

00579

2 ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**SIMULACION DE COLUMNAS DE DESTILACION
EN PRESENCIA DE REACCIONES QUIMICAS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
INGENIERIA QUIMICA

(INGENIERO DE PROCESOS)

P R E S E N T A

JOSE CARLOS PEREZ ESPINOSA

MEXICO, D. F.

FEBRERO 1984

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

CONTENIDO

| | Pág. |
|--|------|
| I) Resumen | 1 |
| II) Introducción | 5 |
| III) Bases para el Desarrollo del Modelo | 11 |
| IV) Modelo Matemático de la Columna | 17 |
| V) Lógica de la Simulación | 26 |
| VI) Ejemplos de Aplicación | 43 |
| VII) Resultados | 56 |
| VIII) Análisis de los Resultados | 87 |
| IX) Conclusiones y Recomendaciones | 100 |
| X) Apéndice | 105 |
| 1.- Equilibrio de Fases. | 106 |
| a) Soluciones Ideales | |
| b) Desviaciones de la Idealidad en la Fase Líquida | |
| c) Desviaciones de la Idealidad en la Fase Vapor | |
| d) Temperatura de Burbuja y de Rocío | |
| e) Condiciones de Estado después de una Vaporización Flash | |
| 2.- Estimación de Propiedades | 116 |
| a) Coeficientes de Fugacidad a través de la Ecuación de Estado de Soave. | |
| b) Coeficientes de Actividad por la Ecuación de Wilson | |
| c) Coeficientes de Actividad por el Método UNIFAC | |
| d) Entalpías | |
| e) Densidad de Líquidos Puros por la Correlación de Goyal y Doraiswamy. | |

| | Pág. |
|---|------|
| 3.- Solución de Ecuaciones Algebraicas. | 137 |
| a) Método de Newton-Raphson | |
| b) Método de Muller | |
| c) Método de Thomas ó Eliminación Gaussiana Aplicada a una Matriz Tridiagonal | |
| | |
| XI) Nomenclatura | 145 |
| XII) Bibliografía | 151 |
| XIII) Manual del Usuario | 161 |
| XIV) Listado del Simulador | 168 |

CAPITULO I

R E S U M E N

Se desarrolla un modelo matemático para simular columnas de destilación de platos en presencia de reacciones químicas en la fase líquida, utilizadas para aumentar la conversión de reacciones que se caracterizan por tener -- uno de sus productos como el más volátil de todos los componentes, y en la separación de mezclas que inevitablemente reaccionan en fase líquida.

El algoritmo programado es una modificación del trabajo de Suzuki para mejorar las propiedades de convergencia y el rango de aplicación, básicamente -- es el método de matriz tridiagonal de Wang & Henke, pero adaptado para manejar sistemas reaccionantes. Las innovaciones que se hicieron son las siguientes:

- 1.- Se calcula el punto de burbuja por interpolación ó extrapolación lineal en una función logarítmica de la sumatoria del producto de la -- constante de equilibrio líquido - vapor por la fracción mol de cada -- componente en la fase líquida.
- 2.- Para corregir las desviaciones de la idealidad en la predicción del -- equilibrio líquido - vapor se emplean coeficientes de fugacidad del vapor calculados con la ecuación de estado de Soave, y coeficientes de actividad calculados por la ecuación de Wilson ó por el método de contribución de grupos UNIFAC.
- 3.- Las moles reaccionadas se calculan fuera del programa principal, para permitir la simulación de cualquier sistema de cinética química conocida.

- 4.- Se limita el cambio de las variables de convergencia (temperatura y flujos) entre iteración é iteración.
- 5.- Se maneja la densidad de líquidos puros en función de la temperatura, calculándola con la correlación de Goyal y Doraiswamy.

Además, el programa principal está elaborado de tal manera que se pueden implementar subrutinas con otros métodos de cálculo de propiedades, y controlar su llamada a través del uso de índices.

Para probar las diferentes opciones de cálculo, se resuelven ejemplos de producción de ésteres, producción de glicoles, y un ejemplo numérico de una disociación.

Los resultados obtenidos son satisfactorios, demostrando que:

- 1.- El cálculo del punto de burbuja por interpolación ó extrapolación es confiable y más rápido que el de Newton-Raphson ó el de Muller.
- 2.- La implementación de métodos de cálculo de coeficientes de fugacidad, coeficientes de actividad, y densidad de líquidos puros en función de la temperatura, permite simular sistemas no ideales.
- 3.- El cálculo del balance de materia y energía por reacción química efectuados fuera del programa principal, permite que se tengan cualquier número de reacciones químicas en cualquier arreglo, siempre y cuando se conozca su cinética química.

- 4.- El acotamiento de las variables de convergencia entre iteración e ite- ración, evita problemas de divergencia u oscilación en la mayoría de los casos, llegando a la solución en menor número de iteraciones.
- 5.- Se reproducen los ejemplos del artículo de Suzuki satisfactoriamente y en menor número de iteraciones.
- 6.- En general, el algoritmo programado tiene una convergencia relativamente estable y cortos tiempos de ejecución (menos de 6 segundos de CPU).
- 7.- Las variables más importantes y más sensibles en la simulación de la columna son: a) el volumen de líquido de cada plato, b) la relación de reflujo de líquido a la torre, c) la localización del plato de ali- mentación y d) la presencia de extracciones.

CAPITULO II

I N T R O D U C C I O N

La simulación del funcionamiento de un equipo se puede hacer física ó matemáticamente. En la primera de ellas se requiere de la construcción del -- equipo, de la conexión de tubería, accesorios e instrumentos para la toma de lecturas y control de propiedades; mientras que la segunda, necesita -- personal capacitado en diseño y programación, así como el tener disponible una computadora y datos experimentales.

Durante años, la técnica más socorrida fue la de hacer todo tipo de investigación en forma experimental, hasta que apareció la computadora y entonces fue posible hacer un gran número de cálculos en poco tiempo. Con la -- computadora y los métodos numéricos se empezaron a resolver modelos matemáticos en los que analíticamente se desistía de hacerlo, ya fuera por complejidad ó por tiempo de resolución. Al irse perfeccionando la capacidad de las computadoras y descubrir su potencial de aplicación en las ciencias matemáticas e ingeniería, solo quedaba el modelar correctamente el sistema en estudio, poseer sus propiedades en las condiciones de simulación e ingeniárselas para obtener una solución razonable.

En la actualidad se observa que ha tenido gran aceptación el uso de la computadora, a tal grado que las compañías de ingeniería dedican parte de su tiempo en crear un Simulador de Procesos y programas de Diseño de Equipo, -- que les ayuden en la automatización de los cálculos, ahorrándoles tiempo y personal. Para dar una idea de la importancia de esto, bastaría ver el -- cambio de la ingeniería en México, es decir, mientras que en el pasado se compraba el total del paquete de ingeniería, en la actualidad solo se compra la parte de ingeniería básica de procesos en donde la tecnología no es

bien conocida o está protegida por patentes; algunas veces se procede a hacer todo el diseño a través de programas disponibles. No obstante, la -- elección del tipo de simulación depende de si se tiene toda la información requerida y de la confiabilidad del modelo programado, prefiriéndose en casos específicos hacer la inversión en una investigación experimental.

De lo expuesto anteriormente surge la idea de crear programas de cómputo - de alta calidad que generen resultados confiables, la integración de estos programas serviría para simular un equipo ó una tubería en un principio y - posteriormente para simular un proceso.

En este trabajo solo se elaboran los programas necesarios para simular co- lumnas de platos para la destilación de mezclas multicomponente en presen- cia de reacciones químicas en la fase líquida. La aplicación de este traba- jo se encuentra en la producción de ésteres en donde se aprovecha la vola- tilidad del éster producido y la condición de líquido saturado en los pla- tos de la torre, para aumentar la conversión de la reacción que es reversi- ble; además, serviría para efectuar cálculos más realistas de destilacio- nes con reacción química inevitable, como es el caso de la formación de poliglicoles en el área de purificación del etilenglicol.

El proceso de transferencia de masa con reacción química comunmente se asocia con los reactores, en donde el objetivo principal es la formación del- producto y la etapa controlante es la velocidad de la reacción; en cambio- cuando la función del equipo es la separación de componentes, el proceso - se identifica con absorbedores ó con extractores líquido - líquido, en --

donde la velocidad de difusión es el paso controlante. En la destilación con reacción química los dos fenómenos son importantes porque simultáneamente se está llevando a cabo la formación de productos y la vaporización de componentes, además de que están íntimamente relacionados. Esto es, en reacciones reversibles la transferencia de un producto de la fase líquida a la fase vapor en mayor cantidad que los otros componentes, desplaza el equilibrio químico hacia la formación de productos por un aumento de la velocidad de reacción en este sentido, lo cual incrementaría la concentración del producto referido en la fase líquida (por la reacción) y con ello su fugacidad, en consecuencia aumentará la cantidad transferida de este componente a la fase vapor. Por lo tanto, la transferencia de masa y la cinética química tienen la misma importancia en estos equipos.

Estas torres no son de aplicación general, porque al operarlas a altas temperaturas (puntos de burbuja) además de favorecerse la vaporización y la conversión también se favorecen las reacciones laterales, por lo que su aplicación es limitada y se debe analizar para cada caso.

Como parte de este trabajo se efectuará un análisis de sensibilidad de las variables de simulación de la torre, esperando que las más importantes sean: a) el reflujo de líquido a la columna, b) el volumen de líquido en cada plato y c) la localización del plato de alimentación.

Desde 1920 aparecen las primeras patentes de estudios de destilación con reacción química, básicamente esterificaciones hechas en laboratorio. De los trabajos publicados se tienen los de: Keyes (1920), Backhaus (1921),

Otmer (1945), Marek (1954) y Belck (1955). Posteriormente, tratando de complementar el trabajo experimental y buscando las condiciones óptimas de operación se realizan simulaciones matemáticas, de este tipo se publicaron los siguientes artículos: Miller (1967), Corrigan (1968), Nelson (1971), - Suzuki (1971), Jelinek (1976), Konatsu (1977), Carra (1979), Davies (1979) y Holland (1980). La mayoría de ellos presentan el problema de la esterificación del ácido acético con etanol en una columna con 13 platos y bajo las mismas condiciones de operación, algunos no consideran las desviaciones de la idealidad de las soluciones, otros mencionan problemas de divergencia, y en la mayoría se omite información de la cinética química, de propiedades, ó algún dato necesario para la simulación.

Después de revisar cada uno de los artículos mencionados anteriormente, - se observa que el de Suzuki es de los más completos, exitoso y susceptible de hacerle mejoras, por lo que se decide emplear el mismo método que el -- usa, que es el de matriz tridiagonal de Wang & Henke modificado para el manejo de sistemas reaccionantes. Las inovaciones que se efectuarán en el método elegido son:

- 1.- El cálculo de la temperatura de burbuja se hará por interpolación ó - extrapolación en una función logarítmica de la sumatoria de K_i por X_i .
- 2.- En la predicción del equilibrio líquido - vapor se usarán coeficientes de fugacidad del vapor calculados con la ecuación de estado de -- Soave, y coeficientes de actividad calculados con la ecuación de - - Wilson ó por el método de contribución de grupos UNIFAC.

- 3.- Se controlará el cambio de las variables de convergencia entre iteración, procurando la estabilidad en la convergencia del algoritmo.
- 4.- El cálculo de las moles reaccionadas se efectuará fuera del programa principal, con el fin de poder tener cualquier sistema reaccionante - de cinética química conocida.
- 5.- El cálculo de propiedades se controlará por índices que respondan a la propiedad y al método de cálculo seleccionado, todo esto pensando en que en un futuro cercano se disponga de varios métodos de cálculo de propiedades.

CAPITULO III

BASES PARA EL DESARROLLO DEL MODELO

El modelar una torre de platos con reacción química, equivale a modelar un conjunto de platos en serie, interconectados y con la misma fenomenología en cada uno de ellos. Cada plato se representa por un reactor de tanque agitado en flujo continuo, a régimen permanente y a volumen, presión y temperatura constantes; las condiciones de estado en el plato serán las de un líquido saturado en su punto de burbuja.

El hecho de que se presenten simultáneamente el equilibrio de fases y la reacción química, hace de la operación un fenómeno complejo y difícil de representar matemáticamente, y aún más el resolverlo. Es decir, al estar cambiando continuamente la composición de la fase líquida por efectos de la reacción durante el tiempo de residencia, ocasiona que el equilibrio de fases y en consecuencia el perfil de temperaturas y flujos también cambie, mientras no se alcance el equilibrio químico ó el tiempo de residencia del líquido en el plato.

El problema de simular matemáticamente una columna de este tipo, radica en la forma en que se resuelven rigurosamente las columnas de platos, esto es, por aproximaciones sucesivas a través de algún método de convergencia y obteniendo la solución en el momento en que se cumplan: el balance de materia, el balance de energía y la igualdad de fugacidades de la fase líquida con la fase vapor para cada componente. Si a esto agregamos la presencia de reacciones en la fase líquida, se deberá de corregir el balance de materia y el de energía, y una vez que se alcance la convergencia verificar que el balance de materia por componente en toda la torre coincida con la conversión calculada con la velocidad de la reacción y el volumen de líqui-

do para todos los platos. Aun así no sería posible llevarlo a cabo, si no se calcula la velocidad de la reacción en las condiciones del líquido a la salida del plato. Por lo tanto, es de esperar que se tengan problemas de inestabilidad y probablemente de divergencia, dependiendo de la magnitud de la velocidad de la reacción, del calor de reacción y de la sensibilidad que estos tengan con la temperatura y la composición del sistema.

No se considera la hidráulica de la torre por enfocar el estudio hacia la parte termodinámica, y solo se asigna una caída de presión por plato y en un desarrollo posterior se incorporará el cálculo de la eficiencia.

En base al equipo que se quiere simular y al alcance proyectado, se deben de considerar las siguientes bases ó restricciones para el desarrollo del modelo matemático:

- 1.- El planteamiento y solución del modelo matemático se hace rigurosamente, es decir, sin simplificaciones de distribución total de los componentes ó volatilidad relativa constante en toda la torre, como sucede en los métodos cortos.
- 2.- Solo hay presencia de reacción química en la fase líquida.
- 3.- Existe un mezclado perfecto en el líquido de cada plato.
- 4.- La torre opera a régimen permanente, por lo que la velocidad de la reacción permanece constante en cada iteración, con respecto al tiempo.
- 5.- Los flujos de vapor y de líquido que salen de una etapa se encuentran en equilibrio, implicando una eficiencia del plato del 100%.

- 6.- En el balance de materia, el signo de los reactivos es menos y el de los productos es más.
- 7.- El sistema es multicomponente.
- 8.- Todos los componentes se distribuyen en ambas fases.
- 9.- La carga térmica que se retire de una etapa tiene signo negativo, y la que se suministre signo positivo.
- 10.- La presión en cada etapa se determina a partir de la presión en el condensador y la caída de presión entre plato y plato que se especifica.

En cuanto al tipo de columna:

- 1.- Es una torre de platos.
- 2.- Tiene múltiples alimentaciones y extracciones, en fase líquida, vapor ó ambas.
- 3.- El condensador puede ser parcial ó total.
- 4.- El rehedidor es del tipo "Kettle".

En cuanto al método de solución:

Se usará el de aproximaciones sucesivas, con sustitución directa cuando las variables tomen valores reales ó dentro de un rango especificado, en el caso contrario se controlará su cambio.

En cuanto al programa de cómputo:

- 1.- Deberá tener la opción de alimentarle las propiedades de los componentes (densidad de líquidos puros, entalpías, coeficientes de fugacidad del vapor, coeficientes de actividad y constantes de equilibrio líquida).

do-vapor), calcularlas a partir de correlaciones implementadas ó estimarias por algún método.

- 2.- En una subrutina se calcula el cambio molar de cada componente, con la finalidad de poder tener cualquier número de reacciones y en cualquier arreglo sin que se tenga que modificar el programa principal.
- 3.- Se calcularán coeficientes de fugacidad por medio de la ecuación de estado de Soave, y coeficientes de actividad con el modelo de Wilson- ó por el método de contribución de grupos - UNIFAC.

CAPITULO IV

MODELO MATEMATICO DE LA COLUMNA

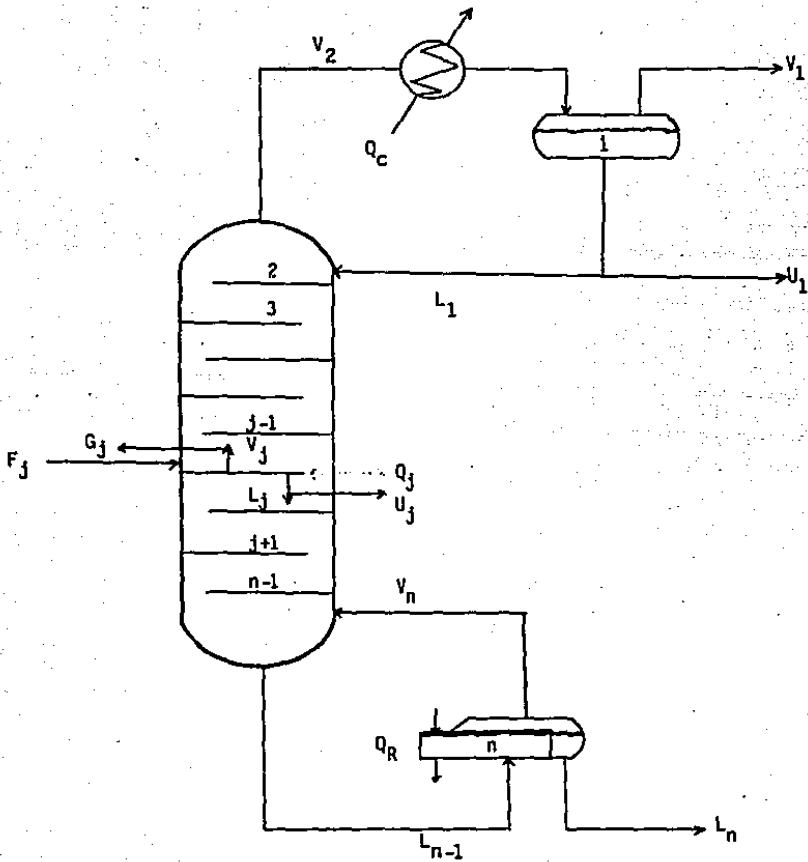


FIG. 1.- ESQUEMA DE LA COLUMNA

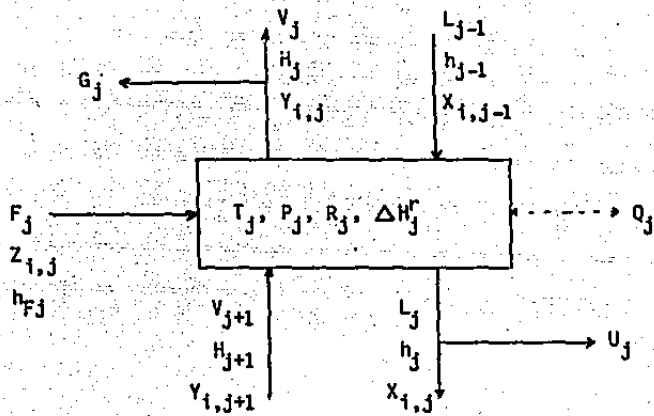


FIG. 2.- ESQUEMA DE UN PLATO

El modelo matemático que se desarrolla en este capítulo corresponde al método de matriz tridiagonal, difiere del planteado por Wang & Henke y posteriormente por Suzuki para sistemas reaccionantes, en el cálculo del punto de burbuja y en el control de las variables de convergencia para mejorar la estabilidad del algoritmo, disminuir el número de iteraciones necesarias y ampliar la gama de problemas a resolver.

Las variables que se emplean y la numeración de los platos aparece en las figuras 1 y 2. El destilado puede ser líquido, líquido-vapor (dependiendo del tipo de condensador que se use), el programa principal lo maneja como $D = U_1 + V_1$. El subíndice 'j' se refiere al plato inclusive el condensador y el rehervidor, y el subíndice 'i' al componente.

La formulación del modelo de la columna es como sigue:

El balance de materia por componente en cada plato

$$L_{j-1} X_{i,j-1} + V_{j+1} Y_{i,j+1} + F_j Z_{i,j} - L_j X_{i,j} - V_j Y_{i,j} - G_j Y_{i,j} - U_j X_{i,j} + R_{i,j} = 0 \quad (1)$$

siendo $R_{i,j}$ las moles que reaccionan por unidad de tiempo, del componente i en el plato j .

Para eliminar los flujos de líquido de la ecuación (1) se recurre al balance de materia total desde el destilado hasta el plato j .

$$L_j = V_{j+1} + \sum_{m=2}^j (F_m - G_m - U_m) - D + \sum_{n=1}^j \sum_{i=1}^{N_c} R_{i,n} \quad (2)$$

en donde N_c es el número de componentes.

$$A_{1,1} = - (V_1 K_{i,1} + L_1 + U_1)$$

$$A_{1,2} = V_2 K_{i,2}$$

$$W_1 = - R_{i,1}$$

$$A_{j,j-1} = V_j + \sum_{m=2}^{j-1} (F_m - G_m - U_m) - D + \sum_{n=1}^{j-1} \sum_{i=1}^{N_c} R_{i,n}$$

$$A_{j,j} = - \left[(V_j + G_j) K_{i,j} + U_j + V_{j+1} + \sum_{m=2}^j (F_m - G_m - U_m) - D + \sum_{n=1}^j \sum_{i=1}^{N_c} R_{i,n} \right]$$

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

$$W_j = - (F_j Z_{i,j} + R_{i,j}) \quad 2 \leq j \leq N-1$$

$$A_{N,N-1} = V_N + B - \sum_{i=1}^{N_c} R_{i,n} - F_N$$

$$A_{N,N} = - \left[V_N K_{i,N} + \sum_{m=2}^N (F_m - G_m - U_m) - D + \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^{N_c} R_{i,n} \right]$$

$$= - V_N K_{i,N} - B$$

en donde B es lo mismo que L_N .

$$W_N = - R_{i,N}$$

El balance de energía por plato

$$F_j h_{Fj} + V_{j+1} H_{j+1} + L_{j-1} h_{j-1} + Q_j = (G_j + V_j) H_j + (L_j + U_j) h_j \quad (5)$$

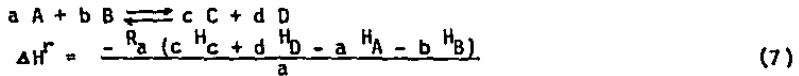
En esta ecuación no se incluye el calor de reacción por estar contenido

implícitamente en el cálculo de las entalpías de las corrientes.

Eliminando los flujos de líquido con la ecuación (2) y factorizando la ecuación resultante

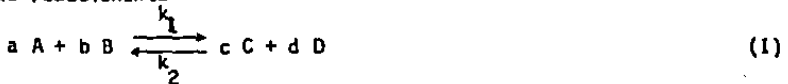
$$\begin{aligned}
 (h_{j-1} - H_j) V_j + (H_{j+1} - h_j) V_{j+1} = & - \left[\sum_{m=2}^{j-1} (F_m - G_m - U_m) - D \right. \\
 + \sum_{n=1}^{j-1} \left. \sum_{i=1}^{N_c} R_{i,n} \right] h_{j-1} + & \left[\sum_{m=2}^j (F_m - G_m - U_m) - D + U_j + \sum_{n=1}^j \sum_{i=1}^{N_c} R_{i,n} \right] h_j \\
 + G_j H_j - F_j h_{Fj} - Q_j & \quad (6)
 \end{aligned}$$

Para conocer la magnitud del calor de reacción se suman los calores de todas las reacciones presentes. El calor de cada reacción se obtiene a través de las entalpías de los componentes puros calculadas a las condiciones del plato, por ejemplo para la reacción



siendo 'A' el reactivo limitante de esta reacción, R_a la velocidad con que reacciona y, empleando entalpías molares.

La velocidad con que aparecen y desaparecen los componentes del sistema -- por reacción química depende de las reacciones que se efectúen, en qué orden lo hagan (paralelas, consecutivas o una mezcla de ambas) y del orden de reacción que presenten. Por lo que para cada caso o problema se debe elaborar el balance de materia por reacción química. Por ejemplo para el sistema reaccionante





La velocidad con que reacciona cada componente es

$$R_A = (r_A^I + r_A^{II}) dV_r \quad (8)$$

en donde los superíndices denotan la reacción a la que se refiere y dV_r es el volumen de líquido del plato en estudio.

$$r_A^I = - (k_1 C_A^a C_B^b - k_2 C_C^c C_D^d)$$

$$r_A^{II} = - (k_3 C_A^{a'} C_C^{c'} - k_4 C_E^e)$$

para los demás componentes

$$R_B = \frac{b}{a} r_A^I dV_r$$

$$R_C = \left(-\frac{c}{a} r_A^I + \frac{c'}{a'} r_A^{II} \right) dV_r$$

$$R_D = -\frac{d}{a} r_A^I dV_r$$

$$R_E = -\frac{e}{a'} r_A^{II} dV_r$$

Para hacer el cambio de concentraciones molares a fracciones mol que son las que se usan en el balance de materia de la columna, se emplea la densidad de la fase líquida (ρ) en moles por unidad de volumen

$$C_i = X_i \rho \quad (9)$$

Otra ecuación que se utiliza, es la relación de la composición en el equilibrio líquido - vapor usada para calcular la temperatura de burbuja en cada plato

$$\sum_{j=1}^N K_{i,j} X_{i,j} - 1 = 0 \quad (10)$$

El conjunto de estas ecuaciones forman el modelo matemático de la columna, y serán empleadas conforme a una lógica de cálculo dictaminada por los grados de libertad y la mejor elección de las variables de simulación.

CAPITULO V

LOGICA DE LA SIMULACION

Para establecer la secuencia de cálculos en el simulador se requiere determinar previamente los grados de libertad del modelo matemático, elegir las variables apropiadas (más convenientes) para efectuar la simulación y proponer un algoritmo lógico para resolver el sistema de ecuaciones formulado.

Los grados de libertad de un problema (G.L.) son el número de variables -- que se especifican para definir completamente el sistema. Los casos que se pueden tener son:

| G.L. | S I G N I F I C A D O |
|------|--|
| 0 | Solución única |
| <0 | Sobreespecificación del problema, en cuyo caso puede suceder: a) Que el valor de las variables que se especificaron de más coincida con la solución. b) Una sobreespecificación incorrecta y por lo tanto el problema no tiene solución. |
| >0 | Un número infinito de soluciones, es decir, una solución para cada conjunto de valores que se asigne a tantas variables como grados de libertad se tengan. |

Aclarando que la elección de variables no es libre, ya que no todas las variables son continuas sino que algunas son discretas como el número de platos, la localización del plato de alimentación, etc. Además, se tienen variables más fáciles de manejar por el rango de valores que pueden tomar como la fracción mol con valores entre 0 y 1.

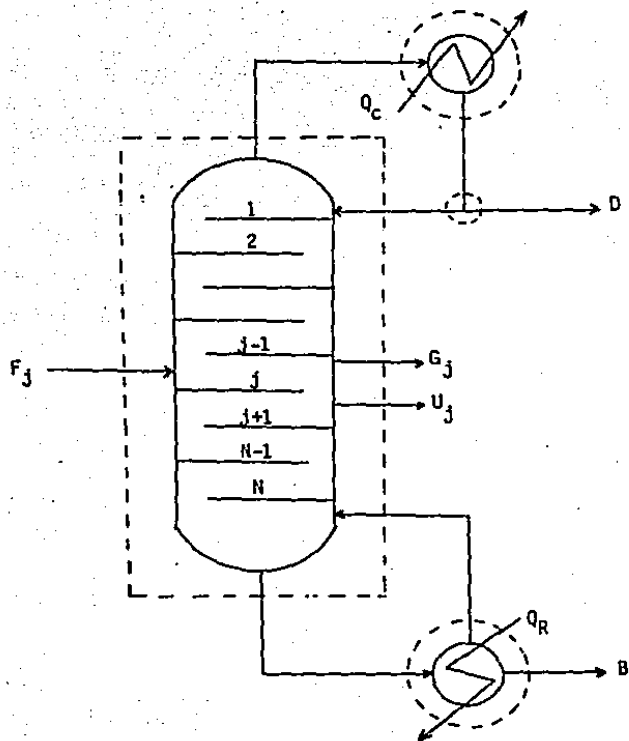


FIG. 3. DIVISION DE LA TORRE EN MODULOS

Existen dos formas para calcular los grados de libertad de un sistema, por descripción y por enumeración. En el primero de ellos se deducen todas -- las variables que es necesario especificar para la construcción y el control de la operación del equipo, esto se logra con la abstracción total de lo que sucede en el sistema y en ocasiones se suple con la experiencia; en el segundo método se plantean todas las ecuaciones que describen el funcionamiento del equipo y se enumeran todas las variables que intervienen en el modelo matemático, posteriormente se calculan los grados de libertad -- cón:

$$G.L. = N_V - N_E \quad (11)$$

en donde N_V es el número de variables y N_E es el número de ecuaciones independientes.

Para calcular N_V y N_E se sigue el procedimiento de Kwauk, que consiste en dividir el sistema en módulos para los cuales es sencillo determinar el número de variables y de ecuaciones independientes; después, se aplican las reglas generales

$$N_V = \sum_{j=1}^{N_M} N_{Vj} - N_{Vc} \quad (12)$$

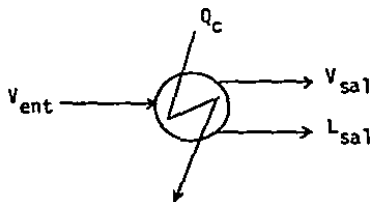
$$N_E = \sum_{j=1}^{N_M} N_{Ej} - N_{ER} \quad (13)$$

en donde N_M es el número de módulos, N_{Vc} es el número de variables comunes ó de interconexión entre módulos y N_{ER} es el número de ecuaciones redundantes.

La columna en estudio se divide en los módulos que se encierran con líneas punteadas en la fig. 3, con la aclaración de que cada plato tiene reacción química y puede tener alimentación, extracción e intercambio de calor.

Para calcular los grados de libertad de la columna, es necesario determinar previamente el número de variables y de ecuaciones independientes de cada módulo. Por lo tanto:

Condensador Parcial.



