

SIMULACION DEL FUNCIONAMIENTO DE UN SISTEMA DE SEPARACION L-V(G) MULTICOMPONENTE EN MULTITETAPAS

C. Chuquilín-Terán, J. Lombira-Echevarría, C. Vega-Ventocilla*,

Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química
Unidad de Post Grado
Av Venezuela s/n Lima-Perú

Abstract This work studies the simulation of multicomponent multistage L-V(G) separation systems in simple absorbers and absorbers with reboiler where the ideal behavior mixtures are considered, and the distillation processes whose mixtures with ideal or non ideal behavior could be considered. The simulation of these separations processes is carried out with the 2N Newton-Raphson numerical method. For non ideal mixtures is used the activity coefficient in the liquid phase, which is evaluated from the thermodynamic models such as Wilson, NRTL, UNIQUAC and UNIFAC.

In this work, the mathematical model and the computing program for the simulation of these separation processes are described. A variety of examples to test the functionality of this program have been used. The results obtained using this program are compared with those obtained using CHEMCAD III. Also, in order to study the influence on the convergence speed, sensitivity analysis for the initial temperature profile and the constants related to the independent variable increment were carried out. In distillation columns where non ideal behavior are considered, the sensitivity of the initial composition profile and the binary interaction parameters were analyzed. Finally, the influence of the operating variables in the quality of the product has also been obtained.

Key words : Simulation, Absorption, Distillation, Numerical Methods.

Resumen - En el presente trabajo se estudia la simulación de sistemas de separación L-V(G) multicomponente en multitapas para absorbedores simples y absorbedores con rehervidor, donde se consideran las mezclas con comportamiento ideal y los procesos de destilación cuyas mezclas pueden ser considerados con comportamiento ideal o no ideal. La simulación de dichos procesos de separación se realiza empleando el método numérico Newton-Raphson 2N. Para mezclas no ideales se utiliza el coeficiente de actividad en la fase líquida, el cual es evaluado a partir de los modelos termodinámicos: Wilson, NRTL, UNIQUAC y UNIFAC.

En este trabajo se describe el modelo matemático y el programa elaborado para la simulación de dichos procesos de separación. Una variedad de ejemplos han sido utilizados para probar la funcionalidad del programa. Los resultados obtenidos mediante el programa elaborado son comparados con los correspondientes al CHEMCAD III. Además, se ha llevado a cabo el análisis de sensibilidad para el perfil inicial de temperatura y las constantes referidas al incremento de las variables independientes con el propósito de ver su influencia en la velocidad de convergencia de la solución. En columnas de destilación donde se consideran comportamiento no ideal, son analizados la sensibilidad del perfil inicial de composición y los parámetros de interacción binario. Finalmente, se ha estudiado la influencia de las variables de operación en la calidad del producto obtenido.

Palabras clave : Simulación, Absorción, Destilación, Método Numérico.

INTRODUCCION

En la industria química son de gran importancia los procesos de separación para obtener un producto de alta pureza, entre los más utilizados se encuentran la absorción (**figura 1 y 2**) y la destilación (**figura 3**), los cuales se consideran en este trabajo de investigación. En la actualidad se dispone de un número de simuladores comerciales [10], siendo de gran importancia su utilidad académica así como en la industria de procesos; estos son capaces de modelar operaciones en estado estacionario [18], dinámico [18] y en los procesos batch [26]. Su aplicación se lleva a cabo en muchas áreas de la industria de procesos [4] tales como químicas, petroquímicas, bioprocesos, alimentos, minerales, papel, etc.

Las compañías consideran al modelamiento de los procesos como una tecnología estratégica [4]; puesto que, están ga-

nando beneficios con un modelamiento adecuado para mejorar una gama completa de necesidades a partir de la investigación y desarrollo de la operación en planta.

FUNDAMENTOS TEORICOS

Termodinámica del Equilibrio de Fases

Una mezcla multicomponente de dos fases L-V(G) está en equilibrio cuando cesa la transferencia neta de materia bajo las condiciones:

$$1 - T^V = T^L$$

$$2 - P^V = P^L$$

$$3 - \bar{f}_i^V = \bar{f}_i^L$$

Expresando esta última condición en términos de los coeficientes de fugacidad y actividad [25], se obtiene :

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^{oL} \quad (1)$$

* E-Mail : isabelveg@latinmail.com

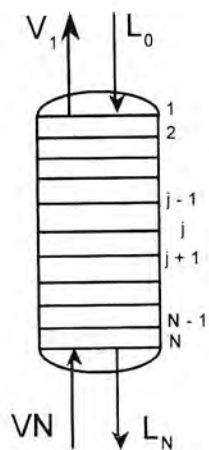


Figura 1 . Absorbedor Simple

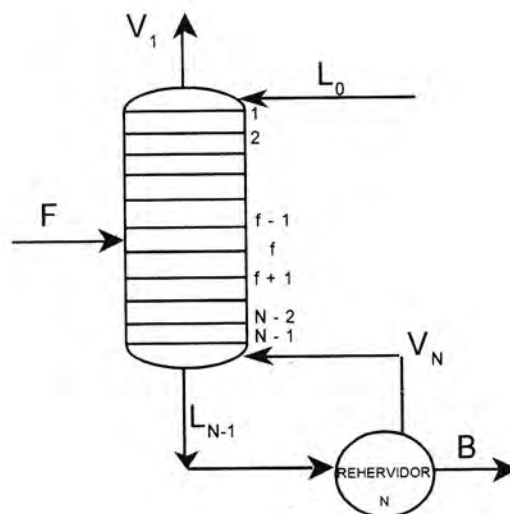


Figura 2 . Absorbedor con Rehervidor

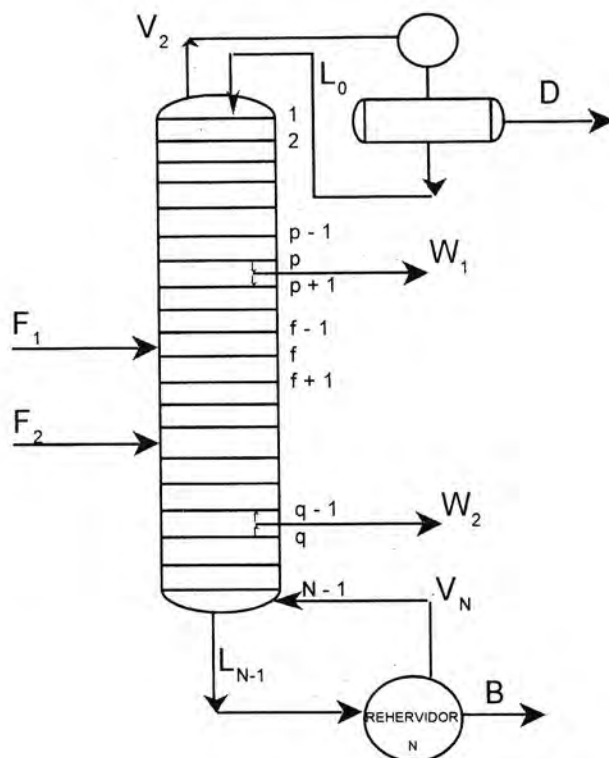


Figura 3. Columna de Destilación

Determinación de los Coeficientes de Actividad en la Fase Líquida

Los coeficientes de actividad expresan la desviación del comportamiento ideal [24], estos se relacionan al exceso de energía libre de Gibbs G^E , mediante la ecuación de Gibbs-Duhem

$$\ln \gamma_i = \left. \frac{\partial(G^E/RT)}{\partial x_i} \right|_{T,P,x_{j(j \neq i)}} \quad (2)$$

Por lo tanto, se utilizan los modelos termodinámicos para expresar G^E/RT en función de la composición y temperatura. Entre estos tenemos a las ecuaciones de Wilson[30], NRTL [25], UNIQUAC [1] y UNIFAC [7]; ver Apéndice.

Determinación de la Presión de Vapor y las Entalpías Molares Parciales

En este trabajo se utiliza la ecuación de Antoine para determinar la presión de vapor del componente i en cada etapa de la columna. Las entalpías molares parciales del componente i en la fase líquida se evalúan mediante:

$$\bar{h}_i = \bar{h}_i^d + \bar{h}_i^E \quad (3)$$

A partir de la ecuación de Gibbs-Helmholtz [14] y expresando G_i^E en términos de g_i

$$\left. \frac{\partial \ln g_i}{\partial T} \right|_{P,x} = - \frac{\bar{h}_i^E}{RT^2} \quad (4)$$

Simulación Matemática de los Procesos de Destilación y Absorción Multicomponente en Multietapas

Existen diversos métodos para la obtención de la solución de dichos procesos en estado continuo, entre los cuales tenemos al de Newton Multivariable [2,6,17,19,23], Newton Raphson 2N [12,14], Banda estrecha [8], relación [19], colocación ortogonal [20] y otros.

El modelo propuesto utiliza como base el método Newton-Raphson 2N, el cual se formula en términos de dos variables independientes por etapa [14]. Los procesos de absorción y destilación continua están definidas por las $N(2C+3)$ ecuaciones independientes que se muestran a continuación:

Relaciones de Equilibrio

$$\left. \begin{aligned} v_j &= K_j L_j V_j / L_j \\ \sum_{i=1}^c l_j &= L_j \quad (j=1,2 \dots N) \\ \sum_{i=1}^c v_j &= V_j \quad (i=1,2 \dots c) \end{aligned} \right\} \quad (5a)$$

Balances de Masa por Componente

$$v_{j+1,i} + l_{j-1,i} - v_{j,i} - l_{j,i} = 0 \quad (5b)$$

(j=1,2...N)
(i=1,2...c)

Balances de Energía

$$\sum_{i=1}^c [v_{j+1,i} H_{j+1,i} + l_{j-1,i} h_{j-1,i} - v_{j,i} H_{j,i} - l_{j,i} h_{j,i}] = 0 \quad (5c)$$

(j=1,2...N)

Las 2N variables independientes están definidas en función al sistema de separación (absorbedor simple, absorbedor con rehervidor y columna de destilación), por ejemplo para absorbedores se definen la temperatura T_j y la relación de flujos L_j/V_j , esta última es reemplazada por la nueva variable θ_j .

$$L_j/V_j = \theta_j(L_j/V_j)_a \quad (6)$$

$(L_j/V_j)_a \implies$ Relación de flujos asumidos inicialmente.

Las variables T_j y θ_j deben satisfacer simultáneamente las 2N funciones independientes:

$$f = [F_1 \dots F_N, G_1 \dots G_N]^T \quad (7)$$

De acuerdo al sistema que se trate se obtienen las funciones de equilibrio F_j (ecuaciones 18, 19, 20a y 20b), estas son obtenidas a partir de la ecuación (5a). Las funciones de energía G_j (ecuaciones 21, 22a, 22b y 23) son obtenidas a partir de los balances de energía, ecuación (5c).

A continuación se formula la ecuación de Newton-Raphson para resolver el sistema de ecuaciones con 2N variables independientes:

$$J\Delta X = -f \quad (8)$$

siendo:

$$\Delta X = [\Delta\theta_1 \dots \Delta\theta_N, \Delta T_1, \dots, T_N]^T$$

$\mathbf{f} = [F_1, \dots, F_N, G_1, \dots, G_N]^T$
 $\mathbf{J} \Rightarrow$ Jacobiano descrito por la ecuación (8a)

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial \theta_1} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial \theta_N} & \frac{\partial F_1}{\partial T_1} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial T_N} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial F_N}{\partial \theta_1} & \dots & \frac{\partial F_N}{\partial \theta_N} & \frac{\partial F_N}{\partial T_1} & \dots & \frac{\partial F_N}{\partial T_N} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial G_1}{\partial \theta_1} & \dots & \frac{\partial G_1}{\partial \theta_N} & \frac{\partial G_1}{\partial T_1} & \dots & \frac{\partial G_1}{\partial T_N} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial G_N}{\partial \theta_1} & \dots & \frac{\partial G_N}{\partial \theta_N} & \frac{\partial G_N}{\partial T_1} & \dots & \frac{\partial G_N}{\partial T_N} \end{bmatrix} \quad (8a)$$

La solución de las ecuaciones de Newton-Raphson 2N [12, 13] se realiza numéricamente, tomando como base el método Broyden [12, 14], ver Apéndice.

CARACTERÍSTICAS DEL MODELO PROPUESTO

- Absorbedores simples y con rehervidor en estado estacionario, para mezclas que no se alejan demasiado del comportamiento ideal.
- Columnas de destilación en estado estacionario, considerándose la no idealidad sólo en la fase líquida. Alimentaciones múltiples, cuyas condiciones térmicas pueden ser líquido saturado o subenfriado, vapor saturado o sobrecalentado y mezclas líquido-vapor.
- Múltiples salidas laterales.
- Las alimentaciones y salidas laterales pueden estar ubicadas en cualquier etapa de la columna.
- Condensador total o parcial.
- El número de etapas y de componentes está limitado por la memoria disponible en la computadora.
- La eficiencia de la etapa es considerada ideal.
- Los componentes de la mezcla tales como ácidos carboxílicos y electrolitos no son tratados en este trabajo.
- No se consideran los procesos con reacción química.
- Las columnas interconectadas no son tratados aquí.

