T_j, P_j, \mathbf{x}_j\} \quad (2-8)$$

Un arreglo multietapa de N etapas en equilibrio esta representado por $N(2C+3)$ ecuaciones independientes y $[N(3C+10)+1]$ variables. Si se especificaran las siguientes variables: N , F_j , $z_{i,j}$, T_{F_j} , P_{F_j} , P_j , U_j , W_j , y Q_j , el modelo estaría representado por $N(2C+3)$ ecuaciones algebraicas simultáneas junto con $N(2C+3)$ variables desconocidas las cuales incluyen a $x_{i,j}$, $y_{i,j}$, L_j , V_j , y T_j , donde las ecuaciones M , E y H son no lineales. Es importante mencionar que, independientemente de las especificaciones realizadas, el resultado es siempre un conjunto de ecuaciones no lineales que deberán ser resueltas mediante técnicas iterativas.

Se han propuesto en la literatura según Wang y Wang (1981) una amplia variedad de procedimientos de solución del tipo iterativo para la resolución de las ecuaciones *MESH*. En general, tales procedimientos hacen uso de una separación y/o linearización de ecuaciones mediante técnicas de Newton-Raphson. Myers y Seider (1976) describen en detalle estas técnicas.

2.2 Procedimientos de Partición

Los procedimientos basados en la partición de las ecuaciones *MESH* son fácilmente programables y rápidos, requiriendo un mínimo de espacio computacional.

El mayor éxito de estos procedimientos radica en la solución de una matriz tridiagonal que resulta a partir de una versión modificada de las ecuaciones M (Ec. 2-1).

2.2.1 Algoritmo de la Matriz Tridiagonal

El conjunto de ecuaciones M modificadas se obtiene sustituyendo la Ec. (2-2) en la Ec. (2-1) para eliminar y , y sustituyendo la ecuación de balance de materia total en la Ec. (2-1) con el fin de eliminar L . De esta manera, las variables y y L han sido separadas con el fin de ser calculadas mediante otras ecuaciones. En este esquema, las variables T_j y V_j no son consideradas variables iterativas por lo que las ecuaciones M modificadas son lineales con respecto a las únicas variables desconocidas: las fracciones mol en el líquido $x_{i,j}$. Para una columna de destilación de N etapas, las ecuaciones M modificadas son las siguientes:

$$A_j x_{i,j-1} + B_j x_{i,j} + C_j x_{i,j+1} = D_j \quad (2-9)$$

donde

$$A_j = V_j + \sum_{m=1}^{j-1} (F_m - W_m - U_m) - V_1, \quad 2 \leq j \leq N \quad (2-10)$$

$$B_j = - \left[V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - W_m - U_m) - V_1 + (V_j + W_j) K_{i,j} \right], \quad 1 \leq j \leq N \quad (2-11)$$

$$C_j = V_{j+1} K_{i,j+1}, \quad 1 \leq j \leq N-1 \quad (2-12)$$

$$D_j = -F_j z_{i,j}, \quad 1 \leq j \leq N \quad (2-13)$$

Si los límites 1 y N corresponden al condensador y al rehervidor, respectivamente, entonces $x_{i,0} = 0$, $V_{N+1} = 0$, $W_1 = 0$, y $U_N = 0$. Las Ecs. (2-9) pueden ser

particionadas por compuesto proporcionando C matrices tridiagonales por separado donde el vector de variables desconocidas es x_i a través de todo el arreglo multietapa de N etapas. La matriz tridiagonal por compuesto es la siguiente:

$$\begin{bmatrix}
 B_1 & C_1 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\
 A_2 & B_2 & C_2 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\
 0 & A_3 & B_3 & C_3 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\
 \dots & \dots & & & & & & & \dots \\
 \dots & & & & & & & & \dots \\
 \dots & & & & & & & & \dots \\
 \dots & & & & & & & & \dots \\
 \dots & & & & & & & & \dots \\
 \dots & & & & & & & & \dots \\
 0 & \dots & & & 0 & A_{N-2} & B_{N-2} & C_{N-2} & 0 \\
 0 & \dots & & & 0 & 0 & A_{N-1} & B_{N-1} & C_{N-1} \\
 0 & \dots & & & 0 & 0 & 0 & A_N & B_N
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 x_{i,1} \\
 x_{i,2} \\
 x_{i,3} \\
 \dots \\
 \dots \\
 \dots \\
 \dots \\
 \dots \\
 x_{i,N-2} \\
 x_{i,N-1} \\
 x_{i,N}
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 D_1 \\
 D_2 \\
 D_3 \\
 \dots \\
 \dots \\
 \dots \\
 \dots \\
 \dots \\
 D_{N-2} \\
 D_{N-1} \\
 D_N
 \end{bmatrix}
 \quad (2-14)$$

Las constantes B_j y C_j para cada compuesto dependen de los vectores de partición T y V siempre y cuando los valores de K sean independientes de la composición; en caso contrario, las composiciones obtenidas en la iteración previa deberán ser utilizadas para calcular un nuevo estimado de los valores de K .

La solución de la matriz tridiagonal (Ec. 2-14) puede ser fácilmente obtenida aplicando el algoritmo de Thomas (Seader y Henley, 1998) o el procedimiento de Crout (Press et al., 1986).

2.2.2 Método de Punto de Burbuja BP

El método de punto de burbuja BP, originalmente propuesto por Friday y Smith (1964) y posteriormente desarrollado en detalle por Wang y Henke (1966), representa un procedimiento de solución efectivo para sistemas de destilación multicomponente donde los puntos de ebullición de los compuestos involucrados se encuentran relativamente cercanos.

En el método BP un nuevo perfil de temperaturas es calculado haciendo uso de las ecuaciones de punto de burbuja. La característica principal de este método es que todas las ecuaciones son particionadas y resueltas en forma secuencial excluyendo las ecuaciones M modificadas, las cuales son resueltas por separado para cada compuesto vía el uso de la técnica de la matriz tridiagonal. La Figura 2-2 muestra el algoritmo de solución empleado por el método de BP.

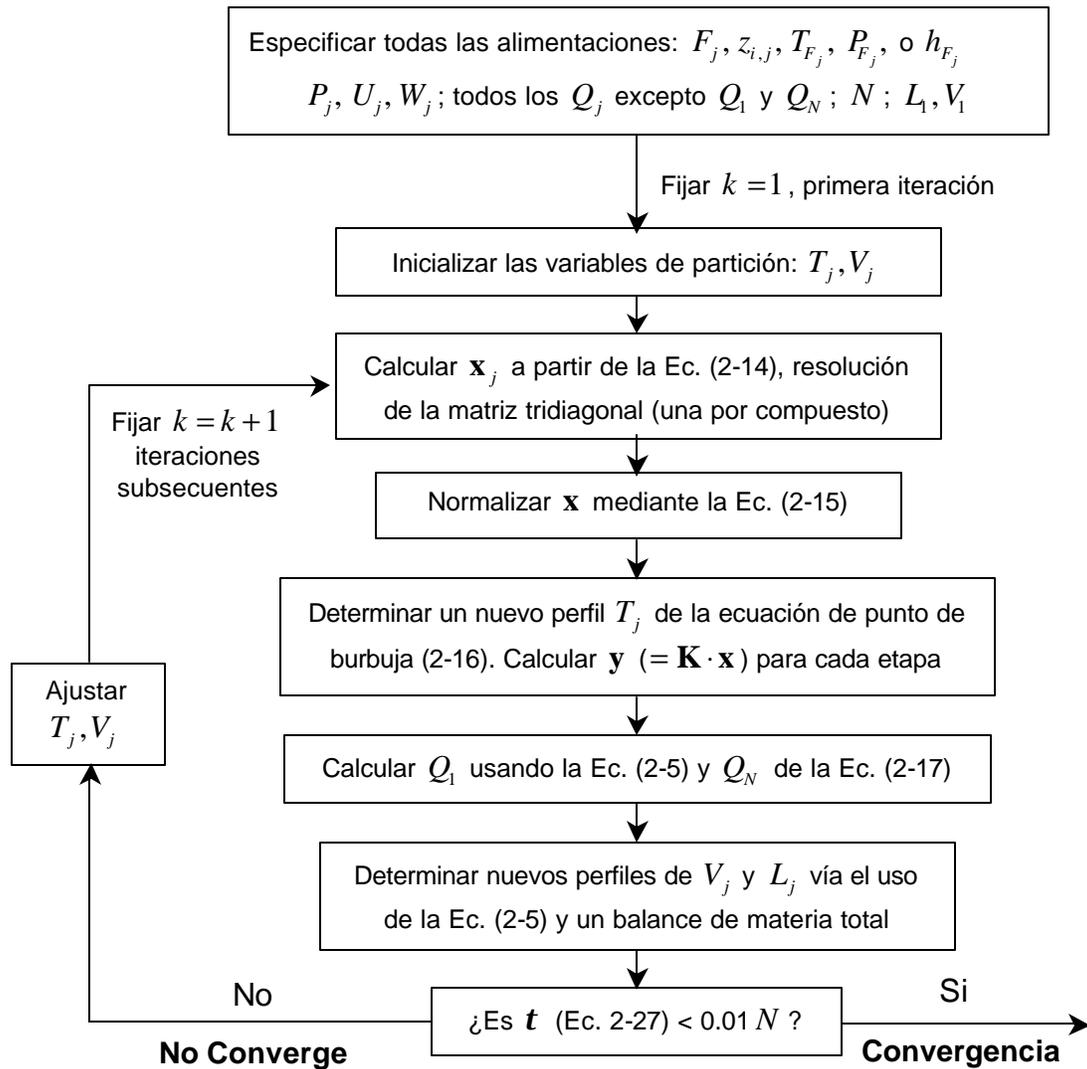


Figura 2.2 Algoritmo del método BP para destilación. Seader y Henley (1998).

Para iniciar los cálculos, se deberán asignar valores iniciales a las variables de partición V_j y T_j iguales a los vectores del método anterior. En general, un buen estimado inicial para los valores de V_j es asumir flujos molares constantes a través de la columna tomando en cuenta los flujos especificados en las alimentaciones, el reflujo, el destilado y las salidas laterales. En cuanto los valores iniciales de T_j , un estimado

adecuado sería asumir una variación lineal de la temperatura con respecto al número de etapas; las temperaturas terminales corresponderían a las temperaturas de punto de rocío en el vapor de domo y de punto de burbuja en el líquido de fondos. Ambas temperaturas son determinadas en base a una composición asumida en los productos de destilado y de fondos.

Con el fin de satisfacer las Ecs. (2-3) y (2-4), los valores de \mathbf{x}_j obtenidos de la matriz tridiagonal (Ec. 2-14) deberán ser normalizados mediante la siguiente relación:

$$(x_{i,j})_{\text{normalizada}} = \frac{x_{i,j}}{\sum_{i=1}^c x_{i,j}} \quad (2-15)$$

Los valores normalizados de \mathbf{x}_j son posteriormente utilizados para generar un nuevo perfil de temperaturas T_j mediante cálculos de punto de burbuja en cada etapa a la presión de operación de la columna. La ecuación de punto de burbuja utilizada para tal efecto se obtiene combinando las Ecs. (2-2) y (2-3) para eliminar \mathbf{y}_j :

$$\sum_{i=1}^c K_{i,j} x_{i,j} - 1 = 0 \quad (2-16)$$

La ecuación (2-16) es no lineal en temperatura y deberá ser resuelta en forma iterativa. Al respecto, Wang y Henke (1966) recomiendan el método de Muller, Lapidus (1962).

La convergencia de la función objetivo (2-16) también produce una actualización de los valores de \mathbf{y}_j mediante $\mathbf{y}_j = \mathbf{K}_j \cdot \mathbf{x}_j$. En base a los nuevos valores de \mathbf{x}_j , T_j y \mathbf{y}_j , se calculan las entalpías molares de las corrientes del líquido

y del vapor que abandonan la etapa. Estos valores aunados a las especificaciones de F_1, V_1, U_1, W_1 y L_1 son utilizados para obtener los requerimientos energéticos del condensador Q_1 a partir de la Ec. (2-5). El valor de Q_N es determinado mediante la siguiente expresión:

$$Q_N = \sum_{j=1}^N (F_j h_{F_j} - U_j h_{L_j} - W_j h_{V_j}) - \sum_{j=1}^{N-1} Q_j - V_1 h_{V_1} - L_N h_{L_N} \quad (2-17)$$

En este punto, un nuevo conjunto de las variables de partición V_j es calculado a partir de un balance de energía modificado el cual es obtenido mediante la combinación de la Ec. (2-5) con un balance de materia total con el fin de eliminar L_{j-1} y L_j :

$$\mathbf{a}_j V_j + \mathbf{b}_j V_{j+1} = \mathbf{g}_j \quad (2-18)$$

donde

$$\mathbf{a}_j = h_{L_{j-1}} - h_{V_j} \quad (2-19)$$

$$\mathbf{b}_j = h_{V_{j-1}} - h_{L_j} \quad (2-20)$$

$$\mathbf{g}_j = \left[\sum_{m=1}^{j-1} (F_m - W_m - U_m) - V_1 \right] (h_{L_j} - h_{L_{j-1}}) + F_j (h_{L_j} - h_{F_j}) + W_j (h_{V_j} - h_{L_j}) + Q_j \quad (2-21)$$

La Ec. (2-18) representa un arreglo matricial el cual puede ser resuelto en forma directa iniciando en el domo de la columna donde el valor de V_2 es conocido, y mediante sustitución hacia delante obtener los demás valores de V_j :

$$V_3 = \frac{\mathbf{g}_2 - \mathbf{a}_2 V_2}{\mathbf{b}_2} \quad (2-22)$$

$$V_4 = \frac{g_3 - a_3 V_3}{b_3} \quad (2-23)$$

$$V_j = \frac{g_{j-1} - a_{j-1} V_{j-1}}{b_{j-1}} \quad (2-24)$$

mientras que los flujos del líquido correspondientes son obtenidos a partir de:

$$L_j = V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - U_m - W_m) - V_1 \quad (2-25)$$

La convergencia global del procedimiento de solución es alcanzada cuando los valores de las variables de partición V_j y T_j obtenidos en las dos ultimas iteraciones (k y $k+1$) no varían significativamente. Un posible criterio de convergencia sería:

$$\sum_{j=1}^N \left[\frac{T_j^{(k+1)} - T_j^{(k)}}{T_j^{(k+1)}} \right]^2 + \sum_{j=1}^N \left[\frac{V_j^{(k+1)} - V_j^{(k)}}{V_j^{(k+1)}} \right]^2 \leq e \quad (2-26)$$

donde T es la temperatura absoluta y e representa un error de convergencia preestablecido. Un criterio de convergencia mucho más simple es el siguiente (Wang y Henke, 1966):

$$t = \sum_{j=1}^N [T_j^{(k+1)} - T_j^{(k)}]^2 \leq 0.01N \quad (2-27)$$

Comúnmente el método de sustituciones sucesivas es empleado para actualizar las variables de partición; en otras palabras, los valores de V_j y T_j obtenidos de las Ecs. (2-24) y (2-16), respectivamente, son utilizados directamente para iniciar otra nueva iteración. Sin embargo, es altamente recomendable “reajustar” las variables de partición actualizadas antes

del inicio de la siguiente iteración mediante las Ecs. (2-5) y (2-16) para acercar aún más a sus convergencias.

2.2.3 Método de *Sum-Rates* para Absorción/Desorción

El método BP, anteriormente descrito, no es aplicable en situaciones donde las especies químicas que contiene la mezcla a separar exhiben volatilidades relativas que varíen significativamente ya que el cálculo de las temperaturas de punto de burbuja (Ec. 2-16) es muy sensible a las composiciones en el líquido, además de que el balance entálpico por etapa (Ec. 2-5) es mucho más sensible al perfil de temperaturas que al perfil de flujos totales. Para estos casos, Sujata (1961) originalmente propuso un procedimiento atractivo, llamado método de *Sum-Rates* SR, el cual fue posteriormente modificado por Burningham y Otto (1967). Al igual que el método BP, el procedimiento SR propuesto por Burningham y Otto (1967) continua utilizando la formulación basada en la matriz tridiagonal para las ecuaciones M modificadas. El algoritmo de solución correspondiente es mostrado en la Figura 2-3 para el caso de absorción/desorción. Así mismo, las ecuaciones del método SR no permite el uso directo de absorbedores con rehervidor, absorbedores con condensador o columnas de destilación. Para ser aplicado dicho método SR a columnas de destilación, las ecuaciones del algoritmo no permite la solución del condensador y rehervidor con las otras etapas de columna, por lo que otros métodos son usados como Tomich (1970) o Rusell (1983).

La etapa de inicialización del algoritmo mostrado en la Figura 2-3 requiere de un estimado inicial de las variables de partición V_j y T_j . En la mayoría de los casos, para V_j es adecuado asumir flujos molares constantes a través de la columna tomando

en cuenta la presencia de alimentaciones y salidas laterales en fase vapor. Por otro lado, un estimado inicial aceptable de los valores de T_j puede ser obtenido a partir de una interpolación lineal entre dos valores asumidos correspondientes a las temperaturas de domo y de fondos.

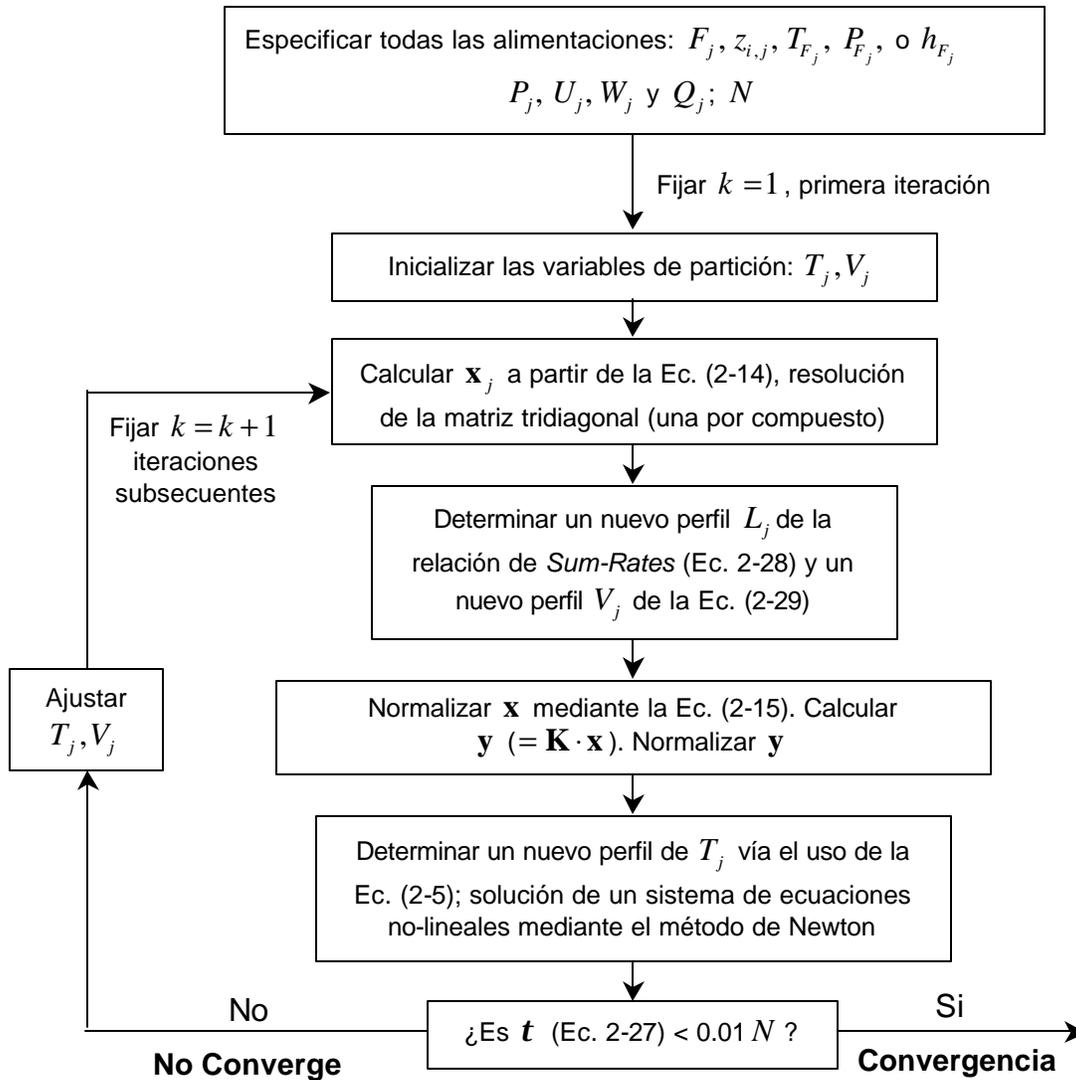


Figura 2.3 Algoritmo del método SR de Burningham-Otto (1967) para absorción/desorción según Seader y Henley (1998).

A diferencia del método de BP, los valores de $x_{i,j}$ obtenidos de la matriz tridiagonal (Ec. 2-14) no son inmediatamente normalizados sino son utilizados para producir un nuevo perfil de L_j mediante el uso de la siguiente relación llamada ecuación de *sum-rates*:

$$L_j^{(k+1)} = L_j^{(k)} \sum_{i=1}^C x_{i,j} \quad (2-28)$$

donde los valores de $L_j^{(k)}$ son obtenidos a partir de los valores de $V_j^{(k)}$ Ec. (2-25). Los valores correspondientes a $V_j^{(k+1)}$ son fácilmente obtenidos de un balance de materia total:

$$V_j = L_{j-1} + \sum_{m=j}^N (F_m - U_m - W_m) - L_j \quad (2-29)$$

En este punto, la Ec. (2-15) es utilizada para normalizar los valores de $x_{i,j}$ seguido del cálculo de los valores de $y_{i,j}$ mediante la Ec. (2-2).

Una vez actualizados los valores de x y y , un nuevo perfil de temperaturas T_j es generado resolviendo un sistema de ecuaciones no-lineales proveniente de los balances entálpicos para las N etapas (Ec. 2-5). El método iterativo de Newton puede ser utilizado para resolver numéricamente este sistema. Las ecuaciones de iteración usadas por el método de Newton son las siguientes:

$$\left(\frac{\partial H_j}{\partial T_{j-1}} \right)^{(r)} \Delta T_{j-1}^{(r)} + \left(\frac{\partial H_j}{\partial T_j} \right)^{(r)} \Delta T_j^{(r)} + \left(\frac{\partial H_j}{\partial T_{j+1}} \right)^{(r)} \Delta T_{j+1}^{(r)} = -H_j^{(r)} \quad (2-30)$$

donde

$$\Delta T_j^{(r)} = T_j^{(r+1)} - T_j^{(r)} \quad (2-31)$$

$$\frac{\partial H_j}{\partial T_{j-1}} = L_{j-1} \frac{\partial h_{L_{j-1}}}{\partial T_{j-1}} \quad (2-32)$$

$$\frac{\partial H_j}{\partial T_j} = -(L_j + U_j) \frac{\partial h_{L_j}}{\partial T_j} - (V_j + W_j) \frac{\partial h_{V_j}}{\partial T_j} \quad (2-33)$$

$$\frac{\partial H_j}{\partial T_{j+1}} = V_{j+1} \frac{\partial h_{V_{j+1}}}{\partial T_{j+1}} \quad (2-34)$$

Obviamente, la complejidad de las derivadas parciales depende del tipo de correlación utilizada para representar las entalpías de ambas fases. La Ec. (2-30) proporciona N relaciones las cuales forman una matriz tridiagonal que a su vez es lineal en $\Delta T_j^{(r)}$. La forma del sistema de ecuaciones lineales resultante es idéntica a la Ec. (2-14) donde la matriz tridiagonal de coeficientes contiene todas las derivadas parciales. La solución de este sistema puede obtenerse utilizando los algoritmos de Thomas (Seader y Henley, 1998) o el procedimiento de Crout (Press et al., 1986). De esta manera, los nuevos estimados de T_j son determinados como siguen:

$$T_j^{(r+1)} = T_j^{(r)} + t \cdot \Delta T_j^{(r)} \quad (2-35)$$

donde t es un factor de atenuación el cual es utilizado cuando los estimados iniciales difieren significativamente de los valores verdaderos. Generalmente, $t = 1$, sin embargo, es posible determinar un valor óptimo de este parámetro minimizando la suma de los cuadrados de las siguientes funciones en cada iteración:

$$\sum_{j=1}^N [H_j^{(r+1)}]^2 : \text{mínima} \quad (2-36)$$

El método SR converge cuando todos los valores de $\Delta T_j^{(r)} \rightarrow 0$. Los valores resultantes de T_j son utilizados para verificar los criterios de convergencia impuestos (Ecs. 2-26 y 2-27). De acuerdo a la Figura 2-3, si aun no se ha alcanzado la convergencia deseada, los valores de V_j y T_j son reajustados mediante las Ecs. (2-28) y (2-29) antes de iniciar la siguiente iteración. La convergencia suele ser rápida usando el método SR que el método de BP, Seader y Henley (1998).

2.3 Métodos de Corrección Simultánea

Los métodos de BP y SR antes descritos sufren de problemas de convergencia para sistemas de separación conteniendo mezclas altamente no-ideales, o en su caso, separadores donde una sección opere como un absorbedor o agotador, y otra sección sea un fraccionador; e.g. un absorbedor con rehervidor. Para estos casos, se requiere del uso de procedimientos de cálculo mas generales basados en la solución de las ecuaciones *MESH* mediante técnicas de corrección simultánea SC. Naphtali (1965) y posteriormente Naphtali y Sandholm (1971) agruparon las ecuaciones *MESH* en una forma más eficiente con el fin de aplicar la técnica SC usando el método de Newton. Esta agrupación fue hecha de acuerdo a la localización de cada etapa para problemas involucrando muchas etapas, y relativamente pocos compuestos.

En vez de resolver $N(2C + 3)$ ecuaciones *MESH* simultáneas, como en el caso de los métodos de partición, la técnica SC combina algunas ecuaciones *MESH* con el fin de eliminar $2N$ variables y así reducir el problema a una solución simultánea de

$N(2C + 1)$ ecuaciones. Esto se lleva a cabo primero multiplicando las Ecs. (2-3) y (2-4) por V_j y L_j , respectivamente, para producir:

$$V_j = \sum_{i=1}^C v_{i,j} \quad (2-37)$$

$$L_j = \sum_{i=1}^C l_{i,j} \quad (2-38)$$

donde las definiciones de las fracciones mol $y_{i,j} = v_{i,j}/V_j$ y $x_{i,j} = l_{i,j}/L_j$ son substituidas en las Ecs. (2-1), (2-2) y (2-5) para eliminar V_j , L_j , $y_{i,j}$ y $x_{i,j}$ e introducir los flujos del componente $v_{i,j}$ y $l_{i,j}$. Por lo tanto, las $N(2C + 1)$ ecuaciones son las siguientes:

Balance de materia:

$$M_{i,j} = l_{i,j}(1 + s_j) + v_{i,j}(1 + S_j) - l_{i,j-1} - v_{i,j+1} - f_{i,j} = 0 \quad (2-39)$$

Equilibrio de fases:

$$E_{i,j} = K_{i,j} l_{i,j} \frac{\sum_{k=1}^C v_{k,j}}{\sum_{k=1}^C l_{k,j}} - v_{i,j} = 0 \quad (2-40)$$

Balance de energía:

$$\begin{aligned} H_j = h_{L_j}(1 + s_j) \sum_{i=1}^C l_{i,j} + h_{V_j}(1 + S_j) \sum_{i=1}^C v_{i,j} - h_{L_{j-1}} \sum_{i=1}^C l_{i,j-1} \\ - h_{V_{j+1}} \sum_{i=1}^C v_{i,j+1} - h_{F_j} \sum_{i=1}^C f_{i,j} - Q_j = 0 \end{aligned} \quad (2-41)$$

donde $s_j = U_j / L_j$, $S_j = W_j / V_j$ y $f_{i,j} = F_j z_{i,j}$. Si se especifican N y todas las $f_{i,j}, T_{F_j}, P_{F_j}, P_j, s_j, S_j$ y Q_j , las funciones M , E y H son no-lineales en las $N(2C+1)$ variables desconocidas $v_{i,j}$, $l_{i,j}$ y T_j . Estas funciones son resueltas mediante el método iterativo de Newton. Si las funciones y las incógnitas son agrupadas por etapa desde el domo hasta el fondo, se produce una tridiagonal de la matriz *Jacobiana* conteniendo las derivadas parciales, para mayor detalle consultese, Seader y Henley (1998). El sistema tridiagonal resultante puede ser resuelto vía el uso del método de Thomas (Seader y Henley, 1998) o de Crout (Press et al., 1986). Si los vectores de incógnitas y de funciones son los siguientes:

$$\mathbf{X} = [\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_j, \dots, \mathbf{X}_N]^T \quad (2-42)$$

$$\mathbf{F} = [\mathbf{F}_1, \mathbf{F}_2, \dots, \mathbf{F}_j, \dots, \mathbf{F}_N]^T \quad (2-43)$$

donde \mathbf{X}_j y \mathbf{F}_j son los vectores de incógnitas y de funciones para la etapa j cuyos arreglos son:

$$\mathbf{X}_j = [v_{1,j}, v_{2,j}, \dots, v_{i,j}, \dots, v_{C,j}, T_j, l_{1,j}, l_{2,j}, \dots, l_{i,j}, \dots, l_{C,j}]^T \quad (2-44)$$

$$\mathbf{F}_j = [H_j, M_{1,j}, M_{2,j}, \dots, M_{i,j}, \dots, M_{C,j}, E_{1,j}, E_{2,j}, \dots, E_{i,j}, \dots, E_{C,j}]^T \quad (2-45)$$

El vector de correcciones $\Delta \mathbf{X}$ a las incógnitas es determinado dentro del esquema iterativo de Newton como sigue:

$$\Delta \mathbf{X}^{(k)} = - \left[\left(\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{X}} \right)^{-1} \right]^{(k)} \mathbf{F}^{(k)} \quad (2-46)$$

Estas correcciones son utilizadas para producir una nueva aproximación de las variables de iteración:

$$\mathbf{X}^{(k+1)} = \mathbf{X}^{(k)} + t\Delta\mathbf{X}^{(k)} \quad (2-47)$$

En la Ec. (2-46), $\overline{\partial\mathbf{F}/\partial\mathbf{X}}$ es una matriz Jacobiana de bloques $N \times N$ conteniendo las derivadas parciales de todas las funciones con respecto a todas las incógnitas:

$$\frac{\overline{d\mathbf{F}}}{d\mathbf{X}} = \begin{bmatrix} \overline{\mathbf{B}}_1 & \overline{\mathbf{C}}_1 & 0 & 0 & \cdots & & 0 \\ \overline{\mathbf{A}}_2 & \overline{\mathbf{B}}_2 & \overline{\mathbf{C}}_2 & 0 & \cdots & & 0 \\ 0 & \overline{\mathbf{A}}_3 & \overline{\mathbf{B}}_3 & \overline{\mathbf{C}}_3 & \cdots & & 0 \\ \cdots & & & & & & \cdots \\ \cdots & & & & & & \cdots \\ 0 & \cdots & & & & & 0 \\ 0 & \cdots & & 0 & \overline{\mathbf{A}}_{N-1} & \overline{\mathbf{B}}_{N-1} & \overline{\mathbf{C}}_{N-1} \\ 0 & \cdots & & 0 & 0 & \overline{\mathbf{A}}_N & \overline{\mathbf{B}}_N \end{bmatrix} \quad (2-48)$$

donde los bloques $\overline{\mathbf{A}}_j$, $\overline{\mathbf{B}}_j$ y $\overline{\mathbf{C}}_j$ corresponden a submatrices de $(2C+1) \times (2C+1)$ conteniendo las derivadas parciales de las funciones en la etapa j con respecto a las variables de iteración en las etapas $j-1$, j y $j+1$, respectivamente. La complejidad de las derivadas parciales depende de los modelos termodinámicos elegidos para representar las entalpías y los valores de K .

Usualmente, es deseable especificar ciertas variables en las etapas de domo y fondo excluyendo los requerimientos energéticos en el condensador y rehervidor (ya que estos están interrelacionados). Adicionalmente, la Ec. (2-40) puede ser modificada con el fin de incorporar el uso de etapas *reales* en vez de etapas teóricas. La eficiencia

de plato de *Murphree* en la fase vapor puede ser empleada para tal efecto, Kister (1992):

$$\mathbf{h}_j = \frac{y_{i,j} - y_{i,j+1}}{K_{i,j}x_{i,j} - y_{i,j+1}} \quad (2-49)$$

En términos de flujos del compuesto, la Ec. (2-40) es modificada de la siguiente manera:

$$E_{i,j} = \mathbf{h}_j K_{i,j} l_{i,j} \frac{\sum_{k=1}^C v_{k,j}}{\sum_{k=1}^C l_{k,j}} - v_{i,j} + (1 - \mathbf{h}_j) v_{i,j+1} \frac{\sum_{k=1}^C v_{k,j}}{\sum_{k=1}^C v_{k,j+1}} = 0 \quad (2-50)$$

Si un condensador total con subenfriamiento es utilizado, es necesario especificar los grados de subenfriamiento con la subsecuente modificación de la Ec. (2-40) o (2-50).

La Figura 2-4 muestra el algoritmo de cálculo de Naphtali y Sandholm (1971) basado en el método SC. En este algoritmo, las especificaciones del problema son flexibles permitiendo diferentes especificaciones en las etapas de domo y de fondo. La convergencia global del procedimiento numérico de Newton utilizado por el algoritmo depende sensiblemente de los estimados iniciales asignados a las variables de iteración $v_{i,j}$, $l_{i,j}$ y T_j . Seader y Henley (1998) discuten con detalle las dos técnicas de inicialización para el método SC de Naphtali y Sandholm (1971). Una vez inicializadas estas variables, la función de discrepancia es evaluada y comparada con un criterio de convergencia:

$$\mathbf{t}_3 = \sum_{j=1}^N \left\{ (H_j)^2 + \sum_{i=1}^C [(M_{i,j})^2 + (E_{i,j})^2] \right\} \leq \mathbf{e}_3 \quad (2-51)$$

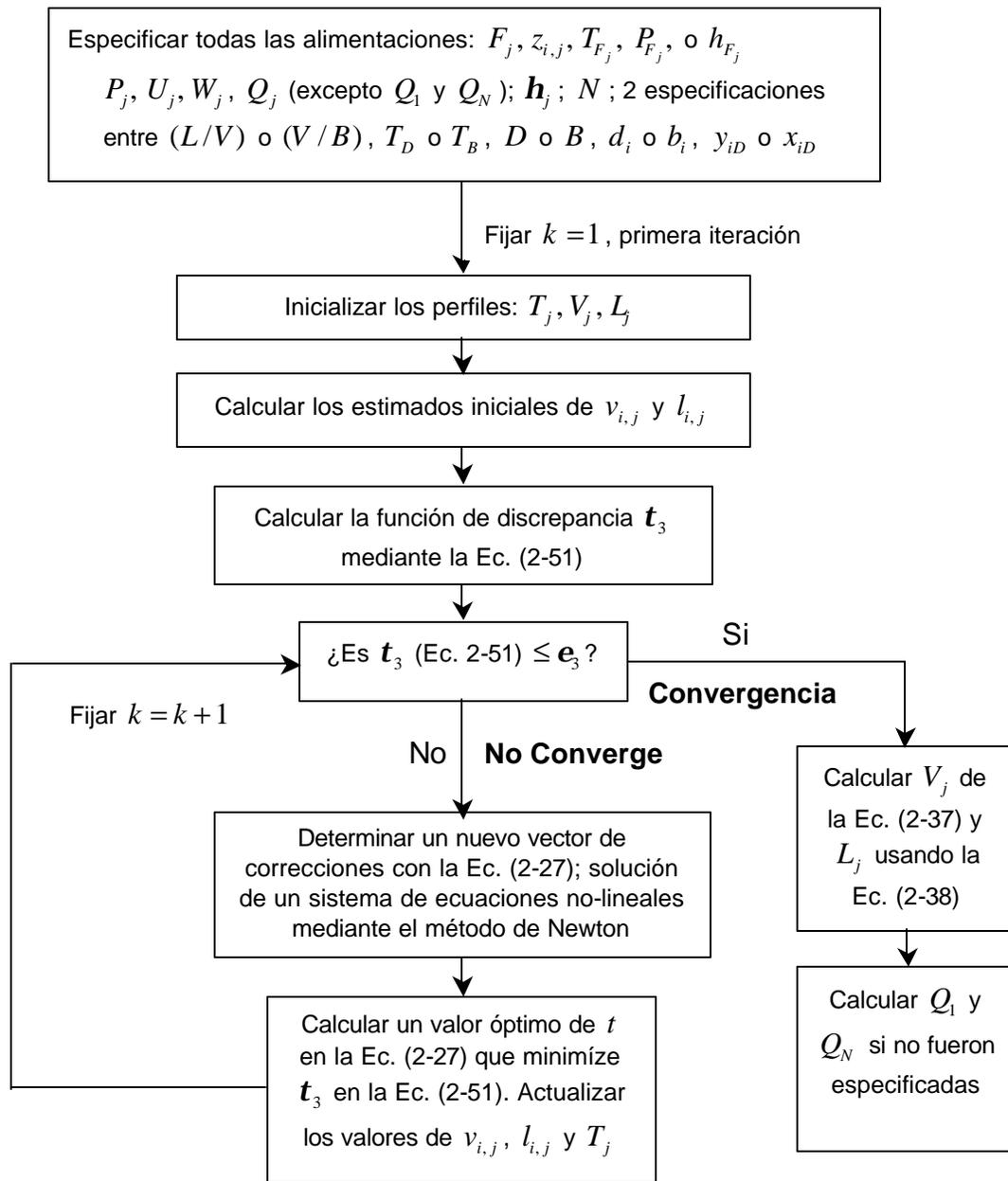


Figura 2.4 Algoritmo del método de Naphtali-Sandholm (1971) para separadores V-L según Seader y Henley (1998).

Si el error de convergencia e_3 es calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$e_3 = N(2C + 1) \left(\sum_{j=1}^N F_j^2 \right) 10^{-10} \quad (2-52)$$

los valores convergidos de las variables de iteración serán exactos, en promedio, de 4 o más cifras significativas. Adicionalmente, el uso de la Ec. (2-52) permitirá que el problema converja en 10 iteraciones o menos, Seader y Henley (1998).

En cada iteración, las correcciones producidas por el método de Newton (Ec. 2-46) son utilizadas para actualizar las variables de iteración vía el uso de la Ec. (2-47). El parámetro t en la Ec. (2-47) sirve para atenuar o acelerar la convergencia, su valor numérico es ligeramente mayor a cero pero no mayor de 2. Es posible determinar un valor óptimo de t minimizando la suma de los cuadrados proporcionada por la Ec. (2-51). Si el uso de la Ec. (2-47) produce un flujo negativo del componente, Naphtali y Sandholm (1971) recomiendan la siguiente ecuación de mapeo:

$$\mathbf{X}^{(k+1)} = \mathbf{X}^{(k)} \exp \left[\frac{t \Delta \mathbf{X}^{(k)}}{\mathbf{X}^{(k)}} \right] \quad (2-53)$$

Block y Hegner (1976) extendieron el método SC de Naphtali y Sandholm (1971) a columnas de extracción líquido-líquido y a sistemas de destilación de 3 fases. Así mismo, Hofeling y Seader (1970) adaptaron el método de SC en la solución de separadores interconectados.

2.4 Métodos del Tipo *Inside-Out*

Una porción significativa del esfuerzo computacional requerido en los métodos BP, SR y SC se concentra en el cálculo de los valores de K y las entalpías de cada fase, particularmente cuando se emplean modelos termodinámicos rigurosos. En un intento por reducir significativamente el tiempo de cómputo en este tipo de cálculos, Boston y Sullivan (1974) presentaron un algoritmo de solución basado en dos ciclos de convergencia: uno interno y otro externo. En este algoritmo, bautizado *Inside-Out* por los autores, la convergencia del ciclo interno es alcanzada usando un conjunto de expresiones aproximadas para los modelos termodinámicos, mientras que el ciclo externo alcanza su convergencia mediante el uso de modelos termodinámicos más complejos y rigurosos.

Las ecuaciones *MESH* usualmente son resueltas dentro del ciclo interno vía el uso de los modelos termodinámicos simplificados. Los parámetros característicos de estos modelos simplificados son actualizados por el ciclo externo usando las versiones rigurosas de tales modelos. A diferencia de los métodos BP, SR y SC, la técnica de *Inside-Out* hace uso de diferentes variables de iteración. Por ejemplo, las variables de iteración para el ciclo externo son los parámetros en los modelos aproximados elegidos para representar las propiedades termodinámicas, mientras que las variables de iteración para el ciclo interno corresponden a los factores de agotamiento:

$$S_{i,j} = K_{i,j} V_j / L_j.$$

Desde su creación, el método de *Inside-Out* ha sido extendido y mejorado en diversas ocasiones. De hecho, varias versiones modernas de este procedimiento de cálculo han sido extensivamente implementadas en los más importantes simuladores comerciales de procesos, tales como ASPEN PLUS^Y. En la actualidad, el espectro de

aplicaciones del método de *Inside-Out* es muy amplio según Seader y Henley (1998), el cual incluye:

- Absorción/desorción, absorción con rehervidor, agotamiento con rehervidor, destilación extractiva y destilación azeotrópica.
- Sistemas de tres fases (vapor-líquido-líquido).
- Sistemas reactivos.
- Sistemas altamente no-ideales que requieren modelos de solución.
- Sistemas interconectados de unidades de separación, incluyendo sistemas de bombeo entre etapas, líneas *bypass*, e intercambiadores de calor externos.
- Alimentaciones con puntos de ebullición amplios y cercanos.
- Presencia de agua 'libre'.
- Amplia variedad de especificaciones.
- Uso de eficiencias de Murphree.

El método de *Inside-Out* explota los siguientes aspectos durante el cálculo iterativo: (1) las volatilidades relativas de los componentes varían en mucho menor grado que los valores de K de los componentes, (2) la variación de la entalpía de vaporización es menor que la experimentada por las entalpías de las fases, y (3) los factores de agotamiento de los componentes combinan los efectos de la temperatura y los flujos del líquido y del vapor en cada etapa.

Ecuaciones MESH

Las ecuaciones *MESH* utilizadas en el método de *Inside-Out* son similares a las planteadas en el método SC expresadas en términos de los flujos de los componentes. Adicionalmente, se definen las siguientes variables para el ciclo interno:

$$\mathbf{a}_{i,j} = K_{i,j} / K_{b,j} \quad (2-54)$$

$$S_{b,j} = K_{b,j} V_j / L_j \quad (2-55)$$

$$R_{Lj} = 1 + U_j / L_j \quad (2-56)$$

$$R_{Vj} = 1 + W_j / V_j \quad (2-57)$$

donde K_b es el valor de K correspondiente a un compuesto de referencia hipotético, $S_{b,j}$ es el factor de agotamiento para tal compuesto, mientras que R_{Lj} y R_{Vj} son factores de retiro (factores de abandono de material en la columna) para la fase líquida y vapor, respectivamente. En base a las definiciones anteriores, las ecuaciones *MESH* son las siguientes:

Equilibrio de fases:

$$v_{i,j} = \mathbf{a}_{i,j} S_{b,j} l_{i,j} \quad i = 1 \text{ a } C, \quad j = 1 \text{ a } N \quad (2-58)$$

Balance de materia por compuesto:

$$l_{i,j-1} - (R_{Lj} + \mathbf{a}_{i,j} S_{b,j} R_{Vj}) l_{i,j} + (\mathbf{a}_{i,j+1} S_{b,j+1}) l_{i,j+1} = -f_{i,j} \quad (2-59)$$

$$i = 1 \text{ a } C, \quad j = 1 \text{ a } N$$

Balance de energía por compuesto:

$$H_j = h_{Lj} R_{Lj} L_j + h_{Vj} R_{Vj} V_j - h_{L_{j-1}} L_{j-1} - h_{V_{j+1}} V_{j+1} - h_{Fj} F_j - Q_j = 0 \quad (2-60)$$

$$j = 1 \text{ a } N$$

donde $S_{i,j} = \mathbf{a}_{i,j} S_{b,j}$.

Modelos Termodinámicos Rigurosos y Complejos

Los modelos matemáticos requeridos para el cálculo riguroso de las propiedades termodinámicas de las mezclas incluyen expresiones $P-v-T$ como ecuaciones de estado cúbicas, y expresiones basadas en la energía libre de Gibbs en exceso para estimar los coeficientes de actividad en la fase líquida. Estos modelos son utilizados

para producir los parámetros requeridos por los modelos termodinámicos aproximados. En general, los modelos termodinámicos del tipo riguroso son de la forma:

$$K_{i,j} = K_{i,j}(P_j, T_j, \mathbf{x}_j, \mathbf{y}_j) \quad (2-61)$$

$$h_{V_j} = h_{V_j}(P_j, T_j, \mathbf{y}_j) \quad (2-62)$$

$$h_{L_j} = h_{L_j}(P_j, T_j, \mathbf{x}_j) \quad (2-63)$$

Modelos Termodinámicos Aproximados

El uso de modelos termodinámicos aproximados facilita el cálculo de los perfiles de temperatura y de factores de agotamiento. El modelo aproximado para los valores de K propuesto por Russell (1983) y Jelinek (1983) es el siguiente:

$$K_{b,j} = \exp(A_j - B_j / T_j) \quad (2-64)$$

El compuesto base b puede ser elegido como algún compuesto contenido en la alimentación o como un compuesto de referencia hipotético. Para cada etapa j , existe un modelo único de $K_{b,j}$ así como valores únicos de $\mathbf{a}_{i,j}$ que son determinados a partir de los valores de $K_{i,j}$ obtenidos del modelo riguroso. Los valores de los coeficientes A_j y B_j para la etapa j deberán ser determinados eligiendo dos temperaturas; por ejemplo, las temperaturas de las etapas adyacentes $j-1$ y $j+1$. Por lo tanto:

$$B_j = \frac{\ln \left[\frac{(K_b)_{T_{j-1}}}{(K_b)_{T_{j+2}}} \right]}{\left(\frac{1}{T_{j+1}} - \frac{1}{T_{j-1}} \right)} \quad (2-65)$$

$$A_j = \ln(K_b)_{T_{j-1}} + B_j / T_{j-1} \quad (2-66)$$

Si la solución es altamente no-ideal en la fase líquida, es recomendable separar el valor de K obtenido rigurosamente en dos partes:

$$K_i = \mathbf{g}_L \frac{\mathbf{n}_{iL}^0}{\mathbf{f}_{iV}} \quad (2-67)$$

Por lo tanto, el término $\mathbf{n}_{iL}^0 / \mathbf{f}_{iV}$ sirve para determinar K_b y, como lo propone Boston (1980), los valores de \mathbf{g}_L en cada etapa son ajustados a las fracciones mol en la fase líquida a una temperatura de referencia T^* usando la siguiente expresión con el fin de obtener valores aproximados del coeficiente de actividad:

$$\mathbf{g}_{iL}^* = a_i + b_i x_i \quad (2-68)$$

Por consiguiente, la Ec. (2-59) es modificada sustituyendo $\mathbf{a}_{i,j}$ por $\mathbf{a}_i \mathbf{g}_{iL}^*$, donde

$$\mathbf{a}_{i,j} = \frac{\left(\frac{\mathbf{n}_{iL}^0}{\mathbf{f}_{iV}} \right)_j}{K_{b,j}} \quad (2-69)$$

A diferencia de Jelinek (1988), Boston y Sullivan (1974) así como Russell (1983) emplean los mismos modelos aproximados para la entalpía de cada fase. Las expresiones aproximadas que reemplazan las entalpías residuales rigurosas están basadas en funciones lineales simples:

$$\Delta H_{V_j} = (h_V - h_V^0)_j = c_j - d_j(T_j - T^*) \quad (2-70)$$

$$\Delta H_{L_j} = (h_L - h_V^0)_j = e_j - f_j(T_j - T^*) \quad (2-71)$$

donde los parámetros c , d , e y f son evaluados vía el uso de los modelos rigurosos en cada iteración dentro del ciclo de convergencia externo.

La descripción del algoritmo de solución del método de *Inside-Out* es proporcionado por Seader y Henley (1998) y Russell (1980). Se describen en detalle el procedimiento de inicialización, y las secuencias de cálculo de los ciclos de convergencia interno y externo.

2.5 Método Holland ó Método \mathbf{q}

Este método fue primeramente aplicado a las ecuaciones de Thiele-Geddes pero una forma de la ecuación del método theta también fué aplicado a las ecuaciones del método de Lewis-Matheson. Para obtener soluciones de convergencia en absorvedores y absorbedores con reheidores. La principal variable independiente del método es un promotor de convergencia llamado theta (\mathbf{q}). Este método ajusta los flujos molares por componente hasta que el flujo molar del destilado se satisface. Entonces las fracciones mol son determinadas con los flujos molares por componente previamente ajustados. Ahora las nuevas fracciones mol son usados para calcular la nueva temperatura en cada etapa, por una aproximación de la ecuación del punto de burbuja o de rocío, Kister (1992).

El método \mathbf{q} según Holland (1981), King (1980) y Henley y Seader (1981) definen una cantidad \mathbf{q} para forzar la Ec. (2-72) a ser satisfecha.

$$D_{esp} = \sum_{i=1}^C \left[\frac{Fz_i}{1 + \mathbf{q} (Bx_{i,N} / Dx_{i,N})_{calc}} \right] \quad (2-72)$$

en otra palabras, \mathbf{q} es la raíz de la Ec. (2-72). Esta ecuación tiene un número real, raíz positiva que es fácil de encontrar usando un procedimiento de convergencia de Newton-Raphson. Si se describe la Ec. (2-72) queda como sigue

$$f(\mathbf{q}) = \sum_{i=1}^C \left[\frac{Fz_i}{1 + \mathbf{q} (Bx_{i,N} / Dx_{i,N})_{calc}} \right] - D_{esp} = 0 \quad (2-73)$$

entonces en la siguiente iteración el valor de \mathbf{q} es

$$\mathbf{q}^{(k+1)} = \mathbf{q}^{(k)} + \frac{f(\mathbf{q}^{(k)})}{\sum_{i=1}^C \left[\frac{Fz_i (Bx_{i,N} / Dx_{i,N})_{calc}}{(1 + \mathbf{q}^{(k)} (Bx_{i,N} / Dx_{i,N})_{calc})^2} \right]} = 0 \quad (2-74)$$

En estas ecuaciones, $(Bx_{i,N})_{cal}$ y $(Dx_{i,1})_{cal}$ son valores calculados de la solución de la Ec. (2-14).

$$(Bx_{i,N})_{calc} = l_{i,N} \quad (2-75)$$

$$(Dx_{i,1})_{calc} = l_{i,1} / (L / D) \quad (2-76)$$

Una vez que ha sido determinados, los flujos molares por componente pueden ser corregidos. Los flujos molares corregidos para cada componente son

$$(Dx_{i,1})_{corr} = \frac{Fz_i}{1 + \mathbf{q}(Bx_{i,N} / Dx_{i,1})_{calc}} \quad (2-77)$$

$$(Bx_{i,N})_{corr} = (Dx_{i,1})_{corr} \mathbf{q} \left(\frac{Bx_{i,N}}{Dx_{i,1}} \right)_{cal} \quad (2-78)$$

Notese que la Ec. (2-72) , (2-77) y (2-78) da

$$\sum_{i=1}^C (Dx_{i,1})_{corr} = D_{esp} \quad (2-79)$$

$$\sum_{i=1}^C (Bx_{i,N})_{corr} = F - D_{esp} = B \quad (2-80)$$

Por lo tanto, el método \mathbf{q} fuerza el cálculo para satisfacer el flujo molar del destilado antes especificado.

En la sección de rectificación, los flujos molares por componente son corregidos mediante:

$$(l_{i,j})_{corr} = \frac{(Dx_{i,1})_{corr}}{(Dx_{i,1})_{calc}} (l_{i,j})_{no_corr} \quad (2-81)$$

En la sección de agotamiento, se usa

$$(l_{i,j})_{corr} = \frac{(Bx_{i,N})_{corr}}{(Bx_{i,N})_{calc}} (l_{i,j})_{no_corr} \quad (2-82)$$

Ahora los flujos molares por componente son usados para determinar las fracciones molares del líquido.

$$x_{i,j} = \frac{(l_{i,j})_{corr}}{\sum_{i=1}^C (l_{i,j})_{corr}} \quad (2-83)$$

Este procedimiento fuerza a las fracciones molares corregidas en cada etapa a sumar a 1.0. Una vez que las fracciones molares han sido determinadas, las nuevas temperaturas en cada etapa son calculadas con puntos de burbuja.

Las nuevas temperaturas calculadas son usadas para calcular los nuevos valores de $K_{i,j}(T,P)$ para un sistema ideal y entonces se calculan las nuevas constantes A_j, B_j y C_j para la Ec.(2-14). El método de convergencia es usado una y otra vez hasta que el ciclo de temperatura converge, el cual ocurre cuando $q = 1.0 \pm 10^{-5}$.

2.6 Método de Tomich

Este método tiene las ecuaciones de la sumatorias para las composiciones del líquido y del vapor combinadas para dar la ecuación independiente siguiente:

$$\sum_{i=1}^c y_{i,j} - \sum_{i=1}^c x_{i,j} = 0 \quad (2-84)$$

Las $x_{i,j}$'s y las $y_{i,j}$'s son encontradas del balance por componente y la ecuación de equilibrio de fases.