En base a que cada corriente queda definida por $N_c + 3$ variables, siendo N_c el número de componentes, y que las propiedades no entran en el cálculo de los grados de libertad por depender de la concentración, temperatura y presión (con esto solo se evita el manejo de más variables y ecuaciones -- que finalmente se eliminan una con otra).

Entonces, para el condensador

$$N_v = 3(N_c + 3) + 1 + 1 = 3N_c + 11$$

(Q_c) (V_r)

V_r : Volumen del sistema reaccionante, igual al volumen de líquido en el plato.

Ecuaciones

Núm. de Ecs.

- 1) Igualdad de Presiones

$$P_{Vsal} = P_{Lsal}$$

1

- 2) Igualdad de Temperaturas

$$T_{Vsal} = T_{Lsal}$$

1

- 3) Balance de materia por componente

$$R_i + V_{ent} Y_{i,ent} = V_{sal} Y_{i,sal} + L_{sal} X_{i,sal}$$

$N_c - 1$

- 4) Balance de Materia Total

$$\sum_{i=1}^{N_c} R_i + V_{ent} = V_{sal} + L_{sal}$$

1

- 5) Balance de Energía (Entalpia)

$$V_{ent} H_{ent} + Q_c = V_{sal} H_{sal} + L_{sal} h_{sal}$$

1

- 6) Relaciones de Equilibrio de Fases

$$y_{i,sal} = K_i X_{i,sal}$$

N_c

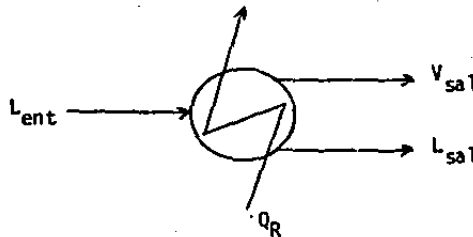
- 7) Restricción a la Fracción Mol

$$\sum X_i \delta Y_i = 1$$

$$N_E = \frac{3}{2 N_c + 6}$$

$$\therefore G.L. = 3 N_c + 11 - (2 N_c + 6) = N_c + 5$$

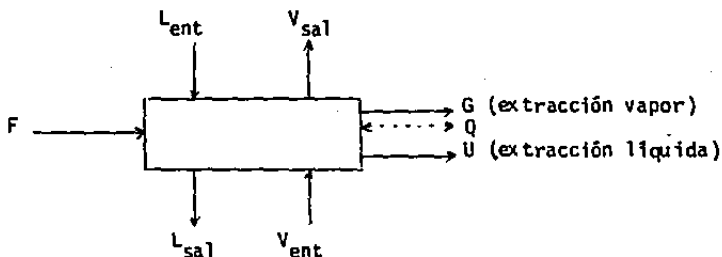
Rehervidor Parcial.



En este equipo sucede lo mismo que en el condensador parcial, pero realiza la función inversa. Por lo que

$$N_V = 3 N_C + 11 \quad ; \quad N_E = 2 N_C + 6 \quad \text{y G.L.} = N_C + 5$$

Una Etapa de Equilibrio.



Considerando que en un plato solo habrá una de las dos extracciones. Entonces

$$N_V = 6 (N_C + 3) + 1 + 1 = 6 N_C + 20$$

Ecuaciones

Núm. de Ecs.

- 1) Igualdad de Presiones

$$P_G \text{ ó } U = P_{Lsal} = P_{Vsal} \quad 2$$

- 2) Igualdad de Temperaturas

$$T_G \text{ ó } U = T_{Lsal} = T_{Vsal} \quad 2$$

- 3) Balance de Materia por Componente

$$F X_{i,F} + L_{ent} X_{i,ent} + V_{ent} y_{i,ent} + R_i = (V_{sal} + G) Y_{i,sal} + (L_{sal} + U) X_{i,sal} \quad N_C - 1$$

- 4) Balance de Materia Total

$$F + L_{ent} + V_{ent} + \sum_{i=1}^{N_C} R_i = L_{sal} + V_{sal} + G + U \quad 1$$

Ecuaciones

Núm. de Ecs.

5) Balance de Energía

$$F_{HF} + L_{ent} h_{ent} + V_{ent} H_{ent} + Q = L_{sal} h_{sal} + V_{sal} H_{sal}$$

1

6) Relaciones de Equilibrio de Fases

$$y_{i,sal} = K_i x_{i,sal}$$

N_c

7) Restricción a la Fracción Mol

$$\sum x_i \text{ ó } y_i = 1$$

6

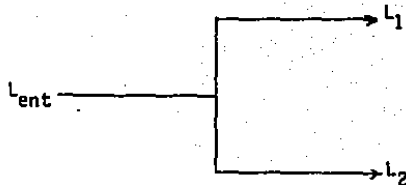
8) Igualdad de Fracciones Mol

$$x_{i,sal} = x_{i,U} \text{ ó } y_{i,sal} = y_{i,G}$$

$$N_E = \frac{N_C - 1}{3 N_C + 10}$$

$$\therefore G.L. = 6 N_C + 20 - (3 N_C + 10) = 3 N_C + 10$$

División de una Corriente.



$$N_V = 3 (N_C + 3) = 3 N_C + 9$$

Ecuaciones

Núm. de Ecs.

1) Igualdad de Presiones

$$P_1 = P_2$$

1

| Ecuaciones | Núm. de Ecs. |
|--|-------------------------------------|
| 2) Igualdad de Temperaturas $T_{ent} = T_1 = T_2$ | 2 |
| 3) Balance de Materia Total $L_{ent} = L_1 + L_2$ | 1 |
| 4) Balance de Energía $L_{ent} h_{ent} = L_1 h_1 + L_2 h_2$ | 1 |
| 5) Restricción a la Fracción Mol $\sum X_i = 1$ | 3 |
| 6) Igualdad de Fracciones Mol $X_{i,ent} = X_{i,1} = X_{i,2}$ | $\frac{2(N_{C-1})}{N_E = 2N_C + 6}$ |

$$\therefore G.L. = 3N_C + 9 - (2N_C + 6) = N_C + 3$$

Sumando variables y ecuaciones de todos los módulos

$$\sum_{j=1}^{N_P} N_{Vj} = (3N_C + 11) + (3N_C + 11) + (3N_C + 9) + N(6N_C + 20)$$

Condensador
Rehervidor
División
Platos

N: Número de Platos

$$\therefore \sum_{j=1}^{N_P} N_{Vj} = 9N_C + 6NN_C + 20N + 31$$

$$\sum_{j=1}^{N_P} N_{Ej} = (2N_C + 6) + (2N_C + 6) + (2N_C + 6) + N(3N_C + 10)$$

Condensador
Rehervidor
División
Platos

$$= 6N_C + 3NN_C + 10N + 18$$

y aplicando las ecuaciones (11) (12) y (13)

$$\begin{aligned}
 N_{V\text{sistema}} &= 9 N_C + 6 N N_C + 20 N + 31 - \left\{ \left[2(N+1)+1 \right] (N_C+3) \right\} + 1 \\
 &= 9 N_C + 6 N N_C + 20 N + 32 - (2 N N_C + 6 N + 3 N_C + 9) \\
 &= 6 N_C + 4 N N_C + 14N+23 \quad (14)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 N_{E\text{sistema}} &= 6 N_C + 3 N N_C + 10 N + 18 - (2 N + 3) \\
 &= 6 N_C + 3 N N_C + 8 N + 15 \quad (15)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \therefore \text{G.L. sistema} &= 6 N_C + 4 N N_C + 14 N + 23 - (6 N_C + 3 N N_C + 8 N + 15) = \\
 &= N N_C + 6 N + 8 \quad (16)
 \end{aligned}$$

Para los problemas que se quieren simular, normalmente se tendrá la especificación de variables que a continuación aparece:

| Especificación de Variables | Número |
|---|------------------------|
| Alimentación en cada Plato F, X _{1,F} , T _F y P _F | N (N _C + 2) |
| Estracción en cada Plato, G o U | N |
| Presión en cada plato, P _j | N |
| Carga Térmica transferida en cada Plato, Q _j | N |
| Volumen de líquido residente en cada plato, V _{rj} | N |
| Número de Platos | 1 |
| Presión a la salida del Condensador | 1 |
| Presión a la salida del Rehevridor | 1 |
| Reflujo externo, L/D | 1 |
| Flujo del destilado, D | 1 |
| Volumen de líquido en el Condensador | 1 |

Especificación de Variables

Número

Volumen de líquido en el Rehervidor

1

Presión a la salida del Divisor de Corriente

$$\frac{1}{N_{VE} = N N_C + 6 N + 8}$$

que iguala a los grados de libertad.

Una vez que se ha especificado el problema, se procede a elaborar el algoritmo que describe el flujo de cálculo durante la simulación, teniendo presente la elección de las variables de convergencia. La secuencia propuesta es la siguiente (Fig. 4):

- 1.- Se calcula el reflujó de líquido a la columna, en base a la especificación del flujo destilado y de la relación de reflujó.
- 2.- Se calcula el flujo de vapor que sale por el domo de la torre, a través de un balance de materia total en el condensador.
- 3.- Se supone un perfil inicial de flujos de líquido y de vapor en toda la torre, para ello se van tomando los del plato anterior y se les suma la alimentación cuando la hay, comenzando por la parte superior -- del primer plato.
- 4.- Se supone un perfil inicial de temperatura en toda la columna, en base a una interpolación lineal entre la temperatura del condensador y la del rehervidor, especificadas solo para este fin.
- 5.- Se supone una velocidad de reacción igual a cero inicialmente.
- 6.- Se calcula $K_{i,j}$ idealmente ó por correlación, dependiendo del caso.
- 7.- Se resuelve el balance de materia por componente por el método de -- Thomas (ecuación 4).
- 8.- Se calculan las moles reaccionadas en cada plato mediante el modelo.

cinético químico.

- 9.- Se calculan los coeficientes de fugacidad y de actividad para corregir la constante de equilibrio líquido - vapor calculada idealmente.
- 10.- Se calcula la temperatura de burbuja en cada plato (ecuación 10 e inciso 1 d del apéndice).
- 11.- Se revisa el criterio de convergencia

$$\sum_{j=1}^{NP} \Delta T_j^2 = \sum_{j=1}^{NP} \left[(T_j)_{k+1} - (T_j)_k \right]^2 = FC * NP \quad (17)$$

con valores de FC entre 0 y 0.1, dependiendo del grado de exactitud - que se requiera.

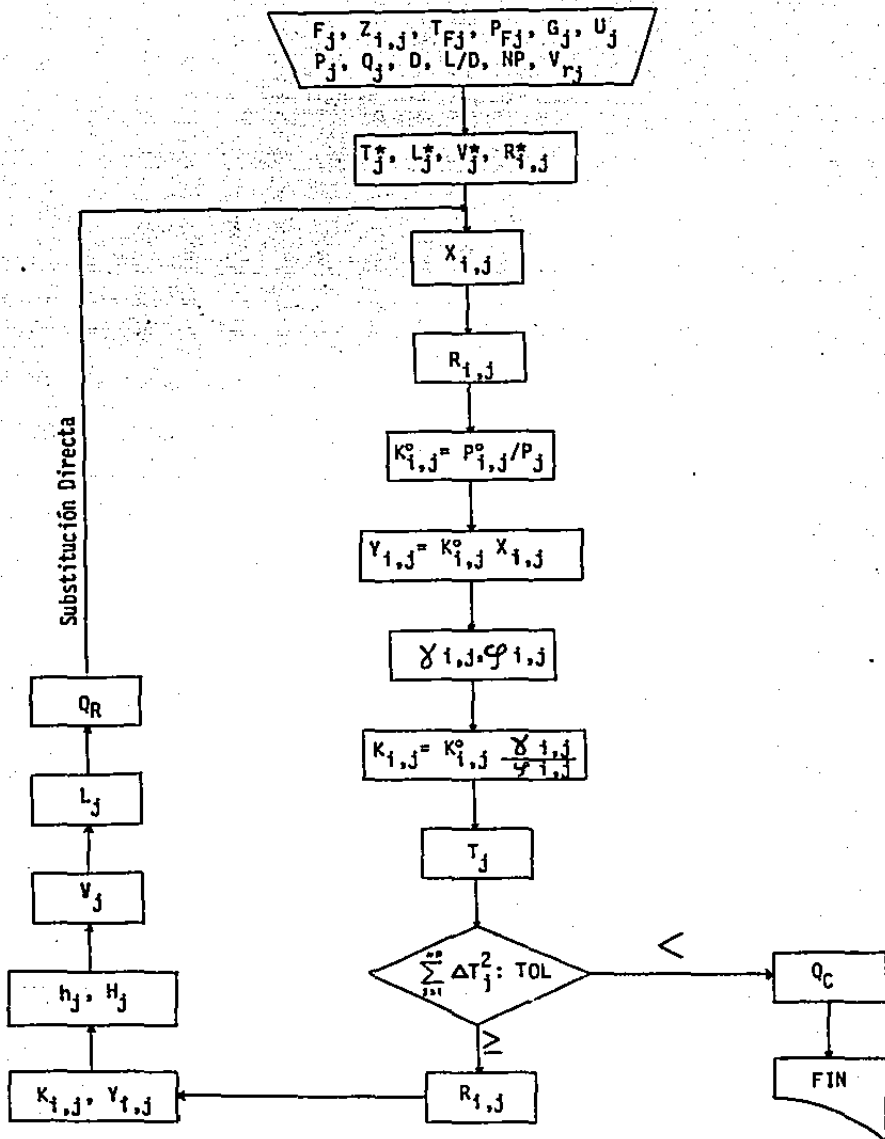
k: es el número de la iteración

NP: es el número total de etapas teóricas

- 12.- Si no se alcanzó la convergencia se calcula una nueva velocidad de reacción, constantes de equilibrio líquido-vapor, y la fracción molar de cada componente en la fase vapor.
- 13.- Se calculan las entalpías de todas las corrientes.
- 14.- Se obtienen los nuevos flujos de vapor aplicando el balance de energía plato por plato, desde la parte superior de la torre (ecuación 6)
- 15.- Se calculan los nuevos flujos de líquido a través de un balance de materia total desde el destilado hasta el plato 'j' (ecuación 2).
- 16.- Se calcula la carga térmica transferida en el rehornador por un balance de energía él.
- 17.- Se regresa al paso 7 para comenzar la siguiente iteración. El algoritmo termina cuando se alcanza la convergencia ó el número máximo de iteraciones permitidas en el paso 11, después de haber calculado la carga térmica transferida en el condensador e imprimido los resulta-

dos de la última iteración.

Los casos que se pretende simular se encuentran resumidos en la Tabla 1.



* Variables supuestas inicialmente.

FIG. 4.- LOGICA DE LA SIMULACION

ALCANCE PROYECTADO DEL SIMULADOR

| POR EL TIPO DE LA COLUMNA | |
|--|---|
| 1) Condensador Total | 2) Con Condensador Parcial |
| 3) Con una Alimentación | 4) Con dos ó mas Alimentaciones |
| 5) Sin Extracciones Laterales | 6) Con Extracciones Laterales |
| POR LAS CARACTERISTICAS DE LOS FLUIDOS | |
| 7) Soluciones Ideales | 8) Soluciones no Ideales |
| 8) Con Alimentación de Propiedades | 10) Con estimación de Propiedades: |
| | - Densidad de Líquido por Goyal y Doraiswamy |
| | - Calor Latente de Vaporización por Correlación de Watson. |
| | - Entalpia del Vapor Ideal y con Soave. |
| | - Entalpia del Líquido Ideal y la de Exceso con -- Wilson ó UNIFAC. |
| | - Coeficientes de Fugacidad del Vapor con Soave. |
| | - Coeficientes de Actividad del Líquido con Wilson ó UNIFAC. |
| POR LA CINETICA QUIMICA | |
| 11) Sin Reacción Química | 12) Con Reacción Química |
| 13) Con una ó más Reacciones en Serie | 14) Con una ó más Reacciones en Paralelo |
| 15) Con Arreglo de Reacciones Mixto | 16) Con Reacciones de Cualquier Orden |

TABLA 1

CAPITULO VI

EJEMPLOS DE APLICACION

Los ejemplos que se presentan a continuación están basados en la información bibliográfica recopilada durante la etapa de investigación. Básicamente son los ejemplos que se publican en los artículos de Suzuki y en el de Holland, y otro elaborado con datos de diversas fuentes para la separación de glicoles.

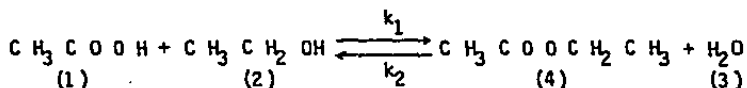
Los objetivos que se pretenden al simular estos ejemplos y variantes de los mismos, es el poder comparar los resultados obtenidos en este trabajo con los de los autores anteriormente mencionados, ilustrar el alcance del simulador elaborado, y efectuar un análisis de sensibilidad de las variables de simulación.

Ejemplo No. 1.

Es una esterificación en fase líquida para producir acetato de etilo a partir de etanol y ácido acético, se lleva a cabo en una columna de platos al destilar el flujo alimentado a la torre.

El efectuar una reacción de esterificación en una columna de destilación, es buscando un incremento de la conversión al aprovechar la volatilidad del éster producido en este tipo de reacciones que son reversibles.

De los artículos de Suzuki y de Holland se toman los datos necesarios para la simulación de la columna. La reacción presente es



Suzuki obtiene experimentalmente el siguiente modelo para representar la cinética de la reacción

$$\frac{d C_i}{d t} = k \left[\frac{X_1}{\sum_{j=1}^{NC} v_j X_j} \right]^2 V_r \times 10^6$$

en donde

$$\begin{aligned} [C_i] &= \text{mol/l} \\ [t] &= \text{min} \\ [k] &= \text{l/mol-min} \\ [v_j] &= \text{ml/mol} \\ [V_r] &= \text{l} \end{aligned}$$

$$\text{Log } k = \frac{-2.71 \times 10^3}{T} + 3.7 \quad \text{con } T \text{ en } ^\circ\text{K.}$$

Y Holland emplea

$$\frac{d C_i}{d t} = (k_1 X_1 X_2 - k_2 X_3 X_4) V_r \rho^2$$

$$k_1 = 29000 \text{ Exp } (-7150/T)$$

$$k_2 = 7380 \text{ Exp } (-7150/T)$$

con las siguientes unidades

$$\begin{aligned} [k_1 \text{ y } k_2] &= \text{l/g mol} \cdot \text{min} \\ [T] &= ^\circ\text{K} \\ [C_i] &= \text{g mol/l} \\ [t] &= \text{min} \\ [V_r] &= \text{l} \\ [\rho] &= \text{g mol/l} \end{aligned}$$

Para el cálculo de la constante de equilibrio líquido-vapor, en los dos artículos se usa

$$K_1 = 2.25 \times 10^{-2} T - 1.666 \quad \text{para } T > 74.45 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$K_1 = 0.001 \quad \text{para } T \leq 74.45 \text{ } ^\circ\text{C}$$

con T en $^\circ\text{C}$.

$$\text{Log } K_2 = \frac{-2.3 \times 10^3}{T} + 6.58825$$

$$\text{Log } K_3 = \frac{-2.3 \times 10^3}{T} + 6.48351$$

$$\text{Log } K_4 = \frac{-2.3 \times 10^3}{T} + 6.74151$$

con T en $^\circ\text{K}$.

O bien a través de coeficientes de actividad calculados con el siguiente polinomio en función de la fracción mol.

$$\begin{aligned} \log \gamma_1 = & A_1 X_2^2 + A_2 X_3^2 + A_3 X_4^2 + A_4 X_2 X_3 + A_5 X_2 X_4 + A_6 X_3 X_4 + A_7 X_1 X_2^2 \\ & + A_8 X_1 X_3^2 + A_9 X_1 X_4^2 + A_{10} X_1 X_2 X_3 + A_{11} X_2 X_3 X_4 + A_{12} X_3 X_4 X_1 \\ & + A_{13} X_4 X_1 X_2 + A_{14} X_2 X_3^2 + A_{15} X_2 X_4^2 + A_{16} X_3 X_4^2 \end{aligned} \quad (18)$$

para los otros componentes se permutan los índices de 1→2→3→4→1.

Los coeficientes fueron obtenidos para cada componente por un ajuste a datos experimentales. (Tabla 2).

COEFICIENTES DE LA CORRELACION (EC. 18) QUE CALCULA LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD EN EL EJEMPLO DE PRODUCCION - DE ACETATO DE ETILO.

| | Log γ_1 | Log γ_2 | Log γ_3 | Log γ_4 |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| A ₁ | - 0.554296 | 0.581778 | 0.688636 | - 0.0601361 |
| A ₂ | - 0.324357 | 0.209245 | 0.0243031 | 0.229575 |
| A ₃ | - 0.103685 | - 0.257329 | 0.375534 | 1.86575 |

| | Log γ_1 | Log γ_2 | Log γ_3 | Log γ_4 |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| A ₄ | - 0.705455 | - 0.562636 | 1.27548 | 0.355191 |
| A ₅ | - 2.01335 | - 0.314853 | 1.77863 | 0.468416 |
| A ₆ | - 2.25362 | 0.451732 | 0.696279 | 1.51110 |
| A ₇ | 0.837926 | - 0.115411 | 0.936722 | - 0.0599682 |
| A ₈ | 0.52376 | 0.069531 | 0.449357 | 0.0673994 |
| A ₉ | 0.434061 | 0.0740529 | 0.71779 | - 3.15997 |
| A ₁₀ | - 0.534056 | 0.18701 | 1.44979 | 0.941858 |
| A ₁₁ | - 3.25231 | - 0.369985 | - 2.11099 | - 1.92225 |
| A ₁₂ | 5.90329 | - 0.082339 | 0.746905 | - 0.755731 |
| A ₁₃ | 3.35400 | - 0.409472 | 1.12914 | 1.03791 |
| A ₁₄ | 0.197296 | 1.09247 | 0.120436 | 0.365254 |
| A ₁₅ | - 0.45266 | 0.192416 | - 1.64268 | - 1.36587 |
| A ₁₆ | 0.014715 | - 0.172565 | 0.330018 | - 2.13818 |

TABLA 2

La columna que se simula en los artículos mencionados anteriormente tiene 13 platos, incluyendo un condensador total y un rehervidor tipo Kettle. La presión de operación es de una atmósfera constante en toda la columna, se destilan 0.0208 gmol/min de líquido saturado, con una relación de reflujo de 10, el flujo de líquido que se obtiene del rehervidor es de 0.0868 gmol por minuto, el volumen de líquido en el condensador y en cada plato es de 0.3 litros, y en el rehervidor es de 1 litro.

La primera serie de corridas se efectúa con una alimentación en el sexto - plato de 0.1076 gmol/min, como líquido saturado a la presión de una atmósfera y de la siguiente composición:

Acido Acético (1) - 49.63 % en mol
 Etanol (2) - 48.08 % en mol
 Agua (3) - 2.29 % en mol

Para los siguientes casos:

No. I - 1.1 (Primer ejemplo de Suzuki)

K_i por correlación

No. I - 1.2

K_i calculada idealmente como P_i°/P .

No. I - 1.3

K_i calculada idealmente como P_i°/P .

Cinética de Holland

No. I - 1.4 (Segundo ejemplo de Suzuki)

K_i calculada con $\gamma_i P_i^{\circ}/P$

γ_i por correlación

No. I - 1.5

K_i por $\gamma_i P_i^{\circ} / P$

γ_i por la ecuación de Wilson

No. I - 1.6

K_i por $\gamma_i P_i^{\circ} / P$

γ_i por el método UNIFAC

No. I - 1.7

K_i por $\gamma_i P_i^{\circ} / P \phi_i$

γ_i por el método UNIFAC

ϕ_i por la ecuación de estado de Soave

No. I - 1.8

K_i por $\gamma_i P_i^o / P \varphi_i$

γ_i por el método UNIFAC

φ_i por la ecuación de estado de Soave

ρ_i por la correlación de Goyal y Doraiswamy

No. I - 1.9

El ejemplo I - 1.8, pero sin reacción química

No. I - 1.10

El ejemplo I - 1.6 con la alimentación en fases líquida - vapor

No. I - 1.11

El ejemplo I - 1.6 con la alimentación en el plato 3

No. I - 1.12

El ejemplo I - 1.6 con la alimentación en el plato 11

No. I - 1.13

El ejemplo I - 1.6 con una extracción líquida de 0.02 gmol/min en el plato 9.

No. I - 1.14

El ejemplo I - 1.6 con una extracción de vapor de 0.02 gmol/min en el plato 3.

No. I - 1.15

El ejemplo I - 1.6 con una relación de reflujo de 5.0

No. I - 1.16

El ejemplo I - 1.6 con una relación de reflujo de 1.0

No. I - 1.17

El ejemplo I - 1.6 con un volumen de líquido de 0.3 litros en los platos 1 al 5, y de 0.45 litros en los platos 6 al 12 y de 1.5 litros en el rehervidor.

No. I - 1.18

El ejemplo I - 1.6 con un volumen de líquido de 0.6 litros en los platos 1 al 12 y de 2.0 litros en el rehervidor.

No. I - 1.19

El ejemplo I - 1.6 con una caída de presión por plato de 0.04 atm.

La segunda serie de corridas se efectúa con dos alimentaciones en la torre, una de ellas en el sexto plato con un flujo de 0.0538 gmol/min de ácido acético y la otra en el doceavo plato con un flujo de 0.0538 gmol/min de etanol, como líquidos saturados a la presión atmosférica.

Para los siguientes casos:

No. I - 2.1 (Tercer ejemplo de Suzuki)

K_i calculada con $\gamma_i P_i^o / P$

γ_i por correlación

No. I - 2.2

K_i calculada con $\gamma_i P_i^o / P$

γ_i por el método UNIFAC

No. I - 2.3

El ejemplo I - 2.2 pero alimentando el ácido acético en el tercer plato.

No. I - 2.4

El ejemplo I - 2.2, pero alimentando el ácido acético en el cuarto-plato y el etanol en el décimo plato.

No. I - 2.5

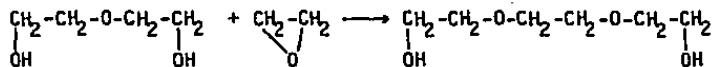
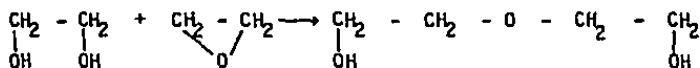
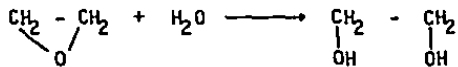
El ejemplo I - 2.4, pero la alimentación de etanol entra como vapor saturado a la presión de una atmósfera.

No. I - 2.6

El ejemplo I - 2.5 pero la columna tiene 15 etapas.

Ejemplo No. 2

En la síntesis del Etilenglicol (EG) por hidrólisis del Oxido de Etileno - (OE) en fase líquida, se producen reacciones secundarias que originan la - formación de poliglicoles de menor interés comercial.



que en forma abreviada se reduce a:

- a) $\text{OE} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_1} \text{EG}$ 1er. orden
(1) (2) (3)
- b) $\text{EG} + \text{OE} \xrightarrow{k_2} \text{DEG}$ 2do. orden
(3) (1) (4)
- c) $\text{DEG} + \text{OE} \xrightarrow{k_3} \text{TEG}$ 2do. orden
(4) (1) (5)

Una forma de frenar la reacción y evitar la formación de subproductos es retirar del proceso el óxido de etileno residual en el reactor; la otra es controlando la relación de agua a óxido de etileno en la carga. Normalmente el diagrama de proceso incluye: un reactor tubular, un evaporador de múltiple efecto y dos columnas de destilación para separar los ligeros residuales y fraccionar los glicoles. Se podría pensar en sustituir todo -- por dos columnas de destilación, en donde la primera de ellas haría el papel del reactor tratando de mejorar la selectividad hacia el etilenglicol, y la segunda sería la fraccionadora. Aún así, es interesante conocer la conversión y la separación que realmente existen en la primer columna del proceso original.

De la búsqueda ó investigación bibliográfica, únicamente Miller hace una simulación plato por plato y obtiene resultados aproximados, ya que el criterio de convergencia nunca fué alcanzado en el grado deseado. De los resultados obtenidos grafica la selectividad del etilenglicol contra la concentración de la alimentación y contra el porcentaje de conversión. Concluye que en la columna - reactor se mejora la selectividad pero se disminuye la producción de etilenglicol. El único inconveniente de su estudio es -- que no presenta todas las condiciones de la simulación.

Aún cuando no se encontró información específica de la columna, es posible integrar la información recopilada de diversas fuentes para tratar de predecir las condiciones de operación de la torre. Haciendo uso de los métodos cortos y despreciando la conversión se hizo un estimado del número de platos, el plato de alimentación y la relación de reflujo.

Se tienen como antecedentes: que la selectividad hacia el etilenglicol aumenta a relaciones de agua a óxido de etileno mayores a 5.56 en base molar, además de evitar la formación de trietilenglicol y glicoles más pesados; - que las reacciones son irreversibles a temperaturas mayores de 85°C, habiendo carbonización a más de 165°C.

De la referencia (57) se tomaron las expresiones para calcular las constantes de velocidad de las reacciones

$$k_1 = 16.6275 \times 10^8 \text{ Exp } (-9346.36/T), \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 2.1 k_1, \quad 1/\text{g mol-min}$$

con T en °K.

La columna que se simula tiene 4 platos, condensador total y rehervidor - tipo "Kettle", opera a la presión de una atmósfera. Los casos que se simulan son:

No. II - 1: Alimentación del Efluente del Reactor Tubular a la Torre.

$$D = 19 \text{ gmol/min}$$

$$\text{REF} = 3.0$$

$$F_4 = 20 \text{ gmol/min, como líquido saturado a una atm.}$$

$$T_{F4} = 373^\circ\text{K}$$

$$L^*_N = 1.0 \text{ gmol/min}$$

Composición de la Alimentación:

| | |
|----------------------|-------------------|
| - Oxido de Etileno | 0.05 % en mol |
| - Agua | 95.00 % en mol |
| - Etilenglicol | 4.35 % en mol |
| - Dietilenglicol | 0.60 % en mol |
| $Vr_j = 0.5$ litros; | $1 \leq j \leq 5$ |
| $Vr_6 = 0.3$ litros | |

No. II - 2: Alimentación de la Carga del Proceso a la Torre

$$D = 18 \text{ gmol/min}$$

$$REF = 3.0$$

$$F_4 = 20 \text{ gmol/min, como líquido saturado a una atm.}$$

$$T_{F4} = 313^\circ\text{K}$$

$$L^*_N = 2.0 \text{ gmol/min.}$$

Composición de la Alimentación:

$$\text{- Oxido de Etileno} \quad 4.76 \% \text{ en mol.}$$

$$\text{- Agua} \quad 95.24 \% \text{ en mol.}$$

$$Vr_j = 50.0 \text{ litros;} \quad 1 \leq j \leq 5$$

$$Vr_6 = 30.0 \text{ litros}$$

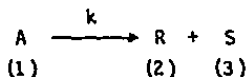
La constante de equilibrio se calcula idealmente con P_i^s/P y se corrige con los coeficientes de actividad calculados con el método UNIFAC.