Especificaciones del Método Numérico

Las derivadas de las funciones de energía y equilibrio con respecto a las variables independientes son evaluadas numéricamente.

FORMULACION DE LOS MODELOS MATEMÁTICOS QUE DESCRIBEN LA DESTILACION Y ABSORCION

Los modelos matemáticos que a continuación se describen, son utilizados en el programa.

De la ecuación (1) y considerando que la fase vapor presenta ligeras desviaciones del comportamiento ideal, se considera $\phi_{ji} = 1$

$$K_{ji} = \frac{\gamma_{ji} P_{ji}^o}{P_t} \quad (9)$$

Cuando se trata de soluciones ideales tanto en la fase líquida como vapor, se utilizan funciones polinomiales:

$$K_{ji} = a_1 + a_2 T_j + a_3 T_j^2 + a_4 T_j^3 \quad (10)$$

En los casos donde se consideran mezclas con comportamiento no ideal, se utilizan los modelos termodinámicos: WILSON, NRTL, UNIQUAC y UNIFAC en la evaluación de los coeficientes de actividad (ver Apéndice).

Determinación de la Temperatura de la Alimentación

Cuando sólo se conoce la condición térmica de la alimentación F , a partir de la ecuación (5a) se plantean las funciones de burbuja y rocío [14, 22] y sus respectivas derivadas

$$\left. \begin{aligned} f(T_F) &= K_{Fi} x_{Fi} - 1 \\ f'(T_F) &= x_{Fi} \frac{dK_{Fi}}{dT_F} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

$$\left. \begin{aligned} f(T_F) &= (y_{Fi}/K_{Fi}) - 1 \\ f'(T_F) &= - (y_{Fi}/K_{Fi}^2) \frac{dK_{Fi}}{dT_F} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

La temperatura del líquido y vapor saturado se determina a partir de las ecuaciones (11) y (12) respectivamente, mediante el método de Newton-Raphson. El cálculo de K_{Fi} y dK_{Fi}/dT_F depende del tipo de comportamiento considerado en la mezcla. Cuando se trata de mez.

clas no ideales se utilizan los modelos termodinámicos para evaluar las derivadas de los coeficientes de actividad con respecto a la temperatura (**ver Apéndice**). Para soluciones ideales se derivan las expresiones polinomiales (ecuación 10).

Determinación de los Flujos por Componente v_{ji}

El sistema de ecuaciones lineales en v_{ji} , resulta de los balances de materia por componente [13,14,28], ecuación (5b) y la relación de equilibrio:

$$l_{ji} = Ab_{ji} v_{ji} \tag{13}$$

donde

$$Ab_{ji} = \frac{L_j}{K_{ji} V_j} = \frac{\theta_j (L_j/V_j)_a}{K_{ji}}$$

Obteniéndose:

$$A_i v_i = -g_i \tag{14}$$

Esta ecuación matricial se resuelve mediante las fórmulas de recurrencia de Thomas [14]. $A_i \implies$ matriz tridiagonal de coeficientes Ab_{ji} .

$$v_i = [v_{1i}, v_{2i}, v_{3i}, \dots, v_{Ni}]^T$$

$$g_i = [l_{0i}, 0..0, vF_{ji}, LF_{ji}, 0..0, vN_i]^T$$

La matriz A_i contiene Ab_{ji} y r_{ji}

donde $r_{ji} = 1 + Ab_{ji}$

Para $j = p$ (plato donde sale W_j) se obtiene:

$$r_{ji} = 1 + Ab_{ji} \left(1 + \frac{W_j}{L_j}\right); \quad W_j \implies \text{liq.}$$

$$r_{ji} = 1 + Ab_{ji} \frac{W_j}{V_j}; \quad W_j \implies \text{vapor}$$

Determinación de los Flujos Globales V_j y L_j

Similar al caso anterior, se plantea el sistema de ecuaciones lineales en V_j [13,14,28], obteniéndose:

$$RV = -F \tag{15}$$

siendo:

$$V = [V_{1j}, V_{2j}, V_{3j}, \dots, V_{Nj}]^T$$

$R \implies$ matriz tridiagonal de coeficientes R_{ji} .

$$R_{ji} = \theta_j (L_j/V_j)_a \tag{15a}$$

Reemplazando (15a) en la ec. (6)

$$L_j = R_{ji} V_j \tag{15b}$$

Cuando se especifica W se obtiene:

$$F = [L_0, 0..0, VF_j, LF_j, 0..0, W_j, 0..0, VN_j]^T \tag{15c}$$

Cuando se especifica la relación W/L_p ó W_j/V_p , se obtiene:

$$F = [L_0, 0..0, VF_j, LF_j, 0..0, VN_j]^T \tag{15d}$$

Determinación de las entalpías en la Fase Vapor y Líquida

Las entalpías de los componentes puros H_{ji} y h_{ji} en la fase vapor y líquida respectivamente, se evalúan por medio de expresiones polinomiales en función de la temperatura.

$$H_{ji} = b1_j + b2_j T_j + b3_j T_j^2 + b4_j T_j^3 \tag{16}$$

$$h_{ji} = c1_j + c2_j T_j + c3_j T_j^2 + c4_j T_j^3 \tag{17}$$

Para mezclas consideradas con comportamiento ideal, la entalpía molar parcial de i está determinado por la entalpía del componente puro.

Cuando se consideran comportamiento no ideal, se evalúa la entalpía de exceso por componente, ésto implica obtener la derivada de $\ln g$ con respecto a la temperatura (**ver Apéndice**).

Determinación de las Funciones de Equilibrio

Las funciones de equilibrio para los casos de absorbedores simples, absorbedores con rehervidor y columnas de destilación se determinan mediante la ecuación (5a), los algoritmos obtenidos se agrupan en:

Absorbedores Simples y con Rehervidor

$$F_j = \frac{1}{V_j} \sum_{i=1}^c (1/K_{ji} - 1) v_{ji} \quad (j=1, \dots, N) \tag{18}$$

Columnas de Destilación

$$F_j = \frac{1}{V_j} \sum_{i=1}^c (1/K_{ji} - 1) v_{ji} \quad (j=2, \dots, N) \tag{19}$$

Condensador Parcial

$$F_j = \frac{1}{D} \sum_{i=1}^c (1/K_{ji} - 1) d_i \quad (j=1) \tag{20a}$$

Condensador Total

$$F_j = \frac{1}{D} \sum_{i=1}^c (K_{ji} - 1) d_i \quad (j=1) \tag{20b}$$

Determinación de las Funciones de Energía

Estas funciones son obtenidas a partir del balance de energía en cada etapa de la columna, ecuación (5c).

Absorbedores Simples, Absorbedores con Rehervidor y Columnas de Destilación

$$G_j = \frac{\sum_{i=1}^c (v_{ji} H_{ji} + l_{ji} h_{ji}) + Q_c}{\sum_{i=1}^c v_{j+1,i} H_{j+1,i} + l_{oi} h_{oi}} - 1 \quad (j=1) \quad (21)$$

Para los procesos de destilación: $v_j H_j = d_j H D_j$

Absorbedores Simples, Absorbedores con Rehervidor y Columnas de Destilación

Si W_j es líquido

$$G_j = \frac{\sum_{i=1}^c [v_{ji} H_{ji} + l_{ji} h_{ji} (1 + RW_j + (W_j/L_j))]}{\sum_{i=1}^c (v_{j+1,i} H_{j+1,i} + l_{j-1,i} h_{j-1,i} + v_{Fj+1,i} HF_{j+1,i} + l_{Fj} h_{Fj})} - 1 \quad (j=2,3 \dots N-1) \quad (22a)$$

Si W_j es vapor

$$G_j = \frac{\sum_{i=1}^c [v_{ji} H_{ji} (1 + RW_j + (W_j/V_j)) + l_{ji} h_{ji}]}{\sum_{i=1}^c (v_{j+1,i} H_{j+1,i} + l_{j-1,i} h_{j-1,i} + v_{Fj+1,i} HF_{j+1,i} + l_{Fj} h_{Fj})} - 1 \quad (j = 2,3 \dots N-1) \quad (22b)$$

Absorbedores Simples, Absorbedores con Rehervidor y Columnas de Destilación

$$G_j = \frac{\sum_{i=1}^c (v_{ji} H_{ji} + l_{ji} h_{ji})}{\sum_{i=1}^c (v_{j+1,i} H_{j+1,i} + v_{N_i} H_{N_i}) + Q_c} - 1 \quad (j = N) \quad (23)$$

Determinación de las Derivadas Parciales de las Funciones.

Absorbedor Simple

Cuando se especifica la presión P_t , los flujos por componente del gas que ingresa a la columna $\{v_N\}$, su temperatura T_N , los flujos por componente del líquido que entra a la columna $\{l_o\}$, su temperatura T_o , N y la relación de flujos L/V , las variables independientes son:

$$X = [\theta_1 \dots \theta_N, T_1 \dots T_N]^T \quad (24)$$

El Jacobiano es expresado por la ecuación (8a).

Absorbedor con Rehervidor

Especificación N° 1

Si se especifica P_t , F , $\{X_i\}$, condición térmica de F_i , $\{l_o\}$, T_o , ff_j , N , Q_R y la relación de flujos L/V ; las variables independientes son similares a la ecuación (8a).

Especificación N° 2

Si se especifica P_t , F , $\{X_i\}$, condición térmica de F_i , $\{l_o\}$, T_o , ff_j , N , corriente de fondo B ó V_N/B y la relación de flujos L/V ; las variables independientes son:

$$X = [\theta_1 \dots \theta_{N-1}, Q_R, T_1 \dots T_N]^T \quad (25)$$

por lo tanto en el Jacobiano, el componente $\partial F_i / \partial \theta_N$ es reemplazado por $\partial F_i / \partial Q_R$ y el componente $\partial G_i / \partial \theta_N$ por $\partial G_i / \partial Q_R$.

Columna de Destilación

Especificación N° 1

Si se especifica P_t , F , $\{X_i\}$, condición térmica de F_i , ff_j , N , Q_C , Q_R y la relación de flujos L/V , las variables independientes son similares a la ecuación (8a).

Especificación N° 2

Cuando se especifica P_t , F , $\{X_i\}$, condición térmica de F_i , ff_j , N , relación de reflujo L_o/D , relación de flujos L/V y el flujo de fondo B ó V_N/B ; las variables independientes son:

$$X = [Q_C, \theta_2 \dots \theta_{N-1}, Q_R, T_1 \dots T_N]^T \quad (26)$$

Por tanto, en el Jacobiano (ec. 8a), los componentes $\partial F_i / \partial \theta_1$ y $\partial G_i / \partial \theta_1$ son reemplazados por $\partial F_i / \partial Q_C$ y $\partial G_i / \partial Q_C$ respectivamente, así mis-

mo los componentes $\partial F_i / \partial \theta_N$ y $\partial G_i / \partial \theta_N$ son reemplazados por $\partial F_i / \partial Q_R$ y $\partial G_i / \partial Q_R$ respectivamente. Además pueden darse combinaciones de estas especificaciones.

Las derivadas de las funciones F_i se determinan de la siguiente forma:

$$\frac{\partial F_i}{\partial \theta_i} = \frac{F_i(\theta_i + h_\theta) - F_i(\theta_i)}{h_\theta} \quad (27)$$

$$h_\theta = (\lambda \theta) \theta_i$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial Q_C} = \frac{F_i(Q_C + h_{QC}) - F_i(Q_C)}{h_{QC}} \quad (28)$$

$$h_{QC} = (\lambda QC) Q_C$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial Q_R} = \frac{F_i(Q_R + h_{QR}) - F_i(Q_R)}{h_{QR}} \quad (29)$$

$$h_{QR} = (\lambda QR) Q_R$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial T_i} = \frac{F_i(T_i + h_T) - F_i(T_i)}{h_T} \quad (30)$$

$$h_T = (\lambda T) T_i$$

FORMULACION DEL PROGRAMA

En la formulación del programa se ha utilizado el lenguaje de programación Quick-Basic 7.1 y una PC Pentium III con 450 MHz de velocidad. El programa elaborado realiza las siguientes funciones:

Almacenamiento de Datos.- Los datos necesarios para la funcionalidad del programa, tales como, especificaciones del sistema desde el punto de vista estructural y las características físicas y termodinámicas de la mezcla, se ingresan mediante un archivo de datos, el cual presenta tres opciones: crear un archivo, acceder al archivo existente o modificar el archivo.

Simulación del Proceso de Separación.- Mediante los modelos matemáticos que describen el proceso de separación, se elabora un procedimiento de cálculo para la determinación de los perfiles de temperatura, flujos globales V_j , L_j y de composiciones x_{ji} e y_{ji} .

Presentación de los Resultados.- En esta última parte se presentan las siguientes opciones: graficar o imprimir los perfiles finales de:

temperatura, flujos globales V_j y L_j ; y perfil de composiciones en la fase líquida x_{ji} y en la fase vapor y_{ji} .