La otra función independiente es el balance de energía por etapa mediante la expresión:

$$\frac{V_{j+1}H_{j+1} + L_{j-1}h_{j-1}}{V_jH_j + L_jh_j} - 1 = 0 \quad (2-85)$$

En el planteamiento del método de Tomich los calores de los condensadores y rehervidores deben ser especificados, aunque las ecuaciones pueda ser realmente ajustadas para estas variables. Las funciones independientes son

$$f_k = [S_1 S_2 \dots S_{N-1} S_N E_1 E_2 \dots E_{N-1} E_N] \quad (2-86)$$

Las variables independientes son las temperaturas de la etapa y los flujos molares totales de vapor

$$x_k = [T_1 T_2 \dots T_{N-1} T_N V_1 V_2 \dots V_{N-1} V_N] \quad (2-87)$$

La secuencia de cálculo del método de Tomich es como se presenta a continuación:

1. Fijar las temperaturas y flujo molar total de vapor para cada etapa.
2. Encontrar los flujos molares totales del líquido por balance de masa etapa por etapa.
3. Basados en la más reciente fijación de temperaturas y flujos molares totales calcular las composiciones del líquido usando el método de la matriz tridiagonal y encontrar las composiciones del vapor por las ecuaciones de equilibrios de fases.
4. Conseguir una nueva fijación de temperaturas y flujos molares de vapor por la solución de ecuaciones independientes a través del método de Newton-Raphson.
5. La normalización de la funciones independientes debería ser muy pequeña a la solución. Si éste criterio de convergencia no es encontrado, entonces retorna al paso 2.

$$norm = \frac{\left| \sum_1^N f(x)^2 \right|^{1/2}}{N} \leq 10^{-4} \quad (2-88)$$

Las ecuaciones de sumatorias de fracciones mol y balances de energía de las funciones independientes por el método de Newton-Raphson por componente y balances totales de materia deben ser recalculados siempre y cuando las T_j 's y las V_j 's varíen. Estas incluyen cuando las funciones evaluadas durante la construcción del Jacobiano no existan elementos ceros entre sus componentes. Cuando las derivadas acomodadas en la diagonal del Jacobiano suelen ser pequeñas éstas no deben ser ignoradas por ningún motivo. Ya que ignorar éstas derivadas puede causar que el Método falle o que arroje resultados erróneos.

Tomich (1970) recomienda construir e invertir el Jacobiano sólo una vez y usar el método de Broyden (1965) para actualizar la inversa. Esto puede reducir tiempo de computo por iteración aunque el número de iteraciones se incrementa con el número de columnas y el método podría decrecer su fiabilidad cuando se emplea para muchas columnas en su modelamiento.

2.6 Breve Análisis Comparativo

Los procedimientos de cálculo descritos en las Secciones 2.2, 2.3 y 2.4 se distinguen uno del otro por tres importantes aspectos: (1) la manera de resolver las ecuaciones *MESH*, (2) las variables de iteración elegidas, y (3) la manera de calcular las propiedades termodinámicas del sistema tales como los valores de *K* y las entalpías de las fases involucradas. La Figura 2-5 muestra un diagrama de flujo comparativo de estos aspectos para los tres procedimientos de cálculo presentados en este trabajo.

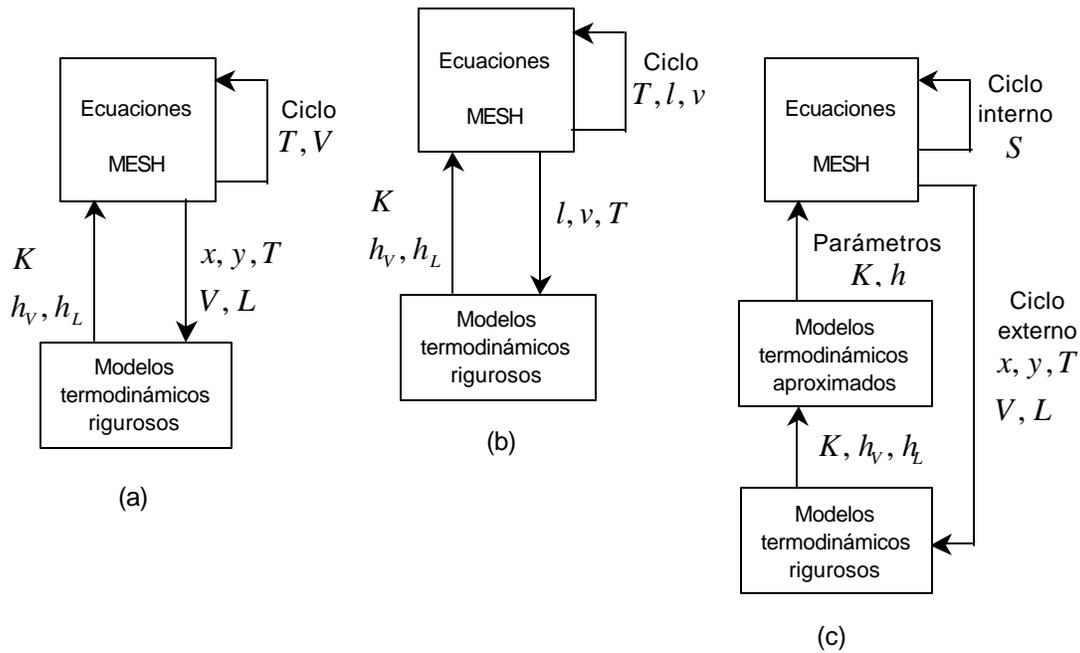


Figura 2.5 Diagrama comparativo de los tres procedimientos de cálculo: (a) métodos BP y SR, (b) método SC, (c) método de *Inside-Out*. Seader y Henley (1998).

Así mismo, la Tabla 2-1 muestra una lista comparativa de dichas técnicas de simulación rigurosa con respecto a sus aplicaciones potenciales y al nivel de variedad en sus especificaciones. De entre todas estas técnicas, el método de *Inside-Out* emerge como uno de los procedimientos de cálculo más poderosos y versátiles. Debido a sus características, este método riguroso fue elegido para validar y justificar el procedimiento de cálculo semiriguroso desarrollado en este trabajo.

Tabla 2.1 Lista comparativa de los diferentes métodos rigurosos, Kister (1992)

<i>Método</i>	<i>Autores</i>	<i>Aplicaciones</i>	<i>Especificaciones</i>
BP	Wang y Henke (1966)	Sistemas con puntos de ebullición cercanos, mezclas ideales o casi ideales, superfraccionadores, pocas alimentaciones y salidas laterales, isoagotadores	Flujos de las corrientes de salida y reflujo; dos de las siguientes variables: relación de reflujo, cargas energéticas en el rehervidor y condensador, y flujo de vapor de fondos
SR	Burningham y Otto (1967)	Absorbedores y agotadores, especialmente sistemas con puntos de ebullición amplios, agotadores con vapor de agua	Todos las corrientes de salida y cargas energéticas deberán ser especificadas
SC	Naphtali y Sandholm (1971)	Columnas conteniendo muchas etapas pero pocos compuestos. Todos los tipos de mezclas incluyendo no-ideales. Sistemas químicos y reactivos	Dos de las siguientes variables: reflujo, cargas energéticas en el rehervidor y condensador, y flujo de vapor de fondos. Todas las salidas laterales. Sólo una pureza
<i>Inside-Out</i>	Boston (1980)	Amplio intervalo de puntos de ebullición. Gran variedad de columnas y especificaciones. Sistemas ideales y no-ideales, superfraccionadores, sistemas químicos y petroquímicos	Amplia variedad, múltiples purezas
<i>Inside-Out</i>	Russell (1983) Boston y Sullivan (1974)	Amplio intervalo de puntos de ebullición. Gran variedad de columnas y especificaciones. Sistemas ideales y no-ideales, columnas complejas y de refinería	Amplia variedad, múltiples purezas

Tabla 2.1 Lista comparativa de los diferentes métodos rigurosos, Kister (1992) **(Continuación)**

<i>Método</i>	<i>Autores</i>	<i>Aplicaciones</i>	<i>Especificaciones</i>
<i>Tomich</i>	Tomich (1970)	Sistemas con puntos de ebullición cercanos, mezclas casi ideales, para columnas con muchos platos Debutanizadores, demetanizadores	Dos de las siguientes variables: reflujo, cargas energéticas en el rehervidor y condensador, y flujo de vapor de fondos. Todas las salidas laterales. Sólo una pureza
<i>Holland</i>	Holland (1963)	Sistemas con puntos de ebullición cercanos, mezclas casi ideales, para columnas con muchos platos Debutanizadores, demetanizadores	Dos de las siguientes variables: reflujo, cargas energéticas en el rehervidor y condensador, y flujo de vapor de fondos. Todas las salidas laterales. Sólo una pureza

Capítulo 3

Descripción del Método DSIM

En éste capítulo se presenta la descripción del método denominado “DSIM” el cual está fundamentado en las ecuaciones MES las cuales a su vez se describen más adelante en éste capítulo. Así mismo, se presenta el algoritmo de cálculo del programa DSIM producto del método mencionado. Para tener una interpretación más amplia del programa se anexa una descripción general de las subrutinas utilizadas que lo conforman, adicionalmente, se dan los criterios de convergencia utilizados y finalmente se menciona la utilidad del programa DSIM para resolver problemas de destilación.

3.1 Ecuaciones *MES*

Las expresiones matemáticas que se usarán para el proceso de separación multietapa y a contracorriente del presente trabajo y serán las 3 tres ecuaciones básicas: ecuaciones de balance de Materia, ecuaciones de relaciones de Equilibrio de fases y ecuaciones de Sumatorias de las fracciones mol. Para la deducción y planteamiento de las ecuaciones MES se considera una etapa general en equilibrio (ver Figura 3.2) a través de la cual fluyen en forma continua dos corrientes másicas a contracorriente a través de la columna de destilación que contiene N etapas como se muestra en la Figura 3.1 en la cual las etapas son enumeradas de arriba hacia abajo teniendo al condensador como la etapa I y el rehervidor como etapa N . Este modelo de columna puede representar cualquier tipo de operación de separación multietapa y a contracorriente involucrando la transferencia de masa entre dos fases de fluidos

multicomponente: líquido-vapor y líquido-líquido. Las ecuaciones básicas MES usadas para describir la columna de destilación se presentan en estado estable.

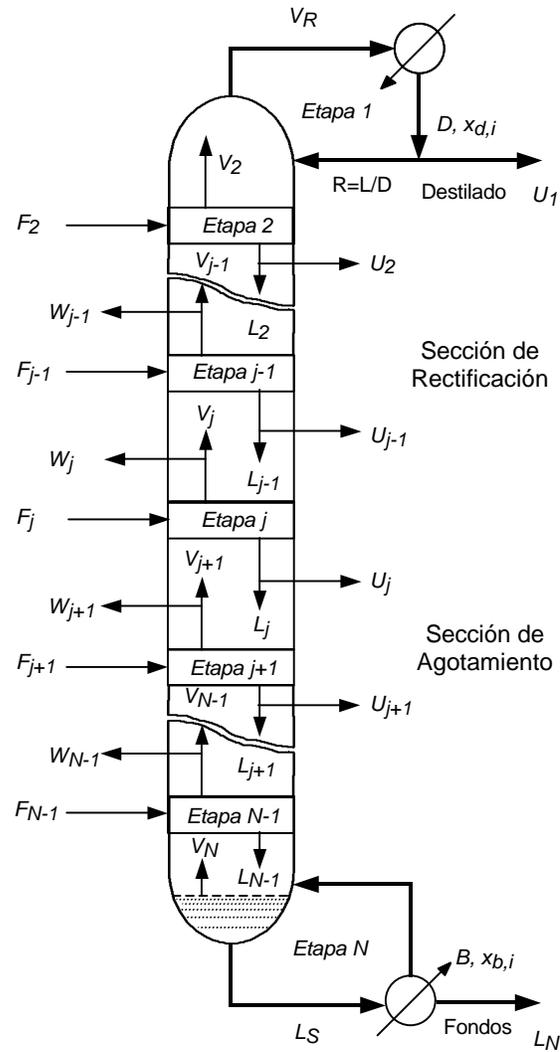


Figura 3.1 Configuración de una columna de destilación multi-componente, multietapa y en contracorriente.

De la misma forma que en la Sección 2.1, las fases de estas corrientes másicas corresponden a un esquema vapor-líquido $V-L$ propio de un sistema de destilación. Las principales consideraciones para la etapa en equilibrio son: (1) existe un equilibrio

físico total entre las corrientes V_j y L_j que abandonan la etapa, (2) no se lleva a cabo reacción química alguna, (3) se desprecia el arrastre de gotas de líquido debido al flujo ascendente del vapor así como la oclusión de burbujas de vapor en el líquido, (4) sólo se emplearán balances de materia. No se tomarán en cuenta balances de energía, lo cual le confiere al método el carácter de semiriguroso, (5) flujos molares totales del líquido y del vapor permanecen constantes a través de la columna, (6) se considera al condensador total y al rehervidor parcial como platos teóricos y (7) todas las corrientes internas en la columna coexisten como líquido ó vapor saturados únicamente. El esquema generalizado de la etapa en equilibrio también incluye una alimentación F (monofásica o bifásica), una salida lateral en fase líquida U_j y una salida lateral en fase vapor W_j ver Figura 3.2.

Basándose en el esquema de la Figura 3.2 de una etapa en equilibrio las ecuaciones *MES* son obtenidas como siguiente:

1. Ecuaciones *M*: balances de *Materia* para cada compuesto (C ecuaciones por etapa).

$$M_{i,j} = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_jz_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} = 0 \quad (3-1)$$

2. Ecuaciones *E*: relaciones de *Equilibrio* de fases para cada compuesto (C ecuaciones por etapa).

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (3-2)$$

3. Ecuaciones *S*: Sumatorias de las fracciones mol (una por etapa).

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^C y_{i,j} - 1 = 0 \quad (3-3)$$

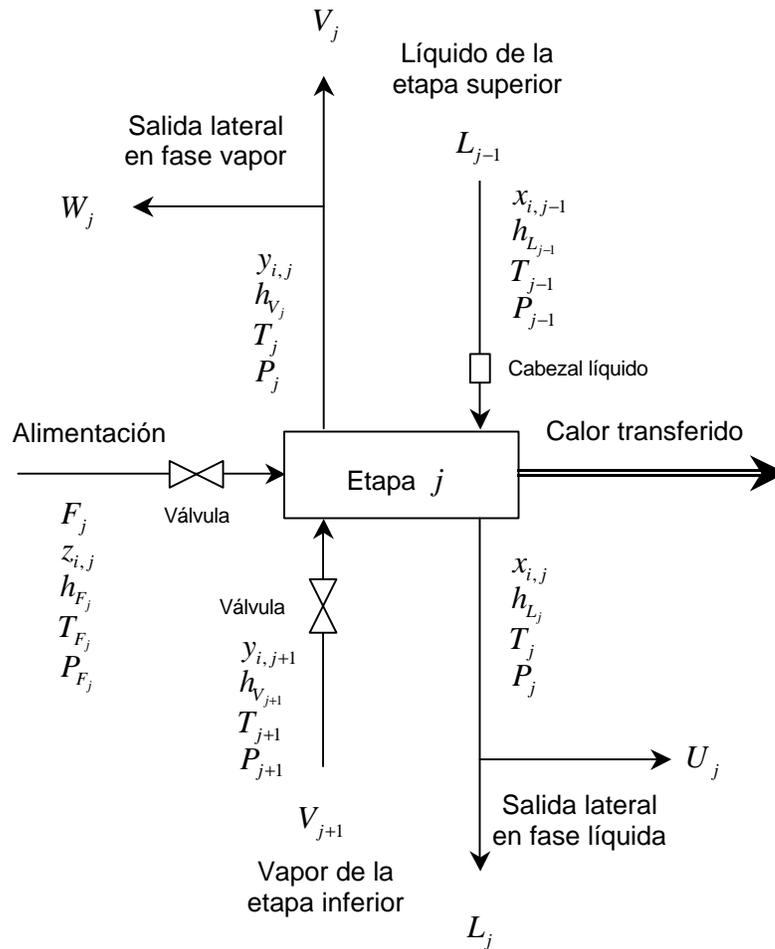


Figura 3.2 Esquema general de una etapa en equilibrio utilizado en el planteamiento del método DSIM. Seader y Henley (1998)

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^C x_{i,j} - 1 = 0 \quad (3-4)$$

En la ecuación (2-2), el factor de equilibrio de fases $K_{i,j}$ son funciones de la temperatura, la presión y las composiciones en equilibrio en cada etapa:

$$K_{i,j} = K_{i,j} \{ T_j, P_j, \mathbf{x}_j, \mathbf{y}_j \} \quad (3-5)$$

La incorporación y utilización de las ecuaciones MES dentro del método DSIM se presenta en el siguiente apartado.

3.2 Análisis del Método DSIM

En la Figura 3-3 muestra un diagrama de flujo comparativo representando los algoritmos simplificados de dos procedimientos de cálculo presentados en este trabajo los cuales se distinguen uno del otro por tres importantes aspectos: (1) la manera de resolver las ecuaciones MES (método DSIM) y MESH (método de *Inside-Out*), (2) las variables de iteración elegidas, y (3) la manera de calcular las propiedades termodinámicas del sistema tales como los valores de $K_{i,j}$.

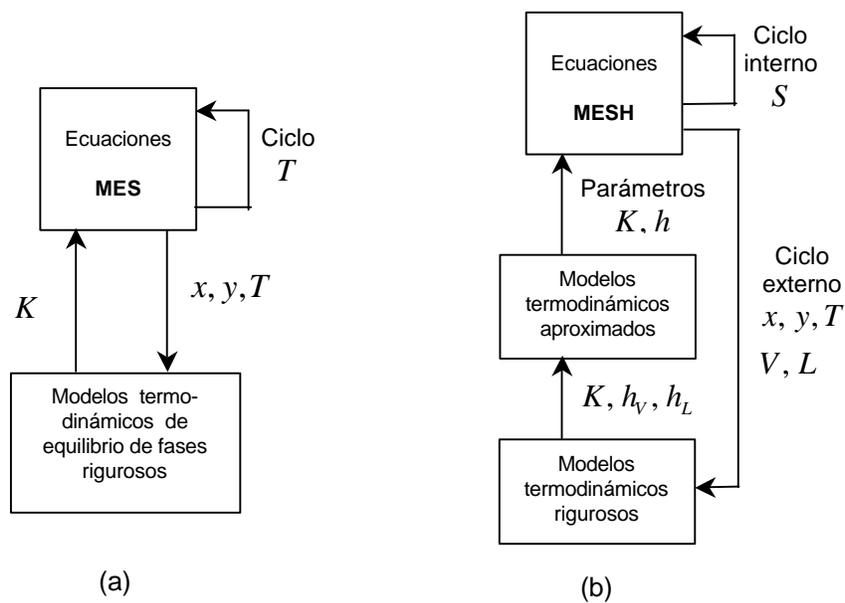


Figura 3.3 Diagrama comparativo de los dos procedimientos de cálculo empleados en el sistema de destilación : (a) método BP usado por el método DSIM y (b) método de *Inside-Out* usado por ASPEN PLUS

Como se observa en la Figura 3.3, x , y , T , L y V en ambos casos difieren significativamente en la forma de calcular las variables independientes del sistema, sin embargo, los resultados arrojados por el método DSIM (cálculo semiriguroso) no presentan fuertes desviaciones respecto al simulador comercial de ASPEN PLUS (cálculo riguroso) a pesar de sus simplificaciones incorporadas, como se demuestra

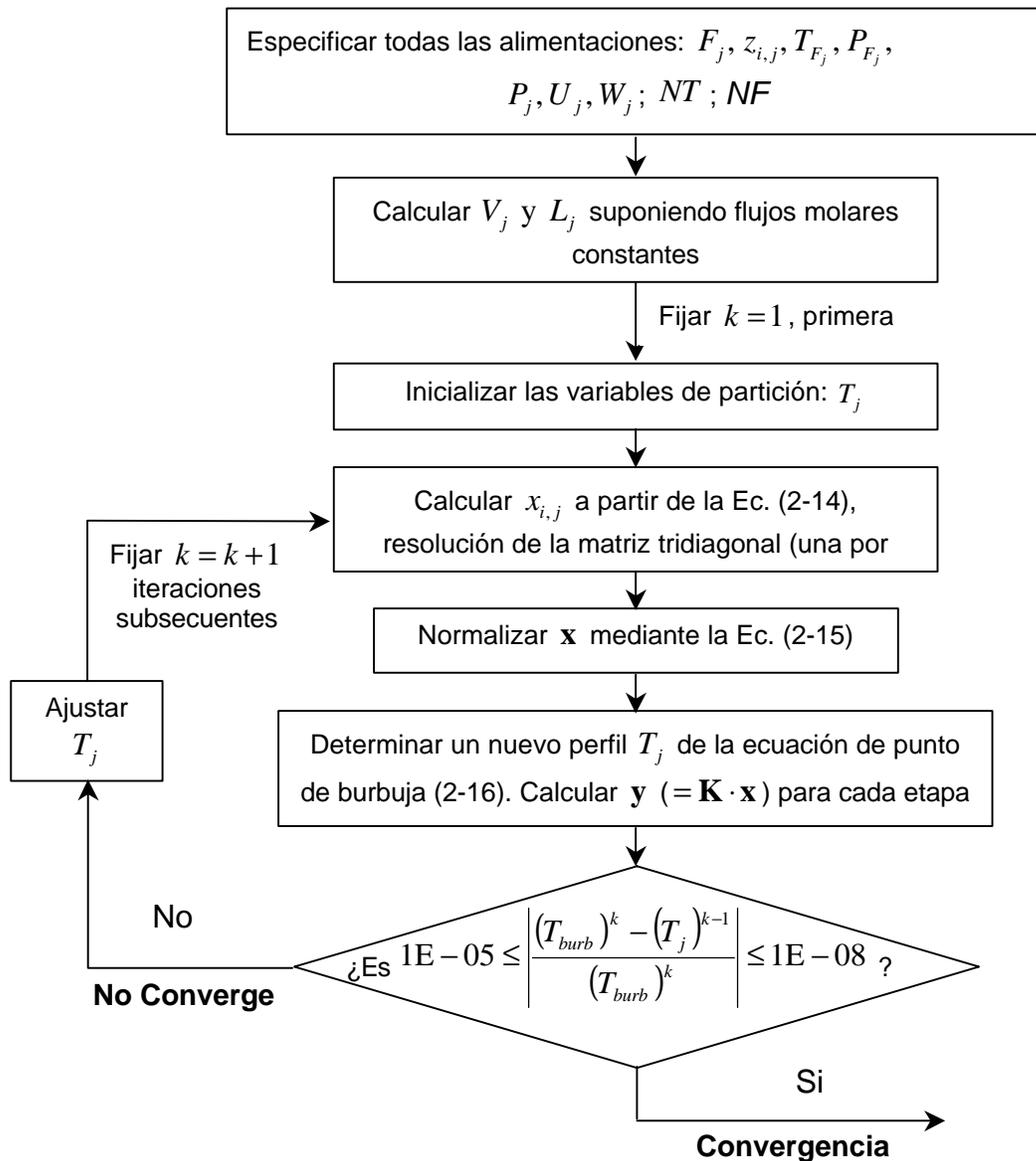


Figura 3.4 Algoritmo de cálculo del Punto de Burbuja para la destilación utilizado por el Programa DSIM

en el Capítulo 4 mediante un análisis de estudio paramétrico de los dos casos de estudio seleccionados: MTBE y Acetato de Etilo. Para una descripción adecuada del método DSIM, en base a la Figura 3.3.(a), y de acuerdo a las simplificaciones descritas previamente se presenta el algoritmo de cálculo (ver Figura 3.4) en el cuál se muestra el desarrollo paso a paso de los cálculos llevados a cabo durante su implementación y ejecución, por otro lado, el método de *Inside-Out* fué descrito a detalle en la Sección 2.4.

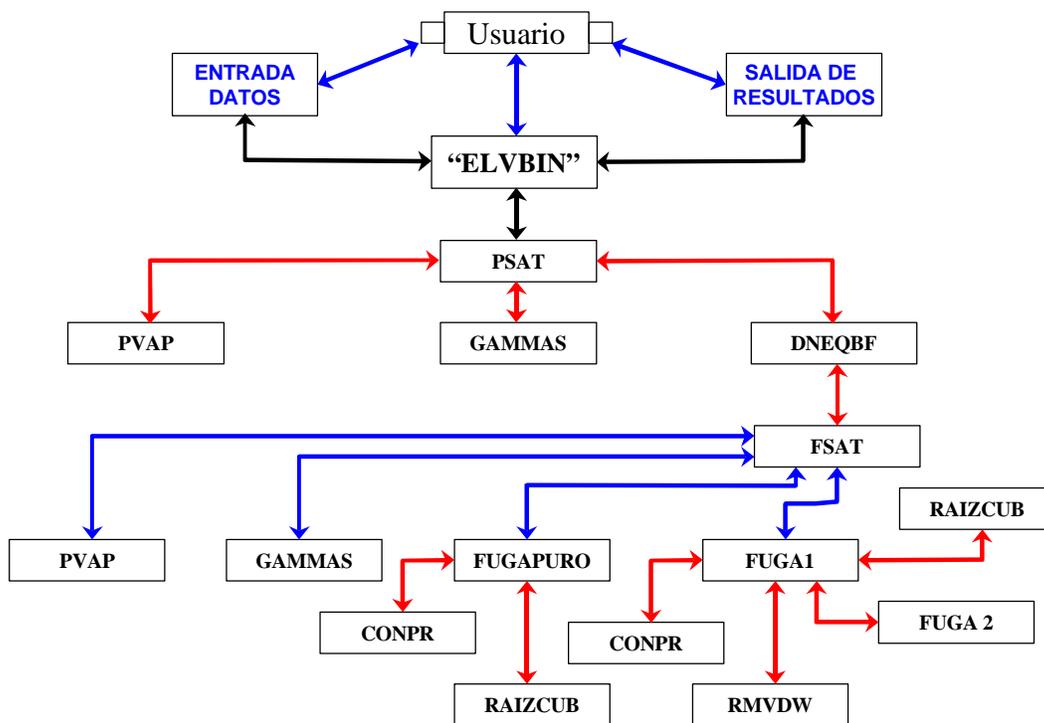


Figura 3.5 Diagrama de flujo de la estructura del programa EVLBIN para el cálculo del equilibrio físico y validación del método DSIM.

Tal como fue descrito previamente el método DSIM propuesto implementado en un programa de computo llamado “DSIM” el cual es utilizado para validar los casos de estudio de destilación ante la simulación rigurosa con ASPEN PLUS como base comparativa. Sin embargo, la necesidad de verificar la eficacia del programa DSIM ante datos experimentales fue necesario en primera instancia su validación

respecto al equilibrio de fases líquido-vapor y se llevó a cabo con el programa denominado “ELVBIN” a condiciones isotérmicas y en todo el intervalo de composiciones. El programa ELVBIN calcula presiones de burbuja y composiciones en equilibrio en la fase vapor utilizando el algoritmo propuesto por **Michelsen (1982)**. Los valores de $K_{i,j}$ son calculados vía la expresión de la Ec. (E-1) del Apéndice E.

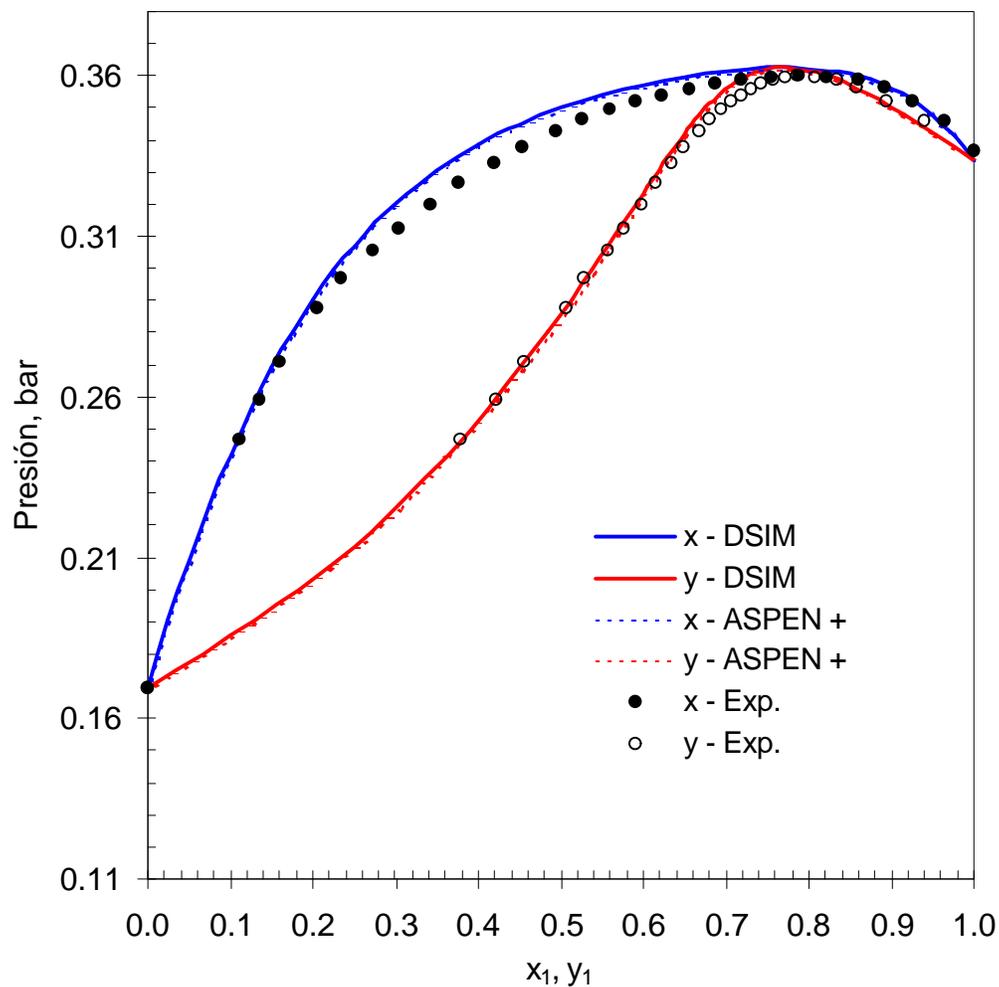


Figura 3.6 Gráfico comparativo de reproducibilidad de datos experimentales de equilibrio líquido - vapor del sistema: Metanol (1) – MTBE (2) a 298.15 K (Gmehling, J. y Onken, U., 1977) entre el programa DSIM y ASPEN PLUS

En la Figura 3.5 se presenta el diagrama de flujo del programa ELVBIN, su interacción con el usuario y la estructura general del programa. Así mismo, se muestran las interacciones que tiene con cada uno de las diferentes subrutinas y sub-subrutinas que conforman a dichas subrutinas. Para el caso del programa ELVBIN la subrutina presente se encuentra PSAT y las sub-subrutinas presentes se encuentran a PVAP, GAMMAS, FSAT, FUGAPURO, etc. Por otro lado, para el caso del programa DSIM (Figura 3.27), las subrutinas presentes se tienen a MATRICOMP, TSAT, GAMMAS y KS y las sub-subrutinas empleadas se tienen a DLSLTR, PVAP, GAMMAS, KVAL, CONPR, etc.

Los datos experimentales provenientes de la literatura como Gmehling y Onken (1977) para el sistema binario metanol–MTBE p.e. a 298.15, D' Avila y Silva (1970) para el sistema binario Etanol–Agua p.e. a 298.15 K, Kharin S.E., *et. al* (1968) para el sistema binario Acetato de Etilo–Agua p.e. a 323.15 K y otros autores, se comparan y validan ante ELVBIN en gráficas de equilibrio líquido-vapor de pares binarios, por ejemplo la Figura 3.6 y en el Apéndice C.

Los resultados de validación del programa ELVBIN mediante el análisis de reproducibilidad de valores en el equilibrio físico de los sistemas binarios presentes en la destilación del MTBE y del Acetato de Etilo, respecto a los reportados por ASPEN PLUS se demuestra por sus porcentajes de error representados por el % Desviación Absoluta Promedio, % DAP, en cada caso. En la Tabla 3.1, el % DAP se encuentra por abajo del 1% entre ELVBIN y ASPEN PLUS.

Tabla 3.1 Reporte del % de Desviación Absoluta Promedio (% DAP) en el equilibrio físico entre el Programa ELVBIN y ASPEN PLUS para el caso de estudio del MTBE

PAR BINARIO	%DAP-PRESION	%DAP-x1	%DAP-y1
MEOH-MTBE a 298.15 K	0.28	0.00	0.22
MEOH-MTBE a 308.15 K	0.10	0.00	0.18
MEOH-MTBE a 328.15 K	0.27	0.00	0.11
IB-MTBE a 323.15 K	0.30	0.00	0.41
IB-MTBE a 353.15 K	0.84	0.00	0.97
IB-MEOH a 323.15 K	0.37	0.00	0.08

De la misma manera que el caso de estudio del MTBE, el efecto termodinámico en el caso de estudio del Acetato de Etilo ha sido satisfactorio como se observa en la reproducibilidad del equilibrio líquido-vapor para cada uno de los pares binarios presentes en el sistema con porcentajes de error ó % Desviación Absoluta Promedio, % DAP, menores a 1.2 % entre el Programa ELVBIN y ASPEN PLUS, como se observa en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Reporte del % de Desviación Absoluta Promedio (% DAP) en el equilibrio físico entre el Programa ELVBIN y ASPEN PLUS para el caso de estudio del Acetato de Etilo

PAR BINARIO	%DAP-PRESION	%DAP-x1	%DAP-y1
AA-ETAC a 298.15 K	1.20	0.00	1.09
ETOH-AA a 298.15 K	0.33	0.00	0.16
ETOH-ETAC a 298.15 K	0.76	0.00	1.14
ETOH-H2O a 298.15 K	0.32	0.00	0.16
H2O-AA a 298.15 K	0.23	0.00	0.17
H2O-ETAC a 298.15 K	1.16	0.00	1.11
ETOH-ETAC a 318.15 K	0.46	0.00	0.76
ETOH-H2O a 318.15 K	0.27	0.00	0.11
H2O-ETAC a 318.15 K	0.72	0.00	0.74

Debido a la aceptable reproducibilidad obtenida por ELVBIN en el análisis de equilibrio de fases en todos los sistemas de pares binarios que conforman los casos de estudio del MTBE y del Acetato de Etilo hace que el método DSIM propuesto en este trabajo se encuentre en posibilidades de utilizarse para modelar un proceso de

destilación como se demuestra en este trabajo. A continuación se proporciona una descripción detallada del algoritmo de cálculo del programa DSIM.

3.3 Algoritmo de Cálculo del Programa DSIM

En esta sección se describen los pasos necesarios en la aplicación del algoritmo de cálculo para la convergencia del método matemático aplicado a columnas de destilación resultando en la obtención de las variables independientes del proceso tales como los perfiles de temperatura, flujos molares de líquido y vapor, fracciones molares de líquido y vapor.

La representación gráfica del diagrama de flujo del algoritmo propuesto se mostró previamente en la Figura 3.3 con la exclusión de los cálculos en los requerimientos energéticos de las (Ecs 2-5 y 2-17) y los cálculos de V_j y L_j con la Ec. (2-5). La descripción a detalle del algoritmo del programa DSIM a continuación se presenta:

1. Especificar los flujos molares de la(s) alimentación(es) para cada componente, $f_{c,i,j}$, en *mol/seg.*
2. Estimar las **fracciones residuales de destilado, *f. r. d.*, (iniciales)** de los componentes en el destilado, *adimensionales.*

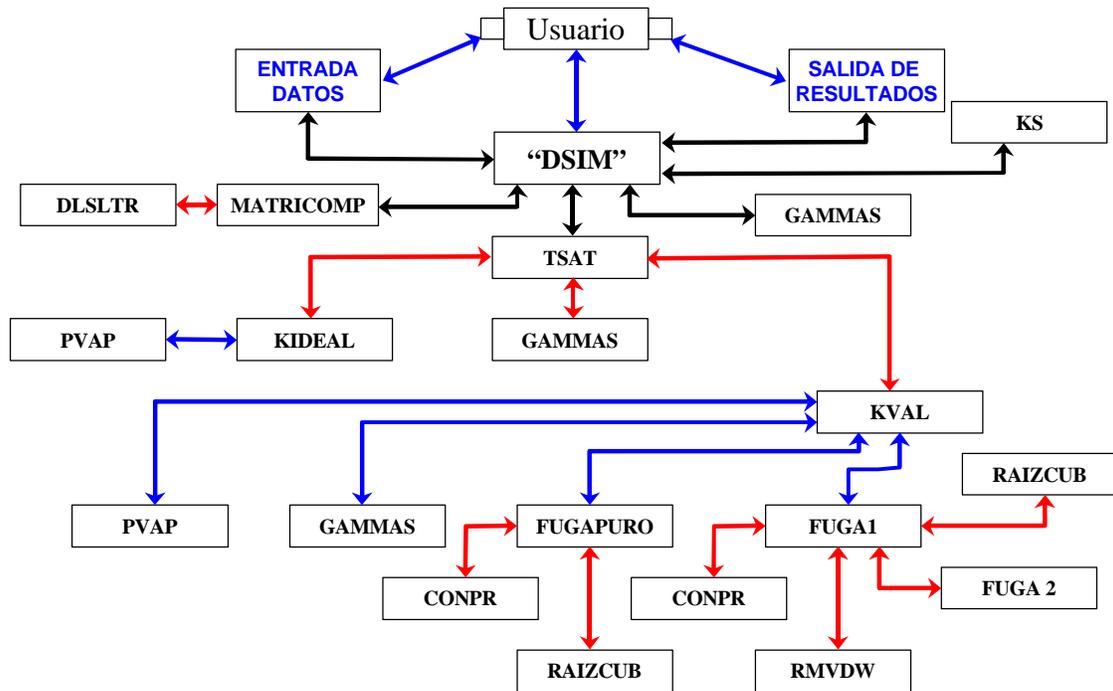


Figura 3.7 Diagrama de flujo de la estructura del programa DSIM para el desarrollo de simulación semirigurosa de columnas de destilación

3. Proporcionar la presión de operación de la columna de destilación, P , en *bar*.
4. Especificar el flujo molar en el fondo, B , *mol/seg*.
5. Especificar la relación de reflujo, RR , *adimensional*.
6. Especificar el número de etapas totales, NT .
7. Especificar la(s) etapa(s) de alimentación a través de la columna, NF .
8. Especificar el Número total de Salidas laterales saturadas, NS .
9. Especificar el número de Salidas laterales saturadas Líquidas, SL .
 - a. Leer los flujos molares de cada una de las salidas laterales en *mol/seg*.
10. Especificar el número de Salidas laterales saturadas Vapor, SV .
 - a. Leer los flujos molares de cada una de las salidas laterales en *mol/seg*.
11. Especificar los datos de equilibrio físico para cada componente presente en la mezcla: la temperatura de ebullición T_b en *K*, la temperatura crítica T_c en *K*,

- la presión crítica P_c en *bar*, el factor acéntrico (omega), las constantes de Wagner PV1, PV2, PV3 y PV4 en *bar* o de Antoine PV1, PV2 y PV3 en *bar* según la ecuación de presión de saturación elegida y los dos valores de los parámetros estructurales: (1) el número relativo de segmentos por molécula, r_i (parámetro de volumen), y (2) la del área relativa de moléculas q_i y q'_i (parámetros de superficie) del modelo solución de UNIQUAC.
12. Especificar los parámetros de interacción binaria $a_{i,j}$ y $b_{i,j}$ del modelo de solución de UNIQUAC en *cal/gmol*.
 13. Determinar el flujo total de alimentación por etapa j , F_j , en *mol/seg*.
 14. Determinar el perfil de flujos totales V_j y L_j suponiendo flujos constantes a través de toda la columna por balance total de materia, en *mol/seg*.
 15. Determinar la distribución inicial de componentes i en el destilado, d_i , y el fondo, b_i , respectivamente en *mol/seg*.
 16. Calcular la temperatura de punto de burbuja en el destilado, T_I , en K.
 17. Calcular la temperatura de punto de burbuja en el fondo, T_N , en K.
 18. Determinar el estimado inicial de perfil de temperaturas de burbuja T_j , a través de la columna mediante un cálculo lineal de temperaturas T_I y T_N , respectivamente, en K.
 19. Determinar estimado inicial de perfil de valores de la constante de equilibrio físico, $K_{i,j}$ mediante una interpolación lineal a partir de los puntos de burbujas con $x_{i,j}$ y $y_{i,j}$ ($K_{i,j} = y_{i,j} / x_{i,j}$) calculados en la etapa I y la etapa N , respectivamente.
 20. Determinar con la matriz tridiagonal el nuevo perfil de composiciones en el líquido $x_{i,j}$ con la Ec. (2-14).
 21. Normalizar las composiciones $x_{i,j}$ en cada etapa con la Ec. (2-15).

22. Acelerar la convergencia del vector de temperatura T_j , siempre y cuando el programa haya realizado al menos tres iteraciones, mediante el método acelerado de Δ^2 de Aitken propuesto en el presente trabajo mediante las Ecs. (3-13), (3-14) y (3-15).
23. Calcular el nuevo perfil de temperaturas de burbuja vía el método de Newton-Raphson, Ec.(3-8) $(T_{burb})^k = f(T_j)^k$, donde $k = \text{iteración } k$.
24. Calcular los coeficientes de actividad $g_{i,j}$ a partir de $x_{i,j}$ y T_j calculados.
25. Corroborar la convergencia del programa en el ciclo T_j .

$$1\text{E} - 05 \leq \left| \frac{(T_{burb})^{k+1} - f(T_j)^k}{(T_{burb})^{k+1}} \right| \leq 1\text{E} - 08 \quad (3-6)$$

26. Si la condición de arriba no converge, reiniciar nuevamente los cálculos en el paso 20.
27. En caso contrario de cumplirse la condición dada, Imprimir resultados de programa. Guardar resultados en el archivo 'DATOS.OUT'.
28. Fin del programa DSIM.

3.4 Descripción de las subrutinas utilizadas en los Programas ELVBIN y DSIM:

Se describe a continuación en orden alfabético cada una de las subrutinas utilizadas en los programas mostrados en las Figuras 3.2 y 3.3, que conforman y validan al método DSIM.

Tabla 3.3 Lista de subprogramas utilizados en los programa DSIM Y EVLBIN

Nombre	Función
DSIM	PROGRAMA PRINCIPAL
EVLBIN	PROGRAMA
CONPR	SUBROUTINA
DLSLTR	SUBROUTINA
DNEQBF	SUBROUTINA
FLOWTOT	SUBROUTINA
FSAT	SUBROUTINA
FUGA1	SUBROUTINA
FUGA2	SUBROUTINA
FUGAPURO	SUBROUTINA
GAMMAS	SUBROUTINA
KIDEAL	SUBROUTINA
KVAL	SUBROUTINA
MATRICOMP	SUBROUTINA
PSAT	SUBROUTINA
PVAP	SUBROUTINA
RAIZCUB	SUBROUTINA
RMVDW	SUBROUTINA
TSAT	SUBROUTINA

CONPR. Subrutina que calcula las constantes $A(\text{bar} \cdot \text{cm}^6 / \text{mol}^2)$ y $B(\text{cm}^3 / \text{mol})$ del compuesto puro para la ecuación de estado cúbica de Redlich-Kwong.

DLSLTR. Subrutina de la librería IMSL de Visual Fortran (MICROSOFT D. S., 1994) que factoriza y resuelve un sistema tridiagonal de ecuaciones lineales reales del tipo $\mathbf{Ax}=\mathbf{b}$. DLSLTR se destina simplemente a sistemas tridiagonales. La matriz de coeficientes no tiene que ser simétrica. El algoritmo es una eliminación Gaussiana con pivoteo parcial para darle una estabilidad numérica, Dongarra (1979).

DSIM. Programa Principal donde accede a cada uno de las subrutinas principales previamente mencionadas. Además, se establece un orden de resolución del conjunto de ecuaciones que constituyen el modelo matemático de simulación. Este programa simula un sistema de destilación multicomponente y multietapa empleando un método semiriguroso. Los valores de K_{ij} son calculados mediante el procedimiento $g-f$ donde la ecuación de UNIQUAC es usada para el cálculo del coeficiente de actividad en la fase líquida y la ecuación de estado de Redlich-Kwong para el cálculo del coeficiente de fugacidad en la fase vapor. El Programa DSIM interactúa brevemente con el usuario y pide información necesaria para su ejecución tal como: número de componentes, etapa de alimentación, número de platos totales, relación de reflujo, etc.

El Programa DSIM calcula las temperaturas de burbuja de cada etapa, las fracciones mol en la fase líquida y vapor, los coeficientes de actividad $g_{i,j}$ y contabiliza el número de iteraciones para corroborar la convergencia por etapa y la global de la columna de destilación durante la simulación, así mismo, se interroga acerca de la próxima acción a realizar (iteración) para continuar con el proceso iterativo o bien suspender la ejecución del programa.

DNEQBF. Subrutina de la librería IMSL de Visual Fortran (MICROSOFT D. S., 1994)

Determina la temperatura o presión de saturación y las composiciones en el equilibrio por el método de Broyden.

FLOWTOT. Esta subrutina tiene la finalidad de calcular el perfil molar del líquido y de vapor a través de la columna partiendo de los datos de relación de reflujo, del destilado total y del fondo molar que se especifica por el usuario. Se tiene en cuenta para su cálculo la consideración importante de flujos constantes de líquido y de vapor a través de la columna y será mediante

un balance general de materia como se obtenga el tráfico interno de flujos totales.

GAMMAS. Esta subrutina tiene el propósito de calcular los coeficientes de actividad $g_{i,j}$ para cada componente i y para cada etapa j de la mezcla en fase líquida usando el modelo termodinámico solución de UNIQUAC.

FUGA1. Esta subrutina calcula el coeficiente de fugacidad de cada compuesto en la mezcla dada la presión, la temperatura y las composiciones de la fase de interés (líquido o vapor).

FUGA 2. Subrutina que calcula los coeficientes de fugacidad de cada especie en la mezcla usando la ecuación de estado de Redlich-Kwong, se utiliza una nueva subrutina a la de FUGA1 por razones prácticas de cálculo en el programa DSIM.

FUGAPURO. El objetivo de esta subrutina es calcular el coeficiente de fugacidad del compuesto puro a la temperatura y a la presión de saturación de la fase de interés (líquido o vapor).

FSAT. Esta subrutina evalúa las funciones objetivo para la presión de saturación y las composiciones en equilibrio.

KIDEAL. Subrutina que calcula los valores de $K_{i,j}$ de cada componente i y por etapa j en la mezcla, asumiendo solución ideal en ambas fases (ley de Raoult).

KVAL. La finalidad de esta subrutina es calcular los valores de $K_{i,j}$ de cada componente mediante el procedimiento $g-f$ donde la ecuación de UNIQUAC es usada para el cálculo del coeficiente de actividad en la fase líquida y la

ecuación de estado cúbica de Redlich-Kwong es utilizada para el cálculo del coeficiente de fugacidad en la fase vapor a la T y a la presión de saturación.

MATRICOMP. Esta subrutina actualiza las composiciones en la fase líquida $x_{i,j}$ para cada componente i mediante la solución de la matriz tridiagonal la cual es derivada a partir de un balance de materia por componente i y para todas las etapas. Durante el desarrollo es necesario calcular M vectores y N filas (renglones), en donde el primer vector corresponde a las A_j 's, el segundo vector es de las B_j 's, el tercer vector el de las C_j 's y el último vector el de las D_j 's. Es conveniente precisar que el vector de las D_j 's corresponde al término independiente, es decir, cuando se trate de una destilación convencional solo contará con la alimentación molar en la etapa de alimentación, por otro lado, cuando se trate de una destilación reactiva la distribución molar se dará en toda la sección catalítica y por lo tanto el número de elementos del vector está en función de las etapas de la sección catalítica. Para resolver la matriz tridiagonal fue necesario incorporar al programa principal una subrutina DLSLTR de las librerías de Visual Fortran 90 donde se obtienen los vectores de solución correspondientes a las fracciones mol de los componentes en fase líquida.

PVAP. Esta subrutina calcula la presión de vapor del compuesto puro en función de la temperatura usando la ecuación de Wagner o de Antoine dependiendo la opción elegida por el usuario.

PSAT. Subrutina que calcula la presión de saturación y las composiciones en equilibrio para una mezcla de i componentes a una temperatura T , cuando $NSAT=1$ el programa calcula el punto de burbuja y $NSAT=2$ el programa calcula el punto de rocío.

RAIZCUB. Esta subrutina resuelve una ecuación cúbica determinando todas las raíces reales mediante los métodos de Cardan (caso "reducible") y el trigonométrico (caso "irreducible"). Los valores máximo y mínimo de las raíces calculadas son asignados a los argumentos de salida ZL (factor de compresibilidad fase líquida) y ZV (factor de compresibilidad fase vapor), respectivamente.

RMVDW. Esta subrutina calcula las constantes A_m ($bar \cdot cm^6 / mol^2$) y B_m (cm^3 / mol) de la mezcla usando reglas de mezclado simples del tipo van der Waals.

TSAT. Esta subrutina calcula la temperatura de burbuja para una composición de líquido en equilibrio para una mezcla de n componentes y a una presión P de saturación dada. Para estimar valores iniciales de la temperatura se emplea el método de estados correspondientes y de las composiciones en equilibrio mediante la ley de Raoult corregida. También calcula los valores de $K_{i,j}$ a $T+1$ para la derivada de diferencias finitas y determina la temperatura T_j vía la ecuación de Newton-Raphson.

Por otro lado, de acuerdo a las suposiciones usadas en el programa **DSIM** puede ser útil en las siguientes situaciones:

- (a) Para predecir el efecto producido al modificar consideraciones de diseño en una columna existente, *p. e.* al cambiar la localización de los platos de alimentación, adición de etapas, cambiar la relación de reflujo y modificar el flujo molar del fondo o del destilado, útil para la destilación de productos oxigenados.
- (b) Como una herramienta cuantitativa y semicualitativa en la evaluación de sistemas de separación.

- (c) Para la simulación rigurosa de sistemas en los que las volatilidades relativas son aproximadamente constantes.

3.5 Método de Aceleración Propuesto

Descripción de las técnicas de aceleración

En esta sección se dan los diferentes métodos de convergencia utilizadas en el Programa DSIM. Entre los métodos empleados se encuentran el método de relajación y el método acelerado de Δ^2 de Aitken. A continuación se describe el funcionamiento y representación matemática de cada método de convergencia acelerado para solucionar la matriz tridiagonal del método de DSIM.

3.4.1 Método de Aproximaciones Sucesivas (No acelerado)

Este método es probablemente el más común y simple. Si se tiene la ecuación no lineal a resolver:

$$f(T_j) = 0 \quad (3-7)$$

la cual puede ser expresada mediante la siguiente ecuación sugiere un procedimiento iterativo, con la siguiente fórmula recursiva:

$$T_j^{k+1} = f(T_j^k) \quad (3-8)$$

o también expresado mediante

$$error = \left| \frac{T_j^{k+1} - T_j^k}{T_j^{k+1}} \right| \quad (3-9)$$

requiriendo un estimado inicial T_j^k .

No existe una regla general para asegurar la convergencia, sin embargo, si T_j' es una raíz de $f(T_j) = 0$, y si $|f'(T_j')| < 1$, entonces para cualquier aproximación cercana a T_j' , el método convergerá a T_j' para el caso del programa DSIM el criterio de convergencia considerado fue de 'error' menor o igual a 1E-08.

Este procedimiento es considerado de primer orden (velocidad de convergencia lineal) ya que el **error en T_j^{k+1} es proporcional a la primera potencia del error en T_j^k** para valores de k grandes.

3.4.2 Método de Relajación

Es usado para acelerar la velocidad de la convergencia. A diferencia de los otros métodos de convergencia usados, éste utiliza las composiciones en la fase líquida para converger. Esta técnica aplica el siguiente algoritmo en la evaluación de los nuevos valores de $x_{i,j}$ en cada iteración del método:

$$(x_{i,j})_{new} = w x_{i,j} + (1-w)(x_{i,j})_{old} \quad (3-10)$$

El parámetro de relajación w puede tomar los siguientes valores asignados dentro de los siguientes intervalos:

$$0 < w < 1 \quad \text{intervalo para subrelajación}$$

$$1 < w < 2 \quad \text{intervalo para sobrelajación}$$

Cuando $w = 1$ el método de relajación se reduce al método simple de aproximaciones sucesivas descrito anteriormente. Los métodos para la estimación del valor óptimo de w esta dado por Lapidus y Pinder¹. Sin embargo, la determinación automática del w esta fuera del alcance de este trabajo. Para ello fue necesario hacer

una serie de corridas del programa DSIM para determinar el valor óptimo particular de los casos de estudio.

3.4.3 Método Acelerado de Convergencia de Δ^2 de Aitken

Permite acelerar una convergencia del sistema iterativo. Para llevar a cabo tal aceleración se emplea el método acelerado de Δ^2 de Aitken, el cual procede como sigue: se calculan 2 valores, D_1 y D_2 , como valores iniciales en función de dos primeras iteraciones, $(T_j)^k$, $(T_j)^{k+1}$ y $(T_j)^{k+2}$, donde

$$D_1 = (T_j)^k - (T_j)^{k+1} \quad (3-11)$$

$$D_2 = (T_j)^{k+2} - 2(T_j)^{k+1} + (T_j)^k \quad (3-12)$$

Un nuevo valor de T_j es calculado mediante la expresión:

$$(T_j)_{new} = (T_j)^k - (D_1)^2 - D_2 \quad (3-13)$$

$$= \frac{\left((T_j)^k (T_j)^{k+2} - [(T_j)^{k+1}]^2 \right)}{(T_j)^{k+2} - 2(T_j)^{k+1} + (T_j)^k} \quad (3-14)$$

cuando T_j es cercano a la raíz, entonces, se ajusta el valor aplicando el método de punto fijo (aproximaciones sucesivas) en una tercera iteración. Después se vuelve a comenzar otra vez con la nueva T_j iterando dos veces. Se pueden usar estos tres últimos valores para acelerar nuevamente el sistema.

