



300618

UNIVERSIDAD LA SALLE

17

24

ESCUELA DE QUIMICA
Incorporada a la U.N.A.M.

SIMULACION RIGUROSA DE OPERACIONES DE SEPARACION MULTITAPAS CON REACCIONES QUIMICAS OCURRIENDO SIMULTANEAMENTE

T E S I S P R O F E S I O N A L
Que para obtener el Título de :
I N G E N I E R O Q U I M I C O
P r e s e n t a :
HORACIO TREVIÑO FRIAS OLVERA
DIRECTOR DE TESIS

M.EN C. JOSE LUIS GONZALEZ D.

México, D.F.

1991



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

Capítulo I	Introducción	2
Capítulo II	Operaciones de separación multietapas donde simultáneamente ocurren reacciones químicas	5
Capítulo III	El algoritmo de resolución	28
Capítulo IV	Casos de estudio	65
Capítulo V	Conclusiones	110
Apéndice A	Guía del usuario	116
Apéndice B	Diagramas de flujo	124
Referencias		128

CAPITULO I

Introducción

Objetivo

En este trabajo se desarrolla un método global riguroso de simulación de equipos de separación multietapas para sistemas multicomponentes que operan a régimen permanente donde simultáneamente pueden ocurrir una o varias reacciones químicas, tanto en la fase vapor como en la fase líquida.

El programa desarrollado en este trabajo permite simular absorbedores, agotadores, absorbecores con rehervidor y torres de destilación con condensador parcial o total, con o sin reacciones químicas. El equipo simulado puede tener cualquier número de adiciones o extracciones de calor y de materia. Además se pueden manejar varias especificaciones en las etapas terminales (condensador y rehervidor). Se pueden incorporar en el cálculo eficiencias de Murphree referidas a la fase vapor para cada componente en cada etapa. Las zonas de reacción en cada fase se pueden limitar a una o varias etapas determinadas.

La inicialización de las variables independientes es llevada a cabo automáticamente dentro del programa. En estos cálculos no se hacen suposiciones de idealidad. Así se garantiza que los valores de inicio estén cerca de la solución y que se logre convergencia con una mayor seguridad. Se pretende que el usuario no necesite proporcionar datos no esenciales para la resolución del problema tales como la condición térmica de las alimentaciones y estimados iniciales de cada una de las variables independientes.

El equilibrio líquido - vapor se maneja rigurosamente con una versión modificada de la ecuación de estado de Peng - Robinson (Melhem et al., 1989). Existe también la opción de considerar al vapor como gas ideal. Otras ecuaciones de estado y modelos de coeficientes de actividad pueden ser incorporados al sistema como subrutinas adicionales.

La versión estándar del programa permite simular equipos de hasta 25 etapas teóricas y 10 componentes. No se maneja la existencia y equilibrio de 2 fases líquidas. Puede haber en cada fase hasta 3 reacciones controladas cinéticamente (que no alcanzan el equilibrio). Los números de etapas teóricas, componentes y reacciones en cada fase se pueden variar fácilmente compilando otra vez el programa. Adicionalmente, el método propuesto se puede usar para simular equipos en los que no ocurran reacciones

químicas.

Equipo utilizado

Este trabajo se realizó en el centro de cómputo de la Escuela de Química de la Universidad La Salle. Se usaron las siguientes herramientas de desarrollo:

- Una computadora personal HP Vectra QS/16S con coprocesador matemático, sistema operativo DOS 4.0 y 1 Mb de memoria.
- Compilador FORTRAN 77 F77-EM/32 versión 3.01 de Lahey Computer Systems Inc.

CAPITULO II

Operaciones de Separación Multietapas donde
Simultáneamente Ocurren Reacciones Químicas

Antecedentes y generalidades

En 1921, A. A. Bockhaus hizo quizá la primera referencia a la destilación reactiva, publicada en una patente describiendo un proceso de esterificación llevado a cabo en una columna de destilación. Leyes y Othmer (1945) y Bermans et al. (1948) estudiaron una reacción de esterificación en una columna de destilación y utilizaron datos experimentales de equilibrio líquido-vapor y relaciones cinéticas y de equilibrio químico para obtener soluciones numéricas para este tipo de problemas. Con el tiempo, han aparecido nuevas aplicaciones de la destilación con reacción y se ha extendido el uso de esta técnica a otras operaciones de separación multietapas, como la absorción y la extracción.

Las operaciones de separación multietapas con reacción o reacciones químicas presentan como verdaderas ventajas las siguientes:

- El crecimiento en el grado de avance de reacciones de acuerdo al principio de Le Chatelier, al estar separando continuamente los productos formados, impidiendo así que se tienda al equilibrio y permitiendo una mayor conversión de los reactivos.

- El hacer posible o más eficiente la separación de mezclas por la introducción de un agente adicional que reacciona selectivamente con alguno de los componentes de la mezcla a separar, para dar un producto con una volatilidad relativa que facilita la separación.

La reacción y separación simultáneas son especialmente favorables, por lo tanto, en sistemas con reacciones relativamente lentas, donde la temperatura y presión de la reacción y de la separación sean compatibles.

Aplicaciones industriales

a) Destilación

Numerosas aplicaciones han sido propuestas (Mikitenko, 1986). Las más viejas conciernen a destilación con reacciones en fase líquida homogénea como:

- Reacciones de esterificación entre el ácido acético y algún alcohol, como metanol, etanol, butanol o butilenglicol.
- Reacciones de transesterificación, como etanol con acetato de butilo o ácido esteárico con acetato de vinilo.
- Reacciones de hidrólisis, como la del anhídrido acético o la del óxido de etileno en etilenglicol.
- Reacciones de saponificación, como la producción de óxido de propileno a partir de propilenclorhidrina y cal (Carra et al., 1979).

Las aplicaciones más recientes de la destilación con reacción se refieren especialmente a reacciones basadas en catálisis heterogénea.

La primera fue la síntesis del metilterbutiléter (MTBE) a partir de isobutano y metanol. El catalizador es una resina sulfónica. Otros ejemplos incluyen reacciones de esterificación, como la formación de teramiléter a partir de metanol e isoamileno, reacciones de cracking, inversas de las reacciones de esterificación, y reacciones de alquilación, como la formación de cumeno a partir de benceno y propileno. En todos estos casos, el problema más importante a resolver es la disposición del catalizador en la zona reaccionante de la columna.

b) Absorción

Dentro de las aplicaciones de la absorción con reacción se tienen:

- La remoción de CO_2 usando una alcanolamina (monoetanolamina, dietanolamina, etc.), del gas que se usa para después producir amoníaco y metanol.
- La purificación de gas natural mediante la absorción de H_2S y CO_2 aprovechando su reacción con alcanolaminas.
- La elaboración de ácido nítrico.

c) Extracción

Entre las aplicaciones de la extracción con reacción se pueden mencionar la extracción de isobuteno con ácido sulfúrico y la separación de los xilenos usando una mezcla de trifluoruro de boro y ácido fluorhídrico.

El modelo matemático

En este trabajo, las ecuaciones que describen equipos continuos de separación multietapas para mezclas multicomponentes se han tomado del modelo de Naphtali y Sandholm (1971) y se han modificado para permitir la inclusión de reacciones químicas cuya

velocidad está controlada cinéticamente en cualquier fase. Se ha intentado hacer un modelo lo más flexible y general posible. Entre otros atributos, las ecuaciones de Rabtali y Sandholm permiten:

- Manejar con un mismo modelo absorbedores, agotadores, torres de destilación y absorbedores con rehervidor.
- El manejo riguroso de soluciones altamente no ideales sin cambios en el método.
- Cualquier cantidad de alimentaciones, extracciones e intercambios de calor en etapas intermedias.
- Incluir eficiencias de Murphree para describir el comportamiento de cada etapa.

Se considera que el equipo que se desea simular es un separador continuo, operando en régimen permanente, que consiste en un número total de etapas NS, arregladas en cascada, que opera a contracorriente. La etapa 1 es la etapa superior del equipo. En torres de destilación, esta etapa representa al condensador. El número de componentes presentes en la mezcla es NC. Estos componentes pueden o no intervenir en una o más reacciones químicas, las cuales pueden tener lugar en la fase líquida o en la fase vapor, en todas las etapas del equipo, o sólo en etapas que conforman zonas de reacción específicas dentro del mismo.

Se ha asumido que cada etapa en donde ocurren reacciones se comporta como un reactor de mezcla completa (CSTR). El grado de avance de cada reacción está dado por las expresiones cinéticas de velocidad de reacción. Para cada reacción los coeficientes estequiométricos son negativos para los reactivos y positivos para los productos.

Las extracciones en cualquier etapa j se especifican por la fracción SL_j (extracción líquida) o SV_j (extracción vapor) que representan con respecto al flujo de la corriente que permanece en el equipo después de la extracción.

La alimentación del componente i en cualquier etapa j se representa por el flujo total $FV_{i,j}$ (alimentación vapor) o $FL_{i,j}$ (alimentación líquida). Para cada corriente de alimentación se asume que la presión con la que entra a la torre es la misma que la presión en la etapa j de la torre. Los intercambios de calor en cada etapa j se representan como Q_j . Su valor es mayor a 0 si se trata de adiciones y menor a 0 si son extracciones.

Para las etapas en las que ocurren reacciones químicas, es necesario conocer el volumen disponible de reacción en cada fase: VH_j es el volumen para reacciones en fase vapor en la etapa j y LH_j es el volumen disponible para reacciones en fase líquida en la etapa j .

Para cada reacción química r que ocurre en cualquier etapa j y en cualquier fase se puede calcular una velocidad de reacción $\eta_{r,j}$ con respecto a un componente del sistema seleccionado arbitrariamente como referencia. Los moles netos de cada componente i del sistema que reaccionan en la reacción r en la etapa j se calculan como:

$$LH_j \nu_{r,i} \eta_{r,j} \quad \text{o} \quad VH_j \nu_{r,i} \eta_{r,j}$$

dependiendo de la fase en la que ocurre la reacción r . El coeficiente estequiométrico de i en la reacción r es $\nu_{r,i}$.

Las ecuaciones de Naphtali y Sandholm que describen el comportamiento de una etapa cualquiera j del separador, modificadas para incluir la presencia de reacciones químicas, son de tres tipos:

I. Balances de materia por componente (NC ecuaciones).

$$M_{i,j} = -(1+SV_j) v_{i,j} - (1+SL_j) l_{i,j} + f_{i,j} + l_{i,j-1} + v_{i,j+1} + VH_j \sum_{rv} (\nu_{rv,i} \eta_{rv,j}) + LH_j \sum_{rt} (\nu_{rt,i} \eta_{rt,j})$$

Donde : el flujo molar líquido por componente es $l_{i,j}$.
 el flujo molar de vapor por componente es $v_{i,j}$.
 $f_{i,j}$ es la alimentación total (líquido + vapor) de i

en la etapa j.

rv y rl son los índices del número de reacciones en las fases vapor y líquida, respectivamente.

II. Balance de energía (1 ecuación).

$$E_j = -(1+SV_j) V_j H_j^V - (1+SL_j) L_j H_j^L + F_j H_j^F + V_{j+1} H_{j+1}^V + L_{j-1} H_{j-1}^L + Q_j$$

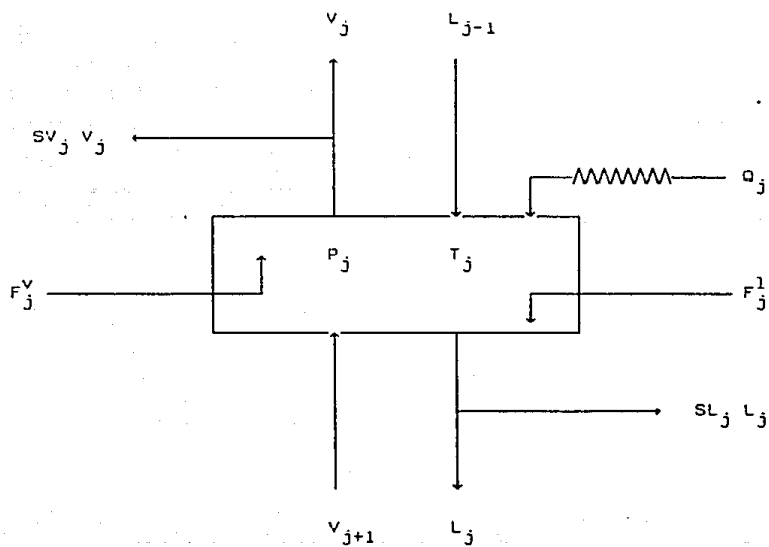
Aquí, L y V representan los flujos molares totales de las fases líquida y vapor respectivamente, F_j es el flujo molar de alimentación en la etapa j y H_j es la entalpía molar de cada corriente.

III. Relaciones de equilibrio líquido - vapor para cada componente (NC ecuaciones).

$$EQ_{i,j} = EF_{i,j} K_{i,j} l_{i,j} V_j / L_j - v_{i,j} + (1 - EF_{i,j}) v_{i,j+1} V_j / V_{j+1}$$

Aquí, EF_{i,j} es la eficiencia de Murphree respecto a la fase vapor del componente i en la etapa j, y K_{i,j} es la constante de equilibrio líquido - vapor del compuesto i en la etapa j.

Fig 1. Representación esquemática de una etapa de equilibrio



Análisis de grados de libertad

Se pueden hacer diferentes selecciones de variables independientes (Holland, 1981). Para este trabajo se han seleccionado como variables independientes los flujos molares por etapa y por componente en las fases líquida y vapor $l_{i,j}$ y $v_{i,j}$, así como las temperaturas de todas las etapas T_j . También son independientes la presión en cada etapa P_j , los flujos molares de alimentación líquida y vapor de cada componente en cada etapa $FL_{i,j}$ y $FV_{i,j}$, las temperaturas de cada corriente de alimentación TFL_j y TFV_j , las cantidades de calor Q_j intercambiadas en cada etapa, las eficiencias de Murphree por componente y por etapa $EF_{i,j}$, y las relaciones de extracción de líquido y de vapor en cada etapa SL_j y SV_j . A diferencia de otros modelos (Holland, 1981), no se introducen nuevas variables independientes al incluir los términos que describen las reacciones químicas que pueden tener lugar en cada etapa.

De acuerdo al planteamiento anterior, se tienen las siguientes variables y relaciones independientes, lo que permitirá conocer el número de grados de libertad para el sistema.

I. Variables independientes		cantidad
Flujos de líquido por componente y por etapa	l	NS x NC
Flujos de vapor por componente y por etapa	v	NS x NC
Temperaturas en cada etapa	T	NS
Presiones por etapa	P	NS
Relaciones de extracción líquidas	SL	NS
Relaciones de extracción vapor	SV	NS
Alimentaciones líquidas por componente y por etapa	FL	NS x NC
Alimentaciones como vapor por componente y por etapa	FV	NS x NC
Temperatura de cada alimentación líquida	TFL	NS
Temperatura de cada alimentación vapor	TFV	NS
Intercambios de calor por etapa	Q	NS
Eficiencias de Murphree por componente y por etapa	EF	NS x NC
Total de variables independientes		NS (5 NC + 7)

II. Variables independientes especificadas		cantidad
Presión en cada etapa	P	NS
Extracciones líquidas	SL	NS
Extracciones de vapor	SV	NS
Alimentaciones líquidas por componente y por etapa	FL	NS x NC
Alimentaciones como vapor por componente y por etapa	FV	NS x NC
Temperatura de cada alimentación líquida	TFL	NS
Temperatura de cada alimentación vapor	TFV	NS
Eficiencias de Murphree por componente y por etapa	EF	NS x NC
Intercambios de calor en cada etapa intermedia	Q	
- Torres de destilación		NS - 2
- Absorbedores con rehervidor		NS - 1
- Absorbedores		NS

Total variables independientes especificadas:

- Torres de destilación

NS (3 NC + 6) - 2

- Absorbedores con rehervidor		NS (3 NC + 6) - 1
- Absorbedores		NS (3 NC + 6)

III. Relaciones adicionales		cantidad
Balances de materia por componente y por etapa	M	NS x NC
Balances de energia por etapa	E	NS
Relaciones de equilibrio por componente y por etapa	EQ	NS x NC
Total relaciones adicionales		NS (2 NC + 1)

Grados de libertad = variables independientes
 - variables independientes especificadas
 - relaciones adicionales

Para cada tipo de equipo que puede ser simulado con este modelo los grados de libertad son:

Absorbedores	0
Absorbedores con rehervidor	1

Las variables independientes especificadas son datos proporcionados por el usuario. Las diferencias en los grados de libertad entre los diferentes equipos se deben a que las cargas térmicas del rehervidor (en absorbedores con rehervidor y columnas de destilación) y del condensador (en columnas de destilación) no necesitan ser conocidas y especificadas como datos por el usuario para poder resolver el problema.

El modelo propuesto permite obtener como solución los valores de los flujos de líquido y de vapor por etapa y por componente y las temperaturas en cada etapa. También permite conocer el número de moles de cada componente que se producen o consumen en cada reacción química que ocurre en cada etapa. Finalmente, para absorbedores con rehervidor, calcula el valor de la carga térmica del rehervidor y para columnas de destilación, obtiene las cargas térmicas en el condensador y en el rehervidor.

Para simular una torre de destilación con condensador total, las funciones error no cambian, si se asume que el destilado líquido sale del condensador en su punto de burbuja.

De los anteriores análisis, se deduce que para simular un absorbedor no se requieren especificaciones adicionales; para absorbedores con rehervidor se necesita una especificación

adicional y para torres de destilación, dos especificaciones adicionales. Se ha buscado que el algoritmo permita simular equipos con una variedad de especificaciones terminales. Para absorbedores con rehervidor se requiere que la especificación se refiera a la última etapa (el rehervidor). En torres de destilación las dos especificaciones pueden referirse a la misma etapa terminal o bien una al condensador y otra al rehervidor. Las especificaciones posibles son :

- 1) Relación de reflujo
- 2) Flujo total de producto (destilado o fondos)
- 3) Reflujo

Todas estas especificaciones son válidas para cualquiera de las dos etapas terminales de una torre de destilación y para el rehervidor en un absorbedor con rehervidor.

Adicionalmente, el algoritmo permite especificar temperaturas en etapas intermedias. En estos casos, la especificación de la temperatura sustituye a la ecuación de balance de energía en esa etapa.

En general, para cualquier especificación, la función que describe la relación y que en la solución del problema debe valer cero es:

f (especificación) = valor real de la variable - valor especificado

Para la resolución de un problema de simulación en cualquiera de los equipos de separación mencionados, las funciones se agrupan por etapa. Esto significa que en una etapa j las primeras NC funciones son los balances de materia por componente, después aparece la función de balance de energía y finalmente las NC relaciones de equilibrio.