FUNCIONALIDAD DEL PROGRAMA

La funcionalidad del programa se ha probado mediante una serie de ejemplos para cada uno de los sistemas en estudio; sin embargo para esta publicación se han seleccionado algunos de ellos, los cuales muestran la versatilidad del programa en la variedad de especificaciones de las variables de operación, tales como: alimentaciones múltiples, condición térmica de la alimentación, salidas laterales, tipo de condensador, corriente de fondos, relación B/V_N , etc. En las **tablas 1 y 2** se muestran los ejemplos para absorbedores simples y con rehervidor, y en las **tablas 3 y 4** se presentan los ejemplos para columnas de destilación, considerándose comportamiento ideal en los **ejemplos 5 y 6** y no ideal en los restantes.

Inicialmente se presenta un menú con las opciones de:

- crear un archivo,
- acceder a uno existente
- modificar el archivo existente.

Luego se realiza la simulación del proceso de separación mediante un procedimiento iterativo, para lo cual se asume inicialmente las variables independientes: $T_{j,M}$ y L_j/V_j . Cuando se considera mezclas con comportamiento no ideal, se asume además, el perfil inicial de composiciones en la fase líquida x_{ji} . En las **tablas 2 y 4** se presentan los valores asumidos inicialmente de las variables independientes, así mismo en el **diagrama 1** se muestra el procedimiento seguido para la obtención de los perfiles de temperatura, velocidades de vapor y composiciones.

Durante la simulación se muestra en la pantalla, el número de iteración, su correspondiente perfil de temperatura $T_{j,M}$ y el factor $\theta_{j,M}$. Esto se aprecia hasta que se alcance la convergencia con el grado de precisión previamente especificado en el archivo de datos. Finalmente en la pantalla se muestra un menú para la presentación de los resultados.

Los parámetros de interacción binaria de las ecuaciones de WILSON, NRTL, UNIQUAC y UNIFAC fueron obtenidos de las referencias [3,5, 11,16,24].

Los resultados obtenidos mediante el programa desarrollado se han comparado con los del CHEMCAD III, el cual presenta dos resultados.

TABLA 1. FORMULACIÓN DE EJEMPLOS PARA ABSORBEDORES SIMPLES Y CON REHERVIDOR

| COMPTE. | EJEMPLO N° | | | | | | | |
|----------------------------------|----------------------|----------------------|--------|-------|---------------------------|---------|-----------------|------------------------|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | |
| | Absorbedor Simple | | | | Absorbedor con Rehervidor | | | |
| | VN | Lo | VN | Lo | FX _i | Lo | FX _i | Lo |
| CO ₂ | 0.21332 | 0.0 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| N ₂ | 0.08264 | 0.0 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| CH ₄ | 40.2336 | 0.0 | 0.453 | 0.0 | 36.2873 | 0.0 | 15.8757 | 1.07×10 ⁻¹² |
| C ₂ H ₆ | 3.0275 | 0.0 | 1.814 | 0.0 | --- | 0.0 | 0.9071 | 3.429×10 ⁻⁹ |
| C ₃ H ₈ | --- | --- | --- | --- | 3.0209 | --- | 1.3607 | 6.891×10 ⁻⁵ |
| C ₄ H ₁₀ | 1.2603 | 6.8×10 ⁻⁴ | 4.535 | 0.0 | --- | 0.0 | 2.2679 | 3.034×10 ⁻⁴ |
| 1-C ₄ H ₁₀ | 0.2891 | 2.7×10 ⁻⁴ | --- | --- | 3.0209 | --- | 0.4535 | 1.045×10 ⁻² |
| n-C ₄ H ₁₀ | 0.16578 | 5.8×10 ⁻⁴ | 6.803 | 0.0 | --- | 0.0 | 2.2679 | 2.760×10 ⁻² |
| 1-C ₅ H ₁₂ | 0.05252 | 0.00303 | --- | --- | 3.0209 | --- | 6.8038 | 0.33230 |
| n-C ₅ H ₁₂ | 0.0229 | 0.00276 | 9.071 | 0.0 | --- | --- | 4.5359 | 3.99823 |
| C ₆ H ₁₄ | 0.00662 | 0.0678 | --- | --- | --- | --- | 9.0718 | 13.00538 |
| C ₇ H ₁₆ | 0.00367 | 0.2601 | --- | --- | --- | --- | 0.9071 | 4.71826 |
| C ₈ H ₁₈ | 9.0×10 ⁻⁴ | 0.8261 | 0.0 | 31.75 | --- | 13.6077 | 0.4535 | 4.0824 |
| C ₉ H ₂₀ | 0.0 | 0.7650 | --- | --- | 0.0 | --- | 0.4535 | 5.57646 |
| C ₁₀ H ₂₂ | 0.0 | 0.9352 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| TOTAL | 45.3591 | 2.8618 | 22.679 | 31.75 | 45.3501 | 13.6077 | 45.3592 | 31.75 |

TABLA 2. CONDICIONES OPERACIONALES PARA ABSORBEDORES SIMPLES Y CON REHERVIDOR

| EJEMPLOS N° | ESPECIFICACIONES |
|-------------|---|
| 1 | N° de etapas = 8, N° de componentes = 14, P = 5.515x10 ³ kPa, L ₀ = 2.8618 kmol/h, T ₀ = 257.16 K, V _N = 45.3591 kmol/h, T _N = 255.55 K Variab les Iniciales: T _{1,i} = [450-450]K, V _{1,i} = [41.22-41.22]kmol/h Constantes Asumidas: λT = 0.5, λθ = 0.001, e = 1x10 ⁵ |
| 2 | N° de etapas = 8, N° de componentes = 6, P = 2.068x10 ³ kPa, L ₀ = 3) 7514 kmol/h T ₀ = 450 K, V _N = 22.6796 kmol/h, T _N = 461.11 K Variab les Iniciales: T _{1,i} = [450-450]K, V _{1,i} = [36.28-36.28]kmol/h Constantes Asumidas: λT = 0.5, λθ = 0.001, e = 1x10 ⁵ |
| 3 | N° de etapas = 10 (incluye rehervidor), N° compres = 5, P = 2.757x10 ³ kPa N° Alimentaciones = 1, F entra en la etapa 6, Cond. Térm. de F = Vapor Sat., TF(assum) = 277.77K, N° de Salidas Laterales = 1, W ₁ = 6.8038 kmol/h, Cond. Térmica W ₁ = líquido, W ₁ sale de la etapa 9, T ₀ = 305.5 K, L ₀ = 13.607 kmol/h, QR = 1.916416 x10 ⁶ cal/h Variab les Iniciales: T _{1,i} = [300-380]K, V _{1,i} = [36.28-36.28]kmol/h, L ₁ /V ₁ = 1 Constantes Asumidas: λT = 0.58, λθ = 0.068, e = 5x10 ⁵ |
| 4 | N° de etapas = 12 (incluye rehervidor), N° compres = 12, P = 2.068x10 ³ kPa N° Alimentaciones = 1, F entra en la etapa 7, Cond. Térm. F = Vapor, TF = 402.65 K, N° de Sal. Laterales = 1, W ₁ = 4.5359 kmol/h, Cond. Térmica de W ₁ = líquido, W ₁ sale de la etapa 10, T ₀ = 475.06 K, L ₀ = 31.7514 kmol/h, B/V _N = 1.435 Variab les Iniciales: T _{1,i} = [368.3-438.8]K, V _{1,i} = [26.76-31.75]kmol/h, QR(1) = 226.94x10 ⁶ cal/h Constantes Asumidas: λT = 0.17, λθ = 0.17, λQR = 6, e = 1x10 ⁵ |

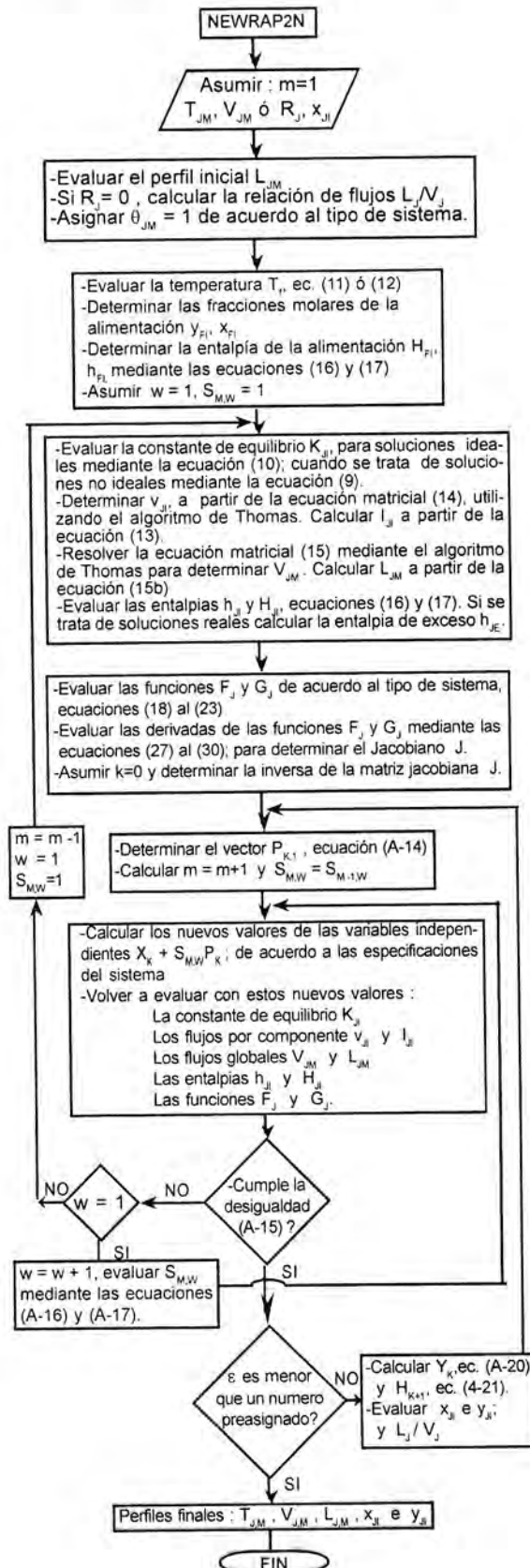
TABLA 3. FORMULACIÓN DE EJEMPLOS PARA COLUMNAS DE DESTILACIÓN

| COMPONENTES | Comportamiento Ideal | | Comportamiento No Ideal | | |
|----------------------------------|----------------------|------------------|-------------------------|-----------------|-------|
| | EJEMPLO N° | | | | |
| | 5 | | 6 | 7 | 8 |
| | FIX | EXX ₁ | FX ₁ | FX ₁ | FX |
| CH ₄ | 0.9971 | 0.0 | 0.9971 | --- | --- |
| C ₂ H ₆ | 4.5359 | 0.0 | 4.5359 | --- | --- |
| C ₃ H ₈ | 2.7215 | 0.4535 | 2.7215 | --- | --- |
| C ₄ H ₁₀ | 5.4431 | 3.1751 | 5.6699 | --- | --- |
| i-C ₅ H ₁₂ | 0.4535 | 1.8143 | 1.5875 | --- | --- |
| n-C ₅ H ₁₂ | 1.367 | 7.7110 | 6.8038 | --- | --- |
| n-C ₆ H ₁₄ | 0.2267 | 6.8945 | 6.8945 | --- | --- |
| C ₆ H ₁₄ | 0.0 | 4.0823 | 5.1255 | --- | --- |
| C ₇ H ₁₆ | 0.0 | 2.0411 | 4.0823 | --- | --- |
| C ₈ H ₁₈ | 0.0 | 1.9504 | 3.6555 | --- | --- |
| METANOL | --- | --- | --- | 50.0 | 50.0 |
| ETANOL | --- | --- | --- | 20.0 | --- |
| ACETONA | --- | --- | --- | --- | 20.0 |
| AGUA | --- | --- | --- | 30.0 | 40.0 |
| TOTAL | 15.6489 | 28.1227 | 42.1840 | 100.0 | 100.0 |