* Variables supuestas inicialmente.

Ejemplo No. 3

Es un ejemplo numérico de la disociación de una sustancia 'A' pura (tomado del artículo de Holland). Se tiene una torre con 3 platos, condensador total y rehervidor tipo 'Kettle', operando a la presión atmosférica. Se alimentan 100 lb mol/min de la sustancia 'A' en el tercer plato como líquido a la temperatura de 45.25°F; se destilan 90 lb mol/min, recirculando 60 lb mol por minuto. Los volúmenes de líquido de cada plato se dan en lb mol: $Vr_1 = 123.78$, $Vr_2 = 350.622$, $Vr_3 = 711.942$, $Vr_4 = 1143.5$ y $Vr_5 = 309.6$ lb mol de líquido.

La reacción de disociación es la siguiente:



Para el cálculo de las entalpias se dispone de las siguientes correlaciones.

Para la fase líquida:

$$\begin{aligned}h_1 &= 4000 + 30T \\h_2 &= 15000 + 20T \\h_3 &= 25000 + 10T\end{aligned}$$

Para la fase vapor:

$$\begin{aligned}H_1 &= 11000 + 30T \\H_2 &= 20000 + 20T \\H_3 &= 25300 + 10T\end{aligned}$$

con T en °F, y la entalpia en BTU/lb mol.

Para la constante de equilibrio líquido - vapor:

$$\begin{aligned}K_1 &= 0.01 T \\K_2 &= 0.02 T \\K_3 &= 0.03 T\end{aligned}$$

con T en °F.

Y para la cinética de la reacción:

$$-\frac{d C_A}{d t} V_r = k C_A V_r = k x_A V_r$$

$$k = \text{Exp} (56 - 27000/T)$$

con las siguientes unidades:

$$[T] = ^\circ\text{R.}$$

$$[C_A] = \frac{\text{lb mol A}}{\text{lb mol totales } \delta \text{ de líquido}}$$

$$[t] = \text{hr}$$

$$[V_r] = \text{lb mol totales } \delta \text{ de líquido}$$

$$[x_A] = \frac{\text{lb mol 'A'}}{\text{lb mol totales}}$$

$$[k] = \text{hr}^{-1}$$

CAPITULO VII

R E S U L T A D O S

Cada corrida se compone de la siguiente información:

- 1) Hoja de datos
- 2) Especificación de la columna
- 3) Perfil inicial de temperatura, presión, flujos y volumen de líquido.
- 4) Perfil final de temperatura, presión, flujos y volumen de líquido; con el valor del criterio de convergencia de la última iteración.
- 5) Perfil de la composición de la fase líquida.
- 6) Perfil de la composición de la fase vapor.
- 7) Perfil final de entalpías, velocidad de la reacción para el reactivo limitante, calor de reacción, sumatoria de la fracción mol de cada fase; las cargas térmicas transferidas en el condensador y en el rehervidor, y el número de iteraciones requeridas.

Como es de notarse, el presentar la información completa de todos los casos contemplados en los tres ejemplos de aplicación, sería demasiado voluminoso por lo que se decidió hacerlo solo para los casos I-1.19 y I-2.2. Para todos los casos se muestran las condiciones existentes en el destilado, fondos y extracciones. Por medio de gráficas se efectúa la comparación de los resultados obtenidos en los ejemplos del artículo de Suzuki y del de Holland. Se añade una gráfica del perfil de temperatura en la torre al variar el método de cálculo de los coeficientes de actividad.

```

E08A*OPET(1).E017T(15)
1  PRU//PT=CP17T.E0359,E08A,2,200
2  LOG SIPP AD 030ETILE:3
3  PRT.S.99.T.E.17T
4  C... PRODUCCION DE ACETATO DE ETILO ...
5  C... 1,315 - EJEMPLO 1-1,10 ...
6  EXOT OPC.ROM
7  SUSIN:NE=13,HC=4,F=1.0,REF=10.0,TM1=345.2,TM2=365.2,
8  Q=8.0,D,P=0.04,VM1=0.05,LM1=0.1,FAT=0.010,SENL
9  'ACIDO ACETICO','ETANOL','AGUA','ACETATO DE ETILO'
10 X1 X2 X3 X4
11 SIN:IR=1,IN=0,IC=3,IG=0,ITF=15,FCC=0.01,ITR=10,ITF=14,IA=5,SEND
12 BALIM:G=0.0200,B=0.0868,F(6)=0.1076,ZF(1,6)=0.4963,ZF(2,6)=0.4808,
13 ZF(3,6)=0.0229,T(5)=364.17,PF(6)=1.5,pVL=0.05,U(1)=0.0200,vRL(1)=0.3,
14 vRL(2)=0.3,vRL(3)=0.3,vRL(4)=0.3,vRL(5)=0.3,vRL(6)=0.3,vRL(7)=0.3,
15 vRL(8)=0.3,vRL(9)=0.3,vRL(10)=0.3,vRL(11)=0.3,vRL(12)=0.3,vRL(13)=1.0,
16 IL=1,IV=0,SEND
17 CFIN
DATA IGNORE: - IN CONTROL CODE

```

```

EXOT OPC.ROM

```

1) HOJA DE DATOS

*** SIMULADOR - DESRG ***

** DESTILACION EN PRESENCIA DE REACCIONES QUIMICAS **

SISTEMA:

ACIDO ACETICO - (1)

ETANOL - (2)

AGUA - (3)

ACETATO DE ETILO - (4)

RET = 13

LC = 4

IR = 1

P = 1.00 atm (en el condensador)

D = 2.0600-002 gmol/min

L(MET) = 8.6800-002 gmol/min

REF = 1.0000+001

DPP = 0.04 atm por plato

F(6) = 0.1076 gmol/min

TF(6) = 364.17°K

PF(6) = 1.5 atm antes de la expansión

ZF(1,6) = 0.4963

ZF(2,6) = 0.4808

ZF(3,6) = 0.0229

2) ESPECIFICACION DE LA COLUMNA

| HP | T | P | SDT | V | L | VRL |
|----|---------|-------|--------|--------|--------|---------|
| 1 | 345.200 | 1.000 | .00000 | .00000 | .20800 | .30000 |
| 2 | 348.277 | 1.040 | .00000 | .22880 | .20800 | .30000 |
| 3 | 349.515 | 1.080 | .00000 | .22880 | .20800 | .30000 |
| 4 | 351.354 | 1.120 | .00000 | .22880 | .20800 | .30000 |
| 5 | 352.392 | 1.160 | .00000 | .22880 | .20800 | .30000 |
| 6 | 354.431 | 1.200 | .00000 | .22880 | .31560 | .30000 |
| 7 | 355.969 | 1.240 | .00000 | .22880 | .31560 | .30000 |
| 8 | 357.508 | 1.280 | .00000 | .22880 | .31560 | .30000 |
| 9 | 359.046 | 1.320 | .00000 | .22880 | .31560 | .30000 |
| 10 | 360.585 | 1.360 | .00000 | .22880 | .31560 | .30000 |
| 11 | 362.123 | 1.400 | .00000 | .22880 | .31560 | .30000 |
| 12 | 363.662 | 1.440 | .00000 | .22880 | .31560 | .30000 |
| 13 | 365.200 | 1.480 | .00000 | .22880 | .31560 | 1.00000 |

3) PERFIL INICIAL DE TEMPERATURA, PRESION...

| HP | T | P | SDT | V | L | VRL |
|----|---------|-------|--------|--------|--------|---------|
| 1 | 344.608 | 1.000 | .00080 | .00000 | .20800 | .30000 |
| 2 | 345.725 | 1.040 | .00165 | .22880 | .20035 | .30000 |
| 3 | 346.903 | 1.080 | .00267 | .22115 | .19491 | .30000 |
| 4 | 348.355 | 1.120 | .00425 | .20571 | .16470 | .30000 |
| 5 | 350.842 | 1.160 | .00763 | .18950 | .16203 | .30000 |
| 6 | 356.674 | 1.260 | .01653 | .13283 | .31503 | .30000 |
| 7 | 357.790 | 1.240 | .02365 | .22621 | .30436 | .30000 |
| 8 | 358.854 | 1.240 | .02819 | .22256 | .30734 | .30000 |
| 9 | 359.942 | 1.320 | .03003 | .22054 | .30862 | .30000 |
| 10 | 361.226 | 1.360 | .03029 | .22182 | .31360 | .30000 |
| 11 | 361.223 | 1.430 | .03020 | .22680 | .31419 | .30000 |
| 12 | 367.011 | 1.440 | .03254 | .22738 | .29873 | .30000 |
| 13 | 373.834 | 1.420 | .08790 | .20693 | .08080 | 1.00000 |

4) PERFIL FINAL DE TEMPERATURA, PRESION y FLUJOS

| NP | x1 | x2 | x3 | x4 |
|----|--------|--------|--------|--------|
| 1 | .00004 | .40579 | .00152 | .50265 |
| 2 | .00026 | .51952 | .00277 | .47745 |
| 3 | .00157 | .55974 | .00495 | .43373 |
| 4 | .00922 | .61571 | .00872 | .36635 |
| 5 | .04771 | .65928 | .01472 | .27629 |
| 6 | .20213 | .59821 | .02150 | .17816 |
| 7 | .20326 | .59767 | .02765 | .17141 |
| 8 | .20248 | .59374 | .03748 | .16629 |
| 9 | .20368 | .59283 | .05444 | .16204 |
| 10 | .20083 | .55711 | .08437 | .15769 |
| 11 | .21394 | .50100 | .13408 | .14998 |
| 12 | .26811 | .34763 | .20116 | .13307 |
| 13 | .39343 | .25444 | .25077 | .10436 |

5) PERFIL DE LA COMPOSICION DE LA FASE LIQUIDA

| NP | Y1 | Y2 | Y3 | Y4 |
|----|--------|--------|--------|--------|
| 1 | .00001 | .47303 | .00082 | .52614 |
| 2 | .00004 | .46783 | .00149 | .51064 |
| 3 | .00024 | .51234 | .00263 | .48479 |
| 4 | .00142 | .55002 | .00460 | .44397 |
| 5 | .00223 | .60056 | .00795 | .38324 |
| 6 | .04432 | .63996 | .01320 | .30251 |
| 7 | .04496 | .64532 | .01736 | .29236 |
| 8 | .04502 | .64728 | .02405 | .28364 |
| 9 | .04479 | .64395 | .03582 | .27545 |
| 10 | .04524 | .63039 | .05740 | .26697 |
| 11 | .05662 | .59619 | .09651 | .25667 |
| 12 | .07334 | .52207 | .16226 | .24231 |
| 13 | .14427 | .38491 | .25315 | .21766 |

6) PERFIL DE LA COMPOSICION DE LA FASE VAPOR

| NP | RG | HL | VRE | DMR | SY1 | SYT |
|----|-----------|-----------|---------|-----------|---------|---------|
| 1 | -81249.01 | -80626.29 | .00000 | .00000 | .98466 | 1.00000 |
| 2 | -80453.97 | -87398.19 | .00000 | .00000 | .98838 | 1.00000 |
| 3 | -79126.73 | -85339.45 | .00000 | -.00006 | .99073 | 1.00000 |
| 4 | -77186.31 | -82438.64 | .00000 | -.00236 | .99228 | 1.00000 |
| 5 | -74470.20 | -79907.30 | -.00001 | -.00674 | .99465 | 1.00000 |
| 6 | -72124.10 | -81893.27 | -.00037 | -2.18062 | .99750 | 1.00000 |
| 7 | -71611.87 | -81604.96 | -.00041 | -2.36606 | .99860 | 1.00000 |
| 8 | -71209.43 | -81324.43 | -.00043 | -2.51898 | .99965 | 1.00000 |
| 9 | -70749.50 | -81066.14 | -.00044 | -2.67074 | 1.00010 | 1.00000 |
| 10 | -70426.70 | -80932.52 | -.00051 | -2.98277 | .99961 | 1.00000 |
| 11 | -70226.20 | -81314.75 | -.00070 | -4.05934 | .99823 | 1.00000 |
| 12 | -70602.24 | -83014.14 | -.00146 | -8.50205 | .99769 | 1.00000 |
| 13 | -72947.60 | -87087.35 | -.01596 | -92.49990 | 1.00320 | 1.00000 |

GC = -1.870,003

GR = 1.750,003

ITT = 13

7) PERFIL DE ENTALPIAS, VELOCIDAD DE REACCION, ...

..FILE
..FILE IN AND FILE - IGACHEQ

```

EBB*OMET(11:EQ221:11,
1  GRUO, VPT, CP2T, EQ359, EARR, 2, 200
2  CLOW, SIPP, AC, 938, IL, 110
3  JPT, 3, JPT, IL, 221
4  C *** P. PRODUCCION DE ACETATO DE ETILO ***
5  C *** T. SIS - EJEMPLO 1-2.2 ***
6  EXOT OPE. ORGM
7  *DSTA, NET=13, NC=4, PE=1, G, REF=10, 0, TMIN=345, 2, TMAX=365, 2,
8  *DTA, 0, VMIN=0, 05, L, IL=0, 1, FAT=0, 618, *END
9  *ACIND, ACETICO, *ETANOL, *AGUA, *ACETATO DE ETILO*
10 X1 X2 X3 X4
11 *IND, ID=1, IN=0, ICA=3, ID=0, ITF=15, FCC=0, 001, ITM=20, ITE=2, IX=5, *END
12 *Z(1, 12)=0, 0208, *Z(1, 6)=0, 0538, *Z(1, 6)=1, 0, *F(12)=0, 0538,
13 *Z(1, 12)=1, 0, *TF(1, 6)=0, 1, 0, *TF(1, 2)=351, 0, *PF(6)=1, 34, *PF(12)=1, 34, *VRL=0, 05,
14 *VRL(1)=0, 3, *VRL(2)=0, 3, *VRL(3)=0, 3, *VRL(4)=0, 3, *VRL(5)=0, 3, *VRL(6)=0, 3,
15 *VRL(7)=0, 3, *VRL(8)=1, 3, *VRL(9)=0, 3, *VRL(10)=0, 3, *VRL(11)=0, 3, *VRL(12)=0, 3,
16 *VRL(13)=1, 0, *I(1)=0, 0208, IL=1, IV=0, *END
17 *FIN
DATA IGREGU - 1. CONTROL MOSE

```

```

EXOT OPE. ORGM

```

1) HOJA DE DATOS

*** SIMULADOR - DESRU ***

** DESTILACION EN PRESENCIA DE REACCIONES QUIMICAS **

SISTEMA:

ACIDO ACETICO - (1)
ETANOL - (2)
AGUA - (3)
ACETATO DE ETILO - (4)

NET = 13

NC = 4

IR = 1

P = 1.00 atm (constante en toda la columna)

D = 2.0000-002 gmol/min

L(NET) = 8.0000-002 gmol/min

REF = 1.0000+001

F(6) = 0.0538 gmol/min

ZF(1,6) = 1.0

TF(6) = 391.0°K

F(12) = 0.0538 gmol/min

ZF(2,12) = 1.0

TF(12) = 351.0°K

2) ESPECIFICACION DE LA COLUMNA

| HP | T | P | SOT | V | L | VRL |
|----|---------|-------|--------|--------|--------|---------|
| 1 | 345.200 | 1.000 | .00000 | .00000 | .20800 | .30000 |
| 2 | 348.277 | 1.000 | .00000 | .22880 | .20800 | .30000 |
| 3 | 349.815 | 1.000 | .00000 | .22880 | .20800 | .30000 |
| 4 | 351.354 | 1.000 | .00000 | .22880 | .20800 | .30000 |
| 5 | 352.892 | 1.000 | .00000 | .22880 | .20800 | .30000 |
| 6 | 354.431 | 1.000 | .00000 | .22880 | .26180 | .30000 |
| 7 | 355.969 | 1.000 | .00000 | .22880 | .26180 | .30000 |
| 8 | 357.508 | 1.000 | .00000 | .22880 | .26180 | .30000 |
| 9 | 359.046 | 1.000 | .00000 | .22880 | .26180 | .30000 |
| 10 | 360.585 | 1.000 | .00000 | .22880 | .26180 | .30000 |
| 11 | 362.123 | 1.000 | .00000 | .22880 | .26180 | .30000 |
| 12 | 363.662 | 1.000 | .00000 | .22880 | .31560 | .30000 |
| 13 | 365.200 | 1.000 | .00000 | .22880 | .31560 | 1.00000 |

3) PERFIL INICIAL DE TEMPERATURA, PRESION, ...

| NP | T | P | SDT | V | I | SVRL |
|----|---------|-------|--------|--------|--------|---------|
| 1 | 344.576 | 1.000 | .00000 | .00000 | .20800 | .30000 |
| 2 | 344.600 | 1.000 | .00000 | .22880 | .20365 | .30000 |
| 3 | 344.675 | 1.000 | .00006 | .22445 | .19198 | .30000 |
| 4 | 344.996 | 1.000 | .00036 | .21270 | .17968 | .30000 |
| 5 | 346.515 | 1.000 | .00096 | .20048 | .16734 | .30000 |
| 6 | 352.578 | 1.000 | .00098 | .18814 | .23136 | .30000 |
| 7 | 353.197 | 1.000 | .00108 | .19836 | .22495 | .30000 |
| 8 | 353.975 | 1.000 | .00171 | .19195 | .22140 | .30000 |
| 9 | 354.805 | 1.000 | .00249 | .18340 | .22150 | .30000 |
| 10 | 355.521 | 1.000 | .00259 | .18458 | .23023 | .30000 |
| 11 | 356.275 | 1.000 | .00278 | .19723 | .24054 | .30000 |
| 12 | 357.585 | 1.000 | .00303 | .21354 | .22023 | .30000 |
| 13 | 361.802 | 1.000 | .00340 | .20713 | .20880 | 1.00000 |

) PERFIL FINAL DE TEMPERATURA, PRESION Y FLUJOS

| no | X1 | X2 | X3 | X4 |
|----|--------|--------|--------|--------|
| 1 | .00009 | .43488 | .00127 | .56375 |
| 2 | .00054 | .42553 | .00213 | .57170 |
| 3 | .00296 | .41544 | .00345 | .57915 |
| 4 | .01571 | .40535 | .00568 | .57325 |
| 5 | .07502 | .39252 | .01040 | .51906 |
| 6 | .28950 | .33843 | .01653 | .35524 |
| 7 | .29423 | .37704 | .02946 | .29927 |
| 8 | .29512 | .41745 | .04659 | .24084 |
| 9 | .29353 | .45472 | .06329 | .18646 |
| 10 | .27439 | .44507 | .09443 | .14111 |
| 11 | .27005 | .50036 | .12463 | .10494 |
| 12 | .28952 | .40785 | .15566 | .07597 |
| 13 | .42545 | .32090 | .19439 | .05920 |

5) PERFIL DE LA COMPOSICION DE LA FASE LIQUIDA.

| nr | Y1 | Y2 | Y3 | Y4 |
|----|--------|--------|--------|--------|
| 1 | .00302 | .44005 | .60075 | .55918 |
| 2 | .00309 | .43456 | .50127 | .56408 |
| 3 | .00350 | .42831 | .60207 | .56912 |
| 4 | .00370 | .42125 | .60328 | .57277 |
| 5 | .01325 | .41282 | .60528 | .56766 |
| 6 | .07007 | .39990 | .60931 | .52072 |
| 7 | .07182 | .44438 | .61709 | .46671 |
| 8 | .07334 | .49549 | .62883 | .40234 |
| 9 | .07380 | .54799 | .64540 | .33281 |
| 10 | .07216 | .59507 | .66606 | .26581 |
| 11 | .07115 | .62870 | .69355 | .20654 |
| 12 | .07003 | .64050 | .72455 | .14680 |
| 13 | .16303 | .50106 | .19640 | .13945 |

6) PERFIL DE LA COMPOSICION DE LA FASE VAPOR.

| NP | | HL | VRC | MPR | SX1 | SY1 |
|----|-----------|-----------|---------|-----------|---------|---------|
| 1 | -92866.79 | -91537.13 | .00000 | .00000 | 1.00236 | 1.00000 |
| 2 | -83111.71 | -91942.72 | .00000 | -.00001 | 1.00242 | 1.00000 |
| 3 | -83379.40 | -92356.83 | .00000 | -.00016 | 1.00275 | 1.00000 |
| 4 | -83648.42 | -92675.56 | .00000 | -.00064 | 1.00325 | 1.00000 |
| 5 | -83926.10 | -92880.49 | -.00002 | -.13143 | 1.00309 | 1.00000 |
| 6 | -84149.29 | -93368.65 | -.00051 | -2.96584 | 1.00097 | 1.00000 |
| 7 | -84503.40 | -91951.57 | -.00059 | -3.41522 | .99996 | 1.00000 |
| 8 | -78502.90 | -89252.98 | -.30057 | -3.90472 | .99961 | 1.00000 |
| 9 | -75170.03 | -86511.70 | -.00074 | -4.33174 | .99969 | 1.00000 |
| 10 | -71795.70 | -83921.38 | -.00078 | -4.55161 | .99942 | 1.00000 |
| 11 | -68801.98 | -81856.79 | -.00083 | -4.82924 | .99874 | 1.00000 |
| 12 | -66514.07 | -80995.77 | -.00104 | -6.04593 | .99919 | 1.00000 |
| 13 | -70072.64 | -86627.46 | -.01175 | -68.26640 | .99943 | 1.00000 |

QC = -1.928+003

QR = 1.774+003

ITT = 13

7) PERFIL DE ENTALPIAS, VELOCIDAD DE REACCION, ...

WF1N
GF1N IN AEO FILE - IGNORE.

RESULTADOS DE LOS EJEMPLOS DE APLICACION

| Ejemplo | D E S T I L A D O | | | | | | |
|----------|-------------------|------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | T (°K) | P (ATM) | Flujo (Gno1/min) | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ |
| I - 1.1 | 345.80 | 1.0 | 0.0208 | 0.0000 | 0.61106 | 0.01322 | 0.37572 |
| I - 1.2 | 351.36 | 1.0 | 0.0208 | 0.00047 | 0.85600 | 0.00056 | 0.14298 |
| I - 1.3 | 351.39 | 1.0 | 0.0203 | 0.00043 | 0.88375 | 0.00083 | 0.11499 |
| I - 1.4 | 346.18 | 1.0 | 0.0208 | 0.00000 | 0.46137 | 0.05750 | 0.48113 |
| I - 1.5 | 345.13 | 1.0 | 0.0208 | 0.00009 | 0.46332 | 0.06914 | 0.46744 |
| I - 1.6 | 344.64 | 1.0 | 0.0208 | 0.00006 | 0.50685 | 0.00237 | 0.49073 |
| I - 1.7 | 344.10 | 1.0 | 0.0208 | 0.00006 | 0.5009 | 0.00216 | 0.49688 |
| I - 1.8 | 344.15 | 1.0 | 0.0208 | 0.00006 | 0.52113 | 0.00262 | 0.47619 |
| I - 1.9 | 351.11 | 1.0 | 0.0208 | 0.00022 | 0.98522 | 0.01456 | 0.00000 |
| I - 1.10 | 344.65 | 1.0 | 0.0208 | 0.00006 | 0.51393 | 0.00254 | 0.48348 |
| I - 1.11 | 345.02 | 1.0 | 0.0208 | 0.00362 | 0.56113 | 0.00577 | 0.42448 |
| I - 1.12 | 344.58 | 1.0 | 0.0208 | 0.00000 | 0.46055 | 0.00202 | 0.53742 |
| I - 1.13 | 344.60 | 1.0 | 0.0208 | 0.00006 | 0.48576 | 0.00183 | 0.51235 |
| I - 1.14 | 344.64 | 1.0 | 0.0208 | 0.00008 | 0.50071 | 0.00358 | 0.49563 |
| I - 1.15 | 344.95 | 1.0 | 0.0208 | 0.00015 | 0.59238 | 0.00717 | 0.40030 |
| I - 1.16 | 346.42 | 1.0 | 0.0208 | 0.00146 | 0.71363 | 0.03814 | 0.24677 |
| I - 1.17 | 344.59 | 1.0 | 0.0208 | 0.00005 | 0.47288 | 0.00173 | 0.52533 |
| I - 1.18 | 344.59 | 1.0 | 0.0208 | 0.00006 | 0.47201 | 0.00207 | 0.52587 |
| I - 1.19 | 344.61 | 1.0 | 0.0208 | 0.00004 | 0.49579 | 0.00152 | 0.50265 |
| I - 2.1 | 345.33 | 1.0 | 0.0203 | 0.00000 | 0.28908 | 0.18016 | 0.53077 |
| I - 2.2 | 344.58 | 1.0 | 0.0208 | 0.00009 | 0.43488 | 0.00127 | 0.56376 |
| I - 2.3 | 344.94 | 1.0 | 0.0208 | 0.01306 | 0.37660 | 0.00199 | 0.60835 |
| I - 2.4 | 344.63 | 1.0 | 0.0208 | 0.00225 | 0.42559 | 0.00172 | 0.57043 |
| I - 2.5 | 344.64 | 1.0 | 0.0208 | 0.00225 | 0.44198 | 0.00243 | 0.55334 |
| I - 2.6 | 344.63 | 1.0 | 0.0208 | 0.00220 | 0.44755 | 0.00237 | 0.54788 |
| II - 1 | 372.58 | 1.0 | 19.00 | 0.00015 | 0.99983 | 0.00002 | 0.00000 |
| II - 2 | 313.84 | 1.0 | 18.00 | 0.04823 | 0.95127 | 0.00047 | 0.00003 |
| III | 277.22 | 1.0 | 90.00 | 0.03939 | 0.35706 | 0.60355 | |

RESULTADOS DE LOS EJEMPLOS DE APLICACION

| Ejemplo | F O N D O S | | | | | | |
|----------|-------------|------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | T (°K) | P (ATM) | Flujo (Gmol/min) | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ |
| I - 1.1 | 360.48 | 1.0 | 0.0868 | 0.45462 | 0.28869 | 0.18606 | 0.07063 |
| I - 1.2 | 367.06 | 1.0 | 0.0868 | 0.39218 | 0.17121 | 0.24925 | 0.18735 |
| I - 1.3 | 367.61 | 1.0 | 0.0868 | 0.47391 | 0.24632 | 0.16751 | 0.11227 |
| I - 1.4 | 364.37 | 1.0 | 0.0868 | 0.43196 | 0.30175 | 0.19830 | 0.06799 |
| I - 1.5 | 360.99 | 1.0 | 0.0868 | 0.43872 | 0.30806 | 0.18872 | 0.06450 |
| I - 1.6 | 364.09 | 1.0 | 0.0868 | 0.42650 | 0.28362 | 0.21874 | 0.07115 |
| I - 1.7 | 363.65 | 1.0 | 0.0868 | 0.42572 | 0.28331 | 0.22055 | 0.07042 |
| I - 1.8 | 364.21 | 1.0 | 0.0868 | 0.44252 | 0.29552 | 0.20327 | 0.05869 |
| I - 1.9 | 369.23 | 1.0 | 0.0868 | 0.61544 | 0.35966 | 0.02490 | 0.00000 |
| I - 1.10 | 364.02 | 1.0 | 0.0868 | 0.42619 | 0.28310 | 0.21752 | 0.07318 |
| I - 1.11 | 363.56 | 1.0 | 0.0868 | 0.42165 | 0.27087 | 0.21778 | 0.08970 |
| I - 1.12 | 364.88 | 1.0 | 0.0868 | 0.43985 | 0.30692 | 0.20692 | 0.04631 |
| I - 1.13 | 365.47 | 1.0 | 0.0668 | 0.42620 | 0.16296 | 0.31489 | 0.09596 |
| I - 1.14 | 367.13 | 1.0 | 0.0668 | 0.42446 | 0.07904 | 0.40933 | 0.08716 |
| I - 1.15 | 363.12 | 1.0 | 0.0868 | 0.41090 | 0.24816 | 0.23231 | 0.10862 |
| I - 1.16 | 361.94 | 1.0 | 0.0868 | 0.39397 | 0.20317 | 0.24077 | 0.16209 |
| I - 1.17 | 362.46 | 1.0 | 0.0868 | 0.37813 | 0.24341 | 0.26739 | 0.11107 |
| I - 1.18 | 361.33 | 1.0 | 0.0868 | 0.34658 | 0.21475 | 0.29602 | 0.14265 |
| I - 1.19 | 373.83 | 1.48 | 0.0868 | 0.39043 | 0.25444 | 0.25077 | 0.10436 |
| I - 2.1 | 363.96 | 1.0 | 0.0868 | 0.42937 | 0.35858 | 0.14895 | 0.06310 |
| I - 2.2 | 363.80 | 1.0 | 0.0868 | 0.42545 | 0.32096 | 0.19439 | 0.05920 |
| I - 2.3 | 363.67 | 1.0 | 0.0868 | 0.41663 | 0.32884 | 0.20048 | 0.05404 |
| I - 2.4 | 363.58 | 1.0 | 0.0868 | 0.41899 | 0.31706 | 0.20044 | 0.06351 |
| I - 2.5 | 363.10 | 1.0 | 0.0868 | 0.40950 | 0.30503 | 0.20818 | 0.07730 |
| I - 2.6 | 362.65 | 1.0 | 0.0868 | 0.39874 | 0.29448 | 0.21724 | 0.08953 |
| II - 1 | 466.61 | 1.0 | 0.993 | 0.00000 | 0.01332 | 0.86031 | 0.12637 |
| II - 2 | 373.89 | 1.0 | 1.912 | 0.00000 | 0.96759 | 0.02605 | 0.00634 |
| III | 283.12 | 1.0 | 87.11 | 0.23748 | 0.50949 | 0.25302 | |

RESULTADOS DE LOS EJEMPLOS DE APLICACION

| Ejemplo | EXTRACCION | | | | | | |
|----------|------------|------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | T (°K) | P (ATM) | Flujo (Gmol/min) | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ |
| I - 1.13 | 353.75 | 1.0 | 0.02 | 0.23885 | 0.53579 | 0.07046 | 0.15491 |
| I - 1.14 | 345.28 | 1.0 | 0.02 | 0.00050 | 0.54881 | 0.00658 | 0.44411 |

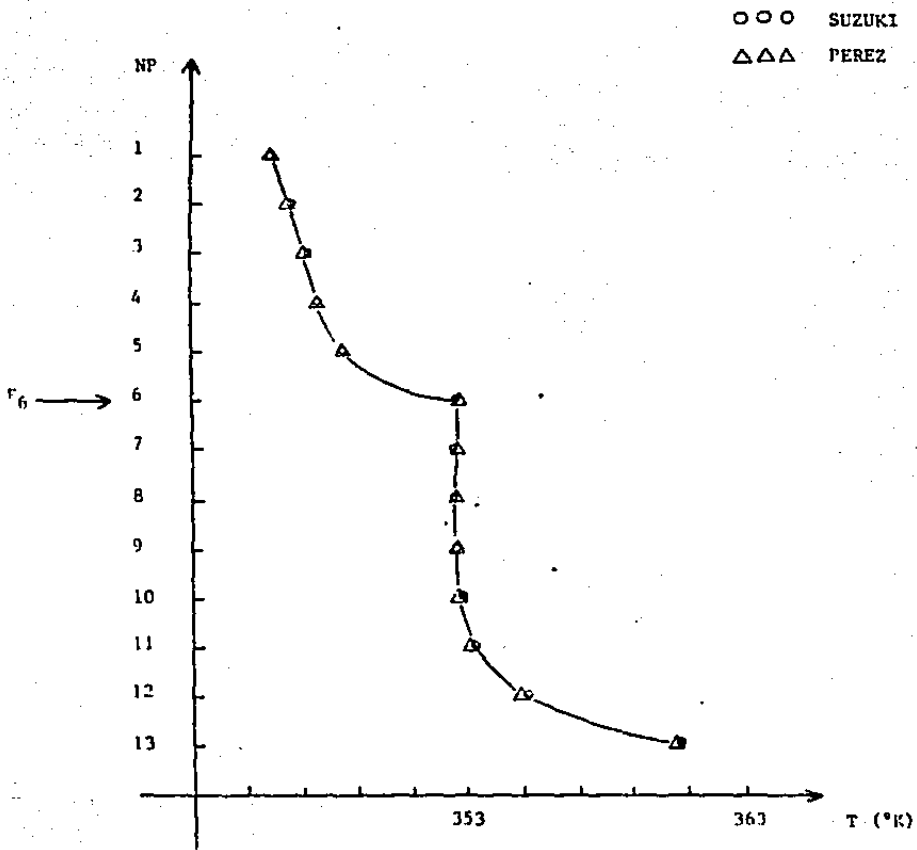


FIG. 5.- COMPARACION DEL PERFIL DE TEMPERATURA DEL UNICO EJEMPLO DEL ARTICULO DE SUZUKI.