Si el equipo no es un absorbedor, después del ordenamiento para las NS ($2NC + 1$) funciones anteriores (los balances de materia por componente, los balances de energía y las relaciones de equilibrio por componente para todas las NS etapas) se agregan la o las dos funciones de especificación terminales necesarias para que el sistema de ecuaciones a resolver quede completamente determinado.

El modelo del balance de materia para una etapa

En general, se puede decir que en la solución del problema, para cada función de balance de materia, el número de moles del compuesto i que entran a la etapa j desde las etapas adyacentes $j-1$ (como vapor) y $j+1$ (como líquido), más el número de moles de i alimentadas a la etapa j (como líquido y como vapor) desde el exterior, más el número neto de moles de i formadas en la etapa j

por las reacciones químicas que ahí ocurran es igual al número de moles de i que salen de la etapa j .

Expresiones cinéticas

Las reacciones químicas que pueden ocurrir en una etapa se pueden representar de acuerdo a :



Se considera para este ejemplo que A y B son reactivos y C y D son productos. Esta ecuación se puede transformar en una expresión del tipo de un balance de materia:

$$a A + b B + c C + d D = 0$$

Los coeficientes de los reactivos, a y b , son considerados negativos y los de los productos, c y d , positivos.

Si se expresa el balance anterior en función de un mol de un componente de referencia, en base al cual están dados los datos de velocidad de reacción, se tiene:

$$\nu_A A + \nu_B B + \nu_C C + \nu_D D = 0$$

Por ejemplo, si A es el componente de referencia:

$$\nu_A = a/|a| = -1 \quad \nu_B = b/|a| \quad \nu_C = c/|a| \quad \nu_D = d/|a|$$

Al introducir los datos cinéticos al simulador se debe elegir un compuesto de referencia para cada reacción. Todos los coeficientes estequiométricos son divididos entre el valor absoluto del coeficiente estequiométrico de referencia.

La expresión para la velocidad de la reacción r viene dada por la siguiente ecuación cinética:

$$\eta_r = k_{0,r} \exp(-E_{a,r}/RT) \prod_i C_i^{m_{i,r}} \quad i = 1, \dots, NC$$

Aquí, η_r es el número de moles del compuesto de referencia que se consumen o se forman por unidad de tiempo y unidad de volumen, $k_{0,r}$ es el factor de frecuencia, y $E_{a,r}$ es la energía de activación de la reacción. La concentración de cada componente en moles por unidad de volumen es C_i . El exponente al que está elevada la concentración de cada componente i en la expresión cinética de la reacción r es $m_{i,r}$. Este valor indica el orden de la reacción r respecto a i .

La concentración de un reactivo o producto en una etapa dada j está expresada en función del flujo molar de ese componente (líquido o vapor) en la etapa j , del flujo molar total de la fase

donde ocurre la reacción r en la etapa j y del volumen molar específico v^L o v^V de la fase donde tiene lugar la reacción en esa etapa:

$$C_{i,j} = l_{i,j} / (v_j^L L_j) \quad \text{o} \quad C_{i,j} = v_{i,j} / (v_j^V V_j)$$

La expresión cinética para la misma reacción de ejemplo queda así:

$$\eta_r = k_0 r \exp(-E_{a,r}/RT) \prod_i (n_i / (N v))^{a_i, r} \quad i = 1, \dots, NC$$

Aquí, n_i es el flujo molar de cada componente en una fase y etapa dadas, N es el flujo total molar de la misma fase en la misma etapa y v es el volumen molar de la fase en la etapa dada.

Las reacciones reversibles se modelan como dos reacciones separadas donde la reacción inversa tiene siempre un valor de k_0 menor a cero. Los coeficientes estequiométricos en una reacción inversa mantienen los mismos signos que en la reacción directa. El componente de referencia es también el mismo en la reacción inversa que en la directa.

Se pueden generalizar las bases anteriores para permitir la representación de reacciones químicas múltiples en cada etapa. Sólo es necesario considerar las expresiones cinéticas de todas

las reacciones en cada fase que tienen lugar en una etapa dada.

El número neto de moles de un componente i que se forman por reacciones químicas en una etapa dada j se incluye dentro de los balances de materia por etapa y por componente y está dado por:

$$LH_j \sum_{rl} \nu_{r,i} \eta_{r,i,j} + VH_j \sum_{rv} \nu_{r,i} \eta_{r,i,j}$$

Aquí, cada sumatoria es para todas las reacciones rv en fase vapor y rl en fase líquida; $\nu_{r,i}$ son los coeficientes estequiométricos del componente i en cada reacción referidos al compuesto de referencia y LH_j y VH_j son los volúmenes que ocupan las fases líquida y vapor en la etapa j . Estos volúmenes son datos proporcionados por el usuario con base en datos de diseño del equipo que se desea simular, como son el diámetro de la columna, la distancia entre etapas y la altura del líquido sobre la etapa.

Cálculo de entalpías

En este trabajo se considera que la entalpía molar de una corriente líquida o vapor en la etapa j se puede expresar como la suma de dos partes:

$$H_j = H_j^1 + \Delta H_j$$

El primer término en el miembro derecho de la ecuación es la

entalpía molar de la mezcla como gas ideal a la temperatura de la etapa j y a la presión de una atmósfera. Esta cantidad está a su vez dada por la ecuación:

$$H_j^I = 1/N_j \sum_i n_i (H_i^0 + \int_{T_0}^{T_j} C_{p,i} dT)$$

Aquí, n_i es el flujo molar por componente en una fase dada y N_j es el flujo molar total en esa fase en la etapa j . H_i^0 es el valor de la entalpía de formación del componente i como gas ideal a una temperatura de referencia T_0 y $\int C_{p,i} dT$ es el cambio de entalpía de i como gas ideal entre la temperatura de referencia y la temperatura real de la etapa T_j , a la presión de 1 atm. Tanto T_0 como H_i^0 son proporcionadas por el usuario.

El segundo término del miembro derecho de la expresión para H_j es la entalpía molar en exceso de la mezcla, a la temperatura T_j y con la composición de la mezcla en esa etapa, respecto a la entalpía de la mezcla considerada como gas ideal en las mismas condiciones. Si la fase vapor se toma como gas ideal, la entalpía en exceso vale cero. Si la mezcla líquida se considera ideal, y no es afectada por la presión, la entalpía molar en exceso para el líquido equivale al calor latente de vaporización molar de la mezcla líquida, con signo negativo.

Si las mezclas (tanto de vapores como de líquidos) se consideran no ideales, entonces la entalpía en exceso para una

fase dada se puede calcular a partir de la forma apropiada de la ecuación de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta H_i = - R T^2 \partial (\ln f_i) / \partial T$$

y de aquí:

$$\Delta H = 1/N \sum_i n_i \Delta H_i$$

La fugacidad parcial del componente i en una fase determinada es f_i , R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta, n_i es el número de moles de i presentes en la fase de interés y N es el total de moles en la misma fase.

La expresión para la fugacidad de cada componente se puede obtener de una ecuación de estado (Soave, Peng - Robinson, Benedict - Webb - Rubin, etc.), de correlaciones empíricas basadas en datos experimentales, y en el caso de los líquidos, también a partir de modelos de coeficientes de actividad (ec. de Wilson, ASOG, UNIFAC, NRTL, UNIQUAC).

Relaciones de equilibrio

En equipos de separación reales generalmente no se alcanza un estado de equilibrio entre las fases líquida y vapor que abandonan cada etapa. Una medida de la no idealidad en esta situación es la

eficiencia de Murphree referida a la fase vapor, la cual está definida como:

$$EF_{i,j} = (y_{i,j} - y_{i,j+1}) / (K_{i,j} x_{i,j} - y_{i,j+1})$$

En la ecuación anterior las variables $y_{i,j}$ y $y_{i,j+1}$ denotan las fracciones mol reales del componente i en el vapor que sale de las etapas j y $j+1$, y el producto $K_{i,j} x_{i,j}$ es la fracción mol de i en el vapor que saldría de la etapa j si las fases líquida y vapor en dicha etapa estuvieran en equilibrio.

Para el modelo propuesto se requieren como datos las eficiencias de Murphree por componente y por etapa. Estos valores pueden ser conocidos individualmente, o se puede usar una misma eficiencia de Murphree en cada etapa o bien se puede suponer un comportamiento ideal, asignando a todas las eficiencias de Murphree un valor de 1.

El cálculo de las constantes de equilibrio líquido-vapor de cada componente en cada etapa se puede hacer a partir de la Ley de Raoult si se supone idealidad en ambas fases, de la evaluación de coeficientes de fugacidad usando ecuaciones de estado en una o en las dos fases, de datos experimentales y correlaciones empíricas y, mediante un método mixto, utilizando un modelo de coeficiente de actividad para el líquido y obteniendo la fugacidad del vapor con una ecuación de estado o suponiendo que es un gas ideal.

CAPITULO III

El Algoritmo de Resolución

Generalidades

De manera general, los algoritmos para simular equipos de separación multietapas se incluyen dentro de estos tipos:

Métodos cortos	métodos rigurosos simplificados
	métodos empíricos

Métodos rigurosos	etapa por etapa
	métodos de partición
	métodos de relajación
	métodos globales

En general, los métodos cortos sirven para resolver problemas de separación en sistemas ideales o con muy poca desviación de la idealidad, así como para generar valores aproximados iniciales de las variables de diseño.

De entre los métodos rigurosos, los métodos etapa por etapa, como el de Lewis - Matheson y el de Thiele - Geddes se emplearon

mucho en el pasado, antes del uso intensivo de las computadoras para resolver estos problemas. Los métodos de partición, como los de Wang - Henke y Burningham - Otto, al resolver y corregir secuencialmente las variables independientes, requieren de poca memoria al usarse en una computadora y emplean técnicas muy eficientes para la resolución de ecuaciones; sin embargo, no son flexibles al manejar distintas especificaciones y tienen problemas de convergencia en sistemas altamente no ideales. Los métodos de relajación ofrecen seguridad en la convergencia, pero al aproximarse a la solución, se vuelven progresivamente más lentos para llegar a ella.

El algoritmo de simulación propuesto en este trabajo es un algoritmo riguroso de solución global. Esto significa que todas las ecuaciones se resuelven simultáneamente. Los métodos de este tipo son recomendados para sistemas cuyos componentes forman soluciones altamente no ideales y para equipos con gran número de etapas, gran número de alimentaciones y extracciones laterales, y relativamente pocos componentes. Permiten manejar con facilidad un gran número de especificaciones diferentes y su velocidad de convergencia es muy rápida al irse aproximando a la solución. Su principal desventaja es la necesidad de buenos estimados iniciales para garantizar la convergencia. Este inconveniente se ha remediado en este trabajo con un algoritmo robusto de inicialización automática interna.

Los métodos para resolver sistemas de ecuaciones simultáneas no lineales generalmente llegan a la solución iterativamente a partir de un estimado inicial para los valores de las incógnitas. En los últimos años se han desarrollado diversas técnicas para resolver este tipo de sistemas, apoyadas en el creciente poder de cálculo de los equipos de cómputo. En general, si se considera un sistema de n ecuaciones algebraicas no lineales con n incógnitas, entonces, en la solución se tiene:

$$F(X) = 0$$

donde F es el vector de las ecuaciones, y X es el vector de los valores de las incógnitas. Todos los procedimientos iterativos de resolución se basan en el uso de correcciones sucesivas para cada solución aproximada generada en la iteración anterior. El vector de correcciones es una transformación lineal del correspondiente vector de funciones F .

La nueva solución aproximada es:

$$X_{i+1} = X_i - H_i F_i t_i$$

donde i es el contador de iteraciones, $F_i = F(X_i)$, H_i es una matriz de tamaño $n \times n$ determinada por la técnica empleada y t_i es

un factor de escalamiento, cuya inclusión, aunque requiere de cálculos adicionales, hace más estable el algoritmo y facilita su convergencia.

Si el Jacobiano del vector de funciones F se representa por J , se pueden definir, entre otras, las siguientes técnicas de resolución:

Método de Newton-Raphson

$$H = J^{-1}$$

Método de descenso acelerado

$$H = J^T, \quad t > 0$$

Método de Levenberg-Marquardt

$$H = (J^T J + \lambda I)^{-1} J^T,$$

$$t = 1.0, \quad \lambda \geq 0,$$

$$I = \text{matriz identidad}$$

En los métodos anteriores se puede sustituir la evaluación analítica de las derivadas parciales contenidas en el Jacobiano por la diferenciación numérica. Además, puede sustituirse la evaluación numérica o analítica del Jacobiano en cada iteración por métodos de actualización aproximados como los de Broyden, Broyden - Householder y Schubert. Una alternativa final en este aspecto son los métodos híbridos para actualizar el Jacobiano, en los que las derivadas parciales difíciles o imposibles de calcular se aproximan con alguno de los métodos anteriores y las derivadas restantes se obtienen analíticamente (Lucia y Macchietto, 1983; Lucia, 1985). El Jacobiano se obtiene finalmente sumando la matriz

de las derivadas calculadas y la matriz de las derivadas aproximadas.

En particular, el método de Newton - Raphson ha sido la base para resolver por largo tiempo, los problemas de simulación en equipos de separación multietapas. Este método es confiable si se dispone de un buen estimado inicial para las incógnitas. En las cercanías de la solución converge cuadráticamente si el Jacobiano se evalúa (analítica o numéricamente) en cada iteración . Esto significa que el error en una iteración es proporcional al cuadrado del error en la iteración anterior. Si se usan métodos de aproximación para el Jacobiano, la convergencia es sólo superlineal.

El método de descenso acelerado tiene un mayor rango de convergencia que el método de Newton-Raphson. Esto significa que puede llegar a la solución a partir de peores estimados iniciales que el método de Newton-Raphson. Sin embargo, su convergencia hacia la solución es sólo lineal. Esto lo hace demasiado lento.

El uso del factor ajustable λ permite al método de Levenberg-Marquardt combinar las mejores características de los métodos de Newton-Raphson y de descenso acelerado. Si λ vale 0, entonces se convierte en el método de Newton-Raphson y al incrementar su valor, tiende a convertirse en el método de descenso acelerado. En general, resulta un método confiable y rápido. Presenta como

desventajas el riesgo de poder converger hacia un mínimo local donde $F(\mathbf{X})$ no sea cero, el que λ no pueda ser determinado analíticamente, y el hecho de que si \mathbf{J} es una matriz dispersa, el producto $\mathbf{J}^T \mathbf{J}$ por lo general no será otra matriz dispersa.

Todos los métodos anteriores se caracterizan por tener una región de convergencia local, o extendida en el mejor de los casos. Existen nuevos métodos que permiten garantizar la convergencia hacia la solución sin importar qué tan lejos estén los estimados iniciales de las soluciones finales. Entre ellos están los métodos de homotopía.

Básicamente, una homotopía es una transformación o deformación de un sistema de n ecuaciones difíciles de resolver que podemos representar como $F(\mathbf{X}) = 0$, usando otro sistema cuya solución es conocida o fácil de calcular $G(\mathbf{X}) = 0$. La unión entre ambas funciones se realiza mediante un parámetro adicional t , que se introduce como medida en el seguimiento de la curva que une los estimados iniciales \mathbf{X}_0, t_0 , con la solución final \mathbf{X}, t . La homotopía $H(\mathbf{X}, t)$ debe cumplir entonces con estas condiciones:

$$\begin{aligned} H(\mathbf{X}_0, t_0) &= G(\mathbf{X}_0) = 0 && \text{(inicio)} \\ H(\mathbf{X}, t) &= F(\mathbf{X}) = 0 && \text{(solución)} \end{aligned}$$

Dos ejemplos específicos de homotopías son:

- la homotopía de punto fijo, $H(\mathbf{X}, t) = t F(\mathbf{X}) + (1 - t)(\mathbf{X} - \mathbf{X}_0)$

- la homotopia de Newton, $H(\mathbf{X}, t) = t \mathbf{F}(\mathbf{X}) + (1 - t)(\mathbf{F}(\mathbf{X}) - \mathbf{F}(\mathbf{X}_0))$

En los dos casos, $t_0 = 0$, y en la solución, $t = 1$.

El uso de los métodos de homotopia implica el subdividir el problema principal en varios subproblemas, cuya resolución es el recorrido gradual de la trayectoria de la homotopia desde los estimados iniciales hasta la solución final.

La homotopia de Newton se ha usado para simular columnas de destilación con reacción (Chang y Seader, 1988). Sin embargo, es menos eficiente y más lenta que el algoritmo desarrollado aquí.

Implantación del algoritmo

En este trabajo se ha buscado desarrollar un algoritmo a la vez rápido, flexible y seguro para simular equipos de separación con reacciones químicas simultáneas. Se han buscado aprovechar las características de rápida convergencia del método de Newton-Raphson para resolver estos problemas. Para contrarrestar lo que se considera la mayor debilidad de este método, se ha hecho una forma de inicialización eficiente y que demostró ser altamente confiable al resolver los problemas de prueba del algoritmo.

Se deben determinar cuáles son los datos que debe proporcionar

el usuario y su forma de entrada; seleccionar el o los métodos de cálculo de propiedades termodinámicas y establecer los criterios de convergencia. También se deben fijar la forma de inicializar las variables independientes, el número máximo de iteraciones permitido y la forma y frecuencia con que se actualiza el Jacobiano.

a) La construcción del Jacobiano

El método de Newton - Raphson, propuesto en este trabajo para resolver el sistema de ecuaciones no lineales que describe completamente al equipo que se desea simular, usa el Jacobiano del sistema. La estructura de esta matriz está determinada por el ordenamiento que se haga de las ecuaciones y las variables del sistema. Naphtali y Sandholm (1971) propusieron agrupar las ecuaciones y las variables por etapa. En este trabajo las funciones F y las variables X también se agrupan por etapa, pero con algunas variantes respecto al ordenamiento original.