Se podría aplicar la aceleración de Aitken para algún proceso iterativo donde los errores decrecen proporcionalmente, no solamente para la iteración de punto fijo sino para algunos otros métodos de convergencia. Para tener una mejor y completa explicación del método consultar Jones (1982).

Capítulo 4

Aplicación del Método: Resultados y Discusión

En el presente capítulo se muestran los resultados de la aplicación y validación del método matemático propuesto en éste trabajo en la simulación semiriguroso de columnas destilación multicomponente conteniendo mezclas altamente no-ideales para dos casos de estudio: separación del Metil Tert-Butil Eter (MTBE) y el Acetato de Etilo (ETAC). Antes de describir el desarrollo de la validación vía el estudio del análisis paramétrico de las variables manipuladas en la columna de destilación (variación en el número etapas totales, etapas de alimentación, relación de reflujo y variación del flujo molar del fondo), es importante señalar que en ambos casos de estudio se tomarán en cuenta consideraciones importantes proporcionadas en la Sección 3.1. El método semiriguroso empleado en el Programa DSIM para la simulación de las columnas de destilación está basado en el algoritmo de Wang-Henke.

Las simulaciones usando ASPEN PLUS fueron llevadas a cabo en estado estable usando el módulo de destilación rigurosa RADFRAC, el cual incorpora un modelo descrito por Venkataraman (1990). Este módulo se basa en la consideración de una etapa en el equilibrio, ver Figura 2.1. Los coeficientes de actividad en la fase líquida fueron calculados usando el modelo de solución de UNIQUAC, con los parámetros de interacción binaria reportados por Rehfinger y Hoffmann (1990) para el caso de estudio del MTBE y Kang et al. (1992) para el caso de estudio de Acetato de etilo. Las propiedades físicas establecidas por ASPEN PLUS son proporcionados por varios modelos termodinámicos en uso: ecuación de estado por Redlich-Kwong, cálculos del flash y el modelo de UNIQUAC según Huan, et al. (1995).

Tal como se comentó previamente al inicio de este capítulo, se llevó a cabo un estudio de análisis paramétrico en el Programa DSIM donde las principales variables manipuladas de la columna son el Número de Etapas Totales (NT), el Número de Plato de la Alimentación (NF), la Relación de Reflujo (RR) y el Flujo Molar de Fondo (B), son comparadas entre sí, respecto al problema del caso “base” de estudio correspondiente para el MTBE y Acetato de Etilo en sus dos versiones: columna simple y columna compleja como se presentan en las secciones 4.1, 4.1.3, 4.2 y 4.2.3. Así mismo, éstas variables ya modificadas se analizan en su totalidad para observar el comportamiento de los perfiles de temperatura, la fracción mol en la fase líquida, el flujo molar del líquido y vapor respecto a los perfiles obtenidos por el simulador de ASPEN PLUS y tener así, un criterio de comparación en la reproducibilidad de valores del Programa DSIM, tanto en etapa n -ésima de la columna como en la totalidad de la columna, para tal efecto fue necesario introducir un parámetro de medición, evaluación y comparación como lo es el porcentaje de Desviación Absoluta Promedio (% DAP).

La expresión del porcentaje de Desviación Absoluta Promedio para cada una de las variables NT, NF, RR, y B es definida como sigue:

$$\% DAP = \frac{100}{N_{etapas}} * \sum_{j=1}^{N_{etapas}} \left| 1 - \frac{M_j^{cal}}{M_j^{exp}} \right| \quad (4-1)$$

donde,

M_j^{cal} = Valor calculado de $T_j, x_{i,j}, L_j, V_j$ por el programa DSIM.

M_j^{exp} = Valor calculado de $T_j, x_{i,j}, L_j, V_j$ por el simulador ASPEN PLUS.

4.1 Planteamiento del Problema y Análisis Paramétrico: Caso “base” de Estudio del MTBE

Una columna de destilación ordinaria es considerada. La especificación del problema y los datos físicos son obtenidos de la referencia de Seader y Henley (1998) en la Sección 11.7, Pág. 637. La columna tiene un condensador total, un rehervidor parcial y 15 etapas en equilibrio, las cuales opera a 11 bar. La alimentación es de 578.832 mol/seg y entra en la etapa 10, sus composiciones son las siguientes: Isobuti-leno(IB), 0.0169; N-Buteno(NB), 0.6108; Metil Tert-Butil Eter (MTBE), 0.3208 y Metanol(MeOH), 0.0515. La relación de reflujo es 7 y el flujo molar de fondos es fijado en 197 mol/seg.

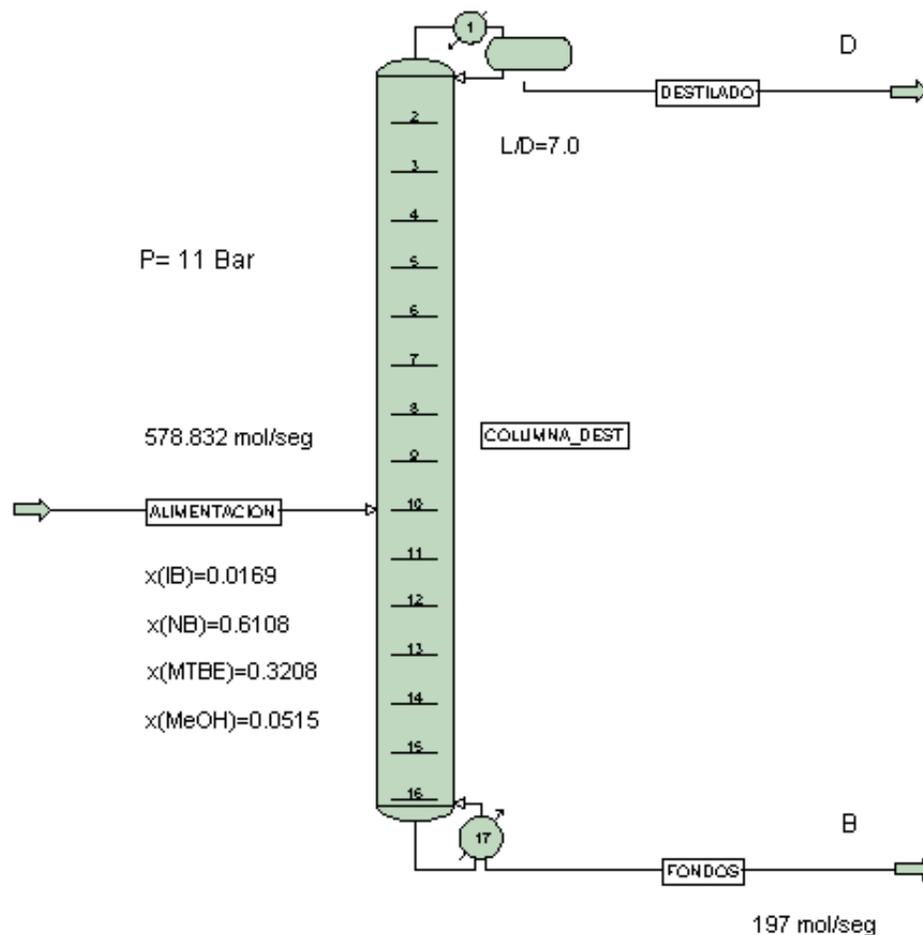


Figura 4.1 Columna de destilación multicomponente para destilación del Metil Tert Butil Eter. (Columna Simple)

Alimentación (Corriente 1):

(1) ISOBUTILENO	9.772 mol/s
(2) N-BUTENO	353.560 mol/s
(3) MTBE	185.668 mol/s
(4) METANOL	29.832 mol/s
Fracción de vapor:	0.0

Destilado (Corriente 2): 381.832 mol/s

Fondos (Corriente 3): 197.00 mol/s

Relación de Reflujo (L/D): 7.00

Presión del sistema: 10.856 atm (11.0 bar)

Modelo Termodinámico: Redlich-Kwong - UNIQUAC

Tabla 4.1 Propiedades físicas de los compuestos puros (Reid & Prausnitz, 1986).

Compuesto	Tb [K]	Tc [K]	Pc [bar]	Omega	PM [g/gmol]
ISOBUTILENO	266.2	417.9	40.0	0.194	56.108
N-BUTENO	266.9	419.6	40.2	0.191	56.108
MTBE	328.3	496.4	33.7	0.269	88.146
METANOL	337.7	512.6	80.9	0.556	32.042

Tabla 4.2 Coeficientes para la presión de vapor (bar) de los compuestos puros (Reid & Prausnitz, 1986).

Compuesto	PV1	PV2	PV3	PV4
ISOBUTILENO	-6.95542	1.35673	-2.45222	-1.46110
N-BUTENO	-6.88204	1.27051	-2.26284	-2.61632
MTBE	-7.82516	2.95493	-6.94079	12.17416
METANOL	-8.54796	0.76982	-3.10850	1.54481

La ecuación elegida para el cálculo de la presión de vapor del compuesto puro en función de la temperatura de burbuja es mediante la correlación de Wagner:

$$pv(i) = \exp\left(\frac{pv1(i) * x + pv2(i) * x^{1.5} + pv3(i) * x^3 + pv4(i) * x^6}{(1-x)}\right) pc(i) \quad (4-2)$$

$$\text{donde, } x = 1 - T/T_c(i) \tag{4-3}$$

Tabla 4.3 Parámetros de interacción binaria para el modelo UNIQUAC utilizados por el Programa DSIM para el caso del M.T.B.E. (Kang et. al, 1992).

COMPONENTES EN PARES BINARIOS, i, j	PARAMETROS BINARIOS (CAL/MOL)	
	$b(1, 2) :$	$b(2, 1) :$
IB (1) - MeOH (2)	-706.340	35.380
MTBE (1) - MeOH (2)	-458.75	88.040
IB (1) - MTBE (2)	-52.200	24.530
MeOH (1) - NB (2)	35.380	-706.340
NB (1) - MTBE (2)	-52.200	24.530

Los valores de los parámetros estructurales: el número relativo de segmentos por molécula, r (parámetro de volumen) y del área relativa de moléculas q y q' (parámetros de superficie) del modelo solución UNIQUAC son los siguientes:

1 - IB	$r =$	2.9190	$q =$	2.6840	donde $q = q'$
2 - NB	$r =$	2.9200	$q =$	2.5640	
3 - MTBE	$r =$	4.6800	$q =$	3.6320	
4 - MeOH	$r =$	1.4310	$q =$	1.4320	

4.1.1 Resultados y Discusión de Resultados del caso “base” de estudio.

4.1.1.1 Método Acelerado de Δ^2 de Aitken.

Es el método numérico que acelera la velocidad de convergencia, el cual utiliza un algoritmo de evaluación de los nuevos valores en cada iteración. Durante el proceso iterativo de convergencia del Programa DSIM, el Método Acelerado de Aitken presenta la ventaja de converger más rápidamente que otros métodos utilizados como el de aproximaciones sucesivas (punto fijo) y el método de relajación. El método iterativo acelerado fue elegido ya que proporciona mejores resultados de puntos de burbuja aún para el plato que más tarda en converger (etapa 15). Este método iterativo es estable aún para malas estimaciones iniciales con rápida aproximación hacia la solución. No

obstante, cerca de la solución, la convergencia se vuelve más lenta como se observa en la Figura 4.2.

En la Tabla 4.4 se presentan los resultados obtenidos en términos del porcentaje de aceleración entre el Método de Aproximaciones Sucesivas y el Método Acelerado de Aitken usados en el Programa DSIM. De acuerdo a este análisis se observa que el programa para este caso de estudio de simulación del MTBE a medida que disminuye el número de etapas totales en la columna, se modifica la entrada de la etapa de alimentación y la relación de reflujo, el método de Aitken resulta ser adecuado y presenta una mayor aceleración. No obstante, para el caso donde se modifica el flujo molar del fondo en la columna, el método de Aitken no resulta ser tan eficiente.

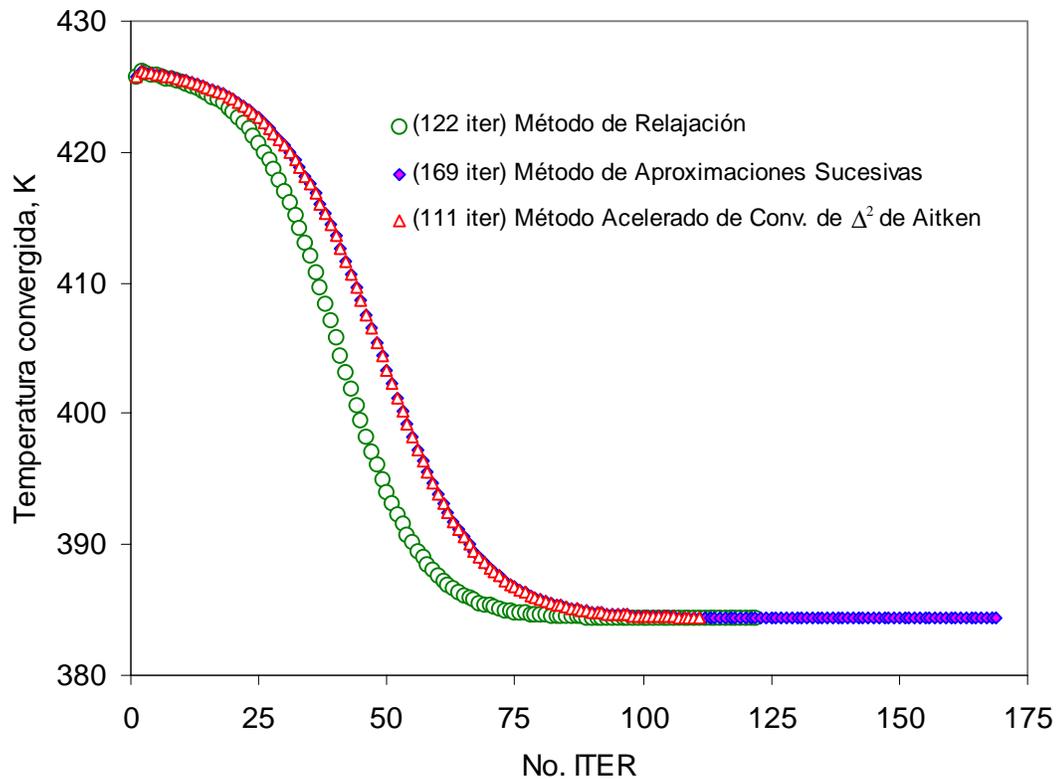


Figura 4.2 Cálculo de la Temperatura de Burbuja para el Plato 15 que más tarda en converger Vs. No Iteraciones (No. ITER)

Tabla 4.4 Resultados del porcentaje de aceleración entre el método de aproximaciones sucesivas y el método acelerado de Aitken en el programa DSIM

Parámetro	No ITER-Aprox.Suc.	No ITER-M. Relajac.	No ITER-M. Aitken.	% Aceleración Aitken
Variación en el Número de Etapas Totales (NT), NF =10, RR=7.0 y B=197				
NT=25	166	121	150	9.64
NT=17	169	122	111	34.32
NT=12	173	121	92	46.82
Variación en la Etapa de Alimentación (NF), NT=17, RR=7.0 y B=197				
NF=12	174	123	106	39.08
NF=10	169	122	111	34.32
NF= 8	162	121	114	29.63
Variación en la Relación de Reflujo (RR), NT=17, NF=10 y B=197				
RR=8.5	176	127	115	34.66
RR=7.0	169	122	111	34.32
RR=6.0	163	118	110	32.52
Variación en el Flujo Molar del Fondo (B), NT=17, NF=10 y RR=7.0				
B=210	87	64	64	26.44
B=197	169	122	111	34.32
B=175	84	92	80	4.76

donde el porcentaje de aceleración entre métodos numéricos esta definido por la expresión:

$$\% \text{ Aceleración} = \frac{NoITER^{Aprox.Sucesivas} - NoITER^{M.Aitken}}{NoITER^{Aprox.Sucesivas}} \quad (4-4)$$

4.1.1.2 Perfiles de T, L, V y x.

La variación de los perfiles de temperatura, fracciones mol del líquido, flujo molar del líquido y vapor representadas en las Figuras 4.3, 4.4 y 4.5 muestran los valores obtenidos de la simulación de la columna de destilación para el caso ‘base’ de estudio del MTBE con el programa DSIM y ASPEN PLUS.

Las 17 etapas totales, la entrada de la alimentación en la etapa 10, la relación de reflujo de 7 y el flujo molar del fondo de 197 mol/seg en la columna de destilación hacen que la reproducibilidad de valores proporcionados por ASPEN PLUS con un

porcentaje de desviación absoluta, % DAP, que se encuentran dentro del intervalo de 0 a 15 % considerado de manera relativa. La Tabla 4.7 muestra los porcentajes de desviación absoluta promedio de cada variable, donde se tiene que la temperatura exhibe un valor de 0.42 %, el flujo molar del líquido tiene un valor de DAP de 5.73 %, el flujo molar del vapor de 5.91 % y la fracción molar de líquido del MTBE presenta un valor de 16.97 % (variación mayor respecto a las variables anteriores de T , L y V) debido a su concentración mayor en la zona de agotamiento como compuesto pesado en la mezcla de destilación.

El efecto del flujo molar de alimentación como líquido saturado es claramente notorio (ver Figura 4.5) en la distribución de los componentes a través de sus dos secciones de la columna, como compuestos ligeros (NB y MeOH) en la sección de enriquecimiento (etapas 1-10) y el compuesto pesado (MTBE) en la sección de agotamiento (etapas 10-17) como se dijo previamente, lo que evidencia el grado de separación a través de la columna reflejado en su variación de los perfiles de T , L , V y x correspondientes.

Es importante señalar que durante el planteamiento del problema del caso “base” de estudio se menciona la incorporación de un condensador total y un rehervidor parcial ocasionando un efecto marcado en las etapas I y N de la columna de destilación, al considerarlas como salidas de flujos molares saturados (líquidos) dentro del balance global de materia como se observan en las figuras correspondientes de flujos molares del líquido y de vapor durante el presente trabajo.

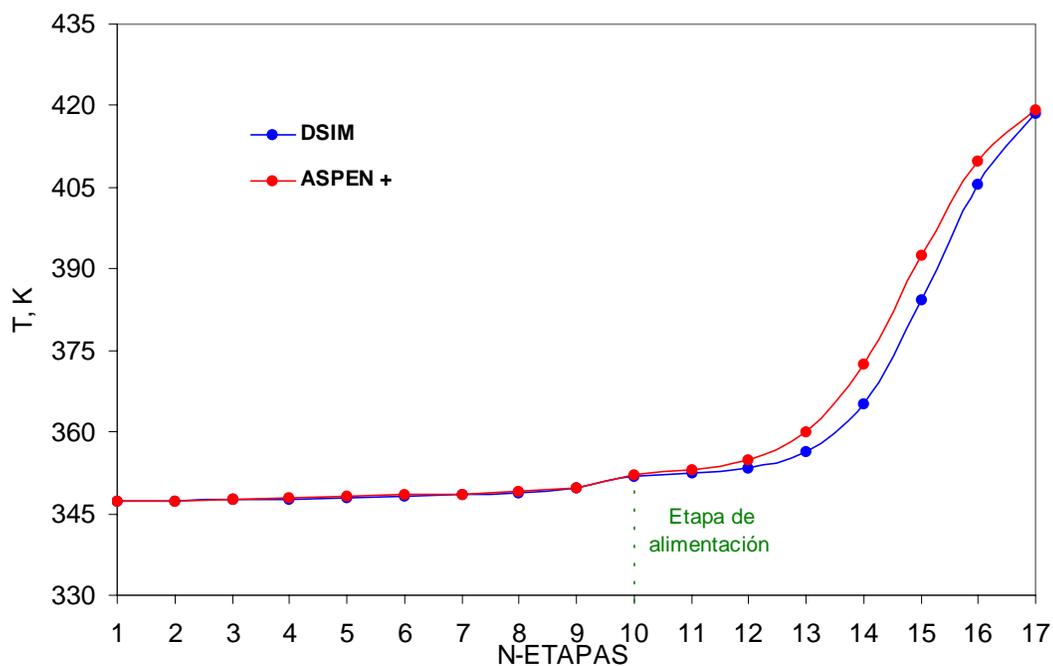


Figura 4.3 Perfil de Temperaturas para el caso 'base' de Estudio del MTBE – Columna Simple

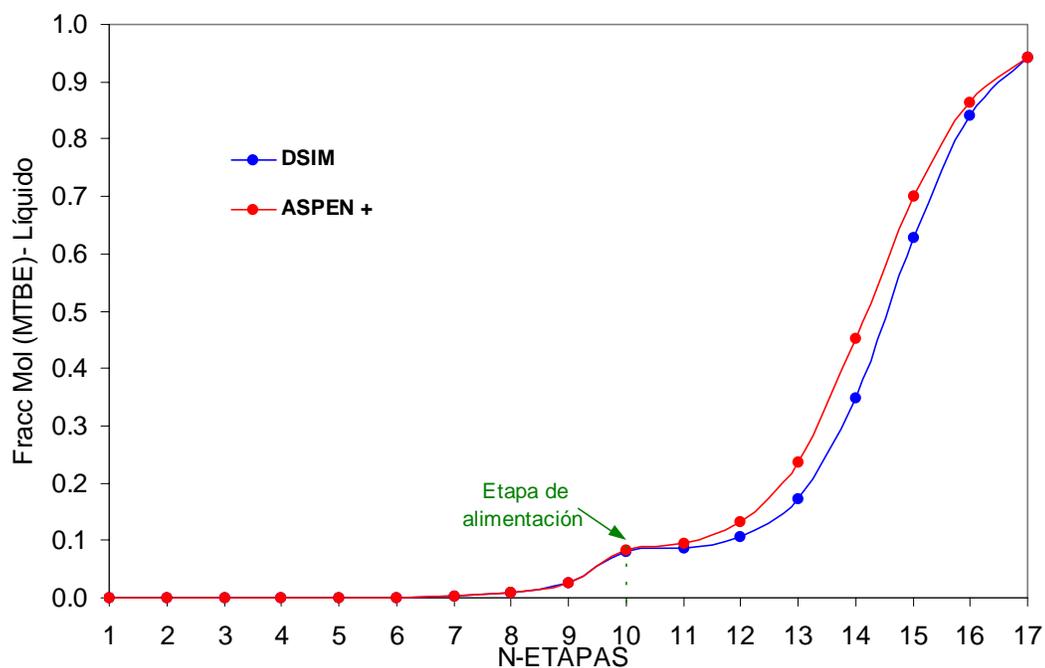


Figura 4.4 Perfil de Fracciones Molares del Líquido para el caso 'base' de Estudio del MTBE – Columna Simple

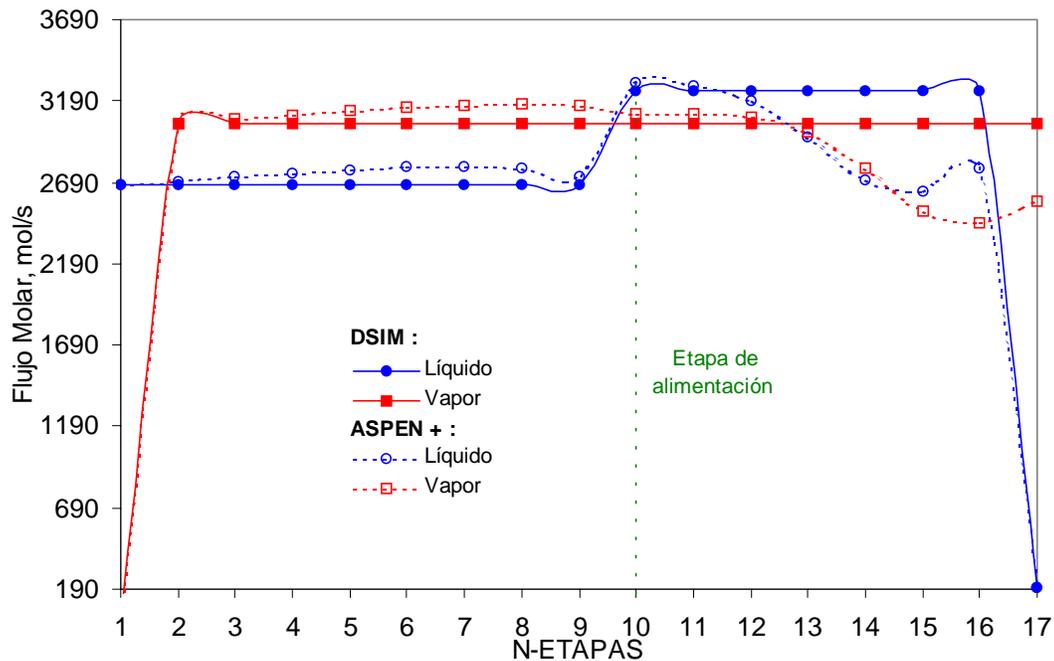


Figura 4.5 Perfil de Flujos Molares para el caso ‘base’ de Estudio del MTBE – Columna Simple

Así mismo, en la Figura 4.5 se observa una desviación muy notable en la variación de los perfiles de flujos molares del líquido y vapor, principalmente en la sección de agotamiento (etapas 10-17) producidos por ambos programas DSIM y ASPEN PLUS y se debe fundamentalmente al procedimiento de cálculo utilizado en la resolución de las ecuaciones MES (método DSIM) y MESH (método de *Inside –Out*), de las variables de iteración elegidas, entre otras condiciones como se mencionan en la sección 3.2. Se observa claramente que los perfiles calculados por el programa DSIM son lineales (consideración de flujos molares constantes, consideración principal hecha en este trabajo) y sólo se ven afectados por la alimentación en la etapa 10 y por los flujos molares del destilado (etapa 1) y del fondo (etapa 17) que abandonan la columna. Por otro lado, los cálculos llevados a cabo por ASPEN PLUS, debido a la forma de cálculo de convergencia etapa por etapa y sin consideraciones importantes como de flujos constantes donde se considera el balance de energía produciendo perfiles con

ciertas diferencias respecto a los perfiles proporcionados por DSIM. Sin embargo, es importante mencionar que la validación crucial del método propuesto es a través de la comparación de los flujos de los componentes y las composiciones del líquido y de vapor. Si abandonan la columna en las corrientes de destilados y de fondos, el proceso de utilización deberá tomar en cuenta el tiempo de ejecución del programa y la cantidad de memoria utilizada por equipo de cómputo para la realización de los cálculos.

4.1.2 Resultados y Discusión del Estudio Paramétrico.

De forma similar que en el caso “base” de estudio, la variación de los perfiles obtenidos en la simulación con el programa DSIM durante el desarrollo del análisis paramétrico que se describen a continuación. De manera general, se puede observar la buena reproducibilidad de valores para este caso de estudio del MTBE reflejados en los perfiles de temperatura y fracción mol del líquido principalmente.

En las Tablas 4.5 y 4.6 se reportan los resultados obtenidos de la reproducibilidad obtenidas a partir del estudio paramétrico en la variación de sus parámetros principales: NT, NF, RR y B. Adicionalmente se muestran los valores en la etapa 1 (destilado) y en la etapa 17 (fondo) de la columna de destilación. A continuación se detallan los resultados proporcionados por el programa DSIM y ASPEN PLUS para las variables importantes como son la temperatura de burbuja, fracción molar de líquido y flujo molar de líquido y de vapor.

Así mismo, para tener una interpretación más clara y completa del estudio paramétrico se presenta la Tabla 4.7 para el caso particular “base” del MTBE en su versión de columna de destilación simple. Los porcentajes globales de desviación absoluta promedio a través de toda la columna para cada parámetro analizado NT, NF, RR y B fueron determinados de la siguiente manera:

$$\% DAP^* = \frac{\sum_{j=1}^N \% DAP}{N} \quad (4-5)$$

Tabla 4.5 Comparación de resultados de Temperatura y Flujo Molar del Líquido entre el Programa DSIM y ASPEN PLUS para el caso ‘base’ de estudio del MTBE

PARAM.	TEMPERATURA				FLUJO MOLAR LIQUIDO			
	DESTILADO		FONDO		DESTILADO		FONDO	
	DSIM	ASPEN PLUS	DSIM	ASPEN PLUS	DSIM	ASPEN PLUS	DSIM	ASPEN PLUS
Variación en el Número de Etapas Totales (NT), NF =10, RR=7.0 y B=197								
NT=25	347.39	347.35	418.52	419.35	2672.82	2672.82	197.00	197.00
NT=17	347.40	347.35	418.52	419.35	2672.82	2672.82	197.00	197.00
NT=12	347.39	347.35	418.54	419.27	2672.82	2672.82	197.00	197.00
Variación en la Etapa de Alimentación (NF), NT=17, RR=7.0 y B=197								
NF=12	347.39	347.35	418.54	419.34	2672.82	2672.82	197.00	197.00
NF=10	347.40	347.35	418.52	419.35	2672.82	2672.82	197.00	197.00
NF= 8	347.39	347.35	418.53	419.35	2672.82	2672.82	197.00	197.00
Variación en la Relación de Reflujo (RR), NT=17, NF=10 y B=197								
RR=8.5	347.39	347.35	418.54	419.35	3245.57	3245.57	197.00	197.00
RR=7.0	347.40	347.35	418.52	419.35	2672.82	2672.82	197.00	197.00
RR=6.0	347.39	347.35	418.53	419.35	2290.99	2290.99	197.00	197.00
Variación en el Flujo Molar del Fondo (B), NT=17, NF=10 y RR=7.0								
B=210	347.39	347.34	410.86	412.21	2581.82	2581.82	210.00	210.00
B=197	347.40	347.35	418.52	419.35	2672.82	2672.82	197.00	197.00
B=175	348.48	348.49	426.69	425.98	2826.82	2826.82	175.00	175.00

Tabla 4.6 Comparación de resultados del Flujo Molar del Vapor y Fracción Molar Líquido entre el Programa DSIM y ASPEN PLUS para el caso ‘base’ de estudio del MTBE

PARAM.	FLUJO MOLAR VAPOR				FRACCION MOLAR LIQUIDO			
	DESTILADO		FONDO		DESTILADO		FONDO	
	DSIM	ASPEN PLUS	DSIM	ASPEN PLUS	DSIM	ASPEN PLUS	DSIM	ASPEN PLUS
Variación en el Número de Etapas Totales (NT), NF =10, RR=7.0 y B=197								
NT=25	0.00	0.00	3054.66	2576.50	1.000E-06	1.480E-06	0.94	0.94
NT=17	0.00	0.00	3054.66	2575.27	1.044E-06	1.589E-06	0.94	0.94
NT=12	0.00	0.00	3054.66	2559.48	2.100E-05	5.293E-05	0.94	0.94
Variación en la Etapa de Alimentación (NF), NT=17, RR=7.0 y B=197								
NF=12	0.00	0.00	3054.66	2573.11	1.318E-07	2.667E-07	0.94	0.94
NF=10	0.00	0.00	3054.66	2575.27	1.044E-06	1.589E-06	0.94	0.94
NF= 8	0.00	0.00	3054.66	2575.86	1.100E-05	1.474E-05	0.94	0.94
Variación en la Relación de Reflujo (RR), NT=17, NF=10 y B=197								
RR=8.5	0.00	0.00	3627.40	3045.29	1.000E-06	1.179E-06	0.94	0.94
RR=7.0	0.00	0.00	3054.66	2575.27	1.044E-06	1.589E-06	0.94	0.94
RR=6.0	0.00	0.00	2672.82	2261.99	1.000E-06	2.053E-06	0.94	0.94
Variación en el Flujo Molar del Fondo (B), NT=17, NF=10 y RR=7.0								
B=210	0.00	0.00	2950.66	2376.87	1.000E-06	1.452E-06	0.88	0.88
B=197	0.00	0.00	3054.66	2575.27	1.044E-06	1.589E-06	0.94	0.94
B=175	0.00	0.00	3230.66	2952.61	2.616E-02	2.650E-02	1.00	1.00

Tabla 4.7 Porcentaje de Desviación Absoluta Promedio (% DAP) obtenida durante el estudio paramétrico para el caso 'base' de estudio del MTBE

	T, K	L	V	X _{MTBE}
	% DAP*	% DAP*	% DAP*	% DAP*
Variación en el Número de Etapas Totales (NT), NF =10, RR=7.0 y B=197				
NT=25	0.30	4.78	4.95	10.77
NT=17	0.42	5.73	5.91	16.97
NT=12	0.65	8.13	7.75	38.96
Variación en la Etapa de Alimentación (NF), NT=17, RR=7.0 y B=197				
NF=12	0.41	6.09	6.21	27.38
NF=10	0.42	5.73	5.91	16.97
NF= 8	0.42	5.46	5.71	12.11
Variación en la Relación de Reflujo (RR), NT=17, NF=10 y B=197				
RR=8.5	0.41	5.91	6.05	16.27
RR=7.0	0.42	5.73	5.91	16.97
RR=6.0	0.43	5.57	5.77	17.73
Variación en el Flujo Molar del Fondo (B), NT=17, NF=10 y RR=7.0				
B=210	0.28	4.94	5.09	14.46
B=197	0.42	5.73	5.91	16.97
B=175	0.43	12.91	11.82	2.71

NOTA: (*). Se refiere promedio del % DAP a través de la columna de destilación.

Para entender mejor la influencia del porcentaje de desviación absoluta promedio a través de la columna de destilación, se han dividido los resultados obtenidos por sección de la columna (agotamiento y rectificación). La influencia del compuesto pesado MTBE (producto de destilación) en la sección de agotamiento provoca que se tengan mayores % DAP como se muestran en las Tablas 4.8 y 4.9.

Tabla 4.8 Porcentaje de Desviación Absoluta Promedio por sección de la columna de destilación para T, L durante del estudio paramétrico para el caso 'base' de estudio del MTBE

PARAM.	TEMPERATURA		FLUJO MOLAR LIQUIDO	
	SECC. DE RECTIFICACION	SECC. DE AGOTAMIENTO	SECC. DE RECTIFICACION	SECC. DE AGOTAMIENTO
Variación en el Número de Etapas Totales (NT), NF =10, RR=7.0 y B=197				
NT=25	0.03	0.48	2.53	6.28
NT=17	0.04	0.96	2.47	10.40
NT=12	0.66	0.56	7.96	8.98
Variación en la Etapa de Alimentación (NF), NT=17, RR=7.0 y B=197				
NF=12	0.07	1.22	2.71	14.18
NF=10	0.04	0.96	2.47	10.40
NF= 8	0.03	0.77	1.99	8.55
Variación en la Relación de Reflujo (RR), NT=17, NF=10 y B=197				
RR=8.5	0.04	0.94	2.64	10.57
RR=7.0	0.04	0.96	2.47	10.40
RR=6.0	0.04	0.98	2.30	10.24
Variación en el Flujo Molar del Fondo (B), NT=17, NF=10 y RR=7.0				
B=210	0.04	0.63	2.45	8.50
B=197	0.04	0.96	2.47	10.40
B=175	0.55	0.25	16.61	7.76

Tabla 4.9 Porcentaje de Desviación Absoluta Promedio por sección de la columna de destilación para V, x durante del Estudio paramétrico para el caso ‘base’ de estudio del MTBE

PARAM.	FLUJO MOLAR VAPOR		FRACCION MOLAR LIQUIDO	
	SECC. DE RECTIFICACION	SECC. DE AGOTAMIENTO	SECC. DE RECTIFICACION	SECC. DE AGOTAMIENTO
Variación en el Número de Etapas Totales (NT), NF =10, RR=7.0 y B=197				
NT=25	2.04	6.89	16.85	6.71
NT=17	2.03	11.44	19.62	13.19
NT=12	4.73	22.84	46.51	1.24
Variación en la Etapa de Alimentación (NF), NT=17, RR=7.0 y B=197				
NF=12	2.21	15.80	33.55	12.58
NF=10	2.03	11.44	19.62	13.19
NF= 8	1.55	9.42	13.79	10.62
Variación en la Relación de Reflujo (RR), NT=17, NF=10 y B=197				
RR=8.5	2.18	11.58	18.21	13.49
RR=7.0	2.03	11.44	19.62	13.19
RR=6.0	1.88	11.31	21.11	12.89
Variación en el Flujo Molar del Fondo (B), NT=17, NF=10 y RR=7.0				
B=210	1.99	9.52	18.07	9.31
B=197	2.03	11.44	19.62	13.19
B=175	13.02	10.10	4.31	0.43

A continuación se presenta un análisis detallado de estudio paramétrico y la comparación de resultados entre el programa DSIM y el simulador de ASPEN PLUS en forma gráfica y descriptiva a las mismas condiciones de operación impuestas:

4.1.2.1 Variación del Número de Etapas Totales en las variables independientes T, L, V, x y y .

El efecto de la variación del Número de Etapas Totales (NT) en los perfiles térmicos y másicos, como se muestra en la Tabla 4.7, incrementa el valor el % DAP conforme se disminuye el NT en la columna. Por otro lado, el proceso iterativo del método de convergencia presenta buena estabilidad y produce mejores resultados a medida que se incrementa el NT respectos al caso “base” de estudio. Al cambiar el NT de 25 a 12, los resultados en terminos del % DAP son como siguen: en la temperatura varía de 0.30% a 0.65%, el flujo molar líquido varía de 4.78% a 8.13%, en el vapor varía de 4.95% a 7.75%, y finalmente en la fracción molar en la fase líquida varía de 10.77% a 38.96%. Los perfiles comparativos obtenidos durante éste análisis se muestran en las figuras 4.6, 4.7, 4.8 y 4.9.

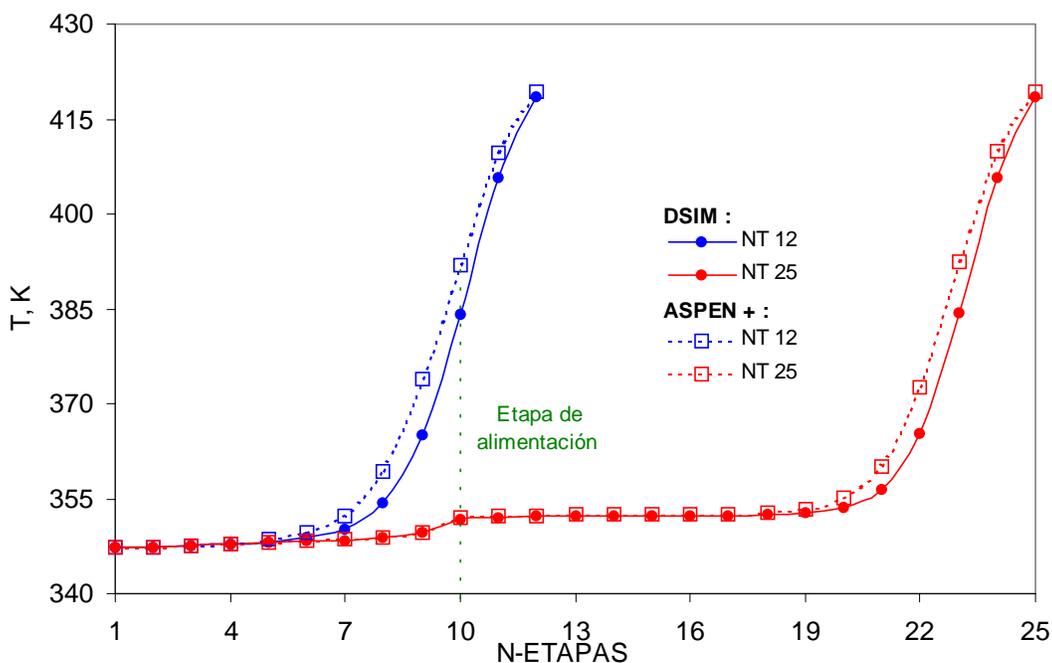


Figura 4.6 Variación del Perfil de Temperaturas con respecto al Número de Etapas Totales (NT) – Columna Simple para el MTBE

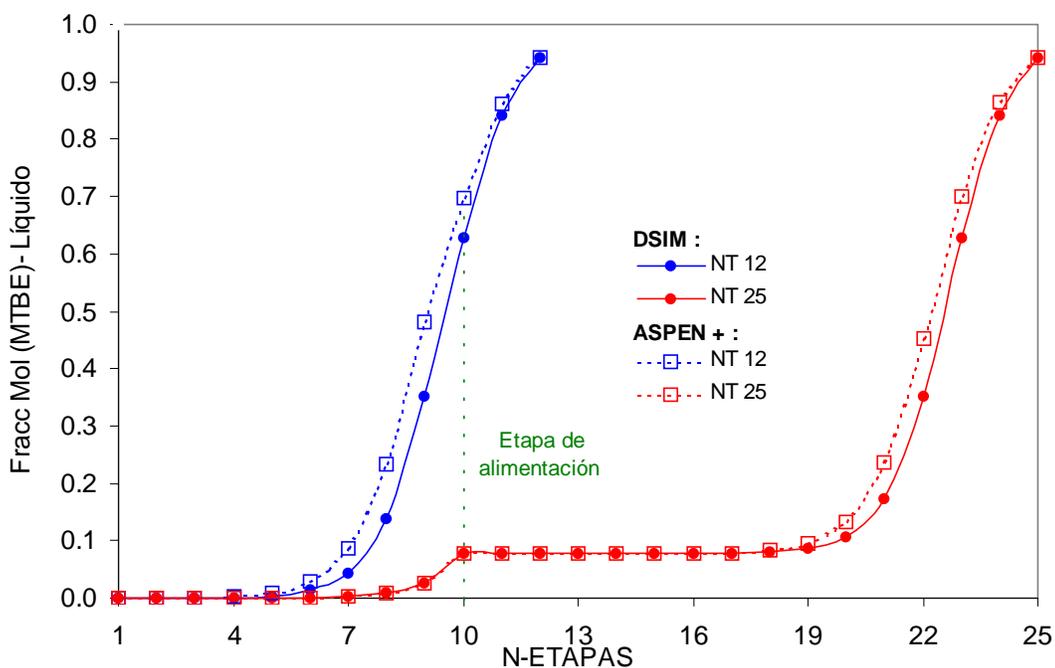


Figura 4.7 Variación del Perfil de Fracciones Molares con respecto al Número de Etapas Totales (NT) – Columna Simple para el MTBE

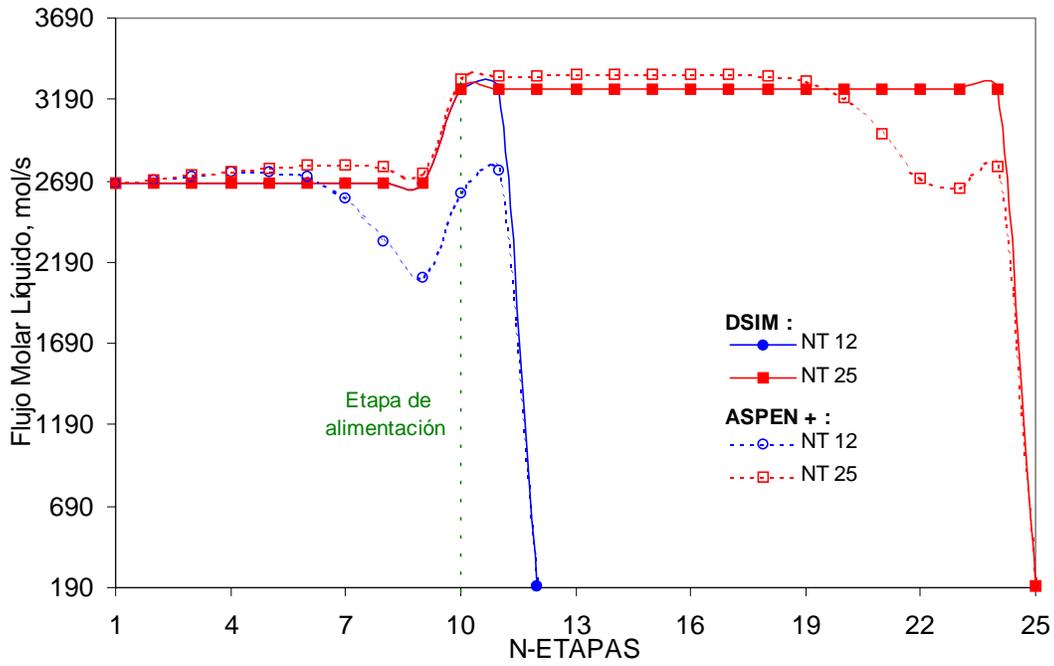


Figura 4.8 Variación del Perfil de Flujos Molares del Líquido con respecto al Número de Etapas Totales (NT) – Columna Simple para el MTBE

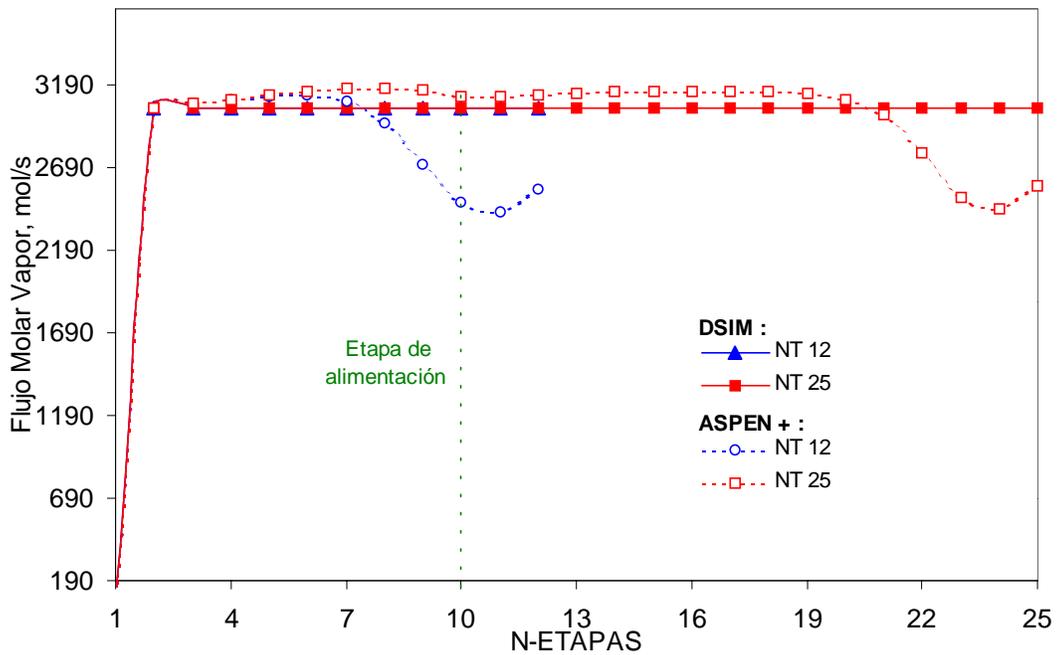


Figura 4.9 Variación del Perfil de Flujos Molares de Vapor con respecto al Número de Etapas Totales (NT) – Columna Simple para el MTBE

En las figuras anteriores se nota claramente un desfase importante por grupo de perfiles simulados debido a la variación en el NT de 12 y 25. Para todos los casos no se modifican la NF, RR y B, indicados en la Figura 1.

4.1.2.2 Variación de la Etapa de Alimentación en las variables independientes T , L , V , x y y .

La variación de entrada de la Etapa de Alimentación (NF) a través de la columna de destilación no representa un efecto importante en la variación de los perfiles de T , x (MTBE), L y V a través de la sección de enriquecimiento sólo se vuelve notorio el efecto en la sección de agotamiento debido al flujo de líquido saturado entrante (alimentación) que se incorpora al del flujo de líquido que proviene de las etapas superiores de la columna. En la Tabla 4.7 se muestra que al variar la etapa de alimentación a través de la columna, se incrementa el % DAP al acercarse a la etapa del fondo. Así se tiene, para una variación en la Etapa de Alimentación del 8 al 12, el % DAP para la caso de la temperatura varía de 0.42% a 0.41%, fracciones mol en fase líquida del MTBE varía de 12.11 % a 27.38 %, el flujo molar líquido varía de 5.46% a 6.09% y para el flujo molar vapor varía de 5.71% a 6.21%. No obstante estas desviaciones el programa DSIM presenta buena estabilidad de convergencia y reproducibilidad de valores respecto a ASPEN PLUS. También es importante señalar que la variación en la reproducibilidad de valores entre DSIM y ASPEN PLUS como se dijo previamente, se debe fundamentalmente al procedimiento de cálculo de resolución de las ecuaciones MES (método DSIM) y MESH (método de *Inside –Out*), a las variables de iteración elegidas, entre otras condiciones como se mencionan en la sección 3.2. y ampliamente discutidas en la sección 4.1.1.2. y que aplica para todos los análisis de perfiles posteriores de los casos de estudios presentados en este trabajo.

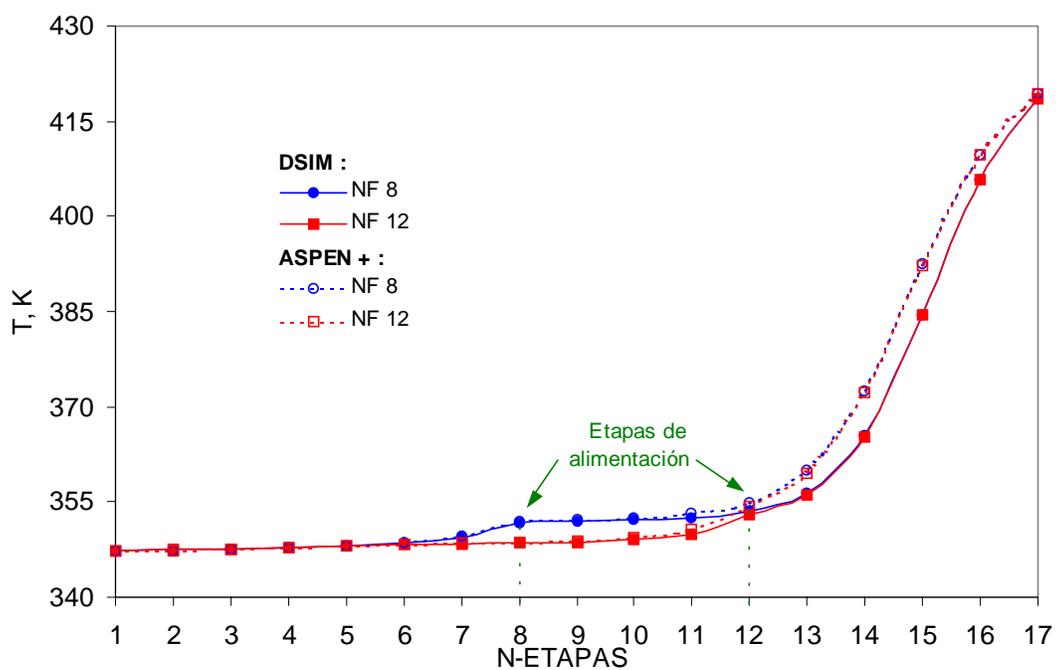


Figura 4.10 Variación del Perfil de Temperaturas con respecto a la Etapa de Alimentación (NF) – Columna Simple para el MTBE

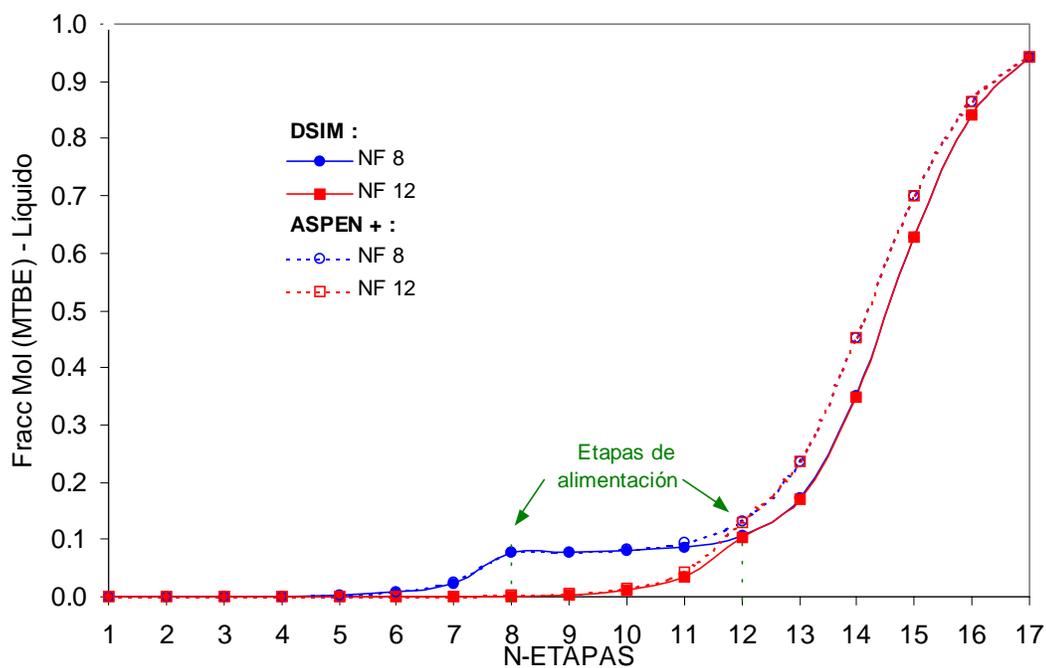


Figura 4.11 Variación del Perfil de Fracciones Molares (MTBE) con respecto a la Etapa de Alimentación (NF) – Columna Simple para el MTBE

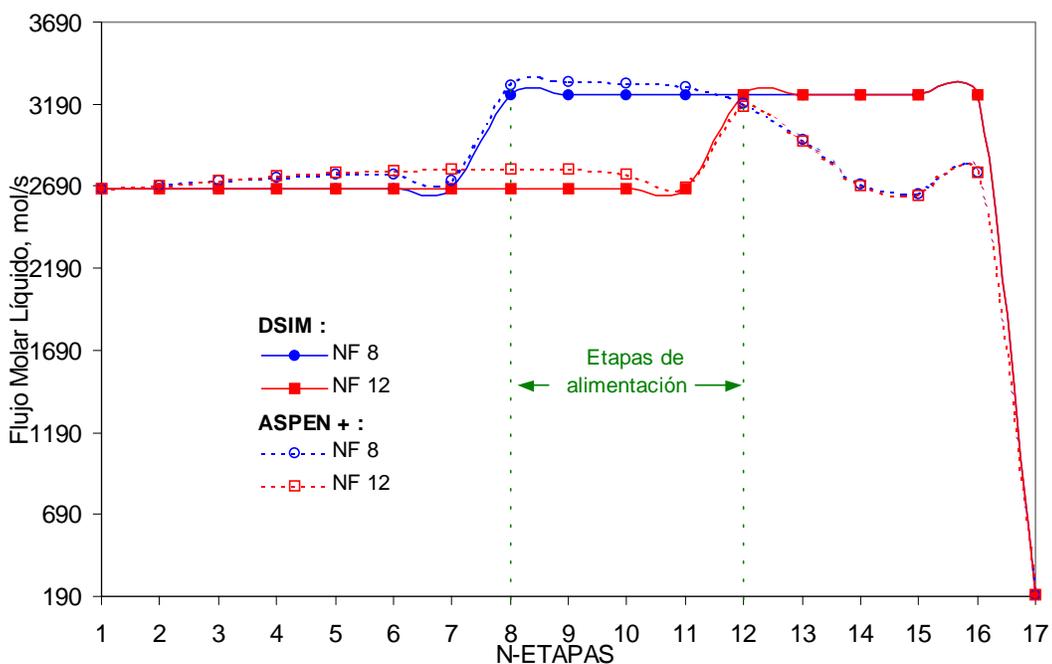


Figura 4.12 Variación del Perfil de Flujos Molares del Líquido con respecto a la Etapa de Alimentación (NF) – Columna Simple para el MTBE

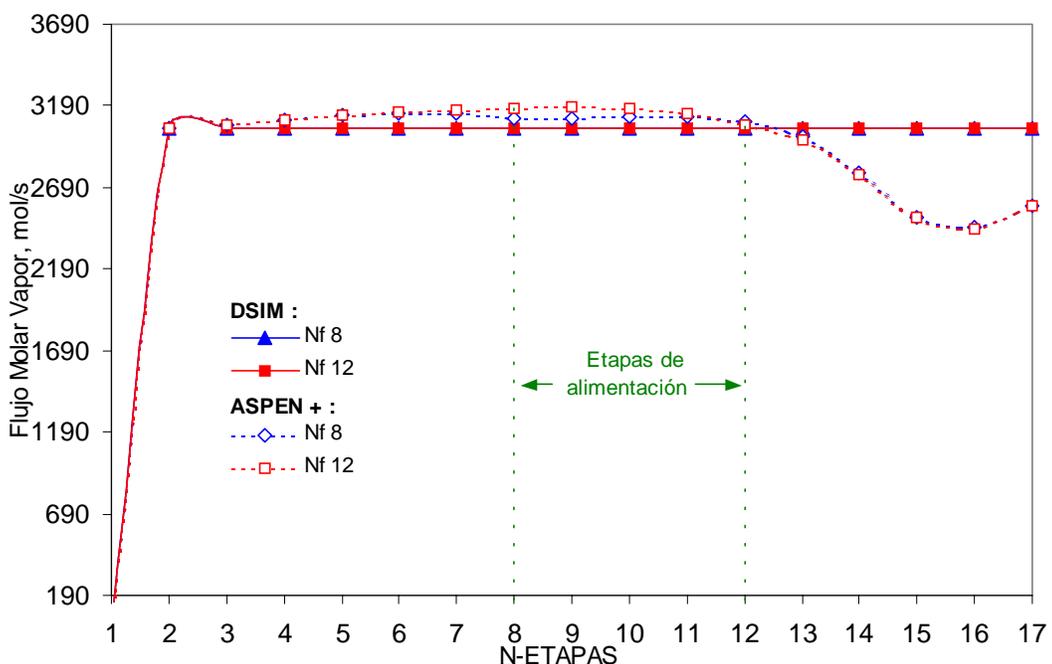


Figura 4.13 Variación del Perfil de Flujos Molares de Vapor con respecto a la Etapa de Alimentación (NF) – Columna Simple para el MTBE

Las Figuras 4.10, 4.11, 4.12 y 4.13 muestran el desfase por grupo de perfiles, generados por la simulación debido a la variación en NF de 8 y 12, respectivamente; como se observa no se modifican las siguientes variables NT, RR y B.