○ ○ ○ SUZUKI
 △ △ △ PEREZ

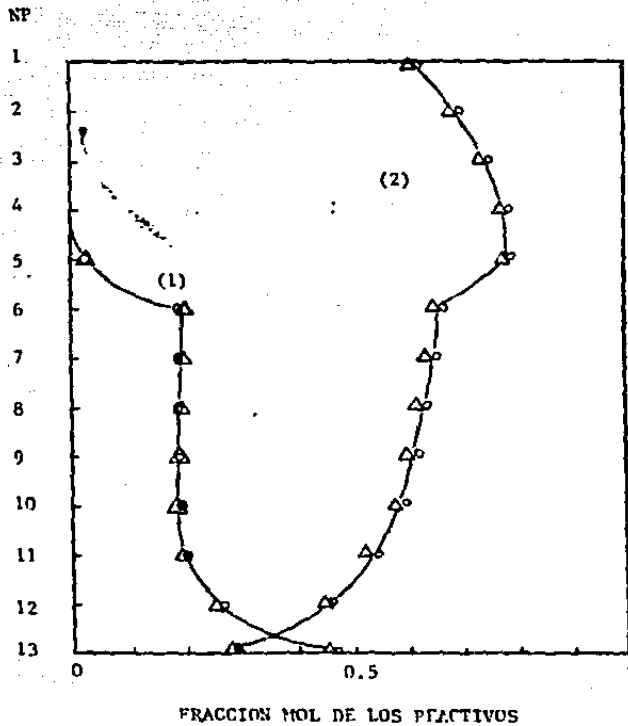


FIG. 6.- COMPARACION DEL PERFIL DE LA COMPOSICION DE LA FASE LIQUIDA DEL PRIMER EJEMPLO DEL ARTICULO DE SUZUKI.

○ ○ ○ SUZUKI
 △ △ △ PEREZ

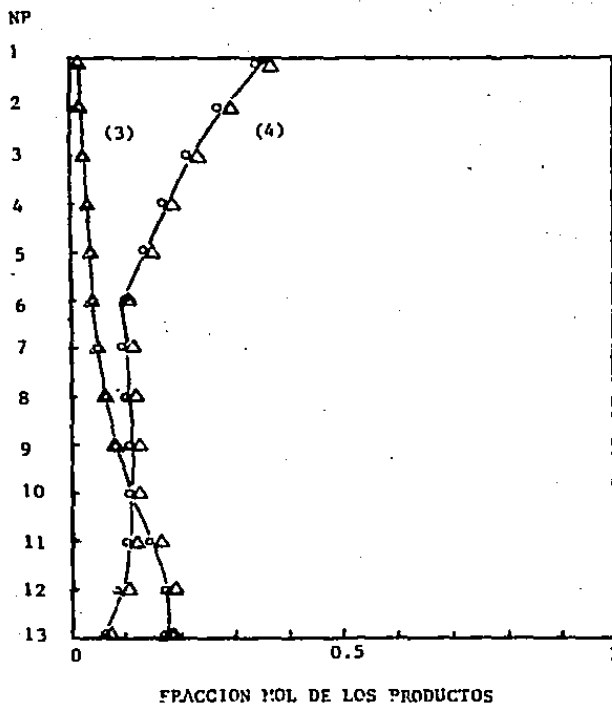


FIG. 7.- COMPARACION DEL PEFIL DE LA COMPOSICION DE LA FASE LIQUIDA DEL PRIMER EJEMPLO DEL ARTICULO DE SUZUKI.

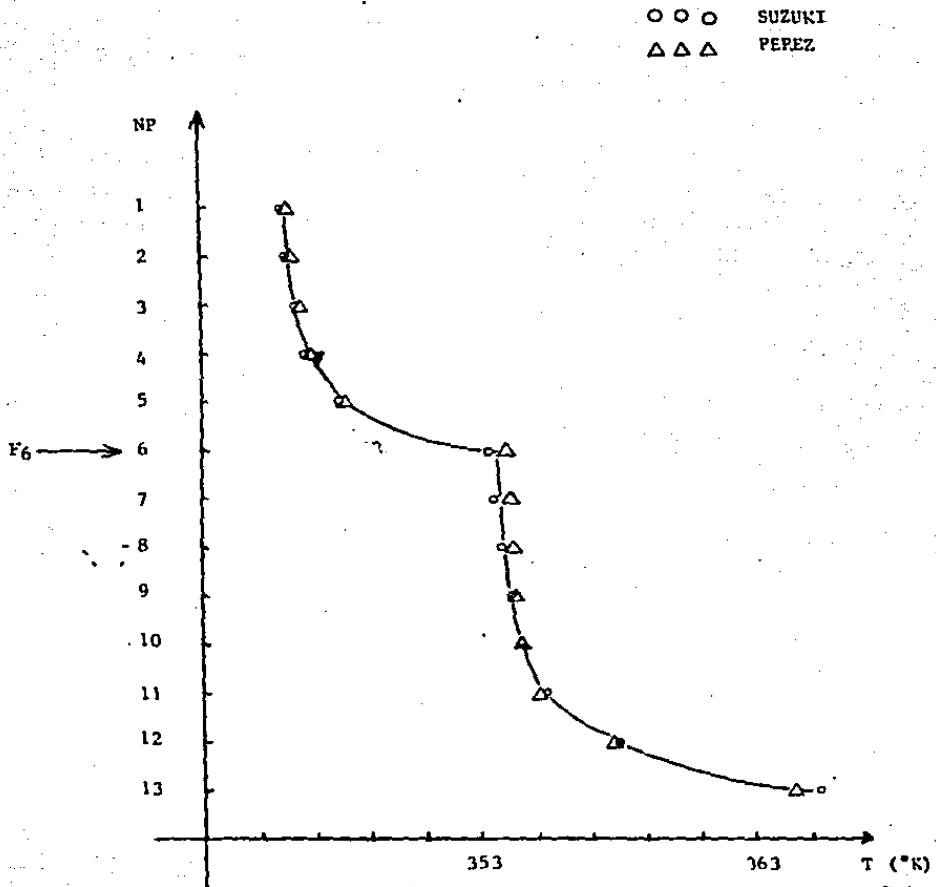


FIG. 8.- PERFIL DE TEMPERATURA DEL SEGUNDO EJEMPLO DEL ARTICULO DE SUZUKI.

○ ○ ○ SUZUKI
△ △ △ PEREZ

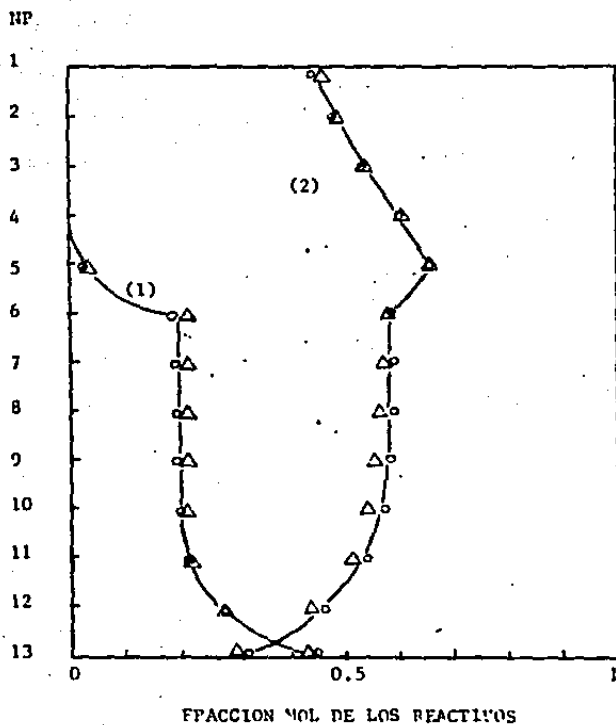


FIG. 9.- COMPARACION DEL PERFIL DE LA COMPOSICION DE LA FASE LIQUIDA DEL SEGUNDO EJEMPLO DEL ARTICULO DE SUZUKI.

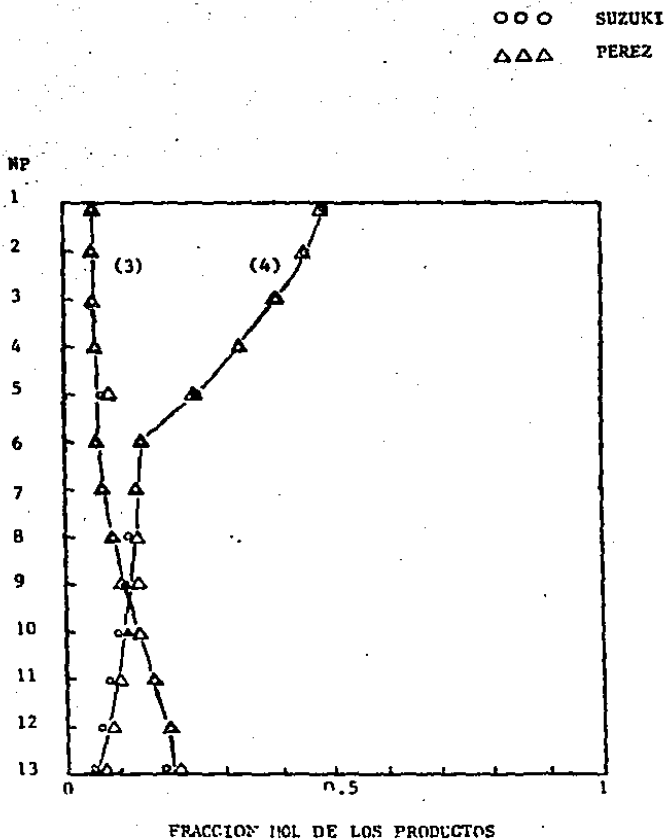


FIG. 10.- COMPARACION DEL PERFIL DE LA COMPOSICION DE LA FASE LIQUIDA DEL SEGUNDO EJEMPLO DEL ARTICULO DE SUZUKI.

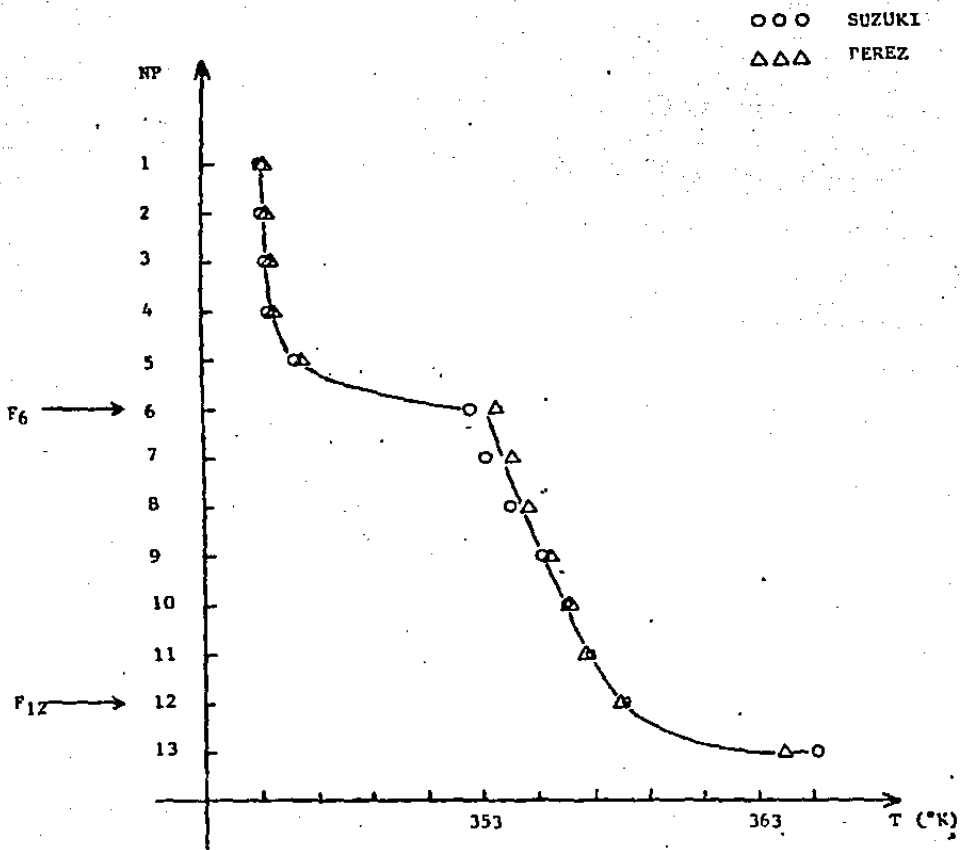


FIG. 11.- COMPARACION DEL PERFIL DE TEMPERATURA DEL TERCER EJEMPLO DEL ARTICULO DE SUZUKI.

○ ○ ○ SUZUKI
 △ △ △ PEREZ

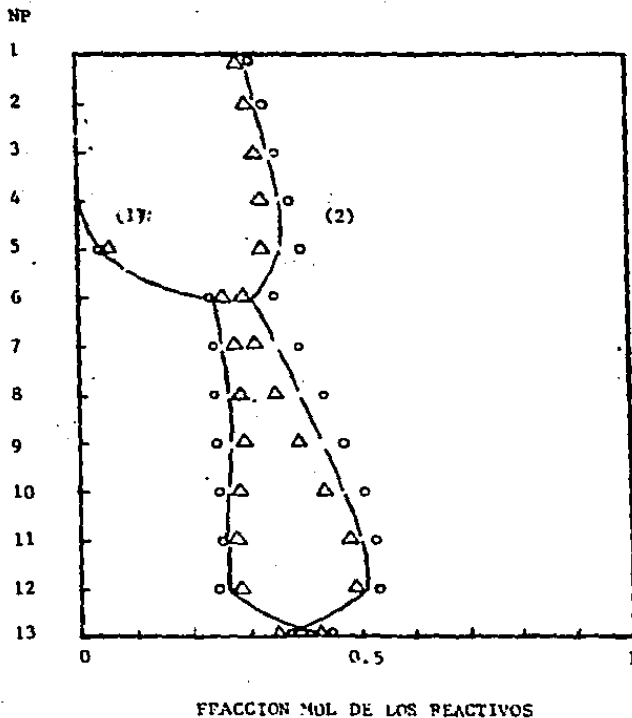


FIG. 12.- COMPARACION DEL PERFIL DE LA COMPOSICION DE LA FASE LIQUIDA DEL TERCER EJEMPLO DEL ARTICULO DE SUZUKI.

○ ○ ○ SUZUKI
 △ △ △ PEREZ

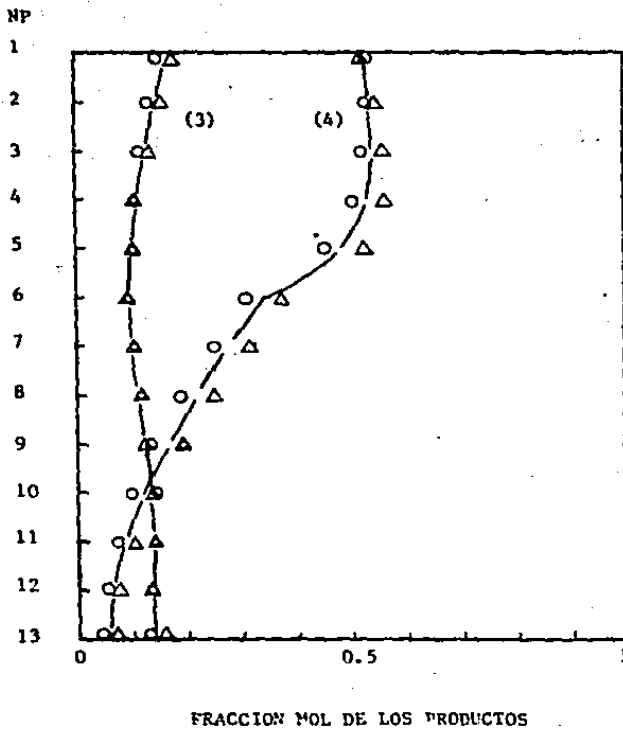


FIG. 13.- COMPARACION DEL PERFIL DE LA COMPOSICION DE LA FASE LIQUIDA DEL TERCER EJEMPLO DEL ARTICULO DE SUZUKI.

○ ○ ○ BOLLAND
△ △ △ PEREZ

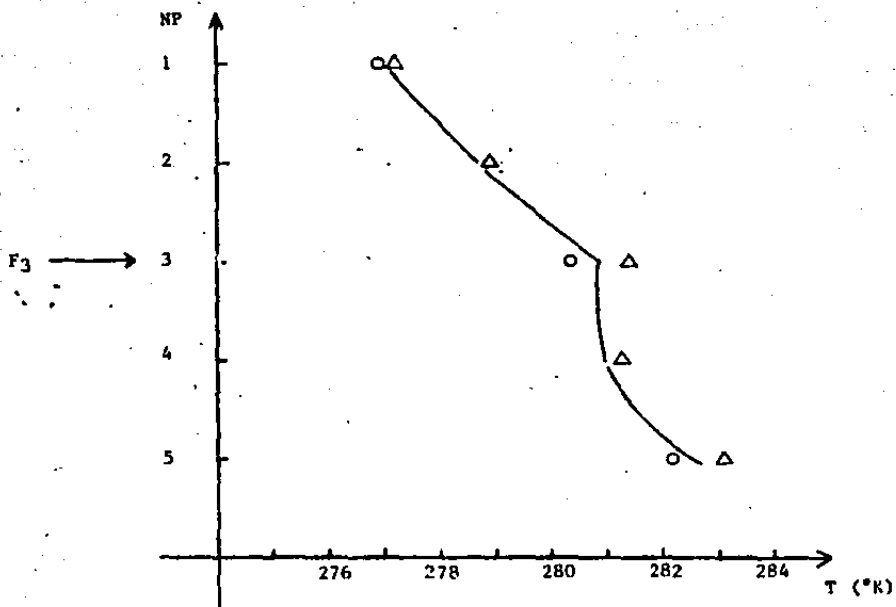
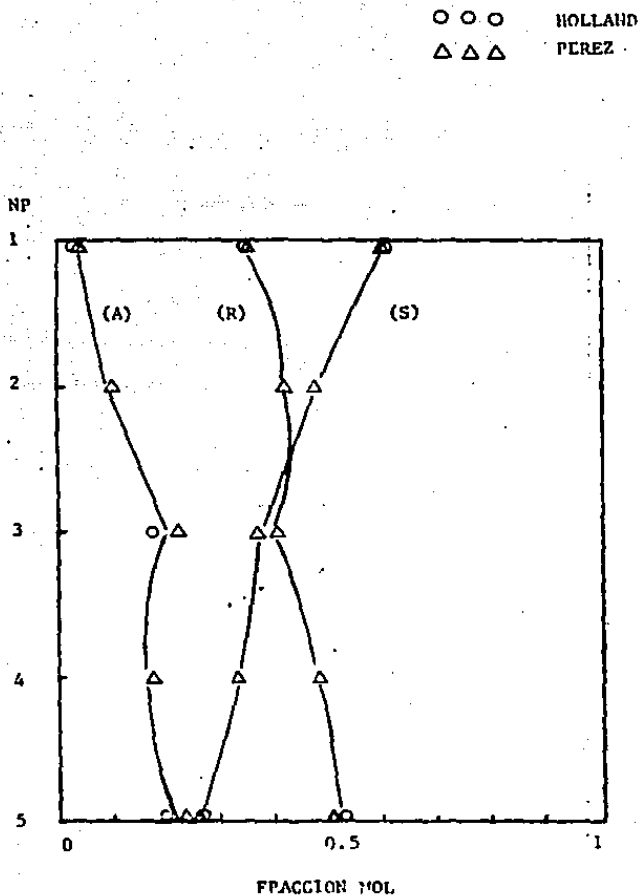


FIG. 14.- COMPARACION DEL PERFIL DE TEMPERATURA DEL EJEMPLO DE DISOCIACION DEL ARTICULO DE HOLLAND.



NOTA: HOLLAND SOLO REPORTA LA COMPOSICION DE DOMOS Y DE FONDOS.

FIG. 15.- COMPARACION DEL PERFIL DE COMPOSICION DE LA FASE LIQUIDA DEL EJEMPLO DE DISOCIACION DEL ARTICULO DE HOLLAND.

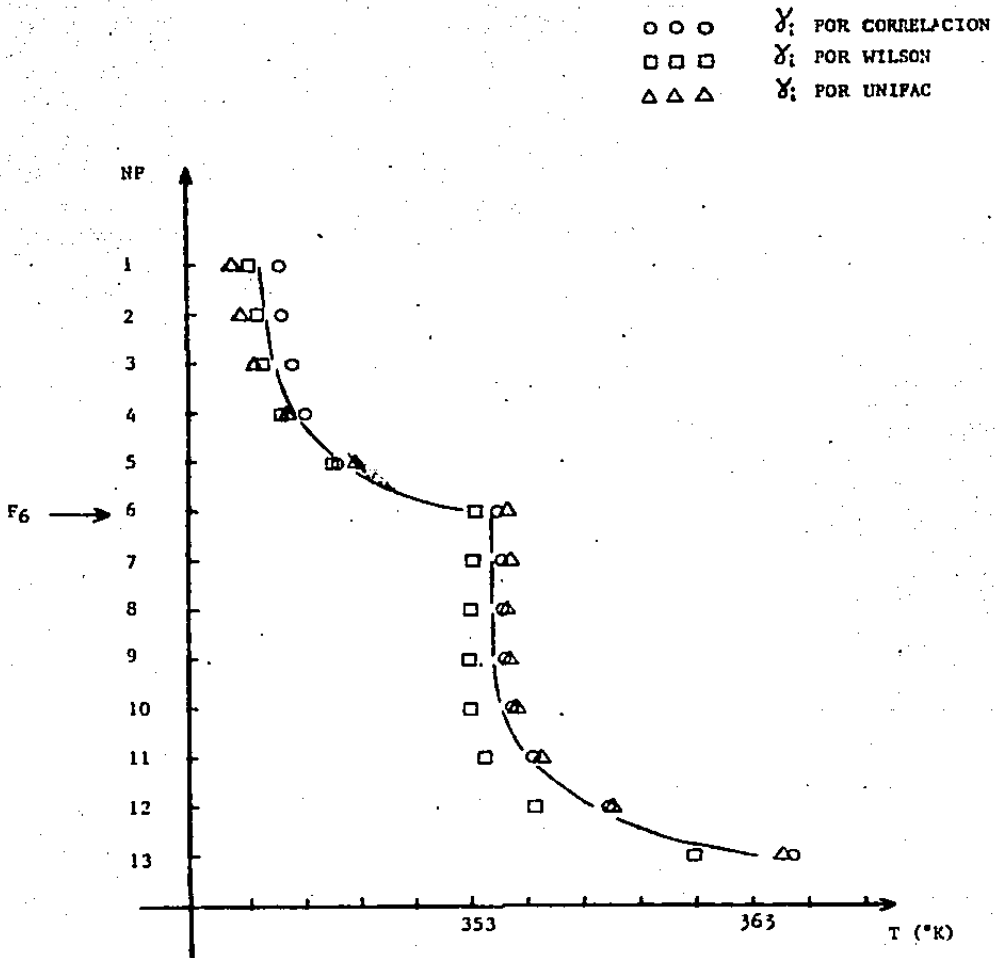


FIG. 16.- PERFIL DE TEMPERATURA EN FUNCION DEL METODO DE CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD EN EL EJEMPLO DE LA ESTERIFICACION.

CAPITULO VIII

ANALISIS DE LOS RESULTADOS

El análisis de los resultados obtenidos en la simulación se enfoca desde dos puntos de vista, el primero de ellos trata de las generalidades del algoritmo y de la comparación de resultados de los ejemplos tomados de los artículos de Suzuki y de Holland; y el segundo, efectúa el análisis de sensibilidad de las variables de simulación.

En el primer enfoque se tienen las siguientes observaciones:

- 1) El perfil inicial que se supone de temperaturas y flujos afecta la estabilidad de los cálculos aumentando el número de iteraciones necesarias y algunas veces produciendo divergencia.
- 2) El suponer una velocidad de reacción de cero al inicio de los cálculos hace más lenta la convergencia del algoritmo.
- 3) Para los ejemplos resueltos en este trabajo, el algoritmo programado - demostró tener una buena estabilidad de convergencia y tiempos cortos de ejecución, menos de 6 segundos de CPU (Fig. 17).
- 4) La dependencia en alto grado de la velocidad de la reacción con la temperatura y la concentración, provoca inestabilidad en los cálculos ocasionando flujos y concentraciones negativas, que algunas veces se restablecen al acotar las variables de convergencia.
- 5) Se obtienen diferencias significativas entre considerar soluciones ideales y no ideales, para el ejemplo de la esterificación.

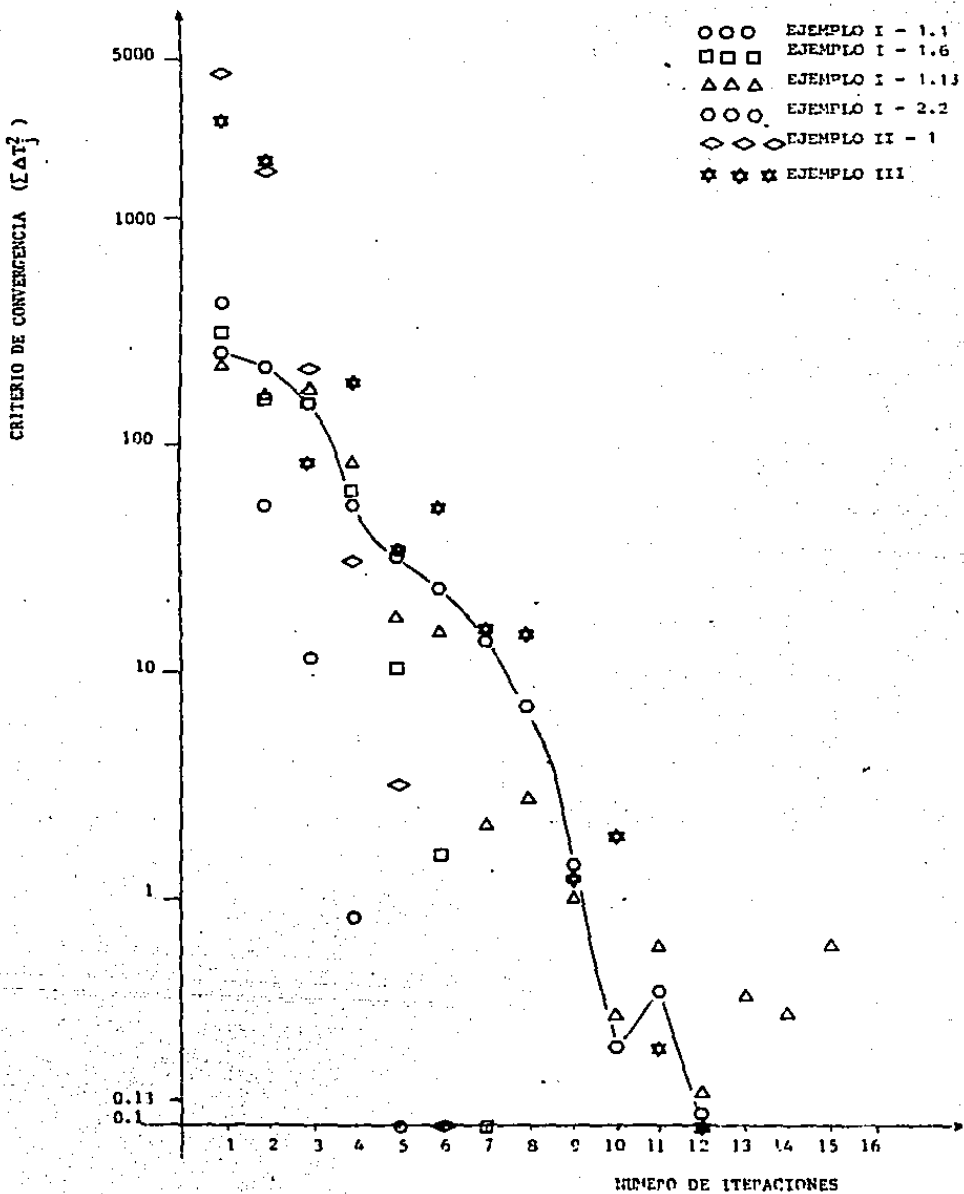


FIG. 17.- CONVERGENCIA

- 6) El emplear la densidad de los líquidos en función de la temperatura -- produce un ligero cambio en el perfil de temperatura y composición de las fases, respecto a considerar la densidad constante.
- 7) El método usado para calcular el punto de burbuja resultó confiable -- y más rápido que el de Newton-Raphson ó el de Muller.
- 8) Se resolvieron problemas con una y dos reacciones, por lo que se pre- ve que el simulador debe ser útil para cualquier número de ellas, -- siempre y cuando se disponga de su cinética química.
- 9) La velocidad de reacción es muy sensible a la temperatura y a la com- posición de la fase líquida, de tal manera que si se tienen situacio- nes de conversión elevada (cerca de uno), se producen concentraciones negativas que hacen diverger el algoritmo.
- 10) Los ejemplos resueltos del artículo de Suzuki se reproducen bastante- bien (figs. 5 a 13) y en menor número de iteraciones (tabla 3). Ade- más de que esta persona menciona que los resultados de la simulación- son similares a los que se obtienen experimentalmente.
- 11) En el ejemplo de esterificación se observa que la velocidad de la -- reacción empieza a ser considerable en el plato de la alimentación -- (en el caso de tener dos alimentaciones se refiere a la del ácido -- acético), aumentando hacia el fondo de la torre en donde es aproxima- damente de 30 a 50 veces mayor que la del sexto plato; esto se debe-

CONVERGENCIA EN LOS EJEMPLOS DEL ARTICULO DE SUZUKI

| EJEMPLO | NUMERO DE ITERACIONES REQUERIDAS | |
|---------|----------------------------------|-------|
| | SUZUKI | PEREZ |
| 1o. | 7 | 5 |
| 2o. | 13 | 7 |
| 3o. | 15 | 13 |

TABLA 3

al ácido acético que por su baja volatilidad relativa desciende y se concentra en el líquido del rehervidor (lo que no reaccionó), además de que el acetato de etilo y el etanol están ascendiendo.

