



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas

“Modelado, Simulación, Síntesis y Optimización de Sistemas de Separación Basados en Destilación”

Aplicación de la Teoría de Bifurcaciones al Modelado Conceptual de la Destilación Discontinua

Tesis presentada para obtener el título de Doctor en Ingeniería
Mención Mecánica Computacional

Tesista: Lic. Karina Andrea Torres

Director de tesis: Dr. Héctor José María Espinosa.

Co-director: Dr. Pío Aguirre.

Lugar de trabajo: Instituto de Desarrollo y Diseño (INGAR). CONICET – UTN

Agradecimientos

Al Dr. José Espinosa por haber confiado en mi persona, por la paciencia y por sus apreciados y relevantes aportes, críticas y sugerencias durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

A mis padres y hermana, especialmente a mi madre por su apoyo incondicional.

A Javier, por estar a mi lado siempre.

A mis tres hijos Emiliano, Bautista y Aylin, por darme fuerzas para continuar día a día y entender mis ausencias y mis malos momentos.

A CONICET, por financiar este trabajo de tesis.

A todos los amigos y compañeros de INGAR, de quienes me llevo los mejores recuerdos.

Gracias a todos.

Contenidos

CAPÍTULO 1 **1**

CONCEPTOS GENERALES **1**

1.1- Introducción	1
1.2- Diagramas binarios y ternarios. Simplex de composiciones y Mapa de Curvas de Residuo	2
1.3- Columnas de Rectificación. Operación Continua de mezclas binarias	6
1.3.1- Destilación continua de mezclas binarias operando a reflujo mínimo	13
1.4- Columnas de destilación “batch”	15
1.5- Estado del Arte del Modelado Conceptual de Procesos de Destilación Batch	22
1.5.1- Modelado Conceptual de un Rectificador Batch. Recuperación Fraccional y Avance de Rectificación	22
1.5.2. Predicción de azeótropos en Mezclas Multicomponentes	23
1.5.3- Fronteras y Regiones de destilación	29
1.5.4- Simulación y Cálculo del Mínimo reflujo a través de Modelos Conceptuales	34
1.6. Planteamiento del problema	40
1.7- Referencias	41

CAPÍTULO 2 **45**

INCORPORACIÓN DE PINCH TANGENCIALES EN EL MODELADO CONCEPTUAL DE LA DESTILACIÓN BATCH: SISTEMAS TERNARIOS **45**

2.1- Introducción	45
2.2- Modelos Conceptuales de Destilación Batch	45
2.3- Determinación cuantitativa de perfiles de la destilación reversible	48
2.4- Comportamiento de los perfiles reversibles a lo largo de la línea preferida	53
2.5- Presentación de los sistemas ternarios a estudiar	55
2.5.1- Mezcla ternaria con frontera de destilación inestable	55
2.5.2- Mezcla ternaria con frontera de destilación estable	56
2.6- Métodos implementados para la obtención del máximo destilado factible	57
2.6.1- Método del determinante nulo (MDN)	57
2.6.1.1- Sistema MeOH-IPA-W	58
2.6.1.2- Sistema A-C-B	59
2.6.1.3- Conclusión	59
2.6.2- Método de eliminación de regiones (MER)	59
2.6.2.1- Sistema MeOH-IPA-W	61
2.6.2.2- Sistema A-C-B	62
2.6.3- Método analítico	65
2.6.3.1- Sistema MeOH-IPA-W	70

2.6.3.2- Sistema A-C-B	70
2.7- Comparación de resultados	72
2.8- Determinación de la curva de destilados factibles para reflujo de operación mayores a r^{bif}	73
2.8.1- Simulación de perfiles internos a través de Hysys	75
2.8.2- Método numérico propuesto para la resolución del sistema no lineal	77
2.9- Consideraciones Finales y Trabajos Futuros	81
2.10- Referencias	84

CAPÍTULO 3 **86**

INCORPORACIÓN DE PINCH TANGENCIALES EN EL MODELADO CONCEPTUAL DE LA DESTILACIÓN BATCH: SISTEMAS BINARIOS **86**

3.1- Introducción	86
3.2- Presentación del sistema binario a estudiar	87
3.3- Cálculo de la composición del punto de inflexión	88
3.3.1- Primer Método. Cálculo numérico de las derivadas primera y segunda	88
3.3.2- Segundo Método. Cálculo analítico de la primera derivada y estimación numérica de la segunda derivada	89
3.4- Performance instantánea del rectificador para composiciones del hervidor pertenecientes a la Región II. Operación a reflujo constante	90
3.4.1- Cálculo de la composición instantánea del destilado para reflujo de operación $0 \leq r \leq r^*$	90
3.4.2- Cálculo de la composición instantánea del destilado para reflujo de operación $r^* < r \leq r_{max}$	92
3.4.3- Validación del Modelo Conceptual. Simulaciones rigurosas en Hysys	98
3.5- Performance instantánea del rectificador para composiciones del hervidor pertenecientes a la Región II. Operación a destilado constante	103
3.6- Performance instantánea del rectificador para composiciones del still pertenecientes a la Región I	107
3.6.1- Cálculo de r^* y x_D^*	107
3.6.2- Cálculo de la composición del destilado para reflujo de operación $0 \leq r < r^*$	111
3.6.3- Cálculo de la composición del destilado para reflujo de operación $r^* < r \leq r_{max}$	112
3.7- Obtención del reflujo para composiciones del still pertenecientes a la Región I. Operación a destilado constante	114
3.8- Aparición de una nueva zona de estudio en el diagrama binario. Introducción de la Región 0	116
3.9- Generalización de resultados	118
3.10- Modelado Conceptual de un Rectificador Batch. Recuperación Fraccional y Avance de Rectificación	118
3.10.1- Política de operación a reflujo constante	119
3.10.2- Política de operación a destilado constante	122
3.11- Evolución temporal de las variables de operación	124
3.12- Conclusiones	128
3.13- Referencias	132

CAPÍTULO 4 **134**

INCORPORACIÓN DE FRONTERAS CURVILÍNEAS AL MODELO CONCEPTUAL **134**

4.1- Introducción	134
4.2- Fronteras de destilación “pitchfork”	135
4.3- Cálculo de la curva de soluciones “pitchfork” y fronteras de destilación “pitchfork”	143
4.3.1- Fundamentos teóricos	143

4.3.2- Resolución numérica de la Ecuación (4.4) y del conjunto de soluciones “pitchfork”	144
4.3.3- Implementación del algoritmo para el caso de dos sistemas ternarios	148
4.4- Referencias	151

CAPÍTULO 5 **153**

CONTRIBUCIONES DE LA TESIS Y TRABAJOS FUTUROS **153**

5.1- Introducción	153
5.2- Análisis del sistema ternario Acetona-Metanol- Etanol con CBD Toolkit	153
5.3- Curva de mínima energía y máximo avance de rectificación deseado correspondiente al primer corte	155
5.4- Simulación de la operación correspondiente al primer corte principal y al primer corte intermedio	157
5.5- Resultados Globales	159
5.6- Contribuciones de la Tesis y Trabajos Futuros	162
5.7- Referencias	167

APÉNDICE A **168**

PARÁMETROS NECESARIOS PARA EL CÁLCULO DEL EQUILIBRIO FÍSICO-QUÍMICO **168**

A-1. Sistema MeOH-IPA-W	168
A-1.1. Volumen Molar	168
A-1.2. Coeficientes de interacción de Wilson	168
A-1.3. Coeficientes de Antoine	168
A-2. Sistema A-C-B	168
A-2.1. Volumen Molar	168
A-2.2. Coeficientes de interacción de Wilson	169
A-2.3. Coeficientes de Antoine	169

APÉNDICE B **170**

CÓDIGOS (EN MATLAB) UTILIZADOS PARA CALCULAR LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD, PRESIÓN DE VAPOR Y DERIVADAS ANALÍTICAS **170**

B-1. Coeficientes de actividad	170
B-2. Presiones de vapor	171
B-3. Cálculo de $\frac{\partial \gamma_i}{\partial x_j}$	171
B-3.1. Cálculo de $\frac{\partial \log \gamma_i}{\partial x_j}$	171

B-4. Cálculo de $\frac{\partial \gamma_i}{\partial t}$	172
B-4.1. Cálculo de $\frac{\partial \log \gamma_i}{\partial t}$	172
B-5. Cálculo de $\frac{\partial p_i^0}{\partial t}$	173
B-5.1. Cálculo de $\frac{\partial \log p_i^0}{\partial t}$	173

APÉNDICE C

RESOLUCIÓN DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

APÉNDICE D

ALGORITMO IMPLEMENTADO PARA DETECTAR EL PINCH TANGENCIAL EN PERFILES SIMULADOS CON HYSYS

APÉNDICE E

E-1. Método de la memoria mejorada: algunos conceptos generales	177
E-2. Algoritmo implementado para la detección de pinch tangenciales, utilizando memoria mejorada	178

APÉNDICE F

PARÁMETROS NECESARIOS PARA EL CÁLCULO DEL EQUILIBRIO FÍSICO-QUÍMICO

F.1- Volumen Molar	182
F.2- Coeficientes de interacción de Wilson	182
F.3- Coeficientes de Antoine	182

APÉNDICE G

CÁLCULO DEL PUNTO DE INFLEXIÓN DE LA CURVA DE EQUILIBRIO

G-1. Algoritmo para el cálculo del punto de inflexión de la curva de equilibrio de un sistema binario estimando numéricamente la primera y segunda derivada	183
G-2. Algoritmo para el cálculo del punto de inflexión de la curva de equilibrio de un sistema binario utilizando la primera derivada analítica y la segunda derivada numérica	185

APÉNDICE H **189**

H-1. Política de operación a reflujo constante. Región II	189
H-1.1. Algoritmo para determinar la composición instantánea del destilado para $r^* < r \leq r_{\max}$ y el pinch tangencial desconocido, suponiendo política de operación a reflujo constante	189
H-2. Política de operación a destilado constante. Región II	191
H-2.1. Algoritmo para determinar la relación de reflujo para composiciones de destilado pertenecientes a $[y_{x_B}^*, x_D^*]$, suponiendo política de operación a destilado constante	191

APÉNDICE I **194**

I-1. Política de operación a reflujo constante. Región II	194
I-1.1. Algoritmo para calcular x_D^* y r^* para composiciones del “bottom” pertenecientes a la región I	194
I-2. Determinación de la Región 0	196
I-2.1. Algoritmo para calcular x_B^{\lim} , composición límite entre la Región 0 y la Región I	196

APÉNDICE J **198**

J-1. Algoritmo general. Política de operación a reflujo constante	198
J-2. Algoritmo general. Política de operación a destilado constante	199
J-3. Algoritmo general: puede discernir entre las políticas de operación a utilizar	201

APÉNDICE K **202**

K-1. Algoritmo implementado para calcular el tiempo de operación y el caudal de destilado instantáneo	202
---	-----

NOMENCLATURA **203**

Lista de Figuras

Figura 1.1. Simplex de composiciones. (a) Caso binario; (b) y (c) Caso ternario.	3
Figura 1.2. (a) Diagrama de fase ; (b) Curva de equilibrio	4
Figura 1.3. (a) Representación del equilibrio líquido vapor para un sistema ternario; (b) Mapa de curvas de residuo para un sistema ternario ideal.	6
Figura 1.4. Esquema de una columna de rectificación.	7
Figura 1.5. Diagrama del balance de materia para el plato	8
Figura 1.6. Diagrama del punto de ebullición en el que se representa la rectificación en un plato ideal.	10
Figura 1.7. Superficies de control indicadas con líneas de puntos para los balances de materia en la columna.	11
Figura 1.8. Diagrama de McCabe-Thiele para una mezcla binaria.	13
Figura 1.9. Diagrama de McCabe- Thiele para una mezcla binaria a mínimo reflujo de operación.	15
Figura 1.10. Mínimo reflujo y pinch tangencial.	15
Figura 1.11. Columna de rectificación “batch”.	16
Figura 1.12. Destilación batch de una mezcla binaria con: (a) x_D constante; (b) R constante.	17
Figura 1.13. Evolución de composiciones. (a) destilado. (b) hervidor.	18
Figura 1.14. Mapa de curvas de residuo para el sistema Metanol/1-propanol/Agua.	19
Figura 1.15. Mapa de curvas de residuo correspondientes al sistema Acetona/Cloroformo/Benceno.	20
Figura 1.16. Mapa de curvas de residuo para la mezcla Acetona/Metanol/Etanol.	21
Figura 1.17. Estructura del mapa de curvas de residuo para la mezcla Acetona/Cloroformo/Benceno.	32
Figura 1.18. Cortes factibles para una alimentación en la región de destilación superior. Primer Caso.	33
Figura 1.19. Cortes factibles para una alimentación en la región de destilación superior. Segundo Caso.	34
Figura 1.20. Composiciones de producto y pinch controlantes para una dada composición del hervidor.	36
Figura 1.21. Destilados factibles y geometría de los perfiles adiabáticos para una dada composición en el hervidor y a diferentes relaciones de reflujo.	37
Figura 1.22. Predicción de la máxima recuperación para una mezcla cuaternaria.	39
Figura 1.23. Máximas composiciones de tope simuladas a una potencia de separación infinita.	39
Figura 1.24. Máximas recuperaciones simuladas a una potencia de separación infinita.	40
Figura 2.1. Mínimo reflujo instantáneo para composiciones dadas del hervidor y destilado calculados a partir de la linearización del perfil de composiciones en la composición del hervidor. Región de destilados factibles.	47
Figura 2.2. Volumen de control para el balance de masa en una columna de infinitas etapas.	47
Figura 2.3. Aplicación del modelo conceptual a un sistema cuaternario altamente no ideal.	48
Figura 2.4. Perfil reversible para una composición obtenida por el método del determinante nulo. (a) x_{MeOH} vs. x_{IPA} ; (b) . x_{IPA} vs. r	53
Figura 2.4. Perfil reversible para una composición obtenida por el método del determinante nulo. (c) x_{MeOH} vs. r ; (d) . x_W vs. r	53
Figura 2.5. (a) Curva de pinch x_{MeOH} vs. r para tres destilados sobre la línea preferida. (b) Curva de pinch x_{MeOH} vs. x_{IPA} para . $x_{D,1} < x_D^{bif}$	54

Figura 2.5. (c) Curva de pinch x_{MeOH} vs. x_{IPA} para $x_D = x_D^{bif}$. (d) Curva de pinch x_{MeOH} vs. x_{IPA} para $x_{D,2} > x_D^{bif}$	55
Figura 2.6. Curvas de pinch para $x_D^*=[0.454636 \ 0.358644 \ 0.186720]$ (MER): (a) x_{MeOH} vs. r ; (b) x_{IPA} vs. r ; (c). x_W vs. r	62
Figura 2.7. Curvas de pinch para $x_D^*=[0.875536 \ 0.095881 \ 0.028583]$ (MER): (a) x_A vs. r ; (b) x_C vs. r ; (c) x_B vs. r	65
Figura 2.8. Curvas de pinch obtenidas a partir de $x_D^*=[0.454391 \ 0.358768 \ 0.186841]$ (Método analítico) (a) x_{MeOH} vs. r ; (b) x_{IPA} vs. r ; (c) x_W vs. r	71
Figura 2.8. Curvas de pinch a partir de $x_D^*=[0.875721 \ 0.095777 \ 0.028502]$ (Método analítico).....	72
Figura 2.9. (a) x_A vs. x_C para el perfil adiabático 1; (b) x_A vs. x_C para el perfil adiabático. 2.	77
Figura 2.9. (c) x_A vs. x_C para el perfil adiabático 3; (d) Pinch tangenciales y perfiles adiabáticos correspondientes a tres valores distintos de la relación de reflujo r	77
Figura 2.10. (a) Curva de pinch para $x_D=[0.9102 \ 0.0750 \ 0.0148]$. (b) Curva de pinch para $x_D=[0.8949 \ 0.0636 \ 0.0415]$.,	79
Figura 2.11. Curva Δr vs. x_N : (a) =3.2; (b) =3.5; (c) =4.	80
Figura 2.12. Curva de pinch x_A vs. r obtenida a partir de $x_D=[0.9044 \ 0.0774 \ 0.0182]$ con reflujo de operación $r = 3.2$	80
Figura 2.13. (a) Curva de destilados factibles para el sistema A-C-B a distintos reflujos de operación comprendidos entre 0 y r^{**} ; (b) Algunos pinch tangenciales del sistema, con sus correspondientes vapores en equilibrio y destilados.....	82
Figura 2.14. Diseño de una columna de destilación continua cuya alimentación coincide con la composición instantánea del hervidor.	83
Figura 3.1. Curva de equilibrio para el sistema Acetona/Agua. Situación de pinch tangencial para el caso de destilación continua.	88
Figura 3.2. Composición del punto de inflexión para cada uno de los métodos de búsqueda desarrollados.....	90
Figura 3.3. Esquema de un rectificador batch con pinch en el fondo, de composición idéntica a la del hervidor.	92
Figura 3.4. Esquema de un rectificador batch con pinch en el “medio” de la columna. Superficies de control o “envelopes”, indicados con líneas de puntos para los balances de materia en el rectificador.	93
Figura 3.5. Esquema de un rectificador batch con pinch en el tope de la columna.	94
Figura 3.6. Ubicación de la autolínea en el diagrama binario Acetona/Agua.	95
Figura 3.7. Función de cierre vs. x_p utilizada para el modelo conceptual, con $x_B = [0.42 \ 0.58]$ y un reflujo de operación $r = 0.3$	96
Figura 3.8. Línea de operación para $x_{D,A} = 0.919959$ y reflujo de operación $r = 0.3$ $x_B = [0.42 \ 0.58]$	97
Figura 3.9. Número de etapas vs. $\frac{r}{r+1}$, para el modelo conceptual y las simulaciones realizadas con Hysys $x_B = [0.42 \ 0.58]$. y. $r = 5$	100
Figura 3.10. Balances de masa alrededor del rectificador, obtenidos a través de simulaciones rigurosas en Hysys,	

para diferentes relaciones de reflujo mayores a r^*	102
Figura 3.11. Fracciones Molares de x_D , x_N , y x_p vs. r para $x_B = 0.42$	102
Figura 3.12. Tres situaciones en un rectificador batch para $x_B = 0.5 > x_{PI}$: $r_1 = 0.10 < r^*$;	103
Figura 3.13. Función de error del modelo conceptual propuesto para $x_D = [0.9 \ 0.1]$	105
Figura 3.14. Línea de operación para tres composiciones del hervidor, a la derecha de la composición del punto de inflexión.....	105
Figura 3.15. Rectas tangentes correspondientes a tres composiciones del hervidor.....	107
Figura 3.16. Situación de pinch tangencial para el caso en que $x_B < x_{PI}$	108
Figura 3.17. Composiciones del hervidor, pinch tangencial y máximo destilado factible para tres composiciones del hervidor pertenecientes a la Región I.....	110
Figura 3.18. Curvas de pinch.....	111
Figura 3.19. Línea de operación para una composición del hervidor perteneciente a la Región I	112
Figura 3.20. Líneas de operación, obtenidas a través de simulaciones rigurosas en Hysys, para diferentes relaciones de reflujo.....	114
Figura 3.21. Tres situaciones en un rectificador batch para $x_B = 0.175$ y tres relaciones de reflujo diferentes: $r_1 < r^*$; $r = r^*$; $r_2 > r^*$	114
Figura 3.22. Línea de operación para tres composiciones del hervidor, anteriores a la composición del punto de inflexión.	115
Figura 3.23. Existencia de la Región 0 para el sistema Acetona- Agua.....	117
Figura 3.24. Evolución de composiciones para un fondo perteneciente a la Región I.....	120
Figura 3.25. Evolución de composiciones para un fondo perteneciente a la Región II.....	121
Figura 3.26. Evolución de composiciones para (Región I), y : (a) composición del hervidor vs. avance de rectificación; (b) composición del destilado vs. avance de rectificación; (c) reflujo vs. avance de rectificación; (d) recuperación fraccional vs. avance de rectificación.	123
Figura 3.27. Evolución de composiciones	124
Figura 3.28. Evolución temporal de las composiciones del “still”	127
Figura 3.29. Distintas alternativas para un rectificador batch, de acuerdo a la región a la cual pertenezca la composición del hervidor	129
Figura 4.1. Sistema acetona-cloroformo-metanol a presión atmosférica. “Still paths” calculados a reflujo cero e infinito para distintas composiciones del hervidor (modelo conceptual).....	135
Figura 4.2. Bifurcación de los perfiles reversibles y máxima composición factible en la línea preferida.....	136
Figura 4.3. Curvas de pinch y puntos de pinch controlantes para diferentes composiciones de destilado: (a) “antes” de producirse la bifurcación de los perfiles reversibles; (b) “después” de producirse la bifurcación de los perfiles reversibles; (c) en la bifurcación de los perfiles reversibles (Espinosa, 2003).	140
Figura 4.4. Diseño factible (DISTIL) para una composición del “bottom” perteneciente a la region de destilación inferior formada por el cloroformo (especie liviana), el azeótropo A-C (especie intermedia) y el benceno (especie pesada). El destilado correspondiente pertenece a la region de destilación superior.	142
Figura 4.5. Curva de Residuo correspondiente a la composición del “bottom” del diseño factible (DISTIL). La composición pertenece a la región existente entre la frontera de destilación a reflujo total mostrada y la frontera de destilación “pitchfork”.	142
Figura 4.6. En cada iteración, el algoritmo provee de la composición de la bifurcación.....	146
Figura 4.7. Mapa de curvas de residuo para el sistema acetona-cloroformo-benceno. Curva de soluciones “pitchfork” y frontera de destilación “pitchfork”.....	149

Figura 4.8. Mapa de curvas de residuo para el sistema octano-etoxietanol-etil benceno. Curva de soluciones “pitchfork” y frontera de destilación “pitchfork”.....	150
Figura 5.1. Cálculo de azeótropos.....	154
Figura 5.2. Análisis de las regiones de destilación.....	154
Figura 5.3. Máxima separación factible	155
Figura 5.4. Curva de mínima energía para el primer corte.....	156
Figura 5.5 (a). Composición de destilado prefijada como una variable de diseño para el primer corte.	156
Figura 5.5 (b). Avance de rectificación como una variable de diseño para el primer corte.	157
Figura 5.6. Balances globales correspondientes al primer corte.	157
Figura 5.7. Recuperación fraccional de la especie liviana como variable de diseño para el corte intermedio.	158
Figura 5.8. Balances globales correspondientes al primer corte intermedio.	159
Figura 5.9(a). Composiciones del “still” vs. avance de rectificación para la operación completa que consta de: primer corte, primer corte intermedio, segundo corte y segundo corte intermedio.	159
Figura 5.9(b). Composiciones de destilado vs. avance de rectificación para la operación completa que consta de: primer corte, primer corte intermedio, segundo corte y segundo corte intermedio.	160
Figura 5.9(c). Reflujo vs. avance de rectificación para la operación completa que consta de: primer corte, primer corte intermedio, segundo corte y segundo corte intermedio.....	160
Figura 5.9(d). Temperatura del “still” y del destilado vs. avance de rectificación para la operación completa que consta de: primer corte, primer corte intermedio, segundo corte y segundo corte intermedio.....	161
Figura 5.10. Curva de destilados factibles para el caso de: (a) un sistema ternario sin pinch tangencial; (b) un sistema ternario con pinch tangencial.....	163

Lista de Tablas

Tabla 2.1. a) Composición del líquido, vapor en equilibrio, coeficiente de actividad y presión de vapor de cada especie [kPa]. La temperatura de equilibrio es 349.421 K y la presión total del sistema es 101.3 kPa; b) Derivada del coeficiente de actividad con respecto a las composiciones y la temperatura. Derivada de la presión de vapor respecto de la temperatura. Los valores corresponden a las derivadas en la composición y temperatura del punto de “pinch” .	56
Tabla 2.2. a) Composición del líquido, vapor en equilibrio, coeficiente de actividad y presión de vapor de cada especie [kPa]. La temperatura de equilibrio es 337.884 K y la presión total del sistema es 101.3 kPa; b) Derivada del coeficiente de actividad con respecto a las composiciones y la temperatura. Derivada de la presión de vapor respecto de la temperatura. Los valores corresponden a las derivadas en la composición y temperatura del punto de “pinch” .	57
Tabla 2.3. Método de eliminación de regiones para el sistema MeOH-IPA-W.	61
Tabla 2.4. Iteraciones del método de eliminación de regiones para encontrar la bifurcación saddle-node con (Sistema A-C-B).	63
Tabla 2.5. Iteraciones del método de eliminación de regiones para encontrar la bifurcación saddle-node con (Sistema A-C-B).	64
Tabla 2.7. Resultados obtenidos con cada uno de los métodos de la Sección 2.6: (a) MeOH-IPA-W; (b) A-C-B.	73
Tabla 2.8. Composiciones de tres destilados obtenidos a partir de simulaciones rigurosas en Hysys, conocidos el número de etapas de la columna, el reflujo de operación , y la composición y caudal de la alimentación.	76
Tabla 2.9. Pinch Tangenciales detectados en perfiles internos del sistema ACB, simulados en Hysys.	76
Tabla 2.10. Composiciones de pinch tangenciales y destilados, obtenidas mediante Hysys y el método de memoria mejorada.	81
Tabla 2.11. Composiciones del tope, fondo, alimentación y reflujo de operación para una columna de destilación continua.	83
Tabla 3.1. a) Composición del líquido, vapor en equilibrio, coeficiente de actividad y presión de vapor de cada especie [kPa]. La temperatura de equilibrio es 334.3599 K y la presión total del sistema es 101.3 kPa; b) Derivada del coeficiente de actividad con respecto a las composiciones y la temperatura. Derivada de la presión de vapor respecto de la temperatura. Los valores corresponden a las derivadas en la composición y temperatura del punto de “pinch” .	91
Tabla 3.2. Composiciones del destilado, líquido que abandona la columna, pinch tangencial y valor de la función de cierre, obtenidos de la implementación del algoritmo de memoria mejorada para diferentes relaciones de reflujo .	98
Tabla 3.3. Composiciones del líquido que abandona la columna, destilado y pinch tangencial para diferentes valores de reflujo, brindados por el modelo conceptual y simulaciones rigurosas en Hysys.	99
Tabla 3.4. Valores de las pendientes de la tangente en cada etapa de equilibrio para y una relación de reflujo igual a 5 (Mod. Conceptual y Hysys).	102
Tabla 3.5. Relación de reflujo, composiciones del líquido que abandona la columna y pinch tangencial para diferentes composiciones del hervidor, dado un destilado , brindados por el modelo conceptual (memoria mejorada) y simulaciones rigurosas en Hysys.	106
Tabla 3.6. Composiciones de y , obtenidas (memoria mejorada) para las composiciones del hervidor dadas y para una composición del destilado .	106
Tabla 3.7. Composiciones del máximo destilado factible, reflujo límite y pinch tangencial para tres composiciones del hervidor pertenecientes a la Región I.	110

Tabla 3.8. Composiciones de x_D , x_N y x_p para diferentes valores de reflujo obtenidos mediante la implementación del modelo conceptual y simulaciones en Hysys. _____	113
Tabla 3.9. Composiciones de x_D , x_N y x_p , y para diferentes composiciones obtenidos mediante la implementación del modelo conceptual y simulaciones en Hysys. _____	116
Tabla 3.10. Resultados correspondientes a un diseño actual para $t_p = 2.07$ horas. _____	128
Tabla 5.1. Balances de masa globales y performance de la operación en términos de las recuperaciones. _____	161

Conceptos Generales

1.1- Introducción

Sin lugar a dudas la destilación, como proceso de separación de mezclas (soluciones) líquidas cuyos componentes presenten volatilidades diferentes, es el método más usado en la práctica industrial. Su objetivo es separar, mediante vaporización, una determinada mezcla en sus componentes individuales o bien, en algunos casos, en grupos de componentes. Durante el proceso, una fase líquida se pone en contacto con una fase vapor, produciéndose una transferencia de materia entre ambas fases, con el efecto neto de que en el vapor se concentran los componentes más volátiles, mientras que en el líquido lo hacen los menos volátiles.