4.1.2.3 Variación de la Relación de Reflujo en las variables independientes T, L, V, x y y .

El efecto de la variación de RR en la columna de destilación juega un papel importante debido a que fija el perfil del flujo molar del líquido por su influencia directa con el flujo molar del destilado el cual puede ser calculado mediante la expresión de $D \cdot L/D$ (valor de 2672.83 mol/seg en la etapa uno) donde RR esta representado como L/D . El valor del flujo molar del líquido permanecerá constante a través de la columna y sólo se verá alterado por el flujo molar del líquido que entra en la etapa de la alimentación. Así mismo, el cálculo del flujo molar del vapor dependerá directamente del flujo molar del líquido y permanecerá constante a través de toda la columna. Por otro lado, la variación de la RR no influirá de manera directa en la convergencia del programa DSIM en el sistema de destilación, como lo evidencia los valores de los porcentajes de DAP que se presentan en la Tabla 4.7. En ésta tabla los porcentajes de DAP permanecen constantes a pesar de la variación de RR de 6.0 a 8.5, lo que demuestra una buena estabilidad del programa DSIM. Los valores del porcentaje DAP se describen a continuación; para el perfil de temperaturas el % DAP varía de 0.43 a 0.41%, flujo molar líquido varía de 5.57 a 5.91%, flujo molar vapor varía de 5.77 a 6.05% y la de fracciones molares en fase líquida de 17.73 a 16.27 %. Como se observa no se modificaran NT, NF y B, como se indica en la Figura 4.1.

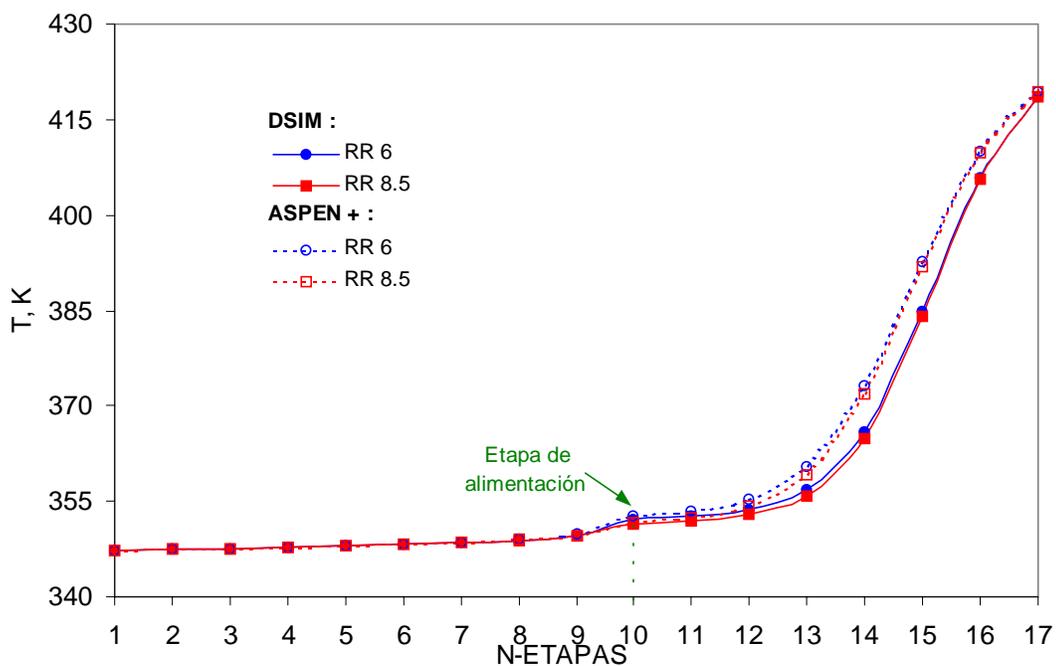


Figura 4.14 Variación del Perfil de Temperaturas con respecto a la Relación de Reflujo (RR) – Columna Simple para el MTBE

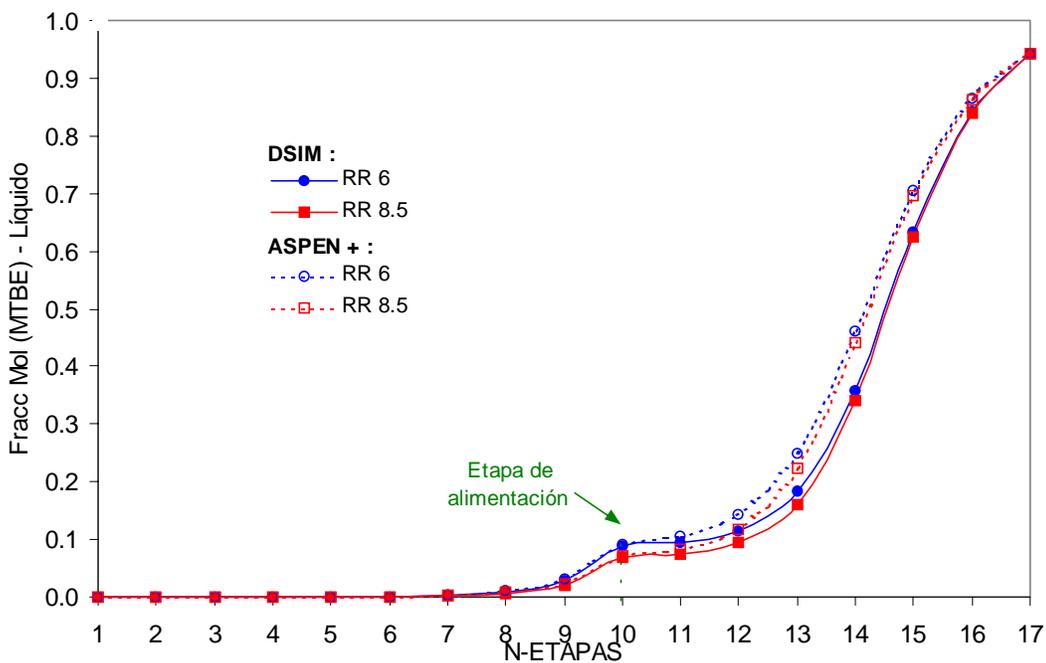


Figura 4.15 Variación del Perfil de Fracciones Molares (MTBE) con respecto a la Relación de Reflujo (RR) – Columna Simple para el MTBE

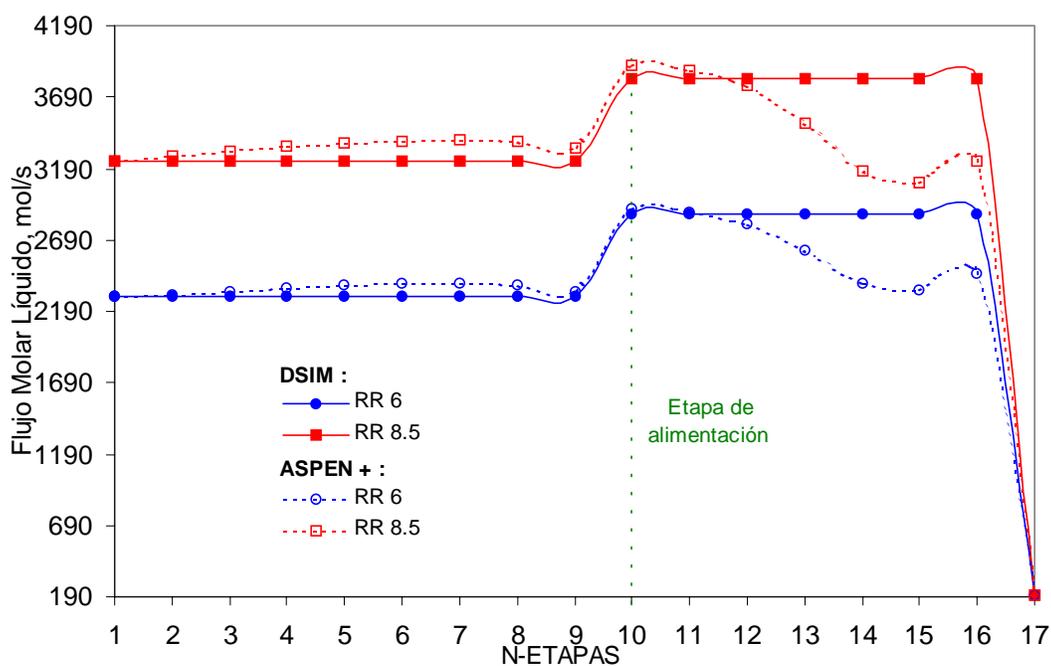


Figura 4.16 Variación del Perfil de Flujos Molares del Líquido con respecto a la Relación de Reflujo (RR) – Columna Simple para el MTBE

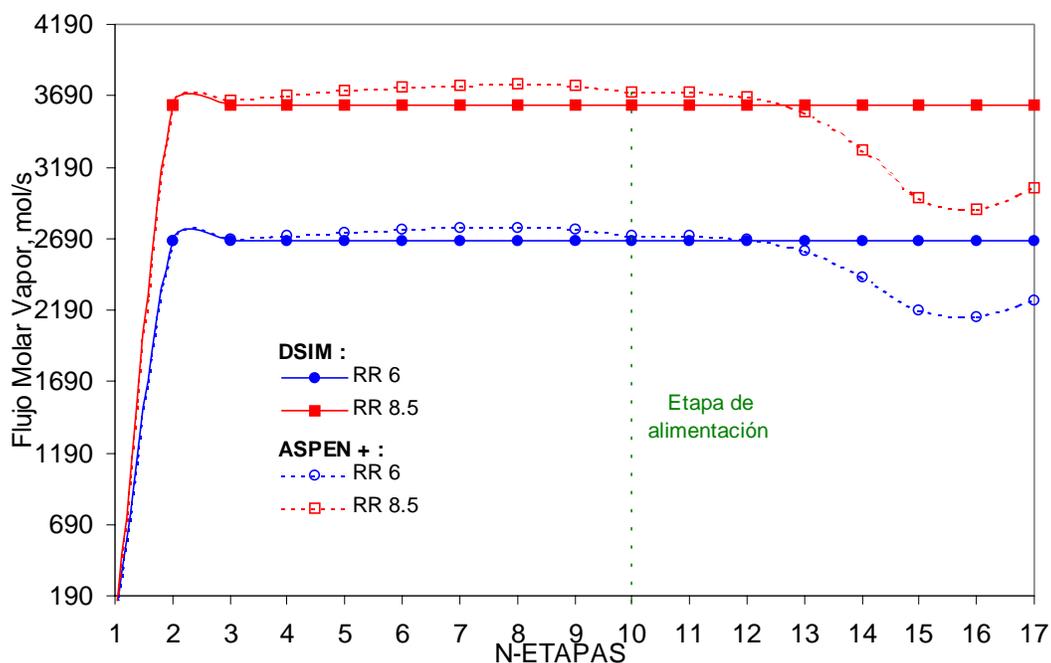


Figura 4.17 Variación del Perfil de Flujos Molares del Vapor respecto a la Relación de Reflujo (RR) – Columna Simple para el MTBE

4.1.2.4 Variación en el Flujo Molar del Fondo en las variables independientes T, L, V, x y y .

El efecto de la variación en el flujo molar del fondo en la columna de destilación influye directamente en el sistema bajo el estudio modificándolo principalmente en el balance global de materia. Esto se ve reflejado en las convergencias de sus variables como las composiciones en fase líquida, las temperaturas de burbuja, flujos molares de líquido y vapor, mismas que dependen de las composiciones en fase líquida y la presión del sistema, modificando el comportamiento de la variación de los perfiles obtenidos por el programa DSIM y ASPEN PLUS en las Figuras 4.18, 4.19, 4.20 y 4.21. Aquí se observan que los perfiles calculados de flujos molares por el programa DSIM son lineales por la consideración importante de flujos constantes mismos que se ven afectados por la alimentación en la etapa 10 y por los flujos molares del destilado (etapa 1) y del fondo (etapa 17) que abandonan la columna.

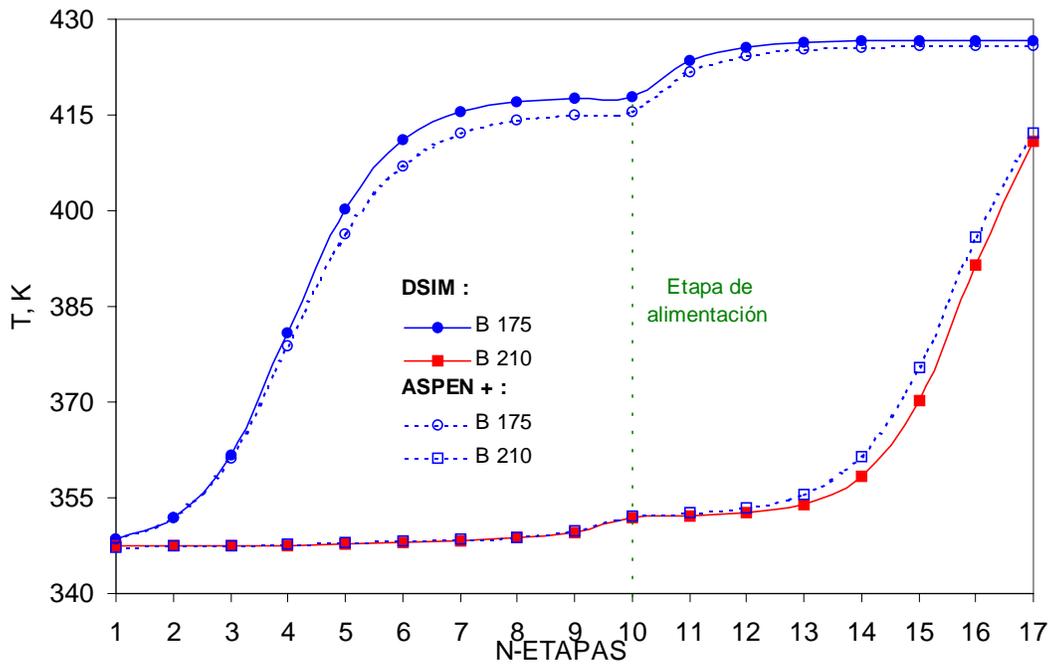


Figura 4.18 Variación del Perfil de Temperaturas con respecto al Flujo Molar del Fondo – Columna Simple para el MTBE

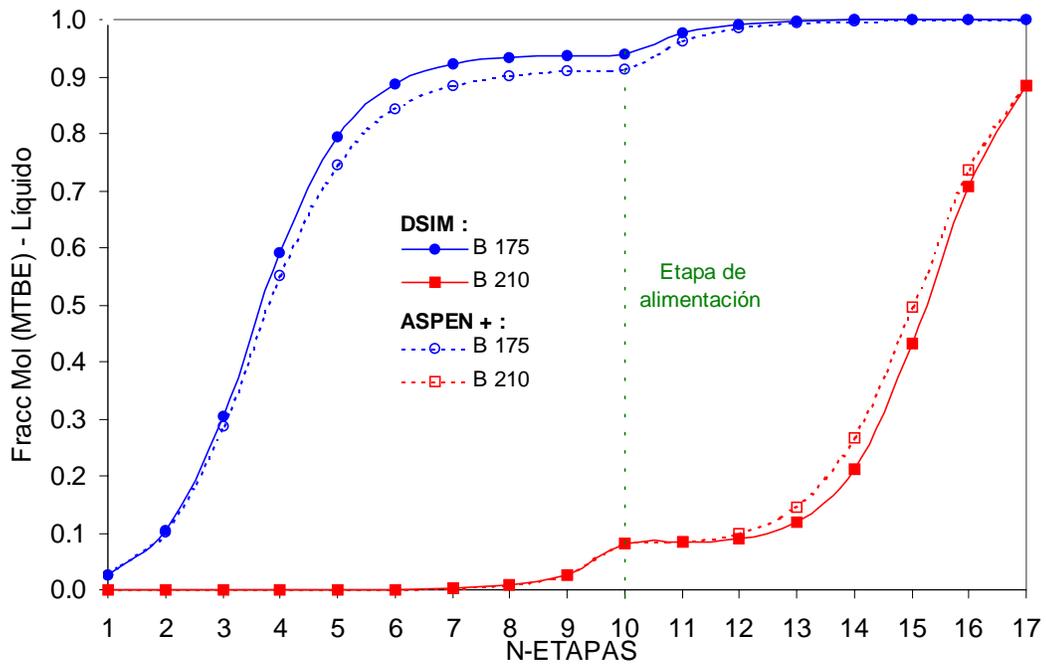


Figura 4.19 Variación del Perfil de Fracciones Molares (MTBE) con respecto al Flujo Molar del Fondo – Columna Simple para el MTBE

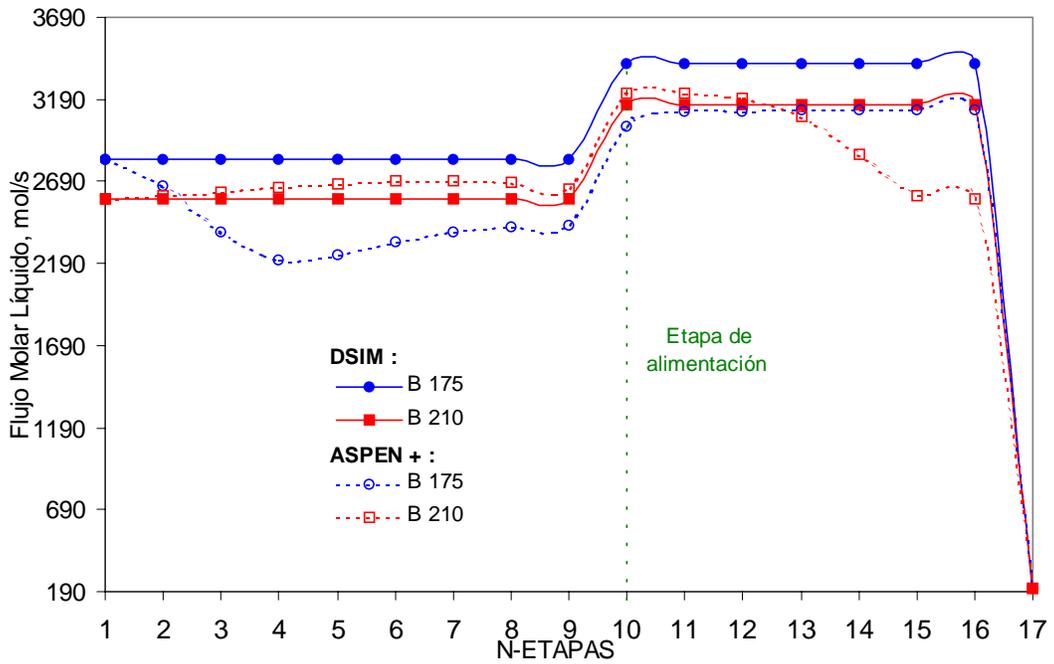


Figura 4.20 Variación del Perfil de Flujos Molares del Líquido con respecto al Flujo Molar del Fondo – Columna Simple para el MTBE

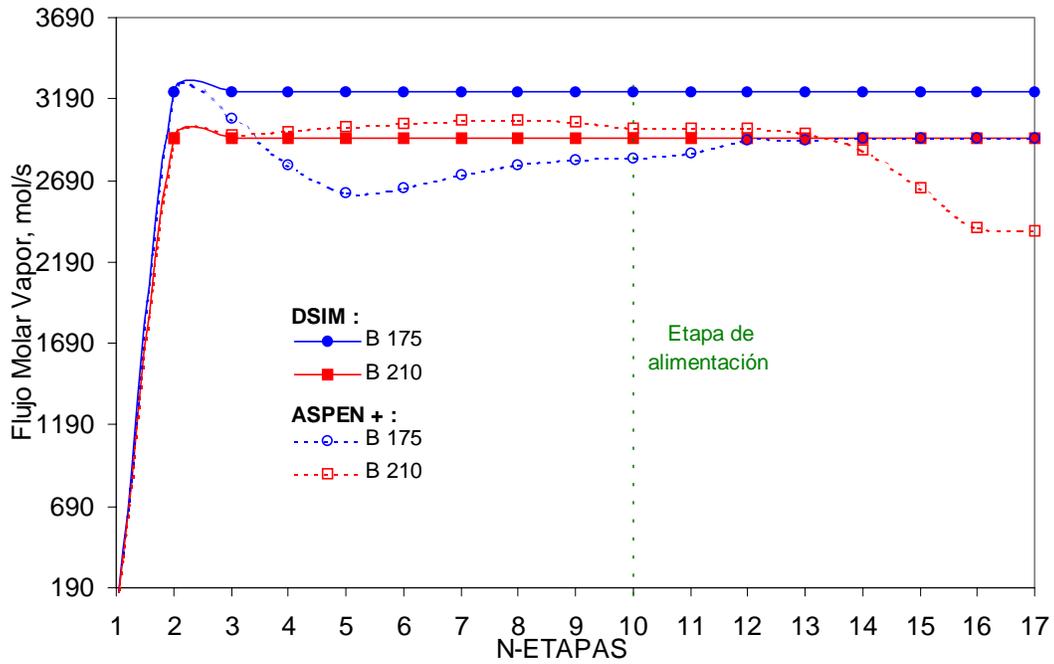


Figura 4.21 Variación del Perfil de Flujos Molares del Vapor con respecto al Flujo Molar del Fondo – Columna Simple para el MTBE

El análisis paramétrico para la variable de flujo molar del fondo arroja los siguientes resultados: al incrementar el flujo molar en el fondo de la columna de 175 a 210 mol/seg, el % DAP disminuye en la temperatura de 0.43 a 0.28%, en el flujo molar del líquido de 12.91 a 4.94% y en el flujo molar del vapor de 11.82 a 5.09%. Por otra parte, se incrementa el % DAP de 2.79 a 14.34% conforme se incrementa el flujo molar del fondo debido a su influencia directa del balance global por la consideración de flujos constantes, como se ha discutido previamente.

4.1.3 Análisis de Columna Compleja aplicando el programa DSIM para el caso del MTBE

Se tiene ahora el planteamiento de una columna de destilación compleja similar al caso “base” de estudio para el MTBE presentado al inicio de la sección del 4.1, bajo las mismas condiciones de RR, B y P, con alimentaciones múltiples de líquido saturado y salidas laterales múltiples de líquido y de vapor saturado. Evidentemente la suma de las alimentaciones múltiples deberá ser igual a la suma total de todas las salidas laterales para así cumplir con el balance global de materia en la columna.

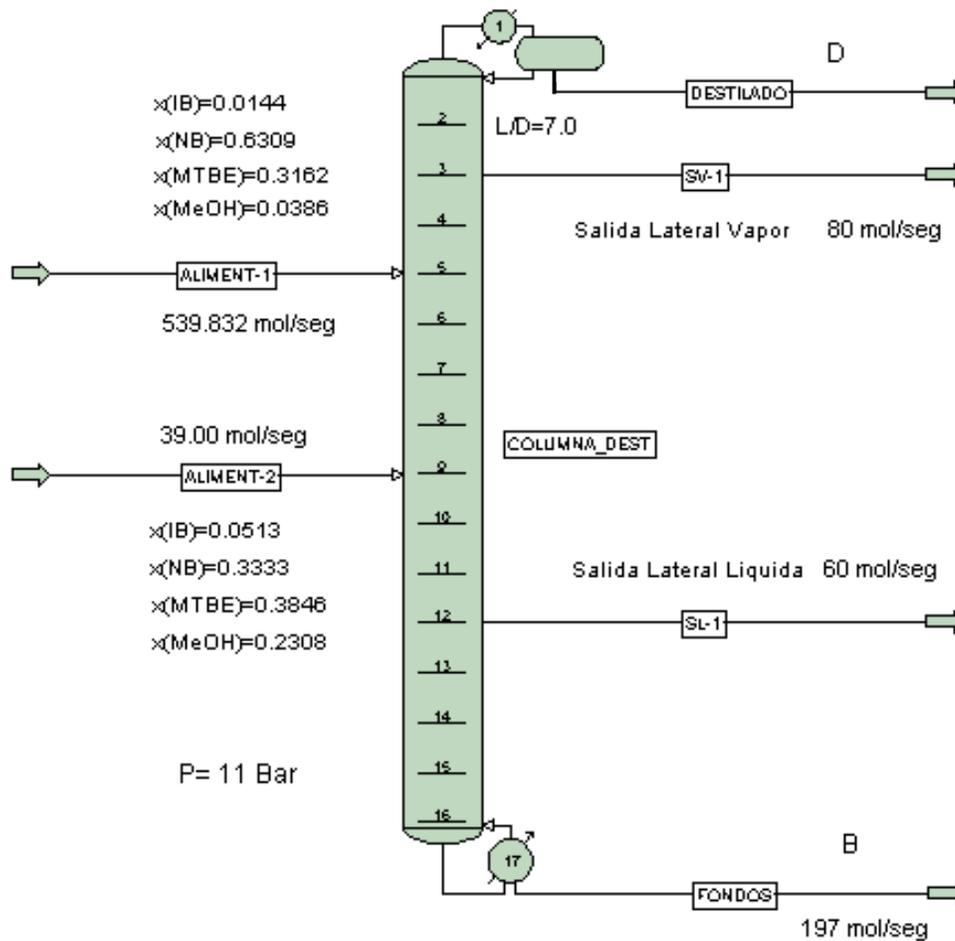


Figura 4.22 Columna de destilación compleja multicomponente para el Metil Tert-Butil Eter. (Caso ‘base’ - Columna Compleja)

4.1.3.1 Discusión de los Resultados de la Simulación.

Se presenta la discusión de resultados de la simulación de la columna de destilación compleja, donde se incorporan alimentaciones y salidas laterales múltiples como líquido y/o vapor saturados, la variación en el número de etapas (NT de 17 a 20) y la variación en la relación de reflujo (RR de 7 a 9), presentando las características y suposiciones mencionadas previamente en la Sección 3.1 con la finalidad de ver la eficacia del método planteado al efectuar varias corridas del sistema con el Programa DSIM y de ASPEN PLUS para su subsecuente evaluación y comparación de los resultados obtenidos. Los resultados son presentados mediante gráficas comparativas de perfiles de temperatura, flujo molar líquido y vapor y fracción molar del líquido.

4.1.3.2 Caso ‘base’ de estudio – Columna Compleja.

En este apartado se presenta el caso particular de estudio de la columna de destilación en su versión compleja manteniendo el número de etapas totales de 17, la relación de flujo de 7, el flujo molar del fondo de 197 mol/seg y la presión del sistema a 11 bar. Las alimentaciones se introducen en las etapas 5 y 9, las salidas laterales abandonan las etapas 3 y 12, respectivamente, tal como se muestra en la Figura 4.22.

Los resultados obtenidos de la simulación son representados gráficamente mediante la variación de los perfiles de temperatura de burbuja, de flujo molar del líquido y vapor y los de fracción molar del líquido. En estos perfiles se observa el efecto marcado que ocasionan los flujos molares que entran a la columna (alimentaciones) y los flujos molares que abandonan tal columna (salidas laterales), notándose más claramente en la Figura 4.25 en cuyo caso se acentúa para el perfil del flujo molar del líquido en las etapas marcadas como 3, 5, 9 y 12.

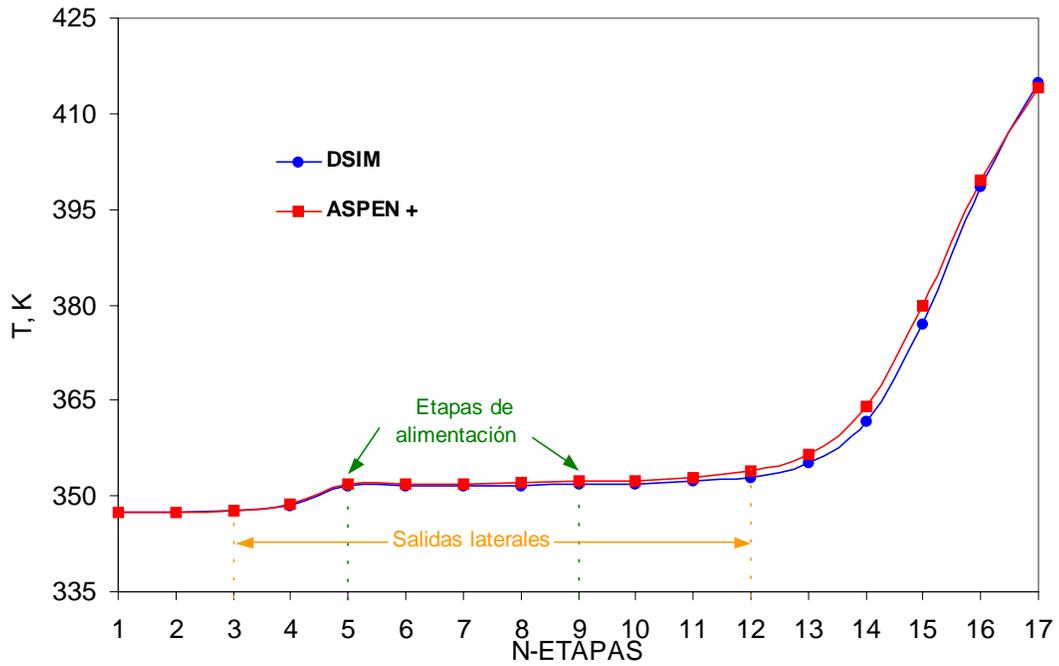


Figura 4.23 Variación del Perfil de Temperaturas para el caso ‘base’ de Estudio del MTBE – Columna Compleja

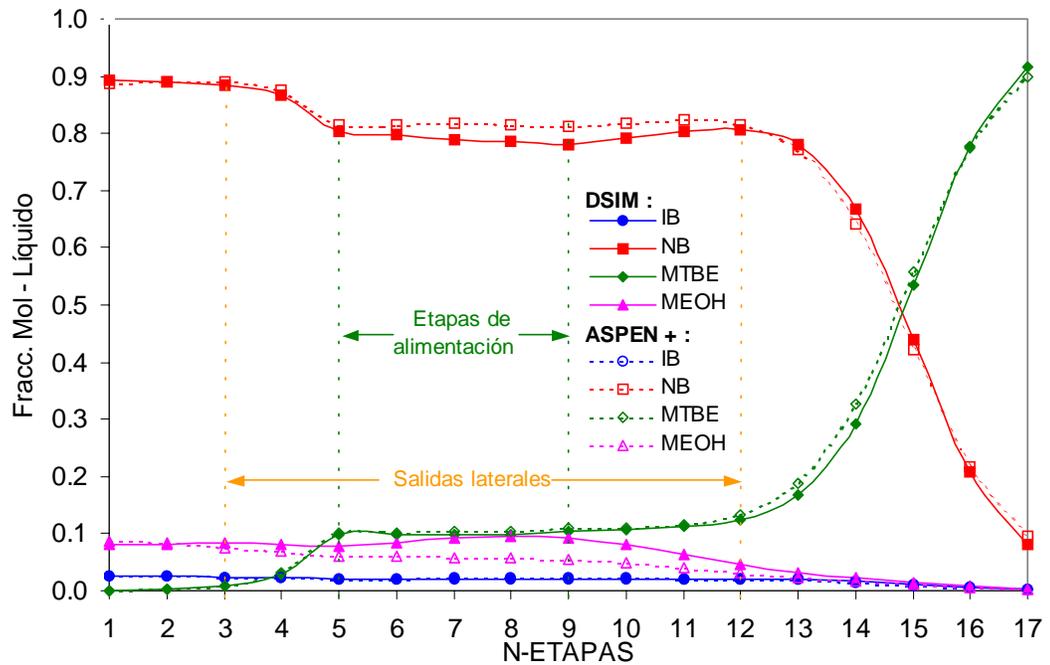


Figura 4.24 Variación del Perfil de Fracciones Molares del Líquido para el caso ‘base’ de Estudio del MTBE – Columna Compleja

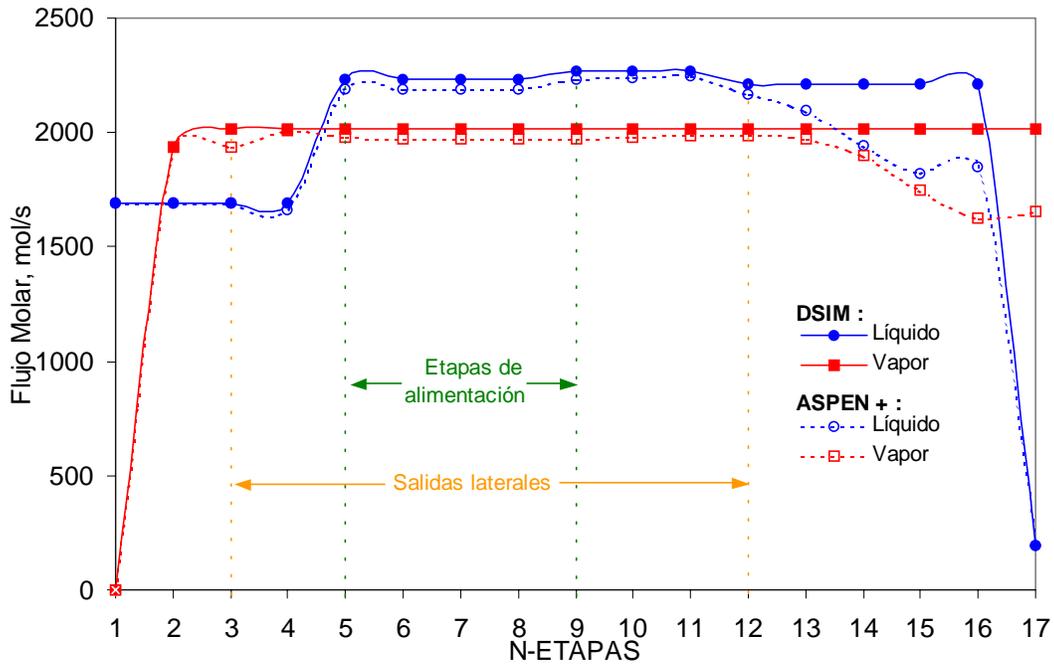


Figura 4.25 Variación del Perfil de Flujos Molares para el caso ‘base’ de Estudio del MTBE – Columna Compleja

4.1.3.3 Variación del Número de Etapas Totales en la Columna Compleja.

De la misma manera que en el apartado anterior aquí se describe el mismo caso “base” de estudio en su versión compleja variando el número de etapas totales de 17 a 20. La relación de reflujo se mantiene en 7, el flujo molar del fondo en 197 mol/seg y la presión del sistema a 11 bar. Las alimentaciones también se introducen en las etapas 5 y 9, así mismo, las salidas laterales abandonan la columna en las etapas 3 y 12, respectivamente, (ver Figura 4.22). Los resultados obtenidos de la simulación son representados en términos de los perfiles de T , L , V y x los cuales exhiben de igual forma que en el apartado 4.1.3.2, el efecto ocasionado por los flujos molares que entran a la columna (alimentaciones) y los flujos molares que abandonan dicha columna (salidas laterales), notándose más claramente en la Figura 4.27 cuyo caso se acentúa para el perfil del flujo molar del líquido en las etapas 3, 5, 9 y 12.

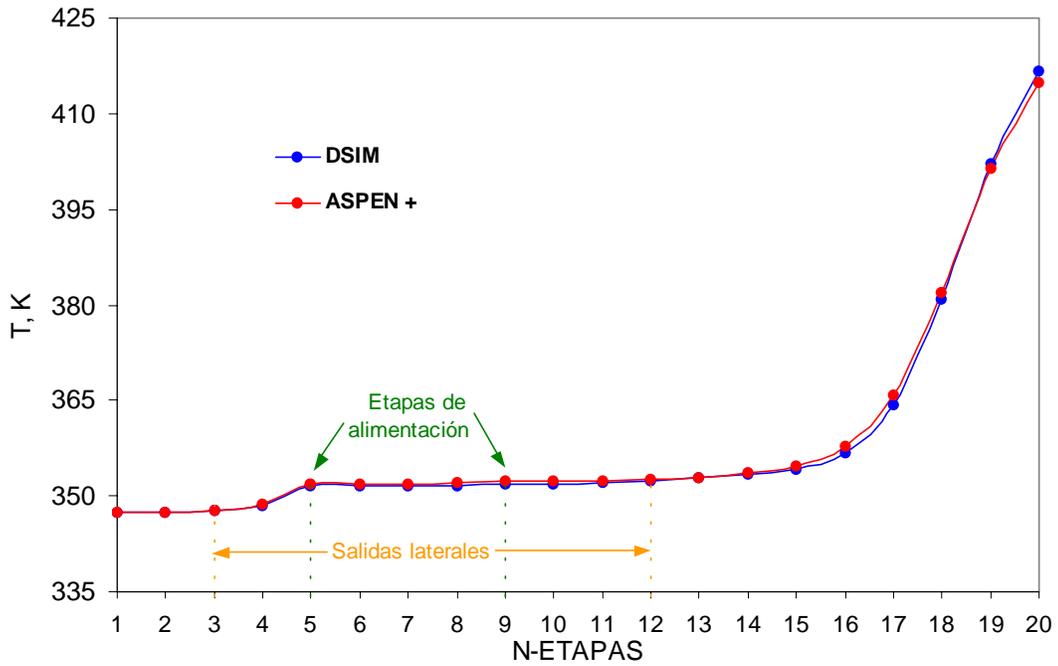


Figura 4.26 Variación del Perfil de Temperaturas con respecto al Número de Etapas Totales (NT =20) – Columna Compleja para el MTBE

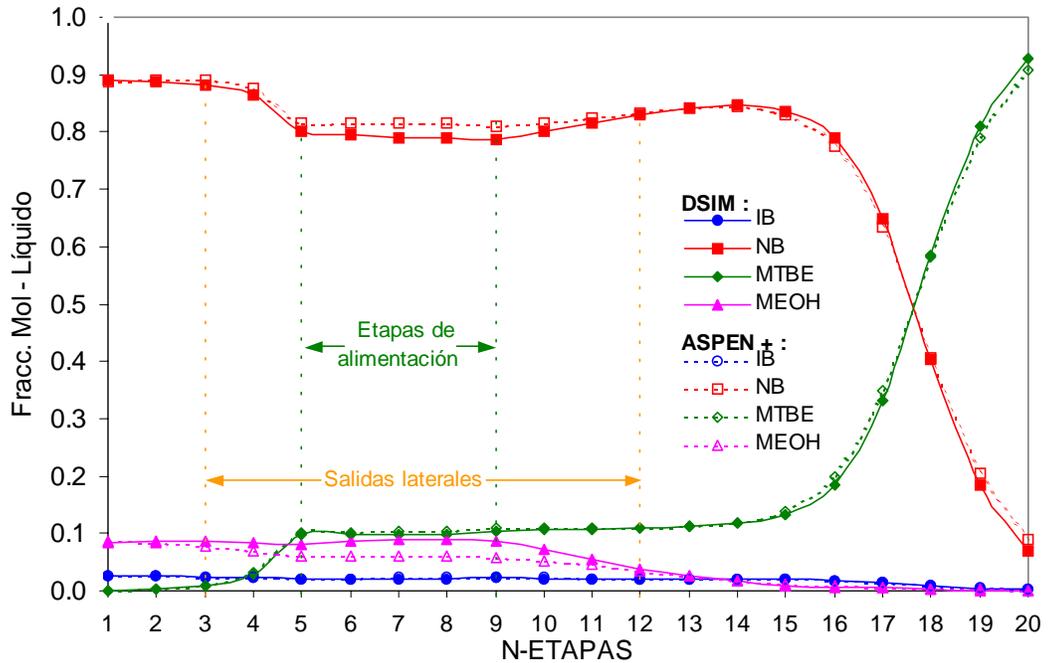


Figura 4.27 Variación del Perfil de Fracciones Molares del Líquido con respecto al Número de Etapas Totales (NT =20) – Columna Compleja para el MTBE

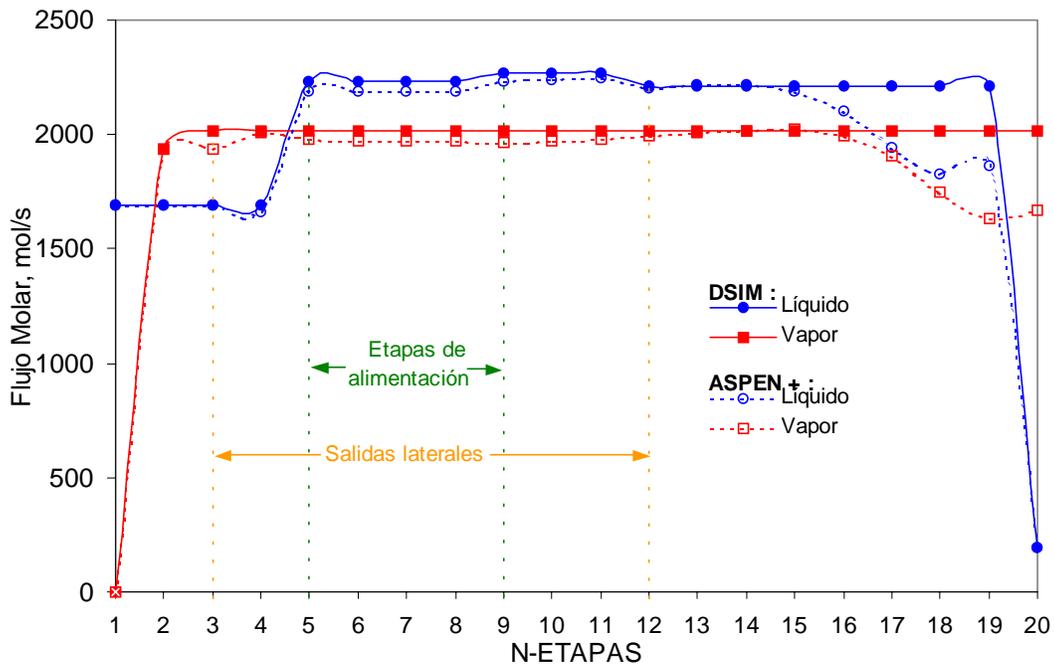


Figura 4.28 Variación del Perfil de Flujos Molares con respecto al Número de Etapas Totales (NT =20) – Columna Compleja para el MTBE

4.1.3.4 Variación de la Relación de Reflujo en la Columna Compleja

Se describe el caso “base” de estudio en su versión de la columna compleja variando únicamente la relación de flujo de 7 a 9. Se mantiene el número de etapas totales en 17, el flujo molar del fondo en 197 mol/seg y la presión del sistema a 11 bar. Las alimentaciones también se introducen en las etapas 5 y 9, así mismo, las salidas laterales abandonan las etapas 3 y 12, respectivamente, como se ilustra en la Figura 4.22. Los resultados obtenidos de la simulación son representados en los perfiles de T , L , V y x los cuales se exhiben de igual forma que en el apartado 4.1.3.2, el efecto ocasionado por los flujos molares que entran a la columna (alimentaciones) y los flujos molares que lo abandonan dicho sistema (salidas laterales). La Figura 4.28 muestra claramente los efectos de las alimentaciones y salidas laterales en el perfil del flujo molar del líquido en las etapas 3, 5, 9 y 12.

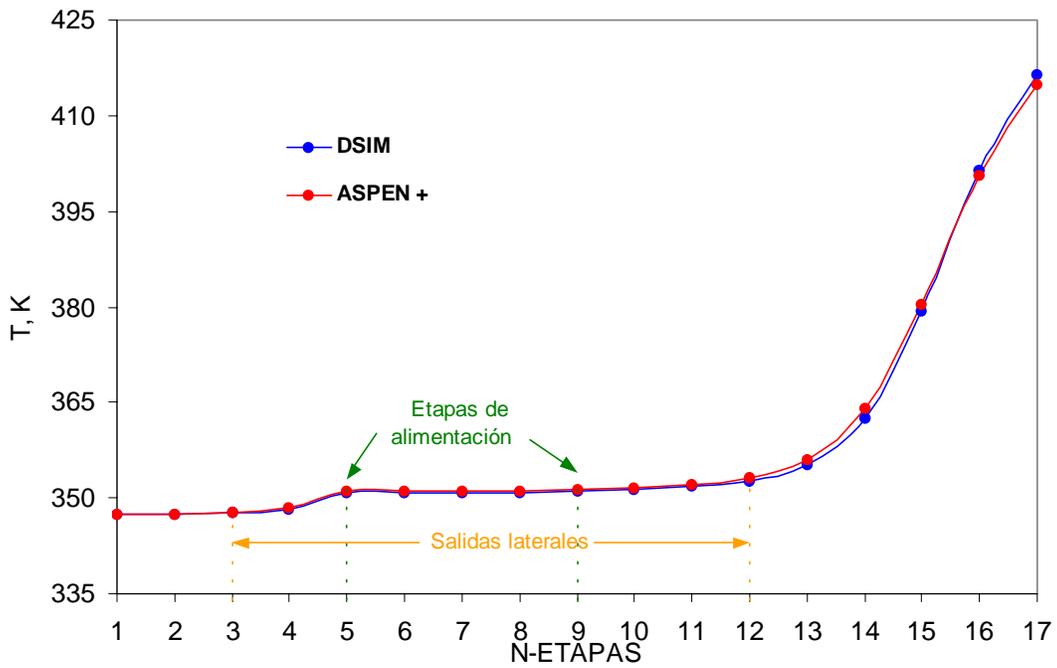


Figura 4.29 Variación del Perfil de Temperaturas con respecto a la Relación de Reflujo ($RR=9.0$) – Columna Compleja para el MTBE

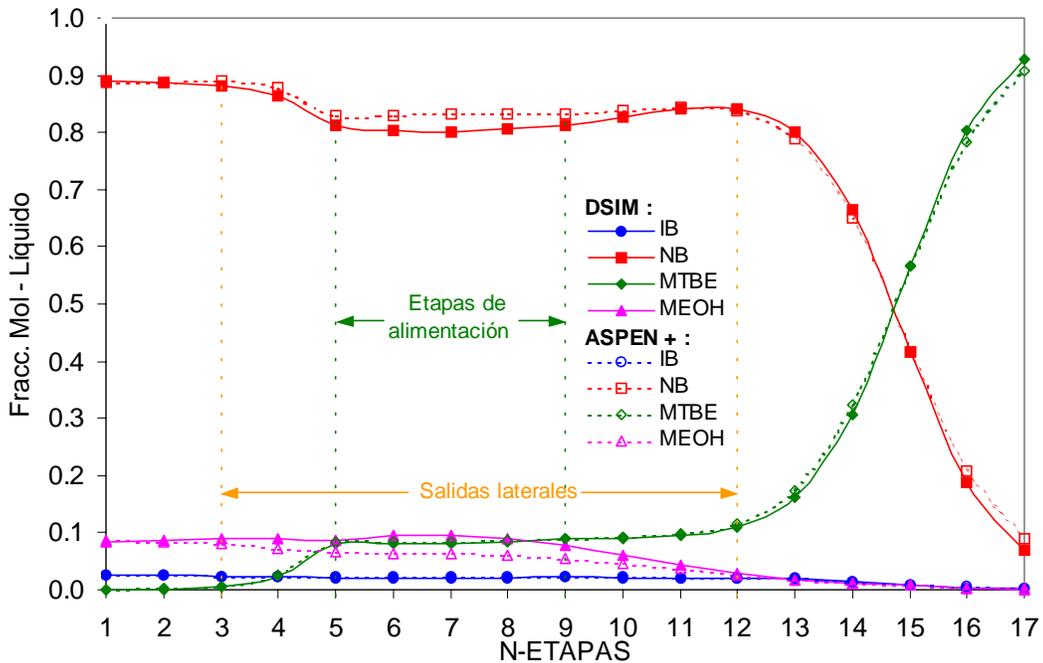


Figura 4.30 Variación de las Fracciones Molares del Líquido con respecto a la Relación de Reflujo ($RR=9.0$) – Columna Compleja para el MTBE

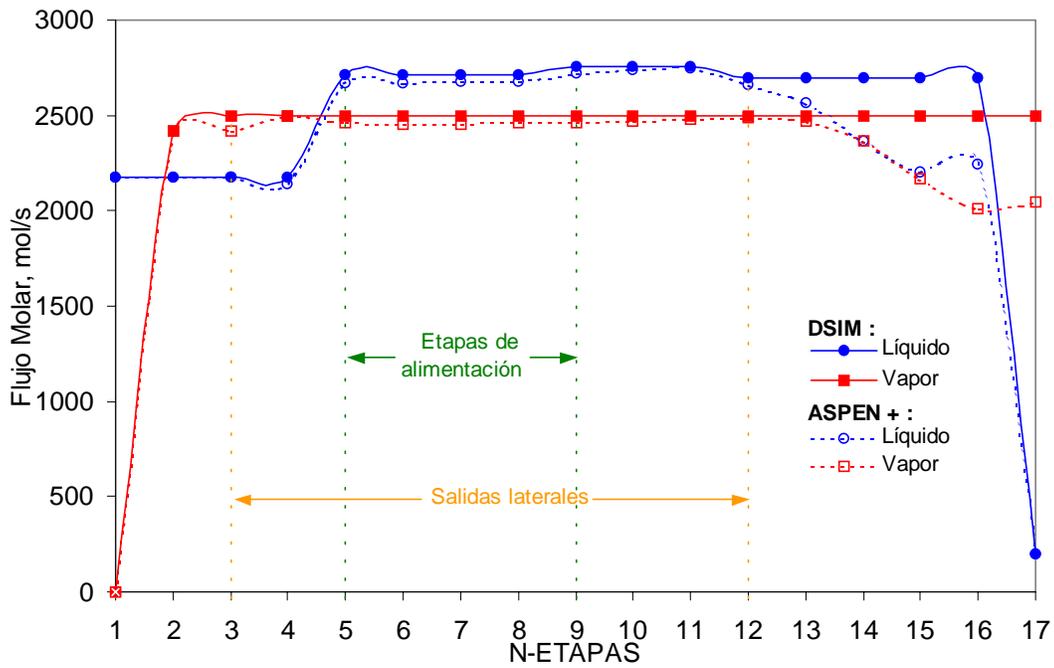


Figura 4.31 Variación del Flujo Molar con respecto a la Relación de Reflujo (RR=9.0) – Columna Compleja para el MTBE

En general, éste análisis de estudio de las columnas simples y complejas para el caso del MTBE muestran aceptables resultados teniendo presente las consideraciones y restricciones presentes en el método matemático DSIM en comparación con los resultados obtenidos con ASPEN PLUS. Así mismo, el método acelerado de Δ^2 de Aikten presentó buena estabilidad durante su convergencia del método matemático DSIM.