- 12) En el ejemplo de producción de glicoles se observa que la separación entre componentes ligeros y pesados tiende a ser total, destilándose el agua y el óxido de etileno y recibiendo los glicoles por el fondo de la torre; a pesar de la gran cantidad de agua en el sistema (95%-mol). Al aumentar el volumen de líquido de los platos en cien veces de un caso a otro, se incrementa la velocidad de reacción en la misma proporción pero no así la producción de glicoles, esto se debe a la alta volatilidad relativa del óxido de etileno obligándolo a permanecer en la fase vapor (por esto el reactor del proceso de producción de etilenglicol trabaja a 22 atmósferas de presión).

| EJEMPLO | CASO | CONVERSION | SELECTIVIDAD DEL E.G. |
|---------|---------------|------------|-----------------------|
| II-1 | Fraccionadora | 71.5 % | 87.20% |
| II-2 | Reactor | 8.81 % | 82.15 |

- 13) El ejemplo numérico de la disociación de 'A' tomado del artículo de Holland presenta una velocidad de reacción muy sensible a la temperatura, por lo que se tuvo que acotar la velocidad de la reacción al límite de 23 lb mol/hr durante el proceso iterativo. En los resultados de la simulación (figs.14 y 15) se observa un ligero defasamiento en el perfil de temperatura (menor a un grado), que es aceptable.

En este ejemplo, los tres componentes se distribuyen en toda la columna,

obteniendo mayor cantidad de 'S' por el dno y de 'R' por el fondo de la torre; esto se debe a la expresi3n que se tiene de la constante de equilibrio liquido - vapor para cada componente. La conversi3n de 'A' obtenida es de 75.77%.

El segundo enfoque, es el cuanto al análisis de sensibilidad de las variables.

El análisis de la sensibilidad de las variables de la simulación se efectúa en base al efecto que puedan tener en la conversión de la reacción y en la recuperación del producto principal en la salida de interés.

Se define la conversión del reactivo limitante como lo que se alimenta de él a la torre menos lo que sale de ella, entre el primer término por cien.

Se define la recuperación del producto principal como lo que sale de él en la salida de interés en la torre, entre el flujo total de este componente que sale de la columna, por cien.

1.- K_i por correlación vs $K_i = P_i^o/P$

De los resultados de los ejemplos I-1.1 y I-1.2 :

| EJEMPLO | CONVERSION | RECUP.DEL ACETATO EN D. |
|-----------------------|------------|-------------------------|
| K_i por correlación | 27.00% | 56.04% |
| $K_i = P_i^o/P$ | 36.86 | 15.46 |

Esto se debe a la relación de K_i por correlación entre $K_i = P_i^o/P$ de cada componente, que se obtiene en cada plato. En general, se observa que esta relación para el ácido acético tiende a cero en los primeros platos y a uno en los del fondo, linealmente; para el etanol se tiene una relación aproximadamente constante de 1.15 en promedio, al igual para el agua con un valor de 2.0 y de 1.65 para el acetato de etilo.

2.- K_f calculada idealmente y corregida por coeficientes de actividad.

De los ejemplos I-1.4, I-1.5 y I-1.6:

| EJEMPLO | CONVERSION | REQP.DEL ACETATO EN D. |
|----------------------------|------------|------------------------|
| γ_i por Correlación | 30.82% | 62.91% |
| γ_i por Wilson | 29.69 | 63.46 |
| γ_i por UNIFAC | 32.04 | 62.30 |

Los tres métodos son similares en su predicción, y no se puede saber cual de ellos es el mejor para este sistema por no disponer de información experimental que nos permita efectuar la comparación real.

3.- Cinética Química de Suzuki vs la de Holland.

De los resultados de los ejemplos I-1.2 y I-1.3:

| EJEMPLO | CONVERSION | REQP.DEL ACETATO EN D. |
|---------|------------|------------------------|
| Suzuki | 36.86% | 15.46% |
| Holland | 23.14 | 19.71 |

Se obtiene una mayor velocidad de reacción con el modelo propuesto - por Suzuki que con el de Holland. Se supone que el primero de ellos está ajustado a trabajo experimental, mientras que del segundo se -- desconoce su procedencia.

En la tabla anterior se observa que al aumentar la conversión se incrementa la cantidad del éster producido, y como el número de platos- y el reflujo de líquido se conservan, entonces el grado de separación disminuye.

4.- El uso de coeficientes de fugacidad y de la densidad del líquido en -

función de la temperatura.

De los ejemplos I-1.6 y I-1.8:

| EJEMPLO | CONVERSION | RECUP.DEL ACETATO EN D. |
|---------|------------|-------------------------|
| I-1.6 | 32.04% | 62.30% |
| I-1.8 | 29.47 | 66.04 |

Las diferencias que se observan en la conversión y en la recuperación del éster son relativamente pequeñas, pero importantes en el diseño de un proceso porque afectan las dimensiones del equipo y las condiciones de operación para cumplir con las especificaciones del producto y la capacidad de producción; por lo que si es necesario -- considerar las desviaciones de la idealidad de la fase vapor y la dependencia de la densidad de los líquidos con la temperatura.

5.- La presencia de la reacción química.

Comparando los resultados de los ejemplos I-1.8 y I-1.9 se observa: que el no considerar la reacción química ocasiona diferencias en temperatura de 6.0°K en promedio por plato, una conversión del 29.47% - de etanol y ácido acético a acetato de etilo y más agua en la columna; la pureza del etanol en el destilado cambia de 98.52% a 52.11%, debido a la volatilidad del éster que se forma.

6.- El estado físico de la alimentación.

Al vaporizar el 10% de la alimentación (ejemplo I-1.10) no afecta -- considerablemente a la conversión y a la recuperación del éster, pero aumenta un 4.5% la carga térmica suministrada en el rehedidor.

7.- La localización de la alimentación.

De los ejemplos I-1.6, I-1.11 y I-1.12:

| EJEMPLO | CONVERSION | RECUP.DEL ACETATO EN D. |
|-----------------|------------|-------------------------|
| F ₃ | 31.99% | 53.14% |
| F ₆ | 32.04 | 62.30 |
| F ₁₁ | 29.99 | 73.55 |

El bajar la alimentación del plato 3 al 6 aumenta la conversión, pero al bajarla al plato 11 disminuye; parece ser que lo que sucede es que en los primeros platos se pierde etanol por el destilado y cuando se alimenta en los platos inferiores se pierde ácido acético por el fondo de la torre. En cambio, la recuperación del éster aumenta al bajar el plato de la alimentación, esto es lógico ya que se engrandece la zona de rectificación de la torre.

8.- El reflujo de la Columna.

De los ejemplos I-1.6, I-1.15 y I-1.16:

| EJEMPLO | CONVERSION | RECUP.DEL ACETATO EN D. |
|---------|------------|-------------------------|
| REF=10 | 32.04% | 62.30% |
| REF=5 | 34.55 | 46.90 |
| REF=1 | 37.22 | 26.73 |

Al disminuir el reflujo de líquido a la columna casi no se afecta la conversión, porque se está usando el mismo volumen de líquido en los platos. La recuperación del éster en el destilado disminuye al bajar la relación de reflujo, y se debe a que la función del reflujo de líquido es el mejorar la eficiencia de la separación de componentes.

9.- El volumen de líquido en cada plato.

De los ejemplos I-1.6, I-1.17 y I-1.18:

| EJEMPLO | CONVERSION | RECUP.DEL ACETATO EN D. |
|---------|------------|-------------------------|
| I-1.6 | 32.04% | 62.30% |
| I-1.17 | 40.15 | 53.13 |
| I-1.18 | 44.99 | 46.90 |

Como era de esperarse, al aumentar el volumen de líquido en cada -- plato aumenta la conversión de la reacción, pero perjudica la separación disminuyendo la recuperación del éster en el destilado.

10.- Presión Variable en la Columna.

De los ejemplos I-1.6 y I-1.19:

| EJEMPLO | CONVERSION | RECUP.DEL ACETATO EN D. |
|-------------|------------|-------------------------|
| P=Constante | 32.04% | 62.30% |
| P=Variable | 37.38 | 53.58 |

El hecho de tomar una caída de presión por plato favorece la conversión de la reacción y se debe a que se hace más notorio el principio ó base de la destilación con reacción química, es decir, se aumenta el grado de separación entre el producto principal (componente volátil) y el reactivo pesado en cada plato. Además, de que se obtiene una diferencia de temperatura de aproximadamente 10°K en el rehervidor, que es en donde más dista la presión de una atmósfera.

11.- Alimentación de reactivos por separado.

De los ejemplos I-1.6, I-2.1, I-2.2 y I-2.3:

| EJEMPLO | CONVERSION | RECUP. DEL ACETATO EN D. |
|---------|------------|--------------------------|
| I - 1.6 | 32.04% | 62.30% |
| I - 2.1 | 30.97 | 66.84 |
| I - 2.2 | 31.40 | 69.53 |
| I - 2.3 | 32.39 | 72.96 |

De la tabla anterior se concluye que el alimentar el reactivo pesado en un plato de la parte superior de la torre y el reactivo ligero en un plato inferior favorece la recuperación del éster en el -- destilado y la conversión se conserva igual que cuando se alimenta la mezcla en un plato intermedio.

CAPITULO IX

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las conclusiones que se derivan de las observaciones hechas en el análisis de resultados, son las siguientes:

- 1.- El cálculo del punto de burbuja en cada plato por interpolación ó extrapolación lineal, es confiable, bastante exacto y más rápido que los de Newton Raphson ó Muller.
- 2.- La implementación de métodos de cálculo de coeficientes de actividad, coeficientes de fugacidad y densidad de líquidos puros por métodos -- recomendables hacen del simulador un paquete de computación de mayor aplicación y de alta calidad.
- 3.- El cálculo de la cinética de la reacción fuera del programa principal (en una subrutina) permite resolver sistemas con cualquier número de reacciones en cualquier arreglo de cinética conocida.
- 4.- La limitación en el cambio de las variables de convergencia entre iteración e iteración, ayuda a la estabilidad de los cálculos, evitando flujos y concentraciones negativas y requiriendo menor número de iteraciones.
- 5.- El algoritmo propuesto tiene buena estabilidad y rapidez en la convergencia, con tiempos de ejecución cortos (menos de 6 segundos de CPU).
- 6.- Las correcciones por desviaciones de la idealidad en las soluciones -- son necesarias, y más en sistemas con componentes polares como los --

que se resolvieron en este trabajo.

- 7.- Los resultados obtenidos con los ejemplos del artículo de Suzuki son comparables y en general se resuelven en menor número de iteraciones.
- 8.- Los resultados obtenidos en la producción de glicoles indican que el modelo programado es capaz de resolver este tipo de columnas.
- 9.- Los resultados obtenidos en el ejemplo numérico del artículo de Holland, muestran que el simulador es capaz de manejar altas velocidades de reacción.
- 10.- Las variables más importantes en la simulación de este tipo de columnas son:
 - a) El volumen de líquido en los platos.
 - b) El reflujo de líquido a la torre, y
 - c) La localización de las alimentaciones.

En general, las innovaciones hechas al modelo de Suzuki fueron productivas, generando un algoritmo superior.

Las recomendaciones que se hacen son las siguientes:

- 1.- Usar métodos cortos de destilación con una conversión supuesta, para especificar los perfiles iniciales.
- 2.- Si un problema no converge en un cierto número de iteraciones, correr

lo por segunda vez con un perfil inicial igual al mejor de la corrida anterior.

- 3.- Limitar el cambio en la temperatura entre iteración e iteración con 5 a 10°K en general, y aún menor en los casos difíciles.
- 4.- Elevar al cuadrado los flujos menores que cero ó hacerlos casi cero, para anortiguar las inestabilidades.
- 5.- Desarrollar trabajo experimental con el fin de tener material para probar el simulador.
- 6.- Elegir adecuadamente las correlaciones ó métodos a utilizar en la estimación de propiedades.
- 7.- Limitar el valor de la velocidad de la reacción en casos en que se dispare en las primeras iteraciones.

NOTA 1: Las variables en el simulador tienen una dimensión de 15, por lo que solo se pueden manejar 15 componentes y 15 platos como máximo; sin embargo no debe ser una restricción de uso, ya que se puede cambiar la dimensión en el programa principal en la declaración PARAMETER.

NOTA 2: Se tienen pendientes los siguientes ejemplos porque la información disponible es incompleta.

- Síntesis del óxido de propileno a partir de la propilenciorhidrina.

- Reacción de esterificación para producir acrilato de etilo.
- Reacciones secundarias en la formación del formaldehído.

Capitulo X

A P E N D I C E

1.- EQUILIBRIO DE FASES.

En cada plato de la torre existe un equilibrio líquido-vapor de una mezcla multicomponente que es controlado por la termodinámica del sistema, y que determina la distribución de los componentes en toda la columna.

1a. Soluciones Ideales.

Se les llama así a las soluciones cuyo comportamiento en la fase líquida se representa por la ley de Raoult y en la fase vapor por la ley de Amagat, en todo el rango de concentración. El equilibrio líquido-vapor se establece por la igualdad de fugacidades de los componentes en las dos fases.

$$f_i^L = f_i^V \quad (19)$$

Cuando se tienen soluciones ideales las fugacidades son iguales a las presiones parciales.

$$f_i^L = X_i f_i^{\circ} \quad (20)$$

$$f_i^V = Y_i P \quad (21)$$

en donde P es la presión total y f_i° es la fugacidad del componente i en el estado estándar, el cual se toma como el líquido puro a la temperatura de equilibrio y la presión correspondiente. Por lo tanto

$$f_i^{\circ} = f_i^S \text{ Exp} \left[\int_{P_i}^P \frac{V_i^L}{RT} dP \right] \quad (22)$$

el término exponencial recibe el nombre de factor de Poynting y es importante a presiones elevadas cerca del punto crítico. En el caso contrario

$$f_i^o = f_i^S = P_i^o \quad (23)$$

siendo P_i^o la presión de vapor del componente i puro a la temperatura de equilibrio. Por lo que la expresión del equilibrio líquido-vapor se reduce a

$$X_i P_i^o = Y_i P \quad (24)$$

1b) Desviaciones de la Idealidad en la Fase Líquida.

En el equilibrio líquido-vapor, cuando la fase líquida no se comporta conforme a la ley de Raoult se dice que esta presenta desviaciones de la idealidad. Estas desviaciones son causadas por las diferentes fuerzas de interacción molecular que se presentan en la mezcla líquida, respecto a las que existen en los componentes por separado cuando estos son puros.

Para calcular la fugacidad de los componentes de estas soluciones líquidas en equilibrio con su vapor es necesario utilizar un modelo diferente al que se usa en las soluciones ideales (ecuación 20) ó modificar el mismo. Cuando se toma la segunda opción se define el coeficiente de actividad (γ_i) como una medida de la diferencia entre la presión parcial y la fugacidad de cada componente. Este coeficiente toma valores menores a la unidad cuando se tienen desviaciones nega-

tivas a la ley de Raoult, y mayores a la unidad cuando las desviaciones son positivas. De esta manera el equilibrio líquido-vapor se representa por

$$\gamma_i x_i P_i^o = y_i P \quad (25)$$

Se han propuesto diferentes modelos para calcular los coeficientes de actividad, pero hasta el momento ninguno de ellos con aplicación general satisfactoria. En este trabajo se usan la ecuación de Wilson y el método por contribución de grupos UNIFAC, descritos en los incisos 2b y 2c de este apéndice.

1c) Desviaciones de la Idealidad en la Fase Vapor.

Al igual que en la fase líquida, también las soluciones en fase vapor presentan desviaciones de la conducta ideal y por la misma causa que en la anterior. En este caso las desviaciones dependen más de las condiciones de temperatura y presión que de la composición, y se formulan modelos como son las ecuaciones de estado para calcular la fugacidad de los componentes vaporizados, y si esta se divide entre la presión parcial del componente se obtiene el coeficiente de fugacidad del mismo. Por lo tanto, para soluciones que se desvían de la idealidad tanto en la fase líquida como en la fase vapor, el equilibrio de estas fases viene representado por

$$\gamma_i x_i P_i^o = \phi_i y_i P \quad (26)$$

siendo ϕ_i el coeficiente de fugacidad del componente 'i' en la fase-

vapor. Luego, la distribución de un componente en ambas fases viene dada por

$$\frac{Y_i}{X_i} = \frac{Y_i^0 P_i^0}{\phi_i^0 P} = K_i \quad (27)$$

en donde K_i recibe el nombre de constante de equilibrio líquido-vapor del componente 'i'.

1d) Temperatura de Burbuja y de Rocío.

A presión constante, la región de coexistencia de las fases líquida y vapor para una mezcla multicomponente, está limitada por líneas de saturación cuyos puntos corresponden a la temperatura de burbuja y de rocío respectivamente.

El cálculo de estas temperaturas dependerá del tipo de mezcla que se tenga (polar ó no polar) y de la disposición de datos para el cálculo de la constante de equilibrio, por lo que su obtención será tan rigurosa como lo amerite el caso.

En el punto de burbuja se debe cumplir

$$\sum_{i=1}^{N_C} K_i X_i - 1.0 = 0 \quad (28)$$

y en el punto de rocío

$$\sum_{i=1}^{N_C} Y_i / K_i - 1.0 = 0 \quad (29)$$

Como K_i es función de la temperatura, entonces es necesario tener una expresión matemática de ella sustituirla en la ecuación correspondiente de las anteriores y despejar la temperatura. Esto se puede hacer cuando se tienen soluciones ideales ó cuando se dispone de una correlación ajustada a datos experimentales para el cálculo de K_i . De lo contrario, para una temperatura supuesta se calcula K_i por algún método apropiado y por prueba y error se resuelve la ecuación (28) ó (29) según el caso.

En el pasado, los problemas de destilación se resolvían utilizando -- una K_i calculada idealmente, es decir $\gamma_i = \phi_i = 1$. Y por lo tanto

$$K_i = P_i^o/P \quad (30)$$

y usando la ecuación de Antoine para calcular la presión de vapor

$$K_i = \text{Exp} \left[A - \frac{B}{T - C} \right] / P \quad (31)$$

Después se sustituye la ecuación (31) en la (28) ó (29) y se resuelve por alguna técnica de convergencia; lo común era emplear el método de Newton-Raphson, pero no siempre converge. Wang y Henke proponen usar el algoritmo de Muller como una técnica estable y superior a la de Newton-Raphson en este tipo de problemas.

En el trabajo presente se mejora la forma de resolver estas ecuaciones al calcular directamente la temperatura de burbuja ó de rocío. El método consiste en calcular K_i a dos temperaturas razonables por cualquier método que sea elegido, y por interpolación ó extrapola--

ción lineal se obtiene la temperatura

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_1} + \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \frac{f(1/T_1)}{f(1/T_1) - f(1/T_2)} \quad (32)$$

Para la temperatura de burbuja

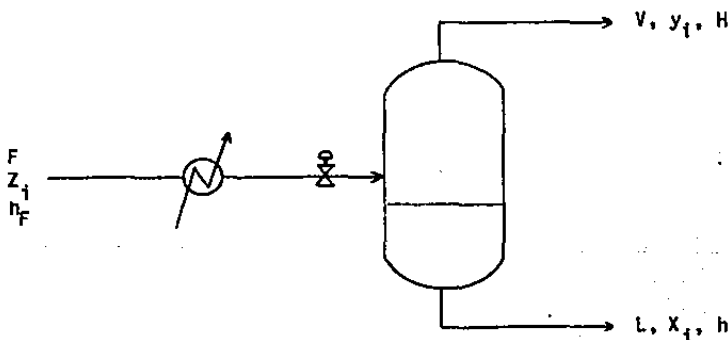
$$f(1/T) = \ln \sum_{i=1}^{N_C} K_i X_i \quad (33)$$

Para la temperatura de rocío

$$f(1/T) = \ln \sum_{i=1}^{N_C} y_i / K_i \quad (34)$$

1e) Condiciones de estado después de una Vaporización 'Flash'.

El abatimiento de la presión en una corriente líquida al pasar por una válvula origina la formación de las fases líquida y vapor en equilibrio a la temperatura correspondiente a la presión de salida. Este proceso se representa por el siguiente esquema



Su modelo matemático es:

El balance de materia global

$$F = L + V \quad (35)$$

El balance de materia por componente

$$F Z_i = V Y_i + L X_i \quad (36)$$

La relación de concentraciones al equilibrio

$$Y_i = K_i X_i \quad (37)$$

Sustituyendo las ecuaciones (35) y (37) en la (36)

$$\begin{aligned} (L + V) Z_i &= V K_i X_i + L X_i \\ &= (V K_i + L) X_i \end{aligned}$$

despejando a 'X_i'

$$X_i = Z_i \frac{(L + V)}{(V K_i + L)}$$

multiplicando y dividiendo el lado derecho por 'L'

$$X_i = Z_i \frac{(1 + V/L)}{((V/L) K_i + 1)} \quad (38)$$

Procediendo en forma similar, para 'Y_i'

$$Y_i = Z_i \frac{(1 + L/V)}{(L/K_i V + 1)} \quad (39)$$

Despejando 'V/L' de la ecuación (38)

$$\frac{V}{L} = \frac{Z_i - X_i}{K_i X_i - Z_i}$$

Sustituyendo la ecuación (37)

$$\frac{V}{L} = \frac{Z_i - X_i}{Y_i - Z_i} \quad (40)$$

que viene siendo la regla de la palanca.

Las ecuaciones (38), (39) y (40) sirven para calcular la composición de cada fase y los flujos al equilibrio en una vaporización isotérmica. Cuando la vaporización es isoentálpica, que es lo más apropiado en una válvula, se requiere además del balance de energía

$$F h_F + Q = V H + L h \quad (41)$$

Una vaporización flash tiene $N_c + 4$ grados de libertad, de los cuales se ocupan $N_c + 2$ en la especificación de la alimentación y quedan 2. En una vaporización isotérmica es común tomar como variables de diseño a P y T ó P y V/L ; y en una vaporización isoentálpica las variables de diseño son P y Q , y cuando $Q = 0$ se dice que la vaporización es adiabática.

Para resolver un problema de vaporización isotérmica teniendo como datos a P y V/L , se usa la ecuación (38) y se suponen temperaturas hasta que se cumpla la $\sum_{i=1}^{N_c} X_i = 1$. Para acelerar el tiempo de resolución se emplea alguna técnica de convergencia, como pueden ser:

Newton-Raphson

$$T_{k+1} = T_k - \frac{f(T)}{f'(T)} \quad (42)$$

en donde:

$$f(T) = \sum_{i=1}^{N_c} \left[X_i - Z_i \frac{(1 + V/L)}{(1 + V/L K_i)} \right] = 0 \quad (43)$$

$$f'(T) = (V/L) (1 + V/L) \sum_{i=1}^{N_c} \frac{Z_i \left(\frac{\partial K_i}{\partial T} \right) P_i X_i Y_i}{(1 + V/L K_i)^2} \quad (44)$$

ó Aproximación Lineal

$$T_{k+1} = T_k - m \left(1 - \sum_{i=1}^{N_c} X_i \right) \quad (45)$$

siendo 'm' una constante con valores sugeridos entre 10 y 25. Converge rápido y no requiere del cálculo de la derivada de K_i como en el método de Newton - Raphson.

Cuando los datos son P y T, es mejor usar el arreglo de Rachford y --

Rice

$$f\left(\frac{V}{F}\right) = \sum_{i=1}^{N_c} X_i - \sum_{i=1}^{N_c} y_i = \sum_{i=1}^{N_c} \frac{Z_i (K_i - 1)}{\frac{V}{F} (K_i - 1) + 1} = 0 \quad (46)$$

$$\text{con } \frac{V}{F} = \frac{V/L}{1 + V/L} \quad (47)$$

y convergencia con Newton-Raphson

$$\left(\frac{V}{F}\right)_{k+1} = \left(\frac{V}{F}\right)_k - \frac{f(V/F)}{f'(V/F)} \quad (48)$$

en donde $f(V/F)$ es la ecuación (46) y

$$f'\left(\frac{V}{F}\right) = \sum_{i=1}^{N_c} \frac{-Z_i (K_i - 1)^2}{\left[\frac{V}{F} (K_i - 1) + 1\right]^2} \quad (49)$$

Para resolver un problema de vaporización isoentálpica teniendo como datos a P y Q, se usan las ecuaciones (38) del balance de materia, la (46) de Rachford y Rice y la (41) del balance de energía, con la siguiente secuencia de cálculo.

1. Se calcula la entalpía de la alimentación

2. Se suponen la temperatura y la vaporización (V/L) que se tendrían después de la expansión.
3. Se calcula K_i idealmente como P_i^0/P .
4. Se resuelve la ecuación (38) calculando X_i .
5. Se calcula $Y_i = K_i X_i$.
6. Se actualiza el valor de K_i , corrigiéndolo por coeficientes de actividad y de fugacidad.
7. Se obtiene V/F con (47) y se resuelve la ecuación (46) hasta una tolerancia de 0.01.
8. Se regresa al paso 4 y se establece un ciclo hasta el paso 7, hasta lograr que V/F no cambie (con una tolerancia del 2%).
9. Se calculan L, V, h y H, y se resuelve el balance de energía para la Q especificada; si no se cumple, se procede a iterar en la temperatura hasta obtener una tolerancia del 1%. En esta parte se usa la técnica de optimización 'Sección Dorada' para converger la temperatura, con límites en la temperatura de burbuja y la de rocío a la presión de salida de la expansión.
10. Como criterio de convergencia de todo el proceso de vaporización se pide que el valor absoluto del cambio en la temperatura entre iteración e iteración sea menor al 1%.

NOTA: La vaporización 'flash' se aplica para calcular las condiciones de las alimentaciones dentro de la torre.

2.- ESTIMACION DE PROPIEDADES.

Las propiedades de las sustancias tienen una importancia fundamental en los procesos de transformación, porque determinan el estado físico y químico de los fluidos que se transportan y el tamaño de los equipos que los contienen.

La clasificación de propiedades es en dos grandes áreas, las físicas y las químicas, subdividiendo las físicas en termodinámicas y termofísicas.

Las propiedades termodinámicas de una mezcla se estiman en base a la siguiente información:

- 1) El calor específico de cada componente, como gas ideal en función de la temperatura.
- 2) El comportamiento 'P - V - T' de la mezcla en todo el rango de composición.
- 3) La entalpia y la energía libre de formación de cada componente en el estado estándar (1 atm y 25°C).
- 4) Reglas de mezclado para cada propiedad.

y con la ayuda de las expresiones matemáticas que proporciona la termodinámica. Como base de cálculo se toma como estado de referencia a los elementos en su estado natural a 25°C y 1 atm.

La información referente en los puntos 1 y 3 se encuentra normalmente para una gran cantidad de componentes en bancos de propiedades que -- aparecen en el apéndice de algunos libros de Ing. Química ó bien, en libros especializados en el área. Sin embargo, para el punto 2 no se dispone de ecuaciones que reproduzcan la conducta ' P - V - T ' de las mezclas, ni tampoco se cuenta con información experimental que cubra todo el rango de composición, temperatura y presión de cualquier mezcla. Por lo que desde hace tiempo se viene trabajando en la elaboración de ecuaciones de estado que predigan satisfactoriamente la conducta ' P - V - T ' de sustancias puras, y a través de reglas de mezclado también lo puedan hacer para mezclas. Otra forma de hacerlo es haciendo uso de la ley de 'Estados Correspondientes' y empleando seu dopropiedades. En la actualidad se tiende a utilizar primordialmente las ecuaciones de estado, por la automatización de los cálculos con la ayuda de las computadoras.