Las funciones error utilizadas son:

- NS \times NC balances de materia por componente y etapa ($M_{i,j}$)
- NS balances de energía por etapa (E_j)
- NS \times NC relaciones de equilibrio por componente y

etapa ($EQ_{i,j}$)

NC es el número de componentes en el sistema

NS es el número de etapas teóricas en el equipo

Las variables independientes son:

NS x NC flujos molares de vapor por componente y etapa

NS temperaturas por etapa

NS x NC flujos molares de líquido por componente y etapa

Según el tipo de equipo, después de las NS ($2 \text{ NC} + 1$) ecuaciones anteriores se añaden 1 o 2 especificaciones terminales (ES_1 o ES_1 y ES_2). Si esto sucede, también se agregan 1 o 2 variables independientes adicionales al vector X (Q_{NS} o Q_1 y Q_{NS}). El ordenamiento de las variables señala el orden en el que cada función es diferenciada para construir el Jacobiano.

$$X = \{(v_{1,j}, \dots, v_{NC,j}, T_j, l_{1,j}, \dots, l_{NC,j})_{j=1, \dots, NS}, Q_1, Q_{NS}\}^T$$

$$F = \{(M_{1,j}, \dots, M_{NC,j}, E_j, EQ_{1,j}, \dots, EQ_{NC,j})_{j=1, \dots, NS}, ES_1, ES_{NS}\}^T$$

Para una etapa dada j , las ecuaciones de balance de materia por componente $M_{i,j}$, las ecuaciones de balance de energía E_j y las relaciones de equilibrio por componente $EQ_{i,j}$ dependen solamente

de las variables independientes de las etapas $j - 1$, j y $j + 1$. Al diferenciar estas funciones para todas las etapas en el orden propuesto, se genera un Jacobiano con estructura de bloques tridiagonal casi en banda (llamada matriz BTB), donde cada bloque es una submatriz de tamaño $(2 NC + 1) \times (2 NC + 1)$. Los restantes elementos del Jacobiano son todos cero y no necesitan ser almacenados ni tampoco tomados en cuenta durante el proceso de resolución.

El Jacobiano con estructura BTB está formado por tres tipos de submatrices. En todos los casos, $i = 1, \dots, NC$.

- Las submatrices A_j ($j = 2, \dots, NS$) están formadas por las derivadas de las funciones $M_{i,j}$, E_j y $EQ_{i,j}$ con respecto a las variables independientes de la etapa $j - 1$: $v_{i,j-1}$, T_{j-1} , $l_{i,j-1}$.

- Las submatrices B_j ($j = 1, \dots, NS$) están formadas por las derivadas de $M_{i,j}$, E_j y $EQ_{i,j}$ con respecto a las variables independientes de la etapa j : $v_{i,j}$, T_j , $l_{i,j}$.

- Las submatrices C_j ($j = 1, \dots, NS - 1$) están formadas por las derivadas de $M_{i,j}$, E_j y $EQ_{i,j}$ con respecto a las variables independientes de la etapa $j + 1$: $v_{i,j+1}$, T_{j+1} , $l_{i,j+1}$.

Si el equipo que se desea simular es un absorbedor, el Jacobiano completo tiene una estructura BTB. Si se trata de un absorbedor con rehervidor o de una torre de destilación, entonces

El Jacobiano debe incluir también las derivadas de la o las ecuaciones de especificación terminales necesarias. Siguiendo el procedimiento de Buzzi Ferraris (1981), se agregan estas ecuaciones como filas al final del Jacobiano y las variables independientes adicionales como columnas a la derecha del mismo. Un tratamiento exactamente igual permitiría agregar ecuaciones que relacionaran variables en etapas no adyacentes, incluyendo aquéllas que describirían columnas interconectadas, y ecuaciones de especificaciones para etapas intermedias.

Si se requiere agregar ecuaciones para las especificaciones terminales, el Jacobiano completo tiene entonces una estructura de bloques tridiagonal casi en banda con bordes (una matriz BBD). En este caso aparecen las siguientes nuevas submatrices:

- La submatriz **S**, que contiene las derivadas de la o las ecuaciones de especificación terminales con respecto a las variables $v_{i,j}$, T_j y $l_{i,j}$. Sus dimensiones pueden ser $1 \times NS$ ($2 NC + 1$) o $2 \times NS$ ($2 NC + 1$).

- La submatriz **R**, que contiene las derivadas de las ecuaciones $M_{i,j}$, E_j y $EQ_{i,j}$ con respecto a las variables independientes Q_{NS} o Q_1 y Q_{NS} . Sus dimensiones son de NS ($2 NC + 1$) \times 1 o NS ($2 NC + 1$) \times 2.

- La submatriz **T**, que contiene las derivadas de la o las ecuaciones de especificación terminales con respecto a las variables Q_{NS} o Q_1 y Q_{NS} . Sus dimensiones son 1×1 o 2×2 .

Las submatrices que forman el Jacobiano

Las submatrices **A**, **B** y **C** son todas de tamaño $(2 NC + 1) \times (2 NC + 1)$. Para todos los tipos de derivadas que forman estas submatrices, $i = 1, \dots, NC$; $k = 1, \dots, NC$; $j = 1, \dots, NS$. Las submatrices A_1 y C_{NS} no existen.

$\delta_{i,k}$ es la llamada delta de Kronecker: $\delta_{i,k} = 1$ si $i = k$
 $\delta_{i,k} = 0$ si $i \neq k$

$$L_j = \sum_i l_{i,j}$$

$$V_j = \sum_i v_{i,j}$$

$K_{i,j}$ es la constante de equilibrio liquido-vapor del componente i en la etapa j .

ΔH_j^L y ΔH_j^V son los valores de la entalpia en exceso de la mezcla en la fase líquida y vapor en la etapa j , respectivamente.

$\eta_{r,j}$ es número de moles del compuesto de referencia formadas o consumidas en la etapa j por la reacción r por unidad de volumen y unidad de tiempo.

LH_j y VH_j son los volúmenes en la etapa j ocupados por cada fase donde tienen lugar la o las reacciones químicas.

$EF_{i,j}$ es la eficiencia de Murphree referida al vapor para el componente i en la etapa j .

C_{p_i} es la capacidad calorífica del componente i como gas ideal

a presión constante de 1 atm.

H_i^0 es la entalpía molar de formación de i como vapor a la presión de 1 atm y a una temperatura dada de referencia T_0 .

La submatriz **A**

$$\partial M_{i,j} / \partial v_{k,j-1} = 0$$

$$\partial M_{i,j} / \partial T_{j-1} = 0$$

$$\partial M_{i,j} / \partial l_{k,j-1} = \delta_{i,k}$$

$$\partial E_j / \partial v_{k,j-1} = 0$$

$$\partial E_j / \partial T_{j-1} = \sum_i (l_{i,j-1} C_{P_i}) + L_{j-1} \partial \Delta H_{j-1}^L / \partial T_{j-1}$$

$$\partial E_j / \partial l_{k,j-1} = H_k^0 + \int_{T_0}^{T_{j-1}} C_{P_k} dT + L_{j-1} \partial \Delta H_{j-1}^L / \partial l_{k,j-1} + \Delta H_{j-1}^L$$

$$\partial EQ_{i,j} / \partial v_{k,j-1} = 0$$

$$\partial EQ_{i,j} / \partial T_{j-1} = 0$$

$$\partial EQ_{i,j} / \partial l_{k,j-1} = 0$$

La submatriz **B**

$$\partial M_{i,j} / \partial v_{k,j} = -(1 + SV_j) + v_{H_j} \sum_{r,v} (v_{r,v,i} \partial \eta_{r,v,j} / \partial v_{k,j})$$

$$\partial M_{i,j} / \partial T_j = v_{H_j} \sum_{r,v} (\nu_{rv,i} \partial \eta_{rv,j} / \partial T_j) + \\ LH_j \sum_{r,l} (\nu_{rl,i} \partial \eta_{rl,j} / \partial T_j)$$

$$\partial M_{i,j} / \partial l_{k,j} = -(1 + SL_j) + LH_j \sum_{r,l} (\nu_{rl,i} \partial \eta_{rl,j} / \partial l_{k,j})$$

$$\partial E_j / \partial v_{k,j} = -(1 + SV_j) (H_k^0 + \int_{T_0}^{T_j} C_{P_k} dT + v_j \partial \Delta H_j^v / \partial v_{k,j} + \Delta H_j^v)$$

$$\partial E_j / \partial T_j = -(1 + SV_j) (\sum_i (v_{i,j} C_{P_i}) + v_j \partial \Delta H_j^v / \partial T_j) - \\ (1 + SL_j) (\sum_i (l_{i,j} C_{P_i}) + L_j \partial \Delta H_j^l / \partial T_j)$$

$$\partial E_j / \partial l_{k,j} = -(1 + SL_j) (H_k^0 + \int_{T_0}^{T_j} C_{P_k} dT + L_j \partial \Delta H_j^l / \partial l_{k,j} + \Delta H_j^l)$$

$$\partial EQ_{i,j} / \partial v_{k,j} = EF_{i,j} l_{i,j} (K_{i,j} + v_j \partial K_{i,j} / \partial v_{k,j}) / L_j - \delta_{i,k} + \\ (1 - EF_{i,j}) v_{i,j+1} / v_{j+1}$$

$$\partial EQ_{i,j} / \partial T_j = EF_{i,j} l_{i,j} v_j (\partial K_{i,j} / \partial T_j) / L_j$$

$$\partial EQ_{i,j} / \partial l_{k,j} = (EF_{i,j} v_j / L_j) (K_{i,j} \delta_{i,k} + l_{i,j} \partial K_{i,j} / \partial l_{k,j} - \\ K_{i,j} l_{i,j} / L_j)$$

La submatriz C

$$\partial M_{i,j} / \partial v_{k,j+1} = \delta_{i,k}$$

$$\partial M_{1,j} / \partial T_{j+1} = 0$$

$$\partial M_{1,j} / \partial l_{k,j+1} = 0$$

$$\partial E_j / \partial v_{k,j+1} = H_k^0 + \int_{T_0}^{T_{j+1}} C_{p,k} dT + v_{j+1} \partial \Delta H_{j+1}^V / \partial v_{k,j+1} + \Delta H_{j+1}^V$$

$$\partial E_j / \partial T_{j+1} = \sum_l (v_{l,j+1} C_{p,l}) + v_{j+1} \partial \Delta H_{j+1}^V / \partial T_{j+1}$$

$$\partial E_j / \partial l_{k,j+1} = 0$$

$$\partial EQ_{1,j} / \partial v_{k,j+1} = (1 - EF_{1,j}) (\delta_{l,k} - v_{l,j+1} / v_{j+1}) v_j / v_{j+1}$$

$$\partial EQ_{1,j} / \partial T_{j+1} = 0$$

$$\partial EQ_{1,j} / \partial l_{k,j+1} = 0$$

Las derivadas de las expresiones cinéticas para una reacción r en cualquier fase están dadas por:

$$\partial \eta_r / \partial n_k = \eta_r \sum_i (m_{r,i} (\delta_{i,k} / n_i - (1/v) \partial v / \partial n_k - 1/N))$$

$$\partial \eta_r / \partial T = -(1/v) \eta_r (\partial v / \partial T) \sum_i (m_{r,i} + E_{a,r} / (RT^2))$$

Aquí, n_i representa el flujo molar de i en cualquier fase y $N = \sum_i n_i$. El volumen molar de la fase es v , y $m_{r,i}$ es el exponente

de i en la expresión cinética de la reacción r .

Las expresiones para las derivadas del volumen molar $\partial v/\partial n_k$ y $\partial v/\partial T$ dependen del modelo termodinámico empleado.

La submatriz R sólo forma parte del Jacobiano si el equipo a simular no es un absorbedor. Todos sus elementos son 0 excepto:

$$\partial E_1 / \partial Q_1 = 1$$

$$\partial E_{NS} / \partial Q_{NS} = 1$$

Las funciones error para las especificaciones terminales adicionales permitidas son las siguientes:

1. Relación de reflujo del condensador (L_1/D)

$$L_1 - (SL_1 L_1 + V_1) SP$$

2. Flujo molar total de destilado (D)

$$SL_1 L_1 + V_1 - SP$$

3. Reflujo del condensador

$$L_1 - SP$$

4. Relación de reflujo del rehervidor (V_{NS}/B)

$$V_{NS} - (SV_{NS} V_{NS} + L_{NS}) SP$$

5. Flujo molar total de fondos (B)

$$SV_{NS} V_{NS} + L_{NS} - SP$$

6. Reflujo del rehervidor

$$V_{NS} - SP$$

SP se refiere al valor de la variable especificada. Las especificaciones 1 a 3 se refieren a la etapa 1 y las especificaciones 4 a 6, a la etapa NS. Las especificaciones en la etapa 1 no son válidas si el equipo es un absorbedor con rehervidor. SL_1 y SV_{NS} son relaciones de extracción de líquido en la etapa 1 y de vapor en la etapa NS, respectivamente. Para una torre de destilación, el valor de V_1 es siempre cero, y el destilado líquido equivale al producto $SL_1 L_1$.

La submatriz S sólo existe si el equipo a simular es un absorbedor con rehervidor o una torre de destilación. El valor de sus elementos depende de la o las especificaciones terminales seleccionadas. Sin embargo, para cualquiera de las especificaciones anteriores, las derivadas con respecto a cualquier variable de las etapas 2 a NS-1 valen cero. Además, si la especificación se refiere a la etapa 1, las derivadas de esa ecuación respecto a las variables de la etapa NS son cero. Si la especificación se refiere a la etapa NS, sus derivadas respecto a las variables de la etapa 1 valen cero.

Si a la ecuación de especificación se le llama ES y al valor de la variable especificada se le llama SP, la submatriz S se construye con los siguientes elementos:

Especificación

$$\begin{array}{ll}
 1 & \begin{array}{l}
 \partial ES / \partial v_{k,1} = - SP \\
 \partial ES / \partial T_1 = 0 \\
 \partial ES / \partial l_{k,1} = 1 - SP SL_1
 \end{array} \\
 2 & \begin{array}{l}
 \partial ES / \partial v_{k,1} = 1 \\
 \partial ES / \partial T_1 = 0 \\
 \partial ES / \partial l_{k,1} = SL_1
 \end{array} \\
 3 & \begin{array}{l}
 \partial ES / \partial v_{k,1} = 0 \\
 \partial ES / \partial T_1 = 0 \\
 \partial ES / \partial l_{k,1} = 1
 \end{array} \\
 4 & \begin{array}{l}
 \partial ES / \partial v_{k,NS} = 1 - SP SL_{NS} \\
 \partial ES / \partial T_{NS} = 0 \\
 \partial ES / \partial l_{k,NS} = - SP
 \end{array} \\
 5 & \begin{array}{l}
 \partial ES / \partial v_{k,NS} = SV_{NS} \\
 \partial ES / \partial T_{NS} = 0 \\
 \partial ES / \partial l_{k,NS} = 1
 \end{array} \\
 6 & \begin{array}{l}
 \partial ES / \partial v_{k,NS} = 1 \\
 \partial ES / \partial T_{NS} = 0 \\
 \partial ES / \partial l_{k,NS} = 0
 \end{array}
 \end{array}$$

En las expresiones anteriores, $k = 1, \dots, NC$.

Al igual que las submatrices R y S , la submatriz T sólo existe

si el equipo no es un absorbedor. Si existe, sus elementos valen siempre 0, ya que ninguna de las derivadas de las funciones error de especificación dependen de Q_1 o Q_{NS} .

Al programa se le pueden agregar muchas otras funciones de especificación terminales. Para este trabajo se incluyeron sólo las más usuales. Otros ejemplos de especificaciones terminales son, entre otros, carga térmica, temperatura, fracción mol de algún componente particular, flujo molar de algún componente, etc.

El planteamiento original de Naphtali y Sandholm sustituye el balance de energía en la etapa 1 para absorbedores con rehervidor y los balances de energía en las etapas 1 y NS para torres de destilación por la o las funciones de especificación. Para que el Jacobiano del sistema sea siempre disperso, en torres de destilación se debe usar una especificación de la etapa 1 y otra de la etapa NS. En este trabajo, Q_{NS} o Q_1 y Q_{NS} se han mantenido como variables independientes para poder manejar especificaciones referentes a la misma etapa terminal en torres de destilación. Esto se logra agregando las especificaciones como ecuaciones y Q_{NS} o Q_1 y Q_{NS} como variables adicionales formando los bordes del Jacobiano.

Finalmente, en algunos casos, como en absorbedores con rehervidor, es deseable controlar el perfil de temperaturas insertando cambiadores de calor en etapas intermedias. Se puede especificar una temperatura TS_j para una etapa intermedia j ($j =$

2. NS-1). Las submatrices A_j , B_j y C_j son modificadas en lo referente a las derivadas de la función E_j , ya que esta ecuación se sustituye por la especificación ET :

$$ET_j = 1 - TS_j / T_j$$

Todas las derivadas de E_j en A_j , B_j y C_j son sustituidas por 0 excepto $\partial E_j / \partial T_j$ que se sustituye por: $\partial ET_j / \partial T_j = TS_j / T_j^2$.

b) Procedimiento de resolución

Para cada iteración en el método de Newton-Raphson se resuelve el sistema

$$J \Delta X = -F$$

donde J es el Jacobiano del sistema. ΔX es el vector de incrementos de las variables independientes y F es el vector de funciones error del sistema. Al obtener el nuevo vector ΔX los valores de las variables independientes son corregidos así:

$$X_{i+1} = X_i + t_i \Delta X_i$$

Aquí, el contador de iteraciones es i , y el escalar t_i se usa para optimizar el tamaño de la corrección y dar así mayor

estabilidad al cálculo.

Los cálculos iterativos inician con un estimado para las variables X_0 y terminan cuando la norma euclidiana de las funciones error $\|F\|$ es menor que un valor de tolerancia preestablecido ϵ .

En el algoritmo propuesto, el Jacobiano se reevalúa en cada iteración. Al correr los problemas de prueba se comparó la velocidad de ejecución evaluando el Jacobiano en cada iteración y evaluándolo cada 2 y cada 3 iteraciones sin detectar mayor rapidez en estos últimos modos.

Existen varios métodos para calcular y actualizar el Jacobiano. Para el modelo propuesto todas las derivadas se calculan analíticamente, incluyendo las derivadas de las propiedades termodinámicas. Esto no afectó la velocidad de ejecución del programa y permite que los cálculos se hagan usando precisión simple.

Para hacer más estable y seguro el algoritmo, antes de hacer la resolución en cada iteración, se hace un escalamiento del Jacobiano. Esto es necesario, ya que en muchos casos las magnitudes de las variables y de las funciones son muy diferentes entre sí. El procedimiento usado aquí consiste en hacer un escalamiento de variables seguido de un escalamiento por filas (Holland, 1981). Por lo tanto, en cada iteración el sistema se

resuelve usando el Jacobiano y las funciones escaladas.