TABLA 4. CONDICIONES OPERACIONALES PARA COLUMNAS DE DESTILACIÓN

| EJEMPLOS | ESPECIFICACIONES |
|----------|---|
| 5 | N°Etapas = 21 (condensador y rehervidor), N°Comptes = 10, P = 1.825x10 ³ kPa, N°Alim = 2, Cond. Térm. F1 = Vapor Sat., Cond. Térm. F2 = Liq. Sat., TF1(assum) = 300 K, TF2(assum) = 333.3 K, F1 entra en la etapa 3, F2 entra en la etapa 13, D = 10.4326 kmol/h, Tipo de Cond = parcial, N°Salidas Laterales = 1, W ₁ = 6.8038 kmol/h, Cond. Térm. W ₁ = Líquido, W ₁ sale de la etapa 4 Variab les Iniciales: T _{1,i} = [310-419.4]K, V _{1,i} = [36.28-36.28]kmol/h, L ₁ /V ₁ = 1, QR(1) = 201.72x10 ⁶ cal/h, QQ(1) = 252.16x10 ⁶ cal/h. Constantes Asumidas: λT = 0.9, λθ = 0.5, λQR = 0.1, λQC = 0.1, e = 7x10 ⁶ |
| 6 | N°Etapas = 13 (condensador y rehervidor), N°Comptes = 10, P = 2.068x10 ³ kPa, N°E Alim = 1, F entra en la etapa 6, Cond. Térm. F = Liq. Sat., TF(assum) = 300 K, L ₀ /D = 2.25, B/V _N = 2825, Tipo de Condensador = parcial, N°Sal. Lat = 1, W ₁ = 11.3398 kmol/h, Cond. Térm. W ₁ = Líquido, W ₁ sale de la etapa 10 Variab les Iniciales: T _{1,i} = [277.7-433.3]K, V _{1,i} = [40.82-40.82]kmol/h, L ₁ /V ₁ = 1, QR(1) = 151.29x10 ⁶ cal/h, QQ(1) = 252.16x10 ⁶ cal/h. Constantes Asumidas: λT = 0.15, λθ = 0.01, λQR = 0.01, λQC = 0.01, e = 1x10 ⁵ |
| 7 | N°Etapas = 20 (condensador y rehervidor), N°Comptes = 3, P = 1 atm, N°E Alim = 1, F entra en la etapa 10, Cond. Térm. F = Líquido Sat., TF = 345 K, D = 50 mol/h, L ₀ /D = 3.5, Tipo de Condensador = total WILSON Variab les Inic.: T _{1,i} = [318-370]K, L ₁ /V ₁ = 1, QR(1) = 2x10 ⁶ cal/h, QC(1) = 7x10 ⁴ cal/h, x ₁ = [4. 1], x ₂ = [4. 2], x ₃ = [2. 7], Constes. Asum.: λT = 0.2, λθ = 0.07, λQR = λQC = 0.01, e = 5x10 ⁶ . NRTL Variab les Inic.: T _{1,i} = [320-370]K, L ₁ /V ₁ = 1, QR(1) = QC(1) = 1x10 ⁶ cal/h, x ₁ = [4. 1], x ₂ = [4. 2], x ₃ = [2. 7], Constes. Asum.: λT = 0.2, λθ = 0.05, λQR = λQC = 0.01, e = 1x10 ⁶ . UNIQUAC Var. Inic.: T _{1,i} = [320-370]K, L ₁ /V ₁ = 1, QR(1) = QC(1) = 1x10 ⁶ cal/h, x ₁ = [4. 1], x ₂ = [4. 2], x ₃ = [2. 7], Constes. Asum.: λT = 0.9, λθ = 0.07, λQR = λQC = 0.01, e = 1x10 ⁵ . UNIFAC Variab. Inic.: T _{1,i} = [318-375]K, L ₁ /V ₁ = 1, QR(1) = 5x10 ⁴ cal/h, QC(1) = 7x10 ⁴ cal/h, x ₁ = [4. 1], x ₂ = [4. 2], x ₃ = [2. 7], Constes. Asum.: λT = 0.2, λθ = 0.05, λQR = λQC = 0.01, e = 5x10 ⁶ |
| 8 | N°Etapas = 20 (condensador y rehervidor), N°Comptes = 3, P = 1 atm, N°E Alim = 1, F entra en la etapa 10, Cond. Térm. F = Líquido, TF = 323.15 K, N°Salidas Laterales = 2, L ₀ /D = 2, D = 30 mol/h, Tipo de Condensador = parcial, W ₁ = 10 mol/h, Condición Térmica W ₁ = Líquido, W ₁ sale de la etapa 5, W ₂ = 10 mol/h, Condición Térmica W ₂ = Vapor, W ₂ sale de la etapa 15 |

DIAG. 1. DETERMINACIÓN DE LOS PERFILES FINALES DE TEMPERATURA $T_{j,M}$, FLUJOS $V_{j,M}$, $L_{j,M}$ Y COMPOSICIONES $X_{j,i}$, E $Y_{j,i}$



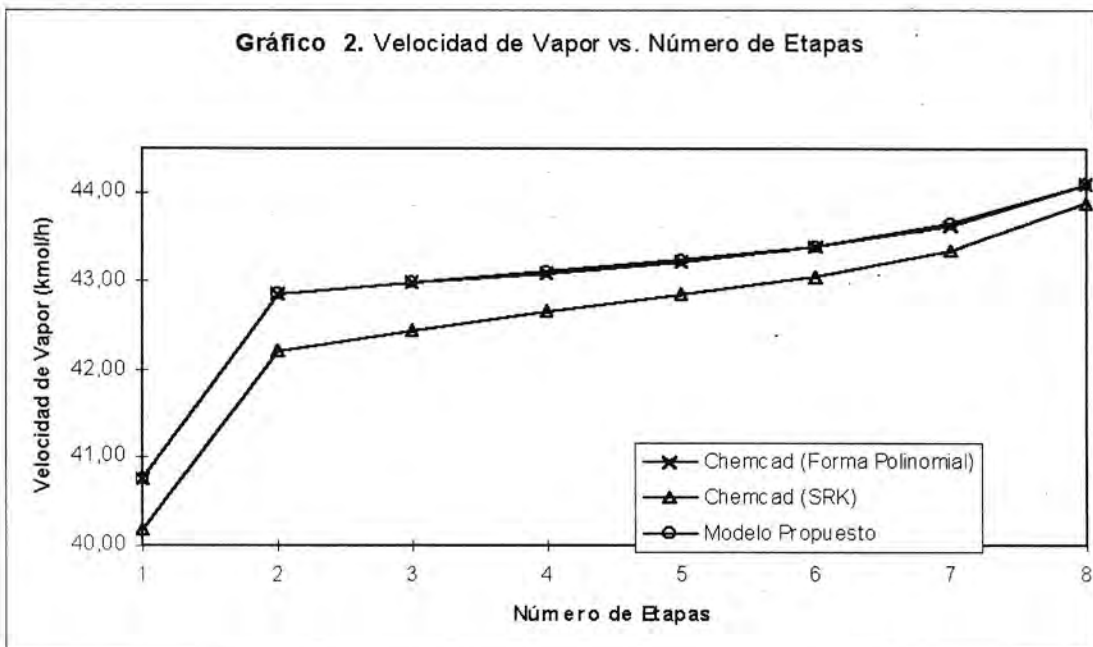
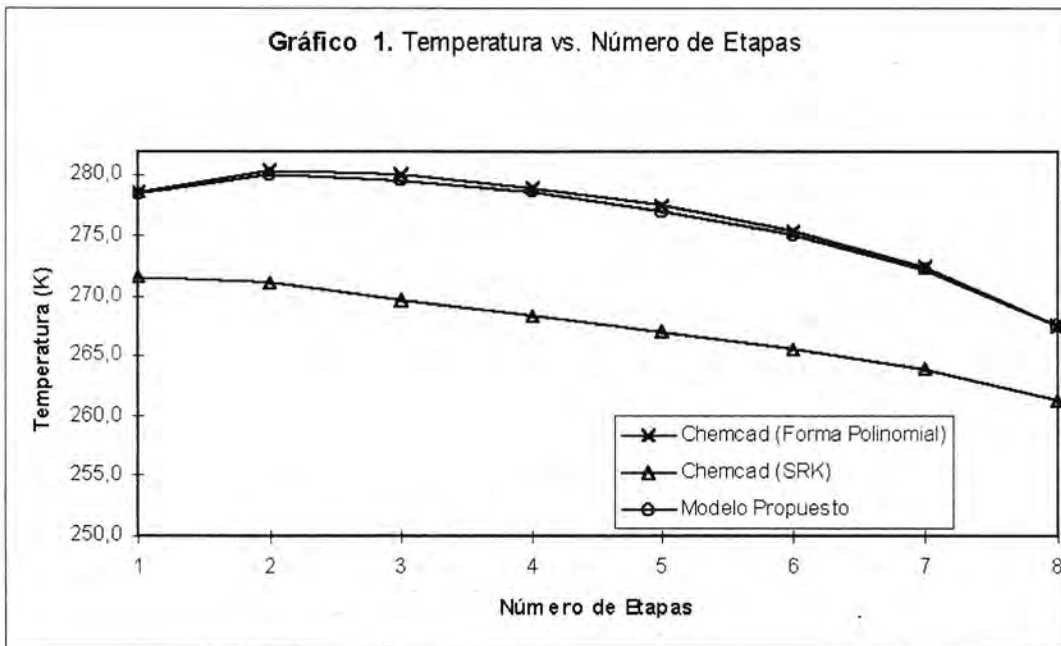
PRESENTACION DE RESULTADOS Y DISCUSION

Simulación en Absorbedores Simples

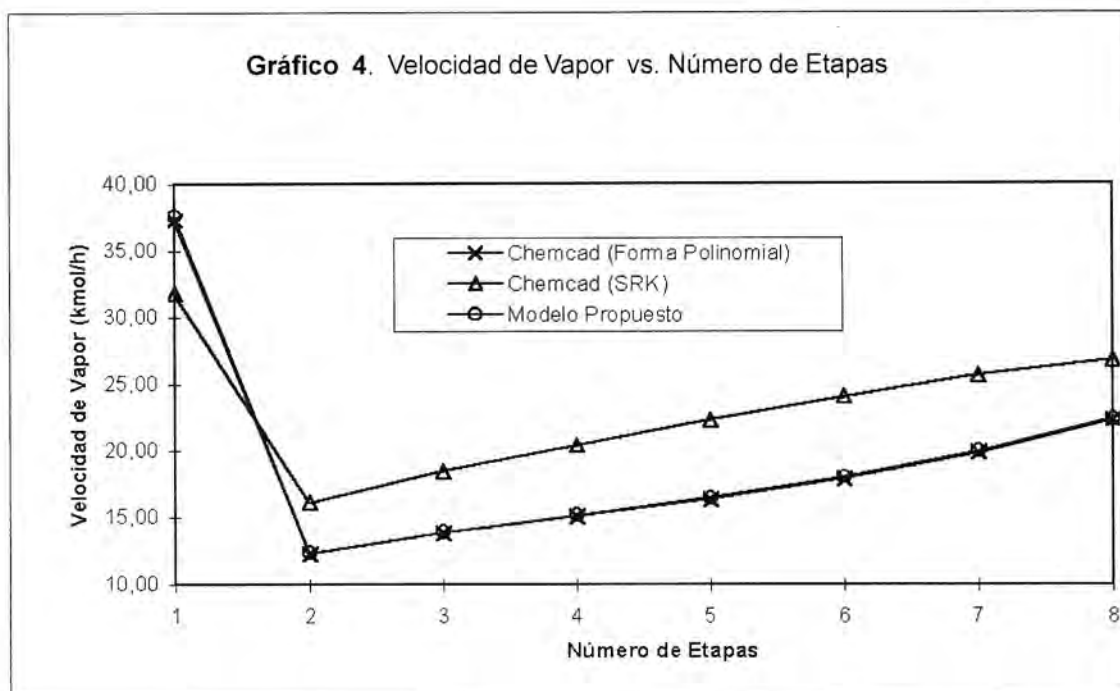
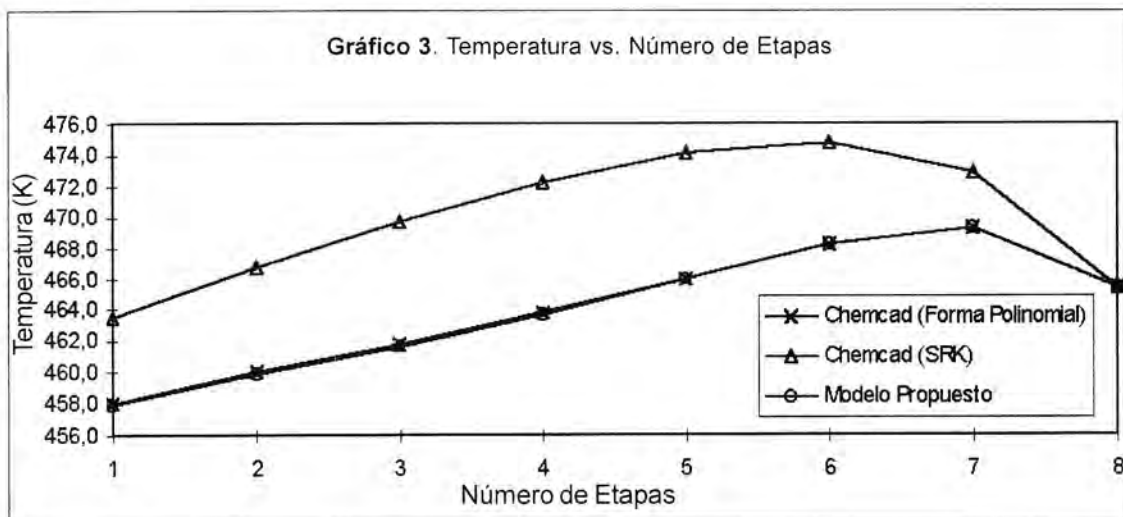
En los **gráficos 1 y 3** se presentan los perfiles de temperatura para los ejemplos 1 y 2 respectivamente y en los **gráficos 2 y 4** sus correspondientes perfiles de las velocidades de vapor, en los cuales se observa un comportamiento similar con los obtenidos por el CHEMCAD III.