Las ecuaciones de estado han surgido del ajuste de modelos matemáticos con el número de variables que se creen necesarias, a un conjunto extenso de datos experimentales volumétricos y de presión de vapor de diferentes sustancias puras; ó bien, tomando en cuenta los postulados de la teoría cinética de los gases en cuanto al tamaño de las moléculas y las fuerzas de interacción entre ellas. Dentro del primer tipo las ecuaciones sobresalientes que se han obtenido son:

- 1) Beattie - Bridgeman en 1928, con 5 constantes.
- 2) Benedict - Webb - Rubin en 1940, con 8 constantes.

3) BWR modificada por Starling en 1971, con 11 constantes.

Y del segundo tipo son:

- 1) Van der Waals en 1873.
- 2) Redlich - Kwong en 1949.
- 3) Soave en 1972.
- 4) La ecuación Virial propuesta en 1901 por Kamerlingh Onnes.
- 5) Peng - Robinson en 1976.

Aún con los esfuerzos que se han hecho en obtener una buena ecuación de estado para componentes puros, y del uso de diferentes reglas de mezclado para tratar soluciones, no se ha logrado tener buenos resultados para sustancias polares y mucho menos para la fase líquida.

Para mejorar la predicción de la conducta de la fase gaseosa, se recomienda usar la ecuación Virial hasta el segundo coeficiente calculado con los modelos de Hayden- O'Connell (1975). Esta ecuación es recomendable en el rango de presiones moderadas y aún cuando se tengan asociaciones químicas.

Para la estimación de las propiedades termodinámicas de la fase líquida se tiene la alternativa de usar una expresión para la energía libre de Gibbs en exceso en función de la temperatura y composición.

2a) Coeficientes de Fugacidad a través de la Ecuación de Estado de Soave.

La ecuación de Soave es

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (50)$$

en donde a y b son parámetros relacionados con las fuerzas de atracción y el tamaño de la molécula respectivamente, dependen de las propiedades críticas de los componentes puros, de un parámetro de ajuste α y de la composición de la mezcla.

$$a_M = \left(\sum_{i=1}^{N_C} x_i a_i^{1/2} \right)^2 \quad (51)$$

$$b_M = \sum_{i=1}^{N_C} x_i b_i \quad (52)$$

que son reglas de mezclado propuestas por Redlich-Kwong, en donde

$$a_i = \alpha_i a_{c_i} \quad (53)$$

$$a_{c_i} = 0.42747 \frac{R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \quad (54)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{R T_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (55)$$

a_{c_i} y b_i resultan al evaluar la ecuación (50) en el punto crítico.

Del trabajo experimental con equilibrios líquido-vapor en sistemas puros se observó que ' α_i ' se correlaciona con la temperatura reducida y el factor acéntrico, mediante

$$\alpha_i^{1/2} = 1 + m_i (1 - T_{r_i}^{1/2}) \quad (56)$$

en donde ' m_i ' es función del factor acéntrico

$$m_i = 0.48 + 1.574 W_i - 0.176 W_i^2 \quad (57)$$

con lo cual es posible resolver la ecuación (50) para T, P ó V (conocidas dos de ellas y la composición de la mezcla).

Otra forma de usar la ecuación de Soave es en función del factor de compresibilidad 'Z', y entonces se tendrá

$$Z = f(P, T, a, b)$$

es decir, agrupando variables como sigue

$$A = \frac{a P}{R^2 T^2} \quad (58)$$

$$B = \frac{b P}{R T} \quad (59)$$

la ecuación (50) se transforma en

$$Z^3 - Z^2 + Z (A - B - B^2) - A B = 0 \quad (60)$$

y se resuelve para 'Z' conocidos P, T, A_M y B_M .

Para calcular el coeficiente de fugacidad de un componente 'i' en una mezcla, Soave obtiene la siguiente expresión después de usar la termodinámica y el álgebra

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i}{b_M} (Z - 1) - \ln (Z - B) - \frac{A_M}{B_M} \left(2 \frac{a_i^{1/2}}{a_M^{1/2}} - \frac{b_i}{b_M} \right) \\ + \ln \left(1 + \frac{B_M}{Z} \right) \quad (61)$$

en donde

$$\frac{a_i}{a_M}^{1/2} = \frac{\alpha_i^{1/2} T_{ci} / P_{ci}^{1/2}}{\sum_{i=1}^{Nc} x_i \alpha_i^{1/2} T_{ci} / P_{ci}^{1/2}} \quad (62)$$

$$\frac{b_i}{b_M} = \frac{T_{ci} / P_{ci}}{\sum_{i=1}^{Nc} x_i T_{ci} / P_{ci}} \quad (63)$$

2b) Coeficientes de Actividad por el Modelo de Wilson G.M.

La ecuación propuesta por Wilson en 1964 para calcular los coeficientes de actividad de los componentes de una mezcla en fase líquida, -- útiles en la predicción del equilibrio de fases, vino a superar en muchos casos a la de Van Laar y a la de Margules de dos constantes. Se aplica satisfactoriamente a un buen número de mezclas líquidas no electrolíticas de componentes monoméricos (pueden ser multicomponente).

Esta ecuación tiene la ventaja de emplear solo dos parámetros no dependientes de la temperatura y que se obtienen por ajuste a datos experimentales de equilibrio líquido-vapor en sistemas binarios. La ecuación es semiempírica y es una generalización de la de Flory - Huggins; su único inconveniente es que no es capaz de predecir miscibilidad parcial.

$$\ln \gamma_i = 1.0 - \ln \left(\sum_{j=1}^{Nc} x_j \Lambda_{ij} \right) - \frac{\sum_{k=1}^{Nc} x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^{Nc} x_j \Lambda_{kj}} \quad (64)$$

en donde

$$\gamma_{ij} = \frac{v_j^L}{v_i^L} \exp \left[- \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right] \quad (65)$$

con la siguiente nomenclatura:

v_k^L : Volumen molar del componente 'k' como líquido puro.

$\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$: Parámetro de interacción molecular entre los componentes i y j.

2c) Coeficientes de Actividad por el Método de UNIFAC.

UNIFAC es una abreviatura que quiere decir "Universal Quasichemical - Functional Group Activity Coefficients", y como su nombre lo indica, es un método basado en la teoría semi-química de las soluciones líquidas propuesta por Guggenheim (1952), generalizada por Abrams y Pransnitz (1975), y aplicada a los grupos funcionales de las moléculas por Fredenslund (1975) en el cálculo de los coeficientes de actividad. Su origen al igual que el de todos aquellos que utilizan la idea de contribución de grupos, parte de la sugerencia de Langmuir (1952) quien dijo que las interacciones físicas ó fuerzas de Van der Waals entre moléculas polifuncionales pueden ser estimadas al sumar las interacciones entre los grupos funcionales que forman a las moléculas, y estableció que de ser posible caracterizar cuantitativamente a cada una de las diferentes interacciones físicas entre grupos, también lo sería estimar las interacciones intermoleculares y con ello finalmente a través de un modelo adecuado estimar propiedades termodinámicas, en este caso los coeficientes de actividad.

Su uso se extiende a sistemas altamente no ideales, no electrolíticos y

de información escasa en datos de equilibrio, lo único que se necesita es conocer la estructura molecular de los componentes de la solución y poderla clasificar acertadamente en grupos funcionales; pero como inconveniente se tiene que no toma en cuenta que la contribución de un grupo en una molécula es diferente a la que tiene en otra molécula. Por lo que en la medida que se disponga de una gama más amplia y clara de los parámetros que representan la funcionalidad de los grupos, será más confiable y aplicable este método.

Se basa en el mismo modelo que UNIQAC

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (66)$$

es decir, por una parte combinatorial que representa los efectos de diferencia de tamaño y forma de las moléculas, y una parte residual para los efectos de interacción energética. En donde

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{X_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{X_i} \sum_{j=1}^{N_C} X_j l_j \quad (67)$$

$$l_j = \frac{Z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) ; Z = 10 \quad (68)$$

$$\theta_i = \frac{q_i X_i}{\sum_{j=1}^{N_C} q_j X_j} \quad (69)$$

$$\phi_i = \frac{r_i X_i}{\sum_{j=1}^{N_C} r_j X_j} \quad (70)$$

$$r_j = \sum_{k=1}^{N_g^j} \gamma_k^j R_k \quad (71)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^{N_g^i} \nu_k^i Q_k \quad (72)$$

siendo

Θ_i : fracción de área

Φ_i : fracción de segmento, similar a fracción de volumen.

r_i : parámetro indicador del volumen molecular de Van der Waals.

q_i : parámetro indicador del área superficial molecular.

R_k : parámetro del grupo 'k' representando su volumen.

Q_k : parámetro del grupo 'k' representando su área superficial.

N_g^i : Número de grupos diferentes en el componente 'i'.

ν_k^i : Número de grupos del tipo 'k' en el componente 'i'.

Los parámetros R_k y Q_k que no estén disponibles se pueden estimar con

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15.17} \quad ; \quad Q_k = \frac{A_{wk}}{2.5 \times 10^9} \quad (73)$$

en donde V_{wk} y A_{wk} son proporcionados por Bondi.

La contribución residual se calcula con

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^{N_g} \nu_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (74)$$

en donde

Γ_k : coeficiente de actividad del grupo 'k' en la solución

Γ_k^i : Coeficiente de actividad del grupo 'k' en el componente 'i'

N_g : Número de grupos diferentes en la solución.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^{N_g} \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_{m=1}^{N_g} \left(\frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_{n=1}^{N_g} \Theta_n \Psi_{nm}} \right) \right] \quad (75)$$

$$\Theta_{mn} = \frac{Q_m x_{in}}{\sum_{m=1}^{Ng} Q_m x_{in}} \quad (76)$$

$$\Psi_{mn} = \text{Exp}(-a_{mn}/T) \quad (77)$$

$$x_n = \frac{\sum_{i=1}^{Nc} \nu_m^i x_i}{\sum_{i=1}^{Nc} \sum_{k=1}^{Ng} \nu_k^i x_i} \quad (78)$$

siendo

Θ_m : fracción de área superficial del grupo 'm' en la mezcla.

x_n : fracción mol del grupo 'm' en la mezcla.

a_{mn} : parámetro de interacción de los grupos 'm' y 'n' diferente,
a a_{nm} .

Y para cada componente

$$\ln \Gamma_k^i = Q_k \left\{ 1 - \ln \left(\sum_{m=1}^{Ng} \Theta_m^i \Psi_{mk} \right) - \sum_{m=1}^{Ng} \left[\frac{\Theta_m^i \Psi_{km}}{\sum_{n=1}^{Ng} \Theta_n^i \Psi_{nm}} \right] \right\} \quad (79)$$

$$\Theta_m^i = x_m^i Q_m / \sum_{n=1}^{Ng} x_n^i Q_n \quad (80)$$

$$x_m^i = \nu_m^i / \sum_{n=1}^{Ng} \nu_n^i \quad (81)$$

siendo

Θ_m^i : fracción de área del grupo 'm' en el componente 'i'.

x_m^i : fracción mol del grupo 'm' en el componente 'i'.

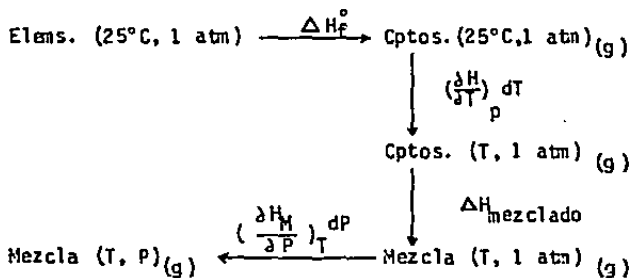
aclarando que el parámetro ' a_{mn} ' se obtiene por ajuste a datos expe-

rimentales de equilibrio de fases. En la actualidad existen tablas con valores de este parámetro para un buen número de sistemas binarios, publicados por Fredenslund como autor principal y por Gnehling, Rasmussen, Prausnitz y otros como autores secundarios.

2d) Entalpias.

Para calcular la entalpía de una solución líquida y la de una solución gaseosa, se toma como estado de referencia el estado estándar (25°C y 1 atm) con un valor de cero para la entalpía de los elementos en su estado natural.

La entalpía del gas de calcula conforme al siguiente proceso



Por lo tanto

$$H_G = \sum_{i=1}^{Nc} \left[\Delta H_{f,i}^\circ + \int_{25}^T C_{p,i} dT \right] X_i + \int_1^P \left(\frac{\partial H_M}{\partial P}\right)_T dP \quad (82)$$

en donde H_M es la entalpía de la mezcla y H_G es la entalpía de la misma en condiciones de P y T.

La variación isotérmica de la entalpía de la mezcla gaseosa con la -- presión, se calcula mediante la ecuación de estado de Soave

$$\int_1^P \left(\frac{\partial H_M}{\partial P} \right)_T dP = \int_1^P \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (83)$$

pero como la ecuación de Soave no es explícita en 'v' sino en 'P', entonces es necesario hacer el cambio de límites y de expresión

$$\int_1^P \left(\frac{\partial H_M}{\partial P} \right)_T dP = P v - RT - \int_{\infty}^v \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv \quad (84)$$

y aplicando la ecuación de estado para la presión y para la derivada, se tiene

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b} - \frac{1}{v(v+b)} \left(\frac{\partial a_M}{\partial T} \right)_v \quad (85)$$

y usando como regla de mezclado a

$$a_M = \left(\sum_{i=1}^{N_C} X_i a_i \right)^{1/2}, \text{ en donde}$$

$$a_i^{1/2} = (a_{Ci} \alpha_i)^{1/2} = \left[0.42747 \frac{R^2 T_{Ci}^2}{P_{Ci}} \right]^{1/2} \left[1 + m_i (1 - T_{ri}^{1/2}) \right]$$

sustituyendo

$$\begin{aligned} a_M &= \left\{ \sum_{i=1}^{N_C} X_i \left[0.42747 \frac{R^2 T_{Ci}^2}{P_{Ci}} \right]^{1/2} \left[1 + m_i (1 - T_{ri}^{1/2}) \right] \right\}^2 \\ &= \left\{ \sum_{i=1}^{N_C} X_i \frac{0.653812 R T_{Ci}}{P_{Ci}^{1/2}} \left[1 + m_i (1 - T_{ri}^{1/2}) \right] \right\}^2 \end{aligned}$$

Por lo tanto

$$\left(\frac{\partial a_H}{\partial T}\right)_v = 2 \left\{ \sum_{i=1}^{Nc} 0.653812 R \frac{X_i T_{C_i}}{P_{C_i}^{1/2}} \left[1 + m_i (1 - T_{r_i}^{1/2}) \right] \right\} \\ + \left\{ \sum_{i=1}^{Nc} 0.653812 R \frac{X_i T_{C_i}}{P_{C_i}^{1/2}} \left[m_i \left(-\frac{1}{2} \frac{T^{-1/2}}{T_{C_i}^{1/2}} \right) \right] \right\}$$

que al simplificar queda

$$\left(\frac{\partial a_H}{\partial T}\right) = 0.85494 R^2 \left\{ \sum_{i=1}^{Nc} \frac{X_i T_{C_i}}{P_{C_i}^{1/2}} \left[1 + m_i (1 + T_{r_i}^{1/2}) \right] \right\} \\ + \left\{ \sum_{i=1}^{Nc} \frac{X_i T_{C_i}}{P_{C_i}^{1/2}} m_i \left(-1/2 \frac{T^{-1/2}}{T_{C_i}^{1/2}} \right) \right\} \quad (86)$$

sustituyendo en (85)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = \frac{R}{v-b} - \frac{0.85494 R^2}{v(v+b)} \left\{ \sum_{i=1}^{Nc} \frac{X_i T_{C_i}}{P_{C_i}^{1/2}} \left[1 + m_i (1 - T_{r_i}^{1/2}) \right] \right\} \\ + \left\{ \sum_{i=1}^{Nc} \frac{X_i T_{C_i}}{P_{C_i}^{1/2}} \left(-\frac{m_i T^{-1/2}}{2 T_{C_i}^{1/2}} \right) \right\} \\ = \frac{R}{v-b} + \frac{0.42747 R^2}{v(v+b)} \left\{ \sum_{i=1}^{Nc} \frac{X_i T_{C_i}}{P_{C_i}^{1/2}} \left[1 + m_i (1 - T_{r_i}^{1/2}) \right] \right\} \\ + \sum_{i=1}^{Nc} \frac{X_i T_{C_i} m_i T^{-1/2}}{P_{C_i}^{1/2} T_{C_i}^{1/2}} \quad (87)$$

sustituyendo en (84)

$$\int_{\infty}^v \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv = \int_{\infty}^v \left\{ \frac{RT}{v-b} - \frac{a_m}{v(v+b)} - \frac{RT}{v-b} - \frac{0.42747 R^2 T}{v(v+b)} \left\{ \sum_{i=1}^{Nc} \frac{X_i T_{C_i}}{P_{C_i}^{1/2}} \left[1 + m_i (1 - T_{r_i}^{1/2}) \right] \right\} + \left\{ \sum_{i=1}^{Nc} \frac{X_i T_{C_i} m_i T^{-1/2}}{P_{C_i}^{1/2} T_{C_i}^{1/2}} \right\} \right\} dv$$

$$= - \int_{\infty}^v \left\{ a_m + 0.42747 R^2 T \sum_{i=1}^{Nc} \frac{X_i T_{C_i}}{P_{C_i}^{1/2}} \left[1 + m_i (1 - T_{r_i}^{1/2}) \right] + \sum_{i=1}^{Nc} \frac{X_i T_{C_i} m_i T^{-1/2}}{P_{C_i}^{1/2} T_{C_i}^{1/2}} \right\} \frac{dv}{v(v+b)}$$

que equivale a tener $\int_{\infty}^v - cte \frac{dv}{v(v+b)}$, la cual se resuelve por fracciones parciales, así

$$\int_{\infty}^v - cte \frac{dv}{v(v+b)} = - cte \int_{\infty}^v \frac{dv}{v(v+b)} = - cte \int_{\infty}^v \left[\frac{A}{v} + \frac{B}{v+b} \right] dv$$

y esto es

$$\frac{1}{v(v+b)} = \frac{A}{v} + \frac{B}{v+b} \quad \therefore 1 = A(v+b) + Bv \quad \therefore 1 = (A+B)v + Ab \quad \therefore A=1/b$$

y $A+B=0 \quad \therefore B=-A=-1/b$. Luego

$$\int_{\infty}^v - cte \frac{dv}{v(v+b)} = - cte \int_{\infty}^v \left[\frac{1/b}{v} + \frac{-1/b}{v+b} \right] dv$$

$$= - cte \left[\frac{1}{b} \ln v - \frac{1}{b} \ln (v+b) \right]_v$$

$$= - cte \left[\frac{1}{b} \ln \frac{v}{v+b} \right]_v$$

$$= - \text{cte} \frac{1}{b} \ln \frac{v}{v+b}$$

y sustituyendo la expresión de la cte

$$\int_{\infty}^V \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] d v = - \left[a_H + 0.42747 R^2 T * \sum_{i=1}^{Nc} \frac{X_i T_{C_i}}{P_{C_i}^{1/2}} \left[1 + m_i (1 - T_{r_i})^{1/2} \right] \right. \\ \left. * \sum_{i=1}^{Nc} \frac{X_i T_{C_i} m_i T^{-1/2}}{P_{C_i}^{1/2} T_{C_i}^{1/2}} \right] \frac{1}{b} \ln \frac{v}{v+b}$$

por lo tanto

$$\int_1^P \left(\frac{\partial H_M}{\partial P} \right)_T dP = P v - R T + \left[a_M + 0.42747 R^2 T * \sum_{i=1}^{Nc} \frac{X_i T_{C_i}}{P_{C_i}^{1/2}} \left[1 + m_i (1 - T_{r_i})^{1/2} \right] \right. \\ \left. * \sum_{i=1}^{Nc} \frac{X_i T_{C_i} m_i T^{-1/2}}{P_{C_i}^{1/2} T_{C_i}^{1/2}} \right] \frac{1}{b} \ln \frac{v}{v+b}$$

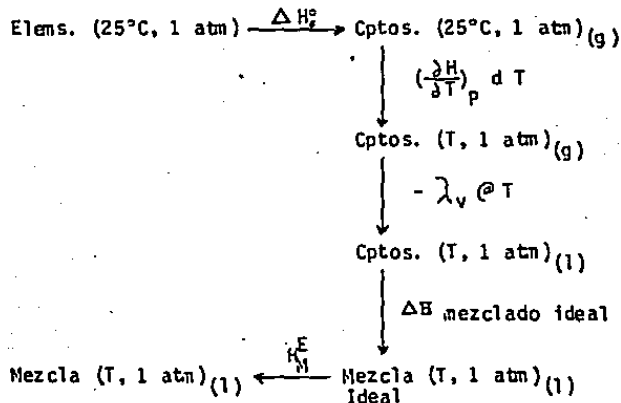
y comparando con la expresión de a_M

$$\int_1^P \left(\frac{\partial H_M}{\partial P} \right)_T dP = P v - R T + \left[a_H + a_M^{1/2} * 0.653812 R T \right. \\ \left. * \sum_{i=1}^{Nc} \frac{X_i T_{C_i} m_i T^{-1/2}}{P_{C_i}^{1/2} T_{C_i}^{1/2}} \right] \frac{1}{b_M} \ln \frac{v}{v+b_M}$$

y sustituyendo en la ecuación (82)

$$H_B(T, P) = \sum_{i=1}^{Nc} \left[\Delta H_f^0 + \int_{25}^T C_p dT \right]_i X_i + P v - R T \\ + \left[a_M + a_H^{1/2} * 0.653812 R T * \sum_{i=1}^{Nc} \frac{X_i T_{C_i} m_i T^{-1/2}}{P_{C_i}^{1/2} T_{C_i}^{1/2}} \right] \\ * \frac{1}{b_M} \ln \frac{v}{v+b_M} \quad (88)$$

La entalpia del liquido se calcula conforme al siguiente proceso



Si se desprecia la variación de la entalpia de la mezcla líquida con la presión, entonces

$$H_L = \sum_{i=1}^{Nc} \left[\Delta H_f^\circ + \int_{25}^T C_p dT - \lambda_v \right]_i x_i + H_M^E \quad (89)$$

que corresponde a un líquido saturado. $\lambda_{v,i}$ es el calor latente de vaporización del componente 'i' evaluado a la temperatura T, a través de la regla de Watson

$$\lambda_{v,i}^T = \lambda_{v,i}^r \left[\frac{1 - T_r^T}{1 - T_r^r} \right]^{0.38} \quad (90)$$

en donde los superíndices T y r se refieren a la temperatura T y la de referencia, respectivamente.

H_i^E es la entalpia en exceso de la mezcla líquida, la cual se calcula con la siguiente ecuación

$$H_i^E = \sum_{j=1}^{Nc} X_j H_{ij}^E \quad (91)$$

$$\frac{H_i^E}{RT} = -R T^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P, X_j \quad (92)$$

en donde la evaluación de la derivada depende del modelo que se use para calcular el γ_i .

Con el método UNIFAC:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\theta_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\theta_i} + l_i - \frac{\theta_i}{x_i} \sum_{j=1}^{Nc} X_j l_j$$

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) ; Z = 10$$

Como la parte combinatorial solo tiene parámetros dependientes de parámetros de componentes puros y de la composición, por lo tanto su aportación al cálculo de la derivada es nula.

La contribución de la parte residual es

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^{Nq} \gamma_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i)$$

$$\ln \Gamma_k = q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^{Nq} \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_{m=1}^{Nq} \left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_{n=1}^{Nq} \theta_n \Psi_{nm}} \right) \right]$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{n=1}^{Nq} Q_n X_n}$$

$$\Psi_{mn} = \text{Exp}(-a_{mn} / T)$$

$$X_m = \frac{\sum_{i=1}^{Nc} \frac{1}{m} X_i}{\sum_{i=1}^{Nc} \sum_{k=1}^{Ng} \frac{1}{k} X_i}$$

$$\text{Ln} \Gamma_k^i = Q_k \left[1 - \text{Ln} \left(\sum_{m=1}^{Ng} \theta_m^i \Psi_{mk} \right) - \sum_{m=1}^{Ng} \left(\frac{\theta_m^i \Psi_{km}}{\sum_{n=1}^{Ng} \theta_n^i \Psi_{nm}} \right) \right]$$

$$Q_m^i = \frac{\frac{1}{X_m} Q_m}{\sum_{n=1}^{Ng} \frac{1}{X_n} Q_n}$$

$$X_n^i = \frac{V_m^i}{\sum_{n=1}^{Ng} V_n^i}$$

$$\left(\frac{\partial \text{Ln} X_i}{\partial T} \right)_{P, X_i} = \left(\frac{\partial \text{Ln} \delta_i^R}{\partial T} \right)_{P, X_i} = \sum_{k=1}^{Ng} V_k^i \left[\frac{\partial (\text{Ln} \Gamma_k - \text{Ln} \Gamma_k^i)}{\partial T} \right]_{P, X_i}$$

$$= \sum_{k=1}^{Ng} V_k^i \frac{\partial}{\partial T} \left\{ Q_k \left[\text{Ln} \left(\frac{\sum_{m=1}^{Ng} \theta_m^i \Psi_{mk}}{\sum_{m=1}^{Ng} \theta_m \Psi_{mk}} \right) + \sum_{m=1}^{Ng} \left(\frac{\theta_m^i \Psi_{km}}{\sum_{n=1}^{Ng} \theta_n^i \Psi_{nm}} \right) \right] \right\}$$

$$- \sum_{m=1}^{Ng} \left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_{n=1}^{Ng} \theta_n \Psi_{nm}} \right) \right\}$$

$$= \sum_{k=1}^{Ng} \frac{V_k^i Q_k}{-T^2} \left[\frac{\sum_{m=1}^{Ng} a_{mk} \theta_m \Psi_{mk}}{\sum_{m=1}^{Ng} \theta_m \Psi_{mk}} - \frac{\sum_{m=1}^{Ng} \theta_m^i a_{mk} \Psi_{mk}}{\sum_{m=1}^{Ng} \theta_m^i \Psi_{mk}} \right]$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{m=1}^i \frac{\theta_m^i \Psi_{km} \left[\sum_{n=1}^{Ng} \theta_n^i a_{nm} \Psi_{nm} \right] - \theta_m^i a_{km} \Psi_{km} \left[\sum_{n=1}^{Ng} \theta_n^i \Psi_{nm} \right]}{\left[\sum_{n=1}^{Ng} \theta_n^i \Psi_{nm} \right]^2} \\
 & - \sum_{m=1}^{Ng} \frac{\theta_m \Psi_{km} \left[\sum_{n=1}^{Ng} \theta_n a_{nm} \Psi_{nm} \right] - \theta_m a_{km} \Psi_{km} \left[\sum_{n=1}^{Ng} \theta_n \Psi_{nm} \right]}{\left[\sum_{n=1}^{Ng} \theta_n \Psi_{nm} \right]^2} \quad (93)
 \end{aligned}$$

Con el modelo de Wilson:

$$H^E = - \sum_{i=1}^{Nc} x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} R T^2 \quad (94)$$

$$\ln \gamma_i = 1.0 - \ln \left[\sum_{j=1}^{Nc} x_j \wedge_{ij} \right] - \sum_{k=1}^{Nc} \frac{x_k \wedge_{ki}}{\sum_{j=1}^{Nc} x_j \wedge_{kj}}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = - \frac{\sum_{j=1}^{Nc} x_j \frac{\partial \wedge_{ij}}{\partial T}}{\sum_{j=1}^{Nc} x_j \wedge_{ij}} - \sum_{k=1}^{Nc} \left\{ x_k \frac{\partial \wedge_{ki} / \partial T}{\sum_{j=1}^{Nc} x_j \wedge_{kj}} \right\}$$

$$- \frac{\wedge_{ki} \left[\sum_{j=1}^{Nc} x_j \frac{\partial \wedge_{kj}}{\partial T} \right]}{\left[\sum_{j=1}^{Nc} x_j \wedge_{kj} \right]^2} \quad (95)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} * \text{Exp} \left(\frac{-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT} \right)$$

$$\frac{\partial \Lambda_{ij}}{\partial T} = \frac{v_j}{v_i} * \text{Exp} \left(\frac{-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT} \right) \frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT^2} = \Lambda_{ij} \frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT^2} \quad (96)$$

2e) Densidad de Líquidos Puros por la Correlación de Goyal y Doraiswamy.
Goyal y Doraiswamy obtienen una correlación para el cálculo de la densidad de líquidos puros en el rango en que es despreciable el efecto de la presión.

Su trabajo se basa en la definición del factor de expansión de Watson

$$FE = \frac{T_c}{P_c v_L M} = \frac{T_c \rho}{P_c M} \quad (97)$$

con errores promedio de un 20%. Después, Lydersen, Greenkorn y Hougen notan que el factor de compresibilidad crítico es el parámetro que corrige las deficiencias de la inexactitud del modelo de Watson, elaborando unas tablas de ρ_r , T_r y P_r .

Con los antecedentes mencionados, Goyal y Doraiswamy se dedican a encontrar la función

$$FE = f(T_r, Z_c) \quad (98)$$

obteniendo después de correlacionar

$$FE = k - 0.09 T_r$$

y como $k = f(Z_c)$, entonces obtienen

$$k = 0.0653 Z_c^{-0.773} \quad (99)$$

que al sustituir en la ecuación anterior

$$FE = \frac{0.0653}{Z_c^{0.773}} - 0.09 T_r \quad (100)$$

sustituyendo en la ecuación (97) y despejando a la densidad

$$\rho = \frac{P_c}{T_c} M \left[\frac{0.0653}{Z_c^{0.773}} - 0.09 T_r \right] \quad (101)$$

La correlación se probó con sustancias de diferentes grupos funcionales, en el siguiente rango:

$$0 \leq T \leq 150^\circ\text{C}, \quad \text{para } T_r < 0.8$$

$$0.2 \leq Z_c \leq 0.3$$

obteniendo un error promedio del 1.5%, lo que es satisfactorio en cálculos de ingeniería, además de ser una función explícita y fácil de programar.

3) SOLUCION DE ECUACIONES ALGEBRAICAS.

En la Ingeniería Química como en las demás ciencias, uno de los problemas más frecuentes y difíciles que se presenta es el resolver el sistema de ecuaciones que resultan de modelar un fenómeno, equipo ó proceso; por lo que a través del tiempo se ha dado la necesidad de crear procedimientos lógicos auxiliados por las leyes de las matemáticas para obtener una ó varias de las soluciones.

En lo siguiente se mostrarán las técnicas usadas para resolver las ecuaciones que se presentaron en la simulación de la columna.