El Jacobiano del sistema es siempre una matriz dispersa de tipo BTB o BBTD. Existen algoritmos muy eficientes para invertir matrices dispersas aprovechando esta característica. Así, es innecesario almacenar o utilizar en el manejo numérico todos los elementos que son cero y que están fuera de la banda tridiagonal de bloques y de los bordes. En particular, para el presente trabajo se usó una extensión del método descrito por Stadtherr (1979) para la inversión de matrices triangulares de bloques con bordes. Lo que se busca con esta técnica es eliminar los bordes de la matriz BBTD (las submatrices **R**, **S** y **T**) para convertirla en una matriz BTB (sin bordes). La resolución de un sistema donde el Jacobiano es de la forma BTB se hace aplicando el algoritmo de Thomas para matrices tridiagonales (Holland, 1981) donde cada elemento es realmente una submatriz o bloque y las operaciones de división son reemplazadas por inversiones matriciales. Por supuesto, si el equipo simulado es un absorbedor (sin rehervidor), el Jacobiano resultante no tiene bordes y no hay necesidad de eliminarlos primero.

Si consideramos que las submatrices A_j , B_j y C_j forman una submatriz **M** de forma tridiagonal de bloques (BTB), y que el vector de funciones error con signo negativo **-F** se puede dividir en dos partes **C** y **D**, el sistema que se debe resolver en cada iteración

del método de Newton-Raphson es:

$$J \Delta X = \left[\begin{array}{c|c} M & R \\ \hline S & T \end{array} \right] \Delta X = -F = \left[\begin{array}{c} C \\ \hline D \end{array} \right]$$

Aquí, C es un vector de dimensión NS ($2NC + 1$) y D tiene el mismo número de elementos que el número de renglones de S y T (1 o 2), dependiendo del número de especificaciones terminales dadas de acuerdo al tipo de equipo. Siguiendo a Stadtherr, el sistema se transforma en:

$$J^* \Delta X = \left[\begin{array}{c|c} M & R \\ \hline 0 & T - S M^{-1} R \end{array} \right] \Delta X = -F^* = \left[\begin{array}{c} C \\ \hline D - S M^{-1} C \end{array} \right]$$

Con el procedimiento anterior se elimina la submatriz S . Ahora se puede resolver fácilmente el sistema de, como máximo, 2 incógnitas representado en la parte inferior de J^* y del vector $-F^*$. Conociendo los valores de estas incógnitas, se elimina la submatriz R . Queda así una matriz BTD que se resuelve con la extensión del algoritmo de Thomas para llegar al resultado final. Este último algoritmo se debe usar también en los pasos intermedios para resolver $M^{-1}R$ y $M^{-1}C$.

Una vez invertido el Jacobiano se dispone de un nuevo vector de correcciones ΔX . De acuerdo a especificaciones del usuario, cada variable puede tomar o no valores negativos. En general, los flujos molares por componente y las temperaturas absolutas no pueden ser negativos. Considerando las adiciones de calor positivas y las extracciones negativas, la carga térmica de un rehervidor es positiva, mientras que la de un condensador es negativa.

Todos los incrementos propuestos Δx_i se verifican inicialmente de la siguiente forma:

- Si el valor de la variable x_i puede ser negativo, se actualiza provisionalmente así:

$$y_i = x_i + \Delta x_i$$

- Si x_i no puede ser negativa entonces:

$$y_i = x_i + \Delta x_i \quad \text{si } (x_i + \Delta x_i) \geq 0$$

y

$$y_i = x_i \exp(\Delta x_i / x_i) \quad \text{si } (x_i + \Delta x_i) < 0$$

El vector Y tiene la misma dimensión que el vector X y sirve para almacenar valores provisionales de las variables independientes. La idea para prevenir que algunas (o todas) las y_i tomen valores negativos es debida a Haphtali (1964).

Adicionalmente, los incrementos para las temperaturas de cada

etapa son verificados para que su valor absoluto no sea mayor al 2 % del valor de la temperatura en la iteración anterior. Esto se hace para evitar que estas variables tomen valores poco realistas que puedan causar problemas al calcular las propiedades termodinámicas. De acuerdo a esto:

$$\Delta T_j \leftarrow \Delta T_j \quad \text{si } |\Delta T_j| \leq 0.02 T_j \quad \text{y}$$

$$\Delta T_j \leftarrow |\Delta T_j| / \Delta T_j (0.02 T_j) \quad \text{si } |\Delta T_j| > 0.02 T_j$$

El truncamiento en los incrementos de temperatura da estabilidad al algoritmo. Esto se comprobó al intentar resolver problemas de prueba. Sin usar este truncamiento, en varios casos las corridas terminaron anormalmente al salir alguna temperatura del rango de validez de los modelos de cálculo de propiedades termodinámicas. Durante el desarrollo del programa se investigó también si truncamientos de la misma forma para los flujos molares favorecen la convergencia. En todos los casos estudiados de este tipo siempre se necesitaron más iteraciones para llegar a la solución en comparación de cuando no se usaron truncamientos. Por lo tanto, el algoritmo sólo maneja truncamientos arbitrarios en los incrementos de temperaturas.

Después de la validación individual de cada incremento propuesto Δx_j , para hacer más eficiente el algoritmo, se busca el

factor t que optimice el tamaño de paso propuesto ya validado. El criterio de optimización es la minimización de la norma euclidiana de las funciones error $\| F \|$. La búsqueda de t se basa en el método de Fibonacci con 15 experimentos, lo que garantiza que el valor final de t es el óptimo con un máximo del 0.1013 % de error. El intervalo de búsqueda de t está entre 0 y 1. En cada experimento los valores provisionales de las variables independientes se calculan como:

$$Y = X + t \Delta X$$

Después de calcular Y se calcula el vector de funciones error $F(Y)$ y su norma euclidiana $\| F \|$, así como la norma euclidiana del vector de correcciones $\| t \Delta X \|$.

Al terminar la búsqueda de t se tiene el mejor conjunto de valores de Y , los cuales se convierten en los valores actualizados para X :

$$X = Y$$

Con las normas euclidianas de los vectores de funciones error y de correcciones de las variables de iteración se verifica si se ha alcanzado convergencia. Se declara convergencia si la norma euclidiana de las funciones error es menor a un valor de tolerancia preestablecido y si la norma euclidiana del vector de correcciones a las variables de iteración es menor al 1 % de la norma euclidiana de todas las variables de iteración. Esto es:

$$\|F\| < \epsilon \quad \text{y} \quad \|t \Delta X\| < (0.01 \|X\|)$$

con $\epsilon = 1 \times 10^{-5}$

Si se satisfacen los criterios de convergencia, la ejecución termina con la presentación de resultados. Si no hay convergencia, se verifica si no se ha excedido el número máximo de iteraciones permitido, que es de 25. Si este valor ha sido excedido, se suspenden los cálculos y se presentan los mejores resultados obtenidos. De lo contrario, se reevalúa el Jacobiano y se continúa con el método de Newton-Raphson hasta obtener convergencia o exceder el límite de iteraciones permitido.

Los resultados se escriben en dos archivos:

- El archivo WEG contiene, para cada iteración, la norma euclidiana de las funciones error y la norma euclidiana de los incrementos de las variables independientes.
- El archivo ZIEL incluye los resultados de la inicialización interna y los resultados finales:

Perfil de temperaturas, flujos molares totales por fase y por etapa, flujos molares por componente, por fase y por etapa, fracción mol de cada componente en cada fase y etapa, cargas térmicas del condensador y rehervidor (si los hay), velocidad de cada reacción química en cada etapa respecto al componente de

referencia, flujos molares por componente de cada extracción y norma euclidiana de las funciones error.

c) Inicialización

Una debilidad importante del método de Newton-Raphson es la necesidad de buenos estimados iniciales de cada variable de iteración para garantizar la convergencia. Es difícil definir lo que es un "buen estimado inicial". Con frecuencia, si los componentes forman mezclas no ideales, los rangos de valores iniciales para las variables de iteración con los que se logra convergencia son muy estrechos. Usualmente se resuelve el sistema con métodos simplificados para obtener los estimados iniciales. Sin embargo, estos métodos generalmente suponen un comportamiento ideal o casi ideal de las mezclas. Los valores iniciales que generan, al usarse dentro de algoritmos rigurosos, pueden dar soluciones físicamente irreales o ninguna solución final. Venkatamaran y Lucia (1988) proponen una inicialización con la que las inconsistencias físicas pueden ser evitadas, independiente de las especificaciones dadas por el usuario. Al comenzar el desarrollo de este trabajo se utilizó este procedimiento, modificado para usarlo en equipos con reacciones químicas. Sin embargo, nunca se logró convergencia al emplearlo en los problemas

de prueba. Se diseñó entonces un nuevo método, el cual se usa en la versión final del programa.

En este trabajo la inicialización es automática. Así, el usuario no debe hacer cálculos previos para resolver el problema. Se consideran en todo el procedimiento las no idealidades del sistema y se usan las especificaciones para mejorar los estimados. Los resultados en los problemas de prueba indican que la inicialización obtenida de esta forma siempre fue cercana a la solución final, lográndose convergencia fácilmente.

Durante toda la inicialización se usan métodos rigurosos para evaluar las propiedades termodinámicas. El proceso comienza con el cálculo de las entalpías de todas las corrientes de alimentación. Si alguna alimentación está especificada sólo como líquido o vapor saturado, el programa calcula primero la temperatura de burbuja o rocío correspondiente.

Se calcula después la presión promedio en el equipo y una alimentación global hipotética sumando todas las corrientes de alimentación. Esta alimentación global es sometida a un flash adiabático con reacción a la presión promedio de la columna. Las ecuaciones para resolver este flash son las mismas que las usadas para describir una etapa de equilibrio en el equipo:

- NC balances de materia por componente
- 1 balance de energía

- NC relaciones de equilibrio por componente

Las variables son:

- NC flujos molares de vapor por componente
- 1 temperatura.
- NC flujos molares de líquido por componente

El flash se resuelve usando el método de Newton-Raphson. Los valores iniciales para el cálculo son los flujos molares de líquido y vapor por componente en la alimentación global y una temperatura ponderada de todas las alimentaciones según su entalpía.

La composición del vapor resultante del flash se asume como la composición de la corriente que sale de la etapa 1 y la composición del líquido, como la composición de la corriente de salida de la etapa NS. Para generar un perfil de temperaturas en el equipo, se calcula el punto de burbuja del líquido y el punto de rocío del vapor. Si el equipo es una torre de destilación con condensador total, se calcula la temperatura de burbuja del vapor y no la de rocío. Estas dos temperaturas sirven para calcular las temperaturas de las etapas intermedias por interpolación lineal. Al calcular las temperaturas supuestas en las etapas terminales del equipo, se dispone también de los valores de las constantes de equilibrio K para cada componente. Estos valores también son

interpolados para dar un perfil de constantes de equilibrio en cada etapa para cada componente. La interpolación no es lineal ya que los valores de K_i , supuestos inicialmente independientes de la composición, siguen esta dependencia aproximada respecto a temperatura y presión:

$$K_i = C_i / P \exp (-E_i / T)$$

Aquí, C_i y E_i son constantes específicas de cada compuesto.

Se utilizan la o las especificaciones dadas (si existen) y la suposición de flujos molares totales por fase constantes, para generar los flujos molares totales por fase en cada etapa. Este perfil sólo es discontinuo donde hay alimentaciones o extracciones.

Se plantea entonces para cada componente una matriz tridiagonal conteniendo los balances de materia en cada etapa y se resuelve para las fracciones mol de líquido $x_{i,j}$ usando el método de Thomas. Este proceso es similar al primer paso del método de Wang-Henke (1966), con la diferencia de que los balances de materia incluyen la contribución debida a la o las reacciones químicas en cada etapa. El balance de materia en función de fracciones mol líquidas tiene la forma:

$$A_j x_{i,j-1} + B_j x_{i,j} + C_j x_{i,j+1} = D_j$$

donde:

$$A_j = L_{j-1}$$

$$B_j = -(1 + SV_j) K_{i,j} V_j - (1 + SL_j) L_j$$

$$C_j = K_{i,j+1} V_{j+1}$$

$$D_j = -(FL_{i,j} + FV_{i,j} + LH_j \sum_{r,l} \nu_{r,l,i} \eta_{r,l,j} + VH_j \sum_{r,v} \nu_{r,v,i} \eta_{r,v,j})$$

Los valores de las fracciones mol líquidas son normalizados tras resolver las matrices tridiagonales de todos los componentes.

$$x_{i,j} \leftarrow x_{i,j} / \sum_l x_{i,l}$$

Con estos nuevos valores de $x_{i,j}$ se calcula el punto de burbuja de cada etapa para generar un nuevo perfil de temperaturas y de constantes de equilibrio.

El proceso de generación y resolución de la matriz tridiagonal por componente, y la corrección del perfil de temperaturas, se hace 3 veces. En cada ocasión se recalculan las velocidades de reacción y se incorporan a los balances de materia.

Después de convertir las fracciones mol líquidas a flujos

molares por componente, se estiman, si existen, las cargas térmicas del condensador y rehedidor resolviendo balances de energía para las etapas 1 y NS.

La inicialización termina con la evaluación de las funciones error y su norma euclidiana.

d) Cálculo de propiedades termodinámicas

Existen diversas formas para calcular las propiedades termodinámicas de un sistema. Específicamente, la simulación de equipos de separación multietapas utiliza los valores de las constantes de equilibrio líquido - vapor para cada componente y la entalpía de cada corriente líquida y vapor. Los cálculos se pueden hacer :

- Asumiendo idealidad en una o las dos fases.
- Utilizando directamente datos experimentales sobre el comportamiento termodinámico del sistema en una o las dos fases.
- Empleando correlaciones empíricas basadas en datos experimentales.
- Utilizando ecuaciones de estado. Algunas de éstas pueden ser aplicadas en las dos fases y otras sólo en una de ellas.
- Para la fase líquida se puede usar un modelo de coeficientes

de actividad.

En este trabajo se ha buscado que el error en el algoritmo sea debido sólo al error contenido en el paquete termodinámico empleado. Para la versión final del programa se eligió como modelo termodinámico riguroso la ecuación de estado de Peng-Robinson, modificada por Melhem, Saini y Goodwin (1989). Se puede aplicar tanto a la fase líquida como vapor y maneja bien sistemas con compuestos polares o en condiciones supercríticas. Se pueden agregar nuevos modelos termodinámicos como subrutinas independientes, sin modificar la estructura del programa.

En todos los casos consultados de operaciones de separación con reacciones químicas simultáneas, la fase líquida es fuertemente no ideal. En la fase vapor, el grado de no idealidad varía según el sistema y las condiciones de operación. De acuerdo a lo anterior, el programa permite calcular las propiedades termodinámicas en la fase vapor considerándola como gas ideal, o bien utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson modificada por Melhem et al. (1989). En el líquido se asume no idealidad y se utiliza siempre la ecuación de estado de Peng-Robinson modificada.

La ecuación de estado de Peng-Robinson para compuestos puros es de la forma:

$$P = R T / (V - b) - a \alpha / (V (V + b) + b (V - b))$$

$$\text{con } a = 0.45724 R^2 T_c^2 / P_c \quad \text{y} \quad b = 0.0778 R T_c / P_c$$

Aquí, T_c y P_c son la temperatura crítica y la presión crítica del compuesto, respectivamente; P, V y T son la presión, volumen molar y temperatura respectivamente, y R es la constante universal de los gases.

Para mezclas, la ecuación toma la forma siguiente:

$$P = R T / (V - B_m) - A_m / (V (V + B_m) + B_m (V - B_m))$$

$$\text{con } B_m = 1/N \sum_i n_i b_i$$

El número de moles presente de cada componente i en una fase determinada es n_i y N es el total de moles en la fase.

La mayoría de las modificaciones propuestas para la ecuación original de Peng-Robinson (y para las ecuaciones cúbicas de estado en general) afectan la forma de evaluación de las cantidades α y A_m . En particular, la modificación de Melhem, Saini y Goodwin, utilizada en este programa, propone:

$$\ln \alpha_i = r_i (1 - T / T_{c_i}) + s_i (1 - (T / T_{c_i})^{1/2})^2$$

donde r_i y s_j son constantes para cada compuesto, y

$$a_{i,j}^0 = (\alpha_i \alpha_j a_i a_j)^{1/2}$$

$$a_{i,j} = a_{i,j}^0 (1 - k_{i,j} + (k_{i,j} - k_{j,i}) n_i / N)$$

$$A_w = 1 / N^2 \sum_i \sum_j n_i n_j a_{i,j}$$

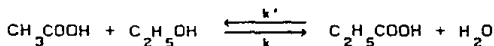
donde i, j son dos componentes cualesquiera del sistema. Los parámetros de interacción binaria $k_{i,j}$ y $k_{j,i}$ son diferentes entre sí y deben ser determinados experimentalmente para cada par del sistema. El artículo original de Melhem et al. (1989) contiene las constantes r y s para más de 100 compuestos, y los parámetros de interacción binaria para 257 pares de compuestos.

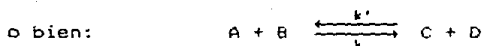
CAPITULO IV

Casos de Estudio

No existen muchos ejemplos distintos en la literatura acerca de simulación de operaciones de separación multietapas acompañadas de reacciones químicas (Chang y Seader, 1988; Carra et al., 1979; Holland, 1981). El caso más estudiado es la destilación del sistema ácido acético-etanol-acetato de etilo-agua, donde tiene lugar una reacción reversible de esterificación en la fase líquida. El algoritmo propuesto en este trabajo se probó con varios ejemplos sobre este sistema presentados por Holland (1981) y Chang y Seader (1988), los cuales fueron resueltos por métodos diferentes.

El sistema estudiado es altamente no ideal debido a la presencia de moléculas polares. Las mezclas binarias de acetato de etilo-agua, ácido acético-agua y etanol-agua, así como la mezcla ternaria acetato de etilo-ácido acético-agua, forman azeótropos. El orden de volatilidad decreciente es acetato de etilo, etanol, agua y ácido acético. Idealmente, con una conversión completa de los reactivos, el destilado estaría compuesto por acetato de etilo y la corriente del fondo sería agua. Los datos cinéticos de la reacción de esterificación que ocurre en este sistema son:





Si el ácido acético es el componente de referencia, la velocidad de la reacción es:

$$r = k C_A C_B - k' C_C C_D$$

donde: $k = 29000 \exp(-7150/T) \text{ l}/(\text{gmol min})$

$k' = 7380 \exp(-7150/T) \text{ l}/(\text{gmol min})$

T está dada en K

C_i es la concentración de i en la fase líquida
dada en gmol/l

Los ejemplos presentados están tomados de los datos de Holland (1981) y Chang y Seader (1988). Se refieren a una torre de destilación de 13 etapas teóricas, que opera a una presión uniforme de 1 atm. No hay intercambios de calor ni extracciones de materia en las etapas intermedias. La eficiencia de Murphree para todos los componentes en todas las etapas es igual a 1. El volumen de líquido en cada etapa es de 0.3 l, excepto en el rehervidor, donde es de 1.0 l.