4.2 Planteamiento del Problema y Análisis Paramétrico: Caso “base” de Estudio del Acetato de Etilo.

Se considera inicialmente una columna de destilación ordinaria. La especificación del problema y los datos físicos fueron obtenidos de la referencia de Seader y Henley (1998) en la Sección 11.7, Pág. 635. La columna tiene un condensador total, un rehervidor parcial y 13 etapas en equilibrio, los cuales operan a 1.013 bar. La alimentación es de 23.94 mol/seg y entra en la etapa 5, sus composiciones son las siguientes: Acetato de Etilo (ETAC), 0.2943; Etanol(ETOH), 0.1794; Agua(H2O), 0.3469 y Ácido Acético(AA), 0.1794. La relación de reflujo es 7 y el flujo molar de fondos se fija en 12.611 mol/seg.

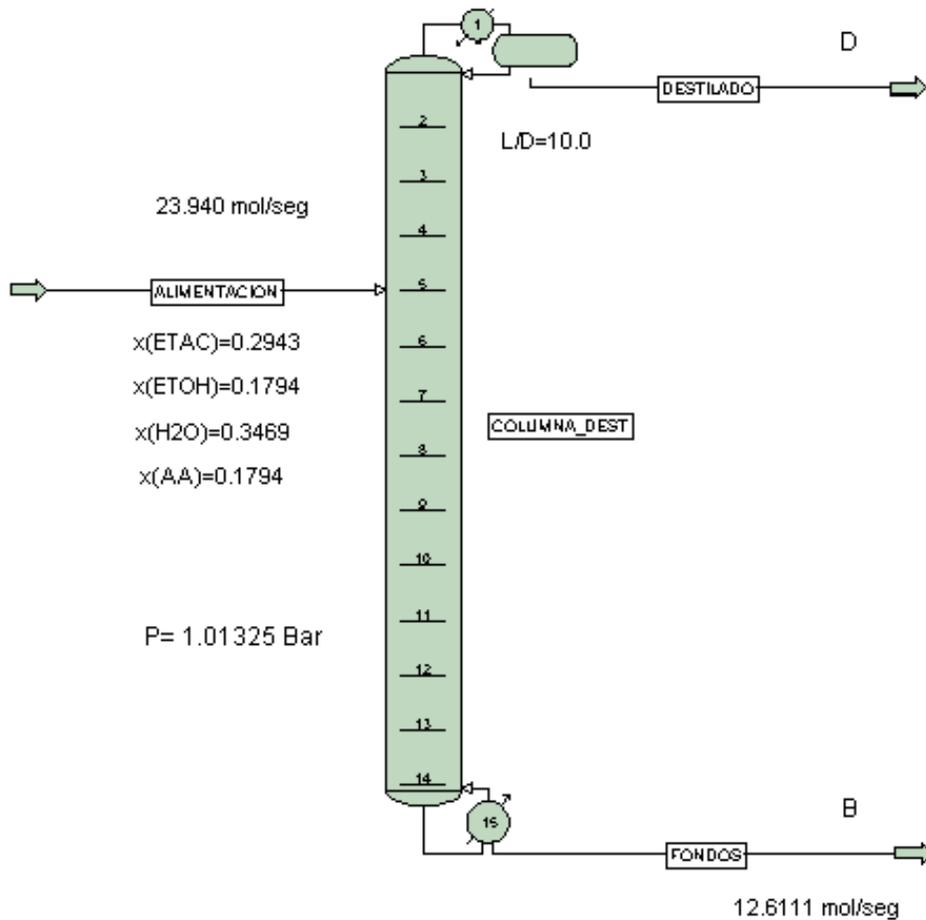


Figura 4.32 Columna de destilación multicomponente para destilación del Acetato de Etilo. (Columna Simple)

Alimentación (Corriente 1):

(1) ACET. D ETILO	55.91 Lbmol/hr (7.04466 mol/s)
(2) ETANOL	34.09 Lbmol/hr (4.29534 mol/s)
(3) AGUA	65. 91 Lbmol/hr (8.30466 mol/s)
(4) ÁCIDO ACÉTICO	34.09 Lbmol/hr (4.29534 mol/s)
Fracción de vapor:	0.00

Destilado (Corriente 2): 90.00 lbmol/hr (11.350000 mol/s)

Fondos (Corriente 3): 100.00 lbmol/hr (12.611111 mol/s)

Relación de Reflujo (RR): 10.00

Presión del sistema: 1 atm (1.01325 Bares)

Modelo Termodinámico: Redlich-Kwong - UNIQUAC

Tabla 4.10 Propiedades físicas de los compuestos puros (Reid et al., 1986).

Compuesto	Tb [K]	Tc [K]	Pc [bar]	Omega	PM[g/gmol]
ACET. D ETILO	350.3	523.2	38.3	0.362	88.107
ETANOL	351.4	513.9	61.4	0.644	46.069
AGUA	373.2	647.3	218.2	0.344	18.015
ÁCIDO ACÉTICO	391.1	592.7	57.9	0.447	60.052

Tabla 4.11 Coeficientes para la presión de vapor (bar) de los compuestos puros (Reid et al., 1986).

Compuesto	PV1	PV2	PV3	PV4
ACET. D ETILO	-7.68521	1.36511	-4.08980	-1.75342
ETANOL	-8.51838	0.34163	-5.73683	8.32581
AGUA	-7.76451	1.45838	-2.77580	-1.23303
ÁCIDO ACÉTICO	-7.83183	5.52E-4	0.24709	-8.50462

De la misma forma que en el caso de estudio de destilación del MTBE, la ecuación elegida para el cálculo de la presión de vapor de los compuestos puros presentes en éste caso de estudio del Acetato de Etilo, en función de la temperatura de burbuja es mediante la correlación de Wagner de la Ec. (4-2).

Tabla 4.12 Parámetros de interacción binaria para el modelo UNIQUAC utilizados por el programa DSIM para la producción del Acetato de Etilo (Kang et. al, 1992)

COMPONENTES EN PARES BINARIOS, i, j	PARAMETROS BINARIOS (CAL/MOL)	
	$b(1, 2) :$	$b(2, 1) :$
ETAC (1) - ETOH (2)	-500.68	173.91
ETAC (1) - H2O (3)	-638.60	36.18
ETAC (1) - AA (4)	-219.41	112.33
ETOH (2) - H2O (3)	126.91	-467.04
ETOH (2) - AA (4)	225.62	-268.54
H2O (3) - AA (4)	255.84	-398.51

Los valores de los parámetros estructurales: el número relativo de segmentos por molécula, r (parámetro de volumen) y la del área relativa de moléculas q y q' (parámetros de superficie) del modelo solución UNIQUAC.

Sistema:	1 – ETAC	$r =$	3.4786	$q =$	3.116	donde $q = q'$
	2 – ETOH	$r =$	2.1055	$q =$	1.972	
	3 – H2O	$r =$	0.9200	$q =$	1.400	
	4 – AA	$r =$	2.2024	$q =$	2.072	

4.2.1 Resultados y Discusión de Resultados del caso “base” de estudio.

4.2.1.1 Método Acelerado de Δ^2 de Aitken

Como en el caso “base” de estudio del MTBE el procedimiento de Δ^2 de Aitken es el método numérico que acelera la velocidad de convergencia, el cual utiliza un algoritmo de evaluación de las variables de convergencia en cada iteración. Durante éste proceso iterativo de convergencia del Programa DSIM, el Método Acelerado de Aitken presenta la ventaja de converger más rápidamente que otros métodos utilizados como de aproximaciones sucesivas (punto fijo) y el método de relajación. El método iterativo acelerado fue elegido ya que proporciona mejores resultados de puntos de burbuja aún para el plato que más tarda en converger (etapa 11). Este método iterativo es estable aún para malos estimados iniciales y tiende rápidamente a la solución. No obstante,

cerca de la solución, la convergencia se vuelve más lenta como se observa en la siguiente Figura 4.33.

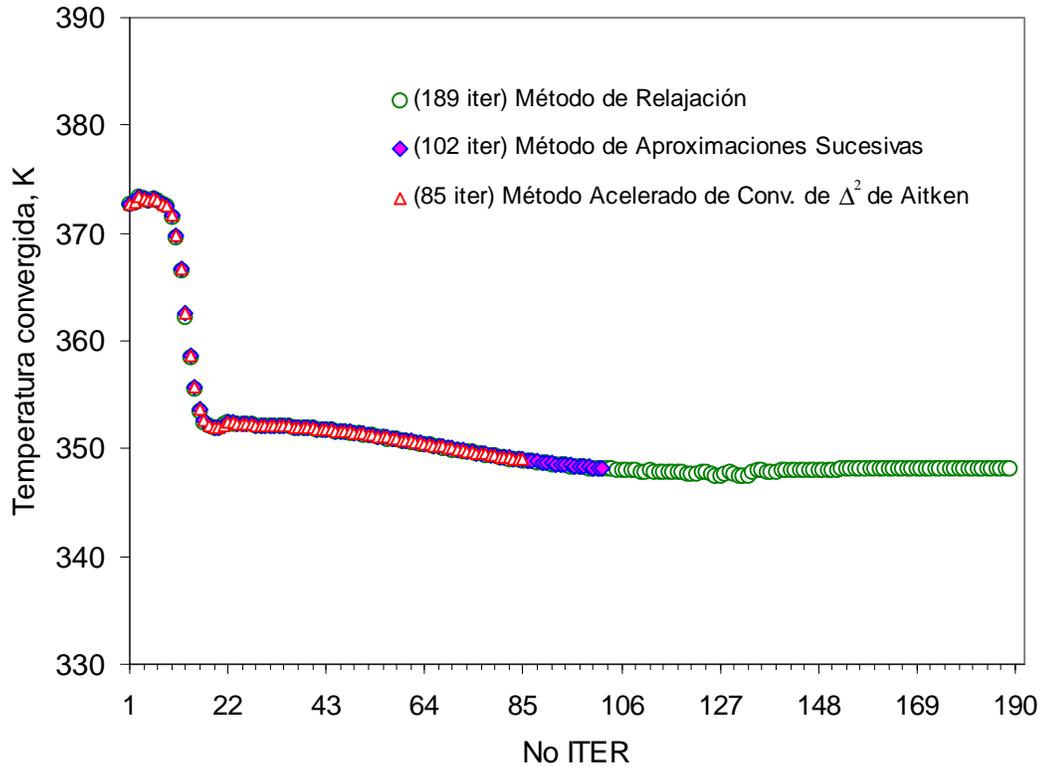


Figura 4.33 Cálculo de la Temperatura de Burbuja para el Plato 11 que más tarda en converger Vs. No Iteraciones (No. ITER) para el caso del ETAC

En la Tabla 4.11 se presentan los resultados obtenidos del porcentaje de aceleración entre los Métodos de Aproximaciones Sucesivas y el Método Acelerado de Aitken. De acuerdo a éste análisis, se observa que al hacer varias corridas del programa DSIM, el número de iteraciones no sufre alteración mayor al modificar el número de etapas totales o el flujo molar de fondos, sin embargo, un efecto acentuado se presenta al modificar la entrada de la etapa de alimentación o la relación de reflujo en la columna. A medida que la etapa de alimentación se acerca al fondo o la relación de reflujo disminuye el método acelerado de Aitken resulta eficiente.

Tabla 4.13 Resultados del porcentaje de Aceleración entre el método de aproximaciones sucesivas y el método acelerado de Aitken en el programa DSIM

Parámetro	No ITER-Aprox.Suc.	No ITER-M. Relajac.	No ITER-M. Aitken.	% Aceleración Aitken
Variación en el Número de Etapas Totales (NT), NF =5, RR=10 y B=12.611				
NT=18	106	130	95	10.38
NT=15	102	189	85	16.67
NT=12	79	90	71	10.13
Variación en la Etapa de Alimentación (NF), NT=15, RR=10 y B=12.611				
NF=8	275	115	178	35.27
NF=5	102	189	85	16.67
NF=3	84	87	82	2.38
Variación en la Relación de Reflujo (RR), NT=15, NF=5 y B=12.611				
RR=11	104	90	97	6.73
RR=10	102	189	85	16.67
RR= 8	96	88	79	17.71
Variación en el Flujo Molar del Fondo (B), NT=15, NF=5 y RR=10				
B=11.639	77	64	60	22.08
B=12.611	102	189	85	16.67
B=13.939	613	733	510	16.80

4.2.1.2 Perfiles de T , L , V y x

La variación de los perfiles de temperatura, fracciones mol del líquido, flujo molar del líquido y vapor presentadas gráficamente en las Figuras 4.34, 4.35 y 4.36 muestran los valores obtenidos de la simulación de la columna de destilación para el caso 'base' de estudio del MTBE con el programa DSIM y ASPEN PLUS.

Las 15 etapas totales, la entrada de la alimentación en la etapa 5, la relación de reflujo de 10 y el flujo molar del fondo de 12.611 mol/seg en la columna de destilación condiciones a las cuales se obtiene una reproducibilidad de valores aceptable como se observa en su porcentaje de desviación absoluta, % DAP el cual se encuentran dentro del intervalo de 0 a 20 %. La Tabla 4.14 proporciona los porcentajes de desviación absoluta promedio de cada variable. Por lo que la temperatura exhibe un valor de 0.12 %, el flujo molar del líquido un valor de 9.84 %, el flujo molar del vapor de 3.62 % y la fracción molar de líquido del MTBE presenta un valor de 20.44 % (variación mayor

respecto a las variables anteriores de T , L y V) debido a su concentración mayor del Acetato de Etilo en la zona de agotamiento presente como compuesto pesado en la mezcla. El efecto acentuado del flujo molar de alimentación como líquido saturado es evidente (ver Figura 4.34) en la distribución de los componentes a través de las dos secciones de la columna, como compuesto ligero (ETAC) en la sección de enriquecimiento (etapas 1-5) y el compuesto pesado (H_2O) en la sección de agotamiento (etapas 5-15) como se dijo previamente, lo que evidencia el grado de separación a través de la columna reflejado en su variación de los perfiles de T , L , V y x correspondientes. Por último, es importante señalar que durante el planteamiento del problema del caso “base” de estudio se menciona la incorporación de un condensador total y un rehervidor parcial ocasionando un efecto marcado en las etapas I y N de la columna de destilación. Tales etapas son consideradas como salidas de flujos molares saturados (líquidos) dentro del balance global de materia como se observan en las figuras correspondientes de flujos molares de líquido y de vapor durante el presente trabajo

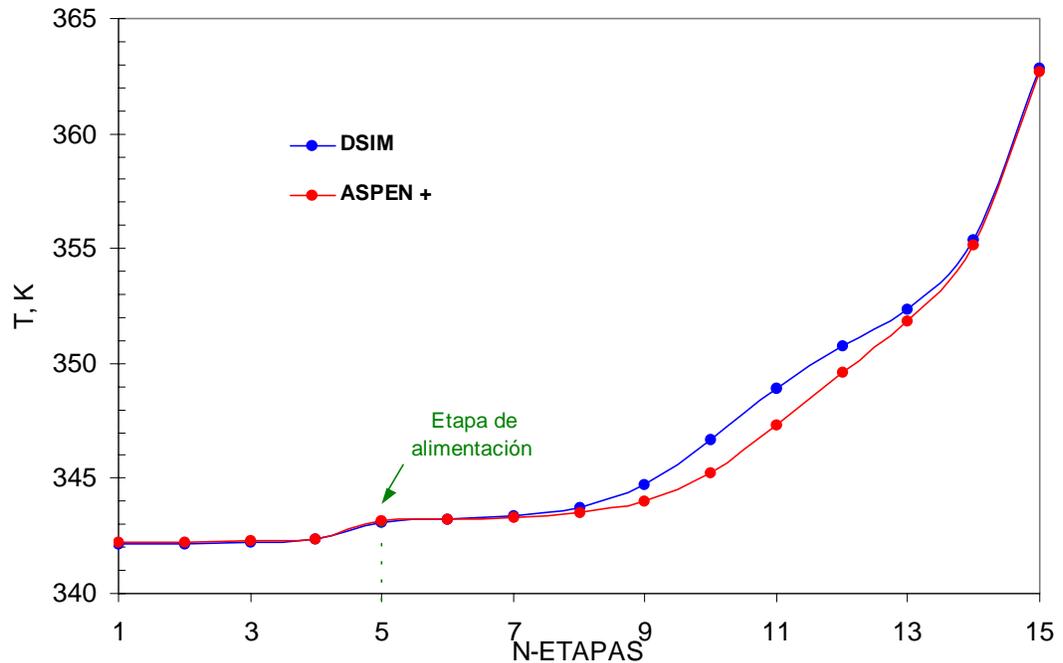


Figura 4.34 Perfil de Temperaturas para el caso ‘base’ de Estudio del ETAC – Columna Simple

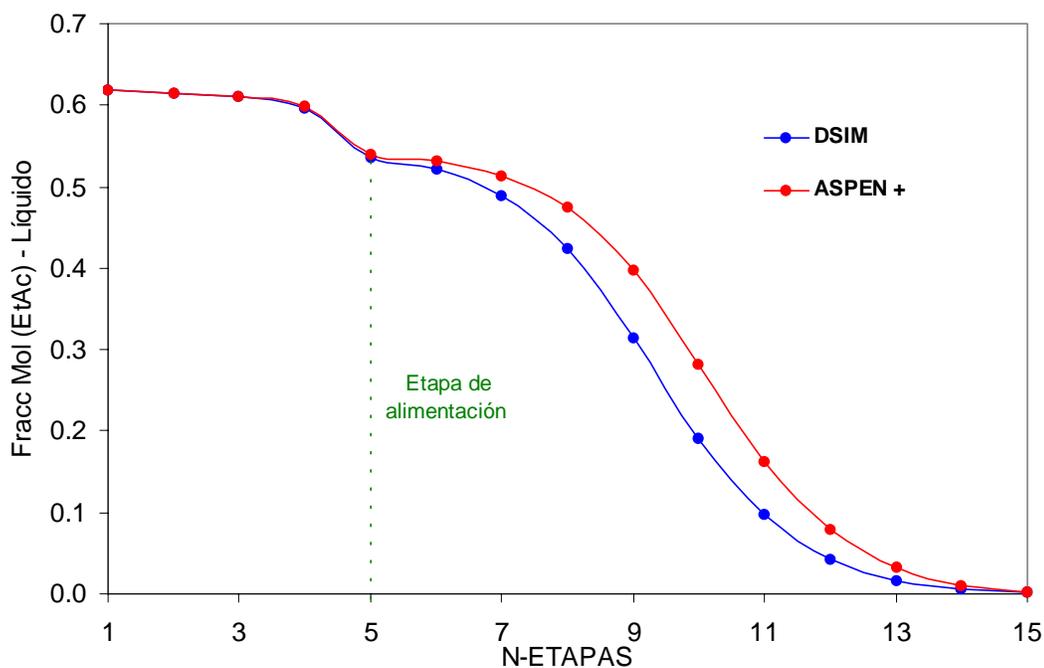


Figura 4.35 Perfil de Fracciones molares del líquido para el caso 'base' de Estudio del ETAC – Columna Simple

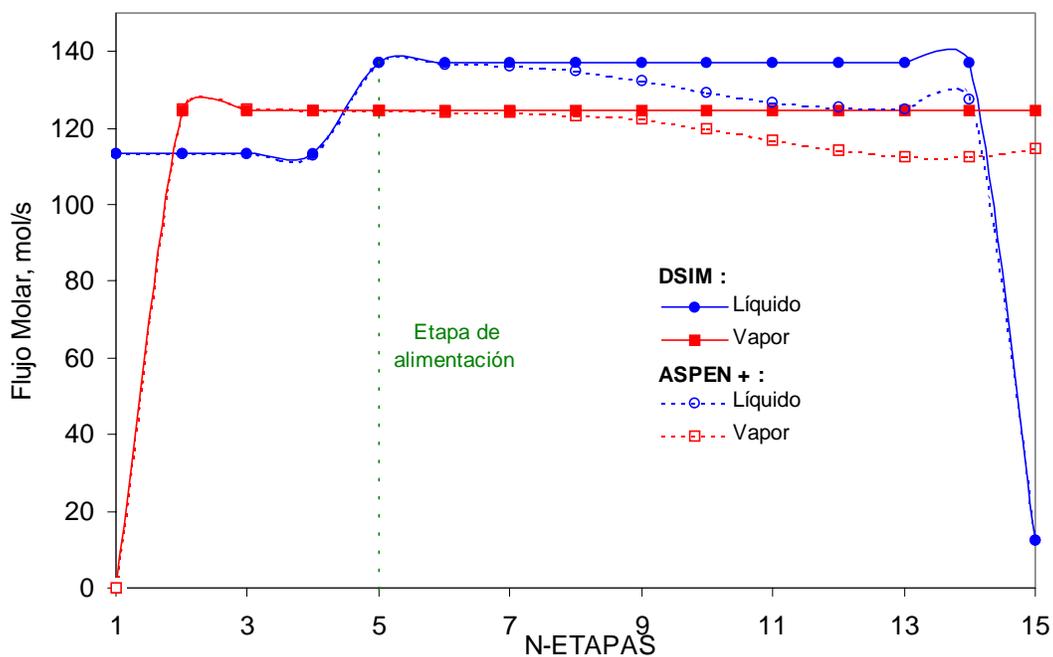


Figura 4.36 Perfil de Flujos Molares para el caso 'base' de Estudio del ETAC – Columna Simple

Así mismo, en la Figura 4.36 se observa una desviación notable en la variación de los perfiles de flujos molares del líquido y vapor principalmente en la sección de agotamiento debido en gran parte al procedimiento de cálculo de resolución de las ecuaciones MES (método DSIM) y MESH (método de *Inside –Out*), a las variables de iteración elegidas, entre otras condiciones como se mencionan en la Sección 3.2. Se observa claramente que los perfiles calculados por el programa DSIM son lineales (consideración de flujos constantes, aportación del trabajo al método de cálculo) y sólo se ven afectados por la alimentación en la etapa 5 y por los flujos molares del destilado (etapa 1) y del fondo (etapa 15) que abandonan la columna. Por otro lado, los perfiles calculados por ASPEN PLUS debido a su forma de cálculo de convergencia etapa por etapa y sin consideraciones importantes como de flujos constantes y la de incorporar el balance de energía en sus cálculos hace que los perfiles tengan fuertes variaciones respecto a los perfiles proporcionados por DSIM.

4.2.2 Resultados y Discusión del Estudio Paramétrico.

De forma similar que en el caso “base” estudio, la variación de los perfiles obtenidos en la simulación con el programa DSIM durante el desarrollo del análisis paramétrico se describen a continuación. De manera general, se puede observar la buena reproducibilidad de valores para este caso de estudio evidenciados por los perfiles comparativos de temperatura y fracción mol del líquido principalmente.

En las Tablas 4.12 y 4.13 se reportan los resultados obtenidos de los valores de reproducibilidad durante el análisis de estudio paramétrico en la variación de sus parámetros principales: NT, NF, RR y B. De forma adjunta se muestran los valores en la etapa 1 (destilado) y en la etapa 17 (fondo) de la columna de destilación. A continuación se detallan los resultados proporcionados por el programa DSIM y ASPEN PLUS para las variables importantes como son la temperatura de burbuja, fracción molar de líquido y flujo molar de líquido y de vapor.

Tabla 4.14 Comparación de resultados de Temperatura y Flujo Molar del Líquido entre el programa DSIM y ASPEN PLUS para el caso 'base' de estudio del ETAC

PARAM.	TEMPERATURA				FLUJO MOLAR LIQUIDO			
	DESTILADO		FONDO		DESTILADO		FONDO	
	DSIM	ASPEN PLUS	DSIM	ASPEN PLUS	DSIM	ASPEN PLUS	DSIM	ASPEN PLUS
Variación en el Número de Etapas Totales (NT), NF =5, RR=10 y B=12.611								
NT=18	342.15	342.20	362.90	362.75	113.40	113.50	12.60	12.59
NT=15	342.15	342.22	362.86	362.72	113.29	113.50	12.61	12.59
NT=12	342.17	342.24	362.72	362.67	113.29	113.50	12.61	12.59
Variación en la Etapa de Alimentación (NF), NT=15, RR=10 y B=12.611								
NF=8	342.17	342.22	362.91	362.71	113.29	113.50	12.61	12.59
NF=5	342.15	342.22	362.86	362.72	113.29	113.50	12.61	12.59
NF=3	342.16	342.23	362.70	362.63	113.29	113.50	12.61	12.59
Variación en la Relación de Reflujo (RR), NT=15, NF=5 y B=12.611								
RR=11	342.15	342.22	362.79	362.72	124.62	124.85	12.61	12.59
RR=10	342.15	342.22	362.86	362.72	113.29	113.50	12.61	12.59
RR= 8	342.15	342.22	362.86	362.71	90.63	90.80	12.61	12.59
Variación en el Flujo Molar del Fondo (B), NT=15, NF=5 y RR=10								
B=11.639	342.51	342.57	367.37	367.26	123.01	123.00	11.64	11.64
B=12.611	342.15	342.22	362.86	362.72	113.29	113.50	12.61	12.59
B=13.939	342.15	342.19	361.73	357.80	100.01	100.00	13.94	13.94

Tabla 4.15 Comparación de resultados de Flujo Molar del Vapor y Fracción Molar Líquido entre el Programa DSIM y ASPEN PLUS para el caso 'base' de estudio del ETAC

PARAM.	FLUJO MOLAR VAPOR				FRACCION MOLAR LIQUIDO			
	DESTILADO		FONDO		DESTILADO		FONDO	
	DSIM	ASPEN PLUS	DSIM	ASPEN PLUS	DSIM	ASPEN PLUS	DSIM	ASPEN PLUS
Variación en el Número de Etapas Totales (NT), NF =5, RR=10 y B=12.611								
NT=18	0.00	0.00	124.74	114.73	0.62	0.62	1.590E-04	6.980E-04
NT=15	0.00	0.00	124.62	114.78	0.62	0.62	1.232E-03	2.514E-03
NT=12	0.00	0.00	124.62	114.91	0.61	0.61	4.972E-03	6.065E-03
Variación en la Etapa de Alimentación (NF), NT=15, RR=10 y B=12.611								
NF=8	0.00	0.00	124.62	114.82	0.62	0.62	1.889E-03	3.557E-03
NF=5	0.00	0.00	124.62	114.78	0.62	0.62	1.232E-03	2.514E-03
NF=3	0.00	0.00	124.62	114.79	0.62	0.62	1.820E-03	3.097E-03
Variación en la Relación de Reflujo (RR), NT=15, NF=5 y B=12.611								
RR=11	0.00	0.00	135.95	125.20	0.62	0.62	1.516E-03	2.512E-03
RR=10	0.00	0.00	124.62	114.78	0.62	0.62	1.232E-03	2.512E-03
RR= 8	0.00	0.00	101.96	93.95	0.62	0.62	1.221E-03	2.556E-03
Variación en el Flujo Molar del Fondo (B), NT=15, NF=5 y RR=10								
B=11.639	0.00	0.00	135.31	126.86	0.57	0.57	5.000E-06	5.980E-06
B=12.611	0.00	0.00	124.62	114.78	0.62	0.62	1.232E-03	2.514E-03
B=13.939	0.00	0.00	110.01	102.07	0.66	0.62	5.235E-03	5.874E-02

Así mismo, para tener una interpretación más clara y completa del estudio paramétrico se presenta la siguiente Tabla 4.14 de porcentajes de desviación absoluta promedio a través de toda la columna de destilación ordinaria dividido entre el número de etapas totales y para cada parámetro analizado NT, NF, RR y B, donde el % DAP está definido por la Ec. (4-5).

Tabla 4.16 Porcentaje de Desviación Absoluta Promedio (% DAP) obtenida del Estudio paramétrico del caso de estudio del ETAC

	T, K	L	V	X _{ETAC}
	% DAP*	% DAP*	% DAP*	% DAP*
Variación en el Número de Etapas Totales (NT), NF =5, RR=10 y B=12.611				
NT=18	0.23	3.68	4.07	36.61
NT=15	0.12	3.29	3.62	20.44
NT=12	0.03	3.14	3.44	6.20
Variación en la Etapa de Alimentación (NF), NT=15, RR=10 y B=12.611				
NF=8	0.10	2.99	3.28	17.07
NF=5	0.12	3.29	3.62	20.44
NF=3	0.09	3.12	3.43	15.40
Variación en la Relación de Reflujo (RR), NT=15, NF=5 y B=12.611				
RR=11	0.08	3.30	3.61	15.13
RR=10	0.12	3.29	3.62	20.44
RR= 8	0.13	3.25	3.65	21.08
Variación en el Flujo Molar del Fondo (B), NT=15, NF=5 y RR=10				
B=11.639	0.02	6.68	7.17	5.07
B=12.611	0.12	3.29	3.62	20.44
B=13.939	0.45	1.23	1.39	31.86

NOTA: (*). Se refiere promedio de % DAP a través de la columna de destilación.

En las Tablas 4.8 y 4.9 se presentan los porcentajes de desviación absoluta promedio a través de la columna de destilación cuyos resultados fueron divididos por sección de la columna, es decir, en agotamiento y rectificación. La influencia del compuesto ligero ETAC (producto) en el destilado provoca que se tengan mayores % DAP en la sección de rectificación.

Tabla 4.17 Porcentaje de Desviación Absoluta Promedio por sección de la columna de destilación para T, L durante del Estudio paramétrico para el caso 'base' de estudio del ETAC

PARAM.	TEMPERATURA		FLUJO MOLAR LIQUIDO	
	SECC. DE RECTIFICACION	SECC. DE AGOTAMIENTO	SECC. DE RECTIFICACION	SECC. DE AGOTAMIENTO
Variación en el Número de Etapas Totales (NT), NF =5, RR=10 y B=12.611				
NT=18	0.01	0.31	0.13	5.05
NT=15	0.02	0.17	0.17	4.85
NT=12	0.02	0.05	0.28	5.18
Variación en la Etapa de Alimentación (NF), NT=15, RR=10 y B=12.611				
NF=8	0.01	0.21	0.34	6.02
NF=5	0.02	0.17	0.17	4.85
NF=3	0.02	0.11	0.09	3.88
Variación en la Relación de Reflujo (RR), NT=15, NF=5 y B=12.611				
RR=11	0.02	0.12	0.16	4.87
RR=10	0.02	0.17	0.17	4.85
RR= 8	0.02	0.17	0.19	4.78
Variación en el Flujo Molar del Fondo (B), NT=15, NF=5 y RR=10				
B=11.639	0.01	0.03	3.71	8.16
B=12.611	0.02	0.17	0.17	4.85
B=13.939	0.01	0.67	0.14	1.77

Tabla 4.18 Porcentaje de Desviación Absoluta Promedio por sección de la columna de destilación para V, x durante del Estudio paramétrico para el caso 'base' de estudio del ETAC

PARAM.	FLUJO MOLAR VAPOR		FRACCION MOLAR LIQUIDO	
	SECC. DE RECTIFICACION	SECC. DE AGOTAMIENTO	SECC. DE RECTIFICACION	SECC. DE AGOTAMIENTO
Variación en el Número de Etapas Totales (NT), NF =5, RR=10 y B=12.611				
NT=18	0.07	5.61	0.55	50.47
NT=15	0.11	5.38	0.27	30.52
NT=12	0.13	5.81	0.19	10.50
Variación en la Etapa de Alimentación (NF), NT=15, RR=10 y B=12.611				
NF=8	0.17	6.83	1.47	34.90
NF=5	0.11	5.38	0.27	30.52
NF=3	0.06	4.27	0.02	19.25
Variación en la Relación de Reflujo (RR), NT=15, NF=5 y B=12.611				
RR=11	0.11	5.36	0.14	22.63
RR=10	0.11	5.38	0.27	30.52
RR= 8	0.12	5.42	0.30	31.47
Variación en el Flujo Molar del Fondo (B), NT=15, NF=5 y RR=10				
B=11.639	2.01	9.75	1.60	6.80
B=12.611	0.11	5.38	0.27	30.52
B=13.939	0.08	2.04	10.58	42.50

A continuación se presenta el análisis completo de estudio paramétrico y la comparación de resultados entre el programa DSIM y el simulador de ASPEN PLUS en forma gráfica y descriptiva a las mismas condiciones de operación.

4.2.2.1 Variación del Número de Etapas Totales en las variables independientes T, L, V, x y y .

El efecto de la variación NT en la columna destilación, tal como se muestra en la Tabla 4.14, se observa las siguientes características: (1) un incremento en el valor del %DAP conforme se incrementa el Número de Etapas Totales, (2) el Programa DSIM presenta buena estabilidad durante el proceso iterativo usando el método de convergencia planteado, y (3) el programa presenta mejores valores en las etapas de la columna de destilación arriba de la etapa de alimentación. Al incrementar NT de 12 a 18 el % DAP se comportó de la siguiente manera: en el parámetro de temperatura varía de 0.03 a 0.23%, en el flujo molar líquido varía de 3.14 a 3.68%, en el vapor varía de 3.44 a 4.07% y finalmente la fracción molar en la fase líquida el % DAP varía de 6.20 a 36.61%. Los perfiles obtenidos del análisis se muestran en las Figuras 4.40, 4.41, 4.42 y 4.43.

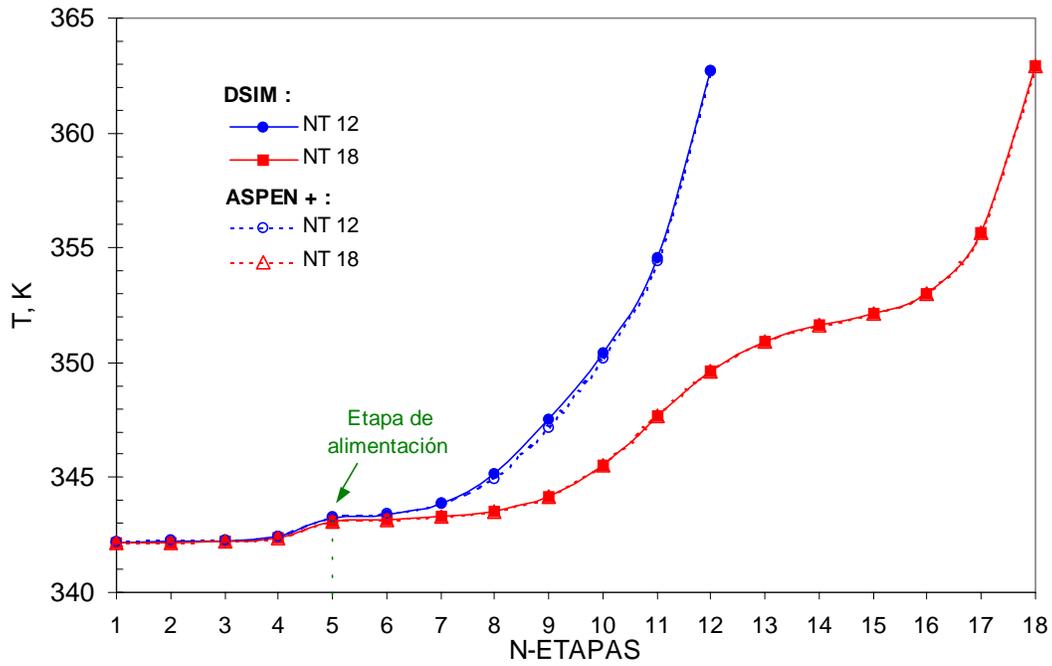


Figura 4.37 Variación del Perfil de Temperaturas con respecto al Número de Etapas Totales (NT) – Columna Simple para el ETAC

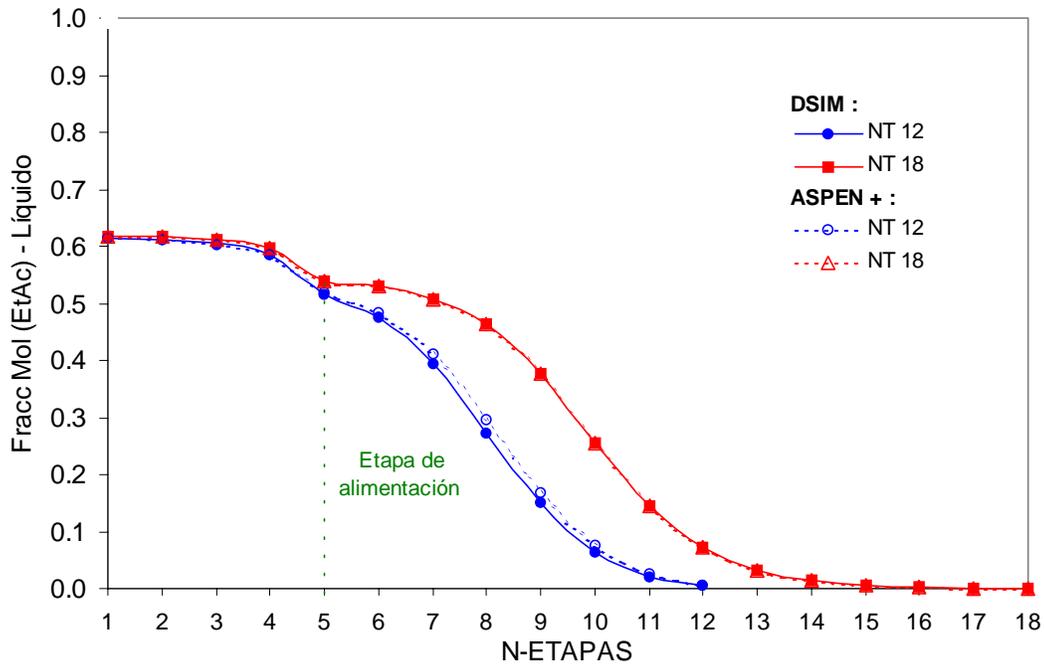


Figura 4.38 Variación del Perfil de Fracciones Molares con respecto al Número de Etapas Totales (NT) – Columna Simple para el ETAC

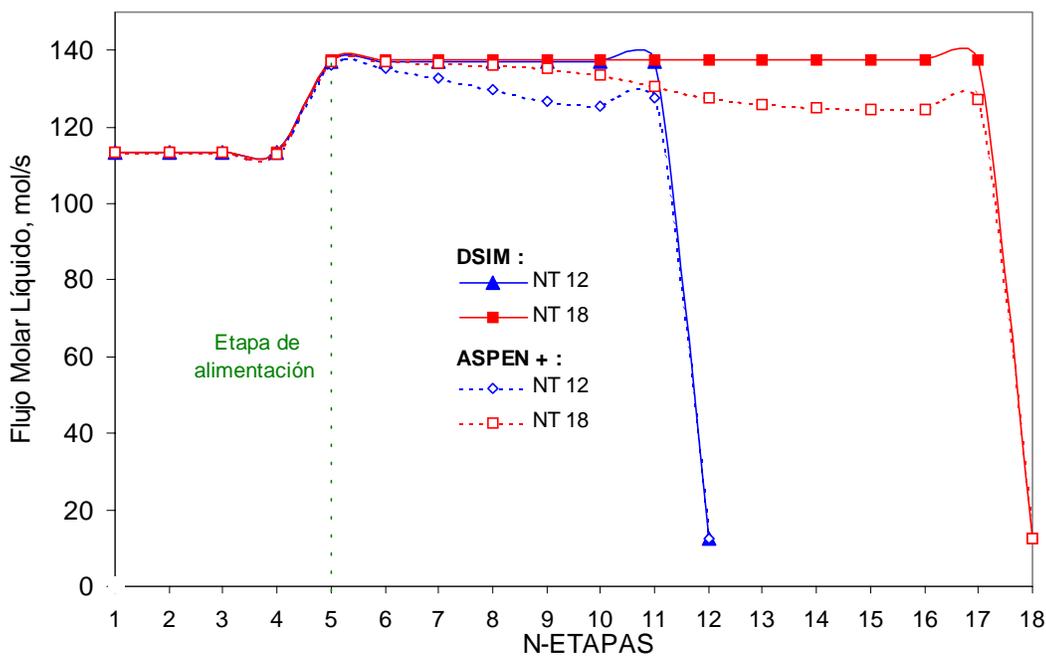


Figura 4.39 Variación del Perfil de Flujos Molares del Líquido con respecto al Número de Etapas Totales (NT) – Columna Simple para ETAC

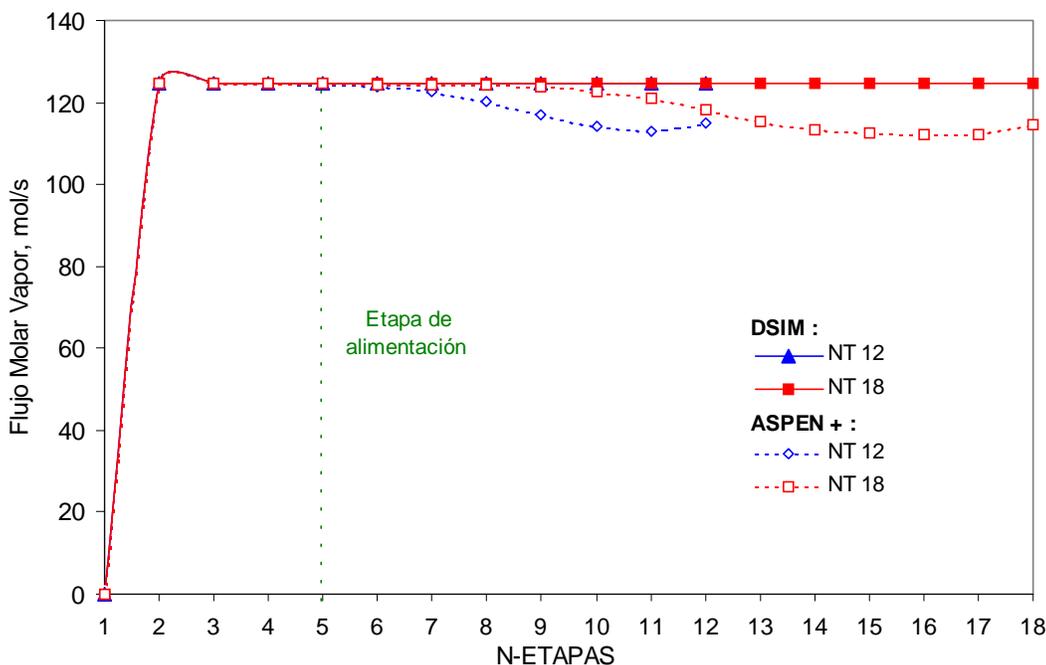


Figura 4.40 Variación del Perfil de Flujos Molares del Vapor con respecto al Número de Etapas Totales (NT) – Columna Simple para ETAC

En las figuras anteriores se observa claramente un desfase importante por grupo de perfiles simulados producido por la variación en NT de 12 y 25. Para este análisis de estudio de variación de NT no se modifica la NF, RR y B, como se indica en la Figura 4.32.

4.2.2.2 Variación de la Etapa de Alimentación en las variables independientes T , L , V , x y y .

La variación de entrada de la Etapa de Alimentación (NF) a través de la columna de destilación no repercute significativamente en los perfiles de T , x (MTBE), L y V a través de la sección de enriquecimiento sólo se vuelve notorio el efecto en la sección de agotamiento debido al flujo de líquido saturado entrante (alimentación) que se incorpora al del flujo de líquido que proviene de las etapas superiores de la columna. En la Tabla 4.14 se muestra que al variar la etapa de alimentación a través de la columna, se incrementa el % DAP al acercarse a la etapa del fondo. Así se tiene, para una variación en la Etapa de Alimentación del 3 al 8, el % DAP para la caso de la temperatura varía de 0.09 a 0.10%, fracciones mol en fase líquida del ETAC varía de 15.40 a 17.07 %, el flujo molar líquido de 3.12 a 2.99% y para el flujo molar vapor varía de 3.43 a 3.28%. No obstante el programa DSIM presenta buena estabilidad de convergencia y reproducibilidad de valores respecto a ASPEN PLUS. También es importante señalar que la desviación existente entre los valores de DSIM y ASPEN PLUS como se dijo previamente, se debe fundamentalmente al procedimiento de cálculo de resolución de las ecuaciones MES (método DSIM) y MESH (método de *Inside –Out*).

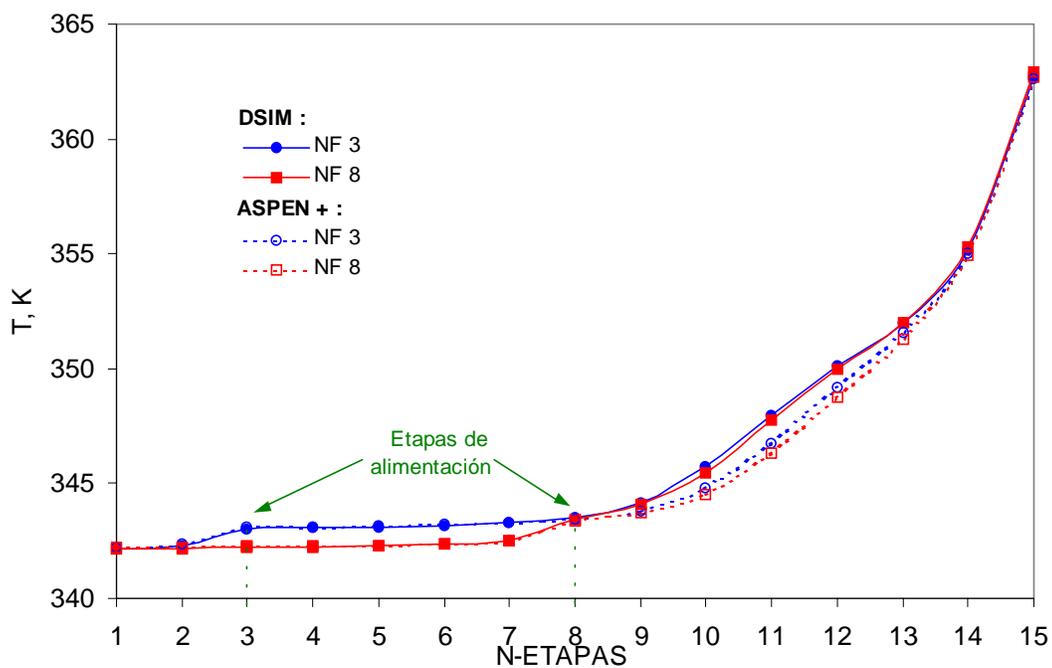


Figura 4.41 Variación del Perfil de Temperaturas con respecto a la Etapa de Alimentación (NF) – Columna Simple para el ETAC

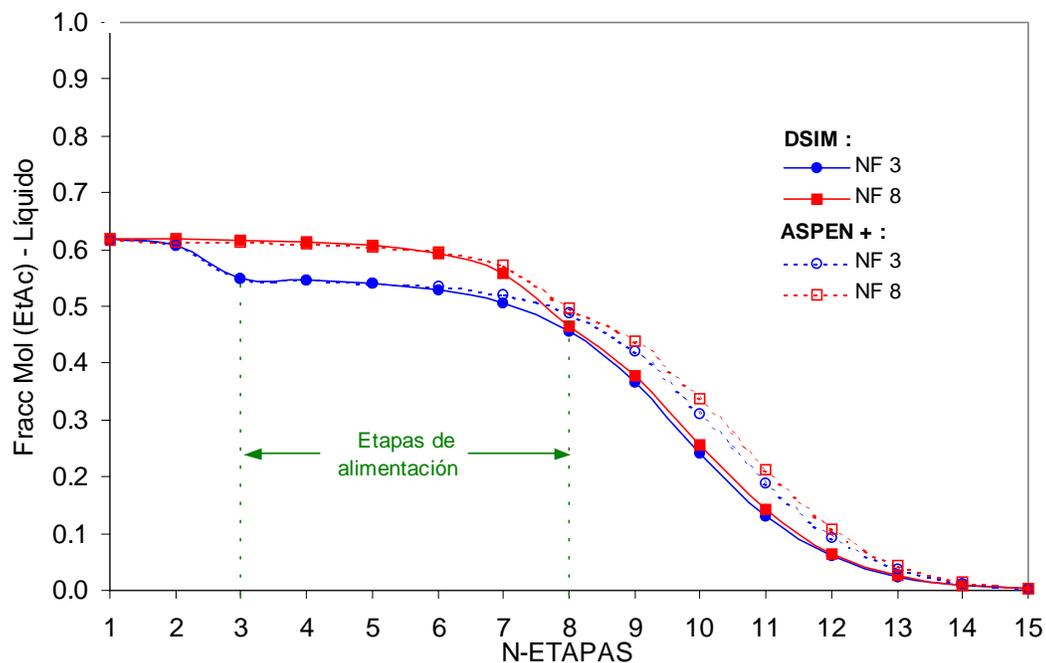


Figura 4.42 Variación del Perfil de Fracciones Molares (ETAC) con respecto a la Etapa de Alimentación (NF) – Columna Simple para el ETAC

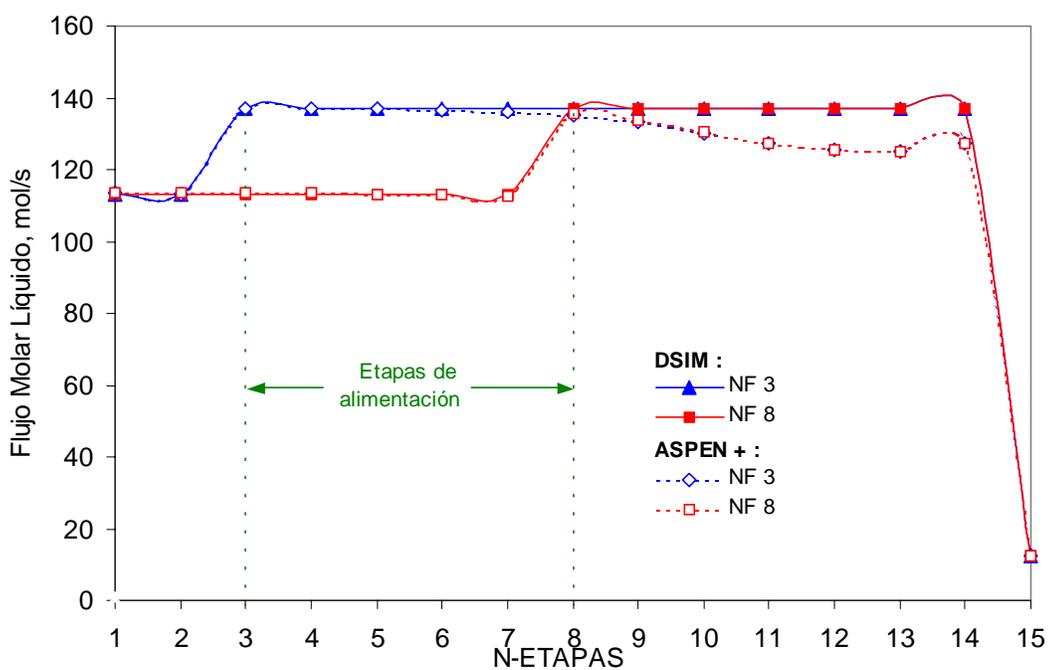


Figura 4.43 Variación del Perfil de Flujos Molares del Líquido con respecto a la Etapa de Alimentación (NF) – Columna Simple para el ETAC

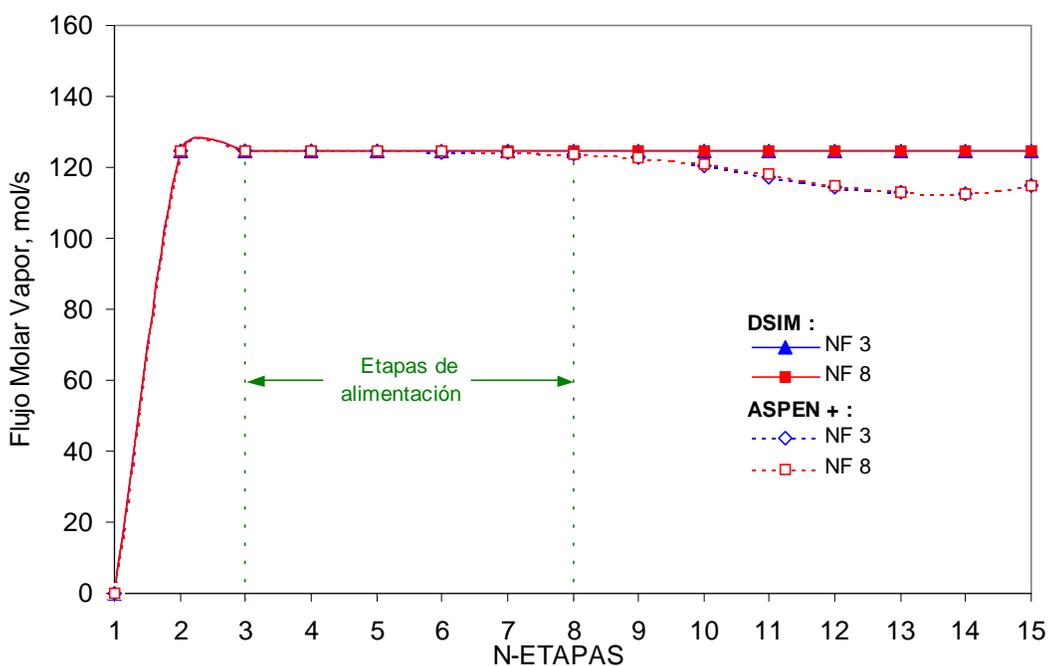


Figura 4.44 Variación del Perfil de Flujos Molares de Vapor con respecto a la Etapa de Alimentación (NF) – Columna Simple para el ETAC

En las Figuras 4.41, 4.42, 4.43 y 4.44 se nota un desfase significativo en los perfiles producidas por de la simulación debido a la variación de la NF de 3 y 8, sin modificar NT,RR y B.