3a) Método de Newton-Raphson.

Es una de las técnicas de convergencia en una variable usada con mayor frecuencia, con un acercamiento hacia la solución real en forma cuadrática respecto al número de iteraciones; y aún cuando es un método muy socorrido, no siempre garantiza convergencia como es el caso de que exista un máximo entre el valor de la función en el punto 'k' y la solución buscada, como lo muestra la fig. 18, en donde el algoritmo conduce a una divergencia ó a una solución indeseable.

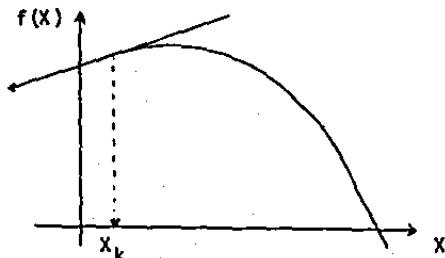


Fig. 18

La formulación del método es como sigue:

Sea una ecuación algebraica en una variable de grado 'n', de la forma

$$f(x) = 0 \quad (102)$$

y x_0 el primer valor supuesto de la variable independiente, luego el siguiente valor será en aquel punto en donde la tangente de la función evaluada en x_0 interseca el eje de las abscisas x_1 , como se observa - en la fig. 19, es decir

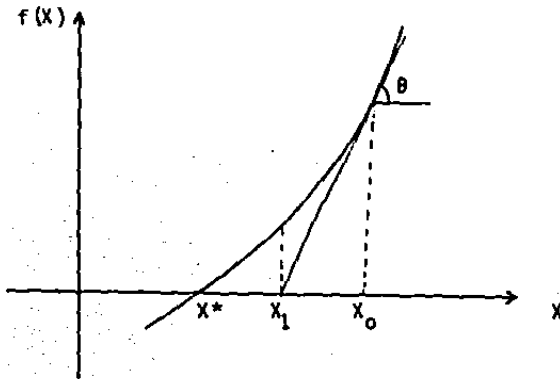


Fig. 19

$$\tan \theta = f'(x_0) = \frac{f(x_0) - 0}{x_0 - x_1} \quad (103)$$

rearrreglando

$$x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)} \quad (104)$$

en donde x_1 resulta ser una mejor aproximación y por lo tanto se continúa con el mismo procedimiento. La generalización del método es

$$x_{k+1} = x_k - \frac{f(x_k)}{f'(x_k)} \quad (105)$$

alcanzando la convergencia cuando

$$\left| \frac{x_{k+1} - x_k}{x_k} \right| \leq \varepsilon \quad (106)$$

en donde ' ε ' es tan pequeño como grado de exactitud se requiera. Además, la derivada de la función se puede evaluar en forma analítica ó numérica

$$f'(x_k) = \left(\frac{d f(x)}{d x} \right)_{x = x_k} \quad (107)$$

$$f'(x_k) = \frac{f(x_k + \delta) - f(x_k)}{\delta} \quad (108)$$

en donde

$$\delta \ll |x_k - x_{k-1}| \quad (109)$$

Por último, cuando la convergencia es estable, se alcanza la solución real en pocas iteraciones.

3b) Método de Muller.

El método que propone Muller para encontrar las raíces de una ecuación algebraica de grado ' n ', tiene las ventajas de que no requiere el cálculo de la derivada de la función, obtiene todas las soluciones tanto-

las reales como las complejas y además converge en forma cuadrática - en la vecindad de cada raíz; de ahí que tenga un éxito notable.

El procedimiento propuesto es una extensión del método de la Secante ya que mientras en este último se dan dos aproximaciones a una solución $f(X) = 0$ y la siguiente es el punto de intersección de la recta que pasa por los dos puntos anteriores con el eje de las abscisas; en el de Muller se parte de tres aproximaciones y la siguiente corresponde al cero de la parábola que pasa por estos puntos, y así se continúa desechando el punto más alejado de la raíz de los cuatro actuales, hasta obtener la convergencia (Fig.20).

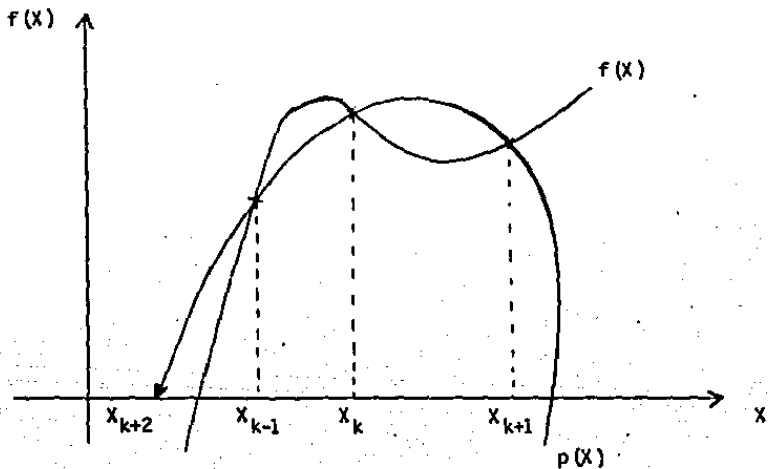


Fig. 20

El desarrollo analítico es:

Sea

$$f(x) = \dots = 0 \quad (110)$$

la función a resolver, y

$$p(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 \quad (111)$$

la parábola de recurrencia. Luego, x_{k-1} , x_k y x_{k+1} son las primeras suposiciones, por lo tanto la parábola que pasa por ellas será aquella cuyos coeficientes corresponden a la solución del siguiente sistema de ecuaciones. Una vez que se tiene la

$$f(x_{k-1}) = a_0 + a_1 x_{k-1} + a_2 x_{k-1}^2 \quad (112)$$

$$f(x_k) = a_0 + a_1 x_k + a_2 x_k^2 \quad (113)$$

$$f(x_{k+1}) = a_0 + a_1 x_{k+1} + a_2 x_{k+1}^2 \quad (114)$$

ecuación de la parábola requerida, se iguala a cero y se resuelve por la fórmula general

$$x = \frac{-a_1 \pm \sqrt{a_1^2 - 4 a_0 a_2}}{2 a_2} \quad (115)$$

en donde la raíz que sirve es la real y se recomienda tomar la de menor valor absoluto.

Mediante un arreglo a conveniencia, Muller lo plantea de la siguiente manera. Sean x_1 , x_2 y x_3 los primeros puntos y la fórmula de convergencia

$$x_k = x_{k-1} + (x_{k-1} - x_{k-2}) d_k, \quad n \geq 4 \quad (116)$$

en donde

$$d_k = \frac{-2 f(X_{k-1}) (1 + d_{k-1})}{b \pm (b^2 - 4 f(X_{k-1}) d_{k-1} (1 + d_{k-1}) c)^{1/2}} \quad (117)$$

$$b = f(X_{k-3}) d_{k-1}^2 - f(X_{k-2}) (1 + d_{k-1})^2 + f(X_{k-1}) (1 + 2 d_k) \quad (118)$$

$$c = f(X_{k-3}) d_{k-1} - f(X_{k-2}) (1 + d_{k-1}) + f(X_{k-1}) \quad (119)$$

para $n \geq 4$, y

$$d_3 = \frac{X_3 - X_2}{X_2 - X_1} \quad (120)$$

con convergencia en

$$\left| \frac{X_k - X_{k-1}}{X_k} \right| \leq \epsilon \quad (121)$$

Quando esta técnica fue aplicada en problemas de destilación por Wang & Henke y después por Suzuki en el cálculo de la temperatura de burbuja de cada plato, se modificó únicamente limitando la región de búsqueda a los tres últimos puntos más cercanos entre sí, obteniendo buenos resultados.

3c) Método de Thomas ó Eliminación Gaussiana Aplicada a una Matriz Tridigonal.

Un sistema de 'm' ecuaciones lineales con 'n' incógnitas se representa por una matriz, la cual debe ser no singular para que tenga solución. Quando las entradas ó elementos de las tres diagonales principales son las únicas diferentes de cero, la matriz recibe el nombre -

de matriz tridiagonal, peculiaridad que se presenta en la expresión del balance de materia por componente en una columna de platos.

Entre los métodos que existen para resolver un sistema de ecuaciones lineales, se encuentra el de Eliminación Gaussiana el cual consiste en obtener una matriz equivalente de forma escalonada por renglones a partir de hacer operaciones de cambio, multiplicación por un número real y suma de renglones en la matriz original; de tal manera que la matriz resultante se resuelve directamente por sustitución en forma regresiva.

Bruce (1953) y más tarde Lapidus (1962), Varga (1962) y Wang & Henke (1966) aplican esta técnica a la solución del balance de materia por componente en una columna de platos, llamándole 'Método de Thomas' y caracterizándose por proceder con la sustitución regresiva mediante una previa lógica de cálculo. La secuencia es la siguiente:

Sea el sistema en estudio

$$\begin{bmatrix} B_1 & C_1 & 0 & 0 & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & & \\ 0 & A_j & B_j & C_j & \\ & \vdots & & & \\ 0 & & A_{N-1} & B_{N-1} & C_{N-1} \\ 0 & & & A_N & B_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_j \\ \vdots \\ X_{N-1} \\ X_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} W_1 \\ W_2 \\ W_j \\ \vdots \\ W_{N-1} \\ W_N \end{bmatrix} \quad (122)$$

simbolizado por

$$A \cdot X = W \quad (123)$$

en donde el vector 'X' constituye la solución del sistema y 'A' es la matriz a tratar. Luego, el método de Thomas dice que si

$$P_1 = \frac{C_1}{B_1} \quad (124)$$

$$q_1 = \frac{W_1}{B_1} \quad (125)$$

$$P_j = \frac{C_j}{B_j - A_j P_{j-1}} \quad (126)$$

$$q_j = \frac{W_j - A_j q_{j-1}}{B_j - A_j P_{j-1}} \quad (127)$$

para $2 \leq j \leq N-1$. Entonces la solución está dada por

$$X_j = q_j - P_j X_{j+1}, \quad 1 \leq j \leq N-1 \quad (128)$$

comenzando con

$$X_N = q_N \quad (129)$$

y regresándose con la ecuación (128) hasta $j=1$.

El algoritmo es muy eficiente, fácil de programar y ocupa poca memoria en la computadora.

CAPITULO XI

NOMENCLATURA

NOMENCLATURA

| Variable | Concepto y Unidades |
|--------------|--|
| B: | Flujo retirado por el fondo de la columna, g mol/min. |
| C_i : | Concentración del componente 'i', g mol/l. |
| C_{pi}^o : | Capacidad calorífica a presión constante del componente 'i' como gas ideal, cal/gmol °K. |
| D: | Flujo destilado, g mol/min. |
| F_j : | Flujo alimentado al plato 'j' g mol/min. |
| G_j : | Extracción en fase vapor del plato 'j', g mol/min. |
| G.L.: | Grados de libertad de un sistema, adm. |
| H_{fi}^o : | Entalpia de formación del componente 'i' en el estado estándar, cal/gmol. |
| H_i : | Entalpia del componente 'i' en fase vapor, cal/gmol. |
| H_i^o : | Entalpia del componente 'i' en el estado de referencia, cal/gmol. |
| H_j : | Entalpia del flujo de vapor que sale del plato 'j', cal/gmol. |
| H_{fi}^o : | Entalpia de la mezcla en el estado de referencia, cal/gmol. |
| $K_{i,j}$: | Constante de equilibrio líquido-vapor del componente 'i' en el plato 'j', adm. |
| L_j : | Flujo de líquido que sale del plato 'j', g mol/min. |
| N_p : | Número de platos, incluyendo el condensador y el reboilador, adm. |
| N_c : | Número de Componentes, adm. |
| P_j : | Presión de operación del plato 'j' de la columna, atm. |
| P_{ci} : | Presión crítica del componente 'i', atm. |
| P_i^o : | Presión de vapor del componente 'i', atm. |
| Q_c : | Carga térmica transferida en el condensador, cal/min. |
| Q_j : | Carga térmica suministrada ó extraída en el plato 'j', cal/min. |

Variable

Concepto y Unidades

Q_R : Carga térmica transferida en el rehervidor, cal/min.

R : Constante en la ecuación de gas ideal, $\text{cm}^3\text{-atm/gmol-}^\circ\text{K}$.

$R_{i,j}$: Flujo molar reaccionado del componente 'i', en el plato 'j', gmol/min.

T_{ci} : Temperatura crítica del componente 'i', $^\circ\text{K}$.

T_j : Temperatura en el plato 'j', $^\circ\text{K}$.

$T_{r,i}$: Temperatura reducida del componente 'i', adim.

U_j : Extracción líquida del plato 'j', gmol/min.

V_j : Flujo de vapor que sale del plato 'j', gmol/min.

f_i^L : Fugacidad del componente 'i' en la fase líquida, atm.

f_i^S : Fugacidad del componente 'i' en condiciones de saturación, estando -- puro a la temperatura del sistema, atm.

f_i^V : Fugacidad del componente 'i' en la fase vapor, atm.

h_i : Entalpía del componente 'i' en fase líquida, cal/gmol.

h_j : Entalpía de la corriente líquida que sale del plato 'j', cal/gmol.

v : Volumen molar, cm^3/gmol .

v_i^L : Volumen molar del componente 'i' como líquido puro, cm^3/gmol .

W_i : Factor acéntrico del componente 'i', adim.

$X_{i,j}$: Fracción mol del componente 'i' en la fase líquida del plato 'j', adim.

$Y_{i,j}$: Fracción mol del componente 'i' en la fase vapor del plato 'j', adim.

Z : Factor de compresibilidad, adim.

Z_V : Factor de compresibilidad del vapor, adim.

$Z_{i,j}$: Fracción mol del componente 'i' alimentado en el plato 'j', adim.

Variable

Concepto y Unidades

- ΔH_j^F : Calor desarrollado por el sistema reaccionante en el plato 'j', cal/min.
- ΔR_j : Cambio neto en las moles reaccionadas en el plato 'j', gmo/min.
- ϕ_i : Coeficiente de fugacidad del componente 'i' adm.
- γ_i : Coeficiente de actividad del componente 'i', adm.
- γ_i^C : Parte combinatorial en el modelo de UNIQUAC para el cálculo del coeficiente de actividad del componente 'i', adm.
- γ_i^R : Parte residual en el modelo de UNIQUAC para el cálculo del coeficiente de actividad del componente 'i', adm.
- λ_{vi} : Calor latente de vaporización del componente 'i', cal/gmol.
- ρ : Densidad molar de la mezcla, moles/l.

NOMENCLATURA EN RESULTADOS

| Variable | Concepto y Unidades |
|----------|--|
| B | Flujo retirado por el fondo de la columna, gmol/min. |
| D | Flujo destilado, gmol/min. |
| D H R | Calor generado por el sistema reaccionante cal/min. |
| H G | Entalpía de la fase vapor, cal/gmol. |
| H L | Entalpía de la fase líquida, cal/gmol. |
| I T T | Número de iteración en el perfil de temperaturas, adim. |
| L | Flujo de líquido que sale de cada plato, gmol/min. |
| N C | Número de componentes, adim. |
| N E T | Número de platos que tiene la torre, incluyendo el condensador y el rehervidor, adim. |
| N P | Plato número, adim. |
| P | Presión de operación en cada plato de la columna, atm. |
| Q C | Carga térmica transferida en el condensador, cal/min. |
| Q R | Carga térmica transferida en el rehervidor, cal/min. |
| R E F | Relación de reflujo de condensados a destilado, adim. |
| S D T | Sumatoria del cuadrado de la diferencia de temperatura entre las dos últimas iteraciones en cada plato, a través de toda la columna, $^{\circ}K^2$. |
| S X I | Sumatoria de la fracción mol de los componentes de la fase líquida, adim. |
| S Y I | Sumatoria de la fracción mol de los componentes de la fase vapor, adim. |
| T | Temperatura en cada plato, $^{\circ}K$. |
| V | Flujo de vapor que se transfiere de un plato a otro, gmol/min. |

V R E : Velocidad de la reacción del reactivo limitante en el sistema, -
gmol/min.

V R L : Volumen de líquido en cada plato de la torre, litros.

X_1, X_2 : Fracción mol de los componentes 1, 2, etc., en la fase líquida, -
adim.

Y_1, Y_2 : Fracción mol de los componentes 1, 2, etc., en la fase vapor, --
adim.

CAPITULO XII

BIBLIOGRAFIA

| AUTOR | REFERENCIA |
|---|---|
| 1.- Backhaus, A.A. | - U.S. Patents: 1400849, 1400850, 1400851 (1921). 1403224, 1403225, 1425625(1922). 1454462, 1454463(1923). |
| 2.- Belck, L.H. | - AICHE Journal - V 1, No. 4,1955, Page:467. |
| 3.- Berman, S. Melnychuk, A.A. Othmer, D.F. | - Dibutyl Phtalate. Reaction Rate of Catalytic Esterification - Industrial & Engineering Chemistry - V40, No. 7, 1948, Page: 1312 - 1319. |
| 4.- Berman, S. Isbenjian, H. Sedoff, A. Othmer, D.F. | - Esterification. Continuous Production of Dibutyl Phtalate in a Distillation Column- Industrial & Engineering Chemistry - V 40, No. 11, 1948, Page: 2139 - 2148. |
| 5.- Carra, S. Santacesaria, E. | - Synthesis of Propylene Oxide from Propylene Chlorhydrins I & II - Chemical Engineering Science - V 34, 1979, Page: 1123 - 1140. |
| 6.- Corrigan, T.E. Miller, J.H. | - Effect of Distillation on a Chemical Reaction - Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development - July 1968, Page: 383 - 384. |
| 7.- Chaudron, J. Asselineau, L. Renon, H. | - Mixture Properties and Vapour - Liquid Equilibria by Modified Redlich - Kwong Equation of State - Chemical Engineering Science - V 28, 1973, Page: 1991 - 2003. |
| 8.- Davies, B. Jenkins, J.D. | - Distillation with Chemical Reaction. The Distillation of Formaldehyde Solutions in |

AUTOR

REFERENCIA

- Dilfanian, S. - a Sieve Plate Column - 3th International - Symposium (London) - April 1979, Event No. 213 of the EFCE Distillation, V 2, Page: - 4.2/65 - 4.2/79.
- 9.- Fredenslund, A. - Multicomponent Distillation Column Design-
 Michelsen, M.L. Chemical Engineering Progress - Sept 1976, Page: 67 - 69.
- 10.- Fredenslund, A. - Computerized Design of Multicomponent
 Gnehring, J. Distillation Columns Using the UNIFAC Group
 Michelsen, M.L. Contribution method for Calculation of
 Rasmussen, P. Activity Coefficients - Industrial and
 Prausnitz, J.M. Engineering Chemistry Process Design and
 Development - V 16, No. 4, 1977, Page: 450 -
 462.
- 11.- Friday, J.R. - An Analysis of the Equilibrium Stage
 Buford, D.S. Separations Problem. Formulation and
 Convergence - AIChE Journal V 10, No. 5,
 Sept 1964, Page: 698 - 707.
- 12.- Gilliland, E.R. - Degrees of Freedom in Multicomponent
 Reed, C.E. Absorption and Rectification Columns -
 Industrial and Engineering Chemistry - V 34,
 No. 5, 1942, page: 551 - 557.
- 13.- Gnehring, J. - Vapor - Liquid Equilibria by UNIFAC Group
 Rasmussen, P. Contribution. Revision and Extension 2 -
 Fredenslund, A. Industrial and Engineering Chemistry Process
 and Development V 21, No. 1, page: 118-127.

AUTOR

REFERENCIA

- 14.- Izarraraz, A.
Bentzen, G.W.
Anthony, R.G.
Holland, Ch.
- 15.- Jelínek, J.
Hlaváček, V.
Kubicek, M.
- 16.- Jelínek, J.
Hlaváček, V.
- 17.- Keyes, D.B.
- 18.- Komatsu, H.
- 19.- Komatsu, H.
Holland, Ch.
- 20.- Kwauk, M.
- Solve More Distillation Problems. Part 9:
When Chemical Reaction Occur - Hydrocarbon
Processing - April 1980, page: 195 - 203.
- Calculation of Multistage Countercurrent
Separation Process II: Multicomponent
Multistage Separation by Relaxation Method
Chemical Engineering Science - V 28, 1973,
page: 1825 - 1832.
- Steady State Countercurrent Equilibrium
Stage Separation with Chemical Reaction
by Relaxation Method - Chemical
Engineering Communications - V 2, 1976,
page: 79 - 85.
- Industrial and Engineering Chemistry -
V 14, 1932, page: 1096.
- Application of the Relaxation Method for
Solving Reacting Distillation Problems -
Journal of Chemical Engineering of Japan
V 10, No. 3, 1977, page: 200 - 205.
- A New Method of Convergence of Solving
Reacting Distillation Problems - Journal
of Chemical Engineering of Japan - V 10,
No. 4, 1977, page: 292 - 297.
- A System for Counting Variables in
Separation Process - AIChE J. V 2, No. 2,
page: 240 - 248, 1956.

AUTOR

REFERENCIA

- 21.- Larrinaga, L. - Graphically Determining the Wilson Parameters - Chemical Engineering - April 6, 1981, page: 87 -91.
- 22.- Leyes, Ch.
Othmer, D.F. - Continuous Esterification of Butanol and Acetic Acid Kinetic and Distillation Considerations - Transactions of the AIChE - V 41, No. 5, 1945, page: 157 - 196.
- 23.- Marek, J. - Coll. Czech. Che. Commun. 1954, 19, page: 1055.
- 24.- Medina, A.G.
Ashton, N.
Mc Dermott, C. - Hausen and Murphree Efficiencies in Binary and Multicomponent Distillation - Chemical Engineering Science - V 34, 1979, page: 1105 - 1112.
- 25.- Miller, J.H.
Corrigan, T.E. - Ethylene Glycol Reactor Put to Test - Hydrocarbon Processing - April 1967, page: 176 - 178.
- 26.- Miyahara, K.
Sadotomo, H. - Evaluation of the Wilson Parameters by Nomographs Journal of Chemical Engineering of Japan - V 3, No. 2, 1970, page:157-160.
- 27.- Naphtali, L.M.
Sandholm, D.P. - Multicomponent Separation Calculations by Linearization-AIChE Journal - V 17, No. 1, 1971, page: 148 - 153.
- 28.- Nelson, P.A. - Countercurrent Equilibrium Stage Separation with Reaction - AIChE Journal - V 17, No.5,

AUTOR

REFERENCIA

- Sept 1971, page: 1043 - 1049.
- 29.- Notmagel, K.H.
Abrams, D.S.
Prausnitz, J.M. - Generalized Correlation for Fugacity Coefficients in Mixtures at Moderate Pressures - Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development V 12, No. 1, 1973, page: 25 - 35.
- 30.- Oellrich, L.
Plocker, U.
Prausnitz, J.M. - Equation of State Methods for Computing Phase Equilibria and Enthalpies - International Chemical Engineering - V 21, No. 1, Jan 1981, page: 1- 16.
- 31.- Orye, R.V.
Prausnitz, J.M. - Multicomponent Equilibria with the Wilson Equation - Industrial and Engineering Chemistry - V 57, No. 5, 1965, page:18-16.
- 32.- Otmer, D.F. - Industrial and Engineering Chemistry - V 35, 1943, page: 614.
- 33.- Peng, D.Y.
Robinson, D.B. - A New Two-Constant Equation of State - Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals - V 15, No. 1, 1976, page:59-64.
- 34.- Prausnitz, J.M. - Calculation of Phase Equilibria for Separation Operations - Transactions of the Institution of Chemical Engineering - V 59, 1981, page: 3 - 16.
35. - Renon, H.
Prausnitz, J.M. - Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquids Mixtures - AIChE Journal. V 14, No. 1, Jan 1968, page: 135 - 144.

AUTOR

REFERENCIA

- 36.- Rius, A.
Otero, J.L.
Macarron, A.
- 37.- Ruzskay, R.
Mitchell, E.E.
- 38.- Sanderson, R.V.
Chien, H.H.
- 39.- Sawitowski, H.
Pillavakis, P.A.
- 40.- Sebastiani, E.
Lacquaniti, L.
- 41.- Shah, M.K.
Bishnoi, P.R.
- Equilibres Liquide-Vapeur de Mélanges Binaires Donnant une Réaction Chimique: Systèmes Méthanol-Acide Acétique; Ethanol-Acide Acétique; N-Propanol-Acide Acétique; N-Butanol-Acide Acétique-Chemical Engineering Science - V 10, 1959, page: 105-111.
- Hybrid Simulation of a Reacting Distillation Column Proceedings Spring Joint Computer Conference - 1966, page: 389 - 399.
- Simultaneous Chemical and Phase Equilibrium Calculation - Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development - V 12, No. 1, 1973, page: 81 - 85.
- Distillation with Chemical Reaction in a Packed Column - 3th International Symposium of the EFCE Distillation London - April 1979, Event No. 213, V 2, page: 4.2/49 - 4.2/63.
- Acetic Acid-Water System Thermodynamical Correlation of Vapor - Liquid Equilibrium Data - Chemical Engineering Science - V 22, 1967, page: 1155 - 1162.
- Multistage Multicomponent Separation Calculations Using Thermodynamic Properties Evaluated by the SRK/PR Equation of State - The Canadian Journal of Chemical Engineering V56, Aug 1978, page: 478 - 486.

- 42.- Soave, G. - Equilibrium Constants from a Modified Redlich - Kwong Equation of State - Chemical Engineering Science - V 27, 1972, page: 1197 - 1203.
- 43.- Suzuki, I.
Konatsu, H.
Hirata, M. - Formulation and Prediction of Quaternary Vapor-Liquid Equilibria Accompanied by Esterification-Journal of Chemical Engineering of Japan-V 3, No.2, 1970, Page: 152 - 157.
- 44.- Suzuki, I.
Yagi, H.
Konatsu, H.
Hirata, M. - Calculation of Multicomponent Distillation Accompanied by a Chemical Reaction-Journal of Chemical Engineering of Japan - V 4, No. 1, 1971, Page: 26 - 33.
- 45.- Tierney, J.W.
Bruno, J.A. - Equilibrium Stage Calculations - AIChE Journal - V13, No. 3, May 1967, page: 556-563.
- 46.- Tierney, J.W.
Yanosik, J.L. - Simultaneous Flow and Temperature Correction in the Equilibrium Stage Problem - AIChE Journal - V 15, No. 6, Nov 1969, Page: 897 - 901.
- 47.- Wang, J.C.
Henke, G.E. - Tridiagonal Matrix for Distillation - Hydrocarbon Processing - Aug 1966, Page: 155 - 163.
- 48.- White, W.B.
Johnson, S.M. - Chemical Equilibrium in Complex Mixtures-The Journal of Chemical Physics - May 1958, page: 751 - 755.
- 49.- Wilson, G.M. - A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing - Journal of the American Chemical Society - Jan 20, 1964, page: 127 - 130.

| AUTOR | REFERENCIA |
|---------------------------------------|--|
| 50.- Balzhiser, R.E. Samuels, M.R. | - Termodinámica Química para Ingenieros - Ed. Prentice Hall International, 1974. |
| 51.- Bazúa, E. | - Algunos Estudios Recientes en la Termo- dinámica de Substancias Polares - Segundo Coloquio sobre Fisicoquímica de Fluidos, IMP, Abril 1980. |
| 52.- Bondi, A. | - Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Gases - Ed. John Wiley & Sons, 1968. |
| 53.- Conte, S. | - Análisis Numérico - Ed. Mc Graw-Hill, 1979. |
| 54.- Henley, E.I. Seader, J.D. | - Equilibrium Stage Separation Operations in Chemical Engineering - Ed. John Wiley & Sons, 1981. |
| 55.- Holland, Ch. D. | - Fundamentals of Multicomponent Distillation Ed. Mc Graw - Hill, 1981. |
| 56.- King, C.J. | - Separation Processes - Ed. Mc Graw - Hill, 1971. |
| 57.- Pérez, J.C. | - Optimización del Area de Reacción de una - Planta para Producir Etilenglicol - Tesis 1978, Facultad de Química, UNAM. |
| 58.- Prausnitz, J.M. | - Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria - Ed. Prentice Hall, 1969. |

AUTOR**REFERENCIA**

59.- Reid, R.C.
Prausnitz, J.M.
Sherwood, T.K.

- Properties of Gases and Liquids - Ed.
Mc Graw-Hill, 1977.

CAPITULO XIII

MANUAL DEL USUARIO

El propósito de este capítulo es dar una explicación clara del uso del simulador a cualquier persona, sin la necesidad de conocer los programas; es decir, que el usuario conozca la forma de alimentar los datos, las variables que se pueden imprimir, y el alcance de aplicación.

La simulación es controlada desde el programa principal, en donde se leen datos, se llama a las subrutinas en uso, y se imprimen resultados. Para hacer una corrida, primero es necesario elegir adecuadamente los elementos de cálculo a utilizar, lo cual depende de si se dispone ó no de correlaciones para el cálculo de propiedades del sistema en estudio. En el caso de tener correlaciones, se podrán implementar al simulador a través de la --elaboración de subrutinas que coincidan con el nombre, argumento y COMMON-- (posteriormente se hablará de ellos) que se usan en el programa principal; además, se debe elaborar una subrutina que contenga la velocidad de reacción para cada componente, también con el nombre de variables que se usan en el programa principal.

El control de uso de métodos de cálculo de las propiedades se lleva a cabo a través de índices, los cuales aparecen a continuación con el significado que tienen.

| INDICE | VALOR | SIGNIFICADO |
|--------|------------|--|
| F C C | 0 - 0.1 | Tolerancia en el Criterio de Convergencia. |
| I C A | 0 | Coefficientes de Actividad igual a 1. |
| I C A | 1 | Coefficientes de Actividad por Correlación-Implementada.. |
| I C A | 2 | Coefficientes de Actividad por el Modelo de Wilson. |
| I C A | 3 | Coefficientes de Actividad por el Método -- UNIFAC. |
| I H | 0 | Entalpia de Soluciones Ideales. |
| I H | 1 | Entalpia calculada por Correlaciones Implementadas. |
| I K | 0 | Constante de Equilibrio Líquido - Vapor -- calculada Idealmente. |
| I K | 1 | Constante de Equilibrio Líquido - Vapor -- calculada por Correlación Implementada. |
| I D | 0 | Densidad de Líquidos Puros constante. |
| I D | 1 | Densidad de Líquidos Puros por la Correlación de Goyal y D. |
| I L | 1 | Soluciones Líquidas Reales. |
| I V | 1 | Soluciones en Fase Vapor Reales. |
| I R | 0 | Simulación sin Reacciones Químicas |
| I R | 1 | Simulación con Reacciones Químicas |
| I T E | cualquiera | Iteración de Inicio de Impresión |
| I T M | cualquiera | Número Máximo de Iteraciones |
| I W | 0 | Sin Impresión Parcial |

| INDICE | VALOR | SIGNIFICADO |
|--------|-------|--|
| I W | 1 | Escribe i , i y K_i |
| I W | 2 | Escribe i, j y T_j |
| I W | 3 | Escribe $R_{i,j}$ |
| I W | 5 | Imprime los Resultados de la Ultima Iteración. |

La alimentación de datos se divide en tres partes:

1a.) Encabezados.- Son los encabezados de las tablas que aparecen en la impresión y se alimentan de la siguiente manera:

- a) Los nombres de los componentes con un formato libre.
- b) El encabezado del perfil de composición de la fase líquida, con un formato 4A15; al igual que el de la fase vapor.