La destilación continua es una de las operaciones unitarias más importantes en la industria química de procesos debido a su amplio uso en todos los sectores de la industria así como también al alto impacto que presenta en los costos de inversión y de energía de una planta. Por más de 30 años, la importancia económica de esta operación ha sido la fuerza impulsora para la investigación de procedimientos que conduzcan a la síntesis óptima de estos procesos. Sin embargo, la destilación discontinua (“batch”) presenta ciertas ventajas, en el sentido que permite una mayor rapidez de inserción de los productos en el mercado, además de posibilitar la obtención de distintos productos con el mismo equipo. Si bien los procesos continuos ofrecen menores costos de inversión por unidad de producción, la destilación “batch” es considerada de gran valor en la industria farmacéutica y de química fina debido a su flexibilidad para tratar mezclas de diversas sustancias en variadas composiciones con el objetivo de recuperar solventes, purificar o recuperar productos de alto valor agregado, etc. Debido a que la destilación por lotes (“batch”) es un proceso con mayores requerimientos energéticos que el proceso continuo, resulta de interés explorar metodologías que lleven a la determinación de la mínima demanda de energía de una separación especificada.

El objetivo fundamental de este capítulo es brindar conceptos generales acerca de la destilación continua y “batch”. Las secciones 1.2, 1.3 y 1.4 se refieren a los casos concretos de mezclas binarias y ternarias. La sección 1.5 expone los resultados más relevantes referentes a la predicción de azeótropos en mezclas multicomponentes y la determinación de las fronteras de destilación que limitan los cortes factibles de obtener en destilación batch. La sección 1.7 describe brevemente los aportes que realizará esta tesis en estos aspectos.

1.2- Diagramas binarios y ternarios. Simplex de composiciones y Mapa de Curvas de Residuo

Las composiciones molares de una mezcla de n componentes están definidas como:

$$x_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \quad (1.1)$$

y satisfacen $\sum x_i = 1$, donde m_i es la cantidad de moles del componente i en la mezcla. El espacio de concentraciones de una mezcla de n componentes es un espacio que representa todas las posibles concentraciones de la misma. La dimensión de este espacio es $n-1$, pues solo $n-1$ componentes son independientes, mientras que la composición del componente n -ésimo puede determinarse a partir de que la suma de todas las composiciones es igual a la unidad. Tal como lo muestra la Figura 1.1(a), el espacio de composiciones de una mezcla de dos componentes es un segmento de longitud unitaria en donde los extremos corresponden a los componentes puros x_1 y x_2 . Para una mezcla ternaria, es conveniente presentar el simplex de composiciones a través de un triángulo equilátero, en el cual los vértices corresponden a componentes puros, los lados a composiciones de mezclas binarias y los puntos interiores representan las diferentes composiciones de la mezcla ternaria. En este trabajo, el vértice superior corresponderá a la especie más liviana (L), el vértice de la derecha a la intermedia ($1/2$) y el de la izquierda estará asociado al componente más pesado (P), como puede apreciarse en la Figura 1.1(b). Dado el punto interior P perteneciente al simplex, la composición de x_L corresponde a la longitud del segmento entre el vértice del componente intermedio y C' , la de $x_{1/2}$ corresponde a la longitud entre el vértice de la especie pesada y B' y x_p a la medida del segmento comprendido entre el vértice de la especie liviana y A' . Otra forma más sencilla de representar una mezcla ternaria es a través de un triángulo rectángulo isósceles. En este caso, por ejemplo, podrían graficarse sólo los componentes

liviano e intermedio (Figura 1.1(c)), mientras que la concentración del pesado se determina a través de la relación $x_p = 1 - x_{1/2} - x_L$. Ambas formas de representación serán indistintamente utilizadas en los capítulos subsiguientes.

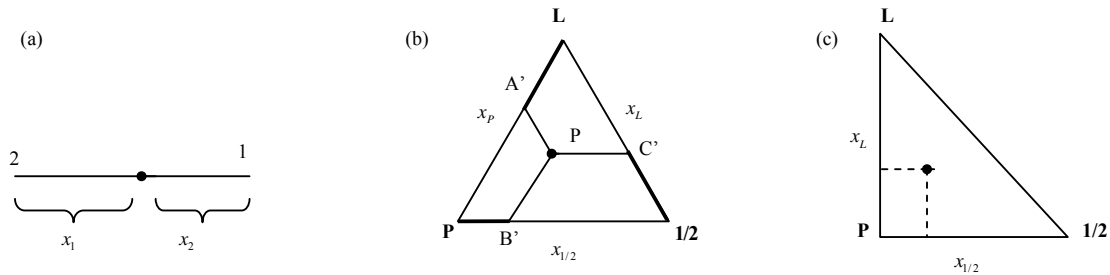


Figura 1.1. Simplex de composiciones. (a) Caso binario; (b) y (c) Caso ternario.

Antes de comenzar el análisis en detalle de los procesos de destilación continuos y discontinuos, es conveniente desarrollar algunos conceptos referentes al *equilibrio líquido-vapor*, que es de fundamental importancia para interpretar luego la forma en que operan las columnas de destilación. Se dice que un líquido y un vapor están en equilibrio si después de estar en íntimo contacto durante un período de tiempo, no existe transferencia de flujos netos de calor, materia y cantidad de movimiento a través de la frontera de fases (interfase), esto es, se cumple un equilibrio térmico, mecánico y en las composiciones de ambas fases, que se expresa como:

$$\begin{aligned} T'' &= T' = T \\ p'' &= p' = p \\ y_i^* &= f(x_i, T, p) \end{aligned}$$

donde T es la temperatura absoluta, p es la presión total del sistema, y_i^* es la fracción molar del componente i en el vapor en equilibrio y x_i es la fracción molar del componente i en el líquido. Los supraíndices '' y ' se refieren a la fase de vapor y líquido respectivamente. La ecuación que representa el equilibrio viene dada por la expresión:

$$y_i^* = \kappa_i x_i \quad (1.2)$$

donde κ_i se denomina *constante de equilibrio* y se define como $\kappa_i = \frac{\gamma_i p_i^0}{p}$, siendo γ_i y p_i^0 el coeficiente de actividad y la presión de vapor del componente i , respectivamente. Para fijar ideas,

sea una mezcla líquida de n componentes, sometida a una presión p . Suponiendo conocidas las fracciones molares líquidas x_1, x_2, \dots, x_n puede resolverse el equilibrio líquido-vapor que consiste en obtener las fracciones molares en el vapor y_1, y_2, \dots, y_n y la temperatura de equilibrio T . Notar que en este problema coexisten $n+1$ incógnitas pero la consistencia y la unicidad de la solución están garantizadas, ya que deben resolverse $n+1$ ecuaciones, dadas por:

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1$$

$$y_i = \frac{\gamma_i P_i^0}{p} x_i, i = 1, \dots, n$$

En el Apéndice A se expone en detalle un método numérico, basado en el método de memoria mejorada (Shacham, 1989), como una de las alternativas posibles para resolver el sistema antes mencionado. En este algoritmo, la variable iteradora elegida es la temperatura, mientras que la función de cierre está dada por $\sum_{i=1}^n y_i = 1$.

A continuación se presentan las formas más usuales de graficar el equilibrio líquido-vapor para el caso de una mezcla binaria a presión constante:

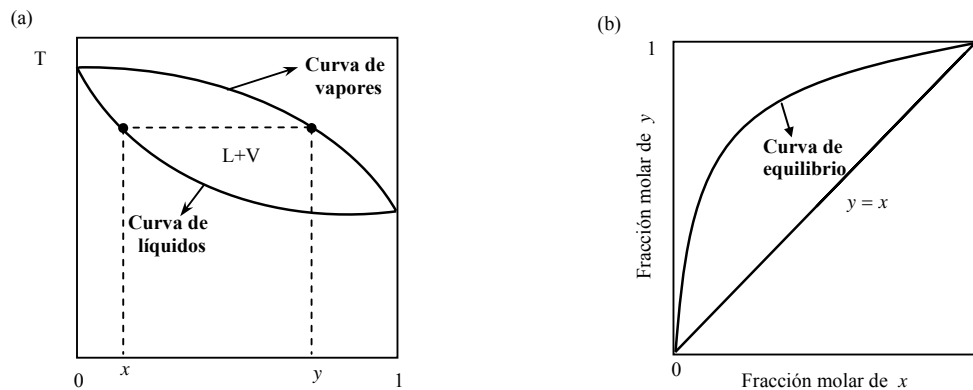


Figura 1.2. (a) Diagrama de fase $T - x - y$; (b) Curva de equilibrio y vs. x .

En sistemas ternarios, una de las formas de representar las composiciones del equilibrio en el simplex de composiciones triangular consiste en ubicar en la grilla la composición líquida x_i y su correspondiente vapor en equilibrio y_i , y unirlos a través de un segmento (Figura 1.3(a)). Sin

embargo, es más usual caracterizar gráficamente el equilibrio líquido-vapor a través de las denominadas *curvas de residuo*. Para explicar este concepto, sea un recipiente con una cantidad inicial M [mol] de líquido, con composición x_i ($i=1,2,\dots,n$), que es calentado. Luego de un determinado tiempo, se forma un vapor y_i ($i=1,2,\dots,n$) con flujo molar V [mol/h]. Si no hay reacción química, el balance total de materia y el balance para el componente i son (Van Dongen y Doherty,1984; Doherty y Malone, 2001):

$$\frac{d(Mx_i)}{dt} = -Vy_i \quad \Rightarrow \quad M \frac{dx_i}{dt} + x_i \frac{dM}{dt} = -Vy_i \quad (1.3)$$

donde t representa la variable temporal. Reordenando la ecuación (1.3) y definiendo $\frac{d\tau}{dt} = \frac{V}{M}$, se obtiene finalmente:

$$\frac{dx_i}{d\tau} = x_i - y_i \quad (i=1,2,\dots,n-1) \quad (1.4)$$

La nueva variable temporal τ es monótona creciente y toma valores entre 0 y $+\infty$, mientras que el rango de valores posibles para t es $[0, t_{\max}]$, siendo t_{\max} el tiempo para el cual se evapora la totalidad de la mezcla en el hervidor ($M = 0$).

El mapa de curvas de residuo puede ser obtenido a partir de la integración de la ecuación (1.4) para diferentes alimentaciones iniciales hasta alcanzar un nodo. Un nodo está asociado a una especie pura o a un azeótropo, que consiste en una mezcla líquida de dos o más componentes que para una presión determinada hierve a una temperatura fija, teniendo idéntica composición tanto el líquido como el vapor. Estas curvas representan el “camino” recorrido por las composiciones del líquido remanente en el hervidor durante el proceso de destilación, es decir, es el lugar geométrico de puntos que describen la evolución de la composición del residuo.

La Figura 1.3(b) muestra el mapa de curvas de residuo para el sistema Metanol/Etanol/2-propanol. Todas las curvas comienzan en el vértice correspondiente al metanol (especie más liviana) y terminan en el vértice correspondiente al 2-propanol (especie más pesada). Las curvas se aproximan al etanol (especie intermedia) pero no pasan por él. A partir de la ecuación (1.4) puede deducirse que, en cada punto, el vector $y_i^* - x_i$ tiene la propiedad de ser tangente a la curva de

residuo.

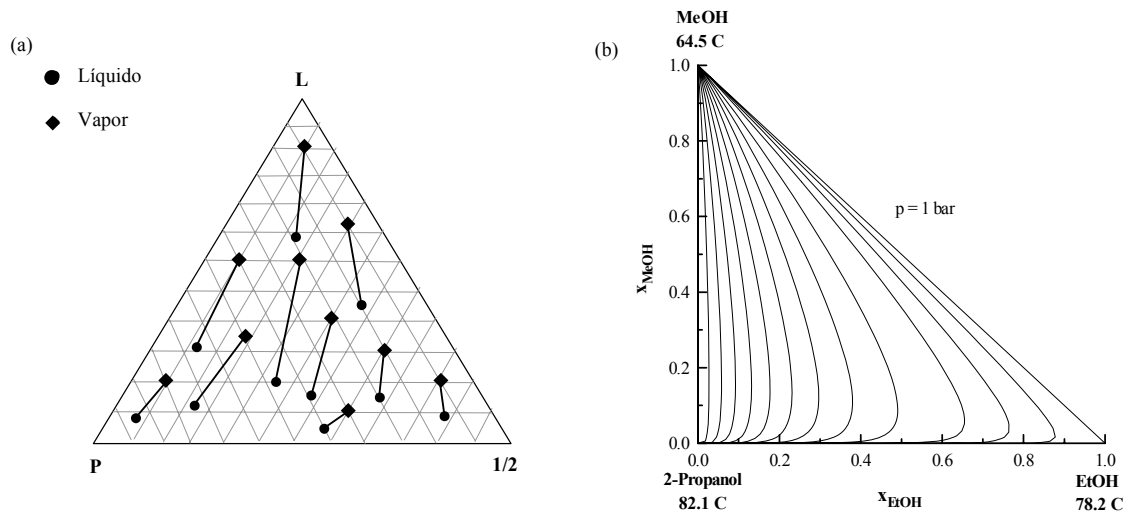


Figura 1.3. (a) Representación del equilibrio líquido vapor para un sistema ternario; (b) Mapa de curvas de residuo para un sistema ternario ideal.

Cada nodo en el simplex de composiciones ternario puede ser definido mediante su estabilidad, lo cual brinda información acerca de su comportamiento en un entorno de las correspondientes especies puras o azeótropos. Un nodo se dice inestable cuando actúa como una especie liviana y se obtiene en el primer corte de un rectificador batch. Además todas las curvas de residuo en el diagrama se alejan de él, como puede observarse en la Figura 1.3(b) para la especie metanol. Un nodo estable, por el contrario, actúa como la especie pesada y es el residuo en un rectificador batch así como también punto terminal de las curvas de residuo. Esta situación corresponde a la especie 2-propanol en la Figura. El “punto silla” o “saddle-node” está asociado al componente intermedio del sistema, se obtiene en el corte intermedio en un rectificador batch y las curvas residuales se aproximan a él pero sin pasar a través del mismo, lo cual se aprecia claramente en la Figura 1.3(b), para la especie etanol.

1.3- Columnas de Rectificación. Operación Continua de mezclas binarias

Una columna de destilación continua se caracteriza por procesar una corriente de manera ininterrumpida y una de sus ventajas es la capacidad para manejar altas producciones. En general, la *rectificación* es una de las formas más usadas en este tipo de equipos y se caracteriza porque una fracción de vapor que sale por la parte superior de la columna es condensada y reintroducida en ésta como *reflujo*, provocando de esta manera una notable mejoría en la separación. El equipo utilizado en estos casos se denomina *columna de rectificación* y puede observarse en la Figura

1.4.

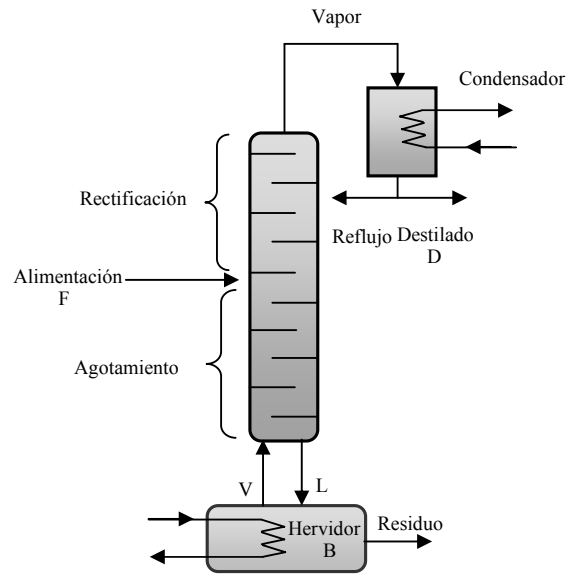


Figura 1.4. Esquema de una columna de rectificación.

El diseño consta básicamente de una columna cilíndrica compuesta por platos, con un hervidor o “reboiler” en su base, en el cual se calienta de manera continua la mezcla a separar generando el vapor que ascenderá hacia la parte superior del equipo. Allí existe un condensador, donde el vapor procedente de la columna se vuelve a condensar, retirándose parte del líquido como producto o destilado, mientras que la otra parte se devuelve a la columna como reflujo. En la rectificación continua existen tres corrientes externas al sistema: *el destilado*, que sale por la parte superior o cabeza de la columna, *el residuo*, que abandona el equipo por la zona inferior o cola, y *el alimento*, que se introduce entre ambas. Suponiendo que la columna de destilación sea binaria, resulta que a lo largo del proceso, el vapor asciende y se enriquece en el componente más volátil. En cambio, el líquido, a medida que desciende, aumenta su concentración en aquel menos volátil, por lo que la volatilidad de ambas fases aumenta de abajo hacia arriba disminuyendo el punto de ebullición. Una columna de rectificación tiene dos límites de operación basados en la relación de reflujo: el *reflujo mínimo* y el *reflujo total*. Bajo condiciones de reflujo mínimo, no vuelve suficiente líquido a la columna como para enriquecer el vapor que sube por la misma respecto a los componentes más volátiles. En estas condiciones no varía la composición de todos los componentes de un piso a otro, ya que las corrientes que se cruzan entre etapas se encuentran en equilibrio y por lo tanto no se produce transferencia de materia entre ellas. Para obtener la separación deseada sería necesario un número infinito de platos, en cada uno de los cuales se produjera un cambio infinitesimal en las composiciones. La operación de la columna a reflujo

mínimo o por debajo de éste es imposible. El otro límite de operación se conoce como reflujo total: en este caso el número de platos requeridos para alcanzar una separación dada es el mínimo (las dos fases que se cruzan entre etapas tienen la misma composición) pero no se obtiene producto, ya que todo el destilado se devuelve a la columna como reflujo.

En el transcurso de una operación de rectificación intervienen cuatro corrientes en cada plato, tal como se indica en la Figura 1.5. La misma representa la situación para un determinado plato n , suponiendo que los mismos se numeran correlativamente de arriba a abajo. En consecuencia, el plato inmediato superior es el $n-1$ y el inmediato inferior es el $n+1$. Los subíndices indican el punto en el que se originan las magnitudes correspondientes.

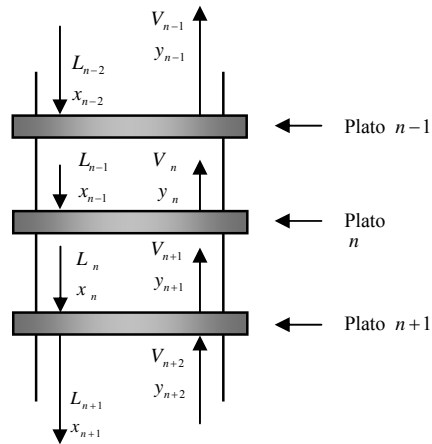


Figura 1.5. Diagrama del balance de materia para el plato n .

En el plato n entran y salen dos corrientes: una corriente de líquido, L_{n-1} moles/hr, procedente del plato $n-1$, y una corriente de vapor, V_{n+1} moles/hr, procedente del plato $n+1$, se ponen en contacto. Además, del plato n sale una corriente de vapor, V_n moles/hr, que asciende hacia el plato $n-1$, y una corriente de líquido, L_n moles/hr, que desciende al plato $n+1$. Las concentraciones de las corrientes que entran y salen del plato se denotan por:

- y_n , vapor que sale del plato n .
- x_n , líquido que sale del plato n .

- y_{n+1} , vapor que entra al plato n .
- x_{n-1} , líquido que entra al plato n .

La Figura 1.6 corresponde al diagrama de temperatura de ebullición de la mezcla considerada, y en ella puede apreciarse las cuatro concentraciones mencionadas anteriormente. De acuerdo con la definición de *plato ideal*, el vapor y el líquido que salen del plato n están en equilibrio, en el sentido ya explicado en la Sección 1.2, por lo que x_n e y_n representan concentraciones de equilibrio, según se indica en el gráfico. Puesto que las concentraciones de ambas fases aumentan con la altura de la columna, x_{n-1} es mayor que x_n , e y_n mayor que y_{n+1} . Las corrientes que salen del plato están en equilibrio, pero en cambio no lo están las que entran en él, según puede apreciarse. Cuando el vapor del plato $n+1$ se pone en contacto con el líquido del plato $n-1$, sus composiciones tienden a acercarse hacia el estado de equilibrio, lo cual se indica mediante las flechas en la Figura 1.6. En el líquido se vaporiza algo del componente más volátil A , disminuyendo su concentración desde x_{n-1} hasta x_n , mientras que de la fase de vapor condensa algo del componente menos volátil B , con lo cual la concentración del vapor aumenta desde y_{n+1} hasta y_n . Puesto que las corrientes de líquido están a su temperatura de ebullición y las corrientes de vapor a sus temperaturas de condensación, el calor necesario para vaporizar el componente A tiene que ser suministrado por el calor que se desprende en la condensación del componente B . Cada plato actúa como un aparato de intercambio en el cual el componente A se transfiere a la corriente de vapor y el componente B a la corriente de líquido. Por otra parte, puesto que tanto la concentración del líquido como la del vapor aumentan a medida que se asciende en la columna, la temperatura disminuye, siendo la temperatura del plato n mayor que la del plato $n-1$ y menor que la del plato $n+1$.

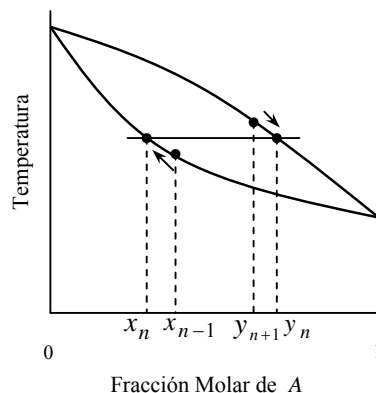


Figura 1.6. Diagrama del punto de ebullición en el que se representa la rectificación en un plato ideal.

El hecho de que la corriente de alimentación (F) se introduzca en algún plato intermedio de la columna facilita la obtención de un producto de cola prácticamente puro en el componente B, pues de esta manera el líquido de la alimentación desciende por la columna hacia el hervidor y está sometido a la acción de rectificación por el vapor que asciende. El plato donde se introduce la alimentación recibe el nombre de *plato de alimentación* y determina dos secciones en la columna, tal como se aprecia en la Figura 1.4: una *sección de rectificación*, formada por todos los platos situados por encima de la alimentación y en la cual se produce un aumento de la concentración en el vapor del componente más volátil, y una *sección de agotamiento*, compuesta por aquellos platos por debajo de la alimentación (incluyendo éste), en la cual el líquido se enriquece en el componente menos volátil. Si se supone que los flujos molares de las corrientes de líquido (L) y vapor (V) son constantes en cada sección de la columna, suposición válida para el caso de entalpías de vaporización molar aproximadamente iguales para cada una de las especies (Mc Cabe y Smith, 1975), se puede prescindir del balance de energía para modelar la columna y sólo se considera el balance total de materia y el balance de masa para la especie i (superficie de control I de la Figura 1.7).

$$F = D + B \quad (1.5)$$

$$Fx_F = Dx_D + Bx_B \quad (1.6)$$

Notar que la ecuación (1.6) corresponde al balance del componente más volátil A , donde x_F , x_D y x_B son las fracciones molares de la alimentación, destilado y fondo respectivamente. Además, reemplazando en esta ecuación el hecho de que $F = D + B$, se deduce la *regla de la palanca* $D(x_F - x_D) = B(x_B - x_F)$, que establece que x_F , x_D y x_B están alineados, siendo las longitudes de los segmentos $\overline{x_F x_D}$ y $\overline{x_B x_F}$ inversamente proporcionales a los flujos másicos D y B . Eliminando D y B de estas ecuaciones, se obtiene:

$$D = F \frac{x_F - x_B}{x_D - x_B} \quad \text{y} \quad B = F \frac{x_D - x_F}{x_D - x_B} \quad (1.7)$$

Si se considera la superficie de control II de la Figura 1.7, se obtiene el siguiente balance de materia correspondiente a la sección de rectificación de la columna:

$$V = L + D \quad (1.8)$$

$$Vy = Lx + Dx_D \quad (1.9)$$

Despejando y de la ecuación (1.9):

$$y = \frac{L}{V}x + \left(1 - \frac{L}{V}\right)x_D \quad (1.10)$$

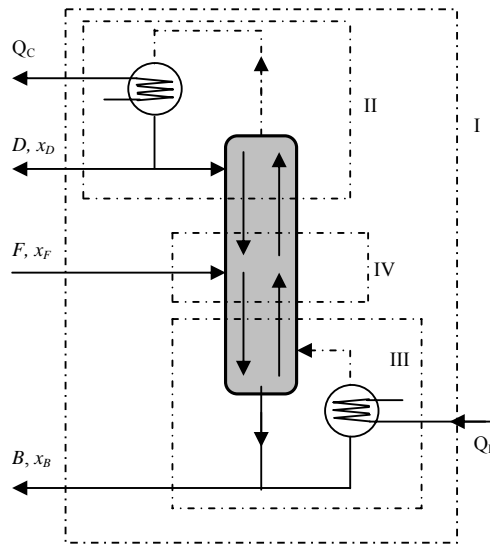


Figura 1.7. Superficies de control indicadas con líneas de puntos para los balances de materia en la columna.