4.2.2.3 Variación de la Relación de Reflujo en las variables independientes T, L, V, x y y .

El efecto de la variación en la RR en la columna de destilación, juega un papel importante debido a que determina el perfil del flujo molar del líquido por su influencia directa con el flujo molar del destilado. Este puede ser calculado mediante la expresión de $D*L/D$ (1692.83 mol/seg en la etapa 1) donde RR esta representado como L/D , el valor del flujo molar del líquido permanecerá constante a través de la columna y sólo se verá alterado por el flujo molar del líquido que entra en la etapa de la alimentación. Por otro lado, la variación de la RR no influirá de manera directa en la convergencia del programa DSIM en el sistema de destilación, como se observan en los valores de los porcentajes de DAP que se presentan en la tabla 4.14 donde los porcentajes de DAP permanecen constantes entre la variación de RR de 8 a 11, lo significa estabilidad en el programa DSIM. Los valores de los porcentajes DAP se describen a continuación; el perfil de la temperatura el % DAP varía de 0.13 a 0.08%, flujo molar líquido varía de 3.25 a 3.30%, flujo molar vapor varía de 3.65 a 3.61% y la de fracciones molares en fase líquida de 21.08 a 15.13 %. Como se observa no se modifica la NT, NF y B, indicados en la Figura 3.32. Los perfiles comparativos obtenidos durante éste análisis se muestran en las Figuras 4.45, 4.46, 4.47 y 4.48:

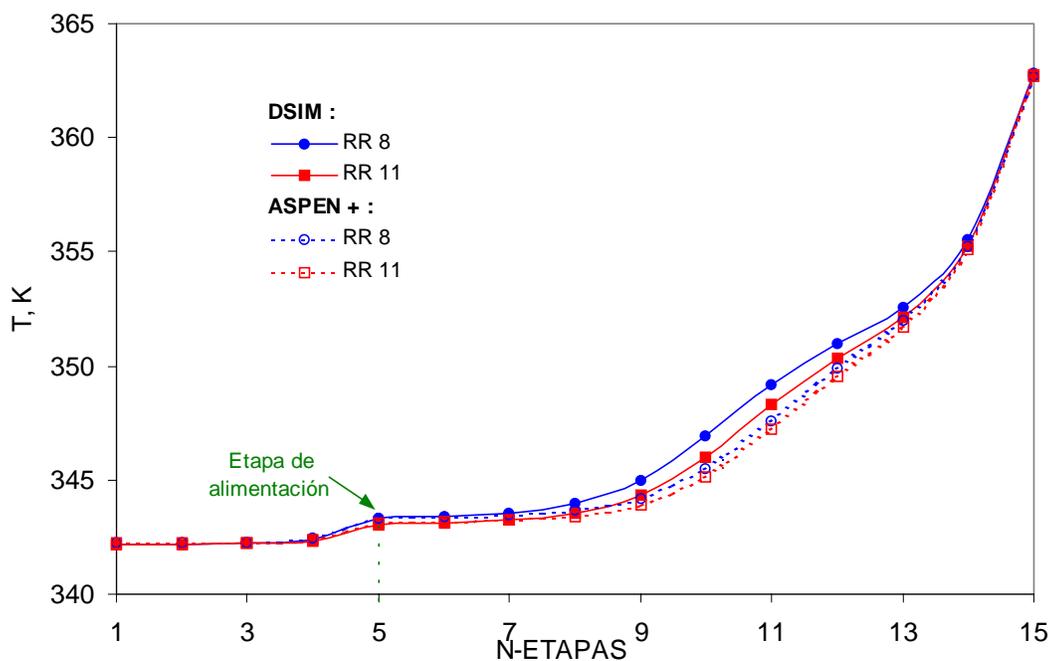


Figura 4.45 Variación del Perfil de Temperaturas con respecto a la Relación de Reflujo (RR) – Columna Simple para el ETAC

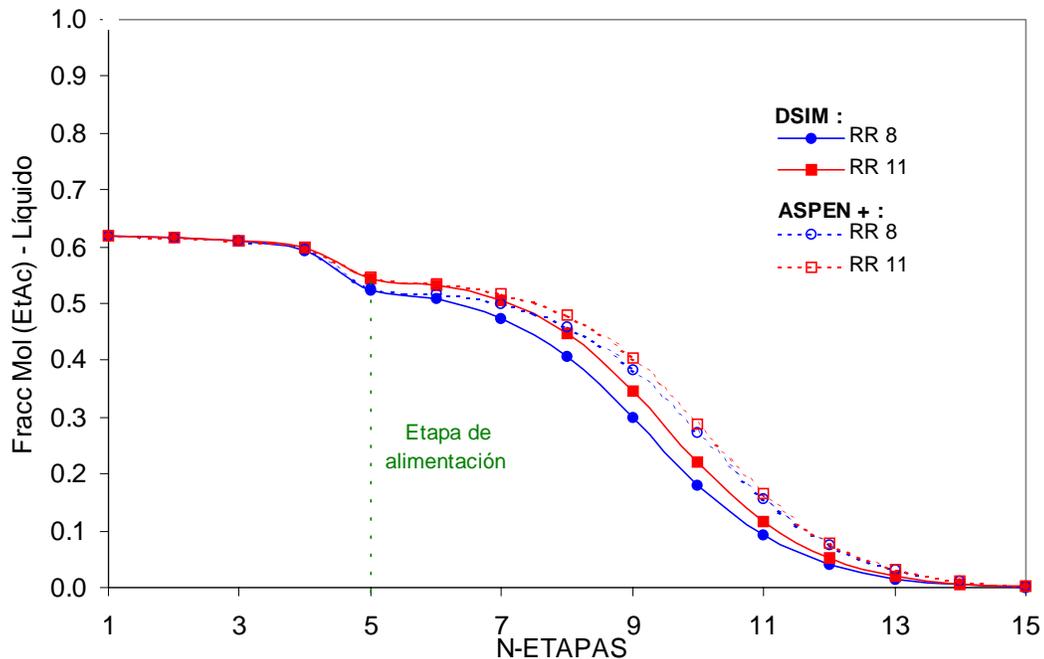


Figura 4.46 Variación del Perfil de Fracciones Molares (ETAC) con respecto a la Relación de Reflujo (RR) – Columna Simple para el ETAC

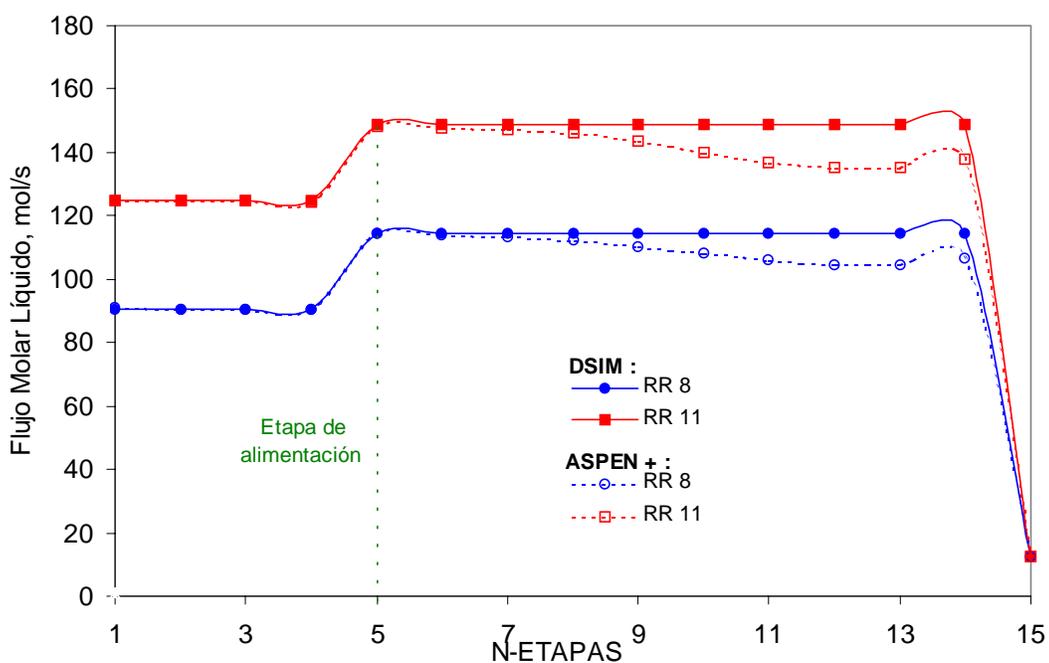


Figura 4.47 Variación del Perfil de Flujos Molares del Líquido con respecto a la Relación de Reflujo (RR) – Columna Simple para el ETAC

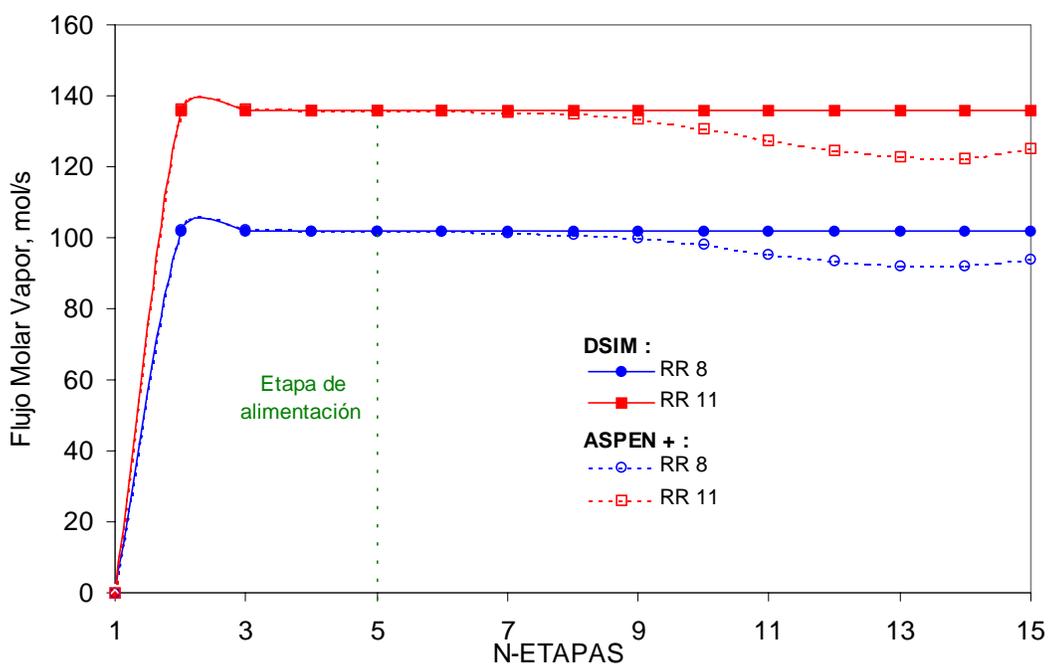


Figura 4.48 Variación del Perfil de Flujos Molares del Vapor respecto a la Relación de Reflujo (RR) – Columna Simple para el ETAC

4.2.2.4 Variación en el Flujo Molar del Fondo en las variables independientes T , L , V , x y y .

El efecto de la variación en el flujo molar del fondo en la columna de destilación influye de manera directa en el sistema de estudio modificándolo sustancialmente principalmente en el balance general de materia. Por tal motivo esto repercute en las convergencias de variables como las composiciones en fase líquida y temperaturas de burbuja mismas que depende de las composiciones en fase líquida y presión del sistema, lo que modifica el comportamiento de la variación de los perfiles obtenidos por el programa DSIM y ASPEN PLUS como muestran en las Figuras 4.49, 4.50, 4.51 y 4.52. En la Tabla 4.14 se presentan los porcentajes del % DAP, cuando se incrementa el flujo molar del líquido de 11.64 a 13.94 mol/seg; el % DAP se incrementa en temperatura de 0.02 a 0.45%, en el flujo molar del líquido disminuye de 6.68 a 1.13%, en el flujo molar del vapor disminuye de 7.17 a 1.38%, y finalmente en las fracciones molares se incrementa de 5.07 a 31.84% debido a su influencia directa al balance global de materia y por la consideración importante de flujos constantes, como se discutió previamente. Al incrementar el flujo molar, el programa DSIM presenta mayor inestabilidad en la convergencia de los valores como se muestra en las Figuras 4.49 y 4.50 para este caso especial de estudio del Acetato de Etilo, entre las posibles causas se encuentran, la generación de azeótropos en los sistemas binarios de equilibrio físico (etanol-agua, agua-ácido acético y acetato de etilo-etanol), puntos de ebullición cercanos entre los compuestos acetato de etilo y etanol y la polaridad de los compuestos.

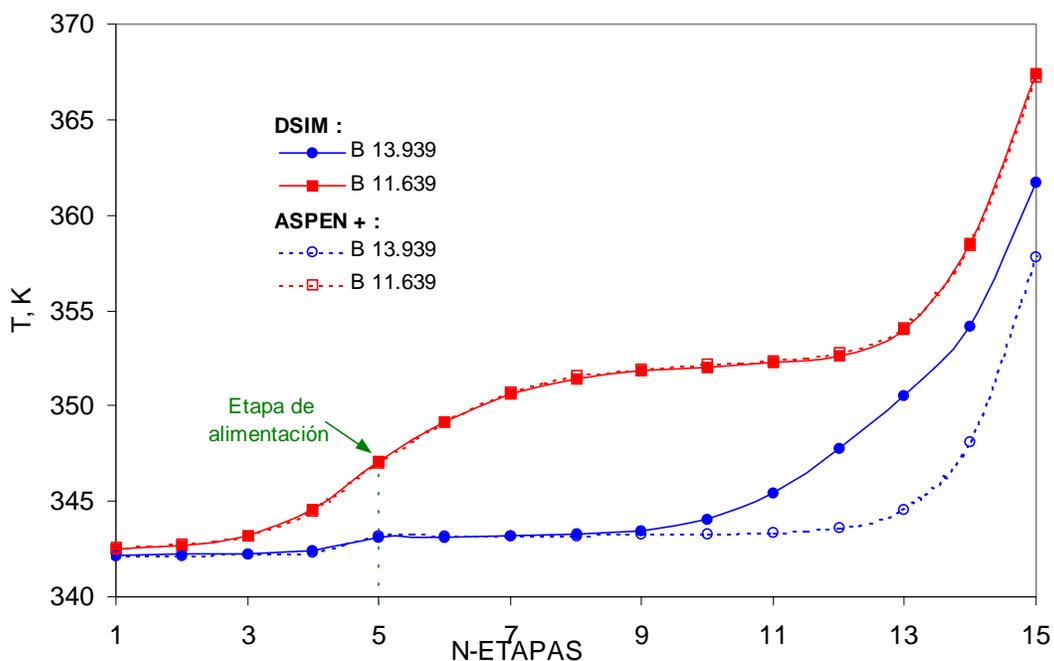


Figura 4.49 Variación del Perfil de Temperaturas con respecto al Flujo Molar del Fondo – Columna Simple para el ETAC

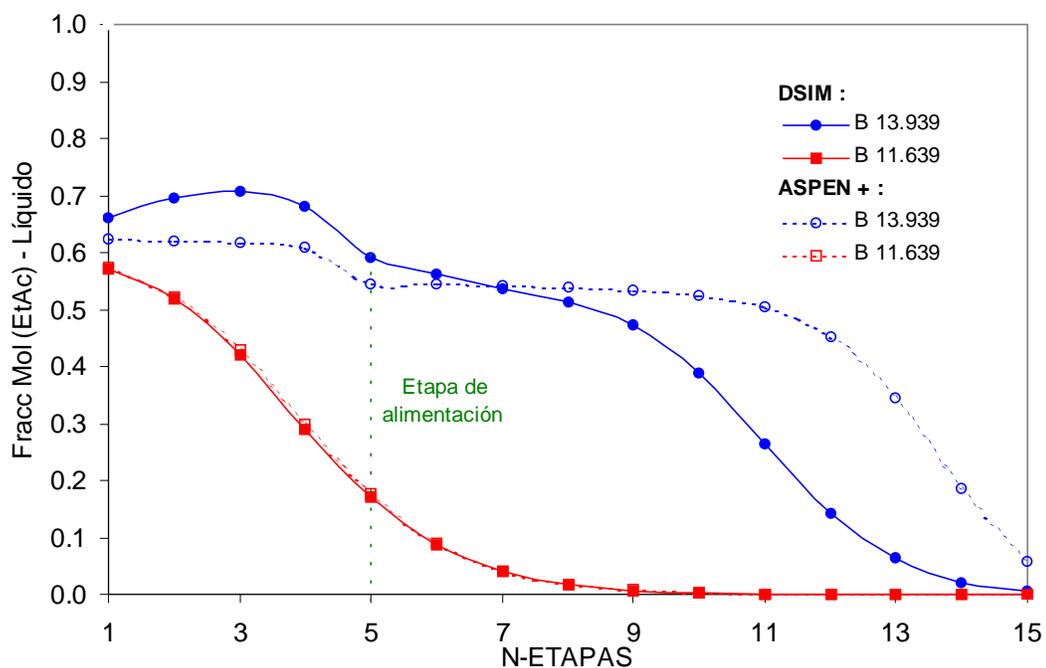


Figura 4.50 Variación del Perfil de Fracciones Molares (ETAC) con respecto al Flujo Molar del Fondo – Columna Simple para el ETAC

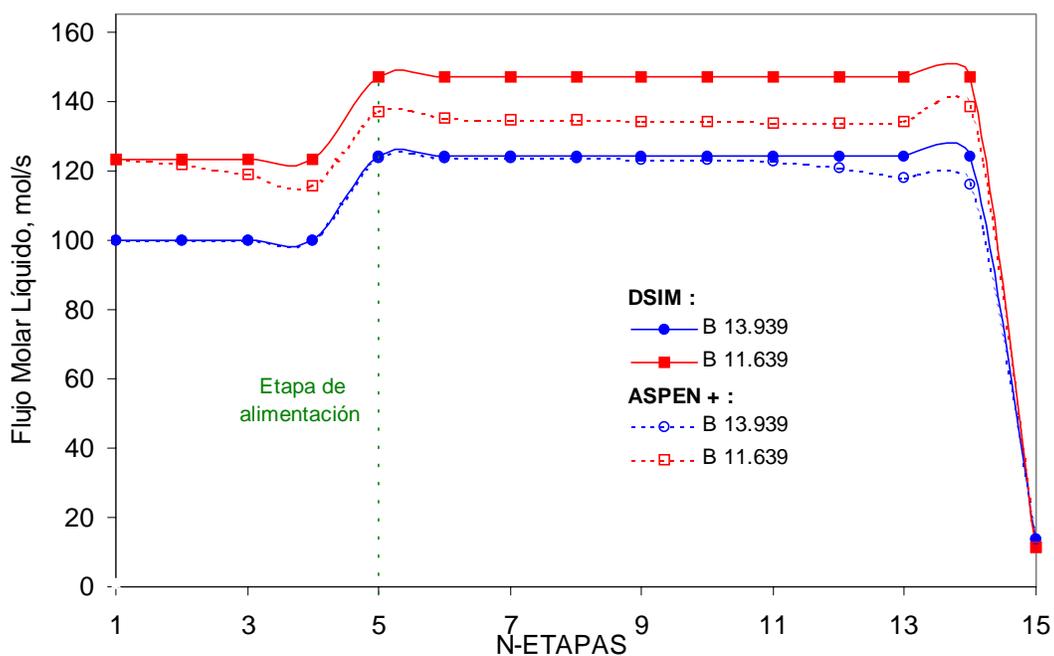


Figura 4.51 Variación del Perfil de Flujos Molares del Líquido con respecto al Flujo Molar del Fondo – Columna Simple para el ETAC

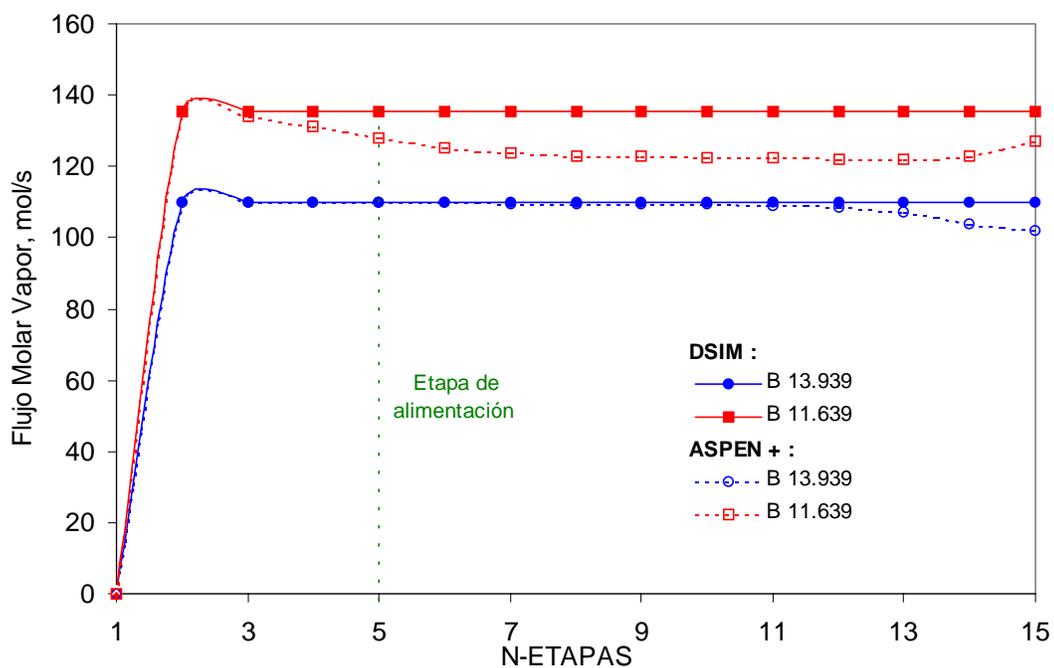


Figura 4.52 Variación del Perfil de Flujos Molares del Vapor con respecto al Flujo Molar del Fondo – Columna Simple para el ETAC

4.2.3 Análisis de Columna Compleja aplicando el programa DSIM para el caso del Acetato de Etilo

Se tiene ahora el planteamiento de una columna de destilación compleja similar al caso “base” de estudio para el Acetato de Etilo presentado al inicio de la sección del 4.2, bajo las mismas condiciones de RR, B y P. Con alimentaciones múltiples como líquido saturado y salidas laterales múltiples como líquido y/o vapor saturados. Evidentemente la suma de las alimentaciones múltiples deberá ser igual a la suma total de todas las salidas laterales para así cumplir con el balance global de materia en la columna.

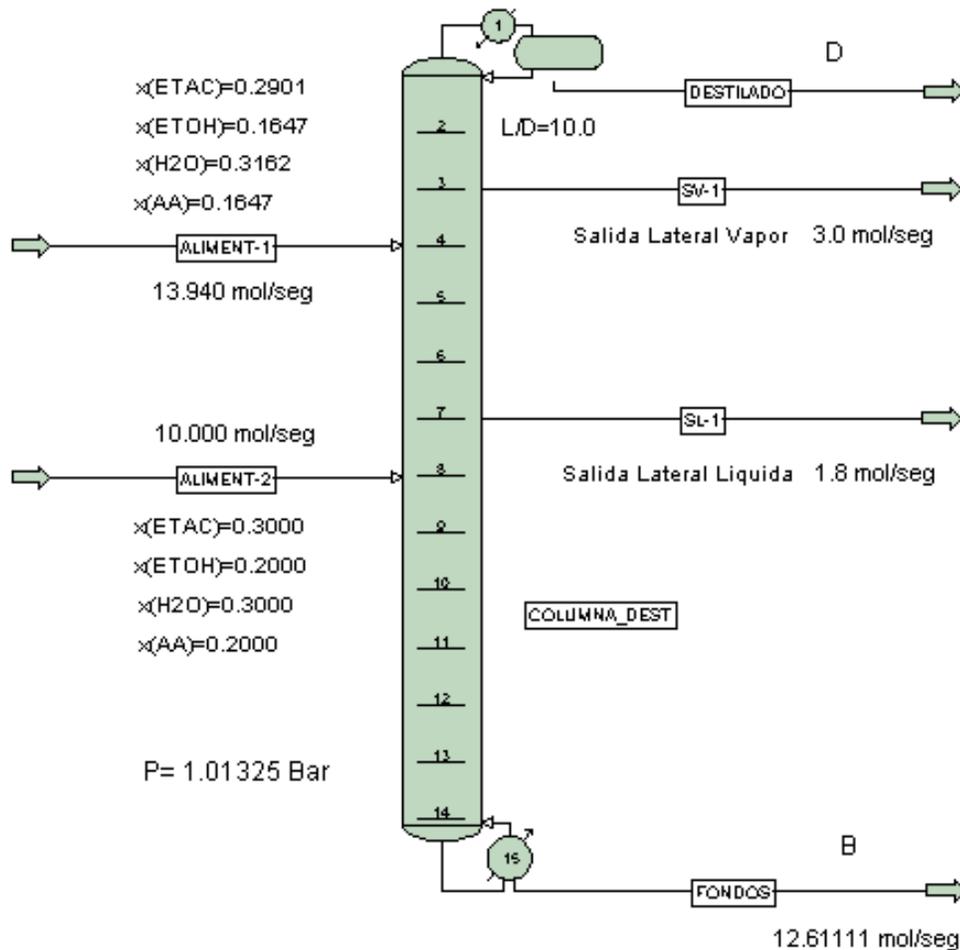


Figura 4.53 Columna de destilación compleja multicomponente para el Acetato de Etilo. (Caso ‘base’ - Columna Compleja)

4.2.3.1 Discusión de los Resultados de la Simulación.

Se presenta la discusión de resultados de la simulación de la columna de destilación compleja, donde se incorporan alimentaciones y salidas laterales múltiples como líquido y/o vapor saturados, la variación en el número de etapas (NT de 15 a 12) y la variación en la relación de reflujo (RR de 10 a 8), presentando las características y suposiciones mencionadas previamente en la Sección 3.1 con la finalidad de ver la eficacia del método planteado al efectuar varias corridas del sistema con el Programa DSIM y de ASPEN PLUS para su subsecuente evaluación y comparación de los resultados obtenidos. Los resultados son presentados mediante gráficas comparativas de perfiles de temperatura, flujo molar líquido y vapor y fracción molar del líquido en los siguientes apartados.

4.2.3.2 Caso ‘base’ de estudio – Columna Compleja.

En esta sección se presenta el caso particular de estudio de la columna de destilación en su versión compleja para el ETAC manteniendo el número de etapas totales de 15, la relación de flujo de 10, el flujo molar del fondo de 12.111 mol/seg y la presión del sistema a 1.01325 bar. Las alimentaciones se introducen en las etapas 5 y 9, las salidas laterales abandonan las etapas 4 y 8, respectivamente, tal como se muestra en la Figura 4.53.

Los resultados obtenidos de la simulación son representados gráficamente mediante la variación de los perfiles de temperatura de burbuja, de flujo molar del líquido y vapor y los de fracción molar del líquido. En estos perfiles se observa el efecto marcado que ocasionan los flujos molares que entran a la columna (alimentaciones) y los flujos molares que abandonan dicha columna (salidas laterales), notándose más claramente en la Figura 4.53 en cuyo caso se acentúa en el perfil del flujo molar del líquido en las etapas marcadas como 3, 4, 7 y 8.

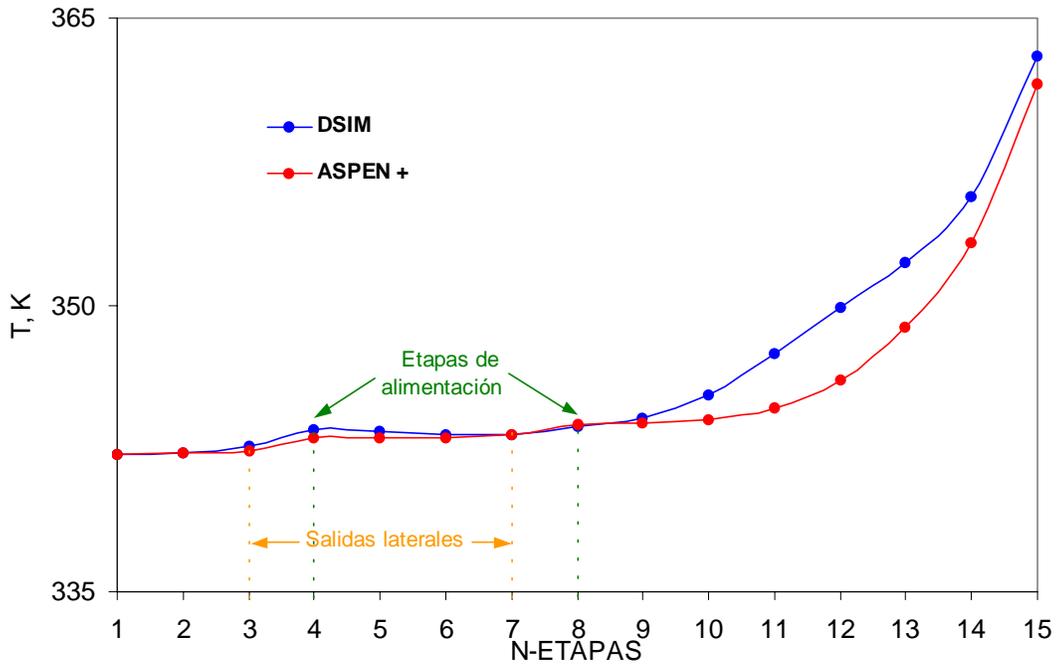


Figura 4.54 Variación del Perfil de Temperaturas para el caso ‘base’ de Estudio del ETAC – Columna Compleja

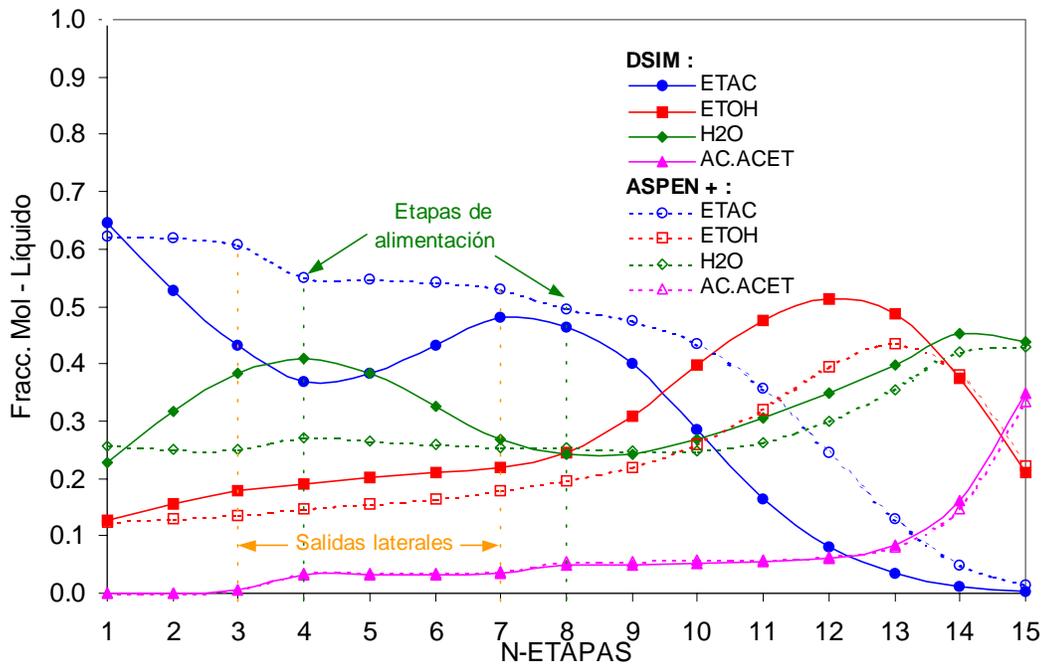


Figura 4.55 Variación del Perfil de Fracciones Molares del Líquido para el caso ‘base’ de Estudio del ETAC – Columna Compleja

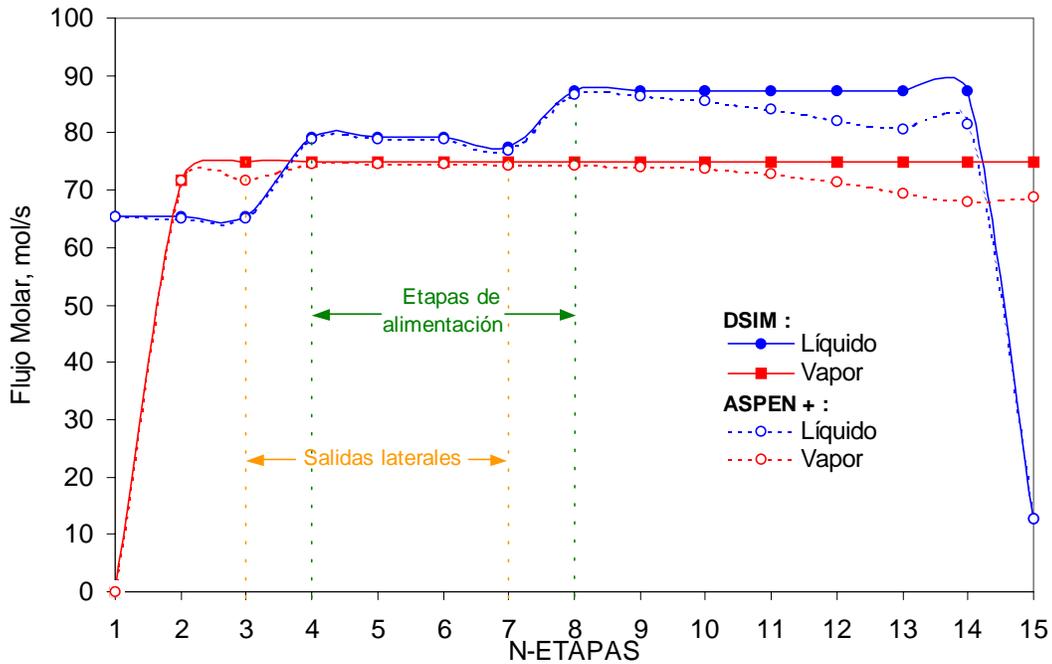


Figura 4.56 Variación del Perfil de Flujos Molares para el caso ‘base’ de Estudio del ETAC – Columna Compleja

4.2.3.3 Variación del Número de Etapas Totales en la Columna Compleja.

De la misma manera que en el apartado anterior aquí se presenta el mismo caso “base” de estudio en su versión compleja variando el número de etapas totales de 15 a 12. La relación de reflujo se mantiene en 10, el flujo molar del fondo en 12.611 mol/seg y la presión del sistema a 1.013 bar. Las alimentaciones también se introducen en las etapas 4 y 8, así mismo, las salidas laterales abandonan la columna en las etapas 3 y 7, respectivamente, como se presenta en la Figura 4.53. Los resultados obtenidos de la simulación son representados en términos de los perfiles de T , L , V y x los cuales exhiben de igual forma que en el apartado 4.2.3.2, el efecto ocasionado por los flujos molares que entran a la columna (alimentaciones) y los flujos molares que abandonan tal columna (salidas laterales), notándose más claramente en la Figura 4.58 en donde se acentúa para el perfil del flujo molar del líquido en las etapas 3, 4, 7 y 8.

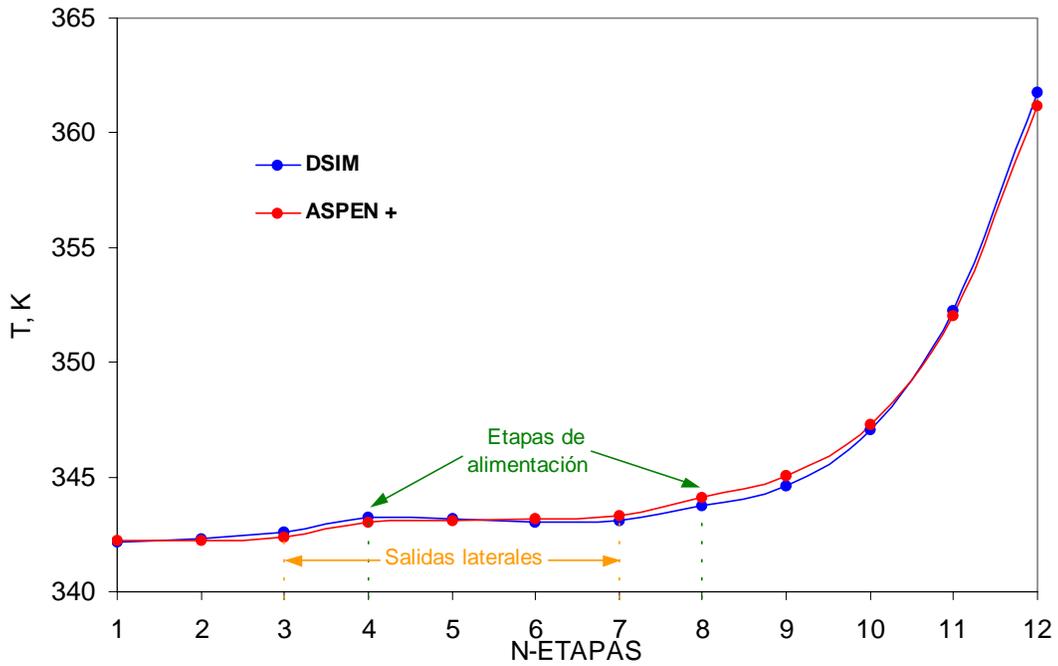


Figura 4.57 Variación del Perfil de Temperaturas con respecto al Número de Etapas Totales (NT=12) – Columna Compleja para el ETAC

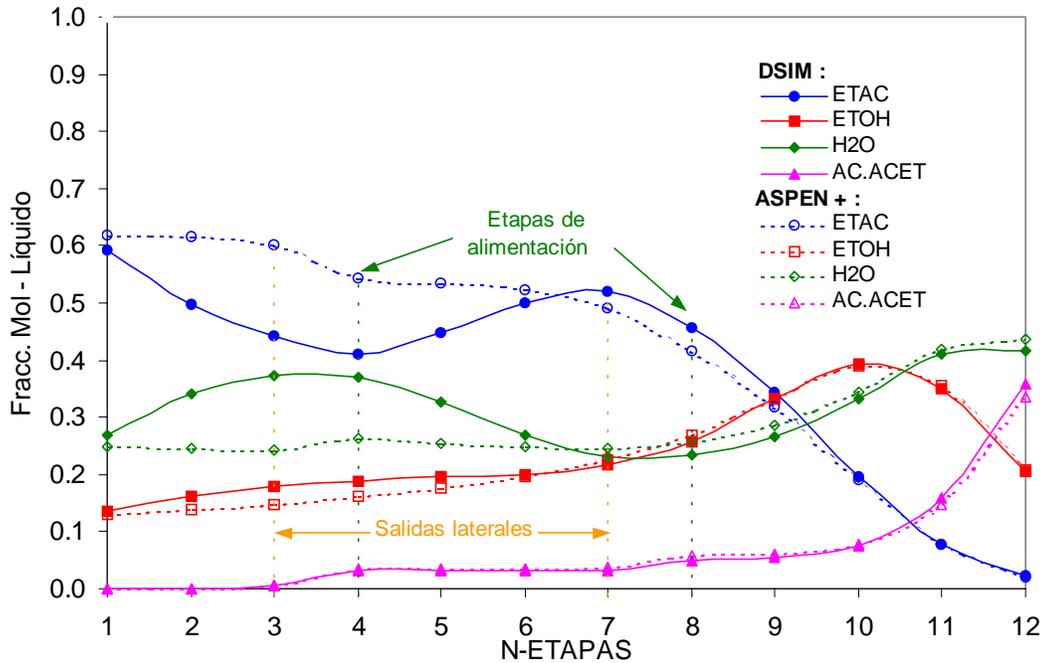


Figura 4.58 Variación del Perfil de Fracciones Molares del Líquido con respecto al Número de Etapas Totales (NT=12) – Columna Compleja para el ETAC

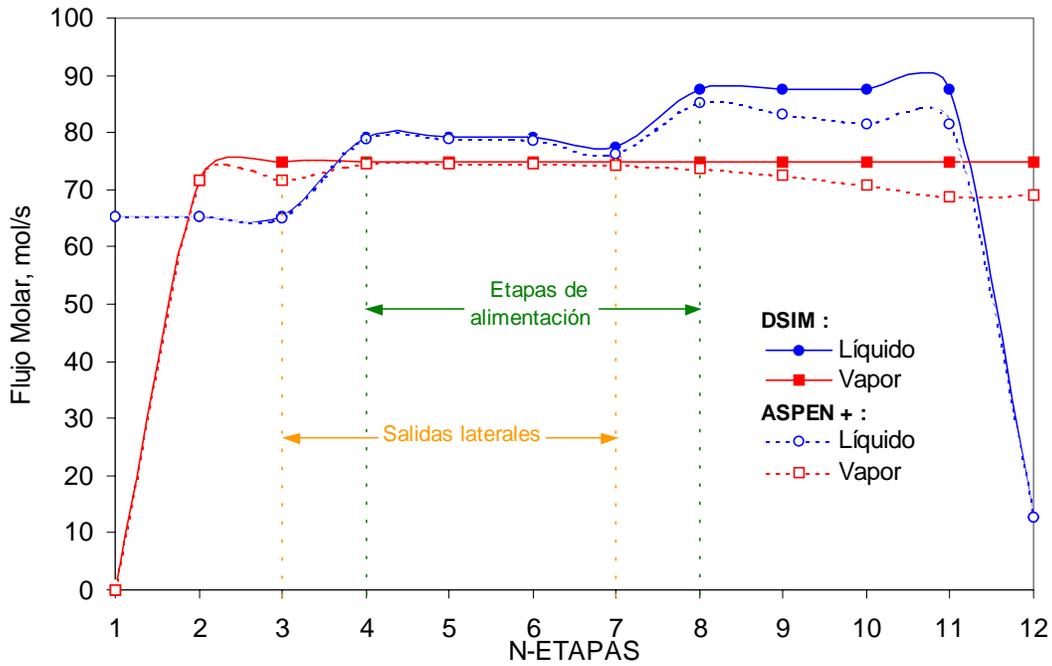


Figura 4.59 Variación del Perfil de Flujos Molares con respecto al Número de Etapas Totales (NT=12) – Columna Compleja para el ETAC

4.2.3.4 Variación de la Relación de Reflujo en la Columna Compleja

Se describe nuevamente el caso “base” de estudio en su versión de la columna compleja variando únicamente la relación de flujo de 10 a 8. Se mantiene el número de etapas totales en 15, el flujo molar del fondo en 12.611 mol/seg y la presión del sistema a 1.013 bar. Las alimentaciones también se introducen en las etapas 4 y 8, así mismo, las salidas laterales abandonan las etapas 3 y 7, respectivamente, como se ilustra en la Figura 4.53. Los resultados obtenidos de la simulación son representados en los perfiles de T , L , V y x los cuales exhiben presentar de igual forma que en el apartado 4.2.3.2, el efecto ocasionado por los flujos molares que entran a la columna (alimentaciones) y los flujos molares que abandonan dicho sistema (salidas laterales). La Figura 4.61 muestra claramente los efectos de las alimentaciones y salidas laterales en el perfil del flujo molar del líquido en las etapas 3, 4, 7 y 8.

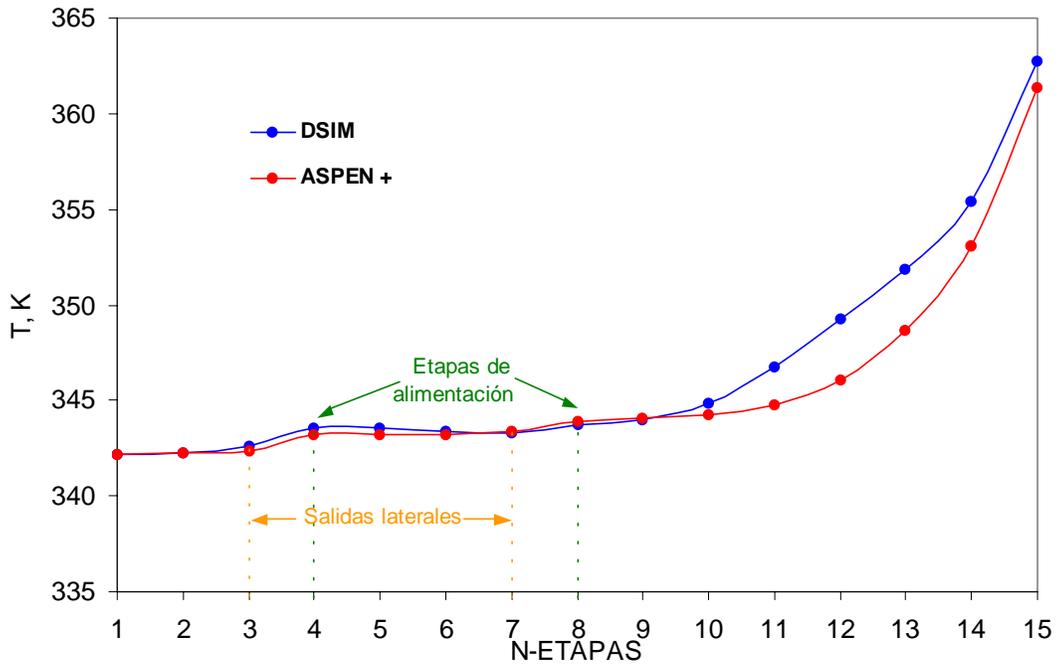


Figura 4.60 Variación del Perfil de Temperaturas con respecto a la Relación de Reflujo (RR=8.0) – Columna Compleja para el ETAC

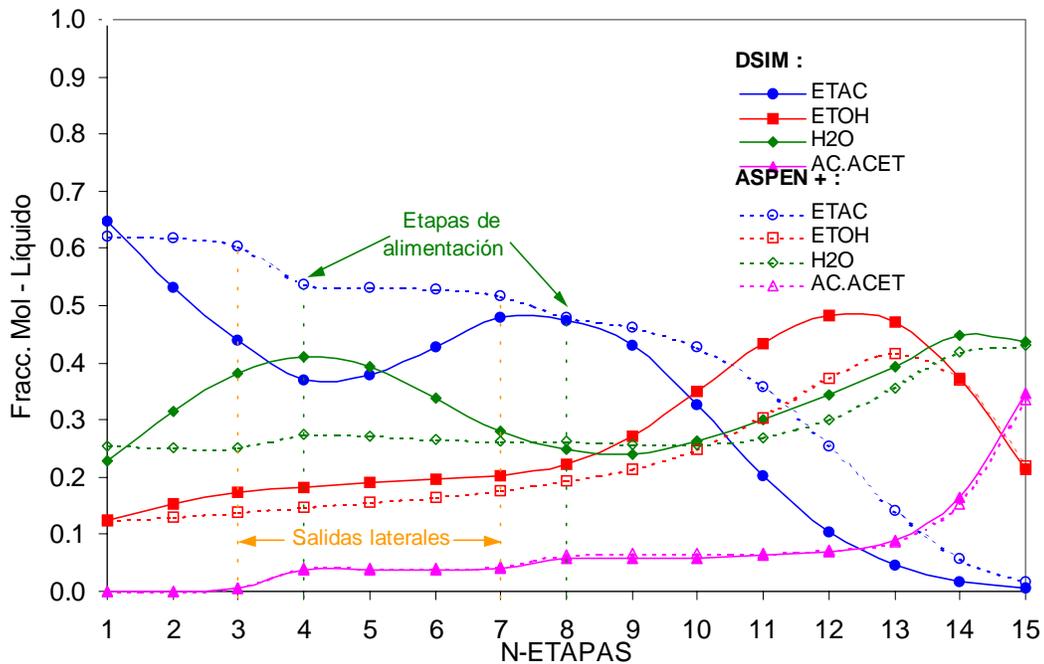


Figura 4.61 Variación de las Fracciones Molares del Líquido con respecto a la Relación de Reflujo (RR=8.0) – Columna Compleja para el ETAC

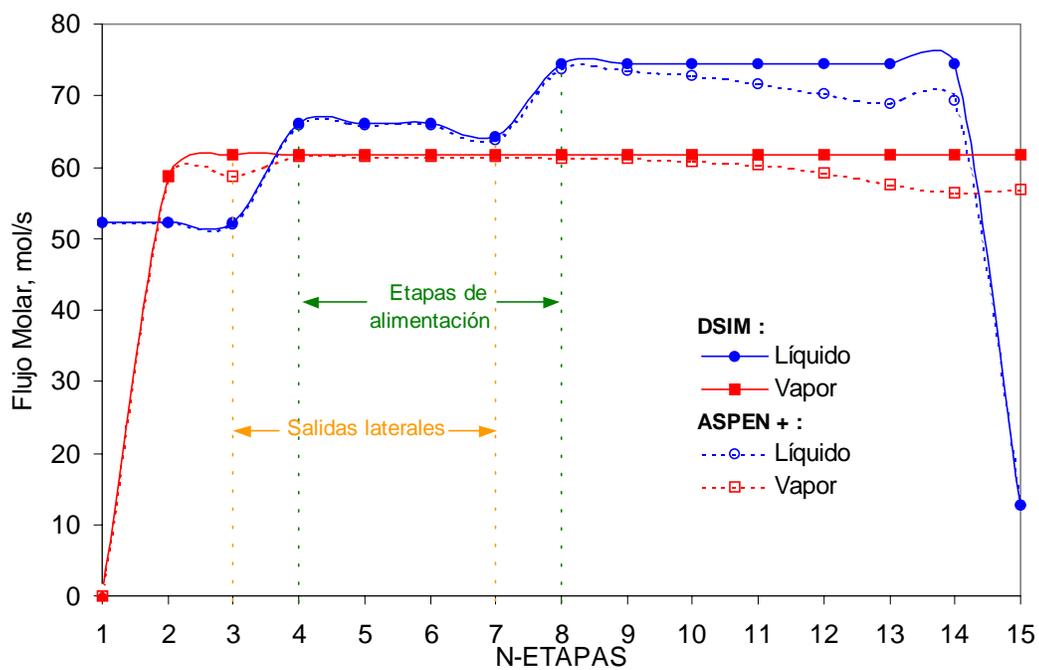


Figura 4.62 Variación del Flujo Molar con respecto a la Relación de Reflujo (RR=8.0) – Columna Compleja para el ETAC

Capítulo 5

Conclusiones y Recomendaciones

- Los resultados obtenidos en el análisis de equilibrio físico líquido-vapor han sido considerados como aceptables debido a sus porcentajes de desviación absoluta promedio (% DAP) entre los valores teóricos calculados y los valores producidos por el simulador comercial de ASPEN PLUS (calibrado previamente con datos experimentales) cuyos resultados no rebasaron el 1.20 % DAP, para todos los sistemas binarios presentes en los dos casos “bases” de estudio de destilación (MTBE y Acetato de Etilo), lo que significa la buena elección del modelo termodinámico y la buena estructuración del programa “ELVBIN”.
- Los resultados globales obtenidos en el porcentaje de DAP en la simulación semirigurosa del programa DSIM fueron divididos en función de las secciones de la columna: (1) Sección (Zona) de Enriquecimiento (Rectificación), etapas arriba a la etapa de alimentación y (2) Sección (Zona) de Agotamiento, etapas abajo a la etapa de alimentación, para cada parámetro de NT , NF , RR y B en los dos casos de estudio de destilación del MTBE y Acetato de Etilo. En ambos casos de estudio presentaron los siguientes resultados: En general los valores de % DAP en T , L y V para el caso de estudio particular de destilación de MTBE presentó valores menores al 5 % y sólo se obtuvo un valor de 13.02 % DAP durante el análisis paramétrico cuando se varió B de 197 a 175 mol/seg y mientras que se obtuvieron valores del 12 % DAP en promedio a través de toda la zona de agotamiento. Así mismo, se observó

que $x(\text{MTBE})$ presentó valores del 20% DAP en la zona de rectificación y del 12 % en la zona de agotamiento.

Por otro lado, los valores de % DAP para el caso de estudio del ETAC y para los parámetros T , L , V y $x(\text{ETAC})$ se obtuvieron resultados menores al 4 % en la Sección de Rectificación y sólo se obtuvo un valor del 10.58 % DAP cuando se varió el Flujo molar del fondo, B de 12.61 a 13.94 mol/seg. Sin embargo, en la Sección de Agotamiento para T , L , y V los valores de % DAP fueron menores a 10 %, no así, $x(\text{ETAC})$ que presentó resultados entre 6.80 a 50.47 %.

- Se presenta un algoritmo solución incorporado al programa DSIM para la simulación semirigurosa de columnas de destilación convencionales que, a pesar de su simplicidad, el método compite favorablemente con métodos rigurosos como el que utiliza ASPEN PLUS y se han demostrado en los resultados presentados de los dos casos de estudio del MTBE y Acetato de Etilo.
- En el presente trabajo se estudiaron dos casos particulares: MTBE y Acetato de Etilo. Sin embargo, el Programa DSIM también puede utilizarse para simular columnas de destilación convencionales que contengan productos oxigenados, tales como, ETBE, TAME, etc., en cuyos casos sólo se cambiarían los valores de sus propiedades físicas y termodinámicas de los compuestos presentes en el archivo de entrada ('mtbe1', 'etac1', 'etbe', etc.) del programa DSIM.