El caso I presentado aquí corresponde al caso I de Chang y Seader y al ejemplo B-1 de Holland. Los casos II y III son variantes en las que se cambia el tipo de condensador en la torre

y se dan distintas especificaciones terminales, respectivamente. Los casos IV, V, VI y VII corresponden a los casos 3, 6, 10 y 9 de Chang y Seader, respectivamente. En los casos IV y V se examina el efecto de tener más de una alimentación a la torre. En los casos VI y VII, además de lo anterior, uno de los reactivos se introduce en exceso.

Para los casos I y VII se presenta la resolución completa del problema. Esto es, los valores generados por la inicialización interna y los resultados finales de las variables de iteración y de las velocidades de reacción, así como el comportamiento del algoritmo en cada iteración hasta lograr convergencia. Para los casos II al VI, se incluyen sólo los resultados finales con los flujos molares por componente únicamente en las etapas terminales, y el comportamiento del algoritmo en cada iteración. En todos los casos, los componentes 1, 2, 3 y 4 corresponden al ácido acético, etanol, acetato de etilo y agua, respectivamente; la reacción directa es la reacción 1 y la reacción inversa es la reacción 2.

CASO I

TORRE DE DESTILACION

TOLERANCIA DE RESOLUCION = 0.100E-04

CONDENSADOR TOTAL

ESPECIFICACION L(1)/D = 0.10000E+02
 ESPECIFICACION D = 0.34667E-03 gmol/s

ALIMENTACIONES

ETAPA 6 FASE LIQUIDO FLUJO (gmol/s)= 0.17967E-02
 TEMPERATURA (K)= 366.87 COMPONENTE FLUJO (gmol/s)

1	0.89167E-03
2	0.86388E-03
3	0.00000E+00
4	0.41167E-04

ARCHIVO DE RESULTADOS

1. RESULTADOS DE LA INICIALIZACION

TEMPERATURAS Y FLUJOS MOLARES TOTALES

ETAPA	T (K)	L (gmol/s)	V (gmol/s)
1	345.09	0.346667E-02	0.000000E+00
2	346.23	0.346667E-02	0.381333E-02
3	347.66	0.346667E-02	0.381333E-02
4	349.22	0.346667E-02	0.381333E-02
5	351.01	0.346667E-02	0.381333E-02
6	355.49	0.526338E-02	0.381333E-02
7	355.58	0.526338E-02	0.381333E-02

8	355.55	0.526338E-02	0.381333E-02
9	355.55	0.526338E-02	0.381333E-02
10	355.74	0.526338E-02	0.381333E-02
11	356.72	0.526338E-02	0.381333E-02
12	360.03	0.526338E-02	0.381333E-02
13	368.21	0.145005E-02	0.381333E-02

FLUJOS MOLARES POR COMPONENTE EN EL DOMO Y EN EL FONDO

COMPONENTE	d(i) (gmol/s)	b(i) (gmol/s)
1	0.2884004E-07	0.7563040E-03
2	0.2016835E-03	0.5201910E-03
3	0.1210175E-03	0.1594290E-04
4	0.2390220E-04	0.1576119E-03

CARGA TERMICA EN EL REHERVIDOR $Q(NS) = 0.1503165E+03$ J/s

CARGA TERMICA EN EL CONDENSADOR $Q(1) = -0.1283139E+03$ J/s

NORMA EUCLIDIANA DE LAS FUNCIONES ERROR = 0.3581722E-03

DESTILADO LIQUIDO FLUJO TOTAL (gmol/s) = 0.3466321E-03

COMPONENTE	FLUJO (gmol/s)
1	0.2884004E-07
2	0.2016835E-03
3	0.1210175E-03
4	0.2390220E-04

VELOCIDADES DE REACCION FASE LIQUIDA (gmol/s m⁻³)

ETAPA	REACCION 1	REACCION 2
1	0.3888390E-05	-0.4920943E-03
2	0.2123919E-04	-0.4108752E-03

3	0.1498487E-03	-0.2946454E-03
4	0.1102433E-02	-0.1861469E-03
5	0.6819968E-02	-0.1165684E-03
6	0.2881735E-01	-0.8183021E-04
7	0.2890112E-01	-0.9004890E-04
8	0.2879614E-01	-0.9630076E-04
9	0.2887025E-01	-0.1016792E-03
10	0.2970749E-01	-0.1069556E-03
11	0.3382206E-01	-0.1136418E-03
12	0.4705790E-01	-0.1197412E-03
13	0.6999388E-01	-0.1137668E-03

2. RESULTADOS FINALES

TEMPERATURAS Y FLUJOS MOLARES TOTALES

ETAPA	T (K)	L (gmol/s)	V (gmol/s)
1	345.06	0.346667E-02	0.000000E+00
2	345.98	0.335858E-02	0.381340E-02
3	347.43	0.325638E-02	0.370534E-02
4	349.02	0.318395E-02	0.360312E-02
5	350.97	0.312363E-02	0.353069E-02
6	355.79	0.489350E-02	0.347035E-02
7	355.77	0.488950E-02	0.344348E-02
8	355.77	0.488544E-02	0.343947E-02
9	355.83	0.487904E-02	0.343539E-02
10	356.05	0.487158E-02	0.342898E-02
11	356.92	0.485579E-02	0.342154E-02
12	360.04	0.483792E-02	0.340575E-02
13	367.93	0.145005E-02	0.338789E-02

FLUJOS MOLARES POR COMPONENTE Y POR ETAPA

ETAPA 1				
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.0000000E+00	0.0000E+00	0.2876600E-06	0.8298E-04
2	0.0000000E+00	0.0000E+00	0.1997904E-02	0.5763E+00
3	0.0000000E+00	0.0000E+00	0.1231529E-02	0.3552E+00
4	0.0000000E+00	0.0000E+00	0.2369454E-03	0.6835E-01
ETAPA 2				
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.1700980E-06	0.4461E-04	0.1107967E-05	0.3299E-03
2	0.2197587E-02	0.5763E+00	0.2299107E-02	0.6845E+00
3	0.1354855E-02	0.3553E+00	0.8340166E-03	0.2483E+00
4	0.2607913E-03	0.6839E-01	0.2243472E-03	0.6680E-01
ETAPA 3				
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.8754035E-06	0.2363E-03	0.5527240E-05	0.1697E-02
2	0.2498698E-02	0.6744E+00	0.2549328E-02	0.7829E+00
3	0.9574575E-03	0.2584E+00	0.4879472E-03	0.1498E+00
4	0.2483098E-03	0.6701E-01	0.2135799E-03	0.6559E-01
ETAPA 4				
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.5252810E-05	0.1458E-02	0.3142157E-04	0.9869E-02
2	0.2748861E-02	0.7629E+00	0.2682658E-02	0.8426E+00
3	0.6114193E-03	0.1697E+00	0.2694941E-03	0.8464E-01
4	0.2375825E-03	0.6594E-01	0.2003737E-03	0.6293E-01

ETAPA 5				
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.3144282E-04	0.8906E-02	0.1676236E-03	0.5366E-01
2	0.2882499E-02	0.8164E+00	0.2616049E-02	0.8375E+00
3	0.3926705E-03	0.1112E+00	0.1545747E-03	0.4949E-01
4	0.2240818E-03	0.6347E-01	0.1853846E-03	0.5935E-01

ETAPA 6				
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.1697968E-03	0.4893E-01	0.1046316E-02	0.2138E+00
2	0.2818014E-02	0.8120E+00	0.3433166E-02	0.7016E+00
3	0.2755973E-03	0.7941E-01	0.1512715E-03	0.3091E-01
4	0.2069392E-03	0.5963E-01	0.2627475E-03	0.5369E-01

ETAPA 7				
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.1658730E-03	0.4817E-01	0.1034911E-02	0.2117E+00
2	0.2780296E-02	0.8074E+00	0.3407684E-02	0.6969E+00
3	0.2632360E-03	0.7644E-01	0.1444080E-03	0.2953E-01
4	0.2340766E-03	0.6798E-01	0.3024981E-03	0.6187E-01

ETAPA 8				
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.1634787E-03	0.4753E-01	0.1024761E-02	0.2098E+00
2	0.2763818E-02	0.8036E+00	0.3380248E-02	0.6919E+00
3	0.2473573E-03	0.7192E-01	0.1344958E-03	0.2753E-01
4	0.2648114E-03	0.7699E-01	0.3459391E-03	0.7081E-01

ETAPA 9

COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.1623282E-03	0.4725E-01	0.1019723E-02	0.2090E+00
2	0.2745370E-02	0.7991E+00	0.3341315E-02	0.6848E+00
3	0.2284416E-03	0.6650E-01	0.1226822E-03	0.2514E-01
4	0.2992482E-03	0.8711E-01	0.3953242E-03	0.8102E-01

ETAPA 10

COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.1663515E-03	0.4851E-01	0.1037368E-02	0.2129E+00
2	0.2715491E-02	0.7919E+00	0.3270655E-02	0.6714E+00
3	0.2075668E-03	0.6053E-01	0.1096961E-03	0.2252E-01
4	0.3395716E-03	0.9903E-01	0.4538568E-03	0.9316E-01

ETAPA 11

COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.1933229E-03	0.5650E-01	0.1148068E-02	0.2364E+00
2	0.2654171E-02	0.7757E+00	0.3091073E-02	0.6366E+00
3	0.1852597E-03	0.5415E-01	0.9499826E-04	0.1956E-01
4	0.3887849E-03	0.1136E+00	0.5216476E-03	0.1074E+00

ETAPA 12

COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.3144471E-03	0.9233E-01	0.1561384E-02	0.3227E+00
2	0.2485015E-02	0.7297E+00	0.2622328E-02	0.5420E+00
3	0.1601369E-03	0.4702E-01	0.7789224E-04	0.1610E-01
4	0.4461510E-03	0.1310E+00	0.5763152E-03	0.1191E+00

ETAPA 13

COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
------------	---------------	------	---------------	------

1	0.7418358E-03	0.2190E+00	0.7507481E-03	0.5177E+00
2	0.2030344E-02	0.5993E+00	0.5231886E-03	0.3608E+00
3	0.1289600E-03	0.3807E-01	0.1773868E-04	0.1223E-01
4	0.4867482E-03	0.1437E+00	0.1583754E-03	0.1092E+00

CARGA TERMICA EN EL REHERVIDOR $Q(NS) = 0.1352542E+03$ J/s

CARGA TERMICA EN EL CONDENSADOR $Q(1) = -0.1359109E+03$ J/s

NORMA EUCLIDIANA DE LAS FUNCIONES ERROR = 0.2761384E-05

DESTILADO LIQUIDO FLUJO TOTAL (gmol/s) = 0.3466320E-03

COMPONENTE	FLUJO (gmol/s)
1	0.2876312E-07
2	0.1997705E-03
3	0.1231406E-03
4	0.2369217E-04

VELOCIDADES DE REACCION FASE LIQUIDA (gmol/s m⁻³)

ETAPA	REACCION 1	REACCION 2
1	0.3801859E-05	-0.4912385E-03
2	0.2164415E-04	-0.4045821E-03
3	0.1578087E-03	-0.2970212E-03
4	0.1177787E-02	-0.1920091E-03
5	0.7302976E-02	-0.1214478E-03
6	0.3029001E-01	-0.8528971E-04
7	0.3014754E-01	-0.9503052E-04
8	0.3013381E-01	-0.1030033E-03
9	0.3032318E-01	-0.1098424E-03
10	0.3120509E-01	-0.1165273E-03
11	0.3486457E-01	-0.1238969E-03

12

0.4701631E-01

-0.1311794E-03

13

0.6892491E-01

-0.1254568E-03

CASO I

TORRE DE DESTILACION

TOLERANCIA DE RESOLUCION = 0.100E-04

CONDENSADOR TOTAL

REGISTRO PROGRESIVO DE LA CONVERGENCIA HACIA LA SOLUCION

METODO DE NEWTON-RAPHSON

ITERACION	NORMA EUC. FUNCIONES	NORMA EUC. CORRECCIONES
0	0.358172E-03	
FACTOR DE TRUNCAMIENTO = 0.992908E+00		
1	0.694882E-05	0.168185E+02
FACTOR DE TRUNCAMIENTO = 0.618034E+00		
2	0.276138E-05	0.765098E-01

CASO II

TORRE DE DESTILACION

TOLERANCIA DE RESOLUCION = 0.100E-04

CONDENSADOR PARCIAL

ESPECIFICACION L(1)/D = 0.10000E+02
 ESPECIFICACION D = 0.34667E-03 gmol/s

ALIMENTACIONES

ETAPA 6 FASE LIQUIDO FLUJO (gmol/s)= 0.17967E-02
 TEMPERATURA (K)= 366.87 COMPONENTE FLUJO (gmol/s)

1	0.89167E-03
2	0.86388E-03
3	0.00000E+00
4	0.41167E-04

ARCHIVO DE RESULTADOS

2. RESULTADOS FINALES

TEMPERATURAS Y FLUJOS MOLARES TOTALES

ETAPA	T (K)	L (gmol/s)	V (gmol/s)
1	345.92	0.346667E-02	0.346672E-03
2	347.34	0.336060E-02	0.381340E-02
3	348.80	0.329102E-02	0.370730E-02
4	349.94	0.324935E-02	0.363771E-02
5	351.43	0.320694E-02	0.359603E-02
6	355.90	0.498260E-02	0.355362E-02

7	355.79	0.498074E-02	0.353254E-02
8	355.76	0.497763E-02	0.353066E-02
9	355.79	0.497345E-02	0.352754E-02
10	355.99	0.496574E-02	0.352337E-02
11	356.85	0.495026E-02	0.351569E-02
12	359.99	0.493112E-02	0.350024E-02
13	367.92	0.145005E-02	0.348109E-02

FLUJOS MOLARES POR COMPONENTE Y POR ETAPA

ETAPA 1					
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)	
1	0.4063704E-08	0.1172E-04	0.3021187E-06	0.8715E-04	
2	0.1976113E-03	0.5700E+00	0.2351064E-02	0.6782E+00	
3	0.1239866E-03	0.3576E+00	0.8684905E-03	0.2505E+00	
4	0.2507039E-04	0.7232E-01	0.2468100E-03	0.7120E-01	

ETAPA 13					
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)	
1	0.7619673E-03	0.2189E+00	0.7504879E-03	0.5176E+00	
2	0.2093776E-02	0.6015E+00	0.5250946E-03	0.3621E+00	
3	0.1282325E-03	0.3684E-01	0.1719142E-04	0.1186E-01	
4	0.4971192E-03	0.1428E+00	0.1572756E-03	0.1085E+00	

CARGA TERMICA EN EL REHERVIDOR $Q(NS) = 0.1390363E+03$ J/s
 CARGA TERMICA EN EL CONDENSADOR $Q(1) = -0.1273970E+03$ J/s
 NORMA EUCLIDIANA DE LAS FUNCIONES ERROR = 0.3659515E-05

VELOCIDADES DE REACCION FASE LIQUIDA (gmol/s m⁻³)

ETAPA	REACCION 1	REACCION 2
-------	------------	------------

1	0.5657405E-05	-0.4344732E-03
2	0.3109292E-04	-0.3214728E-03
3	0.2041387E-03	-0.2084283E-03
4	0.1341729E-02	-0.1305239E-03
5	0.7664702E-02	-0.8965369E-04
6	0.3065635E-01	-0.7092382E-04
7	0.3017666E-01	-0.8406526E-04
8	0.2997195E-01	-0.9428297E-04
9	0.3006108E-01	-0.1026954E-03
10	0.3088723E-01	-0.1102671E-03
11	0.3457979E-01	-0.1181894E-03
12	0.4693472E-01	-0.1256782E-03
13	0.6911451E-01	-0.1206761E-03

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

CASO II

TORRE DE DESTILACION

TOLERANCIA DE RESOLUCION = 0.100E-04

CONDENSADOR PARCIAL

REGISTRO PROGRESIVO DE LA CONVERGENCIA HACIA LA SOLUCION

METODO DE NEWTON-RAPHSON

ITERACION	NORMA EUC. FUNCIONES	NORMA EUC. CORRECCIONES
0	0.796897E-03	
	FACTOR DE TRUNCAMIENTO = 0.997974E+00	
1	0.827951E-05	0.207046E+02
	FACTOR DE TRUNCAMIENTO = 0.618034E+00	
2	0.365951E-05	0.451177E-01

CASO III

TORRE DE DESTILACION

TOLERANCIA DE RESOLUCION = 0.100E-04

CONDENSADOR TOTAL

ESPECIFICACION V(N)/B = 0.23300E+01
 ESPECIFICACION B = 0.14500E-02 gmol/s

ALIMENTACIONES

ETAPA 6 FASE LIQUIDO FLUJO (gmol/s)= 0.17967E-02
 TEMPERATURA (K)= 366.87

COMPONENTE	FLUJO (gmol/s)
1	0.89167E-03
2	0.86388E-03
3	0.00000E+00
4	0.41167E-04

ARCHIVO DE RESULTADOS

2. RESULTADOS FINALES

TEMPERATURAS Y FLUJOS MOLARES TOTALES

ETAPA	T (K)	L (gmol/s)	V (gmol/s)
1	342.94	0.342212E-02	0.000000E+00
2	345.98	0.334802E-02	0.376890E-02
3	347.43	0.324652E-02	0.369484E-02
4	349.01	0.317409E-02	0.359331E-02
5	350.97	0.311433E-02	0.352090E-02
6	355.80	0.488362E-02	0.346106E-02
7	355.78	0.487989E-02	0.343365E-02

8	355.72	0.487596E-02	0.342990E-02
9	355.85	0.487031E-02	0.342596E-02
10	356.07	0.486156E-02	0.342030E-02
11	356.93	0.484695E-02	0.341157E-02
12	360.04	0.482850E-02	0.339697E-02
13	367.92	0.145000E-02	0.337852E-02

FLUJOS MOLARES POR COMPONENTE Y POR ETAPA

ETAPA 1				
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.0000000E+00	0.0000E+00	0.2679111E-06	0.7829E-04
2	0.0000000E+00	0.0000E+00	0.1972929E-02	0.5765E+00
3	0.0000000E+00	0.0000E+00	0.1214956E-02	0.3550E+00
4	0.0000000E+00	0.0000E+00	0.2339633E-03	0.6837E-01