La ecuación (1.10) proporciona una relación entre y y x para cualquier punto perteneciente a la sección de rectificación de la columna. Si L/V es constante, esta expresión corresponde a una recta que recibe el nombre de *línea de operación* de la sección de rectificación, con pendiente L/V , denominada *relación de reflujo interna*, y que intersecta a la diagonal $y = x$ en x_D . Sin embargo, resulta más ventajoso utilizar la *relación de reflujo externa* $R_L = L/D$, con lo cual la ecuación (1.10) puede reescribirse como sigue:

$$y = \frac{R_L}{R_L + 1}x + \frac{1}{R_L + 1}x_D \quad (1.11)$$

Análogamente puede obtenerse la ecuación de la *línea de operación* para la sección de agotamiento (superficie de control III de la Figura 1.7):

$$y = \frac{R_V + 1}{R_V} x - \frac{1}{R_V} x_B \quad (1.12)$$

donde R_V se denomina *relación de reflujo de vaporización* y se define como $R_V = V / B$. Estos conceptos se exponen en la Figura 1.8, en donde se puede apreciar además que, como por definición el plato de alimentación pertenece a ambas secciones, ésta se visualiza en el punto de intersección de las dos líneas de operación. Un balance de materia alrededor de la alimentación (superficie de control IV, en la Figura 1.7) permite deducir el lugar geométrico de todos los puntos de intersección de las dos líneas de operación en la columna,

$$y = \frac{q_F}{q_F - 1} x - \frac{1}{q_F - 1} x_F \quad (1.13)$$

denominado “línea- q ”, donde q_F es el factor calorífico y se define por :

$$q_F = \frac{\text{entalpía necesaria para vaporizar 1 mol de F}}{\text{calor molar latente de vaporización de F}}$$

Si la alimentación es una mezcla líquido-vapor, q_F describe la fracción de líquido presente en ella, tomando diferentes valores de acuerdo a los siguientes casos:

- Si se introduce una alimentación como líquido a la temperatura de ebullición, el valor de q_F es 1 y la línea- q es vertical en el diagrama, es decir, ambas líneas de operación se intersectan en $x = x_F$.
- Si la alimentación es un vapor saturado, el valor de q_F es 0 y la línea- q es una recta horizontal en este caso, es decir, ambas líneas de operación se intersectan en $y = x_F$.
- Si la alimentación corresponde a una mezcla líquido-vapor, el punto de intersección se encuentra en un punto intermedio a las dos situaciones descritas previamente, tal como puede observarse en la Figura 1.8.

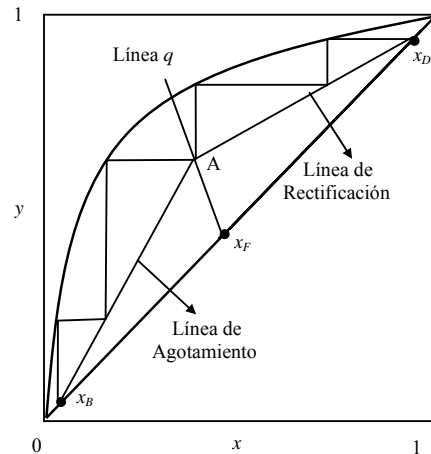


Figura 1.8. Diagrama de McCabe-Thiele para una mezcla binaria.

Dada la composición de la alimentación a la columna x_F y elegidas las composiciones de tope (x_D) y fondo (x_B), la variable de diseño necesaria para modelar la columna es R_L . Además, se supone conocido el estado de agregación de la alimentación (con lo cual puede calcularse q_F). Tal cual lo indica la Figura 1.8, el número de etapas requeridas para la separación puede obtenerse gráficamente, a través del *método de McCabe-Thiele*. En líneas generales, primeramente se determina la línea de alimentación (línea q en la Figura). Como el valor del reflujo de operación R_L es conocido, se grafica la línea de rectificación desde x_D con pendiente $\frac{R_L}{R_L + 1}$. Esta recta interseca a la línea de alimentación en el punto A . La línea de agotamiento se obtiene uniendo el punto A con x_B . Si se trazan “escalones” rectangulares entre las dos líneas de operación y la curva de equilibrio, se deduce que para el caso de la Figura 1.8, son necesarias cuatro etapas para la separación. Cabe mencionar que la separación deseada es posible sólo cuando las líneas de operación no intersectan a la curva de equilibrio. Cuando menor es el espacio entre dichas líneas y la curva de equilibrio, más difícil es lograr la separación requerida.

1.3.1- Destilación continua de mezclas binarias operando a reflujo mínimo

La operación de una columna en las cercanías de la condición de mínimo reflujo, concepto ya explicado en la Sección 1.3, permite la separación de una mezcla utilizando la menor demanda de energía posible. Este aspecto es muy simple de entender si se considera el caso de una alimentación líquida a la columna. En este caso, el caudal de vapor es constante a lo largo de toda la columna y un balance de materia en el condensador da por resultado $V = L + D$. Esta expresión

puede re-escribirse en términos de la relación de reflujo externa como $V = D(R_L + 1)$ y permite concluir que, para una dada separación, el caudal de vapor es proporcional a la relación de reflujo. A reflujo total, las líneas de operación de la Figura 1.8 coinciden con la línea $y = x$ (ver ecuaciones (1.11-12)) y la construcción de McCabe-Thiele da lugar al mínimo número de etapas. Entonces, para cualquier reflujo algo menor que el reflujo total el número de platos necesarios para alcanzar la separación deseada aumenta. Sin embargo, si se disminuye continuamente la relación de reflujo se alcanza una condición límite en la cual la relación de reflujo es mínima pero el número de platos se hace infinito. Esta situación puede observarse en la Figura 1.9, que corresponde al método de McCabe-Thiele, y tiene la particularidad de que tanto la línea de rectificación como la de agotamiento se intersectan en un mismo punto sobre la curva de equilibrio. Dicho punto se denomina *punto de pinch* y se requiere de infinitas etapas de equilibrio para alcanzarlo. Claramente, aplicando la regla de la palanca, puede deducirse de inmediato que (Stichlmair y Fair, 1998):

$$\frac{R_{L,\min}}{R_{L,\min} + 1} = \frac{x_D - y_F^*}{x_D - x_F} \quad (1.14)$$

y despejando la ecuación (1.14) para $R_{L,\min}$ se tiene la siguiente expresión para el reflujo mínimo:

$$R_{L,\min} = \frac{x_D - y_F^*}{y_F^* - x_F} \quad (1.15)$$

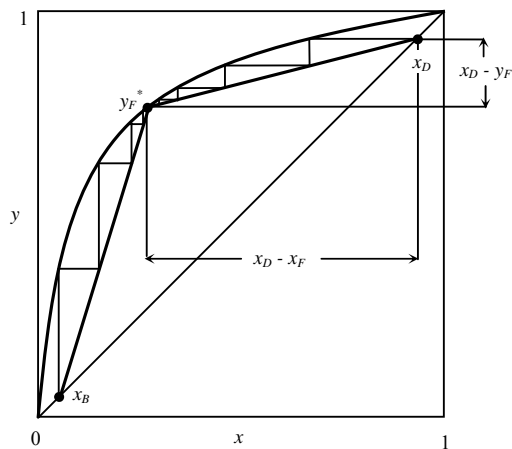


Figura 1.9. Diagrama de McCabe- Thiele para una mezcla binaria a mínimo reflujo de operación. Las

líneas de operación intersectan a la curva de equilibrio, originando un punto de pinch con composición idéntica a la alimentación.

La ecuación (1.15) puede aplicarse a todos los sistemas en los cuales la composición del pinch coincida con la de la alimentación. Sin embargo, sistemas altamente no ideales (el coeficiente de actividad γ_i de cada una de las especies toma valores muy distintos de uno) pueden mostrar puntos de inflexión en el diagrama de equilibrio. Como consecuencia directa, la curva y versus x puede presentar un *pinch tangencial* x_p , caracterizado por una línea de operación que “toca” tangencialmente a la curva de equilibrio. La composición de este pinch no coincide con la concentración de la alimentación, tal cual se observa en la Figura 1.10, y en consecuencia la estimación del mínimo reflujo a partir de la ecuación (1.15) ya no resulta válida (Doherty y Malone, 2001).

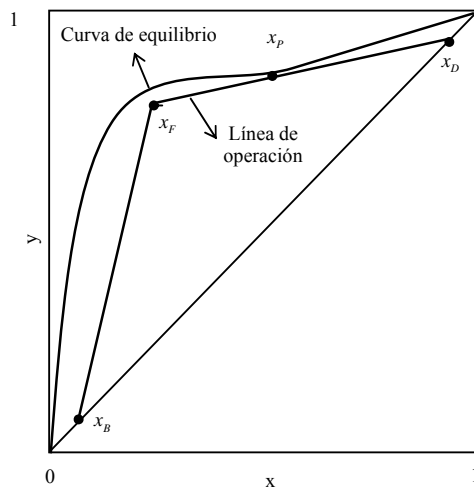


Figura 1.10. Mínimo reflujo y pinch tangencial. La composición del pinch difiere respecto de la alimentación.

1.4- Columnas de destilación “batch”

En la Figura 1.11 se muestra una típica columna de rectificación “batch”, que se asemeja a la mitad superior de una columna de rectificación continua, descrita en detalle en la Sección 1.3. Como puede observarse, se compone básicamente de un “reboiler” o hervidor, una columna de rectificación y un condensador. Al inicio del proceso, se coloca una mezcla líquida en el hervidor y se la calienta hasta ebullición. El vapor que se forma asciende por la columna para ser condensado arriba. En esta primera etapa, la columna funciona a reflujo total (esto es, todo el vapor condensado es devuelto a la columna como reflujo) hasta que la composición del líquido en

el recipiente de condensado alcance la pureza requerida con respecto al componente más liviano. El establecimiento del reflujo mejora notablemente la separación, tal cual fue explicado para destilación continua. A la operación a reflujo total le sigue la operación a reflujo finito, donde una parte del condensado se retira como producto destilado y la otra parte se devuelve a la columna como reflujo. De esta manera, el líquido en el reboiler se va “agotando” en los componentes más volátiles y se “enriquece” en los más pesados. El proceso se puede llevar a cabo variando la presión de operación y a diferentes relaciones de reflujo durante la obtención de cada uno de los productos o cortes. El diseño óptimo de las columnas (diámetro de columna y número de platos) y operación óptima (nivel de reflujo y duración de cada corte) son importantes en cuanto a la reducción del tiempo total de operación, con resultados en alta capacidad y/o mejoras en la calidad de los productos (menores tiempos expuestos a altas temperaturas disminuye la degradación térmica).

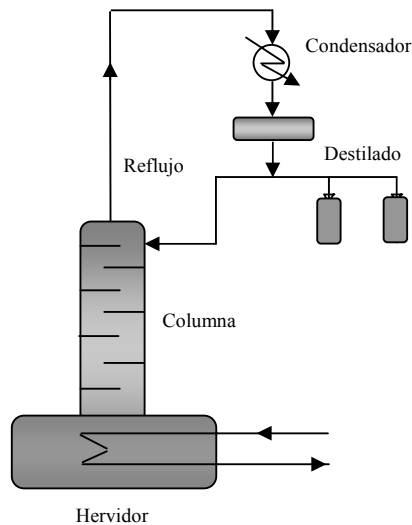


Figura 1.11. Columna de rectificación “batch”.

Existen básicamente dos políticas de operación para las columnas de destilación batch:

- Composición de producto de tope constante (\Rightarrow reflujo variable).
- Reflujo constante (\Rightarrow composición de producto de tope variable).

En el primero de los casos, para mantener la composición del producto constante, se incrementa la relación de reflujo desde un valor inicialmente bajo hasta valores eventualmente altos. Un valor de reflujo alto indica que una gran cantidad de calor es necesaria para la separación. El proceso

comienza a un reflujo inicial R_L , lo cual permite determinar la posición de la línea de operación y en consecuencia x_B puede obtenerse gráficamente en el diagrama $y-x$, como se observa en la Figura 1.12(a).

La segunda alternativa consiste en mantener el reflujo R_L constante. Sea $x_{D,1}$ un destilado y su correspondiente línea de operación, luego puede determinarse $x_{B,1}$ gráficamente. Análogamente esto puede realizarse para un destilado $x_{D,2}$. Lógicamente, todas las líneas de operación resultan paralelas debido a la invariancia del reflujo y el número de etapas es constante, lo cual puede observarse en la Figura 1.12(b).

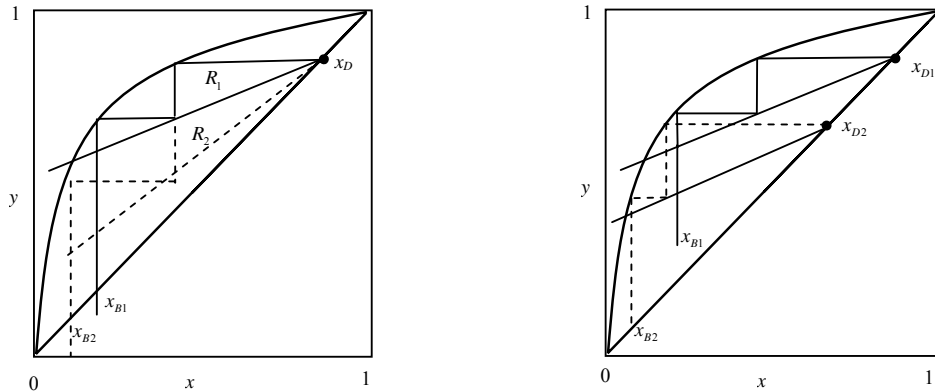


Figura 1.12. Destilación batch de una mezcla binaria con: (a) x_D constante; (b) R constante. En ambos casos se ejemplifica con una columna de dos platos teóricos.

Como se expresó arriba, una relación de reflujo externa elevada implica una alta demanda de energía del proceso. Sin embargo, mientras en destilación continua el incremento de R_L implica un incremento en el caudal de vapor de la columna, en destilación “batch” es el tiempo de operación el que se incrementa dado que la columna se opera normalmente a caudal de vapor V constante. Si se realiza un balance de masa en el condensador considerando que la cantidad molar en el recipiente de condensado se mantiene constante se llega a:

$$\langle V \rangle = Vt = \int_0^t D(t)[R(t)+1]dt \quad (1.16)$$

donde $\langle V \rangle$ representa la cantidad de material vaporizado [mol] durante la operación. La ecuación

(1.16) pone de manifiesto la proporcionalidad entre relación de reflujo y tiempo de operación.

La Figura 1.13 presenta dos formas típicas de visualización de la evolución de una operación discontinua: composición del hervidor y composición del destilado versus el tiempo de operación. Las figuras ponen de manifiesto no sólo los cortes principales con productos relativamente puros sino también los cortes intermedios que habitualmente se reciclan para procesamiento en el próximo lote o “bachada”.

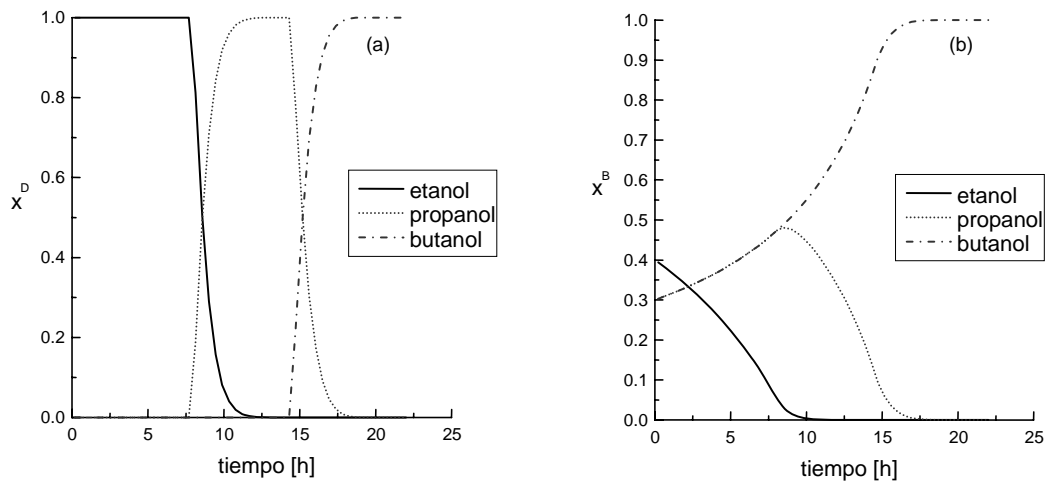


Figura 1.13. Evolución de composiciones. (a) destilado. (b) hervidor. $M_0 [kmol] = 100; V [kmol/h] = 50; R_L = 10$.

A fines didácticos, se procedió a simular hasta rectificación completa del contenido en el hervidor. El último corte, sin embargo, se obtiene como residuo una vez que la cantidad de producto intermedio propanol en el hervidor haya alcanzado un valor tal que se cumpla la especificación de pureza requerida para la especie pesada butanol.

Uno de los aspectos fundamentales a tener en cuenta para el diseño conceptual de sistemas de destilación batch de mezclas no ideales y azeotrópicas está relacionado con la factibilidad de obtener un determinado producto desde un punto de vista termodinámico. En sistemas ideales, esta cuestión es trivial y no representa problema alguno, en el sentido de que todas las componentes de la mezcla pueden ser obtenidas tan puras como se desee, dependiendo del número de etapas de la columna y de la relación de reflujo utilizada. Sin embargo, puede ocurrir que en algunos sistemas aparezcan uno o varios azeótropos. En esta situación no todas las componentes pueden ser aisladas y se obtienen cortes multicomponentes, cuya composición varía

para diferentes composiciones iniciales. En el caso de una mezcla binaria, la información acerca de las separaciones viables se puede obtener a partir de los datos de punto de ebullición de los componentes puros y del azeótropo, y de la composición del mismo. En destilación ternaria, la determinación de qué productos se pueden obtener como destilado y residuo no es tan trivial, aunque la información necesaria es la misma. Si existen azeótropos, los perfiles de composición en una columna de destilación ternaria no pueden extenderse por cualquier zona del diagrama debido a la existencia de fronteras internas, denominadas *fronteras de destilación*, que dividen el triángulo de composiciones en diferentes *regiones de destilación*. Dichas regiones de destilación contienen “ramilletes” de curvas de residuo (Sección 1.2) y están compuestas por un nodo inestable (especie liviana), un nodo estable (especie pesada) y uno o más nodos de tipo saddle (especies intermedias).

La Figura 1.14 ilustra el mapa de curvas de residuo para el sistema Metanol/1-Propanol/Agua donde claramente se aprecian dos regiones de destilación. La frontera de destilación es inestable porque el nodo inestable correspondiente a la especie metanol pertenece a ella. Este tipo de fronteras limita las composiciones a alcanzar en el tope de un rectificador batch. Ambas regiones contienen al nodo inestable MeOH. En la región de la izquierda el nodo estable es el agua mientras que en la de la derecha esta condición le corresponde al 1-propanol. El azeótropo binario formado por agua y 1-propanol actúa como un nodo saddle para ambas regiones.

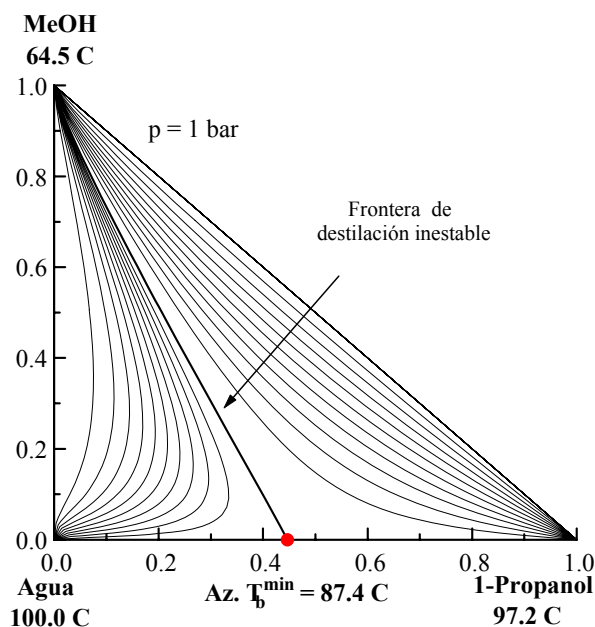


Figura 1.14. Mapa de curvas de residuo para el sistema Metanol/1-propanol/Agua.

En el caso de la Figura 1.15, en la cual se muestra el mapa de curvas para el sistema Acetona/Cloroformo/Benceno, la frontera de destilación es estable pues el benceno (nodo estable) pertenece a la misma. Este tipo de fronteras limita la evolución de las composiciones líquidas en el hervidor de un rectificador batch. En ambas regiones, el benceno representa el nodo estable. La región superior tiene un nodo inestable asociado a la especie acetona mientras que en la de abajo, dicho comportamiento corresponde al cloroformo. El azeótropo binario formado por cloroformo y agua actúa como saddle para ambas regiones.

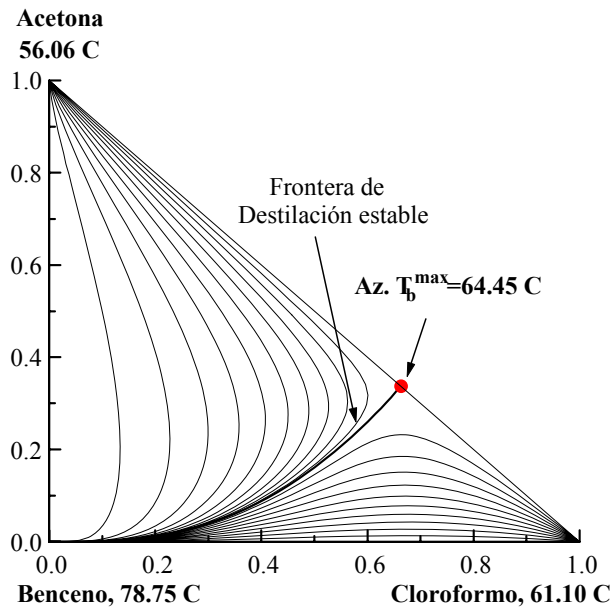


Figura 1.15. Mapa de curvas de residuo correspondientes al sistema Acetona/Cloroformo/Benceno.

A esta altura, conviene resaltar la diferencia entre “regiones termodinámicas” y “regiones batch” en un diagrama ternario. Considérese el sistema Acetona/Metanol/Etanol, que presenta un azeótropo binario para las componentes acetona y metanol, cuyo mapa de curvas de residuo se visualiza en la Figura 1.16. A pesar de que la mezcla posee cuatro nodos, existe sólo una región de destilación. El azeótropo es el nodo inestable y el etanol es estable y tanto la acetona como el metanol son nodos “saddle”.

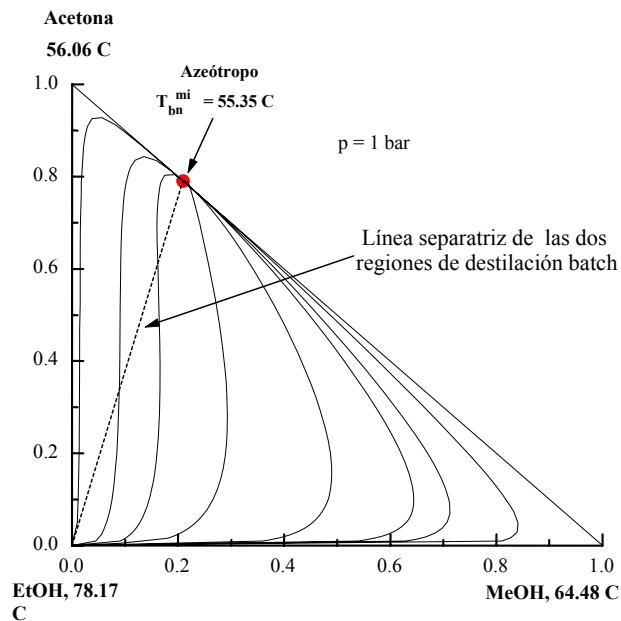


Figura 1.16. Mapa de curvas de residuo para la mezcla Acetona/Metanol/Etanol.

El sistema, sin embargo, da lugar a dos cortes diferentes, dependiendo de la composición de la alimentación. Para mezclas iniciales cuya composición pertenezca a la región batch de la derecha, la secuencia será: azeótropo-metanol-etanol. En caso contrario, para las mezclas que pertenecen a la región batch opuesta, la secuencia que se obtiene es diferente: azeótropo-acetona-etanol. Cualquier composición inicial que sea tomada en una dada región batch, conducirá a la misma secuencia de cortes (Ewell y Welch., 1945). Bernot et al. (1990) utilizan este concepto de regiones batch para determinar la secuencia de fracciones de destilado obtenidas en el caso de mezclas azeotrópicas, asumiendo potencia de separación infinita (reflujo de operación alto y un número elevado de etapas en la columna). Las dos secuencias mencionadas para el sistema Acetona/Metanol/Etanol se obtienen considerando que el destilado correspondiente a cada corte es el nodo inestable de la región de destilación a la cual pertenece la composición del hervidor. Consecuentemente, el “camino” que sigue dicha composición es una sucesión de líneas rectas ya que una vez agotada la especie liviana, es la especie intermedia la que se constituye como un nuevo nodo inestable. Esta última aseveración es muy fácil de comprobar puesto que el vector $x_D - x_B$ es tangente al “still path” en cada punto (Bernot et al., 1990).

1.5- Estado del Arte del Modelado Conceptual de Procesos de Destilación Batch

Diferentes métodos han sido expuestos por diversos autores para el cálculo y predicción de azeótropos, fronteras de destilación estables (que limitan las composiciones del “still”) y fronteras de destilación inestable (que restringen las composiciones del destilado) en mezclas azeotrópicas no ideales. Esta información resulta útil para predecir la secuencia de cortes factibles de obtener en un proceso de destilación batch. En los últimos años adquirieron notable importancia los modelos conceptuales que permiten obtener tanto simulaciones de la operación completa como estimaciones del mínimo reflujo de operación y la mínima cantidad de etapas necesarias para alcanzar una separación especificada. En esta sección se detallan algunos de los trabajos considerados relevantes en estos aspectos.