- Para fines académicos o para un análisis rápido de destilación con compuestos afines como los citados en la conclusión anterior, el programa DSIM se puede utilizar para ilustrar el cálculo, operación, análisis, simulación y diseño de columnas de destilación ordinarias y complejas.
- El programa DSIM requiere una mínima cantidad de propiedades físicas y termodinámicas para su ejecución, así mismo las etapas de la columna se tratan como etapas ideales: se supone un 100% eficiencia por plato.
- Los valores obtenidos por el Programa DSIM estuvieron representados mediante perfiles de variación: (1) temperaturas de burbuja, (2) composiciones en fase líquida (fracciones molares) del compuesto de referencia a separar MTBE ó Acetato de Etilo, (3) flujos molares del líquido y (4) flujos molares de vapor. Se nota claramente que durante este análisis comparativo entre el programa DSIM y ASPEN PLUS, los perfiles obtenidos de temperatura, flujos molares de líquido y de vapor presentaron porcentajes de desviación absoluta promedio (% DAP) globales a través de toda la columna menor al 13 %, para el caso de estudio de destilación del MTBE y menor al 7.20 % para el caso de estudio de destilación del Acetato de Etilo. Por otro lado, las fracciones molares en fase líquida de los compuestos de referencia del MTBE y Acetato de Etilo, seleccionados por su alta no-idealidad en las mezclas a destilar, cuyos casos presentaron un % DAP globales menores al 38 % para ambos casos de estudio de destilación citados previamente, así mismo, se observaron que dichos valores de % DAP se presentaron cuando se varió el número de etapas totales (NT) a través de la columna de destilación.

- Cierta inestabilidad del programa DSIM se presenta en el caso de estudio de destilación para el Acetato de Etilo entre las posibles causas se encuentran: (a) la generación de azeótropos en los sistemas binarios de equilibrio físico, etanol-agua, agua-ácido acético y acetato de etilo-etanol, (b) presentar puntos de ebullición cercanos en 1 °C entre los compuestos puros del acetato de etilo-etanol, contradiciendo a las condiciones necesarias para llevar a cabo la buena separación de los compuestos en la destilación, ya que la condición necesaria que se requiere es tener diferencias en los puntos de ebullición alrededor de 20 °C y (c) la polaridad de los compuestos presentes (agua, etanol, ácido acético y acetato de etilo) en el caso de estudio de destilación.

- Se sugiere manejar un criterio de convergencia dentro del intervalo 0.0001 a 0.00000001 en el programa DSIM para ambos casos de estudio: MTBE y Acetato de Etilo, para obtener los valores comparativos en el presente trabajo, ya que en su defecto si se manejan valores menos o mayores a los criterios citados, se pueden obtener resultados lejanos, aproximados o relativamente mejores (después de 1000, 3000 ó más iteraciones) de T y x , lo que contradice a considerarse un aceptable programa de simulación donde se tiene presente el tiempo de procesamiento de datos y la cantidad de memoria empleada.

- Para columnas complejas conteniendo más de dos alimentaciones y salidas laterales, es probable que el algoritmo propuesto aquí presente resultados no muy confiables debido a la consideración de flujos molares constantes, particularmente para mezclas conteniendo compuestos con puntos de ebullición cercanos.

Apéndices

Caso “base” de estudio del MTBE

```
;
;
;Input Summary created by ASPEN PLUS Rel. 9.2-1 at 11:49:22 Sun
Jan 18, 2003
;Directory C:\ASPEN  Filename C:\ALUMNOS\GREG\ZACA-U~2\MTBESI~1
\inp.inp
;

TITLE 'conventional distillation column for MTBE'

IN-UNITS SI MOLE-FLOW='MOL/SEC' PRESSURE=BAR

OUT-UNITS SI MOLE-FLOW='MOL/SEC' PRESSURE=BAR

DEF-STREAMS CONVEN ALL

DATABANKS PURECOMP / AQUEOUS / SOLIDS / INORGANIC / &
          NOASPENPCD

PROP-SOURCES PURECOMP / AQUEOUS / SOLIDS / INORGANIC

COMPONENTS
  ISOBUTIL C4H8-5 ISOBUTIL /
  N-BUTENO C4H8-1 N-BUTENO /
  MTBE C5H12O-D2 MTBE /
  METANOL CH4O METANOL

FLOWSHEET
  BLOCK COLUMN IN=FEED OUT=DISTILAT BOTTONS

PROPERTIES UNIQ-RK

PROP-DATA UNIQ-1
  IN-UNITS ENG TEMPERATURE=K
  PROP-LIST UNIQ
  BPVAL ISOBUTIL MTBE      0.0  -52.20 0.0 0.0 0.0 1000.000
  BPVAL MTBE ISOBUTIL      0.0   24.63 0.0 0.0 0.0 1000.000
  BPVAL ISOBUTIL METANOL   0.0 -706.34 0.0 0.0 0.0 1000.000
  BPVAL METANOL ISOBUTIL   0.0   35.38 0.0 0.0 0.0 1000.000
```

Apéndice A DATA INPUT de ASPEN PLUS para el MTBE y Acetato de Etilo

```
BPVAL N-BUTENO MTBE      0.0  -52.00  0.0  0.0  0.0  1000.000
BPVAL MTBE N-BUTENO      0.0   24.63  0.0  0.0  0.0  1000.000
BPVAL MTBE METANOL       0.0 -468.76  0.0  0.0  0.0  1000.000
BPVAL METANOL MTBE       0.0   88.04  0.0  0.0  0.0  1000.000
BPVAL N-BUTENO METANOL   0.0 -706.34  0.0  0.0  0.0  1000.000
BPVAL METANOL N-BUTENO   0.0   35.38  0.0  0.0  0.0  1000.000
```

STREAM FEED

```
IN-UNITS ENG
SUBSTREAM MIXED PRES=11 <BAR> VFRAC=0
MOLE-FLOW ISOBUTIL 9.772 <MOL/SEC> / N-BUTENO &
          353.56 <MOL/SEC> / MTBE 185.668 <MOL/SEC> / METANOL &
          29.832 <MOL/SEC>
```

BLOCK COLUMN RADFRAC

```
IN-UNITS ENG
PARAM NSTAGE=17
FEEDS FEED 10 ON-STAGE
PRODUCTS DISTILAT 1 L / BOTTONS 17 L
P-SPEC 1 11 <BAR>
COL-SPECS MOLE-RDV=0 MOLE-B=197 <MOL/SEC> MOLE-RR=7
;
;
;
;
;
```

Caso “base” de estudio del Acetato de Etilo(ETAC)

```
;
;
;Input Summary created by ASPEN PLUS Rel. 9.2-1 at 11:37:31 Sun
Jan 18, 2003
;Directory C:\ASPEN Filename C:\ALUMNOS\GREG\ZACA-
U~2\ACIDOA~1\SIMULA~2\etac-org.inp
;
TITLE 'COLUMN DE DESTILACION PARA PRODUCCION DE ETAC'
```

Apéndice A DATA INPUT de ASPEN PLUS para el MTBE y Acetato de Etilo

```
IN-UNITS MET VOLUME-FLOW='CUM/HR' ENTHALPY-FLO='MMKCAL/HR' &
HEAT-TRANS-C='KCAL/HR-SQM-K' PRESSURE=BAR TEMPERATURE=C &
VOLUME=CUM DELTA-T=C HEAD=METER MOLE-DENSITY='KMOL/CUM' &
MASS-DENSITY='KG/CUM' MOLE-ENTHALP='KCAL/MOL' &
MASS-ENTHALP='KCAL/KG' HEAT=MMKCAL MOLE-CONC='MOL/L' &
PDROP-PER-HT='MBAR/M' PDROP=BAR
```

```
OUT-UNITS SI MASS-FLOW='KG/HR' MOLE-FLOW='MOL/SEC' &
VOLUME-FLOW='CUM/HR' POWER='CAL/SEC' PRESSURE=BAR &
PDROP-PER-HT='MBAR/M' PDROP=BAR
```

```
DEF-STREAMS CONVEN ALL
```

```
SIM-OPTIONS
```

```
IN-UNITS ENG
```

```
SIM-OPTIONS FLASH-MAXIT=50
```

```
DATABANKS PURECOMP / AQUEOUS / SOLIDS / INORGANIC / &
NOASPENPCD
```

```
PROP-SOURCES PURECOMP / AQUEOUS / SOLIDS / INORGANIC
```

```
COMPONENTS
```

```
ETAC C4H8O2-3 ETAC /
```

```
ETOH C2H6O-2 ETOH /
```

```
H2O H2O H2O /
```

```
ACACET C2H4O2-1 ACACET
```

```
FLOWSHEET
```

```
BLOCK B1 IN=1 OUT=2 3
```

```
PROPERTIES UNIQ-RK
```

```
PROP-DATA UNIQ-1
```

```
IN-UNITS MET VOLUME-FLOW='CUM/HR' ENTHALPY-FLO='MMKCAL/HR' &
HEAT-TRANS-C='KCAL/HR-SQM-K' PRESSURE=BAR TEMPERATURE=K &
VOLUME=CUM DELTA-T=C HEAD=METER MOLE-DENSITY='KMOL/CUM' &
MASS-DENSITY='KG/CUM' MOLE-ENTHALP='KCAL/MOL' &
MASS-ENTHALP='KCAL/KG' HEAT=MMKCAL MOLE-CONC='MOL/L' &
PDROP-PER-HT='MBAR/M' PDROP=BAR
```

Apéndice A DATA INPUT de ASPEN PLUS para el MTBE y Acetato de Etilo

```
PROP-LIST UNIQ
BPVAL ETAC ETOH 0.0 -500.68 0.0 0.0 0.0 1000.000
BPVAL ETOH ETAC 0.0 173.91 0.0 0.0 0.0 1000.000
BPVAL ETAC H2O 0.0 -638.60 0.0 0.0 0.0 1000.000
BPVAL H2O ETAC 0.0 36.18 0.0 0.0 0.0 1000.000
BPVAL ETAC ACACET 0.0 -219.41 0.0 0.0 0.0 1000.000
BPVAL ACACET ETAC 0.0 112.33 0.0 0.0 0.0 1000.000
BPVAL ETOH H2O 0.0 126.91 0.0 0.0 0.0 1000.000
BPVAL H2O ETOH 0.0 -467.04 0.0 0.0 0.0 1000.000
BPVAL H2O ACACET 0.0 255.84 0.0 0.0 0.0 1000.000
BPVAL ACACET H2O 0.0 -398.51 0.0 0.0 0.0 1000.000
BPVAL ETOH ACACET 0.0 225.62 0.0 0.0 0.0 1000.000
BPVAL ACACET ETOH 0.0 -268.54 0.0 0.0 0.0 1000.000

PROP-SET VLE
IN-UNITS ENG
PROPNAME-LIS PHIMX GAMMA PL SUBSTREAM=MIXED PHASE=V L

STREAM 1
IN-UNITS ENG
SUBSTREAM MIXED PRES=1.01325 <BAR> VFRAC=0
MOLE-FLOW ETAC 7.04466 <MOL/SEC> / ETOH 4.29534 <MOL/SEC> / &
H2O 8.30466 <MOL/SEC> / ACACET 4.29534 <MOL/SEC>

BLOCK B1 RADFRAC
PARAM NSTAGE=15 ALGORITHM=NONIDEAL MAXOL=100 NPHASE=2
FEEDS 1 5 ON-STAGE
PRODUCTS 3 15 L / 2 1 L
P-SPEC 1 1.01325
COL-SPECS MOLE-RDV=0 MOLE-D=11.35 <MOL/SEC> MOLE-RR=10
PLOT 2 TEMP LRATE VRATE
TRAY-REPORT TRAY-OPTION=ALL-TRAYS PROPERTIES=VLE

;
;
;
;
```

Caso original de estudio: Metil ter-Butil Eter (MTBE).

Resultados de Salida de ASPEN PLUS – Columna Compleja.

=====
 Data file created by ASPEN PLUS Rel. 9.2-1 on 20:58:38 Sat Jun 6, 2003
 Run ID: MTBE-F-S Item: STREAM-SUM Screen: Stream-Sum.Main
 C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----

Display ALLSTREAMS	BOTTOMS	DISTILAT	FEED1	FEED2	SL1
Units:	From COLUMN	COLUMN			COLUMN
Format: FULL	To		COLUMN	COLUMN	
	Phas LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID	VAPOR
Substream: MIXED					
Mole Flow [MOL/SEC]					
ISOBUTIL	.4260807	6.125160	7.772000	2.000000	1.982231
N-BUTENO	18.81354	214.6351	340.5600	13.00000	1.17628
MTBE	177.3561	.1401611	170.6680	15.00000	1770543
METANOL	.4042703	20.93157	20.83200	9.000000	6.664441
Total Flow [MOL/SEC]	197.0000	241.8320	539.8320	39.00000	80.00000
Total Flow [KG/SEC]	16.72633	13.06936	35.25587	2.452237	4.333893
Total Flow [CUM/SEC]	.0290714	.0244946	.0621594	4.05035E-3	.1718763
Temperature [K]	414.0927	347.3608	363.0676	370.0538	347.7428
Pressure [BAR]	11.00000	11.00000	11.00000	11.00000	11.00000
Vapor Frac	0.0	0.0	0.0	0.0	1.000000
Liquid Frac	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	0.0
Solid Frac	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Display ALLSTREAMS	BOTTOMS	DISTILAT	FEED1	FEED2	SL1
Units:	From COLUMN	COLUMN			COLUMN
Format: FULL	To		COLUMN	COLUMN	
	Phas LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID	VAPOR
Enthalpy [J/KMOL]	-2.6083E+8	-3.3281E+7	-1.1143E+8	-1.7236E+8	-1.5407E+7
Enthalpy [J/KG]	-3.0720E+6	-6.1583E+5	-1.7063E+6	-2.7411E+6	-2.8441E+5
Enthalpy [WATT]	-5.1383E+7	-8.0485E+6	-6.0156E+7	-6.7219E+6	-1.2326E+6
Entropy [J/KMOL-K]	-5.4533E+5	-2.8538E+5	-3.7962E+5	-3.8326E+5	-2.3535E+5
Entropy [J/KG-K]	-6422.867	-5280.573	-5812.601	-6095.251	-4344.276
Density [KMOL/CUM]	6.776413	9.872850	8.684628	9.628806	.4654510
Density [KG/CUM]	575.3528	533.5598	567.1841	605.4390	25.21518
Average MW	84.90520	54.04313	65.30898	62.87788	54.17366

Display ALLSTREAMS	SL2
Units:	From COLUMN
Format: FULL	To
	Phas LIQUID
Substream: MIXED	
Mole Flow [MOL/SEC]	
ISOBUTIL	1.238524
N-BUTENO	48.93495
MTBE	7.994817
METANOL	1.831712
Total Flow [MOL/SEC]	60.00000
Total Flow [KG/SEC]	3.578542
Total Flow [CUM/SEC]	6.57808E-3
Temperature [K]	353.8524
Pressure [BAR]	11.00000
Vapor Frac	0.0
Liquid Frac	1.000000
Solid Frac	0.0

Display ALLSTREAMS	SL2
Units:	From COLUMN
Format: FULL	To
	Phas LIQUID

7	0.0	0.0	0.0	0.0	-5.6104E+7	-1.9291E+7
8	0.0	0.0	0.0	0.0	-5.6230E+7	-1.9214E+7
9	0.0	39.00000	0.0	0.0	-5.7339E+7	-1.9340E+7
10	0.0	0.0	0.0	0.0	-5.6226E+7	-1.8392E+7
11	0.0	0.0	0.0	0.0	-5.5746E+7	-1.7290E+7
12	0.0	0.0	60.00000	0.0	-5.8518E+7	-1.6824E+7
13	0.0	0.0	0.0	0.0	-7.1941E+7	-1.9644E+7
14	0.0	0.0	0.0	0.0	-1.0930E+8	-3.2968E+7
15	0.0	0.0	0.0	0.0	-1.7188E+8	-7.1175E+7
16	0.0	0.0	0.0	0.0	-2.2852E+8	-1.3842E+8
17	0.0	0.0	197.0000	0.0	-2.6083E+8	-2.0238E+8

=====
 Data file created by ASPEN PLUS Rel. 9.2-1 on 20:59:01 Sat Jun 6, 2003
 Run ID: MTBE-F-S Item: COLUMN Screen: Radfrac.Mole-X
 C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----
 Description: Units:

...Liquid phase mole fractions.....

Stage	ISOBUTIL	N-BUTENO	MTBE	METANOL
1	.0253281	.8875381	5.79580E-4	.0865541
2	.0246993	.8900126	2.44639E-3	.0828417
3	.0241070	.8901710	9.21800E-3	.0765040
4	.0232593	.8765374	.0319819	.0682212
5	.0213065	.8160424	.1021317	.0605193
6	.0215453	.8162854	.1022495	.0599196
7	.0217854	.8165610	.1026700	.0589835
8	.0220096	.8162277	.1041815	.0575811
9	.0221461	.8126115	.1095937	.0556486
10	.0217847	.8185296	.1110796	.0486060
11	.0213605	.8226485	.1161682	.0398227
12	.0206420	.8155825	.1332469	.0305285
13	.0190138	.7711683	.1873811	.0224367
14	.0154414	.6423422	.3259983	.0162180
15	9.90684E-3	.4219463	.5577890	.0103578
16	4.98036E-3	.2165824	.7733020	5.13526E-3
17	2.16285E-3	.0955001	.9002848	2.05213E-3

=====
 Data file created by ASPEN PLUS Rel. 9.2-1 on 20:59:08 Sat Jun 6, 2003
 Run ID: MTBE-F-S Item: COLUMN Screen: Radfrac.Mole-Y
 C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----
 Description: Units:

...Vapor phase mole fractions.....

Stage	ISOBUTIL	N-BUTENO	MTBE	METANOL
1	.0259887	.8856544	1.36489E-4	.0882204
2	.0253281	.8875381	5.79580E-4	.0865541
3	.0247778	.8897035	2.21318E-3	.0833055
4	.0242805	.8898358	7.90075E-3	.0779829
5	.0235729	.8784105	.0269505	.0710660
6	.0238329	.8785162	.0270070	.0706437
7	.0240973	.8787643	.0271641	.0699742
8	.0243632	.8790507	.0276547	.0689314
9	.0246131	.8787050	.0293039	.0673778
10	.0241835	.8839946	.0300687	.0617530
11	.0237671	.8903947	.0320640	.0537740
12	.0232843	.8949076	.0379624	.0438455
13	.0224875	.8874943	.0566457	.0333723
14	.0207613	.8412367	.1134513	.0245507
15	.0169370	.7039332	.2613162	.0178135
16	.0108458	.4615313	.5162579	.0113649
17	5.31638E-3	.2310225	.7581582	5.50294E-3

```

=====
Data file created by ASPEN PLUS Rel. 9.2-1 on 20:59:15 Sat Jun 6, 2003
Run ID: MTBE-F-S Item: COLUMN Screen: Radfrac.K
C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----
Description:                                     Units:

...Vapor-liquid K-values.....

Stage   ISOBUTIL   N-BUTENO   MTBE       METANOL
1       1.026075   .9978741   .2354976   1.019293
2       1.025464   .9972242   .2369128   1.044778
3       1.027828   .9994736   .2400937   1.088917
4       1.043896   1.015163   .2470412   1.143185
5       1.106364   1.076418   .2638834   1.174367
6       1.106172   1.076230   .2641312   1.179038
7       1.106123   1.076179   .2645755   1.186317
8       1.106944   1.076978   .2654431   1.197028
9       1.111407   1.081346   .2673841   1.210699
10      1.110120   1.079984   .2706969   1.270518
11      1.112670   1.082352   .2760211   1.350534
12      1.128214   1.097462   .2848767   1.435809
13      1.182709   1.150859   .3023005   1.487361
14      1.344536   1.309659   .3480081   1.513660
15      1.709646   1.668312   .4684857   1.719709
16      2.177729   2.130974   .6676036   2.213066
17      2.458028   2.419064   .8421324   2.681547
    
```

Caso original de estudio: Etil Acetato (EtAc).

Resultados de Salida de ASPEN PLUS – Columna Compleja.

```

=====
Data file created by ASPEN PLUS Rel. 9.2-1 on 20:40:41 Sat Jun 6, 2003
Run ID: ETAC1 Item: STREAM-SUM Screen: Stream-Sum.Main
C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----
Display ALLSTREAMS  BOTTOMS  DISTILAT  FEED1    FEED2    SL1
Units:              From COLUMN  COLUMN
Format: FULL       To         COLUMN    COLUMN   COLUMN
                   Phas LIQUID  LIQUID    LIQUID   LIQUID   VAPOR
Substream: MIXED
Mole Flow [MOL/SEC]
  ETAC              .1715153   4.059589   4.044660   3.000000   1.857675
  ETOH              2.788668   .8010573   2.295340   2.000000   .3852261
  H2O               5.424542   1.667510   5.304660   3.000000   .7548675
  AA                4.226386  7.33151E-4  2.295340   2.000000  2.23118E-3
Total Flow [MOL/SEC] 12.61111  6.528889   13.94000   10.00000   3.000000
Total Flow [KG/SEC]  .4951128  .4246641   .6955102   .5306080   .1951531
Total Flow [CUM/SEC] 5.77322E-4 4.98891E-4 8.05939E-4 6.17555E-4 .0824621
Temperature [K]      361.5829   342.1988   347.3354   348.3100   342.3386
Pressure [BAR]       1.013250   1.013250   1.013250   1.013250   1.013250
Vapor Frac           0.0         0.0         0.0         0.0         1.000000
Liquid Frac          1.000000   1.000000   1.000000   1.000000   0.0
Solid Frac           0.0         0.0         0.0         0.0         0.0
Display ALLSTREAMS  BOTTOMS  DISTILAT  FEED1    FEED2    SL1
Units:              From COLUMN  COLUMN
Format: FULL       To         COLUMN    COLUMN   COLUMN
                   Phas LIQUID  LIQUID    LIQUID   LIQUID   VAPOR
Enthalpy [J/KMOL]  -3.3854E+8 -3.9852E+8 -3.6318E+8 -3.7065E+8 -3.6274E+8
Enthalpy [J/KG]    -8.6230E+6 -6.1270E+6 -7.2791E+6 -6.9854E+6 -5.5763E+6
Enthalpy [WATT]    -4.2694E+6 -2.6019E+6 -5.0627E+6 -3.7065E+6 -1.0882E+6
Entropy [J/KMOL-K] -2.1447E+5 -3.6549E+5 -2.7840E+5 -2.8987E+5 -2.6237E+5
    
```



```

=====
Data file created by ASPEN PLUS Rel. 9.2-1 on 20:41:17 Sat Jun 6, 2003
Run ID: ETAC1 Item: COLUMN Screen: Radfrac.Mole-Y
C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----
Description:                                     Units:

...Vapor phase mole fractions.....

Stage  ETAC      ETOH      H2O      AA
1       .6234566    .1173585  .2591693  1.56171E-5
2       .6217886    .1226943  .2554048  1.12293E-4
3       .6192251    .1284087  .2516225  7.43725E-4
4       .6097180    .1348391  .2507452  4.69772E-3
5       .6070702    .1408823  .2473380  4.70957E-3
6       .6035773    .1488397  .2428125  4.77049E-3
7       .5985518    .1593861  .2368940  5.16802E-3
8       .5877621    .1736354  .2306113  7.99127E-3
9       .5771120    .1915144  .2233560  8.01766E-3
10      .5553458    .2196899  .2168684  8.09584E-3
11      .5090364    .2655820  .2169674  8.41411E-3
12      .4192339    .3375773  .2336284  9.56036E-3
13      .2858943    .4255728  .2748423  .0136906
14      .1505676    .4762413  .3408737  .0323173
15      .0566583    .4089233  .4202954  .1141230
    
```

```

=====
Data file created by ASPEN PLUS Rel. 9.2-1 on 20:41:27 Sat Jun 6, 2003
Run ID: ETAC1 Item: COLUMN Screen: Radfrac.K
C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----C-----
Description:                                     Units:

...Vapor-liquid K-values.....

Stage  ETAC      ETOH      H2O      AA
1       1.002795  .9565302  1.014592  .1390686
2       1.004552  .9513156  1.016568  .1391673
3       1.018019  .9419218  1.006011  .1393054
4       1.109160  .9170430  .9291207  .1404335
5       1.111301  .9114060  .9308681  .1404453
6       1.115062  .9044554  .9329523  .1405515
7       1.127276  .8953835  .9312956  .1409549
8       1.186821  .8868539  .9101512  .1438013
9       1.211406  .8712033  .9010659  .1435827
10      1.273371  .8483738  .8735026  .1431213
11      1.420251  .8298736  .8248802  .1440126
12      1.717438  .8565761  .7824081  .1515474
13      2.212928  .9752597  .7747942  .1719327
14      3.011544  1.253740  .8082186  .2178421
15      4.165527  1.849115  .9771957  .3405212
    
```

Archivo de entrada: Caso MTBE en una Columna Compleja:

ARCHIVO1: 'MTBE1.DAT'

PRODUCCION DE MTBE VIA DESTILACION CONVENSIONAL A 11 BAR

Compuesto	ID#	f.r.d. (inicial)
ISOBUTILENO	1	0.95
N-BUTENO	2	0.95
MTBE	3	0.01
METANOL	4	0.58

P-operación [bar] =
11.Fondos [mol/s] =
197.Reflujo L/D =
7.N-totales =
17Numero de Alimentaciones =
2Numero Total de Salidas laterales:
2Numero de Salidas Laterales Líquidas =
1Numero de Salidas Laterales Vapor =
1

 DATOS DE EQUILIBRIO FISICO

ID#	Tb [K]	Tc [K]	Pc [bar]	omega	PV1	PV2	PV3	PV4	EC#	R	Q	QP
1	266.2	417.9	40.	.194	-6.95542	1.35673	-2.45222	-1.46110	1	2.91958	2.684	2.684
2	266.9	419.6	40.2	.191	-6.88204	1.27051	-2.26284	-2.61632	1	2.9209	2.564	2.564
3	328.3	496.4	33.7	.269	-7.82516	2.95493	-6.94079	12.17416	1	4.0679	3.632	3.632
4	337.7	512.6	80.9	.556	-8.54796	0.76982	-3.10850	1.54481	1	1.43111	1.432	1.432

UNIQUAC-Parámetros de interacción [cal/gmol]:

a(1, 2) =	a(2, 1) =	b(1, 2) =	b(2, 1) =
0.0000	0.0000	0.00	0.00
a(1, 3) =	a(3, 1) =	b(1, 3) =	b(3, 1) =
0.0000	0.0000	-52.20	24.63
a(1, 4) =	a(4, 1) =	b(1, 4) =	b(4, 1) =
0.0000	0.0000	-706.34	35.38
a(2, 3) =	a(3, 2) =	b(2, 3) =	b(3, 2) =
0.0000	0.0000	-52.20	24.63
a(2, 4) =	a(4, 2) =	b(2, 4) =	b(4, 2) =
0.0000	0.0000	-706.34	35.38
a(3, 4) =	a(4, 3) =	b(3, 4) =	b(4, 3) =
0.0000	0.0000	-468.76	88.04

ARCHIVO2: 'FLFVLSLV1.DAT'

Alimentación 1 [mol/s] :
 5
 Flujos:
 7.772
 340.56
 170.668

20.832

Alimentación 2 [mol/s] :

9

Flujos:

2.00

13.00

15.00

9.00

Salida lateral líquido 1 [mol/s] :

12

Flujo:

60.00

Salida lateral vapor 1 [mol/s] :

3

Flujo:

80.00

Archivo de entrada: Caso Acetato de Etilo en una Columna Compleja:
ARCHIVO1: 'ETAC1.DAT'

PRODUCCION DE ETAC VIA DESTILACION REACTIVA A 11 BAR

Compuesto ID# f.r.d. (inicial)

ACET D ETILO 1 0.95

ETANOL 2 0.95

AGUA 3 0.55

ACIDO ACET 4 0.02

P-operación [bar] =

1.01325

Fondos [mol/s] =
12.611111

Reflujo L/D =
10.

N-totales =
15

Numero de Alimentaciones =
2

Numero Total de Salidas laterales:
2

Numero de Salidas Laterales Líquidas =
1

Numero de Salidas Laterales Vapor =
1

DATOS DE EQUILIBRIO FISICO

ID#	Tb [K]	Tc [K]	Pc [bar]	omega	PV1	PV2	PV3	PV4	EC#	R	Q	QP
1	350.3	523.2	38.3	.362	-7.68521	1.36511	-4.08980	-1.75342	1	3.4785	3.1160	3.1160
2	351.4	513.9	61.4	.644	-8.51838	0.34163	-5.73683	8.32581	1	2.1054	1.9720	1.9720
3	373.2	647.3	221.2	.344	-7.76451	1.45838	-2.77580	-1.23303	1	0.9200	1.4000	1.4000
4	391.1	592.7	57.9	.447	-7.83183	5.52E-4	0.24709	-8.50462	1	2.1951	2.0720	2.0720

UNIQUAC-Parámetros de interacción [cal/gmol]:

a(1, 2) =	a(2, 1) =	b(1, 2) =	b(2, 1) =
0.0000	0.0000	-500.680	173.910
a(1, 3) =	a(3, 1) =	b(1, 3) =	b(3, 1) =
0.0000	0.0000	-638.60	36.180
a(1, 4) =	a(4, 1) =	b(1, 4) =	b(4, 1) =
0.0000	0.0000	-219.41	112.330

a(2, 3) = a(3, 2) = b(2, 3) = b(3, 2) =
0.0000 0.0000 126.91 -467.040
a(2, 4) = a(4, 2) = b(2, 4) = b(4, 2) =
0.0000 0.0000 225.62 -268.54
a(3, 4) = a(4, 3) = b(3, 4) = b(4, 3) =
0.0000 0.0000 255.84 -398.51

ARCHIVO2: 'FLFVLSV.DAT'

Alimentación 1 [mol/s] :

4

Flujos:

4.04466

2.29534

5.30466

2.29534

Alimentación 2 [mol/s] :

8

Flujos:

3.00

2.00

3.00

2.00

Salida lateral líquido 1 [mol/s] :

7

Flujo:

1.80

Salida lateral vapor 1 [mol/s] :

3

Flujo:

3.0

Caso original de estudio: Metil ter-Butil Eter (MTBE).**Resultados de Salida del Programa DSIM - Columna Compleja.**

=====

PRODUCCION DE MTBE VIA DESTILACION CONVENSIONAL A 11 BAR

=====

ESPECIFICACIONES:

Número de Alimentaciones: 2

ETAPA DE ALIMENTACION : 5

Compuesto	Xf(i)	f [mol/s]
ISOBUTILENO	0.0144	7.772
N-BUTENO	0.6309	340.560
MTBE	0.3162	170.668
METANOL	0.0386	20.832
Subtotal	1.0000	539.832

ETAPA DE ALIMENTACION : 9

Compuesto	Xf(i)	f [mol/s]
ISOBUTILENO	0.0513	2.000
N-BUTENO	0.3333	13.000
MTBE	0.3846	15.000
METANOL	0.2308	9.000
Subtotal	1.0000	39.000

Total 578.832

Salidas Laterales Líquidas 1

Etapa	Flujo [mol/s]
12	60.000

Salidas Laterales Vapor 1

Etapa	Flujo [mol/s]
3	80.000

Presión [bar] 11.000
 Fondos [mol/s] 197.000
 Reflujo L/D [-] 7.000
 N-teóricas 17
 Etapas de Alimentación 2
 Condensador Total

RESULTADOS:

Compuesto	Xd	D [mol/s]	Xb	B [mol/s]
ISOBUTILENO	0.0253	6.126	0.0018	0.360
N-BUTENO	0.8928	215.907	0.0802	15.809
MTBE	0.0004	0.106	0.9150	180.254
METANOL	0.0814	19.692	0.0029	0.577
Totales	1.0000	241.832	1.0000	197.000

Temperatura [K] 347.40 414.81

No. de iteraciones para convergencia: 306
 Modelo termodinámico para E-V-L: UNIQUAC-RK

Perfiles de Temperatura y Flujos Totales:

Etapa	T [K]	L-tot [mol/s]	V-tot [mol/s]
1	347.40	1692.824	0.000
2	347.47	1692.824	1934.656
3	347.70	1692.824	2014.656
4	348.57	1692.824	2014.656
5	351.52	2232.656	2014.656
6	351.50	2232.656	2014.656
7	351.51	2232.656	2014.656
8	351.59	2232.656	2014.656
9	351.85	2271.656	2014.656
10	351.96	2271.656	2014.656
11	352.25	2271.656	2014.656
12	353.02	2211.656	2014.656
13	355.21	2211.656	2014.656
14	361.59	2211.656	2014.656
15	376.89	2211.656	2014.656
16	398.57	2211.656	2014.656
17	414.81	197.000	2014.656

Perfiles de Alimentaciones y Salidas Laterales:

Etapa	Alim_mezc[mol/s]	Prod_liq[mol/s]	Prod_vap[mol/s]
1	0.00	241.832	0.000
2	0.00	0.000	0.000
3	0.00	0.000	80.000
4	0.00	0.000	0.000
5	539.83	0.000	0.000
6	0.00	0.000	0.000
7	0.00	0.000	0.000
8	0.00	0.000	0.000
9	39.00	0.000	0.000
10	0.00	0.000	0.000
11	0.00	0.000	0.000
12	0.00	60.000	0.000
13	0.00	0.000	0.000
14	0.00	0.000	0.000
15	0.00	0.000	0.000
16	0.00	0.000	0.000
17	0.00	197.000	0.000

Perfiles de Composiciones Molares en el Liquido:

Etapa	ISOBUTILENO	N-BUTENO	MTBE	METANOL
1	0.025333	0.892799	0.000439	0.081429
2	0.024662	0.891242	0.001941	0.082156
3	0.023965	0.885392	0.007748	0.082895
4	0.023044	0.867030	0.028561	0.081365

5	0.021051	0.803826	0.097449	0.077674
6	0.021111	0.796402	0.097461	0.085025
7	0.021190	0.789622	0.097867	0.091321
8	0.021329	0.785031	0.099505	0.094135
9	0.021493	0.781352	0.105423	0.091732
10	0.021299	0.791394	0.107647	0.079659
11	0.021133	0.803348	0.112458	0.063062
12	0.020739	0.807352	0.125687	0.046222
13	0.019542	0.779634	0.168315	0.032508
14	0.016341	0.667886	0.292730	0.023043
15	0.010474	0.438464	0.536056	0.015007
16	0.004870	0.208789	0.778872	0.007469
17	0.001829	0.080249	0.914993	0.002929

Perfiles de Composiciones Molares en el Vapor:

Etapa	ISOBUTILENO	N-BUTENO	MTBE	METANOL
1	0.025875	0.889180	0.000100	0.084844
2	0.025234	0.889205	0.000443	0.085119
3	0.024658	0.888325	0.001773	0.085244
4	0.024129	0.885356	0.006649	0.083866
5	0.023413	0.872087	0.024063	0.080438
6	0.023594	0.868297	0.023886	0.084223
7	0.023798	0.865162	0.023856	0.087184
8	0.024041	0.863300	0.024233	0.088427
9	0.024317	0.862493	0.025861	0.087329
10	0.023944	0.867934	0.026757	0.081365
11	0.023636	0.876387	0.028611	0.071365
12	0.023319	0.885252	0.033125	0.058304
13	0.022771	0.885876	0.046982	0.044371
14	0.021402	0.853274	0.092760	0.032565
15	0.017843	0.728800	0.229358	0.023998
16	0.011347	0.474683	0.498012	0.015957
17	0.005171	0.221535	0.765417	0.007877

Perfiles de Valores K:

Etapa	ISOBUTILENO	N-BUTENO	MTBE	METANOL
1	1.021383	0.995947	0.228053	1.041947
2	1.023194	0.997715	0.228089	1.036071
3	1.028903	1.003312	0.228831	1.028341
4	1.047091	1.021137	0.232795	1.030733
5	1.112193	1.084919	0.246928	1.035585
6	1.117591	1.090275	0.245082	0.990567
7	1.123044	1.095666	0.243761	0.954704
8	1.127140	1.099701	0.243534	0.939363
9	1.131381	1.103847	0.245307	0.952004
10	1.124201	1.096715	0.248558	1.021413
11	1.118468	1.090919	0.254418	1.131674
12	1.124401	1.096489	0.263555	1.261371
13	1.165239	1.136271	0.279129	1.364922
14	1.309764	1.277573	0.316877	1.413219
15	1.703641	1.662167	0.427863	1.599144
16	2.330083	2.273511	0.639401	2.136441
17	2.828160	2.760577	0.836527	2.689357

Perfiles de Coeficientes de Actividad (γ):

Etapa	ISOBUTILENO	N-BUTENO	MTBE	METANOL
1	1.039541	1.028001	1.062055	6.874479
2	1.040233	1.028688	1.060578	6.820982
3	1.041578	1.030051	1.057659	6.713934
4	1.043754	1.032301	1.052854	6.530057
5	1.052312	1.041071	1.037705	5.925835
6	1.057709	1.046496	1.030419	5.671175
7	1.062635	1.051440	1.024612	5.463433
8	1.065172	1.053989	1.021877	5.362440
9	1.064323	1.053158	1.022715	5.386497
10	1.055462	1.044269	1.033242	5.756883
11	1.044760	1.033488	1.049874	6.315570
12	1.036459	1.025077	1.067224	6.859427
13	1.034545	1.023160	1.071857	6.897413
14	1.045961	1.034777	1.047652	5.801818
15	1.075810	1.064577	1.014363	4.130812
16	1.101823	1.090264	1.002206	3.095085
17	1.112165	1.100462	1.000258	2.669653

Equilibrio Físico

Las propiedades y ecuaciones termodinámicas juegan un papel preponderante en los procesos de separación, particularmente respecto a los requerimientos de energía, equilibrio de fases y en el dimensionamiento de los equipos. En el presente trabajo, debido a que el método matemático de simulación exige un cálculo de equilibrio de fases (equilibrio líquido-vapor), la aplicación de la termodinámica representa y da la pauta a validar cada sistema binario mediante su reproducibilidad de valores entre el Programa ELVBIN (conjunto de subrutinas del programa DSIM que se refieren al equilibrio físico) respecto al ASPEN PLUS. Los valores esperados son muy similares como se pueden observar más adelante en los gráficos de pares binarios en el equilibrio físico para cada caso de estudio de referencia teniendo presente que se manejan mezclas altamente no ideales.

Durante el presente análisis termodinámico de los sistemas de estudio fue importante considerar el tipo de ecuación de estado, regla de mezclado y modelo de solución. Por ello, la ecuación de estado de Redlich – Kwong, el modelo de solución de UNIQUAC y van der Waals fueron los más adecuados si se toman en cuenta la recomendación de la literatura como puntos de referencia en la reproducibilidad de valores y donde la ecuación de estado puede ser aplicada a compuestos no polares y además de aproximarse a la región en la fase líquida.

- **Cálculo de la Constante de Equilibrio líquido-vapor:**

Tomando en cuenta la dificultad de obtener valores experimentales de la constante de equilibrio vapor-líquido K_{ij} para el componente “i” y para la etapa “j”,

se han encontrado formas termodinámicas para su cálculo, por ejemplo la expresión (cálculo riguroso):

$$K_{i,j} = \frac{P_{i,j}^S n_{i,j}^o g_{i,j}}{P f_{i,j}^V} \quad (\text{E-1})$$

ó bien (aproximación ideal) para el componente de referencia i y para una etapa dada j:

$$K_{i,j} = \frac{P_{i,j}^S}{P} \quad (\text{E-2})$$

Se determinan las constantes de equilibrio $K_{i,j} = y_{i,j} / x_{i,j}$ con la $y_{i,j}$ de convergencia y la $x_{i,j}$ de la solución de la matriz tridiagonal según Wang & Henke (1966). Donde cada uno de sus componentes de $K_{i,j}$ son calculados de la siguiente manera:

$P_{i,j}^S$:	Mediante las correlaciones de Raid <i>et. al</i> (1986).
$n_{i,j}^o, f_{i,j}^V$:	Mediante la ecuación de estado de Redlich-Kwong.
$g_{i,j}$:	Mediante el Modelo de Solución de UNIQUAC.
P :	Presión Total de sistema.

Ahora se describe el desarrollo de cálculo para cada caso riguroso en la Ecuación (E-1):

- **Redlich-Kwong (1949)**

La ecuación de estado de Redlich-Kwong utilizada resulta conveniente ya que sus 2 constantes pueden ser determinados directamente a partir de sus puntos críticos

T_c , y P_c ó puede ser expandida en forma cúbica en términos de Z . En la región supercrítica, la Ec. (E-3) proporciona una sola raíz real positiva. Así tenemos

$$Z^3 - Z^2 + BP \left(\frac{A^2}{B} - BP - 1 \right) Z - \frac{A^2}{B} (BP)^2 = 0 \quad (\text{E-3})$$

donde los parámetros de la mezcla A y B se determinan a partir del uso de reglas de mezclado simple o del tipo van der Waals, mediante las siguientes expresiones:

$$A = \sum_i \sum_j x_i x_j (A_i A_j)^{1/2} \quad (\text{E-4})$$

$$B = \sum_i x_i B_i \quad (\text{E-5})$$

así mismo, para calcular las constantes de cada especie química i en las ecuaciones de estado de la mezcla y constantes para el coeficiente de fugacidad en el vapor, tenemos

$$a_i = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c T^{0.5}} \quad (\text{E-6})$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{E-7})$$

$$A_i = \left(\frac{a_i}{R^2 T^{2.5}} \right)^{1/2} \quad (\text{E-8})$$

$$B_i = \frac{b_i}{RT} \quad (\text{E-9})$$

el coeficiente de fugacidad del compuesto puro se puede calcular como sigue:

$$\mathbf{n}_i^0 = \exp \left[Z_i - 1 - \ln(Z_i - BP) - \frac{A^2}{B} \ln \left(1 + \frac{BP}{Z_i} \right) \right], \quad P = P^S \quad (\text{E-10})$$

Por lo tanto, el Coeficiente de fugacidad del compuesto i en la mezcla queda

$$\mathbf{f}_i^v = \exp \left[(Z_i - 1) \frac{B_o}{B} - \ln(Z_i - BP) - \frac{A^2}{B} \left(\frac{2A_o}{A} - \frac{B_o}{B} \right) \ln \left(1 + \frac{BP}{Z_i} \right) \right] \quad (\text{E-11})$$

• **Modelo termodinámico de UNIQUAC**

El Modelo UNIQUAC (*Universal quasi-chemical*) fue desarrollada por de Abrams y Prausnitz (1975), este modelo está basado en la teoría de la mecánica estadística, su principal aplicación es a mezclas con moléculas que difieren apreciablemente en forma y tamaño, Stanley I. Sandler (1999). Este modelo hace uso de fracciones de área locales q_i (efectos de superficie de la especie i) y de fracciones de segmento locales y_i (efectos de volumen de la especie i). El resultado es la siguiente expresión:

$$\frac{g^{Ex}}{RT} = \frac{g^{Ex}(\text{combinacional})}{RT} + \frac{g^{Ex}(\text{residual})}{RT} \quad (\text{E-12})$$

Los dos primeros términos en la ecuación de g^{ex} representan los efectos *combinatorios* debido a las diferencias en tamaño y forma molecular, mientras que el último término representa la contribución *residual* debido a las diferencias en fuerzas intermoleculares (diferencias de energía). Estos términos, en forma multicomponente en la fase líquida, la expresión de g^{ex} esta dada por:

$$\frac{g^{Ex}(\text{combinacional})}{RT} = \sum_i x_i \ln\left(\frac{y_i}{x_i}\right) + \frac{\bar{Z}}{2} \sum_i q_i x_i \ln\left(\frac{q_i}{y_i}\right) \quad (\text{E-13})$$

$$\frac{g^{Ex}(\text{residual})}{RT} = -\sum_i q_i x_i \ln\left(\sum_j q_j t_{ji}\right) \quad (\text{E-14})$$

o de manera generalizada g^{Ex}/RT queda representada:

$$\frac{g^{Ex}}{RT} = \sum_i x_i \ln\left(\frac{y_i}{x_i}\right) + \frac{\bar{Z}}{2} \sum_i q_i x_i \ln\left(\frac{q_i}{y_i}\right) - \sum_i q_i x_i \ln\left(\sum_j q_j t_{ji}\right) \quad (\text{E-15})$$

donde,

r_i = Parámetro de volumen para la especie i .

q_i = Parámetro de área superficial para la especie i .

$$\mathbf{q}_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (\text{E-16})$$

$$\mathbf{y}_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (\text{E-17})$$

$$\mathbf{t}_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{ji}}{RT}\right) \quad (\text{E-18})$$

\bar{Z} = Número de coordinación del enrejado igual a 10.

u_{ij} = Promedio de la energía de interacción para una especie i y una especie j .

Esta ecuación de UNIQUAC contiene dos parámetros ajustables por cada par binario: \mathbf{t}_{ij} y \mathbf{t}_{ji} , siendo estos funciones lineales de la T .

Combinando las Ecs. E-12, E-13 y E-14, da:

$$\ln \mathbf{g}_i = \ln \mathbf{g}_i(\text{combinacional}) + \ln \mathbf{g}_i(\text{residual}) \quad (\text{E-19})$$

$$\ln \mathbf{g}_i(\text{combinacional}) = \ln\left(\frac{\mathbf{y}_i}{x_i}\right) + \frac{\bar{Z}}{2} q_i \ln\left(\frac{\mathbf{q}_i}{\mathbf{y}_i}\right) + l_i - \frac{\mathbf{y}_i}{x_i} \sum_j (x_j l_{ji}) \quad (\text{E-20})$$

$$\ln \mathbf{g}_i(\text{residual}) = q_i \left[1 - \ln\left(\sum_j \mathbf{q}_j T_{ji}\right) - \sum_j \left(\frac{\mathbf{q}_j T_{ij}}{\sum_k \mathbf{q}_k T_{kj}} \right) \right] \quad (\text{E-21})$$

donde

$$l_i = \left(\frac{\bar{Z}}{2}\right)(r_i - q_j) - (r_i - 1) \quad (\text{E-22})$$

Si q_i y r_i son iguales a uno, la expresión para $\ln \mathbf{g}_i$ se reduce a la presentada por Wilson.

Gráficos de Equilibrio binario Líquido-Vapor para los com-puestos: Metanol, Isobutileno y MTBE.

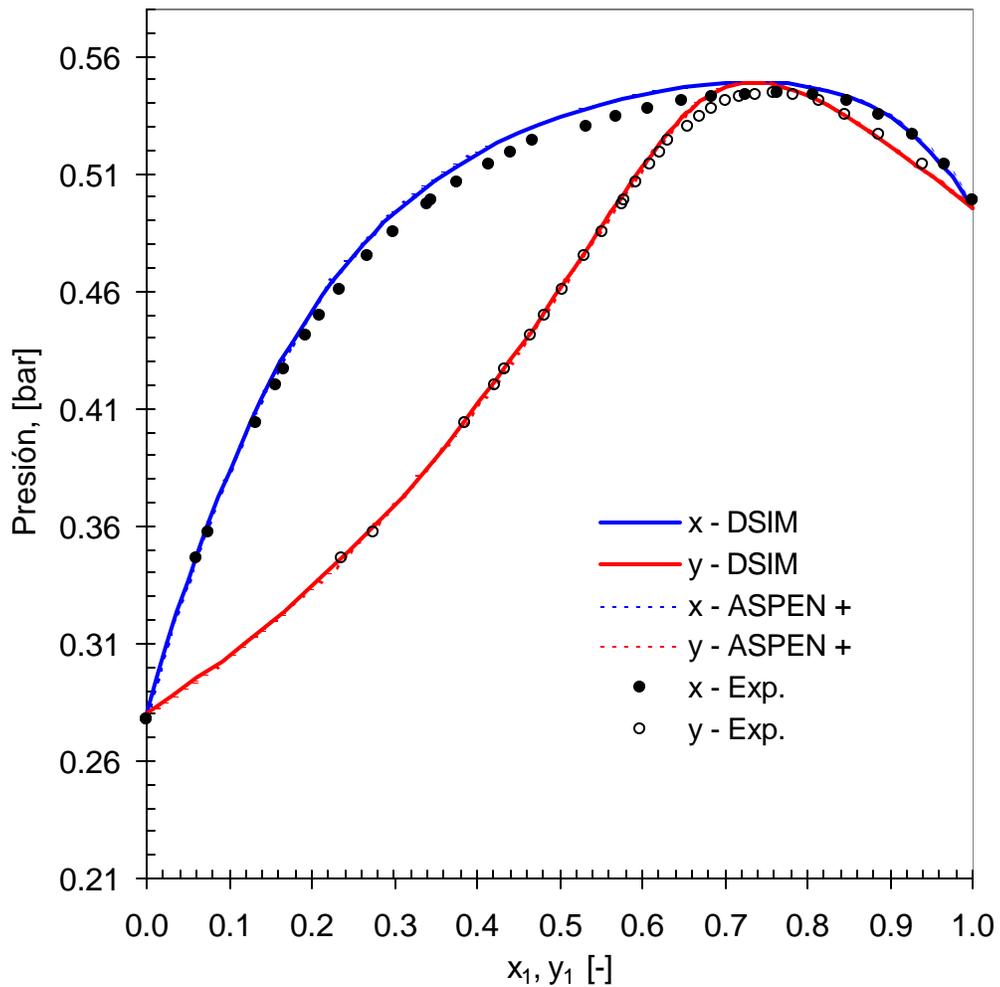


Figura E-1 Equilibrio Vapor-Líquido del Sistema: Metanol (1) – MTBE (2) a 308.15 K. (Gmehling, J. y Onken, U., 1977).

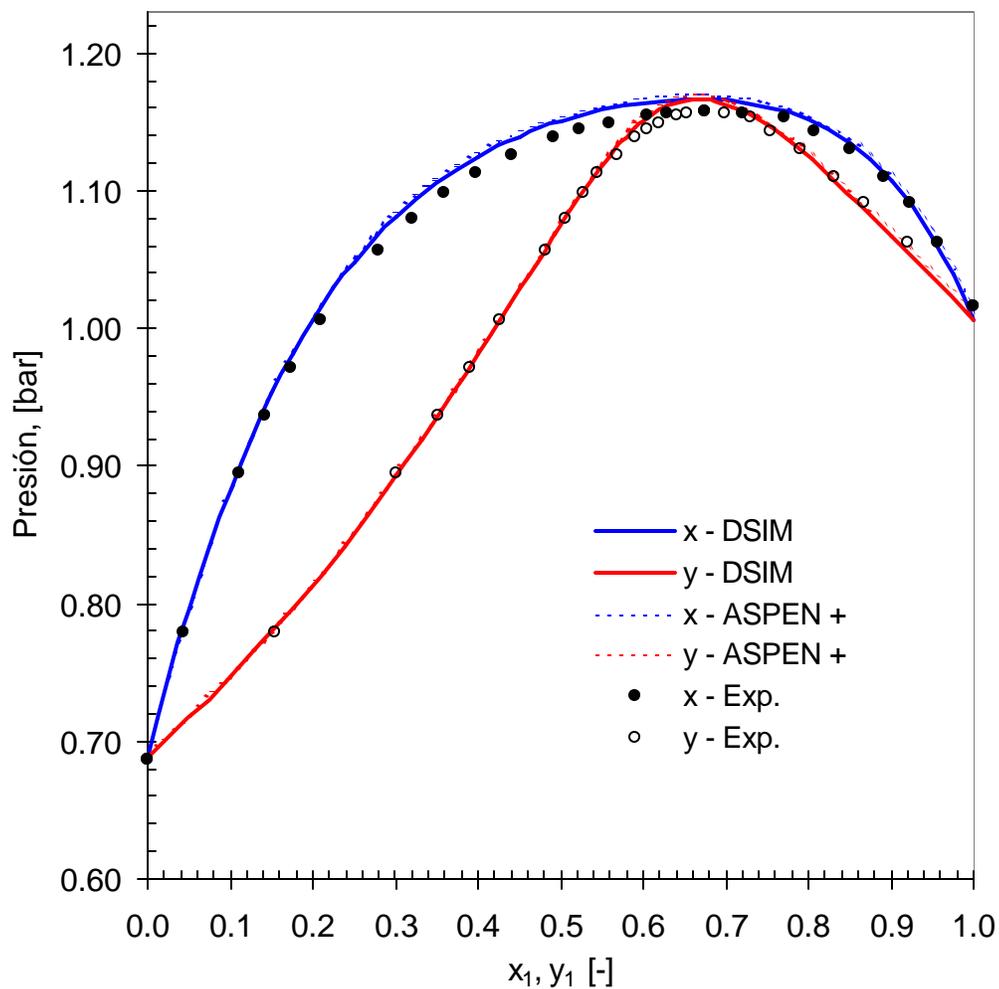


Figura E-2 Equilibrio Vapor-Líquido del Sistema: Metanol (1) – MTBE (2) a 328.15 K. (Gmehling, J. y Onken, U., 1977).