ETAPA 13				
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.7402627E-03	0.2191E+00	0.7506815E-03	0.5177E+00
2	0.2023724E-02	0.5990E+00	0.5230051E-03	0.3607E+00
3	0.1289870E-03	0.3818E-01	0.1787854E-04	0.1233E-01
4	0.4855477E-03	0.1437E+00	0.1584354E-03	0.1093E+00

CARGA TERMICA EN EL REHERVIDOR $Q(NS) = 0.1348810E+03$ J/sCARGA TERMICA EN EL CONDENSADOR $Q(1) = -0.1356595E+03$ J/s

NORMA EUCLIDIANA DE LAS FUNCIONES ERROR = 0.5807275E-05

DESTILADO LIQUIDO FLUJO TOTAL (gmol/s) = 0.3465579E-03

COMPONENTE	FLUJO (gmol/s)
1	0.2713138E-07

2	0.1997987E-03
3	0.1230386E-03
4	0.2369348E-04

VELOCIDADES DE REACCION FASE LIQUIDA (gmol/s m⁻³)

ETAPA	REACCION 1	REACCION 2
1	0.3179444E-05	-0.4351264E-03
2	0.2141246E-04	-0.4045540E-03
3	0.1580482E-03	-0.2969454E-03
4	0.1181825E-02	-0.1921189E-03
5	0.7320670E-02	-0.1216289E-03
6	0.3035314E-01	-0.8553489E-04
7	0.3018978E-01	-0.9544813E-04
8	0.3017182E-01	-0.1035592E-03
9	0.3035885E-01	-0.1105000E-03
10	0.3124533E-01	-0.1171763E-03
11	0.3491069E-01	-0.1246577E-03
12	0.4704649E-01	-0.1318956E-03
13	0.6885497E-01	-0.1264201E-03

CASO III

TORRE DE DESTILACION

TOLERANCIA DE RESOLUCION = 0.100E-04

CONDENSADOR TOTAL

REGISTRO PROGRESIVO DE LA CONVERGENCIA HACIA LA SOLUCION

METODO DE NEWTON-RAPHSON

ITERACION	NORMA EUC. FUNCIONES	NORMA EUC. CORRECCIONES
0	0.360381E-03	
FACTOR DE TRUNCAMIENTO = 0.582573E+00		
1	0.231399E-03	0.141500E+02
FACTOR DE TRUNCAMIENTO = 0.991895E+00		
2	0.580727E-05	0.825327E+01

CASO IV

TORRE DE DESTILACION

TOLERANCIA DE RESOLUCION = 0.100E-04

CONDENSADOR TOTAL

ESPECIFICACION L(1)/D = 0.10000E+02
 ESPECIFICACION D = 0.34667E-03 gmol/s

ALIMENTACIONES

ETAPA 6 FASE LIQUIDO FLUJO (gmol/s)= 0.89833E-03
 TEMPERATURA (K)= 392.14

COMPONENTE	FLUJO (gmol/s)
1	0.89833E-03
2	0.00000E+00
3	0.00000E+00
4	0.00000E+00

ETAPA 12 FASE LIQUIDO FLUJO (gmol/s)= 0.89833E-03
 TEMPERATURA (K)= 351.78

COMPONENTE	FLUJO (gmol/s)
1	0.00000E+00
2	0.89833E-03
3	0.00000E+00
4	0.00000E+00

ARCHIVO DE RESULTADOS

2. RESULTADOS FINALES

TEMPERATURAS Y FLUJOS MOLARES TOTALES

ETAPA	T (K)	L (gmol/s)	V (gmol/s)
-------	-------	------------	------------

1	344.65	0.346667E-02	0.000000E+00
2	345.20	0.338007E-02	0.381334E-02
3	346.29	0.327264E-02	0.372674E-02
4	348.00	0.317261E-02	0.361931E-02
5	350.88	0.308017E-02	0.351928E-02
6	357.85	0.390742E-02	0.342683E-02
7	358.09	0.389540E-02	0.335575E-02
8	356.22	0.388644E-02	0.334373E-02
9	358.32	0.387793E-02	0.333477E-02
10	358.46	0.386890E-02	0.332626E-02
11	358.83	0.385777E-02	0.331723E-02
12	359.83	0.473452E-02	0.330610E-02
13	367.39	0.145000E-02	0.328453E-02

FLUJOS MOLARES POR COMPONENTE Y POR ETAPA

ETAPA 1				
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.000000E+00	0.0000E+00	0.3985319E-06	0.1150E-03
2	0.000000E+00	0.0000E+00	0.1739868E-02	0.5019E+00
3	0.000000E+00	0.0000E+00	0.1422863E-02	0.4104E+00
4	0.000000E+00	0.0000E+00	0.3035378E-03	0.8756E-01
ETAPA 13				
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.6916396E-03	0.2106E+00	0.7390761E-03	0.5097E+00
2	0.2088552E-02	0.6359E+00	0.5651311E-03	0.3897E+00
3	0.1172453E-03	0.3570E-01	0.1692915E-04	0.1168E-01
4	0.3870894E-03	0.1179E+00	0.1288634E-03	0.8887E-01

CARGA TERMICA EN EL REHERVIDOR Q(NS)= 0.1313387E+03 J/s

CARGA TERMICA EN EL CONDENSADOR $Q(1) = -0.1336564E+03$ J/s

NORMA EUCLIDIANA DE LAS FUNCIONES ERROR = $0.2048536E-05$

DESTILADO LIQUIDO FLUJO TOTAL (gmol/s) = $0.3466320E-03$

COMPONENTE	FLUJO (gmol/s)
1	$0.3984920E-07$
2	$0.1739694E-03$
3	$0.1422720E-03$
4	$0.3035075E-04$

VELOCIDADES DE REACCION FASE LIQUIDA (gmol/s m⁻³)

ETAPA	REACCION 1	REACCION 2
1	$0.4279470E-05$	$-0.6783350E-03$
2	$0.2356162E-04$	$-0.6022717E-03$
3	$0.1806939E-03$	$-0.5081209E-03$
4	$0.1517440E-02$	$-0.3816791E-03$
5	$0.1005591E-01$	$-0.2623276E-03$
6	$0.3820410E-01$	$-0.1830703E-03$
7	$0.3942120E-01$	$-0.1670371E-03$
8	$0.4009448E-01$	$-0.1534815E-03$
9	$0.4057993E-01$	$-0.1398960E-03$
10	$0.4127432E-01$	$-0.1244493E-03$
11	$0.4294236E-01$	$-0.1061630E-03$
12	$0.4723047E-01$	$-0.8450982E-04$
13	$0.6983446E-01$	$-0.9282367E-04$

CASO IV

TORRE DE DESTILACION

TOLERANCIA DE RESOLUCION = 0.100E-04

CONDENSADOR TOTAL

REGISTRO PROGRESIVO DE LA CONVERGENCIA HACIA LA SOLUCION

METODO DE NEWTON-RAPHSON

ITERACION	NORMA EUC. FUNCIONES	NORMA EUC. CORRECCIONES
0	0.141545E-02	
FACTOR DE TRUNCAMIENTO = 0.996960E+00		
1	0.471367E-04	0.370085E+02
FACTOR DE TRUNCAMIENTO = 0.995947E+00		
2	0.204854E-05	0.414462E+00

CASO V

TORRE DE DESTILACION

TOLERANCIA DE RESOLUCION = 0.100E-04

CONDENSADOR TOTAL

ESPECIFICACION L(1)/D = 0.10000E+02
 ESPECIFICACION D = 0.34667E-03 gmol/s

ALIMENTACIONES

ETAPA 4 FASE LIQUIDO FLUJO (gmol/s)= 0.89833E-03
 TEMPERATURA (K)= 392.14

COMPONENTE	FLUJO (gmol/s)
1	0.89833E-03
2	0.00000E+00
3	0.00000E+00
4	0.00000E+00

ETAPA 10 FASE VAPOR FLUJO (gmol/s)= 0.89833E-03
 TEMPERATURA (K)= 351.78

COMPONENTE	FLUJO (gmol/s)
1	0.00000E+00
2	0.89833E-03
3	0.00000E+00
4	0.00000E+00

ARCHIVO DE RESULTADOS

2. RESULTADOS FINALES

TEMPERATURAS Y FLUJOS MOLARES TOTALES

ETAPA	T (K)	L (gmol/s)	V (gmol/s)
-------	-------	------------	------------

1	344.73	0.346667E-02	0.000000E+00
2	345.46	0.336837E-02	0.381334E-02
3	347.95	0.320624E-02	0.371505E-02
4	355.66	0.397205E-02	0.355291E-02
5	356.77	0.392989E-02	0.342039E-02
6	357.47	0.390391E-02	0.337823E-02
7	357.84	0.388750E-02	0.335224E-02
8	357.97	0.387585E-02	0.333583E-02
9	357.92	0.386712E-02	0.332418E-02
10	357.57	0.386296E-02	0.331545E-02
11	357.94	0.385811E-02	0.241296E-02
12	360.19	0.384660E-02	0.240811E-02
13	366.97	0.145000E-02	0.239660E-02

FLUJOS MOLARES POR COMPONENTE Y POR ETAPA

ETAPA 1				
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.0000000E+00	0.0000E+00	0.6059986E-05	0.1748E-02
2	0.0000000E+00	0.0000E+00	0.1751382E-02	0.5052E+00
3	0.0000000E+00	0.0000E+00	0.1456406E-02	0.4201E+00
4	0.0000000E+00	0.0000E+00	0.2528187E-03	0.7293E-01

ETAPA 13				
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.4885333E-03	0.2038E+00	0.7283496E-03	0.5023E+00
2	0.1479448E-02	0.6173E+00	0.5538184E-03	0.3819E+00
3	0.1191194E-03	0.4970E-01	0.2373555E-04	0.1637E-01
4	0.3095016E-03	0.1291E+00	0.1440964E-03	0.9938E-01

CARGA TERMICA EN EL REHERVIDOR Q(NS)= 0.9539492E+02 J/s

CARGA TERMICA EN EL CONDENSADOR $Q(1) = -0.1335948E+03$ J/s

NORMA EUCLIDIANA DE LAS FUNCIONES ERROR = $0.1571540E-05$

DESTILADO LIQUIDO FLUJO TOTAL (gmol/s) = $0.3466320E-03$

COMPONENTE	FLUJO (gmol/s)
1	$0.6059380E-06$
2	$0.1751207E-03$
3	$0.1456260E-03$
4	$0.2527934E-04$

VELOCIDADES DE REACCION FASE LIQUIDA (gmol/s m⁻³)

ETAPA	REACCION 1	REACCION 2
1	$0.6401082E-04$	$-0.5651379E-03$
2	$0.6055949E-03$	$-0.4906129E-03$
3	$0.5213956E-02$	$-0.4157809E-03$
4	$0.2757680E-01$	$-0.3113462E-03$
5	$0.3299432E-01$	$-0.2531244E-03$
6	$0.3656058E-01$	$-0.1977637E-03$
7	$0.3853898E-01$	$-0.1557621E-03$
8	$0.3942249E-01$	$-0.1244354E-03$
9	$0.3941906E-01$	$-0.9858375E-04$
10	$0.3812882E-01$	$-0.7508368E-04$
11	$0.3940975E-01$	$-0.1069903E-03$
12	$0.4770727E-01$	$-0.1330266E-03$
13	$0.6666624E-01$	$-0.1438477E-03$

CASO V

TORRE DE DESTILACION

TOLERANCIA DE RESOLUCION = 0.100E-04

CONDENSADOR TOTAL

REGISTRO PROGRESIVO DE LA CONVERGENCIA HACIA LA SOLUCION

METODO DE NEWTON-RAPHSON

ITERACION	NORMA EUC. FUNCIONES	NORMA EUC. CORRECCIONES
0	0.957830E-03	
FACTOR DE TRUNCAMIENTO = 0.995947E+00		
1	0.250716E-04	0.252303E+02
FACTOR DE TRUNCAMIENTO = 0.965552E+00		
2	0.157154E-05	0.268384E+00

CASO VI

TORRE DE DESTILACION

TOLERANCIA DE RESOLUCION = 0.100E-04

CONDENSADOR TOTAL

ESPECIFICACION L(1)/D = 0.10000E+02
 ESPECIFICACION D = 0.34667E-03 gmol/s

ALIMENTACIONES

ETAPA 4	FASE LIQUIDO	FLUJO (gmol/s)= 0.81483E-03
TEMPERATURA (K)= 392.14	COMPONENTE	FLUJO (gmol/s)
	1	0.81483E-03
	2	0.00000E+00
	3	0.00000E+00
	4	0.00000E+00

ETAPA 10	FASE VAPOR	FLUJO (gmol/s)= 0.98183E-03
TEMPERATURA (K)= 351.78	COMPONENTE	FLUJO (gmol/s)
	1	0.00000E+00
	2	0.98183E-03
	3	0.00000E+00
	4	0.00000E+00

ARCHIVO DE RESULTADOS

2. RESULTADOS FINALES

TEMPERATURAS Y FLUJOS MOLARES TOTALES

ETAPA	T (K)	L (gmol/s)	V (gmol/s)
-------	-------	------------	------------

1	344.85	0.346667E-02	0.000000E+00
2	345.74	0.335710E-02	0.381334E-02
3	348.28	0.320218E-02	0.370377E-02
4	355.43	0.389703E-02	0.354885E-02
5	356.41	0.386149E-02	0.342886E-02
6	356.97	0.384088E-02	0.339333E-02
7	357.23	0.382719E-02	0.337271E-02
8	357.31	0.381760E-02	0.335902E-02
9	357.24	0.380944E-02	0.334943E-02
10	356.87	0.380658E-02	0.334127E-02
11	357.03	0.380335E-02	0.235658E-02
12	358.73	0.379028E-02	0.235335E-02
13	364.82	0.145000E-02	0.234028E-02

FLUJOS MOLARES POR COMPONENTE Y POR ETAPA

ETAPA 1				
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.0000000E+00	0.0000E+00	0.5400004E-05	0.1558E-02
2	0.0000000E+00	0.0000E+00	0.1849572E-02	0.5335E+00
3	0.0000000E+00	0.0000E+00	0.1360396E-02	0.3924E+00
4	0.0000000E+00	0.0000E+00	0.2512999E-03	0.7249E-01
ETAPA 13				
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.3882939E-03	0.1659E+00	0.6551093E-03	0.4518E+00
2	0.1570710E-02	0.6712E+00	0.6376940E-03	0.4398E+00
3	0.1114815E-03	0.4764E-01	0.2314241E-04	0.1596E-01
4	0.2697906E-03	0.1153E+00	0.1340542E-03	0.9245E-01

CARGA TERMICA EN EL REHERVIDOR Q(NS)= 0.9313465E+02 J/s

CARGA TERMICA EN EL CONDENSADOR $Q(1) = -0.1345854E+03$ J/s
 NORMA EUCLIDIANA DE LAS FUNCIONES ERROR = $0.1343188E-05$

DESTILADO LIQUIDO FLUJO TOTAL (gmol/s) = $0.3466320E-03$

COMPONENTE	FLUJO (gmol/s)
1	$0.5399464E-06$
2	$0.1849387E-03$
3	$0.1360259E-03$
4	$0.2512748E-04$

VELOCIDADES DE REACCION FASE LIQUIDA (gmol/s m⁻³)

ETAPA	REACCION 1	REACCION 2
1	$0.6269534E-04$	$-0.5461139E-03$
2	$0.6194461E-03$	$-0.4687826E-03$
3	$0.5358091E-02$	$-0.3775182E-03$
4	$0.2793273E-01$	$-0.2666214E-03$
5	$0.3240532E-01$	$-0.2075386E-03$
6	$0.3504561E-01$	$-0.1592695E-03$
7	$0.3637844E-01$	$-0.1249615E-03$
8	$0.3684006E-01$	$-0.9938749E-04$
9	$0.3663129E-01$	$-0.7789726E-04$
10	$0.3501424E-01$	$-0.5795198E-04$
11	$0.3567683E-01$	$-0.8462098E-04$
12	$0.4261588E-01$	$-0.1061605E-03$
13	$0.6271614E-01$	$-0.1185241E-03$

CASO VI

TORRE DE DESTILACION

TOLERANCIA DE RESOLUCION = 0.100E-04

CONDENSADOR TOTAL

REGISTRO PROGRESIVO DE LA CONVERGENCIA HACIA LA SOLUCION

METODO DE NEWTON-RAPHSON

ITERACION	NORMA EUC. FUNCIONES	NORMA EUC. CORRECCIONES
0	0.568654E-03	
FACTOR DE TRUNCAMIENTO = 0.994934E+00		
1	0.209472E-04	0.215180E+02
FACTOR DE TRUNCAMIENTO = 0.987842E+00		
2	0.134319E-05	0.241598E+00

CASO VII

TORRE DE DESTILACION

TOLERANCIA DE RESOLUCION = 0.100E-04

CONDENSADOR TOTAL

ESPECIFICACION L(1)/D = 0.10000E+02
 ESPECIFICACION D = 0.34667E-03 gmol/s

ALIMENTACIONES

ETAPA 4 FASE LIQUIDO FLUJO (gmol/s)= 0.98183E-03
 TEMPERATURA (K)= 322.14

COMPONENTE	FLUJO (gmol/s)
1	0.98183E-03
2	0.00000E+00
3	0.00000E+00
4	0.00000E+00

ETAPA 10 FASE VAPOR FLUJO (gmol/s)= 0.81483E-03
 TEMPERATURA (K)= 351.78

COMPONENTE	FLUJO (gmol/s)
1	0.00000E+00
2	0.81483E-03
3	0.00000E+00
4	0.00000E+00

ARCHIVO DE RESULTADOS

1. RESULTADOS DE LA INICIALIZACION

TEMPERATURAS Y FLUJOS MOLARES TOTALES

ETAPA	T (K)	L (gmol/s)	V (gmol/s)
-------	-------	------------	------------

1	344.63	0.346667E-02	0.000000E+00
2	345.42	0.346667E-02	0.381333E-02
3	348.00	0.346667E-02	0.381333E-02
4	355.71	0.444850E-02	0.381333E-02
5	356.81	0.444850E-02	0.381333E-02
6	357.52	0.444850E-02	0.381333E-02
7	357.61	0.444850E-02	0.381333E-02
8	357.80	0.444850E-02	0.381333E-02
9	357.75	0.444850E-02	0.381333E-02
10	357.45	0.444850E-02	0.381333E-02
11	358.37	0.444850E-02	0.299850E-02
12	361.87	0.444850E-02	0.299850E-02
13	369.77	0.145000E-02	0.299850E-02

FLUJOS MOLARES POR COMPONENTE EN EL DCMO Y EN EL FONDO

COMPONENTE	d(i) (gmol/s)	b(i) (gmol/s)
1	0.5729476E-06	0.8129398E-03
2	0.1704574E-03	0.4654618E-03
3	0.1505049E-03	0.1980697E-04
4	0.2509682E-04	0.1517911E-03