1.5.1- Modelado Conceptual de un Rectificador Batch. Recuperación Fraccional y Avance de Rectificación

Salomone (1996) desarrolló un modelo basado en ecuaciones diferenciales ordinarias que permiten modelar el “still” en un rectificador batch, asumiendo que la columna consta de infinitas etapas y que las variaciones instantáneas del “hold-up” en cada una de estas etapas son despreciables. Dichas ecuaciones vinculan el avance de rectificación con las recuperaciones de cada una de las especies. En términos generales, Salomone define la *recuperación fraccional* del componente i como:

$$\sigma_i^D = \frac{(M_0 x_{i0}^B - M x_i^B)}{M_0 x_{i0}^B} \quad (1.18)$$

Teniendo en cuenta además el balance para la especie i :

$$\frac{d(M x_i^B)}{dt} = -D x_i^D \quad (1.19)$$

donde M es la cantidad en moles de líquido y x_i^B ($i=1,2,\dots,n$) es la composición instantánea en el hervidor y x_i^D es la composición instantánea del destilado, y sustituyendo la expresión (1.18) (note que ésta incluye tanto los valores instantáneos como los iniciales de las variables M y x^B) en él, se obtiene una funcionalidad en términos de la recuperación de cada componente. La ecuación (1.19) puede reescribirse en términos de σ_i^D :

$$\frac{d\sigma_i^D}{dt} = \frac{Dx_i^D}{M_0x_{i0}^B} \quad (1.20)$$

Luego, teniendo en cuenta el balance total de materia alrededor del recipiente de recolección del destilado, $\frac{dn^D}{dt} = D$, y definiendo el *avance de rectificación* como:

$$\eta = \frac{n^D}{M_0} = \frac{M_0 - M}{M_0} \quad (1.21)$$

el autor demuestra la siguiente ecuación diferencial en función de las recuperaciones de las componentes y el avance de rectificación, a partir del reemplazo del balance mencionado y la ecuación (1.21) en la ecuación (1.20):

$$\frac{d\sigma_i^D}{d\eta} = \frac{x_i^D}{x_{i0}^B} \quad (1.22)$$

Por otro lado, reordenando la ecuación (1.18) se obtiene: $Mx_i^B = M_0x_{i0}^B(1 - \sigma_i^D)$, y reemplazando esta expresión en la ecuación (1.21), es posible calcular la composición instantánea del hervidor en función del avance de rectificación y las recuperaciones de cada componente:

$$x_i^B = x_{i0}^B \frac{(1 - \sigma_i^D)}{(1 - \eta)} \quad (1.23)$$

Las ecuaciones (1.22-23) constituyen el corazón de un modelo conceptual que vincula el avance de rectificación con la recuperación de los distintos componentes de una mezcla. Note que para integrar el modelo conceptual es necesario estimar para cada composición instantánea del hervidor x_i^B (ecuación (1.23)) ya sea la composición instantánea del destilado x_i^D (operación a reflujo constante) o la relación instantánea de reflujo $R(t)$ (operación a composición de destilado constante). Salomone et al. (1997) propusieron el uso del método de Underwood para la estimación de la performance instantánea de la columna. En el apartado 1.5.4. de esta tesis se abordarán métodos más apropiados para sistemas altamente no ideales y azeotrópicos.

1.5.2. Predicción de azeótropos en Mezclas Multicomponentes

El cálculo de azeótropos en un sistema multicomponente es de vital importancia para la posterior determinación de las fronteras y regiones de destilación en el simplex de composiciones y, por lo tanto, es fundamental para el diseño de columnas de destilación batch. Sin embargo, la alta no linealidad de las ecuaciones termodinámicas que representan el equilibrio de fases sugiere la dificultad del problema a resolver.

Fidkowski et al. (1993) exponen un método para el cálculo de azeótropos de mezclas multicomponentes, basado en modelos que consideran coeficientes de actividad y de fugacidad para describir comportamientos no ideales. Los mencionados autores proponen una técnica homotópica para resolver el sistema:

$$\begin{aligned}
 y_i - x_i &= 0 & i = 1, 2, \dots, c-1 \\
 y_i &= \frac{\gamma_i P_i^0}{\phi_i P} x_i & i = 1, 2, \dots, c \\
 \sum_{i=1}^c x_i &= 1 \\
 \sum_{i=1}^c y_i &= 1 \\
 x_i &\geq 0 & i = 1, 2, \dots, c
 \end{aligned} \tag{1.24}$$

donde ϕ_i es el coeficiente de fugacidad de la especie i . Claramente, a presión constante, el sistema (1.24) posee $2c+1$ ecuaciones e igual cantidad de incógnitas: $x_1, x_2, \dots, x_c, y_1, y_2, \dots, y_c$ y la temperatura T . La introducción de un parámetro homotópico t permite definir una relación de equilibrio “artificial”:

$$\tilde{y} = \tilde{y}(x, t) \tag{1.25}$$

donde \tilde{y}_i se define convenientemente como la combinación convexa de las relaciones de equilibrio ideal y no ideal, esto es:

$$\tilde{y}_i = \left[(1-t) + t \frac{\gamma_i}{\phi_i} \right] \frac{P_i^0}{P} x_i \tag{1.26}$$

Cuando $t = 0$, la ecuación (1.26) proporciona $\tilde{y} = y^{id} = \frac{P_i^0}{p} x_i$ (Ley de Raoult, comportamiento ideal) mientras que si $t = 1$, $\tilde{y} = y$ (comportamiento no ideal). Esto significa que \tilde{y} varía gradualmente desde y^{id} a y a medida que el parámetro t se incrementa desde 0 a 1. En resumen, Fidkowski et al. proponen en su trabajo la resolución de un sistema de la forma $h(x, t) = 0$ a través de un método de continuación homotópica, donde la función homotópica se define como $h(x, t) = \tilde{y} - x$.

Otro método de búsqueda para la obtención de azeótropos de mezclas multicomponentes es el propuesto por Schembecker y Simmrock (1995), que utiliza básicamente un método de optimización que minimiza la diferencia entre las composiciones de líquido y vapor en equilibrio. Esta última afirmación se corresponde con la búsqueda de los ceros del campo vectorial:

$$\vec{D}(\vec{x}) = \vec{F}_b(p, \vec{x}) - \vec{x} \quad (1.27)$$

donde $\vec{F}_b(p, \vec{x})$ es la función de equilibrio, p es la presión total del sistema y \vec{x} es el vector de composiciones líquidas. Para más detalles, se remite al lector al mencionado trabajo.

Maier et al. (1998) presentan posteriormente un método computacional para localizar azeótropos, basado en un técnica de bisección de intervalos (interval Newton/generalized bisection technique, IN/GB), de manera tal de hallar todas las raíces del sistema no lineal que representa la condición de azeotropía de un sistema. Esta condición puede expresarse como:

$$x_i (\ln p - \ln p_i^0(T) - \ln \gamma_i(x, T)) = 0 \quad \forall i \in C \quad (1.28)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i - 1 = 0$$

en la cual C es el conjunto de componentes del sistema, p representa la presión total, y p_i^0 y γ_i corresponden a los valores de la presión de vapor y los coeficientes de actividad de cada especie, respectivamente. El sistema (1.28) se denomina *formulación simultánea* y fue utilizada por Fidkowski et al. (1993) y Harding et al. (1997). Maier et al. también proponen la *formulación secuencial*:

$$\ln p - \ln p_i^0(T) - \ln \gamma_i(x, T) = 0 \quad \forall i \in C_{nz} \quad (1.29)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i - 1 = 0$$

donde C_{nz} es el conjunto de k componentes para los cuales $x_i \neq 0$. Esta formulación también es mencionada por Harding et al. (1997) y es similar al enfoque expuesto por Westerberg y Wahnschafft (1996). La formulación secuencial descompone el problema en una secuencia de problemas más simples que en cada paso sólo calcula los azeótropos cuyo orden corresponde a la dimensión del subsistema en consideración y cuyas raíces se calculan usando la técnica IN/GB. El test de existencia y unicidad ofrecido por el método de intervalo de Newton es utilizado para garantizar que todas las raíces son localizadas. Básicamente, el método consiste en determinar intervalos muy pequeños que contienen una única raíz y que constituyen un punto de partida para el algoritmo de Newton convencional, cuyo objetivo es localizar la solución exacta. La importancia de la aritmética de intervalos radica en que existe una garantía matemática y computacional de que todas las raíces (composiciones y temperaturas azeotrópicas, en este caso) del sistema (1.29) son halladas (Neumaier, 1990; Kearfott y Novoa, 1990), suponiendo que un intervalo inicial (cotas iniciales inferiores y superiores) de cada una de las variables es conocido. En líneas generales, dado un sistema de ecuaciones no lineales como el que se muestra en la ecuación (1.29), este método permite “encerrar” todas las raíces dentro del intervalo inicial dado. Para un sistema no lineal de la forma $g(\theta) = 0$ con $\theta \in \Theta^{(0)}$, la iteración básica del método, dado un intervalo $\Theta^{(k)}$, consiste en resolver un sistema lineal intervalar $G'(\Theta^{(k)})(N^{(k)} - \theta^{(k)}) = -g(\theta^{(k)})$, donde k es el contador de iteraciones, $G'(\Theta^{(k)})$ es la extensión intervalar del jacobiano de $g(\theta)$ en $\Theta^{(k)}$, $N^{(k)}$ es el nuevo intervalo a determinar que encierra las raíces y $\theta^{(k)}$ es un punto interior a $\Theta^{(k)}$. En este caso, para computar la extensión intervalar $G'(\Theta^{(k)})$, es necesario previamente obtener las expresiones del $\ln \gamma_i$ y $\ln p_i^0$ en términos de la aritmética de intervalos. Cada raíz $\theta^* \in \Theta^{(k)}$ del sistema está contenida en $N^{(k)}$ (Moore, 1966). Esto implica que si la intersección entre $N^{(k)}$ y $\Theta^{(k)}$ es vacía, entonces no existe ninguna raíz en $\Theta^{(k)}$. En cambio, si $N^{(k)}$ está completamente contenido en $\Theta^{(k)}$, existe una única raíz en $\Theta^{(k)}$ (Neumaier, 1990; Kearfott, 1996). Para una descripción más detallada del método, se remite al lector al trabajo de Schnepper y Stadtherr (1996). Dado un sistema multicomponente, esta técnica busca separadamente los azeótropos dentro de cada uno de los subsistemas que conforman la mezcla. Así, para un sistema cuaternario el método chequea la existencia de azeótropos en un total de 11 subsistemas (1 cuaternario, 4 ternarios y 6 binarios). Sin embargo, resulta evidente que la eficiencia computacional de este método disminuye drásticamente al aumentar el número de

especies: para un sistema de n componentes el número total de subsistemas diferentes es $2^n - 1$ (incluyendo los sistemas formados sólo por una especie pura), luego la cantidad de subsistemas de orden mayor a 1 es $2^n - 1 - n$. Por tal motivo, Espinosa y Salomone (2001) introdujeron algunas modificaciones con el objetivo de lograr una mayor eficiencia del método. Para eso, consideraron en primer lugar relaciones termodinámicas y topológicas que permitieron predecir con anticipación la ocurrencia de un azeótropo en un subsistema determinado y por tanto poder eliminar tal subsistema del espacio de búsqueda en caso que la ecuación topológica predijera la no-existencia. De esta manera, se reduce considerablemente el número de subsistemas a los cuales debe aplicarse el algoritmo IN/GB. En segundo lugar, consideraron un modelo simplificado asumiendo una temperatura de referencia para el cálculo de los coeficientes de actividad en la primera etapa del algoritmo.

La ecuación topológica (Zharov and Serafimov, 1975; Poellmann et al., 1996):

$$\sum_{c=1}^{NC} 2^c \times \sum_{s=(s_1, \dots, s_c)} \text{ind}(D, s) = (-1)^{NC-1} + 1 \quad (1.30)$$

fue utilizada para tal fin pues vincula azeótropos y especies puras a través de índices característicos. En la ecuación (1.30), NC es el número de componentes del subsistema, s es la composición del punto estacionario e $\text{ind}(D, s)$ es el índice correspondiente a un punto estacionario, que se obtiene mediante la fórmula:

$$\text{ind}(D, s) = \text{sgn} \prod_{i=1}^{NC-1} (\lambda_i - 1) \quad (1.31)$$

Los autovalores λ_i de la ecuación (1.31) se obtienen resolviendo el problema de autovalores:

$$\lambda \cdot v = \begin{pmatrix} \frac{\partial y_1}{\partial x_1} - \frac{\partial y_1}{\partial x_{NC}} & \dots & \frac{\partial y_1}{\partial x_{NC-1}} - \frac{\partial y_1}{\partial x_{NC}} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial y_{NC-1}}{\partial x_1} - \frac{\partial y_{NC-1}}{\partial x_{NC}} & \dots & \frac{\partial y_{NC-1}}{\partial x_{NC-1}} - \frac{\partial y_{NC-1}}{\partial x_{NC}} \end{pmatrix} \cdot v \quad (1.32)$$

Las restas en cada uno de los elementos de la matriz jacobiana del equilibrio en la ecuación (1.32) surgen a partir de la condición de que la suma de las fracciones molares debe ser igual a la unidad y del hecho de que las derivadas parciales con respecto a las fracciones molares son calculadas

analíticamente, suponiendo que todas las fracciones molares son independientes. El método comienza calculando la ecuación topológica correspondiente a cada subsistema binario. La técnica IN/GB se aplica sólo para aquellos subsistemas binarios que violan dicha ecuación. La consistencia es entonces calculada para cada uno de los sistemas ternarios considerando los azeótropos binarios previamente calculados cuando éstos estén conformados por dos especies del subsistema ternario en consideración y así sucesivamente. Por ejemplo, el sistema Acetona-Cloroformo-Benceno-Tolueno sólo tiene un azeótropo entre la acetona y el cloroformo. Entonces, el algoritmo desarrollado aplica la técnica IN/GB sólo para el subsistema binario acetona-cloroformo. Cabe mencionar que el método propuesto por Espinosa y Salomone puede aplicarse bajo la suposición de que exista como máximo un azeótropo del mismo orden que el subsistema en cuestión. De esta forma, subsistemas binarios con un azeótropo binario como máximo, subsistemas ternarios con un azeótropo ternario como máximo, etc, pueden tratarse apropiadamente con el algoritmo propuesto por los mencionados autores.

Wasykiewicz et al. (1999) introducen en su trabajo una generalización de la técnica de homotopía expuesta por Fidkowski et al. (1993) para el cálculo de azeótropos heterogéneos en mezclas multicomponentes. Para encontrar la temperatura y composición de un azeótropo los autores proponen la resolución de la siguiente ecuación:

$$f(\mathbf{z}) = \mathbf{y} - \mathbf{z} = 0 \quad (1.33)$$

sujeta a restricciones sobre las fracciones molares (x, y) y fracciones de fase líquida (ϕ), junto con las ecuaciones que representan el equilibrio físico-químico:

$$\sum_{i=1}^c x_i^k = 1, \quad \sum_{i=1}^c y_i = 1, \quad z_i = \sum_{k=1}^p \phi_k x_i^k = 1, \quad \sum_{k=1}^p \phi_k = 1, \quad (1.34)$$

$$x_i^k \geq 0, \quad y_i \geq 0, \quad \phi_k \geq 0, \quad i = 1, \dots, c; \quad k = 1, \dots, p \quad (1.35)$$

$$y_i = \frac{\gamma_i^k(T, \mathbf{x}^k) P_i^0(T)}{\phi_i(T, \mathbf{y}) P} x_i^k \quad i = 1, \dots, c; \quad k = 1, \dots, p \quad (1.36)$$

donde \mathbf{z} es el vector de composiciones globales del líquido, que se separa en p fases, \mathbf{x}^k es el vector k -ésimo de composiciones líquidas e \mathbf{y} es el vector de composiciones del vapor en

equilibrio con cada una de las fases líquidas. En el caso particular de los azeótropos homogéneos (Fidkowski, 1993), el valor de p en el sistema de ecuaciones (1.33-1.36) es igual a 1.

1.5.3- Fronteras y Regiones de destilación

En general, los métodos para la predicción y el cálculo de azeótropos de mezclas multicomponentes, descritos en la Sección 1.5.2, no son suficientes para determinar la secuencia de cortes factibles de obtener durante un proceso de destilación batch. La existencia de fronteras de destilación (Sección 1.4) divide al simplex de composiciones en diferentes regiones de destilación, formadas por familias de curvas de residuo que conectan un nodo inestable (NI) con un nodo estable (NE). Rooks et al. (1998) y Pöllmann et al. (1996) presentan métodos para determinar las regiones y fronteras de destilación, basados fundamentalmente en el análisis de la estabilidad de los puntos singulares (componentes puras y azeótropos) de las ecuaciones que representan el mapa de curvas de residuo (Rooks et al., 1998) o el mapa de líneas de destilación (Pöllmann et al., 1996). Desarrollamos aquí algunos aspectos del método desarrollado por el grupo de Doherty en base al mapa de curvas de residuo (Sección 1.2.):

$$\frac{dx_i}{d\tau} = x_i - y_i, i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (1.37)$$

En el método propuesto por Rooks y colaboradores, estos puntos singulares son enumerados en orden creciente de la temperatura de ebullición de cada uno de ellos, ya que las curvas de residuo conectan dichos puntos considerando esa dirección (Doherty y Perkins, 1978), y se analiza la estabilidad de cada nodo a través del cálculo de los autovalores de la matriz jacobiana:

$$J_{i,j} = \delta_{i,j} - \frac{\partial y_i}{\partial x_j} \quad (1.38)$$

donde $\frac{\partial y_i}{\partial x_j}$ son obtenidas analíticamente. Un nodo es inestable si los autovalores del jacobiano J

son todos positivos, estable si son todos negativos y saddle si algunos autovalores son positivos y otros negativos. Dichos autovalores son reales, diferentes entre sí, distintos a la unidad, positivos y reales, mientras que los autovectores correspondientes son linealmente independientes (Doherty y Perkins, 1978), y determinan las direcciones características de las curvas de residuo en las cercanías del punto singular en cuestión. Los mencionados autores definen la *matriz de*

adyacencia A como $a_{i,j} = 1$ si una curva de residuo conecta el nodo i con el nodo j ; en cualquier otro caso, $a_{i,j} = 0$. Esto es relativamente sencillo de ver para los pares de componentes que no forman azeótropos binarios (en cuyo caso las curvas de residuo conectan el nodo i y el nodo j , asignando $a_{i,j} = 1$ en la matriz de adyacencia, siendo i el nodo correspondiente a la menor temperatura de ebullición) y para los pares de componentes que sí forman un azeótropo binario (en este caso, se asigna $a_{az,i} = 1$ y $a_{az,j} = 1$ si el azeótropo es de temperatura mínima, o $a_{i,az} = 1$ y $a_{j,az} = 1$ si el azeótropo es de temperatura máxima). En el caso de los nodos “saddle” (NS), las conexiones con los restantes nodos deben analizarse con más detalle, integrando la ecuación (1.37) en las direcciones de los dos autovectores correspondientes a dicho punto singular y omitiendo aquellas que “apunten” fuera del simplex de composiciones. Si estas curvas de residuo finalizan en algún otro punto singular, se indica la conexión entre los nodos, asignando $a_{i,j} = 1$ en la matriz de adyacencia. Esta matriz provee importante información en el sentido que un nodo inestable corresponderá a una columna de ceros (pues ningún otro nodo puede conectarse con él), mientras que un nodo estable se asocia a una fila de ceros (ya que un nodo estable no puede conectarse con ningún otro punto). Rooks et al. definen además la *matriz de alcanzabilidad* R , definida por $r_{i,j} = 1$ si existe algún “camino” arbitrario desde i hasta j , esto es, si j es “alcanzable” desde i ; en cualquier otro caso $r_{i,j} = 0$. Esta matriz puede obtenerse a partir de la de adyacencia, como sigue:

$$R = \text{Booleana} [A + I]^{\nu-1} \quad (1.39)$$

donde I es la matriz identidad, ν es el número de puntos singulares y el operador booleano reemplaza los elementos no nulos de la matriz por un 1. Es importante remarcar que el número de regiones de destilación no puede ser mayor que el número de pares de nodos inestables y estables para los cuales $r_{NI,NE} = 1$. Cada una de las regiones está limitada por fronteras de composición y fronteras de destilación. Las fronteras de composición son simplemente los “bordes” del espacio de composiciones definidos como $0 \leq x_i \leq 1$, $\sum x_i = 1$. Las fronteras de destilación quedan determinadas por los nodos “saddles”, que provocan que las curvas de residuo formen diferentes “familias”. Los vértices que definen una frontera de destilación se obtienen agrupando los puntos singulares de una región que son compartidos por otra región. Para clarificar ideas, considérese el sistema ternario Acetona/Cloroformo/Benceno, cuyos puntos singulares se enumeran de acuerdo a sus temperaturas en orden creciente en la Figura 1.17. Si se calculan los autovalores y

autovectores del jacobiano de la ecuación (1.38), se determina fácilmente que la especie acetona es un nodo inestable, al igual que el nodo correspondiente al cloroformo ($\lambda_1, \lambda_2 > 0$ en ambos casos). El azeótropo binario de temperatura máxima A-C es un nodo saddle ($\lambda_1 > 0$ y $\lambda_2 < 0$) y el benceno es un nodo estable ($\lambda_1, \lambda_2 < 0$). De acuerdo a lo expuesto anteriormente, la matriz de adyacencia para este caso es:

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

en la cual claramente se aprecian un nodo estable (el benceno, correspondiente a la última fila nula de la matriz) y dos nodos inestables (acetona y cloroformo, asociados a la primera y segunda columna respectivamente, ambas nulas). La conexión o adyacencia entre el azeótropo binario y el benceno se determina resolviendo la ecuación (1.37).

De acuerdo a la ecuación (1.39):

$$R = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

A partir del análisis de la matriz R puede deducirse fácilmente que no pueden existir más de dos regiones de destilación en el simplex de composiciones, ya que $r_{1,4} = r_{2,4} = 1$; esto es, dos regiones definidas a partir de un nodo inestable y un nodo estable: [A,B] y [C,B]. Se observa que la acetona (nodo inestable, fila 1) puede “alcanzar” los nodos correspondientes al azeótropo binario AC y al benceno; por otro lado, el benceno (nodo estable, columna 4) puede ser alcanzado por la acetona, el cloroformo y el azeótropo binario. De la intersección de estos dos conjuntos se deduce que los estados A-AC-B forman una región de destilación. Un razonamiento similar lleva a la conclusión que los estados C-AC-B forman la otra región de destilación. Finalmente, de la intersección de ambas regiones de destilación surge la frontera de destilación formada por el azeótropo binario AC y el nodo estable benceno. En la Figura 1.17 puede apreciarse que una frontera de destilación une al azeótropo A-C con el nodo estable B y divide el simplex en exactamente dos regiones de destilación. La región inferior está formada por dos fronteras de

composición: (2)-(3) y (2)-(4). La región superior está delimitada por las fronteras de composición (1)-(4) y (1)-(3). La conexión (3)-(4) forma una frontera de destilación, puesto que son los nodos compartidos por ambas regiones.

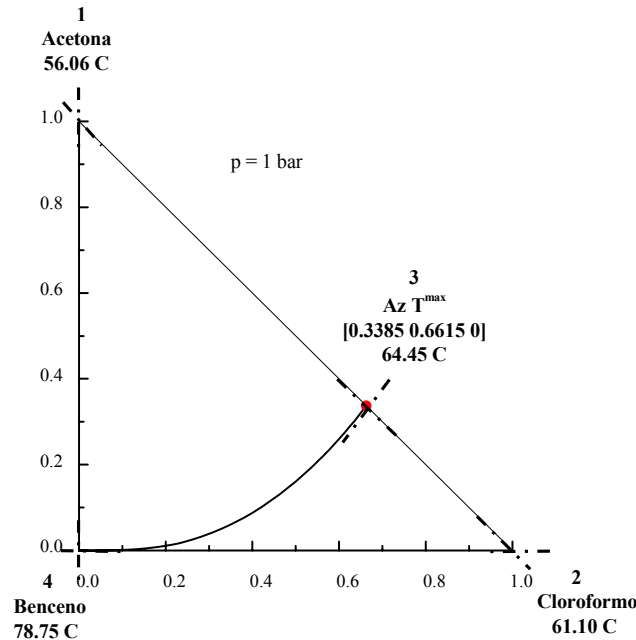


Figura 1.17. Estructura del mapa de curvas de residuo para la mezcla Acetona/Cloroformo/Benceno.

- - - Autovectores asociados a cada punto singular del sistema.

Otro aporte importante en este aspecto fue el de Espinosa et al. (2000), que propusieron algoritmos para predecir las regiones de destilación de una mezcla multicomponente, considerando la existencia de fronteras de destilación dentro de fronteras de mayor dimensión. En el trabajo de los mencionados autores se citan un par de ejemplos que tienen una connotación directa en los cortes factibles de alcanzar en una columna de muchas etapas teóricas operando a altos reflujos (potencia infinita de separación en el caso límite). Los algoritmos desarrollados para obtener los cortes contienen representaciones matemáticas de las fronteras generadas automáticamente a partir de la información de azeótropos y especies puras. El sistema Acetona-Cloroformo-Metanol-Benceno presenta cuatro regiones de destilación con una frontera inestable formada por AM-MB-CM-ACM-ACMB y una frontera estable formada por ACMB-MB-B-AC-ACM-M. Mientras que la frontera inestable limita los destilados factibles de ser alcanzados en un rectificador batch, la frontera estable restringe el “movimiento” de las composiciones en el hervidor (still path). Ambas fronteras se aproximan en una forma lineal por tramos. La forma elegida para subdividir cada frontera coincide con el concepto de “regiones batch” y es diferente

al de “regiones termodinámicas”, como fue explicado en la Sección 1.4. Con esta elección, los autores pudieron predecir correctamente los distintos cortes factibles. Las Figuras 1.18 y 1.19 muestran dos secuencias de cortes distintas para dos alimentaciones situadas en la misma región termodinámica. Tal región tiene como nodo más liviano al azeótropo AM mientras que la especie pura B es el nodo más pesado. La secuencia para la primera alimentación es: AM (primer corte), ACMB (segundo corte), AC (tercer corte), B (residuo). Para la segunda alimentación, por otro lado, la secuencia es: AM (primer corte), ACMB (segundo corte), ACM (tercer corte), AC (residuo).