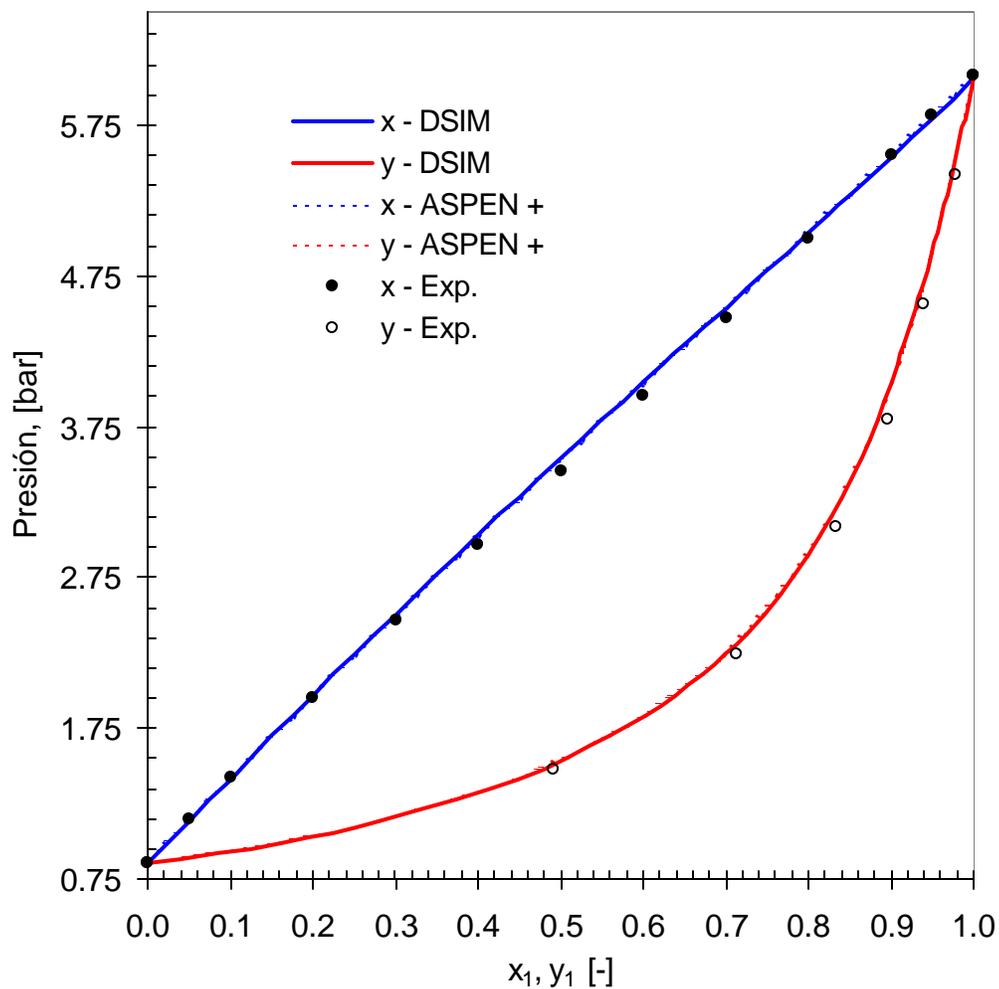


Figura E-3 Equilibrio Vapor-Líquido del Sistema: Isobutileno (1) – MTBE (2) a 323.15 K. (Leu A. D. & Robinson D. B., 1999).

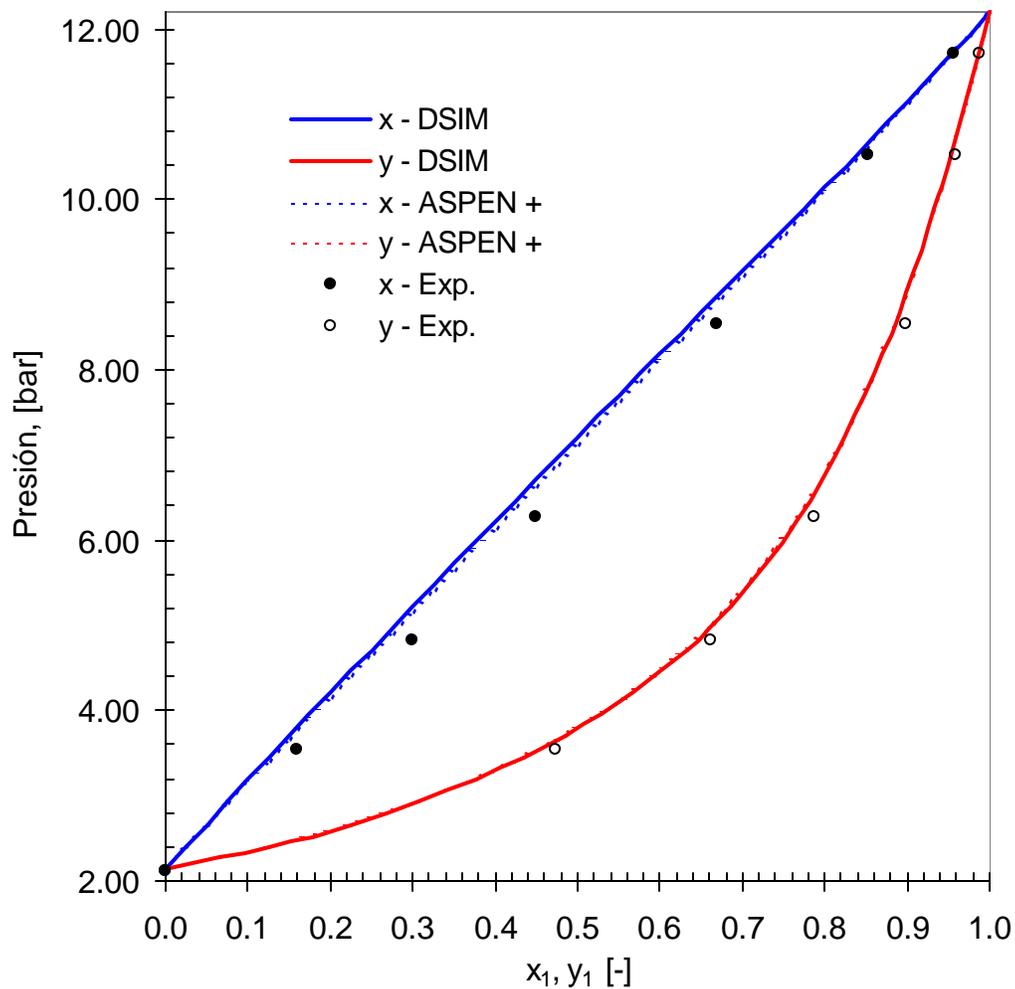


Figura E-4 Equilibrio Vapor-Líquido del Sistema: Isobutileno (1) – MTBE (2) a 353.15 K. (Leu A. D. & Robinson D. B., 1999).

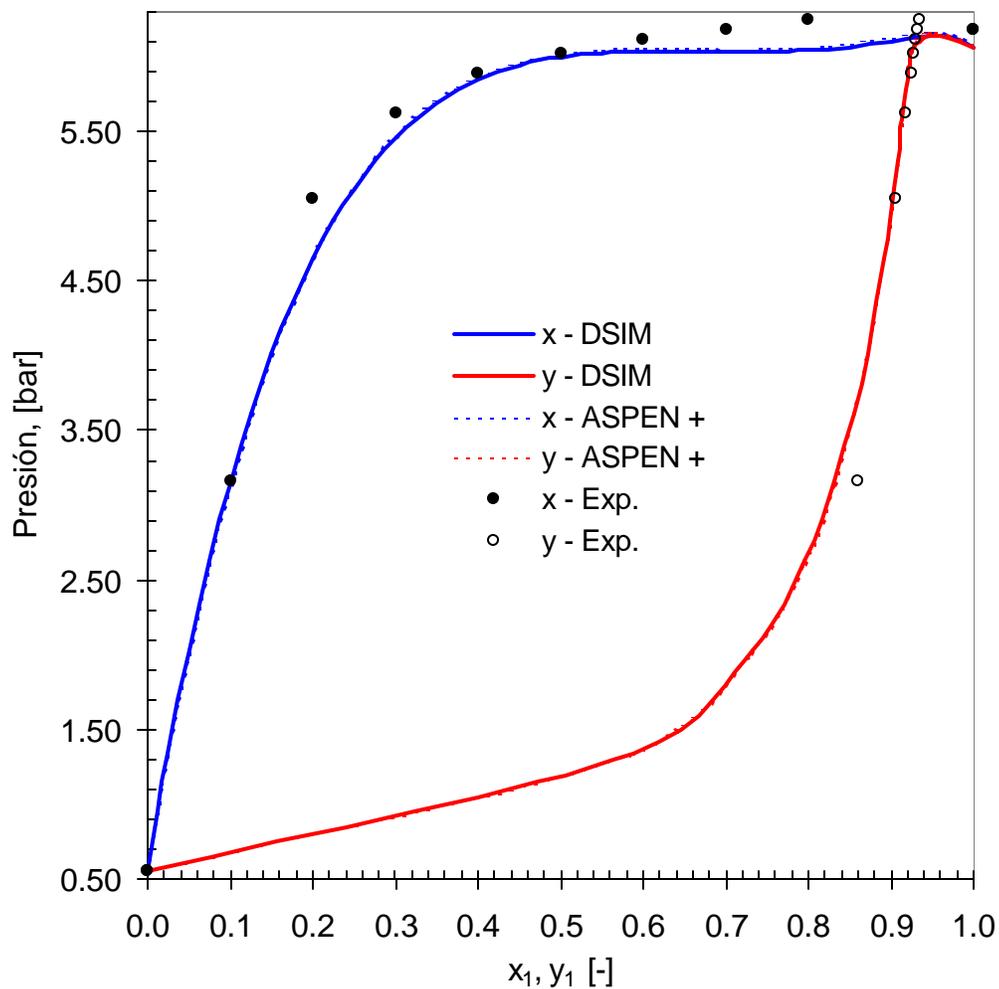


Figura E-5 Equilibrio Vapor-Líquido del Sistema: Isobutileno (1) – Metanol (2) a 323.15 K. (Leu A. D. & Robinson D. B., 1999).

**Gráficos de Equilibrio binario Líquido-Vapor para los compuestos:
Etil Acetato, Etanol, Agua y Ácido Acético.**

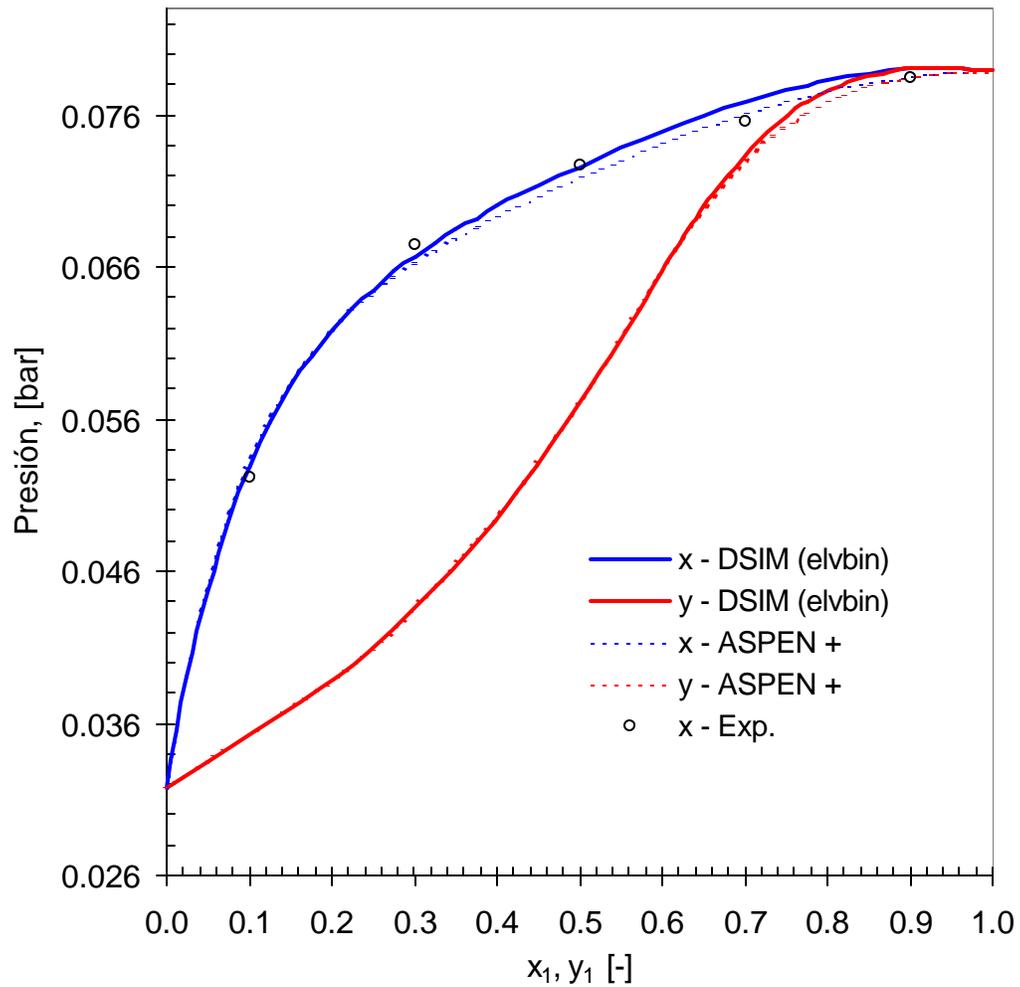


Figura E-6 Equilibrio Vapor-Líquido del Sistema: Etanol (1) – Agua (2) a 298.15 K. (D' Avila S.G. & Silva R.S.F., J., 1970).

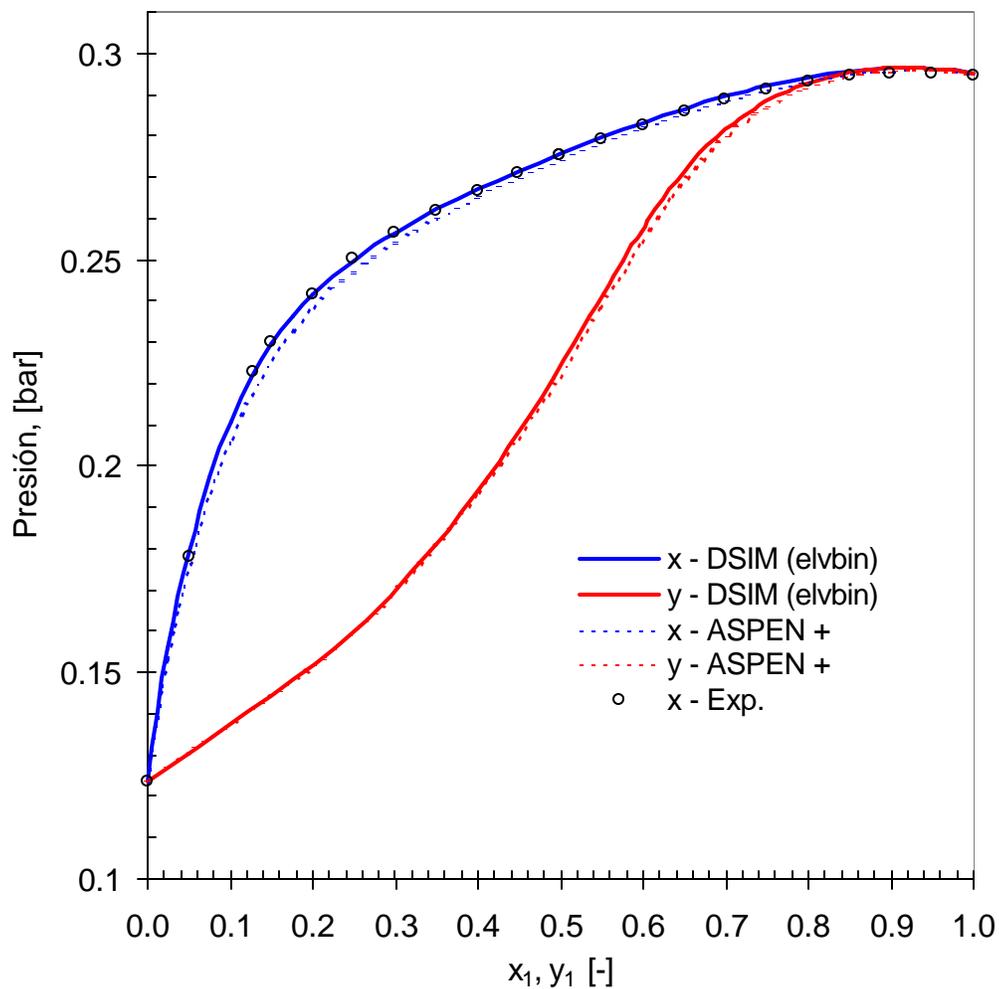


Figura E-7 Equilibrio Vapor-Líquido del Sistema: Etanol (1) – Agua (2) a 323.15 K. (Gonzales C. & Van Ness H. C., 1983).

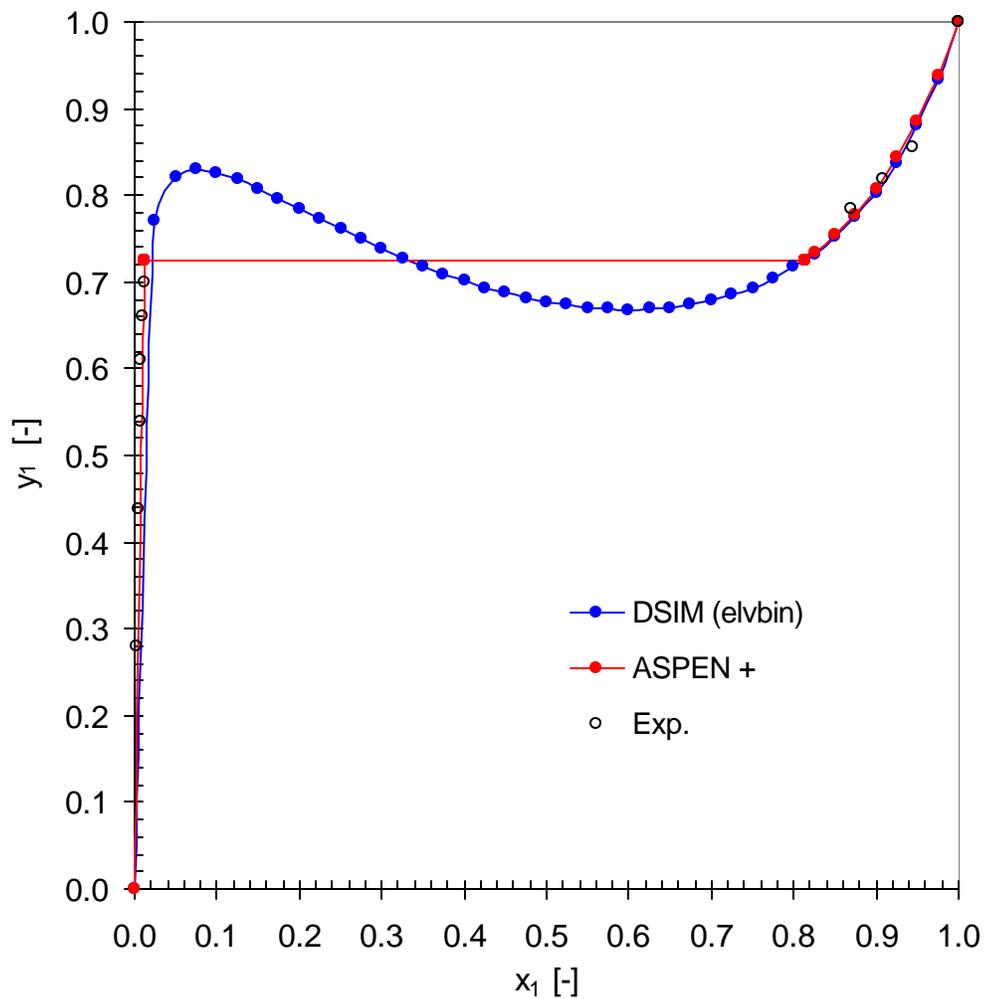


Figura E-8 Equilibrio Vapor-Líquido del Sistema: Acetato de Etilo (1) – Agua (2) a 323.15 K. (Kharin S.E., *et. al*,1968).

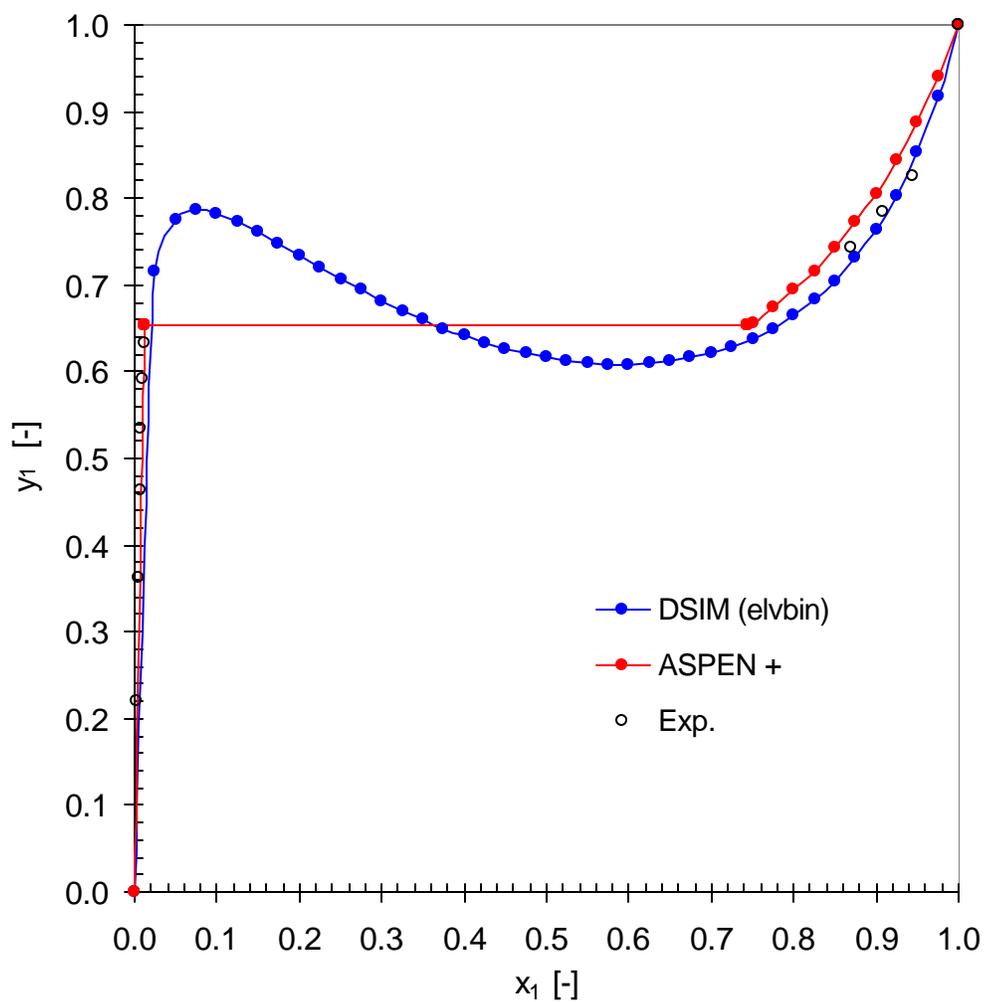


Figura E-9 Equilibrio Vapor-Líquido del Sistema: Acetato de Etilo (1) – Agua (2) a 353.15 K. (Kharin S.E., *et. al*,1968).

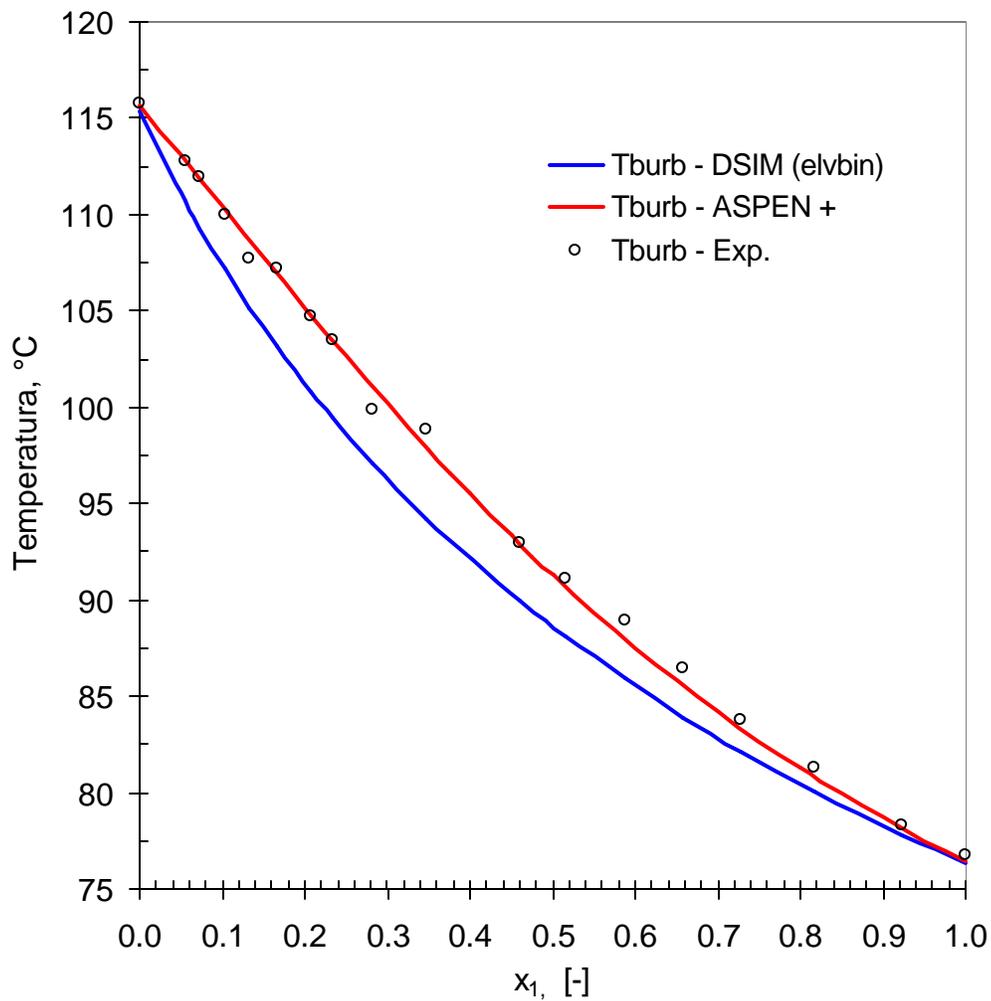


Figura E-10 Equilibrio Vapor-Líquido del Sistema: Etanol (1) – Acido Acético (2) a 0.941 Bar. (Rius A. *et. al*, 1959).

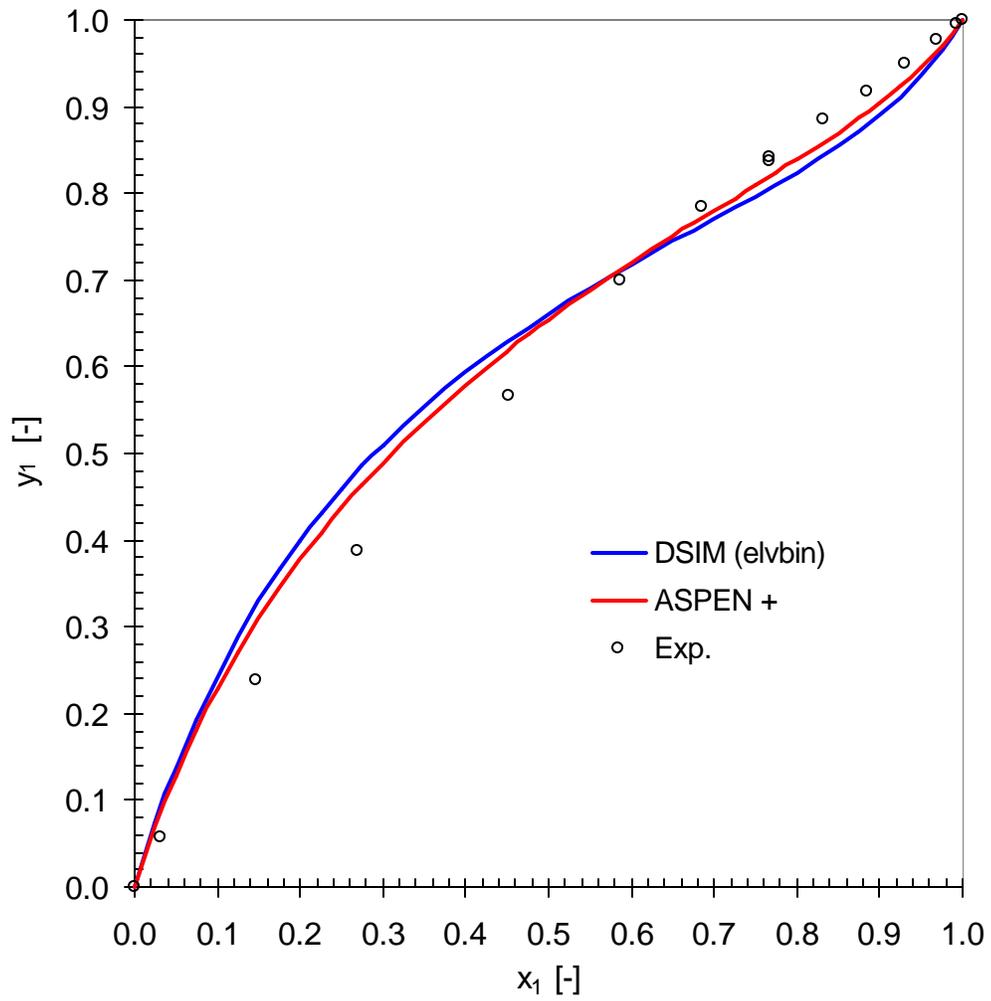


Figura E-11 Equilibrio Vapor-Líquido del Sistema: Agua (1) – Acido Acético (2) a 372.80 K. (Freeman J.R. & Wilson G.M., 1985)

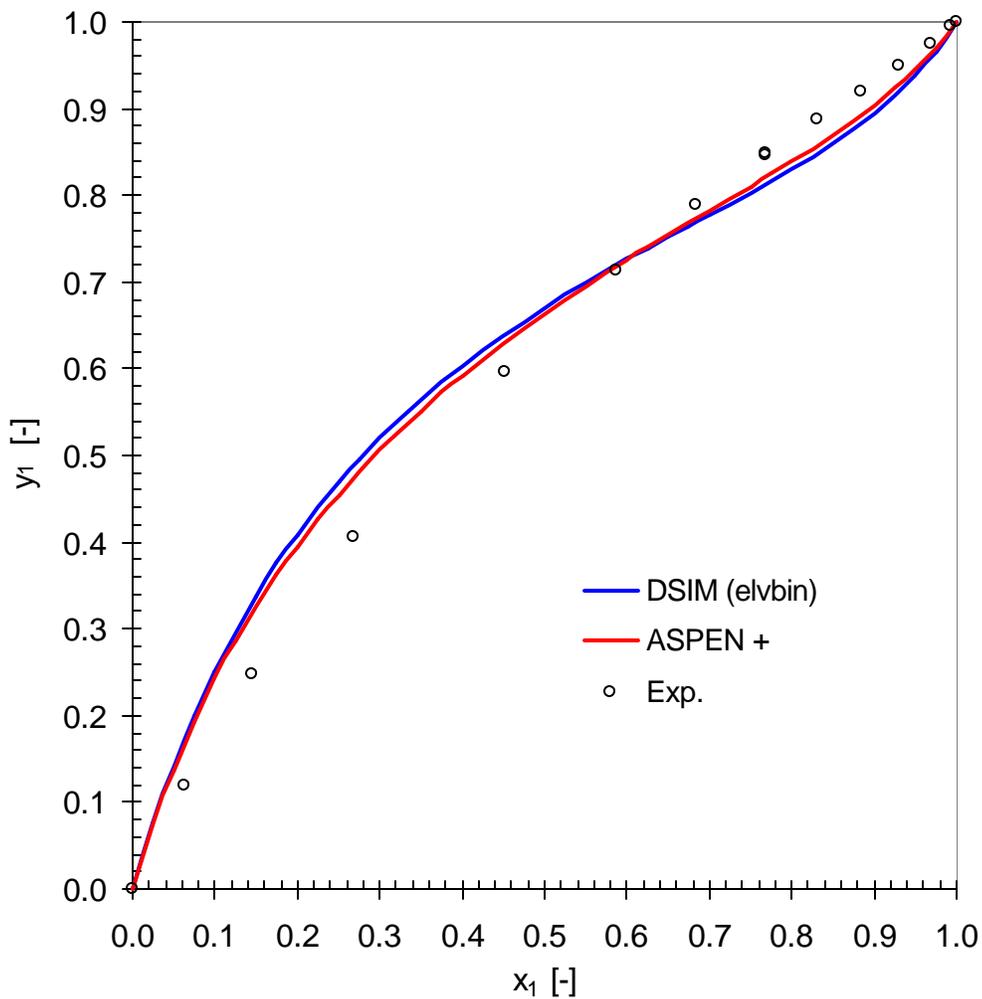


Figura E-12 Equilibrio Vapor-Líquido del Sistema: Agua (1) – Acido Acético (2) a 412.60 K. (Freeman J.R. & Wilson G.M., 1985)

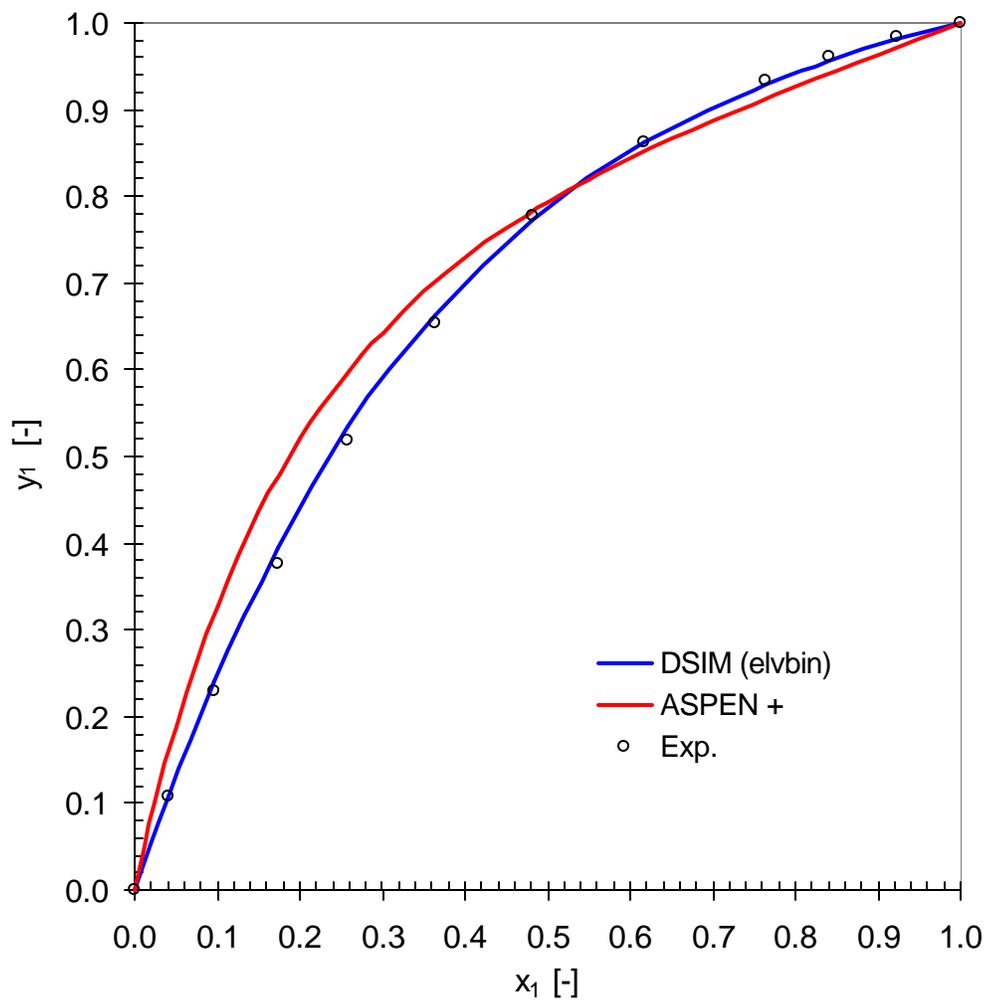


Figura E-13 Equilibrio Vapor-Líquido del Sistema: Acetato de Etilo (1) – Ac. Acético (2) a 0.9865 Bar. (Masahiro Kato, 1988)

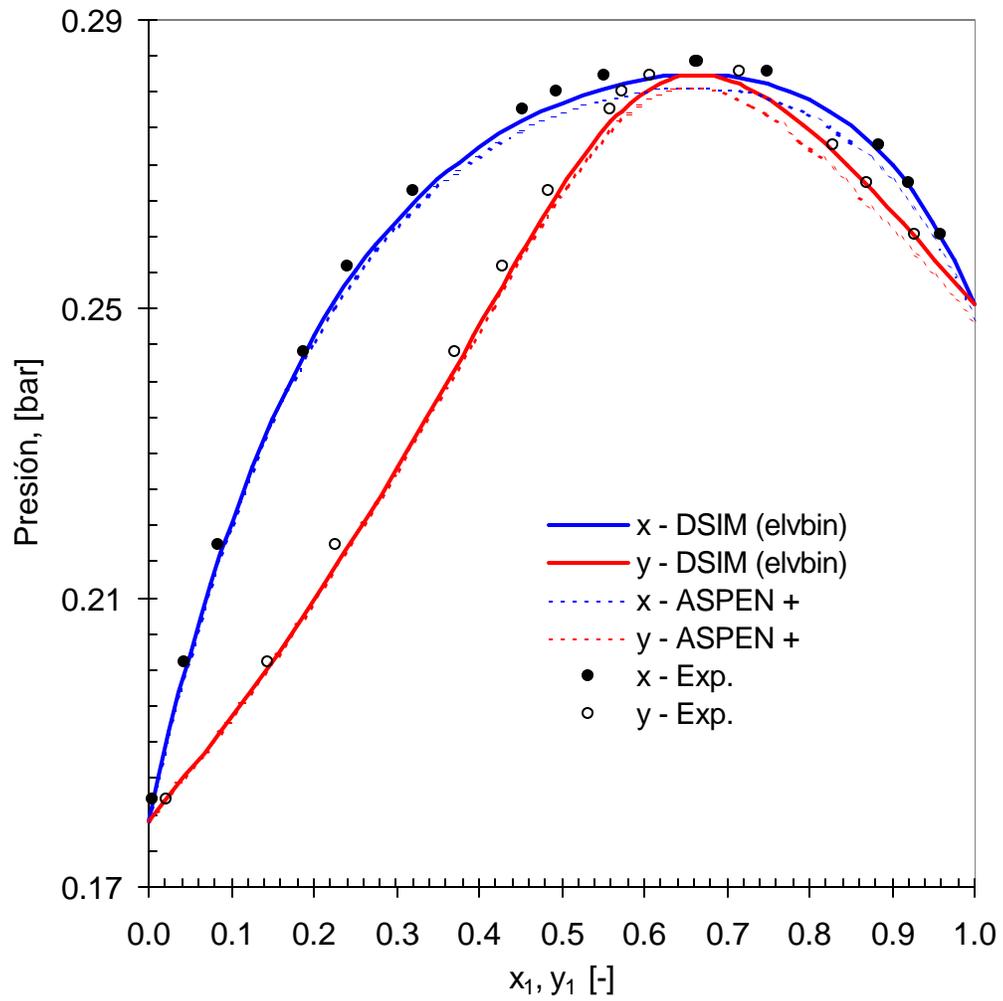


Figura E-14 Equilibrio Vapor-Líquido del Sistema: Etil Acetato (1) - Etanol (2) a 313.15 K. (Mertl. I., 1972).

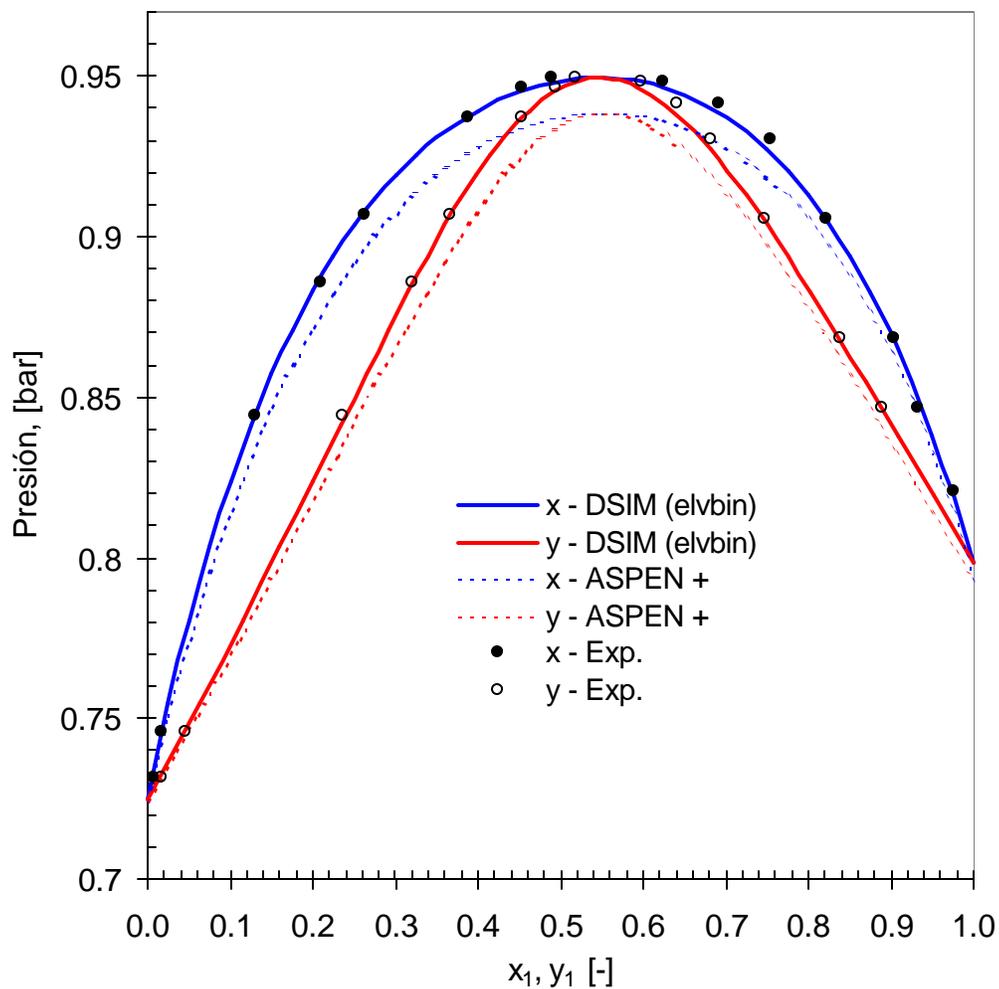


Figura E-15 Equilibrio Vapor-Líquido del Sistema: Etil Acetato (1) - Etanol (2) a 343.15 K. (Mertl. I., 1972).

Gráficas de Paridad para el Sistema Cuaternario:

Ácido Acético(1) – Etanol(2) – Agua(3) y Acetato de Etilo(4).

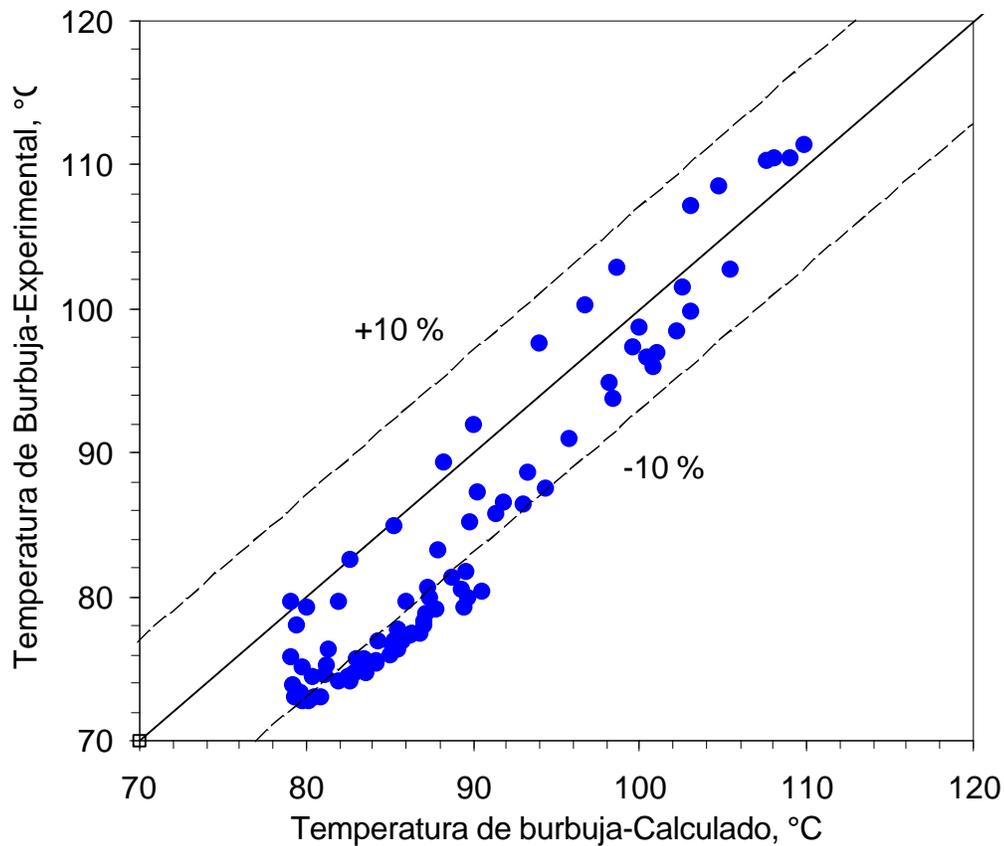


Figura F-1 Gráfico Comparativo de Temperaturas de Burbuja Experimentales con Valores Calculados por el Programa ELVBIN.

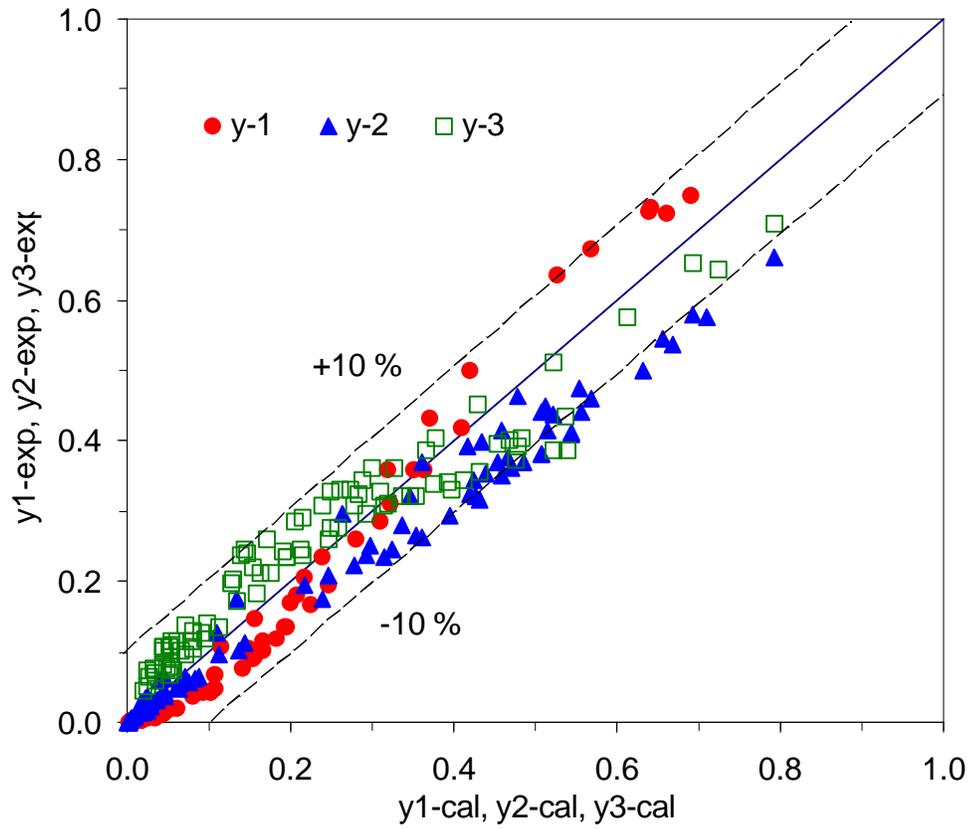


Figura F-2 Gráfico Comparativo de Fracciones Mol en Fase Vapor Experimentales con Valores Calculados por el Programa ELVBIN.

Referencias Bibliográficas

Abrams, D.S. and Prausnitz, J. M., *AIChE J.*, **21**, 116(1975)

ASPEN PLUS Rel. 9.2-1, Aspen Technology, Inc., Ten Park, Cambridge, MA 06141. (<http://www.aspentec.com>)

Block, U. y Hegner, B., *AIChE J.*, **22**, 582 (1976)

Boston, J.F. y Sullivan, S.L., *Can. J. Chem. Engr.*, **52**, 52 (1974)

Boston, J.F., *ACS Symp. Ser.*, No. 124, 135 (1980)

Broyden, C. G., *Math. Comp.*, **19**, 577 (1965)

Burningham, D.W. y Otto, F.D., *Hydrocarbon Processing*, **46**, 163 (1967)

Constantinades A. y Mostoufi, Numerical Methods for Chemical Engineers with MATLAB Applications, *Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.*, 380(2000)

Chao, K. C., y Seader, J. D., *AIChE Journal*, **7**, **4**, 598 (1967)

Dongarra, J.J., J.R. Bunch, C.B. Moler, and G.W. Stewart, *LINPACK Users' Guide*, *SIAM, Philadelphia* (1979).

D'Avila S.G. & Silva R.S.F., *J. Chem. Eng. Data*, **15**, 421(1970)

Freeman J. R. and Wilson G. M., *Aiche Symposium Series No. 244*, Vol. 81, 14(1985)

Friday, J.R. y Smith, B.D., *AIChE J.*, **10**, 698 (1964)

Gonzales C. y Van Ness H. C., *J.Chem. Eng. Data*, **28**, 410(1983)

Gmehling, J. y Onken U., Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series, *DECHEMA, Verlag, Frankfurt*, (1977)

- Hardy, B. W., Holland, C. D., Canik, L. J., y Bauni, H. L., *Hydrocarbon Processing*, 40, No. 12, 161 (1961)
- Hofeling, B. y Seader, J.D., *AIChE J.*, **24**, 1131 (1978)
- Holland, C.D., Multicomponent Distillation, *Prentice-Hall Inc.*, E. wood Cliffs, N. J. (1963).
- Holland, C.D., Fundamentals of Multicomponent Distillation, Chapter 8, *McGraw-Hill*, New York (1981)
- Humphrey, J.L., y A.F. Seibert, New Horizons in Distillation, *Chem. Eng.*, **99**, 86 (1992)
- HYSYS Process V2.2, Hyprotech Ltd., 300 Hyprotech Centre, 111o Centre North, Calgary, Alberta T5E 2R2, Canada. (<http://www.hyprotech.com>)
- Jelinek, J., *Comput. Chem. Engng.*, **12**, 195 (1983)
- Jones, B., A note on the T transformation, *Nolinear Analysis, Theory, Methods and Applications*, **6**, 303(1982)
- Kang, Y. W., y Y. Y. Lee, y W. K. Lee, *J. Chem. Eng. Japan*, **25**, 649(1992)
- Kharin S. E., Pereygin V. M. and Volkov A. G., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. PiShch.Tekhnol*, **4**, 136(1968)
- King, C. J., *Separation Process*, 2nd ed., *McGrawHill*, New York (1980)
- Kister, H. Z., *Distillation Design*, McGraw-Hill (1992)
- Lapidus, L., *Digital Computation for Chemical Engineers*, McGraw-Hill, New York pp. 308-309 (1962)
- Leu A. D. and Robinson D. B., *J. Chem. Data*, **44**, 398 (1999)
- Masahiro Kato, *J. Chem. Eng. Data.*, Vol. 33, **4**, 499(1988)
- Mertl. I., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **37**, 366 (1972)

Myers, A.L. y Seider, W.D., *Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations*, Prentice Hall, 438 (1976)

Naphtali, L.M., "The distillation columns as a large system", paper presented at the AIChE 56th National Meeting, San Francisco, Mayo 16-19 (1965)

Naphtali, L.M. y Sandholm, D.P., *AIChE J.*, **17**, 148 (1971)

Press, W.H., Flannery, B.D., Teukolsky, S.A. y Vetterling, W.T., *Numerical Recipes*, Cambridge Univ. Press (1986)

PRO/II V5.6, Simulation Science Inc., 601 South Valencia Ave., Brea, CA 92621. (<http://www.simsci.com>)

Reid, R.C. y Prausnitz, J.M.
The Properties of gases & liquids
McGraw-Hill Book Compañy, New York, Fourth Edition, 657(1986)

Rehfinger, A., y U. Hoffmann, *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 1605(1990)

Redlich y J.N.S. Kwong, *Chem. Rev.*, **44**, 233(1983)

Rius A., Otero J. L., Macarron A., *Chem. Eng. Sci.*, **10**, 105(1959)

Russell, R.A., *Chem. Eng.*, **90(20)**, 53 (1983)

Seader, J. D. y Henley, Ernest J., *Separation Process Principles* John Wiley & Sons, Inc., New York, 492-642(1998)

Stanley I. Sandler, *Chemical and Engineering Thermodynamics*, John Wiley & Sons, Inc., Third Edition, New York, 423(1998)

Sujata, A.D., *Hydrocarbon Processing*, **40**, 137 (1980)

Tomich T. F., "A New Simulation Method for Equilibrium Stage Process", *AIChE J.*, **16** (2), 229 (1970)

Warren D. Seader, J. D. Seader y Daniel R. Lewin, *Process Design Principle: Syntesis, Analysis and Evaluation*, Chapter 3, pags. 82-83, John Wiley & Sons, Inc., New York (1999)

Wang J.C. y Henke G. E., "*Tridiagonal Matrix for Distillation*", *Hydrocarbon Processing*, Vol. **45**(8), 155 (1966)

Wang J.C. y Wang, Y.L., en R.S. H. Mah y W.D. Seider (eds.) *Foundations of Computer-Aided Chemical Process Design*, American Institute of Chemical Engineers, NY, Vol. II, 123 (1981)

Wang, J.C. y Henke, G.E., *Hydrocarbon Processing*, **45**, 155 (1966)

Yen, L. C., y Alexander, R. E., *AIChE Journal*, *11*, **2**, 335 (1953)