Estos son ejemplos típicos de absorbedores, donde los componentes tratados son hidrocarburos. En la simulación de los ejemplos desarrollados se ha utilizado un grado de precisión en la convergencia de 1×10^{-5} , obteniéndose soluciones con 13 iteraciones para el **ejemplo 1** y 9 iteraciones para el **ejemplo 2**; con tiempos de ejecución de 3 y 2 segundos respectivamente.

Ejemplo 1



Ejemplo 2



Simulación en Absorbedores con Rehervidor

Los perfiles de temperatura se presentan en las **gráficas 5 y 7** para los **ejemplos 3 y 4** respectivamente, y las velocidades de vapor en los **gráficos 6 y 8**, observándose sólo en algunas etapas de la columna ligeras variaciones del modelo propuesto con respecto a los valo-

res del CHEMCAD III. La velocidad de convergencia es lenta para el **ejemplo 3** puesto que se necesita 50 iteraciones para alcanzar la convergencia con precisión $\varepsilon = 5 \times 10^{-5}$ y 9 segundos de tiempo de ejecución. En cambio para el **ejemplo 4** se necesitó 17 iteraciones y 6 segundos para alcanzar la convergencia con un grado de precisión de 1×10^{-5} .

Ejemplo 3

Gráfico 5. Temperatura vs. Número de Etapas

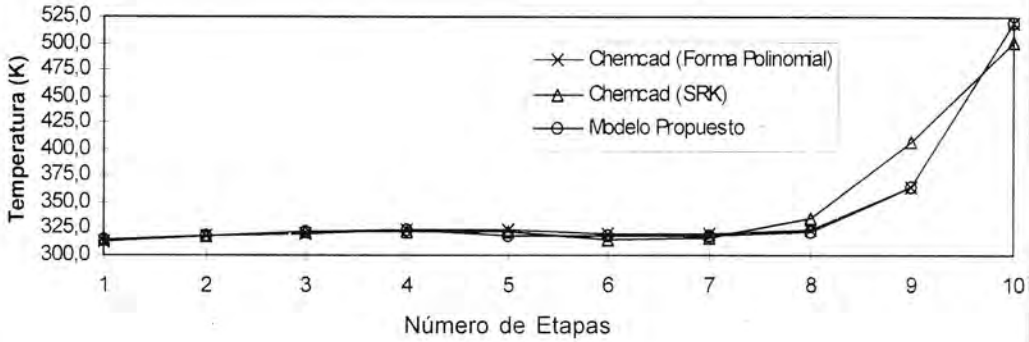
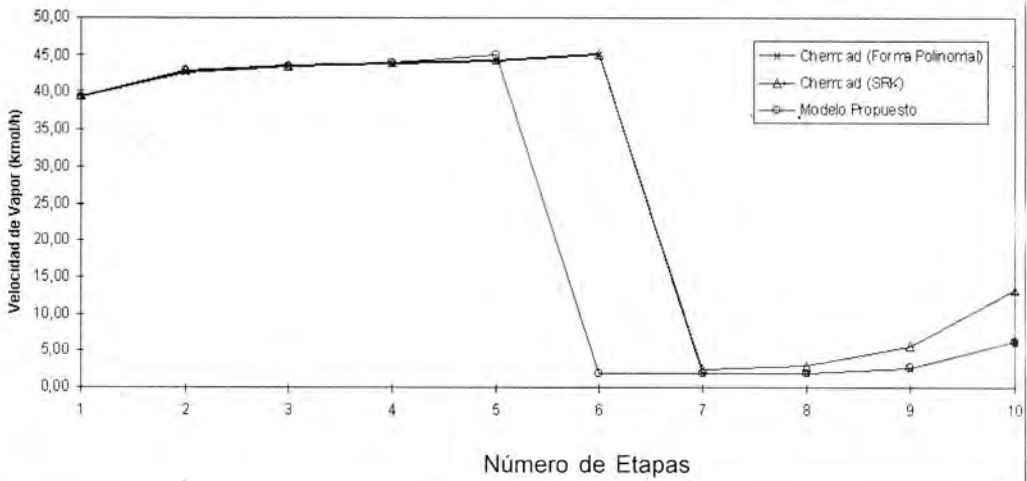


Gráfico 6. Velocidad de Vapor vs. Número de Etapas



Ejemplo 4

Gráfico 7. Temperatura vs. Número de Etapas

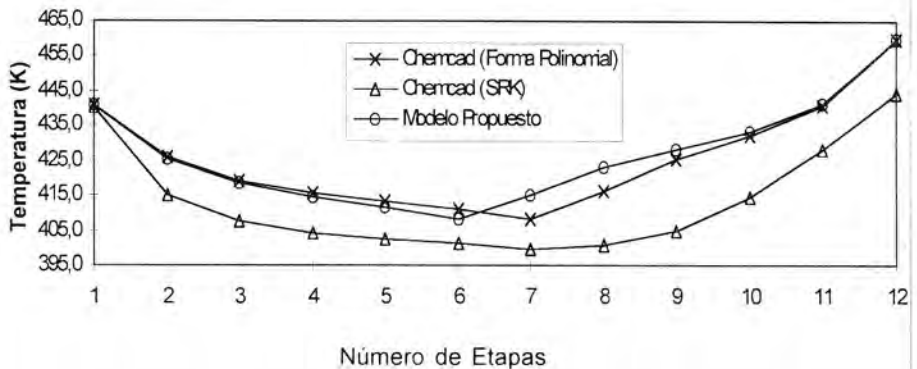
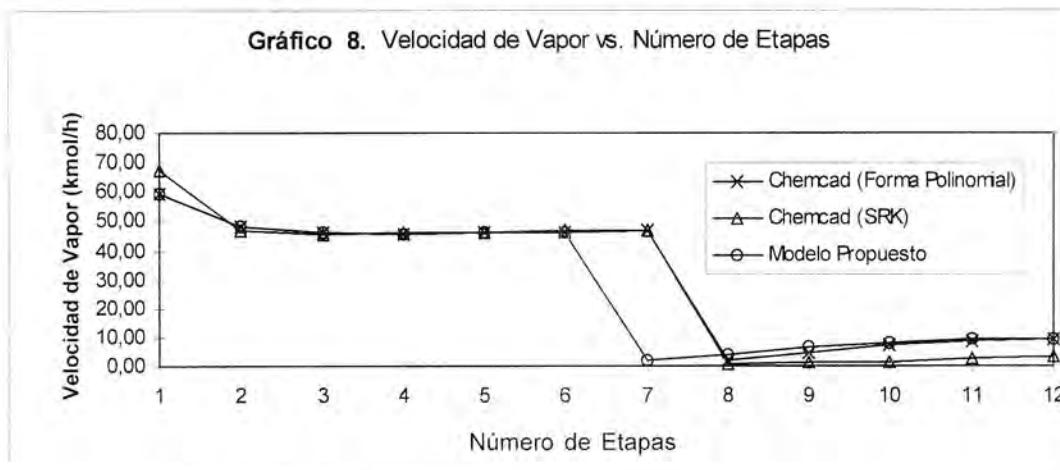


Gráfico 8. Velocidad de Vapor vs. Número de Etapas



Simulación en Columnas de Destilación

En los **gráficos 9 y 11** se presentan los perfiles de temperatura y en los **gráficos 10 y 12** las velocidades de vapor, para los **ejemplos 5 y 6** respectivamente. En dichos gráficos el modelo propuesto presenta perfiles muy simi

lares a los obtenidos por el CHEMCAD III. El **ejemplo 5** muestra una convergencia lenta ya que necesita 28 iteraciones y tiempo de ejecución de 39 segundos con un grado de precisión de 7×10^{-6} . En cambio el **ejemplo 6** necesita de 13 iteraciones y 8 segundos para alcanzar la convergencia con el grado de precisión de 1×10^{-5} .

Ejemplo 5

Gráfico 9. Temperatura vs. Número de Etapas

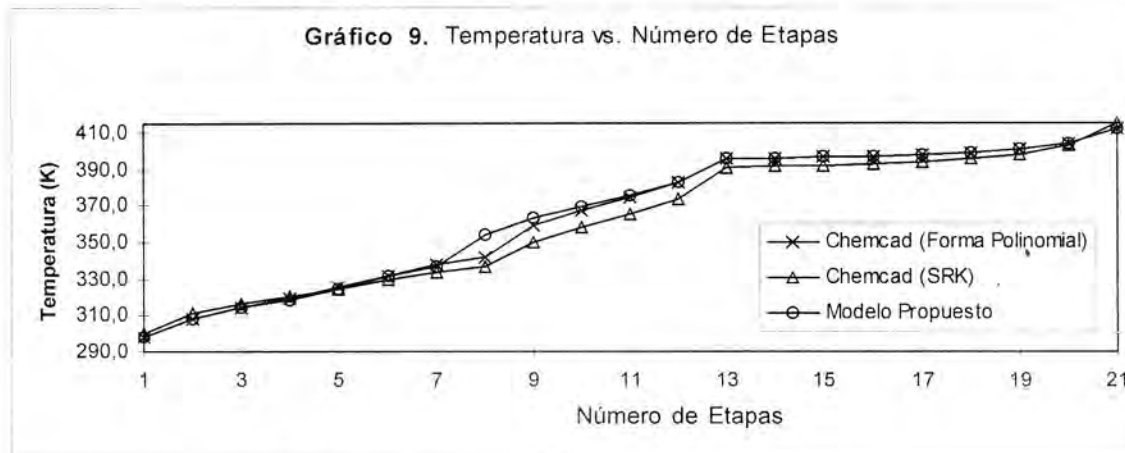
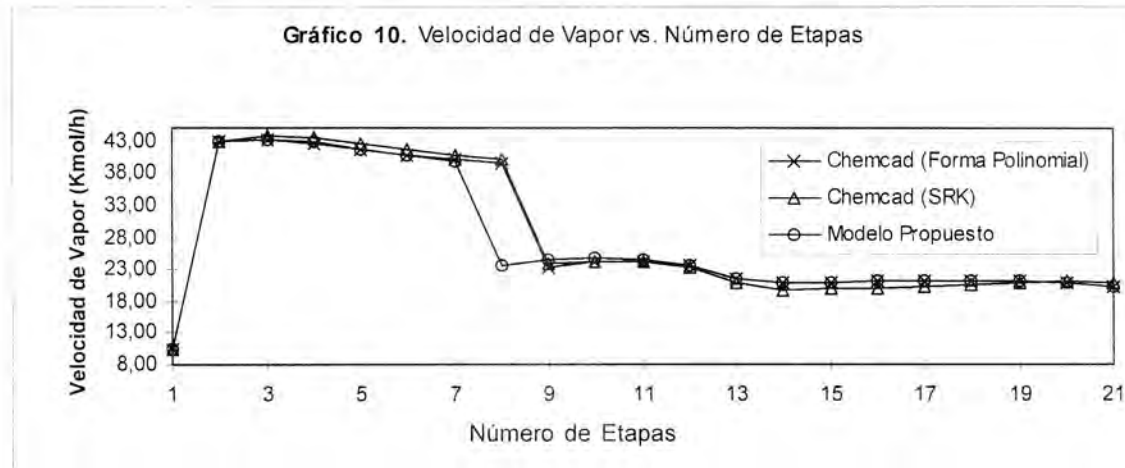
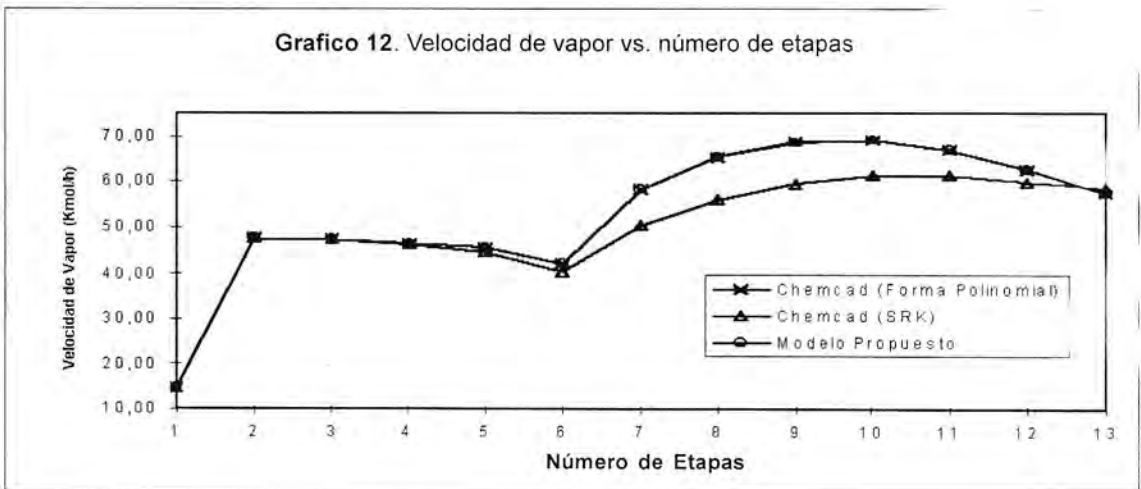
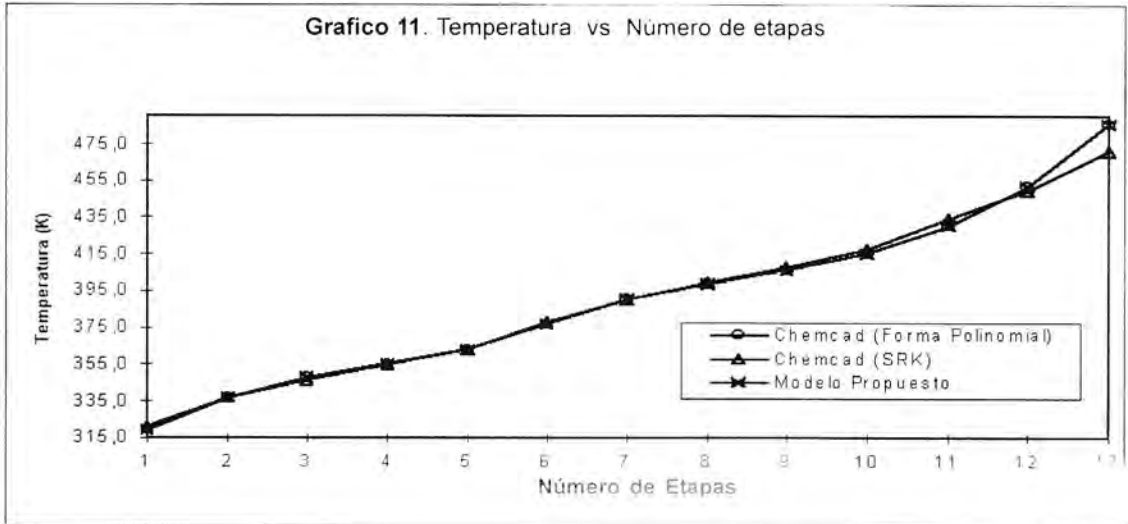