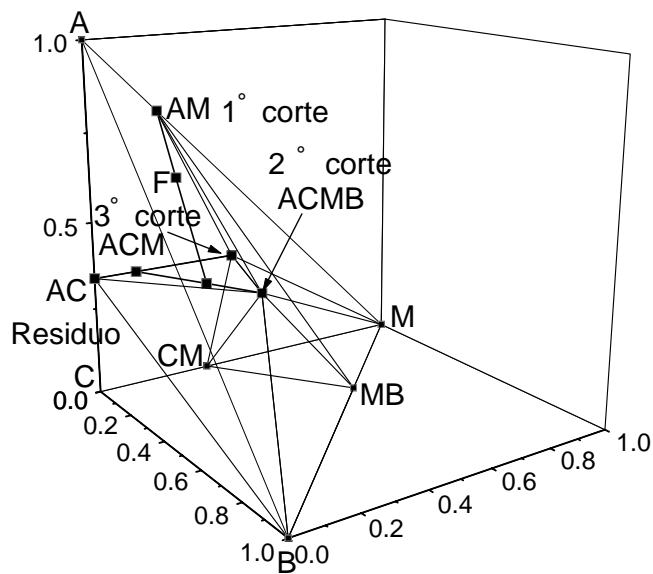


Figura 1.18. Cortes factibles para una alimentación en la región de destilación superior. Primer Caso.

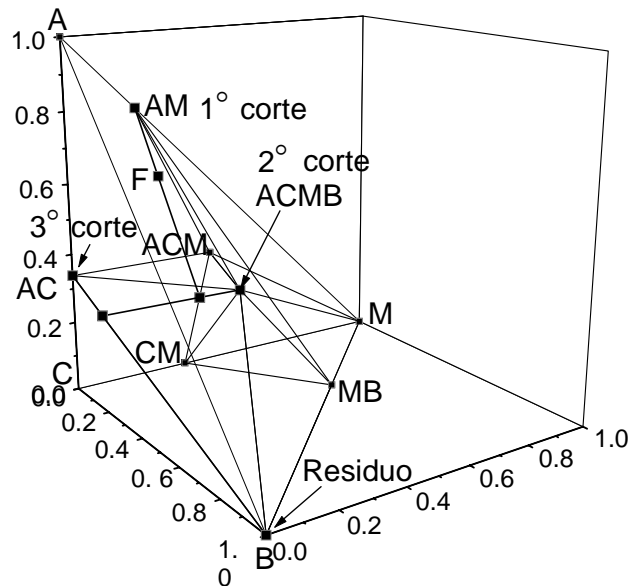


Figura 1.19. Cortes factibles para una alimentación en la región de destilación superior. Segundo Caso.

1.5.4- Simulación y Cálculo del Mínimo reflujo a través de Modelos Conceptuales

Salomone y Espinosa (2000) modelaron el comportamiento operacional de columnas discontinuas (batch) con capacidad de procesar tanto soluciones no ideales como azeotrópicas. La metodología se basa en un modelo dinámico conceptual que permite predecir la composición por tope de una columna (con infinito número de etapas) a cada instante de tiempo para una dada (instantánea) composición en el hervidor y relación de reflujo. El mínimo reflujo de operación necesario para lograr una separación predeterminada se obtiene a partir de una serie de simulaciones a distintos reflujo de operación. El modelo propuesto por estos autores también permite calcular recuperaciones acumuladas y tiempo de operación. La clave de la metodología de predicción es que dentro de una columna infinitamente larga existe una zona de composición constante o “pinch” que regula tanto la composición del destilado factible de alcanzar como la geometría de los perfiles. Ejemplificando con un sistema ternario, para una composición instantánea en el hervidor y a reflujo “bajos” existirá un pinch hacia el final de la columna inmediatamente por encima del hervidor y la composición del pinch coincidirá con la composición del líquido en el hervidor. El destilado correspondiente se encontrará en el diagrama de composiciones (ver Figuras 1.20 y 1.21), dependiendo del valor de la relación de reflujo, en una línea que contiene la composición líquida del hervidor y su vapor en equilibrio de acuerdo a la regla de la palanca (balance de materiales). Offers et al. (1995) menciona esta situación como “separación preferida”, extendiendo de esta manera el concepto introducido por Stichlmair y Fair (1998) para destilación

continua. Para valores “intermedios” de la relación de reflujo existirá un pinch entre los componentes más livianos hacia el centro de la columna (Düssel, 1996) con destilados ricos en las especies livianas. Finalmente, a valores “elevados” de la relación de reflujo existirá un pinch en el tope de la columna y un destilado consistente en la especie más liviana en forma pura. Los destilados se ubican en el eje binario correspondientes a las dos especies más livianas, entre x_D^* y x_D^{\max} (Figuras 1.20 y 1.21). La determinación del pinch controlante es clave, dados una composición instantánea x_B y una relación de reflujo R , para determinar la composición instantánea en el destilado e integrar el conjunto de ecuaciones (1.22-23). Las transiciones entre cada estado (pinch en el fondo, el medio y el tope) son caracterizadas por estos autores a través de los reflujos de transición R^* y R^{**} . Es importante aclarar que la composición del hervidor en una columna que opera a reflujo constante varía a cada instante de tiempo y por tanto diferentes patrones de perfiles pueden tener lugar durante una típica corrida de simulación.

A fin de ilustrar estas ideas, se considera la operación hipotética de una columna infinita a reflujo constante para una solución de tres componentes (ternaria). Al comienzo, la columna operará a reflujo total y por tanto se establecerá un pinch en el tope de la columna cuya composición coincidirá con la composición del nodo inestable correspondiente a la región de destilación a la que pertenezca la composición inicial del hervidor. Luego, una vez establecido un reflujo de operación finito y suficientemente grande (mayor que $R^{**}(t)$), se mantendrá la composición del tope en un valor constante al tiempo que los perfiles serán similares a los correspondientes a la operación a reflujo total.

A causa de la disminución de la composición del componente liviano en el hervidor y a partir de cierto tiempo será imposible mantener la composición del destilado constante. El destilado estará formado por las dos especies más volátiles. La situación es tal que el reflujo de operación tendrá un valor entre los valores de $R^*(t)$ y $R^{**}(t)$ correspondientes a la composición instantánea del hervidor. Por lo tanto, la separación tendrá lugar con un perfil que presenta un pinch de tipo saddle situado en el eje binario del simplex de composiciones.

A partir de cierto momento, la columna operará con un pinch al final de la columna (inmediatamente arriba del hervidor). La composición del pinch coincidirá con la composición instantánea del hervidor y el valor instantáneo de $R^*(t)$ será tal que el reflujo de operación tendrá un valor entre 0 y $R^*(t)$. A partir de estas ideas básicas y el conocimiento de las fronteras de destilación fue posible modelar la operación aún para sistemas multicomponentes. Cabe destacar que el valor límite R^* puede obtenerse aplicando la regla de la palanca, como sigue:

$$R^* = \frac{x_D^* - y_{x_B}^*}{y_{x_B}^* - x_B} \quad (1.40)$$

mientras que el cálculo de R^{**} requiere del previo conocimiento de la composición del pinch “saddle”, que puede ser localizado a partir de la línea característica que pasa por la composición del “still” y apunta directamente hacia él (Offers et al. ,1995). Acto seguido, el valor de R^{**} puede obtenerse a través de la fórmula:

$$R^{**} = \frac{x_D^{\max} - y_p^{II}}{y_p^{II} - x_p^{II}} \quad (1.41)$$

donde x_p^{II} e y_p^{II} son los vectores de composiciones líquidas y de vapor en equilibrio del pinch saddle, respectivamente (Espinosa y Salomone, 1999). La situación explicada anteriormente puede interpretarse más claramente a partir de la Figura 1.20, para el sistema MeOH/EtOH/2-Propanol.

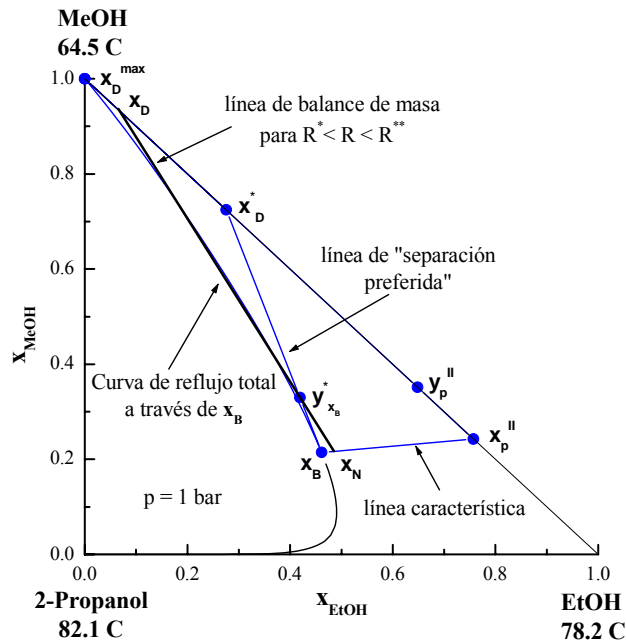


Figura 1.20. Composiciones de producto y pinch controlantes para una dada composición del hervidor.

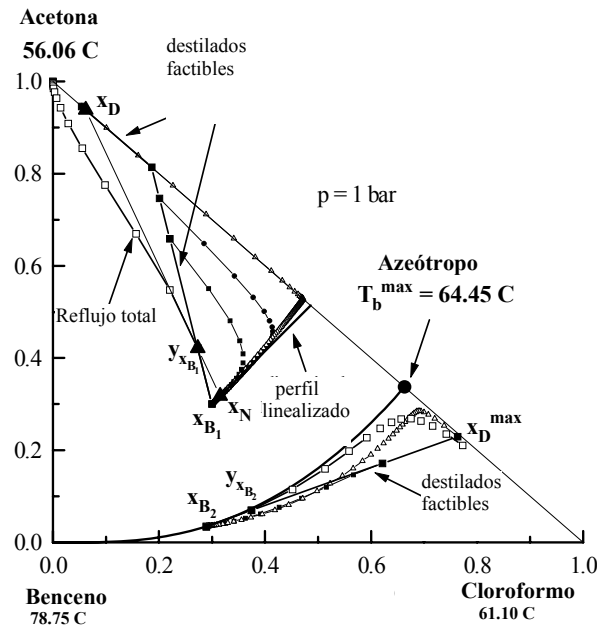


Figura 1.21. Destilados factibles y geometría de los perfiles adiabáticos para una dada composición en el hervidor y a diferentes relaciones de reflujo. Los perfiles fueron obtenidos por simulación en Hysys (1999).

Note que la línea característica representa la linealización del perfil instantáneo de composiciones líquidas en el entorno de x_B y puede obtenerse a partir de la resolución del problema de

autovalores de la matriz Jacobiana del equilibrio (Düssel, 1996), $\lambda \cdot \mathbf{v} = \left(\frac{\partial y_i}{\partial x_j} \right) \Big|_{x_p} \cdot \mathbf{v}$. Espinosa y

Salomone (1999) sugieren utilizar el autovector correspondiente al menor autovalor a fin de estimar apropiadamente el camino seguido por las composiciones líquidas. De acuerdo a estos autores, dado que la linealización aproxima el perfil de composiciones líquidas en la cercanía de la composición instantánea del hervidor, es posible estimar la composición instantánea del destilado para un valor de reflujo comprendido entre R^* y R^{**} , resolviendo el balance total de masa alrededor de la columna:

$$x_D = y_{x_B}^* + R(y_{x_B}^* - x_N) \quad (1.42)$$

La Figura (1.21) muestra la bondad de la linealización al comparar su trayectoria con perfiles de composición simulados en Hysys (1999) para distintos reflujos de operación. Para x_{B_2} , que es un punto de la frontera de destilación estable, la figura muestra que el destilado sólo puede estar sobre la tangente a la curva de residuo correspondiente de acuerdo al análisis desarrollado por

Van Dongen y Doherty (1985). Esto es, los destilados factibles se hallan sobre la línea preferida. El modelo conceptual incorpora esta característica. Sin embargo, las fronteras inestables que limitan la composición factible del destilado están representadas a través de sus aproximaciones lineales.

Basados en la linealización del perfil alrededor de la composición instantánea del hervidor, investigadores del grupo del profesor Johann Stichlmair de la Universidad Técnica de Munich (Offers et al., 1995; Düssel, 1996) fueron los primeros en abordar esta temática para la operación a composición de destilado constante. El modelo conceptual desarrollado en INGAR se adaptó también para este tipo de operación a reflujo variable. En los últimos años, y como fruto de trabajos de colaboración con el grupo del profesor Wolfgang Marquardt de la Universidad Técnica de Renania-Westfalia Aachen, investigadores del grupo de trabajo en INGAR desarrollaron un método basado en los “cuerpos de rectificación” que puede aplicarse tanto a la operación a reflujo constante como a la operación a composición de destilado constante. El lector interesado puede acudir a la publicación correspondiente (Espinosa et al., 2005).

La Figura 1.22 muestra a través de un ejemplo, el “still path” correspondiente al sistema cuaternario Acetona-Cloroformo-Benceno-Tolueno que fue obtenido a partir del modelo conceptual propuesto por Espinosa y Salomone (1999). Debido a que la operación se simuló a reflujo muy altos (para aproximarse a potencia infinita de separación), el “camino” de las composiciones evoluciona primero disminuyendo su contenido en acetona pues ésta se recoge en el destilado. Al llegar a la frontera de destilación (estable) el still path debe seguirla. El corte obtenido por tope consiste ahora de una mezcla de composición variable entre las especies más volátiles pues la frontera es curvada. Una vez que el still path llega al eje binario Benceno-Tolueno, el destilado consiste en Benceno Puro. Finalmente, el residuo en el hervidor es el pesado puro, Tolueno. La secuencia de cortes se analiza más fácilmente en los diagramas Composición del Destilado vs Avance de Rectificación y Recuperaciones del Destilado versus Avance de Rectificación, tal como se reproduce en la Figuras 1.23 y 1.24, respectivamente.

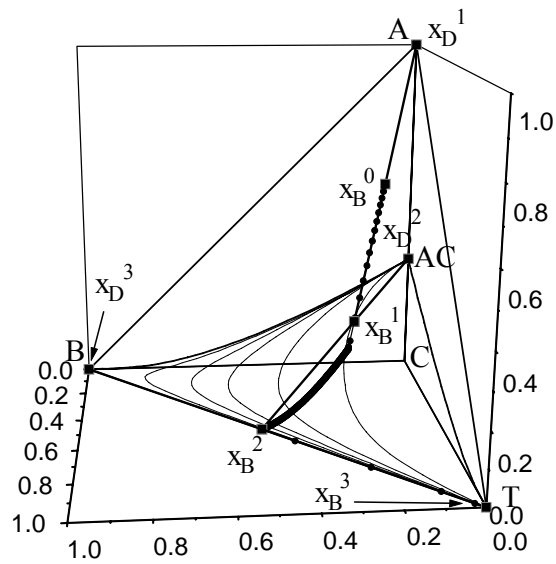


Figura 1.22. Predicción de la máxima recuperación para una mezcla cuaternaria.

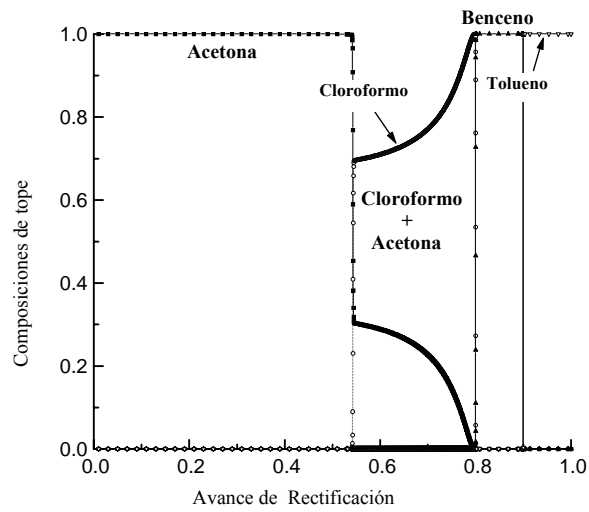


Figura 1.23. Máximas composiciones de tope simuladas a una potencia de separación infinita.

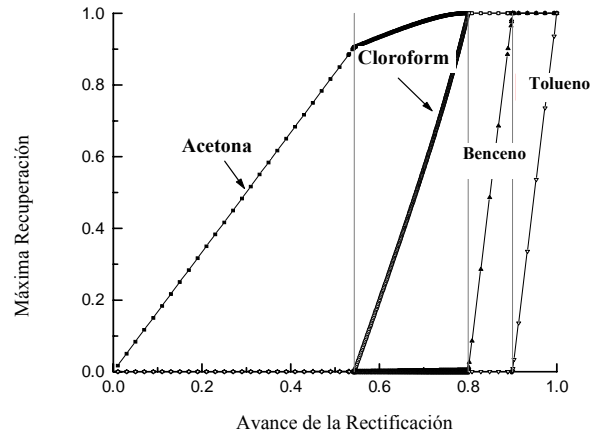


Figura 1.24. Máximas recuperaciones simuladas a una potencia de separación infinita.

1.6. Planteamiento del problema

De acuerdo a lo expuesto hasta el momento, resulta claro que para el caso de mezclas altamente no ideales, la ocurrencia de pinch tangenciales afecta la mínima demanda de energía en destilación continua (Sección 1.3.1.). No existe un trabajo similar desarrollado para la destilación discontinua de mezclas altamente no ideales y azeotrópicas. Por otro lado, más allá de los progresos alcanzados en el desarrollo de modelos conceptuales, éstos han incorporado a los algoritmos aproximaciones lineales de las fronteras inestables.

En este marco, uno de los fundamentos de este trabajo de tesis en el área de la destilación discontinua es el desarrollo de modelos conceptuales que incorporen la ocurrencia de pinch tangenciales y fronteras de destilación inestables no lineales (aquellas que limitan las composiciones del destilado) así como la optimización de su performance (optimización dinámica). En el transcurso de la tesis se verá que el análisis de cierto tipo de bifurcaciones (saddle node en los perfiles reversibles, y pitchfork en las curvas de pinch) son claves para detectar la presencia de pinch tangenciales e incluir las fronteras de destilación dentro del marco del modelo conceptual, respectivamente.

La importancia de los temas desarrollados en esta tesis se sustenta en la alta demanda de energía que conllevan los procesos de separación, razón por la cual surge la necesidad de una adecuada modelación de los mismos que permita llevar a cabo políticas de operación cercanas a la mínima demanda de energía.

1.7- Referencias

- Bernot, C.; Doherty, M. F.; Malone, M. F. Patterns of Composition Change in Multicomponent Batch Distillation. *Chem. Eng. Sci.*, **1990**, 45 (5), 1207-1221.
- Doherty, M. F.; Perkins, J. D. On the Dynamics of Distillation Processes: I. *Chem. Eng. Sci.*, **1978**, 33, 281.
- Doherty, M.F.; Malone, M.F. Conceptual Design of Distillation Systems, **2001**, Editorial McGraw-Hill, New York.
- Düssel, R. Zerlegung Azeotroper Gemische durch Batch-Rektifikation. Ph.D. Dissertation, Technische Universität München, München, Germany, **1996**.
- Espinosa, J.; Brueggemann, S.; Marquardt, W. Application of the Rectification Body Method to Batch Rectification. In: *ESCAPE-15 2005*, L. Puigjaner and A. Espuña, Eds., Elsevier, 757-762.
- Espinosa, J; Salomone, E. Minimum Reflux for Batch Distillations of Ideal and Nonideal Mixtures at Constant Reflux. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 2732-2746.
- Espinosa, J.; Salomone, E.; Xu, S. Using Conceptual Models for the Synthesis and Design of Batch Distillations. *European Symposium on Computer Aided Process Engineering-10*, **8**, S. Pierucci (Editor), Elsevier, **2000**, 1033-1038.
- Ewell, R. H.; Welch, L.M. Rectification in Ternary Systems containing Binary Azeotropes. *Ind. Eng. Chem.*, **1945**, 37 (12), 1224-1231 .
- Harding, S. T.; Maranas, C. D.; McDonald, C. M.; Floudas, C. A. Locating All Homogeneous Azeotropes in Multicomponent Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36, 160-178.

Hyprotech Ltd., 1999, Calgary, Canada, Hysys User Manuals.

Fidkowski, Z. T.; Malone, M. F.; Doherty, M. F. Computing Azeotropes in Multicomponent Mixtures. *Comp. Chem. Eng.*, **1993**, 17 (12), 1141-1155.

Kearfott, R. B.; Novoa III, M. Algorithm 681: INTBIS, a Portable Interval-Newton / Bisection Package. *ACM Transf. Math. Soft.*, **1990**, 16, 152-157.

Maier, R. ;Brennecke, J.F.;Stadtherr, M.A. Reliable Computation of Homogeneous Azeotropes. *AIChE J.*, **1998**, 44, 1745.

McCabe, W.; Smith, J. Operaciones Básicas de Ingeniería Química, Vol II, **1975**, Editorial Reverté, España.

Moore, R. E. Interval Analysis, *Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ*, **1966**.

Neumaier, A. Interval Methods for Systems of Equations. *Cambridge University Press, Cambridge, England*, **1990**.

Offers, H.; Duessel, R.; Stichlmair, J. Minimum Energy Requirements of Distillation Processes. *Comput. Chem. Eng.* **1995**, 19 (Suppl), S247-S252.

Poellmann, P.; Bauer, M. H.; Blass, E. Investigation of Vapour-Liquid Equilibrium of Non-ideal Multicomponent Systems. *Gas. Sep. Purif.*, **1996**, 10 (4), 225-241.

Rooks, R. E.; Julka, V.; Doherty, M. F.; Malone, M.F. Structure of Distillation Regions for

Multicomponent Azeotropic Mixtures. *AIChE J.*, **1998**, 44 (6), 1382-1391.

Salomone, E. Internal Report at Ingar, **1996**.

Salomone, H. E.; Chiotti, O. J. and Iribarren, O. A. Short-Cut Design Procedure for Batch Distillations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36 (1), 130-136.

Salomone, E.; Espinosa, J. Conceptual Dynamic Models for the Design of Batch Distillations. *AIChE Symposium Series*, **2000**, 96, 342-345.

Salomone, E.; Espinosa, J. Prediction of Homogeneous Azeotropes with Interval Analysis Techniques Exploiting Topological Considerations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40 (6), 1580-1588.

Schembecker, G.; Simmrock, K. H. AZEOPERT- A Heuristic-numeric System for the Prediction of Azeotrope Formation. *Comp. Chem. Eng.*, **1995**, 19 (Suppl), S253-S258.

Schnepper, C. A.; Stadther, M. A. Robust Process Simulation Using Interval Methods. *Comp. Chem. Eng.*, **1996**, 20, 187-199.

Shacham, M. An Improved Memory Method for the Solution of a Nonlinear Equation. *Chem. Eng.*, **1989**, 44 (7), 1495-1501.

Stichlmair, J.; Fair J. Distillation: Principles and Practises, **1998**, Editorial Wiley-VCH, Canadá.

Van Dongen, D. B.; Doherty, M. F. On the Dynamics of Distillation Processes-V. The topology of the Boiling Temperature Surface and Its Relation to Azeotropic Distillation. *Chem. Eng. Sci.*, **1984**, 39, 883 .

Van Dongen, D. B.; Doherty, M. F. On the Dynamics of Distillation Processes-VI. Batch

Distillation. *Chem. Eng. Sci*, **1985**, 40, 2087-2093 .

Wasykiewicz, S. K.; Doherty, M. F.; Malone, M. F. Computing All Homogeneous and Heterogeneous Azeotropes in Multicomponent Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38, 4901-4912.

Westerberg, A. W.; Wahnschafft, O. The Synthesis of Distillation- Based Separation Systems. *Advances Chem. Eng.*, **1996**, 23, 64-170.

Zharov, W.; Serafimov, L.A. Physicochemical Fundamentals of Distillation and Rectification; **1975**, *Khimiya, Leningrad*.

Incorporación de Pinch Tangenciales en el Modelado Conceptual de la Destilación Batch: Sistemas Ternarios

2.1- Introducción

La determinación de la máxima composición factible del destilado sobre la línea preferida para una dada composición instantánea del hervidor es un problema clave en el desarrollo de modelos conceptuales de destilación batch. Este problema es trivial para sistemas donde no aparecen “pinch tangenciales”. En este caso, una columna con infinitas etapas presenta un pinch en el fondo con una composición idéntica a la del hervidor y la máxima composición factible se encuentra en la intersección entre el vector de equilibrio y el eje de composiciones correspondiente a las dos especies más volátiles. El reflujo máximo correspondiente se calcula entonces a partir de la regla de la palanca considerando las composiciones de las corrientes de entrada y salida de la columna. Para reflujos que varían entre cero y el máximo reflujo, el pinch controlante se comporta como un nodo estable.

Para el caso de mezclas altamente no ideales, la ocurrencia de pinch tangenciales afecta la máxima separación factible en la línea preferida. Para un cierto rango de reflujos, el pinch controlante cuya composición coincide con la del hervidor, se comporta como un nodo estable. Los destilados correspondientes se calculan a través de la regla de la palanca. Para el reflujo límite, sin embargo, es posible observar una bifurcación de tipo “saddle-node” en la curva de pinch correspondiente al máximo destilado factible.

En el presente capítulo se describen métodos para determinar la composición del destilado límite sobre la línea preferida a partir de la detección de una bifurcación del tipo saddle-node en la composición instantánea del hervidor. Una vez calculados tanto la composición del destilado como el reflujo límites, la operación a un reflujo mayor que el límite es controlada por un pinch tangencial de composición desconocida. Esta contribución también explora un método para determinar la curva de destilados correspondientes a reflujos mayores al de bifurcación.