2a.) Indices y Variables Alimentados en la Simulación.- Los índices son los mencionados anteriormente, y los variables son:

| VARIABLE | SIGNIFICADO |
|----------|---|
| B | Flujo molar retirado por el fondo de la Torre. |
| D | Flujo molar destilado. |
| Fj | Flujo molar alimentado en cada plato |
| Uj | Flujo molar de líquido que se extrae del plato 'j'. |
| Gj | Flujo molar de vapor que se extrae del plato 'j'. |

VARIABLE.

SIGNIFICADO

| | |
|-------|--|
| NC | Número de componentes |
| NET | Número total de etapas, incluyendo condensador y Rehervidor. |
| P | Presión en el Condensador. |
| DPP | Caída de Presión por plato. |
| QJ | Carga Térmica transferida en cada Plato. |
| REF | Relación molar de reflujo de líquido a destilado. |
| RVL | Relación molar de vapor a líquido en la alimentación para el inicio de la vaporización 'flash'. |
| TFJ | Temperatura de cada alimentación antes de la expansión isoentálpica. |
| TMAX | Temperatura supuesta en el domo |
| TMIN | Temperatura supuesta en el fondo de la columna para obtener el perfil inicial. |
| DT | Diferencia ó incremento de temperatura en el cálculo de la temperatura de burbuja, y acotamiento de esta variable. |
| VRLJ | Volumen de líquido de cada plato. |
| FAT | Factor de amortiguamiento en el control del cambio de temperatura mayor a DT. |
| PFJ | Presión de la alimentación, antes de la expansión. |
| ZF1,J | Composición de la alimentación, en fracción mol. |

La alimentación de variables en la hoja de datos se efectúa mediante la opción NAMELIST del lenguaje FORTRAN, que consiste en la lectura de datos de variables identificadas en la declaración NAMELIST, solo es necesario alimentar las variables que tienen valor diferente de - cero y se puede hacer en cualquier orden. Los NAMELIST que se usan en el programa principal del simulador son:

NAMELIST/DSM/NET, NC, P, DPP, DT, REF, TMIN, TMAX, VMIN, LMIN,FAT.

NAMELIST/IND/IR, IK, IH, ICA, ID, ITF, ITM, ITE, FCC, IW.

NAMELIST/ALIM/D,B,F,ZF,TF,PF,RVL,G,U,Q,VRL.

- 3a.) Constantes y Parámetros.- Se refiere a las constantes de las correlaciones implementadas, de la ecuación de estado de Soave, de la - - ecuación de presión de vapor de Antoine; así como los parámetros - - utilizados en el modelo de Wilson y en el método UNIFAC. Todos ellos se alimentan al simulador a través de un Block Data, que se elabora para cada sistema. La forma de transferir esta información es por - medio de COMMON, usándose los siguientes:

| COMMON | VARIABLES | USO |
|--------|----------------|--|
| DAT1 | AH,BH,CH,DH,EH | Entalpia de Gas Ideal |
| DAT2 | AK, BK. | Correlación Empírica para calcular - - constantes de Equilibrio Líquido - - - Vapor. |
| DAT3 | TC, PC, ZC, FA | Ecuación de Estado de Soave y Densidad de Líquidos Puros por la Correlación de Goyal y D. |

| COMMON | VARIABLES | USO |
|--------|---------------|---|
| DAT4 | TBN, CLVN | Calor Latente de Vaporización en Función de la Temperatura. |
| DAT5 | P A W | Parámetro de la Ecuación de Wilson |
| DAT6 | APV, BPV, CPV | Constantes de la Ecuación de Presión de Vapor de Antoine. |
| DAT11 | D L P | Densidad de Líquidos Puros, constante. |

La impresión de resultados se inicia con la escritura del nombre de los componentes del sistema y su número correspondiente, luego imprime algunos datos alimentados, y después dependiendo del valor de IW y de ITE, será la impresión de algunas variables durante el proceso de cálculo, de todas ellas ó de solo las de la última iteración; finalmente imprime los perfiles de: temperatura, flujos, composición de la fase líquida y vapor, presión, volumen de líquido, entalpías, velocidad de reacción del reactivo limitante, calor de reacción, sumatorias de la fracción mol de la fase líquida y de la fase vapor; el valor del criterio de convergencia, las cargas térmica transferidas en el condensador y en el rehervidor y el número de iteraciones requeridas.

CAPITULO XIV

LISTADO DEL SIMULADOR

MODULO(1), DES(17)

```
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
```

*** PROGRAMA PRINCIPAL ***
*** SIMULACION DE UNA COLUMNA DE PLATOS - DESTILACION ***
*** CON UN EFECTO QUIMICO - POR EL METODO DE MURPHY ***
*** TRIZ TRIANGULAR ***

* N = NUMERO DE COMPONENTES.
* NPT = NUMERO DE ETAPAS O PLATOS EN LA COLUMNA.
* P = PRESION EN EL COND. DE LA COLUMNA, ATM.
* CPP = CAIDA DE PRESION POR PLATO, ATM.
* DT = INCREMENTO DE TEMP. EN EL CALCULO DE LA TEMP. DE
* RUMBUJA, K.
* DTL = CAMBIO DE TEMP. PERMITIDO EN CADA PLATO, K.
* FAT = FACTOR DE ANTIQUIMISMO EN LA TEMPERATURA.
* REF = RELACION MOLAR DEL REFLUJO DE COND. A LA COLUMNA.
* V(1) = FLUJO MOLAR DE VAPOR RETIRADO DEL COND., MOL/MIN.
* D = FLUJO MOLAR DESTILADO, MOL/MIN.
* L(NPT) = FLUJO RETIRADO DEL FONDO DE LA COLUMNA, MOL/MIN.
* F = FLUJO MOLAR ALIMENTADO EN CADA PLATO, MOL/MIN.
* ZF = CONC. EN FRACCION MOL DE CADA ALIMENTACION.
* TF = TEMPERATURA DE CADA ALIMENTACION, K.
* RVL = RELACION MOLAR DE VAPOR A LIQ. EN CADA ALIM.
* G = FLUJO MOLAR DE VAPOR EXTRAIDO DE CADA PLATO, MOL/MIN.
* U = FLUJO MOLAR DE LIQ. EXTRAIDO DE CADA PLATO, MOL/MIN.
* Q = CARGA TERMICA TRANSFERIDA EN CADA PLATO, CAL/MIN.
* VRL = VOLUMEN DE RESIDENCIA DEL LIQUIDO EN CADA PLATO, L.
* RR = CTE. EN LA ECUACION DE GAS IDEAL, 1.987 CAL/GMOL-K.
* AK = PARAMETRO DE AJUSTE EN LA CORREL. DE 'K(I)' IMPLEM.
* BK = PARAMETRO DE AJUSTE EN LA CORREL. DE 'K(II)' IMPLEM.
* TC = TEMPERATURA CRITICA DE CADA COMPONENTE, K.
* PC = PRESION CRITICA DE CADA COMPONENTE, K.
* ZC = FACTOR DE COMPRESIBILIDAD CRITICO DE CADA COMP.
* FA = FACTOR ACENTRICO DE CADA COMPONENTE.
* TBN = TEMPERATURA DE EBULLICION NORMAL DE CADA COMP., K.
* CLV1 = CALOR LATENTE DE VAPORIZACION NORMAL DE CADA
* COMPONENTE, CAL/MOL.
* RK = PARAMETRO USADO EN EL METODO 'UNIFAC' QUE REPRESENTA
* EL VOLUMEN DEL GRUPO 'R'.
* GK = PARAMETRO USADO EN EL METODO 'UNIFAC' QUE REPRESENTA
* EL AREA SUPERFICIAL DEL GRUPO 'G'.
* ANI = PARAMETRO USADO EN EL METODO 'UNIFAC' QUE REPRESENTA
* LAS INTERACCIONES ENTRE LOS GRUPOS 'M Y N'.
* NGI = NUMERO DE GRUPOS EN EL COMPONENTE 'I' - UNIFAC.
* NS = NUMERO DE GRUPOS DEL TIPO 'N' EN EL COMP. 'I' - UNIF.
* NGS = NUMERO DE GRUPOS DIFERENTES EN LA MEZCLA - UNIFAC.
* TMIN = TEMPERATURA MINIMA SUPUESTA, K.
* TMAX = TEMPERATURA MAXIMA SUPUESTA, K.
* IR = INDICE DE LA PRESENCIA DE REACCIONES QUIMICAS.
* ICX = OPCION DEL METODO DE CONVERGENCIA PARA 'X(I,J)'.
* IVP = INDICE DEL CALCULO DEL VOLUMEN DE LIQUIDO.
* I = OPCION DE CALCULO DE LA CTE. DE EQUIL. L-V.
* IH = OPCION DE CALCULO DE LAS ENTALPIAS.
* ICA = OPCION DE CALCULO DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD.
* ICF = OPCION DE CALCULO DEL COEFICIENTE DE FUGACIDAD.
* IIE = ITERACION DEL INICIO DE ESCRITURA.
* IIT = ITERACION EN TEMPERATURA DEL PLATO.
* I = OPCION DE ESCRIBIR ALGUNAS VARIABLES IMPORTANTES.
* ITH = NUMERO MAXIMO DE ITERACIONES.
*** OPCIONES DE CALCULO ***

```

60 C * IHE=1, PRESENCIA DE REACCIONES QUIMICAS. *
61 C * IKE=0, CTE. DE EQUILIBRIO LIG.-VAPOR CALCULADA IDEALM. *
62 C * IKA=1, CTE. DE EQUIL. LIG.-VAPOR POR CORRELACION IMPLM. *
63 C * IHE=1, ENTALPIAS CALCULADAS CON CORRELS. IMPLEMENTADAS *
64 C * IHE=1, ENTALPIAS CALCULADAS TERMODINAMICAMENTE. *
65 C * IHE=1, ENTALPIA EN EXCESO CF UNA SOLUCION LIGUIDA. *
66 C * ICF=1, COEF. DE FUGACIDAD POR EC. DE EGG. DE SOAVE. *
67 C * ICA=1, COEF. DE ACTIVIDAD POR CORRELACION IMPLEMENTADA. *
68 C * ICA=2, COEFICIENTE DE ACTIVIDAD POR MODELO DE WILSON. *
69 C * ICA=3, COEF. DE ACTIVIDAD POR EL METODO 'UNIFAC'. *
70 C * ID=1, CALCULA LA DENSIDAD DE LIQUIDOS PURES POR EL MET- *
71 C * TDO DE GOYAL Y DORAISWAMY. *
72 C * IL=1, SOLUCION LIQUIDA IDEAL. *
73 C * IV=0, SOLUCION VAPOR IDEAL. *
74 C * ICX=1, EMPLEA EL METODO 'TETA-HOLLAND' PARA CONVERGER *
75 C * EN LAS 'X(I,J)'. *
76 C * IWE=1, ESCRIBE LOS 'CA', 'CF', 'KI'. *
77 C * IWE=2, ESCRIBE LAS 'X', 'II'. *
78 C * IWE=3, ESCRIBE LAS 'VRE'. *
79 C * IWE=4, ESCRIBE LOS RESULTADOS DE LA ULTIMA ITERACION. *
80 C ** *
81 C
82 C PARAMETER NCM=15, NPM=15
83 C CHARACTER*20 COMP, ENCX
84 C DIMENSION R(NCM),ZF(NCM,NPM),VRL(NPM),L(NPM),V(NPM),TI(NPM),
85 C 1 F(NCM,NPM),KI(NCM,NPM),G(NPM),U(NPM),TH(NPM),
86 C 2 X(NCM,NPM),SXI(NPM),Y(NCM,NPM),DPR(NPM),FV(NPM),
87 C 3 A(NPM,NPM),X(NPM),AK(NCM),BK(NCM),K1(NPM),K2(NPM),
88 C 4 HGI(NCM),CLV(NCM),CA(NCM),HL(NPM),HG(NPM),XLP(NCM),
89 C 5 SYI(NPM),TF(NPM),DF(NPM),D(NPM),SES(NPM),XP(NCM),
90 C 6 PF(NPM),DTP(NPM),VRE(NPM),SRI(NPM),DF(NPM),SR(NPM),
91 C 7 CFV(NCM),DLP(NCM),COMP(NCM),ENCX(NCM),FL(NPM),
92 C 8 RIJ(NCM),KID(NCM)
93 C COMMON/PP1/ NC,RR
94 C COMMON/PP2/ IL,IV,IK,ICA
95 C COMMON/DAT2/ AK,BK
96 C COMMON/FAT1/ DLP
97 C NAMELIST/IND/ IN,IK,IV,ICA,ICF,ID,ICX,ITM,ITF,FCC,ITE,IW
98 C NAMELIST/PSIN/ NET,NC,P,DPR,BT,REF,TMIN,TRAX,VMIN,LMIN,FAT
99 C NAMELIST/ALIM/ LB,F,ZF,TF,PF,IL,IV,AVL,G,U,C,VRL
100 C REAL LMIN,L,AK1,K2,KID
101 C
102 C *** LECTURA DE DATOS ***
103 C RR = 82.06
104 C CALL SVFSET(-1)
105 C CALL DS/SLT(-1)
106 C READ(5,PSIN)
107 C READ(5,IND)(COMP(I), I=1,NC)
108 C READ(5,ALIM)(ENCX(I), I=1,NC)
109 C READ(5,IND)
110 C READ(5,LIM)
111 C 2) CONTINUE
112 C
113 C *** VARIABLES FIJAS ***
114 C LIM(1) = 0
115 C BT = TRAX - TMIN
116 C CRIC = FCC * FLOAT(NET)
117 C CRIC = 10.0 * CRIC
118 C NET = NET - 1
119 C GO TO 1,NC
120 C

```

```

120      CA(1) = 1.0
121      CFV(1) = 1.0
122      30 CONTINUE
123      SES(1) = 0.0
124      PP(1) = P
125      U0 = 2/NET
126      PP(J) = PP(J-1) + DPP
127      SES(J) = SES(J-1) + F(J) - G(J) - U(J)
128      40 CONTINUE
129      V(1) = U - V(1)
130      L(1) = REF * U
131      V(2) = L(1) + D
132
133      C
134      C *** IMPRESION DE DATOS ***
135      WRITE(6,1000)
136      WRITE(6,1020)
137      WRITE(6,1040)
138      DO 50 I=1,NC
139      WRITE(6,1050) COMP(I),I
140      50 CONTINUE
141      WRITE(6,1080) NET,NC,IR,P,D,L(NET),REF
142      DO 200 J=1,NET
143
144      C
145      C *** ENTALPIA DE LAS ALIMENTACIONES ***
146      IF(IG.EQ. 0) GO TO 200
147      IF(IG.NE. 1) THEN
148      CALL CORH(NG,TF(J),ZF(1,J),ZF(1,J),1,HLB,HF(J),HG(J))
149      HF(J) = F(J) * HF(J)
150      FL(J) = F(J)
151      ELSE
152      CALL VELA(2,NG,F(J),ZF(1,J),TF(J),PF(J),PP(J),RVL,TF,
153      1 FL(J),FV(J),HF(J))
154      END IF
155      200 CONTINUE
156
157      C
158      C *** VARIABLES SUPUESTAS INICIALMENTE ***
159      TT(1) = TVIN
160      DO 260 I=2,NET
161      L(I) = L(I-1) + FL(I) - U(I)
162      IF(IG.EQ. 2) GO TO 210
163      V(I) = V(I-1) + FV(I) - G(I)
164      210 CONTINUE
165      TT(I) = TVIN + (I-1)/FLOAT(NET) * FLOAT(U)
166      IF(IG.EQ. 0) CALL XILV(NG,TT(I),PP(I),KI(1,I))
167      IF(IG.EQ. 1) CALL CORH(NG,AK,BK,TT(I),KI(1,I))
168      IF(IG.EQ. 1) SPITE(I,1) * KI(1,I) * (KI(1,I) - 1) * NC
169      IF(IG.NE. 0) GO TO 250
170      DO 250 I=1,NC
171      H(I,I) = U * I
172      250 CONTINUE
173      IF(SDT.GT.CNIE .AND. ITT.LT.ITE) GO TO 761
174      IF(IG.EQ.5 .AND. SDT.GT.CRIC) GO TO 761
175
176      C
177      C *** IMPRESION DE RESULTADOS ***
178      WRITE(6,1120)
179      DO 380 J=1,NET
180      WRITE(6,1140) J,TT(J),PP(J),OTPI(J),V(J),L(J),VRL(J)
181      380 CONTINUE
182      WRITE(6,1160) (EX(I),I=1,NC)
183      DO 300 J=1,NET

```

```

180 WRITE(G,1130) J,(X(I,J), I=1,NC)
181 30) CONTINUE
182 WRITE(G,1170)
183 DO 757 J=1,NET
184 WRITE(6,758) J,(Y(I,J), I=1,NC)
185 757 CONTINUE
186 WRITE(G,1200)
187 DO 759 J=1,NET
188 WRITE(G,1220) J,H(I,J),HL(J),VRE(J),CHR(J),SX(I,J),SY(I,J)
189 76) CONTINUE
190 WRITE(6,565) JC,GR,ITT
191 76) CONTINUE
192 IF(ITT.EQ.0) GO TO 320
193 IF(SGT.LE.CRTC.OR.ITT.GT.ITM) GO TO 740
194 32) CONTINUE
195 ITT = ITT + 1
196 C
197 C
198 *** ACOGACION DE FLUJOS ***
199 DO 310 J=1,NET
200 IF(L(J).LT.0.0) V(J) = VMIN
201 IF(L(J).LT.0.0) L(J) = LMIN
202 31) CONTINUE
203 C
204 C *** COEFIC. DE LA MATRIZ DEL BAL. DE MAT. ***
205 DO 360 J=1,NC
206 A(1,1) = -(L(1) + V(1))*K(1,1) + U(1)
207 A(1,2) = V(2) + K(1,2)
208 W(1) = -R(1,1)
209 DO 360 J=2,NETR
210 K = J - 1
211 M = J + 1
212 A(J,K) = V(J) + SES(J-1) * D + SR(J-1)
213 A(J,J) = -(V(J)+G(J)+K(I,J)) - V(W) - L(J) - SES(J) + D - SR(J)
214 A(J,M) = V(M) + K(I,M)
215 W(J) = -R(J)+Z(I,J) - R(I,J)
216 36) CONTINUE
217 K = NET - 1
218 A(NET,K) = V(NET) + L(NET) - SR(NET)
219 A(NET,NET) = -V(NET)+I(NET) - L(NET)
220 A(NET) = -K(I,NET)
221 C
222 C *** SOLUCION DEL BALANCE DE MATERIA POR COMPONENTE ***
223 C *** POR ELIMINACION GAUSSIANA - METODO DE THOMAS ***
224 CALL THOMAS(NET,A,W,XP)
225 DO 400 J=1,NET
226 X(I,J) = XP(J)
227 IF(X(I,J).LT.0.0) WRITE(6,*) 'X(I,J) =', X(I,J)
228 IF(X(I,J).GT.1.0) WRITE(6,*) 'X(I,J) =', X(I,J)
229 C *** ACOGIMIENTO EN LA FRACCION DEL ***
230 IF(X(I,J).LT.0.0) X(I,J) = 0.0001
231 40) CONTINUE
232 C
233 C *** NORMALIZACION DE X(I,J) ***
234 DO 420 J=1,NET
235 SX(I,J) = 0.0
236 DO 420 I=1,NC
237 SX(I,J) = SX(I,J) + X(I,J)
238 42) CONTINUE
239 DO 420 I=1,NC
240 X(I,J) = X(I,J) / SX(I,J)

```

```

240      44) CONTINUE
241          DTL = DT / FLOAT(ITT)
242          SOT = 0.0
243          DO 550 J=1,NET
244      C
245      C *** NUEVA TT(J) ***
246          T1 = TT(J)
247          IF(IK .EQ. 0) CALL KILV(NC,T1,PP(J),K1)
248          IF(IK .EQ. 1) CALL CORK(NC,K,BK,T1,K1)
249          T2 = T1 + DTL
250          IF(IK .EQ. 0) CALL KILV(NC,T2,PP(J),K2)
251          IF(IK .EQ. 1) CALL CORK(NC,K,BK,T2,K2)
252          IF(ITT .LE. 2 .OR. IL .EQ. 0) GO TO 540
253          IF(ICA .EQ. 1) CALL CORCA(X(1,J),CA)
254          IF(ICA .EQ. 2) CALL WILSON(NC,T1,X(1,J),CA,0,HEX)
255          IF(ICA .EQ. 3) CALL UNIFAC(NC,T1,X(1,J),0,CA,HEX)
256          LO 520 I=1,NC
257          K1(I) = K1(I) * CA(I)/CFV(I)
258      52) CONTINUE
259          IF(ICA .EQ. 2) CALL WILSON(NC,T2,X(1,J),CA,0,HEX)
260          IF(ICA .EQ. 3) CALL UNIFAC(NC,T2,X(1,J),0,CA,HEX)
261          DO 540 I=1,NC
262          K2(I) = K2(I) * CA(I)/CFV(I)
263      54) CONTINUE
264      C
265      C *** CALCULO DE LA TEMPERATURA DE BURBUJA EN CADA PLATO ***
266          CALL TBOTR(2,NC,T1,T2,K1,K2,X(1,J),TH(J))
267          IF(TH .EQ. 2) WRITE(6,*) 'TH(J)=', TH(J)
268          SOT = SOT + (TH(J)-TT(J))*2
269          DTP(J) = SOT
270      C
271      C *** DETERMINACION DE LA TEMPERATURA POR VARIACION LIMITADA ***
272          IF(ABS(TH(J)-TT(J)) .GT. DTL) THEN
273              TT(J) = TT(J) + FAT*(TH(J)-TT(J))
274          ELSE
275              TT(J) = TH(J)
276          END IF
277      55) CONTINUE
278      C
279          DO 600 J=1,NET
280      C *** CALCULO DE LAS ENTALPIAS Y DEL CALOR DE REACCION ***
281          IF(IK .EQ. 1) GO TO 560
282          CALL HGI(NC,TT(J),HGI)
283          CALL CLV(NC,TT(J),CLV)
284          IF(IL .EQ. 0) GO TO 555
285          IF(ICA .EQ. 1) CALL COPCA(X(1,J),CA)
286          IF(ICA .EQ. 2) CALL WILSON(NC,TT(J),X(1,J),CA,1,HEX)
287          IF(ICA .EQ. 3) CALL UNIFAC(NC,TT(J),X(1,J),1,CA,HEX)
288          IF(IK .EQ. 1) WRITE(6,*) 'CA(I)=' , ICA(I), I=1,NC)
289      55) CONTINUE
290          CALL HLI(X(1,J),HGI,CLV,HLP,HEX,HL(J))
291          GO TO 530
292      56) CONTINUE
293          CALL CORH(NC,TT(J),X(1,J),Y(1,J),1,HLP,HL(J),HG(J))
294      58) CONTINUE
295          IF(IR .EQ. 0) GO TO 590
296      C
297      C *** COEF. REACCIONANTES DE CADA COMP. EN CADA ETAPA ***
298          IF(IK .EQ. 1) CALL DENL(NC,TT(J),DLP)
299          CALL CDRH(NC,TT(J),X(1,J),VKL(J),HLP,RIJ,DRH(J))

```

```

360 VRE(J) = KID(I)
361 IF(IH.EQ.3) WRITE(6,*) 'VRE(J)=', VRE(J)
362 SRI(J) = 0.0
363 DO 400 I=1,NC
364 R(I,J) = RIJ(I)
365 SRI(J) = SRI(J) + RIJ(I)
366 60n CONTINUE
367 IF(IH.EQ.0) CALL KILV(NG,TT(J),PP(J),KID)
368 IF(IH.EQ.1) CALL CORR(NG,K,BK,TT(J),KID)
369 IF(IH.EQ.1) WRITE(6,*) 'KID(I)=', (KID(I), I=1,NC)
370 IF(IH.EQ.1) WRITE(6,*) 'CA(I)=', (CA(I), I=1,NC)
371 SYI(J) = 0.0
372 DO 420 I=1,NC
373 KI(I,J) = KID(I) + CA(I)/CFV(I)
374 Y(I,J) = KI(I,J) * X(I,J)
375 SYI(J) = SYI(J) + Y(I,J)
376 62n CONTINUE
377 C
378 C *** NORMALIZACION DE Y(I,J) ***
379 DO 440 I=1,NC
380 Y(I,J) = Y(I,J) / SYI(J)
381 IF(IH.EQ.2) WRITE(6,*) 'Y(I,J)=', Y(I,J)
382 64n CONTINUE
383 IF(IH.EQ.1) GO TO 655
384 IF(IH.EQ.0) GO TO 645
385 CALL SOLVER(PP(J),TT(J),Y(I,J),AM,PM)
386 ZV = 1.0
387 CALL REGRA(0.005,ZV,FZV)
388 C
389 C *** CALCULO DEL COEFICIENTE DE FUGACIDAD ***
390 CALL SOLVER(0,PP(J),Y(I,J),ZV,CFV,FH)
391 IF(IH.EQ.1) WRITE(6,*) 'CFV(I)=', (CFV(I), I=1,NC)
392 C
393 C *** CORRECCION DE 'K(I,J)' POR COEFS. DE FUGACIDAD ***
394 DO 442 I=1,NC
395 KI(I,J) = KID(I) + CA(I)/CFV(I)
396 642 CONTINUE
397 C
398 C *** ENTALPIA DEL VAPOR, COMO GAS REAL ***
399 CALL SOLVER(TT(J),PP(J),Y(I,J),ZV,BV,ZV,HF,HG(J))
400 GO TO 650
401 645 CONTINUE
402 C
403 C *** ENTALPIA DEL VAPOR, COMO GAS IDEAL ***
404 HSI(J) = 0.0
405 DO 450 I=1,NC
406 HSI(I) = HSI(I) + Y(I,J)*HSI(I)
407 65n CONTINUE
408 GO TO 650
409 655 CONTINUE
410 CALL CORR(NG,TT(J),X(I,J),Y(I,J),S,ALP,NG)+HG(J)
411 66n CONTINUE
412 C
413 C *** CALCULO DE LOS NUEVOS FLUJOS DE VAPOR 'V(I)' ***
414 DO 460 I=1,2*NR
415 V(I) = (Y(I)*G(I)+HF(J) + (L(I)-G(I))*H(L) - HF(L)
416 - (L(I)-1)*HL(I-1) - G(I)) / H(L,I)
417 68n CONTINUE
418 SW(I) = SP(I)
419 DO 720 I=1,NEF

```

```

363      S(L,I) = S(L,I-1) + SRI(I)
364 C
365 C *** FINISH OF SUBROUT FOR AN BALANCE DE MATERIA DESDE EL ***
366 C *** ESTADILADO HASTA EL PLATO 'J' ***
367 L(I) = (J+1) * D + SCS(J) + S(I)
368 IF(L(I) .LT. 0.0) WRITE(6,*) 'L(I) = ', L(I)
369 720 CONTINUE
370 C
371 C *** ANALISIS TERMODINAMICO EN EL COND. Y EN EL REPERV. ***
372 G(NET) = S(VI(1)*HG(NET) + L(NET)*L(NET) - L(NET)*L(NATR)
373 DC = (L(1)*G(1))*L(1) + V(1)*HG(1) - V(2)*HG(2)
374 GR = S(L,ET)
375 IF(L(1) .GT. 1) WRITE(6,*) 'ITX = ', ITT
376 GO TO 210
377 740 CONTINUE
378 C
379 C STOP
380 C
381 1000 FOR AT(1):H1,PS1,*** SIMULACION - DESPO ***1
382 1010 FOR AT(1):A13)
383 1020 FOR AT(1)::15X,*** DESTILACION EN PRESENCIA DE REACCIONES QUIMICAS
384 1 ***
385 1030 FOR AT(1)::12X, 'SISTEMA: ' //
386 1040 FOR AT(1)::12X, 'A13' - ('12,')
387 1050 FOR AT(1)::12X, 'NET = ',13, '12X, 'NG = ',13, '12X, '12X,
388 1 '12, '12X, 'D = ',F5.2, '12X, 'D = ',PE11.4, '12X,
389 2 'L(NET) = ',PE11.4, '12X, 'RF = ',PE11.4)
390 1120 FOR AT(1):H1, '15X, 'D', '1X, 'T', '1X, 'P', '1X, 'SQ', '1X, 'V', '1X,
391 1 '1, '1X, 'RL')
392 1140 FOR AT(1)::15X, '12, 'F10, '3, '4X, 'F10, '3, '6F12.5)
393 1060 FOR AT(1)::11, '1, 'D = ',PE11.3, '12, '11X, 'G', '1, 'PE11.3, '12,
394 1 '12X, 'ITT = ',13)
395 1160 FOR AT(1):H1, '12X, 'NP', '7X, '4a11)
396 1170 FOR AT(1):H1, '17X, 'NP', '6X, 'Y1', '9X, 'Y2', '9X, 'Y3', '9X, 'Y4')
397 1200 FOR AT(1):H1, '11X, 'NP', '9X, 'HG', '12X, 'HL', '13X, 'VRE', '12X, 'HPR',
398 1 '12X, 'S', '11X, 'SY:')
399 1180 FOR AT(1)::16X, '12, '11F11.5)
400 750 FOR AT(1)::16X, '12, '11F11.5)
401 1220 FOR AT(1)::11X, '12, '2F14, '2, '4F14.5)
402 END

```