Gráfico 10. Velocidad de Vapor vs. Número de Etapas



Ejemplo 6



De las **gráficas 11 hasta 12**, CHEMCAD III presenta dos resultados para la simulación de absorbedores simples, absorbedores con rehervidor y columnas de destilación, el primero evalúa las constantes de equilibrio y de entalpía mediante la ecuación de estado Soave-Redlich-Kwong, siendo apropiada por tratarse de mezcla de hidrocar-

buros [9] y el segundo utiliza funciones polinomiales, cuyas constantes se han obtenido de las referencias [14,21]. Aun cuando, se presentan algunos casos donde el modelo propuesto muestra ciertas discrepancias con los resultados del CHEMCAD obtenidos mediante la ecuación de estado SRK, dichos perfiles presentan el mismo comportamiento.

Ejemplo 7

Gráfico 13. Fracción Molar en el Líquido vs. Número de Etapas

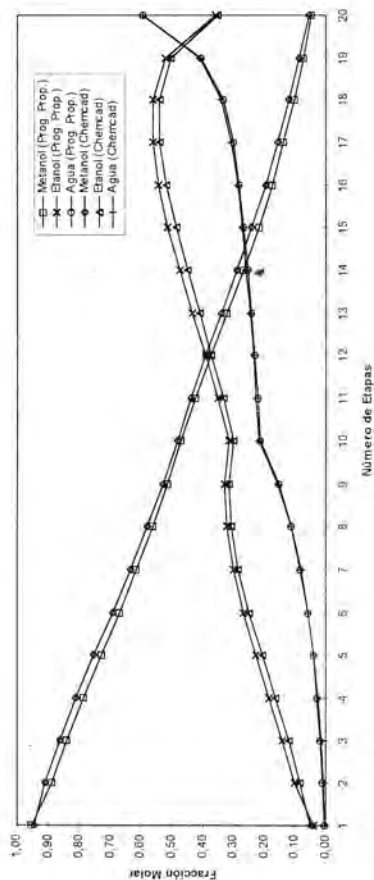


Gráfico 14. Fracción Molar en el Líquido vs. Número de Etapas

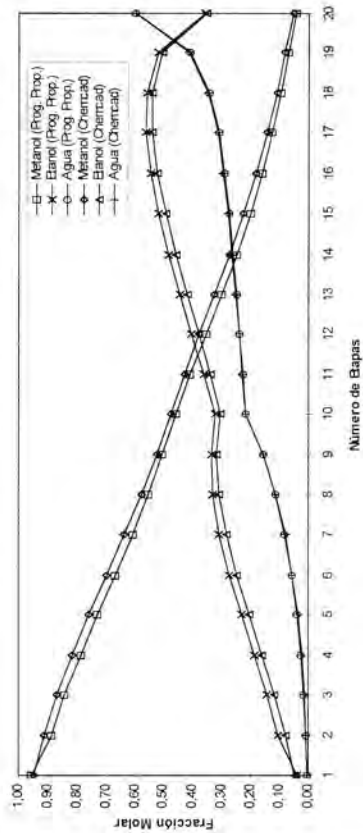


Gráfico 15. Fracción Molar en el Líquido vs. Número de Etapas

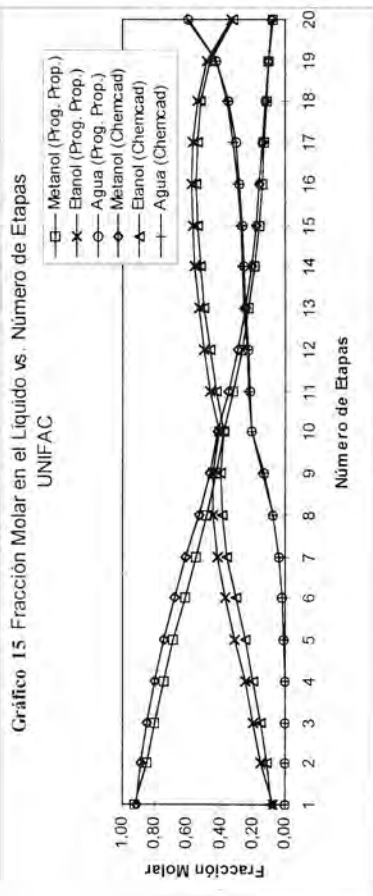
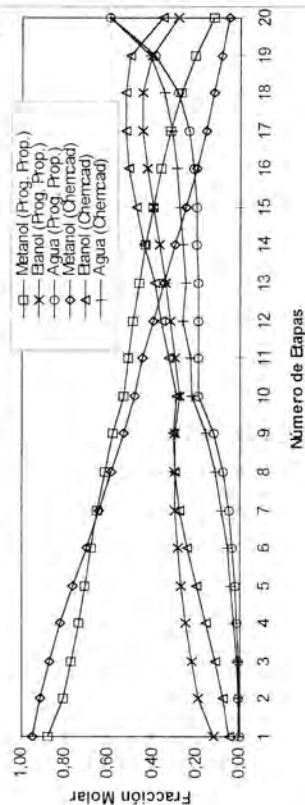


Gráfico 16. Fracción Molar en el Líquido vs. Número de Etapas



Desde los **gráficos 13 hasta 16** se presentan los perfiles de composiciones para el **ejemplo 7**, el cual corresponde a una columna de destilación, donde se considera mezclas con comportamiento no ideal, estos fueron obtenidos utilizando los siguientes modelos termodinámicos: Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC. En la **tabla 5** se observa el número de iteraciones y tiempos de ejecución para cada uno de los modelos termodinámicos usados. Aunque el programa elaborado considera mezcla no ideal sólo en la fase líquida, los gráficos de los perfiles de composiciones presentan el mismo comportamiento que los obtenidos por el CHEMCAD, el cual considera mezcla no ideal en ambas fases.

Tabla 5. Características de convergencia

| Ec. termodinámica | Nºde interacciones | tiempo (s) |
|-------------------|--------------------|------------|
| WILSON | 34 | 26 |
| NRTL | 38 | 27 |
| UNIQUAC | 36 | 27 |
| UNIFAC | 22 | 15 |

Análisis de sensibilidad con respecto al perfil inicial de temperatura y las constantes referidas al incremento de las variables independientes

Este análisis se ha realizado para el **ejemplo 1** (absorbedor simple), **ejemplo 4** (absorbedor con rehervidor), **ejemplo 6** (Columna de destilación). Mediante este análisis se ha visto la influencia del perfil inicial de temperatura y las constantes λT , $\lambda \theta$, λQR , y λQC en la velocidad de convergencia de solución del sistema de ecuaciones planteadas en (8).

Para absorbedores se fija un perfil de temperatura y $\lambda \theta$, variándose λT ; luego se varía lq manteniendo constante λT . Este procedimiento se repite con otros perfiles de temperatura. Para absorbedores con rehervidor y columnas de destilación se incluyen λQC y λQR siguiendo el procedimiento anterior.

En absorbedores y columnas de destilación, muestran mayor influencia del perfil inicial de temperatura y la constante λT . En cambio $\lambda \theta$ influye en menor grado. Para columnas de destilación λQC no es sensible a la velocidad de convergencia. Además se comprobó que con valores grandes de λQR la solución diverge, mientras que los valores pequeños no influyen en la velocidad de convergencia.

Para absorbedores con rehervidor λT , $\lambda \theta$ y λQR influyen en la velocidad de convergencia, sien-

do esta última muy sensible pues pequeños cambios conducen a la divergencia del problema.

Análisis de sensibilidad con respecto al perfil inicial de composiciones en la fase líquida

Dicho análisis se realizó con el **ejemplo 7**, para una serie de perfiles iniciales de composiciones manteniendo constante el perfil inicial de temperatura, las constantes λT , $\lambda \theta$, λQR , y λQC y utilizándose un grado de precisión en la convergencia de 5×10^{-6} . Inicialmente se realizó la simulación con $\lambda T = .07$, pero en algunos casos se buscó otro valor que conduzca a la solución del problema. Mediante las pruebas realizadas se encontró influencia del perfil inicial x_j en la convergencia, ya que se observaron cambios apreciables en el número de iteraciones y en algunos casos hay perfiles que conducen a la divergencia del problema.

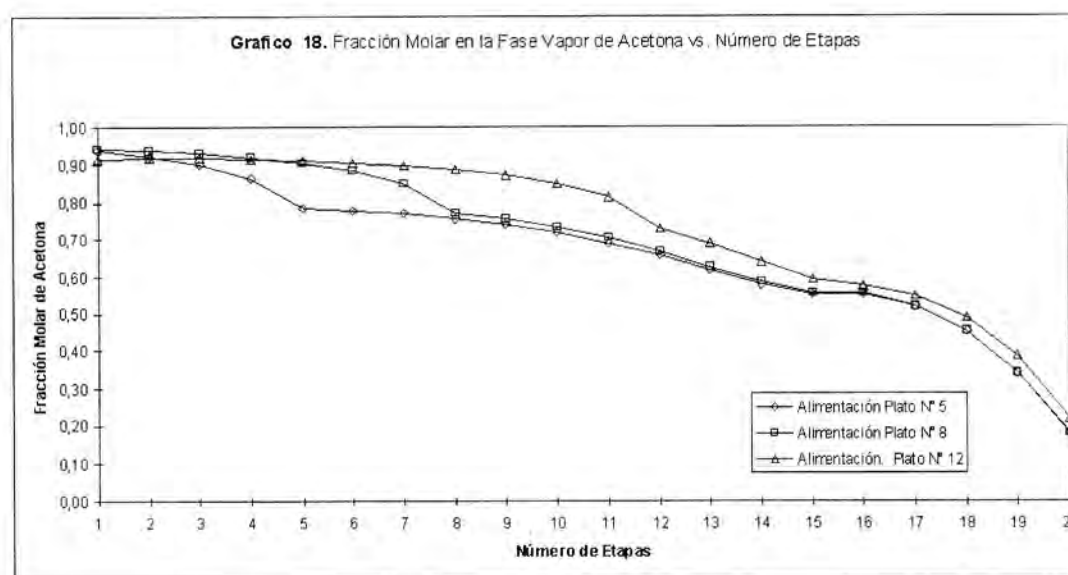
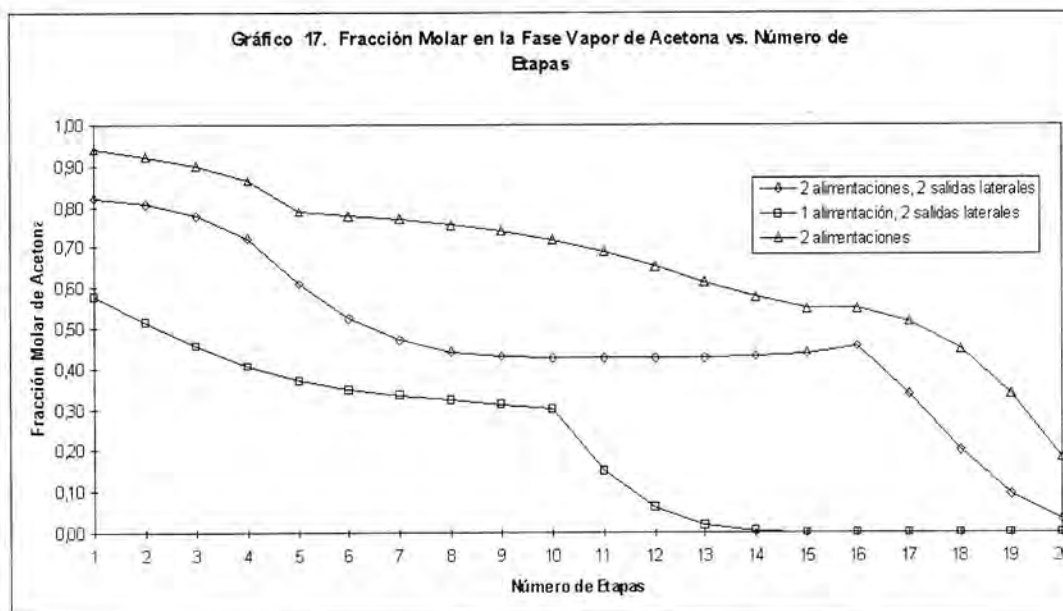
Análisis de sensibilidad con respecto a los parámetros de interacción binario