2.2- Modelos Conceptuales de Destilación Batch

La Figura 2.1 resume el comportamiento instantáneo de sistemas ideales. Para una dada

composición del hervidor, x_B , la alimentación a la columna es una corriente cuya composición corresponde al vapor en equilibrio $y_{x_B}^*$ con la composición del hervidor. La Figura 2.2 muestra el volumen de control adoptado para el balance de masa. Dependiendo del valor de la relación de reflujo se observan tres situaciones:

- i) para valores de r entre cero y $R^* = (x_D^* - y_{x_B}^*) / (y_{x_B}^* - x_B)$ los destilados se ubican a lo largo de la línea preferida (Offers et al., 1995; Duessel, 1996) o vector de equilibrio. La operación es controlada por un pinch en el fondo de la columna cuya composición coincide con la composición del hervidor;
- ii) para valores de r entre R^* y $R^{**} = (x_D^{**} - y_{x_B}^*) / (y_{x_B}^* - x_{N,\max})$ los destilados se ubican a lo largo del eje binario del triángulo de composiciones correspondiente a las dos especies más livianas. $x_{N,\max}$ se calcula a partir de la intersección de los vectores $(x_D^{**} - y_{x_B}^*)$ y $x_N = x_B + \lambda v$ (Espinosa y Salomone, 1999). La operación es controlada por un pinch invariante cuya composición se obtiene de intersectar la autolínea con el eje binario correspondiente a los componentes más livianos de la “mezcla”;
- iii) para valores de r mayores a R^{**} la composición del destilado coincide con la composición de la especie más volátil y la operación está controlada por un pinch en el tope de la columna.

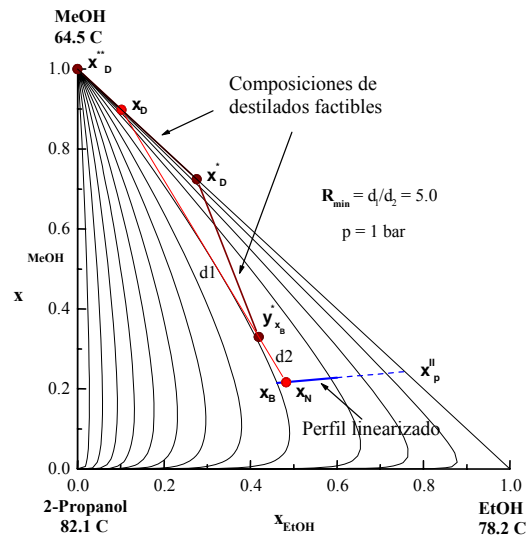


Figura 2.1. Mínimo reflujo instantáneo para composiciones dadas del hervidor y destilado calculados a partir de la linealización del perfil de composiciones en la composición del hervidor. Región de destilados factibles.

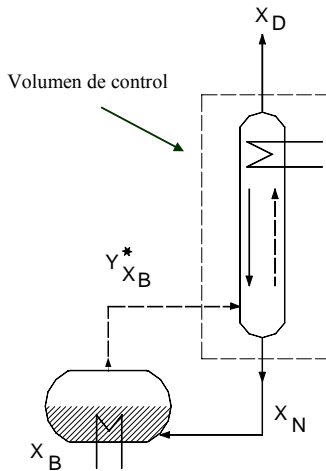


Figura 2.2. Volumen de control para el balance de masa en una columna de infinitas etapas.

Las ideas mencionadas pueden también ser extendidas a sistemas altamente no ideales o azeotrópicos asumiendo la invariancia de los pinch controlantes. La Figura 2.3 muestra la aplicación al sistema acetona/cloroformo/benceno/tolueno. La linealización del perfil interno en la composición del hervidor produce un plano (triángulo rojo) que aproxima muy bien el comportamiento del perfil simulado en Hysys (línea verde) (Hyprotech, 1999).

Hasta el momento, existen dos formas alternativas de resolver el problema: a partir de la linealización del perfil de composiciones en el entorno correspondiente a la composición del hervidor (Offers et.al, 1995 y Duessel, 1996, composición de destilado constante; Espinosa y

Salomone, 1999, reflujo constante) y a partir del cálculo de los cuerpos de rectificación (Espinosa et al., 2005). Todas ellas presuponen la invariancia de los pinch controlantes y han probado ser sumamente útiles para predecir la performance instantánea de una columna de infinitas etapas operando ya sea a composición de destilado constante o relación de reflujo constante. Los perfiles de reflujo obtenidos a partir de la integración de un conjunto de ecuaciones diferenciales (hervidor) y algebraicas (performance instantánea de la columna) para los distintos cortes pueden entonces ser utilizados como inicialización de una optimización dinámica rigurosa de una columna con un número finito de etapas (Brueggemann et al., 2004).

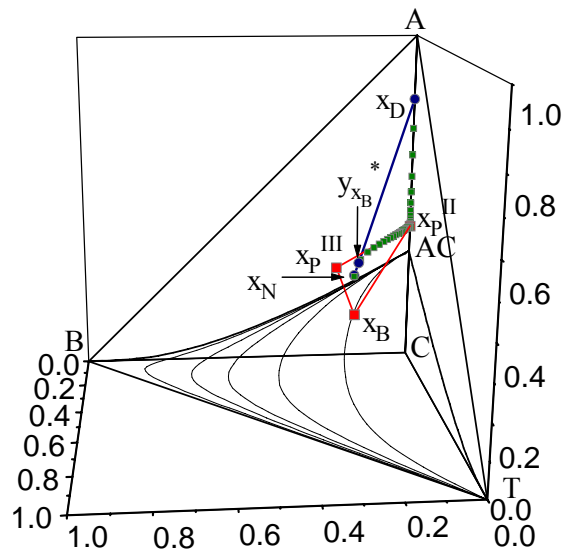


Figura 2.3. Aplicación del modelo conceptual a un sistema cuaternario altamente no ideal.

2.3- Determinación cuantitativa de perfiles de la destilación reversible

Desde un punto de vista cualitativo, un perfil de destilación reversible correspondiente a una composición dada de destilado está formado por una serie de puntos (composiciones líquidas) que cumplen dos condiciones:

- i) cada composición representa un pinch (i.e., está en equilibrio termodinámico con su vapor),
- ii) cumple con el balance de masa (i.e., el líquido, su vapor en equilibrio y el destilado están alineados en el campo de las composiciones).

Los perfiles reversibles o curvas de pinch se han utilizado profusamente en la determinación de la mínima demanda de energía de columnas operadas tanto continuamente (Bausa et al., 1998) como

en forma discontinua o batch (Espinosa et al., 2005) dado que los puntos de una curva de pinch correspondiente a una composición conocida del destilado, por ejemplo, representan puntos de terminación de perfiles de destilación adiabáticos calculados para una composición idéntica del destilado y para reflujo que varían desde cero hasta infinito.

A fin de determinar cuantitativamente un perfil reversible para una composición conocida del destilado \bar{p} , definamos \bar{x} , \bar{y} y \bar{p} como las composiciones del líquido, vapor y destilado respectivamente. Los vectores $\bar{x} - \bar{p}$ e $\bar{y} - \bar{x}$ deben estar alineados, pues satisfacen el balance de masa. En consecuencia:

$$\bar{x} - \bar{p} = s(\bar{y} - \bar{x}) \quad (2.1)$$

siendo s una constante arbitraria. Sea x_k la componente k -ésima del vector de composiciones líquidas, luego se define $s = (x_k - p_k)/(y_k - x_k)$ y para una dada componente $i \neq k$, (2.1) se transforma en:

$$x_i - p_i = \frac{x_k - p_k}{y_k - x_k}(y_i - x_i)$$

o bien,

$$(x_i - p_i)(y_k - x_k) - (x_k - p_k)(y_i - x_i) = 0 \quad (2.2)$$

Notar que el índice k se elige de manera tal que $y_k - x_k$ y $x_k - p_k$ resulten diferentes de cero. Como por definición, el pinch es la intersección entre la línea de operación y la curva de equilibrio, se debe cumplir la ecuación:

$$y_i = \frac{\gamma_i P_i^0}{p} x_i = \kappa_i x_i \quad (i = 1, \dots, c) \quad (2.3)$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad del componente i , P_i^0 es la presión de vapor del componente i , p es la presión total del sistema y κ_i es la constante de equilibrio.

Reemplazando (2.3) en (2.2) y eligiendo $k = c$, se llega a la ecuación de pinch, presentada por Poellmann and Blass (1994):

$$f_{c,i} = \kappa_c x_c (x_i - p_i) - \kappa_i x_i (x_c - p_c) + x_c p_i - x_i p_c = 0 \quad (i = 1, \dots, c-1) \quad (2.4)$$

Note que (2.4) puede escribirse como:

$$\bar{f}_c(T, \bar{x}) = \bar{0}$$

y representa un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales que definen de manera implícita los perfiles de destilación reversible en el espacio de las fracciones molares en función de la temperatura.

Si se deriva implícitamente esta expresión, se obtiene el siguiente sistema inhomogéneo de ecuaciones lineales para $(dx/dT)^\Sigma$, que representa un sistema de ecuaciones diferenciales para el perfil de destilación reversible:

$$\frac{d\bar{f}_c(T, \bar{x})}{dT} = \bar{0} = \frac{\partial \bar{f}_c}{\partial T} + \left(\frac{\partial f_{c,i}}{\partial x_j} \right)^\Sigma \left(\frac{dx}{dT} \right)^\Sigma \quad (2.5)$$

en donde $\frac{\partial \bar{f}_c}{\partial T}$ y $\left(\frac{\partial f_{c,i}}{\partial x_j} \right)^\Sigma$ pueden calcularse analíticamente.

Primeramente, derivando (2.4) respecto de T , se obtiene:

$$\left(\frac{\partial f_{c,i}}{\partial T} \right) = x_c(x_i - p_i) \frac{\partial \kappa_c}{\partial T} - x_i(x_c - p_c) \frac{\partial \kappa_i}{\partial T} \quad (2.6)$$

y

$$\frac{\partial \kappa_i}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\gamma_i p_i^0}{p} \right) = \frac{1}{p} \left(\gamma_i \frac{\partial p_i^0}{\partial T} + p_i^0 \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)$$

El supraíndice Σ en la expresión (2.5) denota que se ha tenido en cuenta que la suma de las fracciones molares debe ser igual a uno, es decir, se calculan las derivadas en forma analítica como si las fracciones molares fueran todas variables independientes pero se debe sustraer la c -ésima columna de la matriz de todas las derivadas parciales, de todas las otras columnas, para obtener derivadas físicamente correctas (Taylor y Kooijman, 1991; Poellmann y Blass, 1996). En la matriz resultante, sólo las primeras $c-1$ filas son significativas.

Para obtener los coeficientes de la matriz $\left(\frac{\partial f_{c,i}}{\partial x_j} \right)^\Sigma$, previamente se demuestra que el nuevo

operador definido $\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^\Sigma$, satisface las mismas reglas de derivación que se cumplen en la derivación ordinaria. Esto es, sean $f\left(x_1, x_2, \dots, x_{c-1}, 1 - \sum_{i=1}^{c-1} x_i\right)$ y $g\left(x_1, x_2, \dots, x_{c-1}, 1 - \sum_{i=1}^{c-1} x_i\right)$ dos funciones. Por regla de la cadena, se deduce que para la suma se cumple lo siguiente:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial(f+g)}{\partial x_j}\right)^\Sigma &= \frac{\partial(f+g)}{\partial x_j} - \frac{\partial(f+g)}{\partial x_c} = \frac{\partial f}{\partial x_j} - \frac{\partial f}{\partial x_c} + \frac{\partial g}{\partial x_j} - \frac{\partial g}{\partial x_c} \\ &= \left(\frac{\partial f}{\partial x_j}\right)^\Sigma + \left(\frac{\partial g}{\partial x_j}\right)^\Sigma \end{aligned}$$

Asimismo, para el producto se tiene que:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial(f \cdot g)}{\partial x_j}\right)^\Sigma &= \frac{\partial(f \cdot g)}{\partial x_j} - \frac{\partial(f \cdot g)}{\partial x_c} = \frac{\partial f}{\partial x_j} g + \frac{\partial g}{\partial x_j} f - \frac{\partial g}{\partial x_c} f - \frac{\partial f}{\partial x_c} g \\ &= \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} g - \frac{\partial f}{\partial x_c} g\right) + \left(f \frac{\partial g}{\partial x_j} - f \frac{\partial g}{\partial x_c}\right) \\ &= g \left(\frac{\partial f}{\partial x_j}\right)^\Sigma + f \left(\frac{\partial g}{\partial x_j}\right)^\Sigma \end{aligned}$$

Habiendo demostrado la validez de estas reglas, se deriva la ecuación (2.4) respecto de la j-ésima componente en el líquido, obteniéndose:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f_{c,i}}{\partial x_j}\right)^\Sigma &= \left(\frac{\partial(\kappa_c x_c)}{\partial x_j}\right)^\Sigma (x_i - p_i) + \kappa_c x_c \left(\frac{\partial(x_i - p_i)}{\partial x_j}\right)^\Sigma - \left(\frac{\partial(\kappa_i x_i)}{\partial x_j}\right)^\Sigma (x_c - p_c) - \\ &\quad - \kappa_i x_i \left(\frac{\partial(x_c - p_c)}{\partial x_j}\right)^\Sigma - p_i - p_c \frac{\partial x_i}{\partial x_j} \\ &= \left(\frac{\partial(\kappa_c x_c)}{\partial x_j}\right)^\Sigma (x_i - p_i) + \kappa_c x_c \frac{\partial x_i}{\partial x_j} - \left(\frac{\partial(\kappa_i x_i)}{\partial x_j}\right)^\Sigma (x_c - p_c) - \\ &\quad - \kappa_i x_i (-1) - p_i - p_c \frac{\partial x_i}{\partial x_j} \end{aligned}$$

Reordenando, se llega a la siguiente expresión para los coeficientes:

$$\left(\frac{\partial f_{c,i}}{\partial x_j}\right)^\Sigma = \left(\frac{\partial(\kappa_c x_c)}{\partial x_j}\right)^\Sigma (x_i - p_i) - \left(\frac{\partial(\kappa_i x_i)}{\partial x_j}\right)^\Sigma (x_c - p_c) + \kappa_i x_i - p_i + \frac{\partial x_i}{\partial x_j} (\kappa_c x_c - p_c) \quad (2.7)$$

donde:

$$\begin{aligned}
 & \bullet \left(\frac{\partial(\kappa_i x_i)}{\partial x_j} \right)^\Sigma = \kappa_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial x_j} \right) + x_i \left(\frac{\partial \kappa_i}{\partial x_j} \right)^\Sigma = \begin{cases} x_i \left(\frac{\partial \kappa_i}{\partial x_j} \right)^\Sigma & i \neq j \\ \kappa_i + x_i \left(\frac{\partial \kappa_i}{\partial x_i} \right)^\Sigma & i = j \end{cases} \\
 & \bullet \left(\frac{\partial(\kappa_c x_c)}{\partial x_j} \right)^\Sigma = \kappa_c \left(\frac{\partial x_c}{\partial x_j} \right)^\Sigma + x_c \left(\frac{\partial \kappa_c}{\partial x_j} \right)^\Sigma = \kappa_c + x_c \left(\frac{\partial \kappa_c}{\partial x_j} \right)^\Sigma \\
 & \bullet \left(\frac{\partial \kappa_i}{\partial x_j} \right)^\Sigma = \frac{\partial \kappa_i}{\partial x_j} - \frac{\partial \kappa_i}{\partial x_c} \\
 & \bullet \frac{\partial \kappa_i}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\gamma_i P_i^0}{p} \right) = \frac{P_i^0}{p} \frac{\partial \gamma_i}{\partial x_j}
 \end{aligned}$$

El cálculo de $\frac{\partial \vec{f}_c}{\partial T}$ y $\left(\frac{\partial f_{c,i}}{\partial x_j} \right)^\Sigma$ permite la integración numérica de la derivada

$(dx/dT)^\Sigma$ comenzando en un punto que pertenezca al perfil reversible correspondiente a un dado destilado \bar{p} . Una elección habitual es integrar el sistema de ecuaciones a partir de un componente puro o azeótropo, que constituye una solución trivial y por lo tanto un elemento del perfil reversible deseado. Las Figuras 2.4(a-d) muestran dos formas típicas de presentar los perfiles reversibles: la composición del componente liviano versus la fracción molar de la especie intermedia y la composición de una de las especies versus la relación de reflujo. En las Figuras mencionadas se aprecian dos zonas estables y una zona inestable. La estabilidad está relacionada al comportamiento de los perfiles adiabáticos correspondientes a la composición del destilado \bar{p} , calculados a distintos reflujo desde cero hasta infinito. Los puntos de pinch dentro de las zonas estables son puntos de terminación de perfiles adiabáticos. Para valores de reflujo entre 0 y 0.68, los perfiles adiabáticos terminan en la zona estable superior de la Figura 2.4(a). Para valores iguales o mayores a 0.68, en la zona estable inferior. Las Figuras 2.4(b-d) muestran que existen dos soluciones de las ecuaciones de pinch para el reflujo límite. La solución de la rama superior constituye una bifurcación de tipo “saddle-node” y, como veremos, es la responsable de la aparición de pinch tangenciales en destilación.

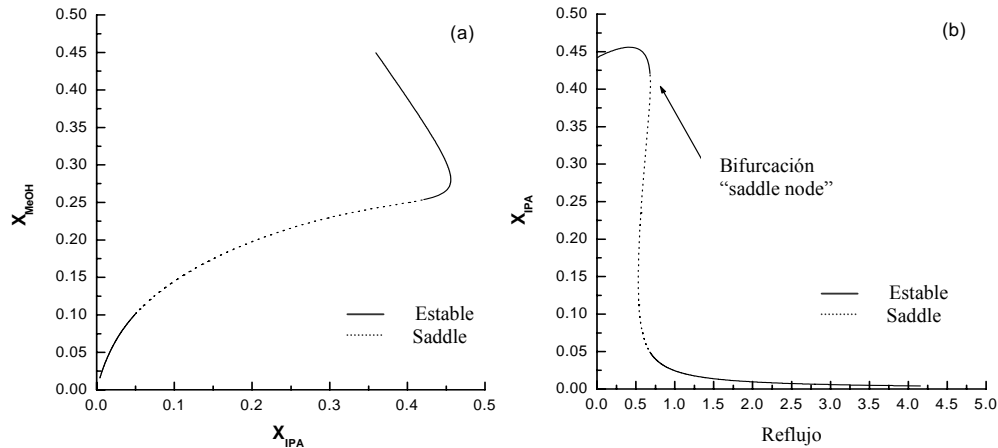


Figura 2.4. Perfil reversible para una composición x_D^* obtenida por el método del determinante nulo. (a)

x_{MeOH} vs. x_{IPA} ; (b) x_{IPA} vs. r .

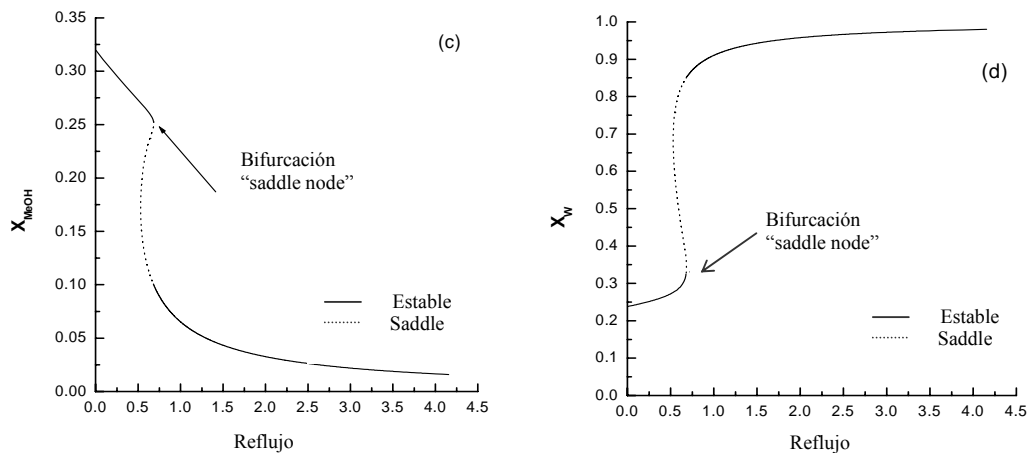


Figura 2.4. Perfil reversible para una composición x_D^* obtenida por el método del determinante nulo. (c)

x_{MeOH} vs. r ; (d) x_W vs. r .

2.4- Comportamiento de los perfiles reversibles a lo largo de la línea preferida

Para sistemas ideales, los perfiles reversibles calculados para distintos destilados pertenecientes a la línea preferida tienen dos características en común: todos ellos pasan por la composición del hervidor y éste se comporta como un nodo estable para el destilado correspondiente. Esto significa que si se calculara un perfil adiabático a partir de una composición x_D perteneciente a la línea determinada por $(y_{x_B}^* - x_B)$ y un reflujo $r = (x_D - y_{x_B}^*) / (y_{x_B}^* - x_B)$, éste tendría su punto de terminación en $x = x_B$.

En forma más estricta, ya que se trata de una columna de rectificación, podríamos afirmar que un perfil adiabático que partiese desde la composición del hervidor podría alcanzar la composición del destilado; esto es, x_D sería un destilado factible.

Para sistemas altamente no ideales, el comportamiento de las curvas de pinch puede ser totalmente diferente. La Figura 2.5(a-d) muestra el comportamiento de los perfiles reversibles para tres destilados pertenecientes a la línea preferida $x_{D,1}$, $x_{D,bif}$ y $x_{D,2}$. Para $x_{D,1}$ (factible) $<$ $x_{D,bif}$ se observa que la composición instantánea del hervidor se comporta como un nodo estable (■) ya que x_B está ubicado en la rama estable superior de la curva de pinch mostrada en las Figuras 2.5 (a-b). Para el correspondiente valor del reflujo $r < r^{bif}$, existen dos soluciones “saddle” adicionales (▲). Para $x_{D,2}$ (no factible) $>$ $x_{D,bif}$, por otra parte, x_B es un nodo saddle y la curva de pinch presenta adicionalmente tanto una solución estable como una “saddle” para $r > r^{bif}$. Para x_D (factible) $= x_{D,bif}$ ($r = r^{bif}$) las soluciones de la zona estable superior y la zona saddle intermedia colisionan en la composición correspondiente al hervidor dando origen a una bifurcación del perfil reversible de tipo “saddle-node” que caracteriza la máxima composición factible para un destilado ubicado en la línea correspondiente al vector de equilibrio (Espinoza et al., 2005).

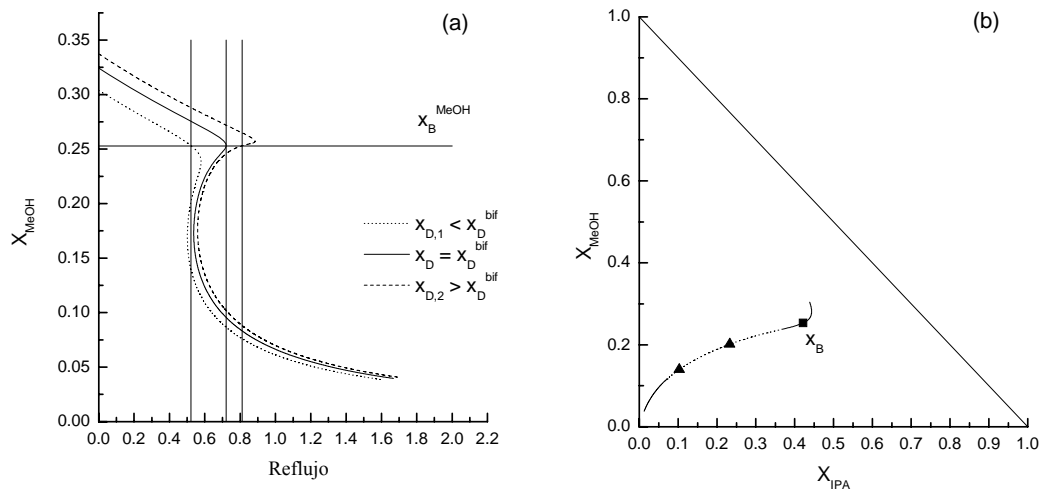


Figura 2.5. (a) Curva de pinch x_{MeOH} vs. r para tres destilados sobre la línea preferida. (b) Curva de pinch x_{MeOH} vs. x_{IPA} para $x_{D,1} < x_{D,bif}$.

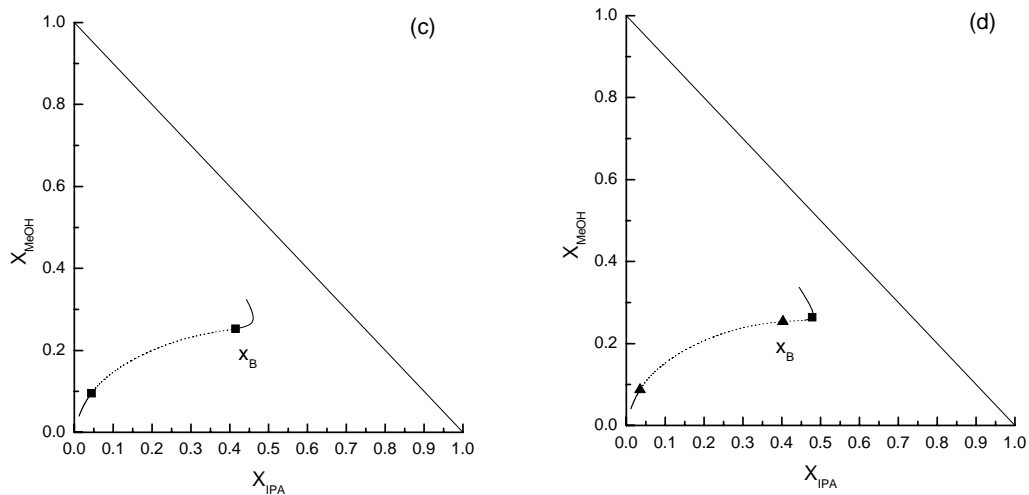


Figura 2.5. (c) Curva de pinch x_{MeOH} vs. x_{IPA} para $x_D = x_D^{bif}$. (d) Curva de pinch x_{MeOH} vs. x_{IPA} para $x_{D,2} > x_D^{bif}$.

2.5- Presentación de los sistemas ternarios a estudiar

2.5.1- Mezcla ternaria con frontera de destilación inestable

Uno de los sistemas elegidos para su posterior estudio corresponde a la mezcla MeOH-IPA-W, sometida a una presión total de 101.3 kPa. Los parámetros necesarios para modelar el equilibrio físico-químico se presentan en el Apéndice A. El sistema presenta una frontera de destilación inestable que parte del vértice del triángulo de composiciones correspondiente al metanol y termina en el azeótropo IPA-agua. El término inestable indica que la frontera limita los destilados factibles tanto en destilación continua como en rectificación “batch”.