CARGA TERMICA EN EL REHERVIDOR $Q(NS) = 0.1183878E+03$ J/s

CARGA TERMICA EN EL CONDENSADOR $Q(1) = -0.1195235E+03$ J/s

NORMA EUCLIDIANA DE LAS FUNCIONES ERROR = 0.1020305E-02

DESTILADO LIQUIDO FLUJO TOTAL (gmol/s) = 0.3466321E-03

COMPONENTE	FLUJO (gmol/s)
1	0.5729476E-06
2	0.1704574E-03
3	0.1505049E-03
4	0.2509682E-04

VELOCIDADES DE REACCION FASE LIQUIDA (gmol/s m⁻³)

ETAPA	REACCION 1	REACCION 2
1	0.5762771E-04	-0.5671895E-03
2	0.5779354E-03	-0.5095734E-03
3	0.5276377E-02	-0.4388608E-03
4	0.2802717E-01	-0.3249747E-03
5	0.3331101E-01	-0.2614244E-03
6	0.3666379E-01	-0.2054156E-03
7	0.3783759E-01	-0.1622440E-03
8	0.3861011E-01	-0.1334301E-03
9	0.3859177E-01	-0.1097830E-03
10	0.3774941E-01	-0.8810859E-04
11	0.4108043E-01	-0.1188403E-03
12	0.5309813E-01	-0.1432814E-03
13	0.7101733E-01	-0.1435967E-03

2. RESULTADOS FINALES

TEMPERATURAS Y FLUJOS MOLARES TOTALES

ETAPA	T (K)	L (gmol/s)	V (gmol/s)
1	344.63	0.346667E-02	0.000000E+00
2	345.27	0.337991E-02	0.381334E-02
3	347.70	0.321401E-02	0.372659E-02
4	355.88	0.405383E-02	0.356068E-02
5	357.09	0.400405E-02	0.341867E-02
6	357.95	0.397269E-02	0.336888E-02
7	358.43	0.395352E-02	0.333752E-02

8	358.64	0.394019E-02	0.331836E-02
9	358.64	0.392997E-02	0.330502E-02
10	358.35	0.392424E-02	0.329480E-02
11	359.02	0.391805E-02	0.247424E-02
12	361.94	0.391014E-02	0.246805E-02
13	369.32	0.145000E-02	0.246014E-02

FLUJOS MOLARES POR COMPONENTE Y POR ETAPA

ETAPA 1					
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)	
1	0.000000E+00	0.0000E+00	0.6774875E-05	0.1954E-02	
2	0.000000E+00	0.0000E+00	0.1666411E-02	0.4807E+00	
3	0.000000E+00	0.0000E+00	0.1537460E-02	0.4435E+00	
4	0.000000E+00	0.0000E+00	0.2560199E-03	0.7385E-01	
ETAPA 2					
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)	
1	0.7296479E-05	0.1913E-02	0.4629054E-04	0.1370E-01	
2	0.1832897E-02	0.4807E+00	0.1858399E-02	0.5498E+00	
3	0.1691365E-02	0.4435E+00	0.1242236E-02	0.3675E+00	
4	0.2817784E-03	0.7389E-01	0.2329881E-03	0.6893E-01	
ETAPA 3					
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)	
1	0.4683792E-04	0.1257E-01	0.2619376E-03	0.8150E-01	
2	0.2024915E-02	0.5434E+00	0.1927175E-02	0.5996E+00	
3	0.1376118E-02	0.3746E+00	0.8050546E-03	0.2505E+00	
4	0.2587214E-03	0.6943E-01	0.2198386E-03	0.6840E-01	

ETAPA 4				
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.2638569E-03	0.7410E-01	0.1239144E-02	0.3057E+00
2	0.2095062E-02	0.5884E+00	0.2044557E-02	0.5044E+00
3	0.9575633E-03	0.2689E+00	0.5138957E-03	0.1268E+00
4	0.2442003E-03	0.6858E-01	0.2562304E-03	0.6321E-01

ETAPA 5				
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.2671589E-03	0.7815E-01	0.1233694E-02	0.3081E+00
2	0.2220372E-02	0.6495E+00	0.2151542E-02	0.5373E+00
3	0.6584732E-03	0.1926E+00	0.3256045E-03	0.8132E-01
4	0.2726617E-03	0.7976E-01	0.2932071E-03	0.7323E-01

ETAPA 6				
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.2715152E-03	0.8060E-01	0.1222432E-02	0.3077E+00
2	0.2337163E-02	0.6938E+00	0.2215160E-02	0.5576E+00
3	0.4603738E-03	0.1367E+00	0.2128184E-03	0.5357E-01
4	0.2998302E-03	0.8900E-01	0.3222774E-03	0.8112E-01

ETAPA 7				
COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.2714484E-03	0.8133E-01	0.1206736E-02	0.3052E+00
2	0.2411975E-02	0.7227E+00	0.2256067E-02	0.5706E+00
3	0.5363917E-03	0.1008E+00	0.1494997E-03	0.3781E-01
4	0.3177045E-03	0.9519E-01	0.3412219E-03	0.8631E-01

ETAPA 8

COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.2677794E-03	0.8070E-01	0.1186398E-02	0.3011E+00
2	0.2464909E-02	0.7428E+00	0.2292092E-02	0.5817E+00
3	0.2610456E-03	0.7867E-01	0.1134687E-03	0.2880E-01
4	0.3246217E-03	0.9783E-01	0.3482355E-03	0.8838E-01

ETAPA 9

COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.2598942E-03	0.7864E-01	0.1157425E-02	0.2945E+00
2	0.2513386E-02	0.7605E+00	0.2339426E-02	0.5953E+00
3	0.2125621E-03	0.6431E-01	0.9140792E-04	0.2326E-01
4	0.3191826E-03	0.9657E-01	0.3417095E-03	0.8695E-01

ETAPA 10

COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.2435018E-03	0.7390E-01	0.1105568E-02	0.2817E+00
2	0.2573299E-02	0.7810E+00	0.2421462E-02	0.6171E+00
3	0.1779219E-03	0.5400E-01	0.7645864E-04	0.1948E-01
4	0.3000774E-03	0.9108E-01	0.3207334E-03	0.8173E-01

ETAPA 11

COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.2040080E-03	0.8245E-01	0.1187213E-02	0.3030E+00
2	0.1852844E-02	0.7489E+00	0.2263372E-02	0.5777E+00
3	0.1506303E-03	0.6088E-01	0.8496280E-04	0.2168E-01
4	0.2667592E-03	0.1078E+00	0.3825025E-03	0.9763E-01

ETAPA 12

COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
------------	---------------	------	---------------	------

1	0.2986082E-03	0.1210E+00	0.1486366E-02	0.3801E+00
2	0.1707730E-02	0.6919E+00	0.1909721E-02	0.4884E+00
3	0.1461591E-03	0.5922E-01	0.7917789E-04	0.2025E-01
4	0.3155530E-03	0.1279E+00	0.4348728E-03	0.1112E+00

ETAPA 13

COMPONENTE	v(i) (gmol/s)	y(i)	l(i) (gmol/s)	x(i)
1	0.6135993E-03	0.2494E+00	0.8036084E-03	0.5542E+00
2	0.1369918E-02	0.5568E+00	0.4706452E-03	0.3246E+00
3	0.1245358E-03	0.5062E-01	0.2380025E-04	0.1641E-01
4	0.3520849E-03	0.1431E+00	0.1519461E-03	0.1049E+00

CARGA TERMICA EN EL REHERVIDOR $Q(NS) = 0.9729398E+02$ J/s

CARGA TERMICA EN EL CONDENSADOR $Q(1) = -0.1327924E+03$ J/s

NORMA EUCLIDIANA DE LAS FUNCIONES ERROR = $0.2137663E-05$

DESTILADO LIQUIDO FLUJO TOTAL (gmol/s) = $0.3466319E-03$

COMPONENTE	FLUJO (gmol/s)
1	0.6774197E-06
2	0.1666245E-03
3	0.1537306E-03
4	0.2559943E-04

VELOCIDADES DE REACCION FASE LIQUIDA (gmol/s m⁻³)

ETAPA	REACCION 1	REACCION 2
1	0.6597292E-04	-0.5853598E-03
2	0.5949739E-03	-0.5094100E-03
3	0.5017156E-02	-0.4476389E-03

4	0.2677588E-01	-0.3541483E-03
5	0.3297832E-01	-0.3018495E-03
6	0.3753383E-01	-0.2419279E-03
7	0.4027620E-01	-0.1920507E-03
8	0.4165591E-01	-0.1540350E-03
9	0.4205179E-01	-0.1234469E-03
10	0.4124901E-01	-0.9615478E-04
11	0.4338173E-01	-0.1335188E-03
12	0.5295563E-01	-0.1634704E-03
13	0.6933126E-01	-0.1686995E-03

CASO VII

TORRE DE DESTILACION

TOLERANCIA DE RESOLUCION = 0.100E-04

CONDENSADOR TOTAL

REGISTRO PROGRESIVO DE LA CONVERGENCIA HACIA LA SOLUCION

METODO DE NEWTON-RAPHSON

ITERACION	NORMA EUC. FUNCIONES	NORMA EUC. CORRECCIONES
0	0.102031E-02	
FACTOR DE TRUNCAMIENTO = 0.997974E+00		
1	0.294891E-04	0.244561E+02
FACTOR DE TRUNCAMIENTO = 0.945289E+00		
2	0.213766E-05	0.281887E+00

Comentarios sobre los problemas de prueba

Los resultados obtenidos concuerdan bien con los de Chang y Seader (1988). La diferencia promedio en las temperaturas de las etapas entre los dos trabajos es de 1.7 K, con un máximo de 3.2 K. La diferencia promedio en las fracciones molales es de 5.70 %, con un máximo de 6.04 % en el caso IV. Estas diferencias se deben principalmente al uso de distintos procedimientos para el cálculo de propiedades termodinámicas. Para el equilibrio líquido-vapor, Chang y Seader asumieron idealidad en la fase vapor y utilizaron las ecuaciones de Margules y Antoine para obtener las fugacidades en el líquido. Además, usaron la ecuación de Benedict-Webb-Rubin para calcular las entalpías en exceso en el vapor y obtuvieron la entalpía en exceso del líquido a partir de los calores latentes de vaporización corregidos con la correlación de Watson. En este trabajo se aplicó la ecuación de Peng-Robinson, modificada por Melhem, Saini y Goodwin (1989), en ambas fases.

De acuerdo al orden de volatilidad de los componentes en el sistema, donde el acetato de etilo y el etanol son más volátiles que el ácido acético y el agua, se esperaría que la mayor parte de la reacción ocurriera en la parte media de la columna. Sin embargo, en los ejemplos presentados, hay etanol presente en proporción importante en las etapas inferiores de la torre. Dado que la esterificación es un proceso endotérmico, la conversión en los productos agua y acetato de etilo se favorece al aumentar la

temperatura, como sucede en la porción inferior de la torre. De hecho, predomina la reacción inversa en las etapas superiores de la columna, aunque su contribución no es significativa. El ácido acético es mucho menos volátil que los otros componentes y por esto casi no existe en las primeras etapas, lo cual impide que se forme ahí acetato de etilo. En general, la conversión es baja y el producto deseado, acetato de etilo, no se obtiene puro en el destilado.

Las características anteriores del sistema originaron la búsqueda de variantes (casos IV, V, VI y VII) respecto a la localización y composición de las alimentaciones, para optimizar el rendimiento de la reacción y aumentar la proporción de acetato de etilo en el destilado. Si se introduce una alimentación rica en ácido acético en la mitad superior del equipo y otra rica en etanol en la mitad inferior, se tienen concentraciones adecuadas de los dos reactivos en la zona donde ocurre la mayor parte de la reacción y a la vez, hay un mayor número de etapas disponibles para separar el acetato de etilo.

En los casos IV y V se observan rendimientos ligeramente mejores, así como una mayor proporción de acetato de etilo en el destilado (41 y 42 % en lugar de 35.5 % en el caso I).

En los casos VI y VII, además de emplearse 2 alimentaciones, se alimentan etanol en exceso y ácido acético en exceso, respectivamente. En ambos casos el exceso es de 20 % respecto al requerimiento estequiométrico. Mientras mayor sea la proporción de

ácido acético respecto al etanol, se produce más acetato de etilo. Como el etanol se distribuye más uniformemente que el ácido en todo el equipo, el etanol en exceso no se concentra particularmente en la zona donde ocurre la reacción. Por esto, en el caso VI no hay mejoras ni en el rendimiento ni en la pureza del acetato de etilo, respecto al caso V (39.2 % de acetato de etilo en el destilado en el caso VI, 42 % en el caso V). En cambio, en el caso VII, el ácido acético en exceso se acumula en la zona de reacción, y se logra mejor rendimiento y pureza de acetato de etilo que en cualquiera de los otros casos (44.4 % de acetato de etilo en el destilado).

Comportamiento del algoritmo en los programas de prueba

En todos los problemas de prueba se obtuvo convergencia con sólo dos iteraciones del método de Newton-Raphson. Aunque los casos son parecidos entre sí, Chang y Seader (1988) señalan que para los mismos ejemplos no obtuvieron convergencia con este método. Por esto debieron resolver los problemas con un método de homotopía. Dentro de este método se utiliza el método de Newton-Raphson para generar las soluciones intermedias al recorrer la trayectoria de la homotopía. Su caso 1, que corresponde al caso I de este trabajo, requirió en total 69 iteraciones con el método de Newton-Raphson para llegar a la solución. El caso I presentado

aquí se compara también favorablemente con las 16 iteraciones necesarias usando el método θ de Holland (1981) en su ejemplo 8-1.

La rápida convergencia obtenida aquí con el método de Newton-Raphson se debe esencialmente a que los resultados de la inicialización interna son cercanos a la solución final y a que los perfiles de flujos y temperaturas corresponden cualitativamente a los perfiles finales. Además, la optimización en el tamaño de las correcciones con la búsqueda de Fibonacci, ayuda a reducir el número de iteraciones requerido para alcanzar la solución.

El tiempo promedio de ejecución para cada uno de los ejemplos presentados fue de 26 s. La inicialización tomó aproximadamente 6.5 s en cada caso y cada iteración con el método de Newton consumió entre 8.5 y 9.1 s.

CAPITULO V

Conclusiones

De acuerdo a los ejemplos presentados y algunos otros problemas resueltos durante el desarrollo de este trabajo, se puede afirmar que el algoritmo propuesto es eficiente en la simulación de operaciones multietapas de separación donde simultáneamente ocurren reacciones químicas. Sus características más importantes son:

A. El disponer de un procedimiento de inicialización automática interna que considera las no idealidades del sistema de una manera tan rigurosa como es posible y que evita al usuario el hacer cálculos previos y el introducir datos adicionales para poder resolver el problema.

1) El uso de un flash adiabático con reacción en una alimentación global hipotética demostró ser muy útil para generar buenos estimados de composición en las corrientes de salida de las etapas terminales. A partir de estas composiciones se calculan las temperaturas en dichas etapas y por interpolación lineal se obtiene un perfil razonablemente correcto de temperaturas en todo el equipo.

2) Al resolver una matriz tridiagonal por

componente con los balances de materia incluyendo los términos de reacción, se genera un perfil de flujos cualitativamente correcto. Las temperaturas calculadas con base en este perfil también resultaron muy cercanas a la solución final. Además, el plantear y resolver más de una vez las matrices tridiagonales durante la inicialización, permitió refinar los estimados iniciales. En pruebas hechas con los mismos ejemplos presentados en el cap. IV, el resolver la matriz tridiagonal sólo una vez generó perfiles de flujos más lejanos de la solución. Por otra parte, al resolver la matriz tridiagonal por componente más de 4 veces no condujo a cambios en los resultados respecto a los obtenidos resolviendo la matriz 3 o 4 veces.

3) A diferencia de lo propuesto por Chang y Seader (1988) y Holland (1981), no es necesario estimar la contribución de las reacciones químicas para inicializar el perfil de flujos molares por componente, ya que las expresiones cinéticas pueden incorporarse en los balances de materia para construir la matriz tridiagonal por componente.

4) El método semiempírico de inicialización de Venkatamaran y Lucia (1988), basado en las ecuaciones de Fenske y Underwood, así como en la estimación de la separación de cada componente usando fórmulas empíricas, fue usado inicialmente en el desarrollo de este trabajo, pero nunca permitió lograr convergencia en los problemas de prueba.

B. El uso del método de Newton-Raphson con validación y optimización de las correcciones a las variables de iteración demostró ser estable y seguro en los ejemplos estudiados.

1) Al evitar que los valores de las variables de iteración tomen valores negativos (si esto es físicamente imposible), siguiendo el procedimiento de Naphtali (1964), se da estabilidad al algoritmo, especialmente en el cálculo de propiedades termodinámicas.

2) Si se truncan los incrementos de temperatura también se da estabilidad al algoritmo, ya que se evita que estas variables tomen valores que, aunque sean positivos, lleven a resultados irreales al usarse en correlaciones para propiedades termodinámicas.

En pruebas realizadas con los mismos ejemplos del capítulo IV, el truncamiento en las correcciones a los flujos molares no mejoró la eficiencia del algoritmo. En el caso II, por ejemplo, la convergencia usando estos truncamientos se alcanzó tras 12 iteraciones, en lugar de las 2 necesarias sin truncamientos. Para el caso III se requirieron 25 iteraciones al truncar las correcciones a los flujos molares y en el caso VI no se alcanzó convergencia. Por esto, el programa final sólo incluye truncamientos a las correcciones de temperatura.

3) El método de búsqueda de Fibonacci reduce el número de iteraciones necesarias para alcanzar la solución al optimizar el tamaño del vector de correcciones (ya validadas). En

los casos estudiados se requirió en promedio el doble de iteraciones para llegar a la solución al no usarse la optimización, en comparación con cuando sí se usó.

C. No se introducen variables adicionales al manejar reacciones químicas. Al considerar las expresiones cinéticas como función de los flujos molares por componente en la fase donde ocurre la reacción, cada etapa de equilibrio se puede describir con el mismo número de ecuaciones y las mismas variables independientes que en el modelo de Naphtali y Sandholm (1971) para equipos sin reacción.

D. La estructura del Jacobiano generado, como una matriz tridiagonal de bloques con bordes, permite en torres de destilación hacer 2 especificaciones sobre la misma etapa terminal. Además la misma estructura sin cambios puede ser también usada si el algoritmo se extiende para simular equipos interconectados o para manejar especificaciones en etapas intermedias.