En este análisis se ha utilizado el **ejemplo 7**, para lo cual los parámetros de interacción binario A_{ij} que se utilizan en las ecuaciones de WILSON, NRTL, UNIQUAC y UNIFAC (**ver Apéndice**), se han cambiado por aquellos obtenidos en otras fuentes seleccionadas [3, 5, 16], realizándose luego la simulación para un perfil inicial de temperatura y valores fijos de λT , $\lambda \theta$, λQC y λQR . A través de los cambios realizados en los parámetros de interacción, en algunos casos se observan variaciones significativas en el número de iteraciones; por otro lado, dependiendo de las condiciones bajo las cuales fueron obtenidos dichos parámetros, se pueden obtener perfiles de temperatura, flujos y composiciones incorrectos.

Influencia de las variables de operación en la pureza del producto

El **ejemplo 8** se ha utilizado para realizar el estudio de las variables de operación, es decir, ver como estos influyen en los perfiles de composición. En el **gráfico 17** se observa la influencia de las alimentaciones múltiples y corrientes de salida laterales, obteniéndose una mejor separación cuando la columna tiene dos alimentaciones y sin salidas laterales.

La variación de la posición del plato de alimentación se muestra en el **gráfico 18**, del cual se observa que esta variable de operación no influye considerablemente en el perfil de composiciones de la acetona.



Los resultados de la simulación mostrados en el **gráfico 19** corresponden a una corriente de alimentación de agua (F1) y otra alimentación con 50% de acetona y 50% de metanol (F2), lográndose una mejor separación de acetona para F1/F2 igual a 2.

En el **gráfico 20** se muestran los perfiles de composiciones a diferentes condiciones térmicas de F1 y F2, observándose que para una alimentación F1 de vapor saturado y una alimentación F2 de líquido saturado no se logra separar acetona en el destilado; mientras que para el resto de condiciones analizadas, se

aprecia una mayor concentración de acetona cuando F1 es líquido subenfriado a 353 K y F2 es líquido saturado.

Además, en el **gráfico 21** se ha realizado un estudio de la relación de reflujo, en ésta se observa que para una mayor relación de reflujo se obtiene una mejor separación de acetona; presentándose la concentración más baja de acetona en el destilado para una relación de reflujo de 0,9. Finalmente en el **gráfico 22** se muestra la influencia del número de etapas en el perfil de concentraciones de acetona.

Gráfico 19 Fracción Molar en la Fase Vapor de Acetona vs. Número de Etapas

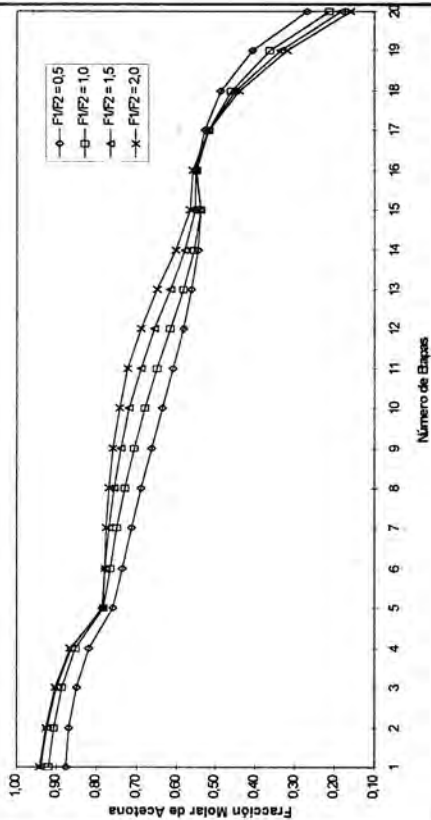


Gráfico 20 Fracción Molar en la Fase Vapor de Acetona vs. Número de Etapas

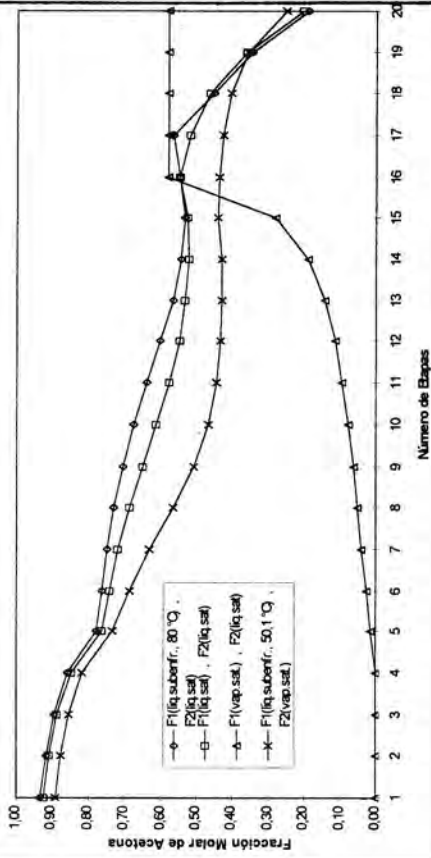


Gráfico 21 Fracción Molar en la Fase Vapor de Acetona vs. Número de Etapas

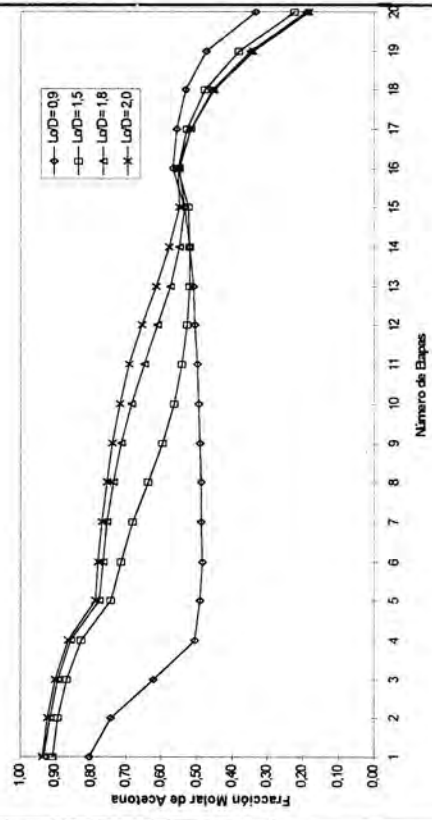
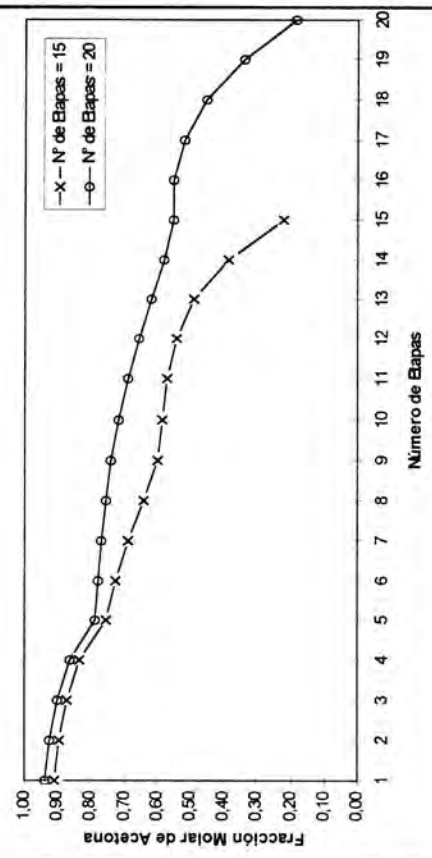


Gráfico 22 Fracción Molar en la Fase Vapor de Acetona vs. Número de Etapas



CONCLUSIONES

- El modelo propuesto se puede utilizar en la simulación de absorbedores simples y con rehervidor para mezclas que no se desvían demasiado del comportamiento ideal; y en columnas de destilación tanto para mezclas ideales como no ideales. Por otro lado, la similitud de los resultados obtenidos por el programa con los correspondientes al CHEMCAD III, indican que el programa elaborado en base al modelo desarrollado es confiable.
- Los valores típicos de λT se encuentran en el intervalo [.01 -.09] y de $\lambda\theta$ en [.001-.009].
- Los valores típicos de λQC y λQR están en el intervalo [.001 -.009].
- El análisis de sensibilidad de los parámetros de interacción binaria, manifiesta la influencia de estos en la velocidad de convergencia a la solución, así como en la obtención de resultados incorrectos cuando no se utiliza adecuadamente dichos parámetros.
- El modelo propuesto puede ser utilizado en el estudio de los procesos de absorción y destilación, para sugerir los cambios necesarios en las variables de operación, con el objeto de conseguir un producto de alta pureza.

LISTA DE SIMBOLOS

| | |
|------------------|--|
| \bar{f}_i^L | Fugacidad del componente i en la fase líquida. |
| P_i^o | Presión de vapor del componente i . |
| P_t | Presión del sistema. |
| R | Constante de gases ideales. |
| K_{ji} | Constante de equilibrio del componente i en la etapa j . |
| $v_k^{(i)}$ | Número de grupos k por componente i . |
| R_k | Parámetro de volumen de grupo k . |
| Q_k | Parámetro de área de grupo k . |
| r_i | Parámetro de volumen del componente i . |
| X_m | Fracción mol del grupo m en la mezcla. |
| XC_m | Fracción mol del grupo m en el componente. |
| v_{ji} | Flujo molar por componente en la etapa j . |
| V_j | Flujo global del vapor en la etapa j . |
| h_{ji} | Entalpía del componente i en la fase líquida que sale de etapa j . |
| \bar{h}_i^{id} | Entalpía molar parcial del componente i en la fase líquida para mezclas ideales. |
| \bar{H}_i^E | Entalpía de exceso del componente i . |

| | |
|-----------|--|
| N | Número de etapas. |
| c | Número de componentes. |
| F | Función de equilibrio. |
| G | Función de energía. |
| Ab_{ji} | Factor de Absorción, |
| T_j | Temperatura en la etapa j . |
| ff_j | Localización del plato de Alimentación. |
| NG | Número de grupos. |
| W_j | Salida lateral en la etapa j . |
| RW_j | Relación de flujos W/L_p ó W/V_p . |
| A_{nm} | Parámetro de interacción de grupo. |
| D | Flujo de destilado. |
| VN | Flujo global del gas que ingresa a la columna. |
| VF_{ji} | Flujo por componente i de la alimentación F que ingresa a la columna. |
| x_{ji} | Fracción molar del componente i en la etapa j . |
| J | Jacobiano. |
| X | Vector de variables independientes. |
| f | Vector de funciones. |
| V_N/B | Relación de flujos de la velocidad de vapor en la etapa N a la corriente B . |

Símbolos Griegos

| | |
|-------------------|---|
| α_{ij} | Tercer Parámetro de la ecuación NRTL. |
| γ_{ji} | Coefficiente de actividad en la fase líquida. |
| ϵ | Norma elegida como criterio de convergencia en el método Newton - Raphson 2N. |
| θ_m | Fracción de área del grupo m . |
| θ_l | Fracción de área, ec. (β) |
| $\theta_{l,M}$ | Relación de flujos en la etapa j para la iteración M . |
| λ | Constante referida al incremento de las variables independientes en la evaluación de las derivadas numéricas. |
| $\Lambda_{\pm 3}$ | Variable relacionada con el parámetro de interacción A_{nm} y los volúmenes molares. |
| $\tau_{\pm 3}$ | Parámetro relacionado con las interacciones moleculares. |
| ϕ_i | Coefficiente de fugacidad en el vapor. |
| Φ_i | Fracción de volumen. |