En la Tabla 2.1 se adjuntan los datos físico-químicos del mismo y las derivadas analíticas necesarias para la implementación de los métodos desarrollados en la Sección 2.6. Los mismos han sido calculados a través de códigos implementados en Matlab que se adjuntan en el Apéndice B.

(a)

x_B	$y_{x_B}^*$	γ_i	P_i^0
0.253	0.368461	0.932227	158.255737
0.427	0.387858	1.158557	79.421318
0.32	0.2436841	1.897742	40.648415

$\frac{\partial \gamma_i}{\partial x_j}$			$\frac{\partial \gamma_i}{\partial T}$	$\frac{dp_i^0}{dT}$	(b)
-0.740221	-1.132999	-0.816127	0.001303	5.779228	
-1.408074	-1.552579	-0.435512	-0.000208	3.30238	
-1.661396	-0.713378	-3.664991	-0.006465	1.686483	

Tabla 2.1. a) Composición del líquido, vapor en equilibrio, coeficiente de actividad y presión de vapor de cada especie [kPa]. La temperatura de equilibrio es 349.421 K y la presión total del sistema es 101.3 kPa; b) Derivada del coeficiente de actividad con respecto a las composiciones y la temperatura. Derivada de la presión de vapor respecto de la temperatura. Los valores corresponden a las derivadas en la composición y temperatura del punto de “pinch” x_B .

La temperatura de equilibrio del sistema obtenida a partir de la resolución del equilibrio líquido-vapor (Apéndice C) es 349.421 K y la línea preferida, que pasa por $y_{x_B}^*$, con vector director $y_{x_B}^* - x_B$, tiene la siguiente ecuación vectorial:

$$(x, y, z) = (0.368461 \ 0.387858 \ 0.243681) + \lambda (0.115461 \ 0.039142 \ 0.076319),$$

donde $\lambda \in \mathbb{R}$.

2.5.2-Mezcla ternaria con frontera de destilación estable

En segundo lugar, se considera el sistema A-C-B a una presión total de 101.3 kPa. Los parámetros necesarios para modelar el equilibrio líquido-vapor se presentan en el Apéndice A. El sistema presenta una frontera de destilación estable que parte del azeótropo acetona-cloroformo y termina en el vértice del triángulo de composiciones correspondiente al benceno. El término estable indica que la frontera limita las composiciones factibles del hervidor tanto en destilación continua como en rectificación “batch”. En la Tabla 2.2 se pueden apreciar los parámetros físico-químicos y derivadas analíticas:

x_B	$y_{x_B}^*$	γ_i	P_i^0	(a)
0.45	0.559973	0.954589	135.0580	
0.325	0.265787	0.743860	113.9405	
0.225	0.174240	1.255318	63.996375	

$\frac{\partial \gamma_i}{\partial x_j}$			$\frac{\partial \gamma_i}{\partial T}$	$\frac{dp_i^0}{dT}$	(b)
-0.844896	-1.258192	-0.735440	-0.001250	4.345195	
-0.980441	-0.374619	-0.804046	0.001329	3.632322	
-0.967128	-1.356885	-1.684987	0.001942	2.219874	

Tabla 2.2. a) Composición del líquido, vapor en equilibrio, coeficiente de actividad y presión de vapor de cada especie [kPa]. La temperatura de equilibrio es 337.884 K y la presión total del sistema es 101.3 kPa; b) Derivada del coeficiente de actividad con respecto a las composiciones y la temperatura. Derivada de la presión de vapor respecto de la temperatura. Los valores corresponden a las derivadas en la composición y temperatura del punto de “pinch” x_B .

En este caso, la temperatura de equilibrio es $T = 337.8842$ K y la ecuación de la línea preferida se muestra a continuación:

$$(x, y, z) = (0.559973 \ 0.265787 \ 0.174240) + \lambda(0.109973 \ 0.059213 \ 0.050760),$$

donde $\lambda \in \mathbb{R}$.

2.6- Métodos implementados para la obtención del máximo destilado factible

2.6.1- Método del determinante nulo (MDN)

Este método aprovecha el hecho de que para algunos valores de las variables, el sistema de ecuaciones lineales (2.5) no posee única solución. En consecuencia, la matriz $\left(\frac{\partial f_{c,i}}{\partial x_j}\right)^\Sigma$ pierde un rango y esto constituye una condición necesaria para la bifurcación del tipo “pitchfork” en los perfiles reversibles, además de un cambio en la estabilidad del sistema. Esta pérdida de rango se caracteriza por el determinante cero de la matriz de coeficientes, esto es,

$$\det \left[\left(\frac{\partial f_{c,i}}{\partial x_j} \right)^\Sigma (T, \bar{x}, \bar{p}) \right] = 0 \text{ y en esto se basa este primer método propuesto, utilizado}$$

originalmente para determinar los máximos productos factibles ubicados en la frontera de destilación reversible (Poellmann y Blass, 1994) o “pinch distillation boundary” (Brueggemann, 2005). En este caso, cada punto de bifurcación corresponde a un punto de inflexión del mapa de curvas de residuo, más aún, el producto \bar{p} que conduce a una bifurcación debe estar localizado en la tangente de los puntos de inflexión, de acuerdo a lo mostrado por Poellmann y Blass (1994). Con lo cual, un criterio suficiente para el punto \bar{p} de la frontera de productos es un cero en el

determinante sobre la tangente de los puntos de inflexión. En otras palabras, si se hallan los puntos de inflexión en el mapa de curvas de residuo, es posible determinar la frontera de destilación reversible.

Los autores mencionados afirman que el determinante de $\left(\frac{\partial f_{c,i}}{\partial x_j}\right)^\Sigma$ también se anula con ciertos valores de las variables para los cuales los perfiles no exhiben bifurcación (de aquí que sólo sea una condición necesaria). La idea de esta sección es, considerando que una bifurcación de tipo “pitchfork” también incluye una bifurcación de tipo “saddle-node” (Brueggemann, 2005), arribar a un valor límite del destilado a partir de la composición instantánea del hervidor (que no necesariamente es un punto de inflexión del mapa de curvas de residuo).

De acuerdo a lo descrito anteriormente, el método del determinante nulo puede implementarse de la siguiente manera:

Etap 1. Calcular en forma analítica los distintos elementos de la matriz $\left(\frac{\partial f_{c,i}}{\partial x_j}\right)^\Sigma$

(Ecuación (2.7), Sección 2.3, a partir de los datos de la Tabla 2.1 ó 2.2).

Etap 2. Hallar la/s composiciones del destilado \vec{p} perteneciente a la línea preferida (presentada en la Sección 2.5 para ambos sistemas) que anulen el determinante de $\left(\frac{\partial f_{c,i}}{\partial x_j}\right)^\Sigma$.

Etap 3. De las dos soluciones obtenidas en el paso 2, seleccionar aquel que sea factible, esto es, que pertenezca al simplex de composiciones y que esté situado en la línea preferida pero a partir de $y_{x_B}^*$. Sea x_D dicho destilado.

Etap 4. Obtener la curva de pinch correspondiente integrando el sistema de ecuaciones (2.5).

En el paso 4 se ha utilizado el Método de Euler como método de integración numérica, debido a su sencillez de implementación, con un tamaño de paso de 0.005.

2.6.1.1- Sistema MeOH-IPA-W

Siguiendo los pasos (1-3) para este sistema, a través de códigos implementados en Matlab, se obtuvo una predicción del máximo destilado factible sobre la línea preferida, $x_D = [0.4800961 \ 0.35012158 \ 0.16978232]$. A partir del cálculo de la curva de pinch correspondiente a x_D en la etapa 4 del método, se observa una bifurcación de tipo “saddle node” para una composición $[0.25370987 \ 0.42112565 \ 0.32516448]$ y un reflujo de operación de 0.68. El valor hallado no presenta diferencias significativas con el valor de la composición instantánea del hervidor. Las curvas de pinch corresponden a las Figuras 2.4 (a-d).

2.6.1.2- Sistema A-C-B

Para este sistema, la implementación del método generó dos productos infactibles: mientras uno no pertenecía al simplex, el otro pertenecía al tramo comprendido entre x_B e $y_{x_B}^*$ de la línea preferida, cuando la búsqueda de x_D^* debe realizarse a partir de $y_{x_B}^*$.

2.6.1.3- Conclusión

Como podrá verse en las próximas secciones, los ejemplos elegidos presentan una bifurcación de tipo “saddle-node” en la composición instantánea del hervidor. El método del determinante nulo, aún siendo muy sencillo de aplicar, no permite detectar el destilado máximo factible en la línea preferida y por tanto se descarta debido a su escasa generalidad.

2.6.2- Método de eliminación de regiones (MER)

En esta sección se describe el método de eliminación de regiones, cuyo objetivo es detectar la existencia de una bifurcación de tipo “saddle-node” en los sistemas presentados pero utilizando ahora el hecho de que la derivada del reflujo con respecto a la fracción molar de alguno de los componentes (en particular, se tomará la especie más liviana) cambia de signo a ambos lados del punto de bifurcación en caso de producirse ésta. Claramente, esto coincide con lo observado en la Figura 2.5(a), en la cual puede apreciarse que la existencia de una bifurcación de tipo “saddle-node” con composición idéntica a la del hervidor está asociada a la aparición de un máximo local en la curva x_{MeOH} vs. r . Dado un producto \bar{p} , perteneciente a la línea preferida, la idea general del método consiste en generar a partir de él dos puntos de la curva de pinch alrededor de x_B , resolviendo el sistema de ecuaciones (2.5) para dados ΔT_1 y $\Delta T_2 = -\Delta T_1$. Estos dos puntos, denotados por x_B^+ y x_B^- , junto con x_B forman una terna de puntos de la curva de pinch que se usará para calcular numéricamente las derivadas del reflujo respecto a la fracción molar,

$\Delta r_1 / \Delta x_k^1 = (r_{x_B} - r_{x_B}^-) / (x_{B,1} - x_{B,1}^-)$ y $\Delta r_2 / \Delta x_k^2 = (r_{x_B} - r_{x_B}^+) / (x_{B,1} - x_{B,1}^+)$, a ambos lados de la composición del hervidor. Si los signos de ambas derivadas difieren entre sí, se ha encontrado una bifurcación saddle-node con composición idéntica a la del hervidor y el destilado seleccionado corresponderá al máximo factible. En caso contrario, debe seleccionarse otro producto \bar{p} y continuar la búsqueda. Se ha elegido el método de la bisección como método de eliminación de regiones debido a que se ha optado por privilegiar la convergencia del algoritmo frente al bajo orden de convergencia que éste posee. Las etapas a seguir para la implementación del método son las siguientes:

Etapa 1. Elegir $p_1 = y_{x_B}^*$ y $p_2 = z_D$ como los productos que determinan el intervalo de búsqueda inicial, de manera tal de garantizar la inicialización del algoritmo (pues de esta manera $\Delta r / \Delta x$ tiene variación de signo, ya que p_1 está “por debajo” de la bifurcación saddle-node y p_2 “por encima” de la misma). z_D representa la intersección del vector de equilibrio con el eje binario correspondiente a las especies más livianas (para sistemas sin fronteras de destilación inestables) ó con la frontera de destilación, PDB.

Etapa 2. Calcular x_B^- y x_B^+ resolviendo el sistema de ecuaciones lineales (2.5) para ΔT_1 y $\Delta T_2 = -\Delta T_1$.

Etapa 3. Obtener el vapor en equilibrio para x_B^- y x_B^+ , junto con los correspondientes reflujos

$$r_{x_B}^+ = \frac{x_{D,1} - y_{x_{B,1}}^*}{y_{x_{B,1}}^* - x_{B,1}^+} \text{ y } r_{x_B}^- = \frac{x_{D,1} - y_{x_{B,1}}^-}{y_{x_{B,1}}^- - x_{B,1}^-},$$

calculados ambos mediante la regla de la palanca, y hallar las

derivadas $\Delta r_1 / \Delta x_k^1 = (r_{x_B} - r_{x_B}^-) / (x_{B,1} - x_{B,1}^-)$ y $\Delta r_2 / \Delta x_k^2 = (r_{x_B} - r_{x_B}^+) / (x_{B,1} - x_{B,1}^+)$, las cuales son ambas negativas en el caso de p_1 y positivas para p_2 en caso de existencia de un pinch tangencial controlante. Note que en caso de que las derivadas correspondientes a p_2 sean negativas, z_D es el máximo destilado factible ya que la curva de pinch correspondiente no presenta un pinch tangencial o éste no es controlante. En este último caso, la curva de pinch es similar a la presentada en la Figura 2.5(b) con la composición instantánea del hervidor perteneciendo a la sección estable superior de la curva de pinch. En otras palabras, x_B actúa como un nodo estable.

Etapa 4. Obtener p_3 de acuerdo al método de la bisección y calcular

$$\Delta r_1 / \Delta x_k^1 = (r_{x_B} - r_{x_B}^-) / (x_{B,1} - x_{B,1}^-) \text{ y } \Delta r_2 / \Delta x_k^2 = (r_{x_B} - r_{x_B}^+) / (x_{B,1} - x_{B,1}^+)$$

para esta nueva composición

de destilado. Si los signos de las derivadas difieren entre sí se ha encontrado una bifurcación saddle – node con composición idéntica a la del hervidor y el destilado correspondiente es el máximo factible perteneciente a la línea preferida. En caso contrario, seleccionar el nuevo intervalo de búsqueda y repetir el paso 4 hasta lograr convergencia.

2.6.2.1- Sistema MeOH-IPA-W

Si se aplica la eliminación de regiones a este sistema, los resultados obtenidos son ampliamente más significativos si se los compara con los ya expuestos en la Sección 2.6.1.1, en el sentido que la composición de la bifurcación saddle node [0.25303958 0.42715891 0.31980151], prácticamente coincide con la del hervidor. En la Tabla 2.3 se presentan los destilados obtenidos para este caso a partir de diferentes valores de ΔT :

ΔT	Cantidad de iteraciones	Intervalo inicial de búsqueda	x_{MeOH}^D
0.030	4	[0.368461 0.46]	0.454278
0.020	4	[0.368461 0.46]	0.454279
0.0020	5	[0.368461 0.46]	0.454636
0.00020	5	[0.368461 0.46]	0.454636
0.0000020	5	[0.368461 0.46]	0.454636
0.0000001	5	[0.368461 0.46]	0.454636
0.00000005	5	[0.368461 0.46]	0.454636

Tabla 2.3. Método de eliminación de regiones para el sistema MeOH-IPA-W.

El máximo destilado factible obtenido es $x_D^* = [0.454636 \ 0.358644 \ 0.186722]$ y corresponde a un valor de reflujo $r^* = r^{bif} = 0.74$. Las curvas de pinch para estos valores se observan en las Figuras 2.6 (a-c).

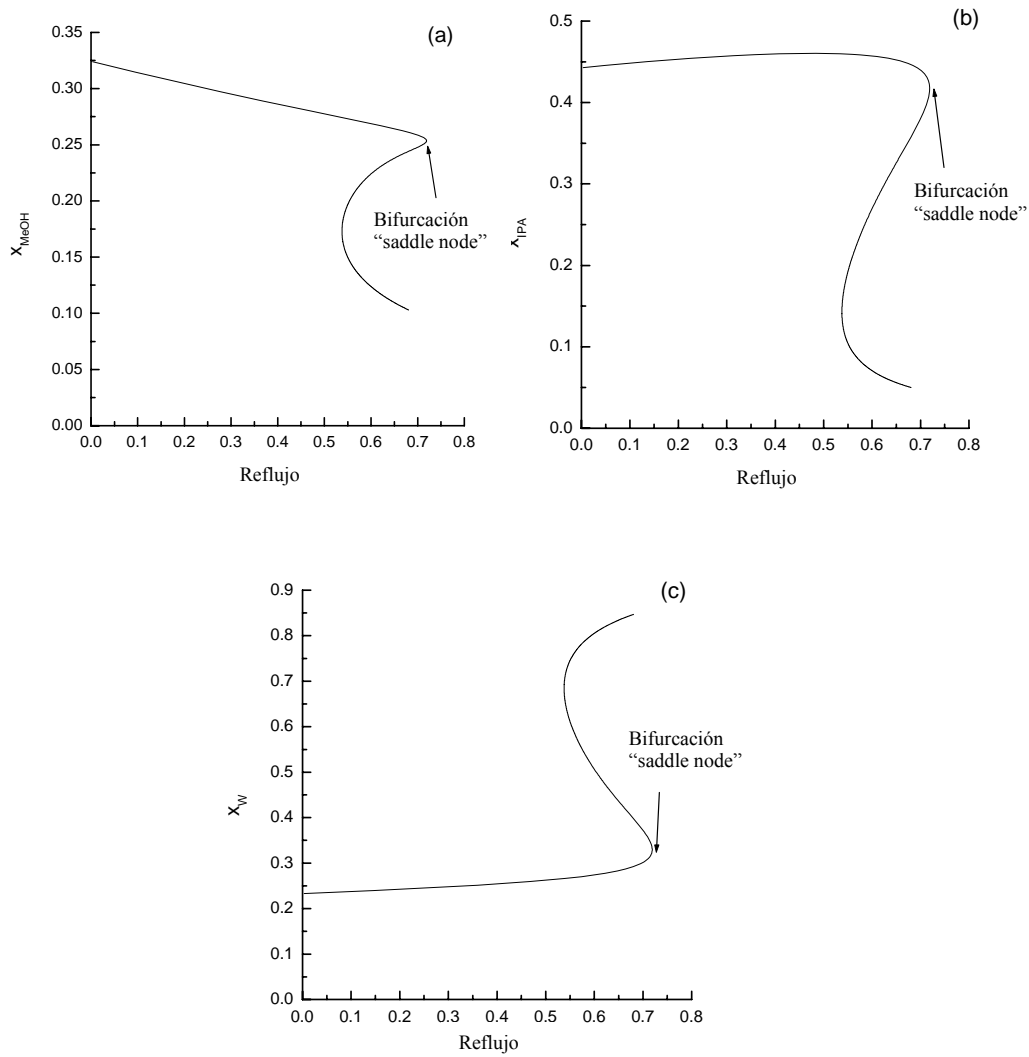


Figura 2.6. Curvas de pinch para $x_D^*=[0.454636 \ 0.358644 \ 0.186720]$ (MER): (a) x_{MeOH} vs. r ; (b) x_{IPA} vs. r ; (c) x_W vs. r .

2.6.2.2- Sistema A-C-B

Las Tablas 2.4 y 2.5 muestran los resultados obtenidos una vez implementado el método de eliminación de regiones para el sistema acetona-cloroformo-benceno, para dos valores distintos de ΔT . El error relativo, cometido en cada iteración, fue calculado de acuerdo a la fórmula:

$$\left| \frac{x_{iteración\ actual} - x_{iteración\ anterior}}{x_{iteración\ actual}} \right|$$

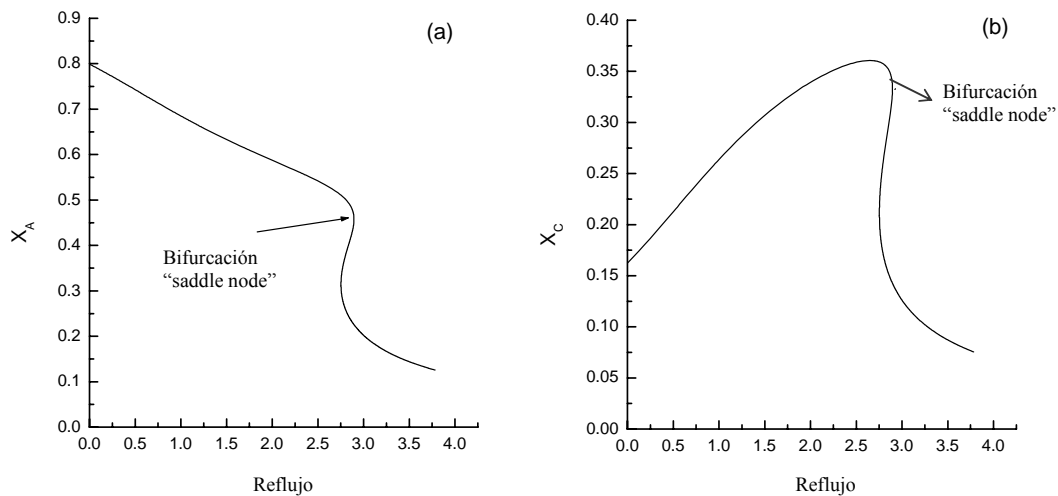
x_A^D	ΔT	Puntos pinch que apuntan a p obtenidos del sistema (2.5)	$\Delta r^1/\Delta x_k^1$ $\Delta r^2/\Delta x_k^2$	Error relativo
0.559973	$\Delta T=0.0020$ $\Delta T=0$ $\Delta T=-0.0020$	[0.449835 0.324880 0.225285] [0.450000 0.325000 0.225000] [0.450165 0.325119 0.224716]	-0.003539 -0.293091	
0.937469	$\Delta T=0.0020$ $\Delta T=0$ $\Delta T=-0.0020$	[0.449833 0.324872 0.225295] [0.450000 0.325000 0.225000] [0.450166 0.325128 0.224706]	0.562587 0.271429	
0.748721	$\Delta T=0.0020$ $\Delta T=0$ $\Delta T=-0.0020$	[0.449850 0.324989 0.225161] [0.450000 0.325000 0.225000] [0.450149 0.325011 0.224840]	-7.078795 -7.157728	
0.843095	$\Delta T=0.0020$ $\Delta T=0$ $\Delta T=-0.0020$	[0.449840 0.324917 0.225243] [0.450000 0.325000 0.225000] [0.450160 0.325083 0.224757]	-2.418508 -2.697269	0.111937
0.890282	$\Delta T=0.0020$ $\Delta T=0$ $\Delta T=-0.0020$	[0.449830 0.324853 0.225317] [0.450000 0.325000 0.225000] [0.450169 0.325146 0.224685]	1.793215 1.499558	0.053002
0.866688	$\Delta T=0.0020$ $\Delta T=0$ $\Delta T=-0.0020$	[0.449836 0.324888 0.2252756] [0.450000 0.325000 0.225000] [0.450164 0.325111 0.224725]	0.10983135 0.19676910	0.027223
0.878485	$\Delta T=0.0020$ $\Delta T=0$ $\Delta T=-0.0020$	[0.449833 0.324872 0.225295] [0.450000 0.325000 0.225000] [0.450166 0.325128 0.224706]	0.562587 0.271429	0.013428
0.872587	$\Delta T=0.0020$ $\Delta T=0$ $\Delta T=-0.0020$	[0.449835 0.324880 0.225285] [0.450000 0.325000 0.225000] [0.450165 0.325119 0.224716]	-0.003539 -0.293091	0.006759
0.875536	$\Delta T=0.0020$ $\Delta T=0$ $\Delta T=-0.0020$	[0.449834 0.324876 0.22520] [0.450000 0.325000 0.225000] [0.450166 0.325124 0.224710]	0.275647 -0.014735	0.003368

Tabla 2.4. Iteraciones del método de eliminación de regiones para encontrar la bifurcación saddle-node con $\Delta T = 0.0020$ (Sistema A-C-B).

x_A^D	ΔT	Puntos pinch que apuntan a p obtenidos del sistema (2.5)	$\Delta r^1/\Delta x_k^1$ $\Delta r^2/\Delta x_k^2$	Error relativo
0.559973	$\Delta T = 0.20$	[0.433595 0.313859 0.252546]	-0.467694	
	$\Delta T = 0$	[0.450000 0.325000 0.225000]	-0.628219	
	$\Delta T = -0.20$	[0.466507 0.336844 0.196649]		
0.937469	$\Delta T = 0.20$	[0.433354 0.312207 0.254439]	0.611409	
	$\Delta T = 0$	[0.450000 0.325000 0.225000]	0.496780	
	$\Delta T = -0.20$	[0.466645 0.337793 0.195562]		
0.748721	$\Delta T = 0.20$	[0.435051 0.323864 0.241085]	0.611409	
	$\Delta T = 0$	[0.450000 0.325000 0.225000]	0.496780	
	$\Delta T = -0.20$	[0.464948 0.326136 0.208916]		
0.872587	$\Delta T = 0.20$	[0.433478 0.313057 0.253465]	0.058309	0.141953
	$\Delta T = 0$	[0.450000 0.325000 0.225000]	-0.082334	
	$\Delta T = -0.20$	[0.466522 0.336943 0.196535]		

Tabla 2.5. Iteraciones del método de eliminación de regiones para encontrar la bifurcación saddle-node con $\Delta T = 0.20$ (Sistema A-C-B).

En la Tabla 2.4, se puede apreciar que para un valor fijo de $\Delta T = 0.0020$, la variación en signo de la derivada del reflujo respecto a la fracción molar de la acetona ocurre en la séptima iteración del método, mientras que para $\Delta T = 0.20$ (ver Tabla 2.5) el algoritmo finaliza en la segunda iteración. Sin embargo, a pesar de que para el segundo caso se efectúan menos iteraciones, el error relativo obtenido es mayor. En consecuencia, se han tomado como más significativos a los resultados obtenidos para $\Delta T = 0.0020$, siendo el máximo destilado factible de composición $x_D^* = [0.875536 \ 0.095881 \ 0.028583]$ y con un valor de reflujo asociado $r^* = r^{bif} = 2.89$. Las curvas de pinch para este producto se muestran en la Figura 2.7 (a-c).



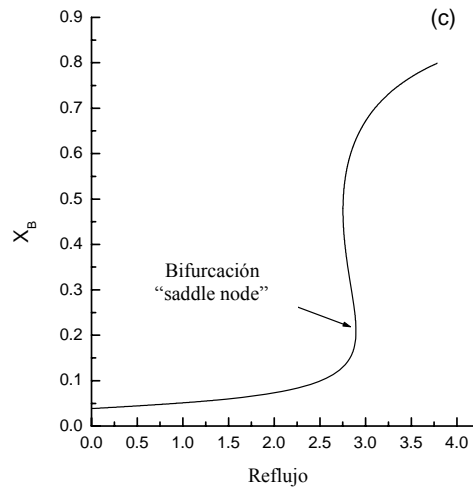


Figura 2.7. Curvas de pinch para $x_D^*=[0.875536 \ 0.095881 \ 0.028583]$ (MER): (a) x_A vs. r ; (b) x_C vs. r ; (c) x_B vs. r .

2.6.3- Método analítico

En la Figura 2.4(b-d) se observa que la bifurcación saddle-node corresponde a un máximo local en la curva correspondiente a la fracción molar de cualquiera de las componentes vs. reflujo; esto es, $\frac{dr}{dx_i} = 0$, para un valor idéntico de la relación de reflujo, r^{bif} .