La extensión al algoritmo presentado por Stadtherr (1979) permite invertir eficientemente el Jacobiano con bordes, aprovechando que es una matriz dispersa.

Contrariamente a lo que generalmente se afirma acerca del

método de Newton-Raphson, la evaluación explícita del Jacobiano en cada iteración y su inversión para conocer el vector de correcciones no causaron ejecuciones lentas en los problemas estudiados.

El uso de derivadas analíticas en todos los cálculos tampoco alargó los tiempos de ejecución y además permitió mayor exactitud usando sólo precisión simple.

Estas últimas conclusiones se relacionan, por supuesto, con el uso de computadoras cada vez más poderosas.

Finalmente y en general, se puede decir que si se realiza una buena inicialización, el método de Newton-Raphson es una forma muy segura y eficiente para resolver ecuaciones algebraicas no lineales. En particular, el algoritmo desarrollado aquí muestra la aplicabilidad del método en la Ingeniería Química sin necesidad de recurrir a técnicas más complejas (Hlavacek y van Rompay, 1985).

Recomendaciones para crecimiento futuro

El algoritmo presentado en este trabajo puede extenderse para manejar, entre otras posibilidades:

- Nuevos modelos para el cálculo de propiedades termodinámicas, añadiendo subrutinas independientes para cada uno de ellos.

- Simulación de equipos interconectados.
- Otras especificaciones terminales, además de las ya permitidas.
- Reacciones cuya velocidad no es controlada cinéticamente, sino que alcanzan el equilibrio. En estos casos, la constante de equilibrio generalmente es de la forma :

$$\ln K_p = a + b/T + c \ln T + d/T$$

- donde una o más de las constantes a, b, c y d pueden valer 0. Esta expresión se puede incluir como parte del balance de materia por componente, para no modificar el número de ecuaciones y variables por etapa, ni el tamaño ni la estructura del Jacobiano resultante.
- Dos fases líquidas en el condensador de una torre de destilación.

APENDICE A

Guía del Usuario

El programa presentado en este trabajo, llamado REACSIM, sirve para simular equipos de separación multietapas multicomponentes donde pueden ocurrir simultáneamente reacciones químicas en una o ambas fases.

A. Requerimientos

Para utilizar este programa, el usuario debe contar con una computadora personal IBM o compatible con procesador 80386, coprocesador matemático, sistema operativo DOS 3.0 o posterior y al menos 1 Mb de memoria.

Si se desea modificar el programa, o agregar nuevas subrutinas, se necesitan también el compilador FORTRAN 77 F77-EM/32 de Lahey Computer Systems Inc. y el código FORTRAN del programa original. Este código incluye los comentarios necesarios para facilitar las modificaciones.

B. Instalación

Para correr este programa es muy conveniente copiarlo en el disco duro de la computadora y cargarlo desde ahí. Se necesitan unos 400 Kb en el disco duro. Se usa el comando COPY de DOS y el archivo a copiar es REACSIM.EXE. El programa también puede correr desde diskette pero la ejecución es entonces mucho más lenta.

C. Llamado del programa

El programa se ejecuta estando el usuario en la unidad de disco (y subdirectorío) donde está instalado el programa. Ahí se debe teclear:

REACSIM

y dar entrada. Se cargan entonces el programa y su propio sistema operativo en la memoria de la computadora. Después se inicia la entrada de datos.

Si hay problema al cargar el programa, probablemente es debido a falta de memoria en la máquina. Esto puede suceder especialmente cuando se han corrido otras aplicaciones que se quedan residentes en memoria. En este caso debe rearrancar la computadora y volver a

cargar el programa.

C. Entrada de datos

La entrada de datos es interactiva. El programa va pidiendo los datos que necesita. Después de teclear cada dato se debe dar entrada. Durante este proceso el programa periódicamente da oportunidad de volver a teclear algún dato que inicialmente se hubiera introducido incorrecto. Los datos pueden estar en varios sistemas de unidades. En general, el programa acepta datos en al menos el sistema MKS, el sistema inglés de ingeniería y el sistema CGS. Además, dependiendo del tipo de dato requerido en ese momento, pueden usarse otras unidades, las cuales aparecen en la pantalla. Internamente, los cálculos usan el sistema MKS. Si es necesario, el programa hace la conversión de los datos de entrada a este sistema. Para especificar el problema se piden al usuario los siguientes datos:

- Tipo de equipo. Si se trata de una torre de destilación, tipo de condensador.
- Número de etapas teóricas.
- Número de componentes en el sistema.
- Número de reacciones que ocurren en cada fase. Las reacciones

reversibles cuentan como dos reacciones: la directa y la inversa.

- Temperatura y presión crítica de cada componente.
- Datos cinéticos de cada reacción: energía de activación, factor de frecuencia; exponente cinético y coeficiente estequiométrico por componente. Para reactivos, el coeficiente estequiométrico es negativo, y para productos, positivo. El valor del factor de frecuencia para la reacción inversa en una reacción reversible es de signo negativo y los coeficientes estequiométricos tienen los mismos signos que en la reacción directa.
- Valores de las constantes r y s para cada componente en la ec. de Peng-Robinson modificada (Melhem et al., 1989).
- Parámetros de interacción binarios $k_{i,j}$ y $k_{j,i}$ para cada par presente en el sistema, para usarse en la ec. de Peng-Robinson modificada.
- Datos de alimentaciones. En cada etapa puede haber una corriente de alimentación líquida y otra de alimentación vapor. Para cada alimentación se pide su temperatura y los flujos molares por componente. Si la alimentación sólo está especificada como líquido saturado o vapor saturado, se debe dar a la temperatura de esa alimentación un valor de -1, para que el programa internamente calcule la temperatura de burbuja o rocío correspondiente.
- Intercambios de calor en etapas intermedias. Las adiciones son

consideradas positivas y las extracciones, negativas. Las cargas térmicas del rehervidor en un absorbedor con rehervidor y del rehervidor y condensador en una torre de destilación son calculadas por el programa.

- Presión en cada etapa de la torre. Hay varias opciones para proporcionar estos datos:
 - Presión uniforme en todo el equipo.
 - Presión explícita en cada etapa.
 - Presión en una etapa terminal, caída de presión en las etapas intermedias (supuesto un único valor) y caída de presión en la otra etapa terminal.
- Eficiencias de Murphree referidas al vapor por componente y etapa. Las opciones para introducir estos datos son:
 - Eficiencias de Murphree iguales a 1 para todos los componentes en todas las etapas.
 - Eficiencias de Murphree explícitas etapa por etapa iguales para todos los componentes.
 - Eficiencias de Murphree explícitas para todos los componentes en todas las etapas.
- Etapas en las que ocurren reacciones químicas. Para cada fase las opciones son:
 - Las reacciones ocurren en todas las etapas.
 - Las reacciones ocurren en etapas explícitamente determinadas.

- Temperaturas especificadas en etapas intermedias.
- Datos de C_p y entalpia de formación como vapor para cada componente. Temperatura de referencia de las entalpias de formación. Se asume que la expresión para el C_p es un polinomio de la forma:

$$C_{p_i} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 + e_i T^4$$

Si la expresión disponible no usa todas las constantes, dar el valor de estas constantes como 0.

- Extracciones laterales. Se dan la fase y la etapa de la extracción y el valor de la relación de extracción con respecto al flujo que permanece dentro del equipo después de la misma. En torres de destilación con condensador total, donde el destilado líquido se considera una extracción de la corriente de reflujo del condensador, no es necesario dar el valor de esta relación de extracción; el programa lo calcula.
- Especificaciones adicionales. Son necesarias si el equipo a simular es un absorbedor con rehervidor o una torre de destilación. En el primer caso se necesita una especificación referida a la última etapa del equipo (el rehervidor). Para torres de destilación se requieren 2 especificaciones referidas a cualquiera de las etapas terminales. Las especificaciones válidas tanto para la etapa 1 como para la etapa NS son: relación de reflujo, flujo molar total de salida y reflujo.

D. Ejecución

Después de la entrada de datos, el usuario no interactúa con la computadora excepto si se detecta alguna condición anormal en la que tiene la decisión de terminar la ejecución o continuarla. Por ejemplo, si algún flujo molar total resulta negativo durante la inicialización, es posible que los datos de extracciones o especificaciones terminales sean inconsistentes. Aquí se pueden dar nuevos datos revisados o bien continuar.

Al transcurrir la ejecución, aparecen resultados intermedios en la pantalla. Primero se muestran los resultados del flash adiabático con reacciones utilizado como parte de la inicialización. Al terminar la inicialización interna se indica esto en la pantalla y aparece la norma euclidiana de las funciones error iniciales. Después, al término de cada iteración dentro del método de Newton-Raphson, se muestran la norma euclidiana de las funciones error, la norma euclidiana de las correcciones en las variables de iteración y el factor óptimo de truncamiento encontrado mediante la búsqueda de Fibonacci. Al final de la ejecución, si hubo convergencia, aparece la última norma euclidiana de las funciones error. Si no hubo convergencia, además de este dato se muestra un mensaje de no convergencia.

Los resultados intermedios y finales se escriben en archivos ASCII en el mismo subdirectorio donde está instalado el programa. Estos archivos pueden ser impresos o editados posteriormente. Sus nombres no tienen extensión.

1) El archivo WEG contiene el registro progresivo de los cálculos hacia la convergencia. Para cada iteración, aparecen las normas euclidianas de las funciones error y de las correcciones a las variables de iteración, así como el factor óptimo de truncamiento.

2) El archivo ZIEL incluye los resultados de la inicialización interna y los valores finales de todas las variables de iteración. También contiene los datos generales del equipo simulado y las especificaciones adicionales, si las hay.

3) El archivo UBEL contiene todos los mensajes de advertencia enviados por el programa durante la ejecución.

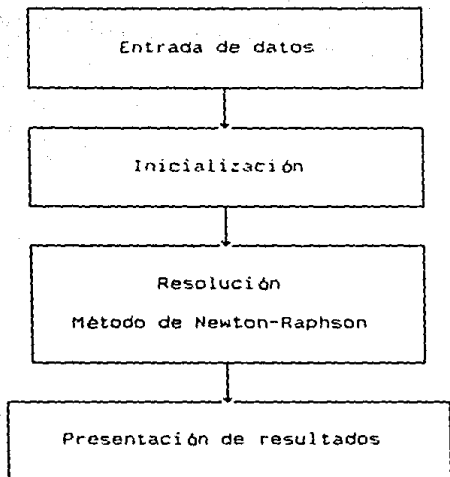
4) El archivo RFLASH presenta los resultados del flash adiabático con reacciones calculado en la inicialización interna del programa.

Si se desea usar el programa REACSIM después de una ejecución previa, es necesario borrar, cambiar de subdirectorio o renombrar los archivos WEG, ZIEL, UBEL y RFLASH, ya que en cada ejecución el programa crea nuevos archivos con estos nombres.

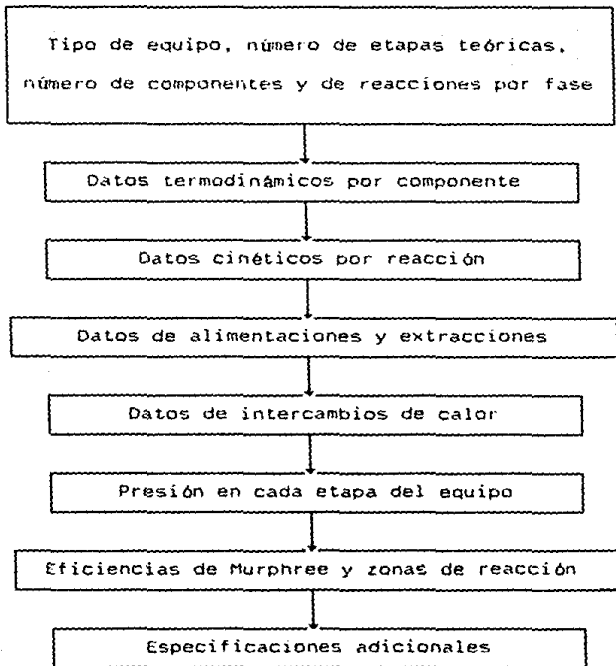
APENDICE B

Diagramas de Flujo

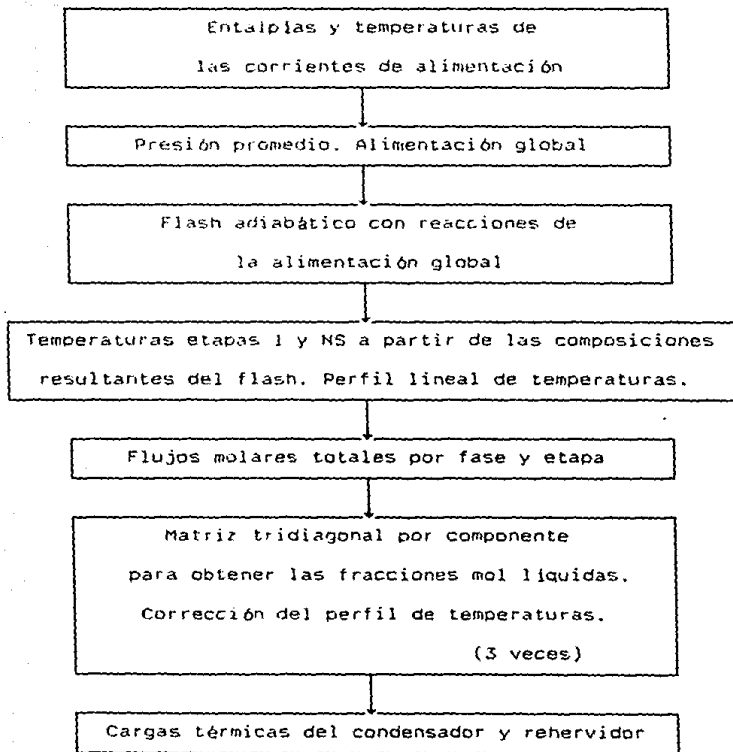
A. Algoritmo completo



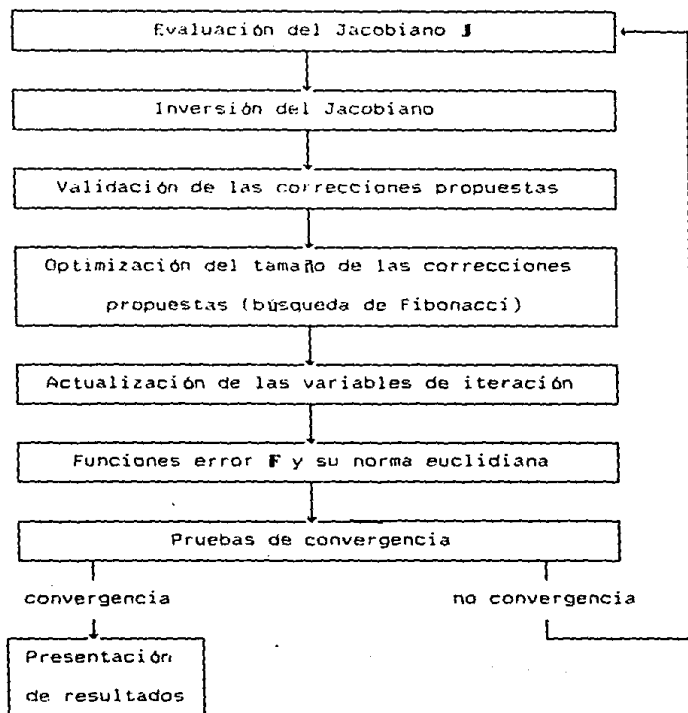
8. Entrada de datos



C. Inicialización automática interna



D. Resolución por el método de Newton-Raphson



Referencias

- Bermans, S., et al. Esterification - continuous production of di-butyl phthalate in a distillation column. *Industrial and Engineering Chemistry*, 40, 2139 (1948).
- Buzzi Ferraris, G. Interlinked multistaged separators with nonstandard specifications solved by the Newton-Raphson method. *AIChE Journal*, 27, 163 (1981).
- Carra, S., et al. Synthesis of propylene oxide from propylene chlorohydrins. *Chemical Engineering Science*, 34, 1133 (1979).
- Chang, Y. A. y Seader, J. D., Simulation of continuous reactive distillation by a homotopy - continuation method. *Computers and Chemical Engineering*, 12, 1243 (1988).
- Hlavacek, V. y van Rompay, P. Simulation of countercurrent separation processes via global approach. *Computers and Chemical Engineering*, 9, 343 (1985).
- Holland, C. D. *Fundamentals of Multicomponent Distillation*, McGraw-Hill, Nueva York, 1981.

- Leyes, C. E. y Dthmer, D. F. Continuous esterification of butanol and acetic acid; kinetic and distillation consideration. Trans. AIChE 41, 157 (1945).
- Lucia, A. y Macchietto, S. New approach to approximation of quantities involving physical properties derivatives in equation-oriented process design. AIChE Journal, 29, 705 (1983).
- Lucia, A. Partial molar excess properties, null spaces, and a new update for the hybrid method of chemical process design. AIChE Journal, 31, 558 (1985).
- Melhem, G. A., Saini, R. y Goodwin, B. R. A modified Peng-Robinson equation of state. Fluid Phase Equilibria, 47, 189 (1989).
- Mikitenko, P. La distillation réactive: principe, applications et perspectives. Pétrole et Techniques no. 329, diciembre, 1986.
- Naphtali, L. M. Process heat and material balances. Chemical Engineering Progress, 60, 70 (1964).

- Naphtali, L. M. y Sandholm, D. P. Multicomponent separation calculations by linearization. AIChE Journal, 17, 148 (1971).
- Prausnitz, J. M., et al. Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, Nueva Jersey, 1980.
- Salgovic, A., et al. Global simulation of countercurrent separation processes via one-parameter imbedding techniques. Chemical Engineering Science, 36, 1599 (1981).
- Stadtherr, M. A. Maintaining sparsity in process design calculations. AIChE Journal, 25, 609 (1979).
- Venkatamaran, S. y Lucia, A. Solving distillation problems by Newton-like methods. Computers and Chemical Engineering, 12, 55 (1988).
- Walas, S. M. Phase Equilibria in Chemical Engineering, Butterworth Publishers, E.U., 1985.
- Wang, J. C. y Henke, G. E. Tridiagonal matrix for distillation. Hydrocarbon Processing, 45, 155 (1966).

- Wayburn, T. L. y Seader, J. D. Solutions of systems of interlinked distillation columns by differential homotopy-continuation methods. Proceedings of the 2nd International Conference on Foundations of Computer-Aided Process Design, CACHE (1983).