Subíndice :

| | |
|--------|---|
| m, n | Contador con respecto al número de grupos |
| R | Variable relacionada con el rehervidor. |
| C | Variable relacionada con el condensador. |
| M | Contador con respecto al número de iteraciones en la simulación de procesos |
| F | Etapas donde ingresa la alimentación. |

Superíndices :

| | |
|-----|---------------|
| L | Fase líquida. |
| V | Fase vapor |

APENDICE :

Ecuación de Wilson

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^c x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_{k=1}^c \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^c x_j \Lambda_{kj}} \quad \Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp(-A_{ij}/RT) \quad (A-1)$$

$$\bar{h}_i^E = \frac{R_i}{W_i} + \sum_{k=1}^c \frac{x_k \Lambda_{ki}}{W_k^2} (A_{ki} W_k - R_k) \quad (A-2)$$

$$W_i = \sum_{j=1}^c x_j \Lambda_{ij} \quad R_i = \sum_{j=1}^c x_j \Lambda_{ij} A_{ij}$$

Ecuación de NRTL

$$\ln \gamma_i = \sum_{j=1}^c \left(\frac{x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^c x_k G_{ik}} \right) + \sum_{k=1}^c \frac{x_k G_{ik}}{\sum_{l=1}^c x_l G_{lk}} \left(\tau_{ik} - \sum_{j=1}^c \frac{x_j \tau_{jk} G_{jk}}{\sum_{l=1}^c x_l G_{lk}} \right) \quad (A-3)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) = \exp(-\alpha_{ij} A_{ij}/T) \quad (A-3a)$$

$$\bar{h}_i^E = -RT^2 \left(DV_i + \sum_{k=1}^c \left(\frac{x_k G_{ik}}{J_k} \right) \left[\left(-\frac{\tau_{ik}}{T} - DV_k \right) + \left(\tau_{ik} - \frac{C_k}{J_k} \left(\frac{\alpha_{ik} \tau_{ik}}{T} - \frac{dJ_k/dT}{J_k} \right) \right) \right] \right) \quad (A-4)$$

$$DV_i = \frac{J_i (dC_i/dT) - C_i (dJ_i/dT)}{J_{i2}} \quad (A-4a)$$

$$\frac{dC_k}{dT} = \sum_{j=1}^c x_j G_{jk} \left(\frac{\tau_{jk}}{T} \right) (\tau_{jk} \alpha_{jk} - 1) \quad \frac{dJ_k}{dT} = \sum_{j=1}^c x_j G_{jk} \alpha_{jk} \left(-\frac{\tau_{jk}}{T} \right) \quad (A-4b)$$

Ecuación de UNIQUAC

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (A-5)$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) + l_i \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^c x_j l_j \quad (A-6)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^c \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{k=1}^c \frac{\theta_j \tau_{kj}}{\sum_{l=1}^c \theta_l \tau_{kl}} \right] \quad (A-7)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad z = 10 \quad (\alpha)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\beta)$$

$$r_k = \sum_{k=1}^{N0} V_k^{(1)} R_k \quad q_k = \sum_{k=1}^{N0} V_k^{(1)} Q_k \quad \tau_{ik} = \exp[-A_{ik}/T] \quad (\gamma)$$

METODO DE BROYDEN

$$\bar{h}_3^E = \alpha_i \left[\frac{P_i}{S_i} + \sum_{j=1}^c \frac{\theta_j \tau_{ji}}{S_j} (A_{ij} S_j - P_i) \right] \quad (A-8)$$

$$S_i = \sum_{j=1}^c \theta_j \tau_{ji}, \quad P_i = \sum_{j=1}^c \theta_j \tau_{ji} A_{ij} \quad (A-8a)$$

Ecuación de UNIFAC

$$\ln \gamma_i^{R_i} = \sum_{k=1}^{NG} V_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (A-9)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k [1 - \ln(\sum_{m=1}^{NG} \theta_m \tau_{mk}) - \sum_{n=1}^{NG} \frac{\theta_n \tau_{nk}}{\sum_{m=1}^{NG} \theta_m \tau_{mk}}] \quad (A-10)$$

$$\theta_n = \frac{Q_n X_n}{\sum_{n=1}^{NG} Q_n X_n}, \quad \tau_{ji} = \exp(-A_{in}/T) \quad (\delta)$$

$$X_m^{(i)} = \frac{\sum_{i=1}^c x_i V_m}{\sum_{i=1}^c x_i (\sum_{k=1}^{NG} V_{ki})}, \quad XC_{mi} = \frac{V_m}{\sum_{k=1}^{NG} V_{ki}} \quad (\epsilon)$$

$$\bar{h}_1^E = -RT \sum_{k=1}^{NG} V_k^{(i)} \left[\frac{\partial \ln \Gamma_k}{\partial T} \right]_{P,x} - \frac{\partial \ln \Gamma_k^{(i)}}{\partial T} \Big|_{P,x} \quad (A-11)$$

$$\frac{\partial \ln \Gamma_k}{\partial T} \Big|_{P,x} = \frac{-Q_k}{T^2} \left[\frac{N_k}{D_k} + \sum_{m=1}^{NG} \frac{\theta_m \tau_{km}}{D_m} (A_{km} D_m - N_m) \right] \quad (A-11a)$$

$$D_k = \sum_{m=1}^{NG} \theta_m \tau_{mk}, \quad N_k = \sum_{m=1}^{NG} \theta_m \tau_{mk} A_{mk} \quad (A-11b)$$

En la ecuación de UNIFAC el $\ln \gamma_i$ está dado por la expresión A-5, estando el término combinatorial expresado por la ecuación (A-6). Las derivadas del $\ln \gamma_i$ con respecto a la temperatura fueron verificadas, para las ecuaciones de Wilson, NRTL y UNIQUAC mediante las expresiones obtenidas en la referencia [19] y para la ecuación de UNIFAC mediante la referencia [29].

La ecuación de Newton-Raphson 2N planteada en (8) puede ser resuelta numéricamente mediante el método de Broyden, para la iteración k el sistema planteado en (8) se representa por:

$$J_k \Delta x_k = -f_k \quad (A-12)$$

Este método se basa en lo siguiente:

- 1- Asumir las variables independientes X_0 para calcular $f_0 = f(X_0)$.
- 2- Calcular: $H_0 = -J_0^{-1}$ (A-13)
- 3- Con los valores calculados de H_k y f_k se calcula: $P_k = H_k f_k$ (A-14)
- 4- Encontrar un S_{k+1} tal que la norma euclidiana de $f(X_k + S_{k+1} P_k)$ sea menor que $f(X_k)$. Probar primero con $S_{k+1} = 1$

$$[\sum_{i=1}^{2N} f_i^2(x_k + S_{k+1} P_k)]^{1/2} < [\sum_{i=1}^{2N} f_i^2(x_k)]^{1/2} \quad (A-15)$$

$f_i \Rightarrow$ incluye las funciones F_i y G_i
Si cumple la desigualdad continuar con el siguiente paso, de lo contrario calcular S_{k+2} mediante la fórmula la desarrollada por Broyden:

$$S_{k+2} = \frac{[(1 + 6\eta)^{1/2} - 1]}{3\eta} \quad (A-16)$$

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^{2N} f_i^2(x_k + S_{k+1} P_k)}{\sum_{i=1}^{2N} f_i^2(x_k)} \quad (A-17)$$

Si el valor de S_{k+2} no cumple la desigualdad, regresar al paso 2 para volver a evaluar las derivadas parciales de J_k con base a X_k .

5- En el paso anterior se ha calculado

$$X_{k+1} = X_k + S_{k+1} P_k \quad (A-18)$$

$$f_{k+1} = f(X_{k+1})$$

Probar el criterio de convergencia de f_{k+1} tal que

$$\epsilon = \frac{1}{2N} [\sum_{j=1}^{2N} f_j^2]^{1/2} \quad (A-19)$$

Si la convergencia ha sido alcanzada, el procedimiento ha finalizado, caso contrario calcular:

$$Y_k = f_{k+1} - f_k \quad (A-20)$$

6- Calcular H_{k+1} mediante la fórmula:

$$H_{k+1} = H_k - \frac{(H_k Y_k + S_{k+1} P_k) P_k^T H_k}{P_k^T H_k Y_k} \quad (A-21)$$

Repetir el procedimiento a partir del paso 3.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ABRAMS D.S. y PRAUSNITZ J.M., «Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures», A.I.Ch.E. J., **21**, 116(1975).
- [2] ARCE A. CASTRO P. y VIDAL I., «Simulación de una Columna de Extracción para la Recuperación de Alcoholes», Afinidad, **LII**, 201(1995).
- [3] ARCE A. y TOJO J., «Equilibrio-Vapor 2- Análisis Cuantitativo de Diferentes

- Métodos de Predicción del ELV de Mezclas Ternarias», *Afinidad*, **XLVII**, 174 (1990).
- [4] BRAYTON O.P. «Software Designs Complex Processes», *Chemical Processing*, 81(1994).
- [5] CHEMCAD III, Chemstations Inc. (Houston), Base de Datos y folletos, 1993.
- [6] FREDENSLUND A., GMEHLING J., «Computerized Design of Multicomponent Distillation Columns Using the UNIFAC Group Contribution Method for Calculation of Activity Coefficients», *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **16**(4), 450(1977).
- [7] FREDENSLUND A., JONES R.L., «Group Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures», *A.I.Ch.E. J.*, **21**(6), 1086(1975).
- [8] GALLUN S.E. y HOLLAND C.D. «Solve More Distillation Problems. Part 5- For highly nonideal mixtures», *Hydrocarbon Processing*, 137(1976).
- [9] GACITUA J.C. Y LAZANEO L.F., «Simulación de Equipos de Proceso en Estado Estacionario», *Ing. Química*, 269(1991).
- [10] GLASSCOCK D.A. Y HALE J.C., *Simulation: The Art and Science of Modeling*, *Chem. Eng.*, 82(1994).
- [11] GMEHLING J. y otros, «Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Rev. and Extension 2», *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **21**(1), 118(1982).
- [12] HESS F.E., GALLUN S.E., y otros, «Solve more Distillation Problems Part 8 - Which method to use», *Hydrocarbon Processing*, 181(1977).
- [13] HOLLAND C.D., «*Fundamentos y Modelos de Procesos de Separación*», Editorial Dossat S.A., Madrid, 1981.
- [14] HOLLAND C.D., «*Fundamentos de Destilación de Mezclas Multicomponentes*», Editorial Limusa, México, 1992.
- [15] HOLLAND C.D. PENDON G.P. y GALLUN S.E., «Solve More Distillation Part 3 - Application to Absorbers», *Hydrocarbon Processing*, 101(1975).
- [16] HUDSON J.W. y VAN WINKLE M., «Multicomponent V-L Equilibria in Miscible Systems from Binary Parameters», *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **9**(3), 466(1970).
- [17] IGLESIAS M., TOJO J. y DOMINGUEZ A., «Rectificación de Sistemas Multicomponentes», *Afinidad* **LII**, 12(1995).
- [18] KEN FOUHY, «Process Simulation Gains a New Dimension», *Chem. Eng.*, 47(1991).
- [19] LOMBIRA E.J., «*Mathematical Simulation of Multicomponent and Multistage Distillation Processes*» Thesis de Doctorado, Bratislava, 1992.
- [20] LUCHO R. y JIMENEZ A., «Simulación de Columnas de Destilación», *Ing. Química*, 179(1994).
- [21] LYSTER W.N., SULLIVAN S.L., HOLLAND C.D., «Figure Distillation This New Way, Part 3- Consider MultiFeed Columns with Side-Streams», *Petroleum Refiner*, **38**(10), 139(1959).
- [22] MOCHOLI F.A. y otros, «Programas para la Estimación del Equilibrio L-V en Mezclas Multicomponentes», *Ing. Quím.* 253(1989).
- [23] NAPHTALI L.M. y SANDHOLM D.P., «Multicomponent Separation Calculations by Linearization», *A.I.Ch.E.J.*, **17**(1), 149(1971).
- [24] PRAUSNITZ J.M., ANDERSON T.F., «*Computer Calculation for Multicomponent V-L and L-L Equilibria*», Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1980.
- [25] RENON H. y PRAUSNITZ J.M., «Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures», *A.I.Ch.E.J.*, **14**(1), 135(1968).
- [26] SCHULTHETSZ D.J. y SOMMERFEL J.T., «Process Technology: More Interest in Batch Simulation», *Hydrocarbon Processing*, 73(1989).
- [27] TAKAMATSU T., y KINOSHITA M., «Comparison of Methods of Calculation for Stage-Wise Processes of Separation Using The Newton-Raphson Algorithm», *Int. Chem. Eng.*, **29**(4), 309(1989).
- [28] VEGA C.I. «*Modelamiento del Funcionamiento de una Columna de Destilación para Mezclas Multicomponentes*», Tesis de Título, U.N.M.S.M., Lima-Perú, 1995.
- [29] WEIDLICH U. y GMEHLING J., «A Modified UNIFAC Model 1- Prediction of VLE, h^E and γ^E », *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**(7), 1372(1987).
- [30] WILSON G.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 127(1964).