Esto coincide con lo argumentado por Fidkowski et al. (1991) para destilación continua controlada por un pinch tangencial. Fidkowski y colaboradores extienden el método del “volumen cero” propuesto por Julka y Doherty (1990) para determinar el mínimo reflujo. Los mencionados autores observan un máximo local o “turning point” en la curva volumen vs. reflujo definida a partir de:

$$V = \det[e_1, e_2, \dots, e_{c-1}]$$

donde $e_1 = \hat{x}^{1,s} - \hat{x}^{2,r}$; $e_2 = \hat{x}^{c,r} - \hat{x}^{2,r}$; $e_3 = \hat{x}^{3,r} - \hat{x}^{2,r}$;; $e_{c-1} = \hat{x}^{c-1,r} - \hat{x}^{2,r}$.

Aquí, mientras los supraíndices s y r se refieren a la sección de stripping o agotamiento y a la sección de rectificación o enriquecimiento respectivamente, los vectores e_i incorporan los distintos pinch controlantes para una dada relación de reflujo, suponiendo conocidas las composiciones de la alimentación, tope y fondo. El turning point en la curva volumen versus reflujo se corresponde con turning points en las curvas x_i vs. r . Sintéticamente, el método

algebraico consiste en determinar un valor de r tal que el volumen definido arriba sea cero.

Con el objetivo de obtener una condición necesaria para la determinación de la máxima composición de destilado factible sobre la línea preferida se demuestra en el presente trabajo que si se encuentra un turning point en uno de los elementos, sea x_i vs. r , de la curva de pinch, esto implica que todos los otros elementos, x_k vs. r , $k = 1, 2, \dots, c-1$, también exhiben un turning point para el mismo valor de r .

Siguiendo la metodología propuesta por Fidkowski et al. (1991), la ecuación de pinch para la sección de rectificación de una columna batch puede escribirse como:

$$-\bar{y} + \frac{r}{r+1} \bar{x} + \frac{1}{r+1} \bar{p} = 0 \quad (2.8)$$

Si se excluye el hecho de que $y_i = x_i$ ($y_i = p_i$) que se da en los casos en que el destilado sea un componente puro, un azeótropo o cuando $p_1 + p_2 = 1$, $p_j = 0$, $j = 3, \dots, c$, podemos reescribir (2.8) como sigue:

$$r = -\frac{y_i - p_i}{y_i - x_i}; i = 1, 2 \quad (2.9)$$

Para composiciones dadas del destilado, el miembro derecho de la ecuación (2.9) es función de las composiciones líquidas en el punto de pinch. Denotando esta función por $\Psi = [\Psi_1(\bar{x}), \Psi_2(\bar{x})]^T$, se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones que describen una curva en el espacio $x-r$:

$$r = \Psi_1(\bar{x}) = \Psi_2(\bar{x}) \quad (2.10)$$

o equivalentemente

$$r1 - \Psi(\bar{x}) = 0 \quad (2.11)$$

donde 1 representa un vector columna con cada uno de sus elementos igual a la unidad. Diferenciando la última expresión:

$$1dr = J_\Psi d\bar{x} \quad (2.12)$$

donde el jacobiano $J_\Psi = \begin{bmatrix} \Psi_{1,1} & \Psi_{1,2} \\ \Psi_{2,1} & \Psi_{2,2} \end{bmatrix}$ se obtiene derivando la ecuación (2.9). De aquí,

$$\Psi_1 = \frac{-y_1}{y_1 - x_1} + \frac{p_1}{y_1 - x_1} \quad \text{y} \quad \Psi_2 = \frac{-y_2}{y_2 - x_2} + \frac{p_2}{y_2 - x_2}. \quad \text{Luego:}$$

$$\begin{aligned} \Psi_{1,1} &= - \left[\frac{y_{1,1}(y_1 - x_1) - y_1(y_{1,1} - 1)}{(y_1 - x_1)^2} \right] - \frac{p_1(y_{1,1} - 1)}{(y_1 - x_1)^2} \\ &= \frac{x_1 y_{1,1} - y_1 - p_1 y_{1,1} + p_1}{(y_1 - x_1)^2} = \frac{x_1 - p_1}{(y_1 - x_1)^2} \left[y_{1,1} - \frac{y_{1,1} - p_1}{x_1 - p_1} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi_{1,2} &= - \left[\frac{y_{1,2}(y_1 - x_1) - y_1 y_{1,2}}{(y_1 - x_1)^2} \right] - \frac{p_1 y_{1,2}}{(y_1 - x_1)^2} \\ &= \frac{x_1 y_{1,2}}{(y_1 - x_1)^2} - \frac{p_1 y_{1,2}}{(y_1 - x_1)^2} = \frac{(x_1 - p_1) y_{1,2}}{(y_1 - x_1)^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi_{2,1} &= - \left[\frac{y_{2,1}(y_2 - x_2) - y_2 y_{2,1}}{(y_2 - x_2)^2} \right] - \frac{p_2 y_{2,1}}{(y_2 - x_2)^2} \\ &= \frac{x_2 y_{2,1}}{(y_2 - x_2)^2} - \frac{p_2 y_{2,1}}{(y_2 - x_2)^2} = \frac{(x_2 - p_2) y_{2,1}}{(y_2 - x_2)^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi_{2,2} &= - \left[\frac{y_{2,2}(y_2 - x_2) - y_2(y_{2,2} - 1)}{(y_2 - x_2)^2} \right] - \frac{p_2(y_{2,2} - 1)}{(y_2 - x_2)^2} \\ &= \frac{x_2 y_{2,2} - y_2 - p_2 y_{2,2} + p_2}{(y_2 - x_2)^2} = \frac{x_2 - p_2}{(y_2 - x_2)^2} \left[y_{2,2} - \frac{y_2 - p_2}{x_2 - p_2} \right] \end{aligned}$$

Entonces, se puede escribir:

$$J_\Psi = \begin{bmatrix} \frac{x_1 - p_1}{(y_1 - x_1)^2} & 0 \\ 0 & \frac{x_2 - p_2}{(y_2 - x_2)^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_{1,1} - \frac{y_1 - p_1}{x_1 - p_1} & y_{1,2} \\ y_{2,1} & y_{2,2} - \frac{y_2 - p_2}{x_2 - p_2} \end{bmatrix}$$

o bien,

$$J_\Psi = A \left(Y - \frac{r}{r+1} I \right) \quad (2.13)$$

$$\text{con } A = \begin{bmatrix} \frac{x_1 - p_1}{(y_1 - x_1)^2} & 0 \\ 0 & \frac{x_2 - p_2}{(y_2 - x_2)^2} \end{bmatrix} \text{ e } Y = \begin{bmatrix} y_{1,1} & y_{1,2} \\ y_{2,1} & y_{2,2} \end{bmatrix}$$

donde la matriz Y representa el Jacobiano del equilibrio.

De (2.12), se sabe que:

$$dr = \Psi_{1,1}dx_1 + \Psi_{1,2}dx_2 \quad (\text{i})$$

$$dr = \Psi_{2,1}dx_1 + \Psi_{2,2}dx_2 \quad (\text{ii})$$

y se deduce que:

$$(\Psi_{1,1} - \Psi_{2,1})dx_1 = -(\Psi_{1,2} - \Psi_{2,2})dx_2 \quad (2.14)$$

En un turning point, $\det J_\Psi = 0$; esto es, las columnas de J_Ψ son linealmente dependientes. En consecuencia, el vector 1 no puede escribirse como combinación lineal de las columnas de la matriz. De aquí, que los elementos entre paréntesis de (2.14) sean no nulos. De (2.14),

$$dx_2 = \frac{\Psi_{1,1} - \Psi_{2,1}}{-(\Psi_{1,2} - \Psi_{2,2})} dx_1 \quad (\text{iii})$$

$$dx_1 = \frac{-(\Psi_{1,2} - \Psi_{2,2})}{\Psi_{1,1} - \Psi_{2,1}} dx_2 \quad (\text{iv})$$

Reemplazando las expresiones (iii) y (iv) en (i) y (ii):

$$dr = \Psi_{1,1}dx_1 + \Psi_{1,2} \left[-\frac{\Psi_{1,1} - \Psi_{2,1}}{\Psi_{1,2} - \Psi_{2,2}} dx_1 \right] = dx_1 \left[\frac{-\Psi_{1,1}\Psi_{2,2} + \Psi_{1,2}\Psi_{2,1}}{\Psi_{1,2} - \Psi_{2,2}} \right] = dx_1 \left(\frac{-\det J_\Psi}{\Psi_{1,2} - \Psi_{2,2}} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{dr}{dx_1} = \frac{-\det J_\Psi}{\Psi_{1,2} - \Psi_{2,2}} \quad (2.15)$$

$$dr = \Psi_{2,2}dx_2 + \Psi_{2,1} \left[-\frac{\Psi_{1,2} - \Psi_{2,2}}{\Psi_{1,1} - \Psi_{2,1}} dx_2 \right] = dx_2 \left[\frac{\Psi_{1,1}\Psi_{2,2} - \Psi_{1,2}\Psi_{2,1}}{\Psi_{1,1} - \Psi_{2,1}} \right] = dx_2 \left(\frac{\det J_\Psi}{\Psi_{1,1} - \Psi_{2,1}} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{dr}{dx_2} = \frac{\det J_\Psi}{\Psi_{1,1} - \Psi_{2,1}} \quad (2.16)$$

A partir de las ecuaciones (2.15) y (2.16) resulta evidente que la condición de turning point puede ser visualizada en todas las proyecciones de la curva de pinch. Además, en ambas curvas, se

cumple la condición necesaria de máximo local pues, como $\det J_\psi = 0$ en dicho punto, (2.15) y

$$(2.16) \text{ se transforman en } \frac{dr}{dx_1} = 0 \text{ y } \frac{dr}{dx_2} = 0.$$

Como se ha excluido de consideración el caso en que $y_i = x_i$, se deduce que $x_i \neq p_i$ y de aquí que los elementos de la diagonal de A sean no nulos con lo cual $|A| \neq 0$. En consecuencia, la condición de turning point puede expresarse como:

$$|J_\psi| = 0 \Leftrightarrow \left| Y - \frac{r}{r+1} I \right| = 0 \Leftrightarrow \frac{r}{r+1} \text{ es un autovalor de la matriz Jacobiana } Y.$$

La condición derivada permite detectar el máximo destilado factible x_D^* en la línea de separación preferida a partir de la resolución analítica de las ecuaciones de pinch (ecuación (2.17)) conjuntamente con la condición necesaria de existencia de una singularidad (ecuación (2.18)). Desde el punto de vista físico, el sistema de ecuaciones (2.17-2.18) representa la definición de un pinch tangencial.

Mientras que en destilación continua el pinch no se corresponde ni con la composición de la alimentación ni con la composición de ninguno de los productos y por tanto es un valor desconocido, en destilación batch de mezclas ternarias el pinch está dado por la composición del hervidor, x_B , que actúa como pinch controlante del sistema para los casos en que $r \leq r_{bif}$. El sistema de ecuaciones a tener en cuenta es:

$$\begin{cases} -y(x_k) + \frac{r}{r+1} x_k + \frac{1}{r+1} p_k = 0 & (2.17) \\ \det \left(Y - \frac{r}{r+1} I \right) \Big|_{x=x_k} = 0 & (2.18) \end{cases}$$

donde $Y = \left[\frac{\partial y_i}{\partial x_j} \right]_{i=j}^{\Sigma}$ y x_k y p_k son las k -ésimas componentes de la bifurcación y del destilado.

Este sistema posee dos incógnitas ($r = r_{bif}$ y $p = x_D$) y dos ecuaciones: la ecuación (2.17) representa el hecho de que \bar{x} , $y(\bar{x})$ y \bar{p} deben estar alineados y la ecuación (2.18) es la condición necesaria de existencia de un turning point. Luego, como se conoce el vector de equilibrio $y_{x_B}^* - x_B$, es posible calcular analíticamente los elementos de la matriz jacobiana Y , y por tanto la relación de reflujo a partir de la ecuación (2.18). El destilado factible se calcula entonces para el valor r_{bif} a partir de la ecuación (2.17). En el caso de que no exista pinch tangencial o exista un

pinch tangencial no controlante, el valor de reflujo obtenido a partir de la ecuación (2.18) conduce a una composición de destilado que no pertenece al simplex de composiciones.

2.6.3.1- Sistema MeOH-IPA-W

Para el sistema metanol-isopropanol-agua, la ecuación (2.18) se transforma en:

$$\det \begin{pmatrix} 1.253009 - \frac{r}{r+1} & -0.134703 \\ -0.593788 & 0.523481 - \frac{r}{r+1} \end{pmatrix} = 0$$

De los dos valores obtenidos de r que anulan el determinante anterior, se selecciona aquel con valor positivo, en este caso, $r = 0.744240$. Aplicando ahora la ecuación (2.17) con $k = 1$, se obtiene $p_1 = 0.454391$ y finalmente $x_D^* = [0.454391 \ 0.358768 \ 0.186841]$. Las curvas de pinch se observan en la Figura 2.8(a-c).

2.6.3.2- Sistema A-C-B

En el caso del sistema acetona-cloroformo-benceno, se debe resolver:

$$\det \begin{pmatrix} 0.945477 - \frac{r}{r+1} & -0.272860 \\ -0.184856 & 0.989179 - \frac{r}{r+1} \end{pmatrix} = 0$$

y el valor positivo de r que anula dicho determinante es 2.871150. En consecuencia el máximo destilado factible para este caso es $x_D^* = [0.875721 \ 0.095777 \ 0.028502]$. En la Figura 2.8(d-f) se muestran las curvas de pinch obtenidas.

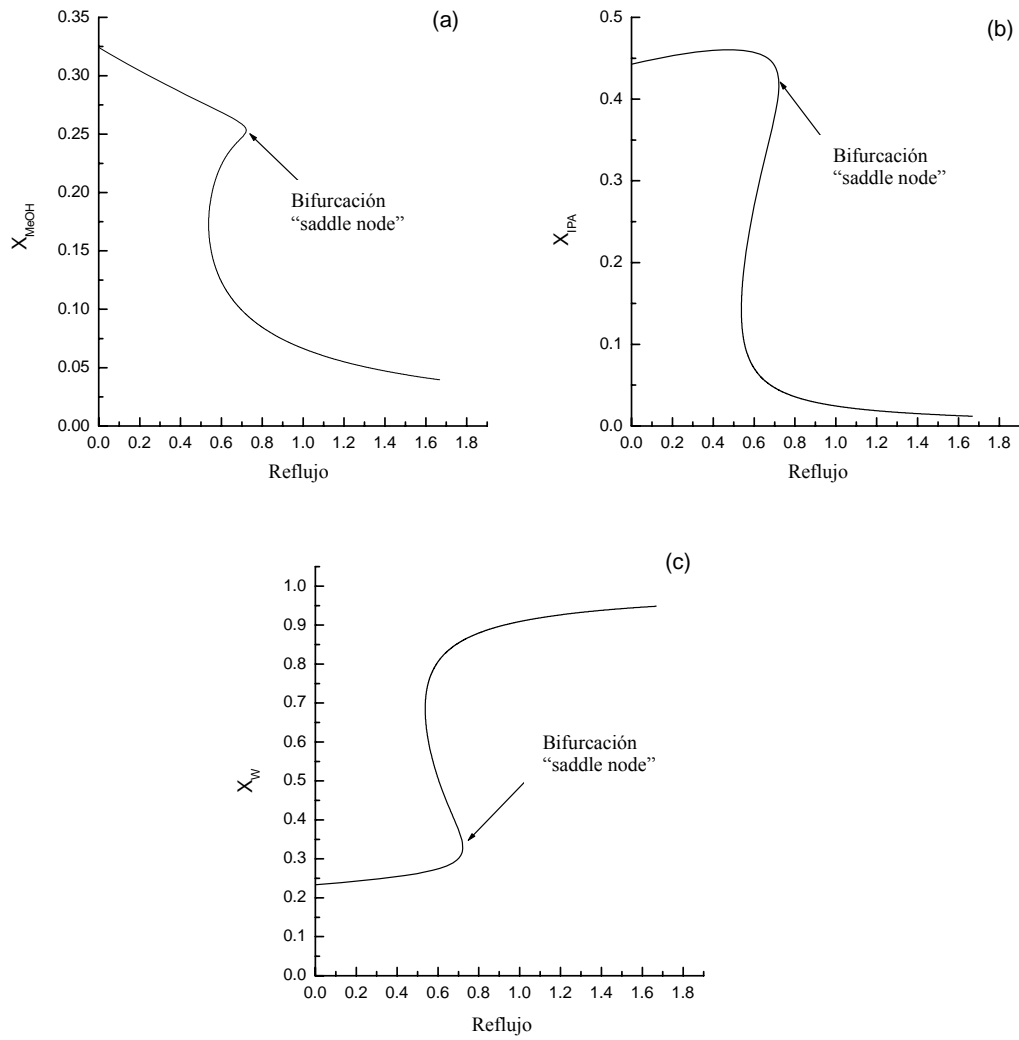


Figura 2.8. Curvas de pinch obtenidas a partir de $x_D^*=[0.454391 \ 0.358768 \ 0.186841]$ (Método analítico)

(a) x_{MeOH} vs. r ; (b) x_{IPA} vs. r ; (c) x_W vs. r .

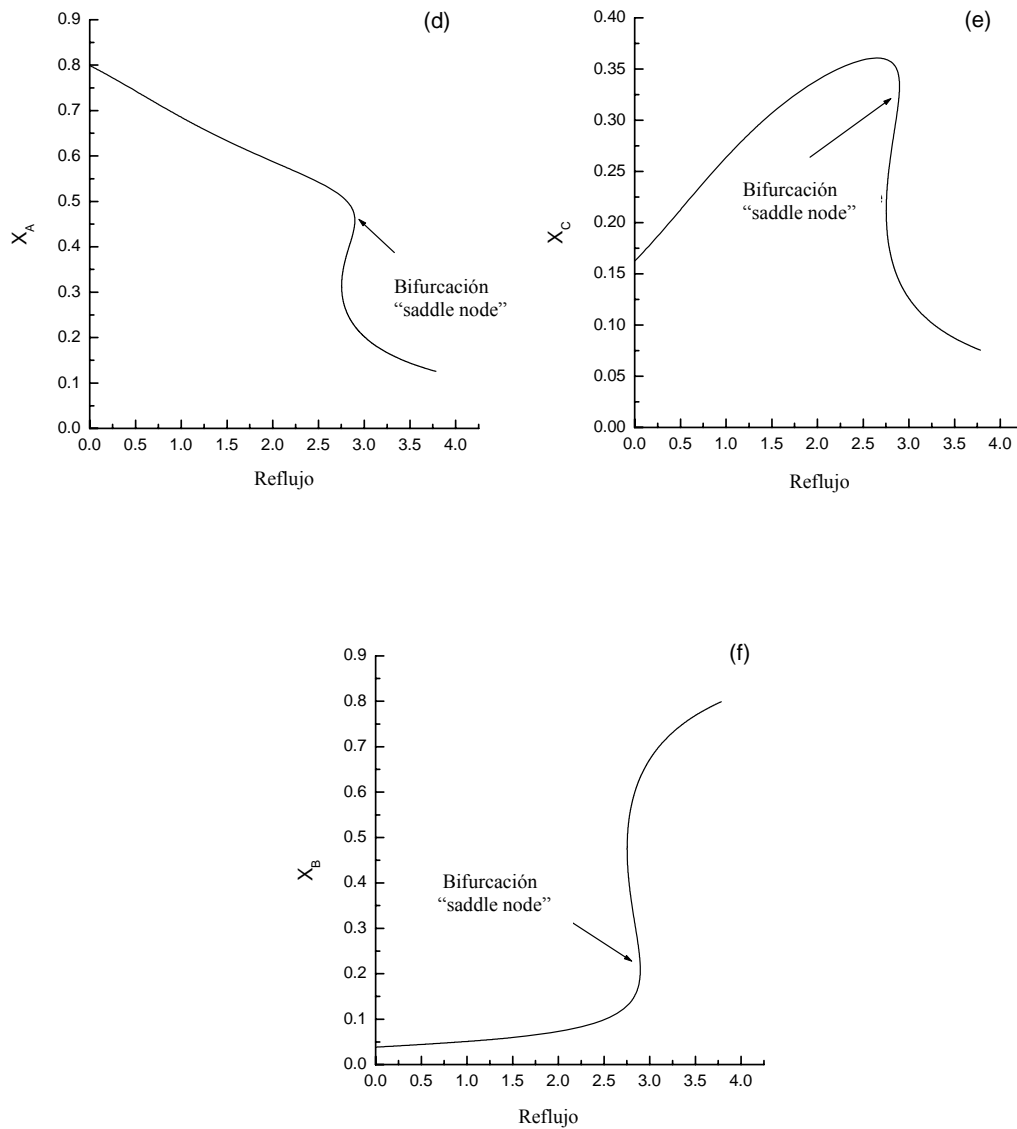


Figura 2.8. Curvas de pinch a partir de $x_D^*=[0.875721 \ 0.095777 \ 0.028502]$ (Método analítico)

(d) x_A vs. r ; (e) x_C vs. r ; (f) x_B vs. r .

2.7- Comparación de resultados

Como puede observarse en la Tabla 2.7(a), el máximo destilado factible para el sistema MeOH-IPA-W que resulta de la implementación del método del determinante nulo no constituye una buena predicción, si se lo compara con la composición exacta del destilado obtenida a partir del método analítico. Esto confirma la invalidez del MDN, ya sugerida en la Sección 2.6.1.3. Sin embargo, como puede apreciarse, el MER sí predice de manera eficiente el valor de x_D^* y el correspondiente valor de reflujo r^* en ambos sistemas (ver Tabla 2.7(b))

	x_D^*	$r^* = r^{bif}$	(a)
Método del determinante nulo (MDN, no válido)	[0.480096 0.350121 0.169783]	0.68	
Método de eliminación de regiones (MER)	[0.454636 0.358644 0.186720]	0.746	
Método analítico	[0.454392 0.358727 0.186881]	0.744	

	x_D^*	$r^* = r^{bif}$	(b)
Método de eliminación de regiones (MER)	[0.875536 0.095881 0.028583]	2.89	
Método analítico	[0.875721 0.095777 0.028502]	2.87	

Tabla 2.7. Resultados obtenidos con cada uno de los métodos de la Sección 2.6: (a) MeOH-IPA-W; (b) A-C-B.

2.8- Determinación de la curva de destilados factibles para reflujos de operación mayores a r^{bif}

Hasta aquí, se han desarrollado métodos para la búsqueda del máximo destilado factible a lo largo de la línea preferida en dos sistemas ternarios. A operación instantánea a reflujos menores o iguales a r^{bif} , el pinch controlante tiene una composición idéntica a la del hervidor, los destilados se ubican en la línea preferida y la composición del líquido que abandona la columna coincide con la composición del hervidor ($x_N = x_B$) (ver Figura 2.2). Para los casos considerados, la aparición de un pinch tangencial controlante da lugar a un destilado límite con cantidades apreciables de benceno (sistema A-C-B) y agua (sistema metanol-IPA-agua). En otras palabras, el destilado límite en la línea preferida no está dado por la intersección del vector de equilibrio con el eje binario acetona-cloroformo (sistema A-C-B) ó con la frontera de destilación inestable (sistema metanol-IPA-agua). El comportamiento mostrado en la Figura 2.1 para un sistema cuyo equilibrio líquido-vapor se aproxima al comportamiento “ideal” deja de ser válido.

Para valores del reflujo mayores a r^{bif} , aparecen entonces puntos de pinch tangenciales controlantes, x_p , cuya trayectoria se desconoce, $x_N \neq x_B$, y x_D sigue una trayectoria no-lineal que debe determinarse. En esta nueva situación y considerando un valor concreto del reflujo

$r \geq r^{bif}$, se hace necesario entonces determinar la composición de dicho pinch tangencial y el máximo destilado factible x_D correspondiente en la línea determinada por el vector de equilibrio $y_{x_p}^* - x_p$.

A pesar de que para el caso mencionado se desconoce la composición de x_N , ésta puede aproximarse linealizando el perfil en x_B ; esto es, resolviendo el problema de autovalores de la

matriz jacobiana del equilibrio $\left(\frac{\partial y_i}{\partial x_j} \right)_{x_B}^{\Sigma}$ y obteniendo una autolínea sobre la cuál se sitúa x_N , de

ecuación:

$$x_N = x_B + \lambda v, \quad \lambda \in \mathbb{R}$$

Aquí, v es el autovector de $\left(\frac{\partial y_i}{\partial x_j} \right)_{x_B}^{\Sigma}$, correspondiente al menor autovalor. Esta elección coincide

con la propuesta por Espinosa et al. (1999), con la cual se asegura que todas las especies, excepto la más pesada, aumenten su composición.

Notar además que los valores posibles de x_N (Ecuación (2.22)) están acotados, esto es, $x_B \leq x_N \leq x_{N,max}$, donde $x_{N,max}$ corresponde a la intersección de la autolínea con la recta que pasa por $x_D^{**} - y_{x_B}^*$. Típicamente, x_D^{**} representa el nodo inestable (especie pura o azeótropo) de la región de destilación a la cual pertenece la composición instantánea del hervidor (ver Figura 2.1).

La ecuación (2.22), las ecuaciones correspondientes a los balances de masa alrededor de la columna de rectificación y en el pinch (Ecuaciones 2.19 y 2.20), el equilibrio físico químico para x_p (Ecuación 2.21) y la condición de tangencia en x_p (Ecuación 2.23), completan el modelo conceptual no-lineal de una columna controlada por un pinch tangencial de composición $x_p \neq x_B$:

$$-y_{x_B}^* + \frac{r}{r+1} x_N + \frac{x_D}{r+1} = 0 \quad (2.19)$$

$$-y_{x_p}^* + \frac{r}{r+1} x_p + \frac{x_D}{r+1} = 0 \quad (2.20)$$

$$y_{x_p}^* = \frac{\gamma_i(x_p, T) p_i^0(T)}{p} x_p \quad (2.21)$$

$$x_N = x_B + \lambda v \quad (2.22)$$

$$\det \left(Y - \frac{r}{r+1} I \right) \Big|_{x_p} = 0 \quad (2.23)$$

En este sistema, se desconocen $y_{x_p}^*$, x_N , x_D , x_p y T , con lo cual hay 13 incógnitas a determinar. El número de ecuaciones asciende a 9 y si además se consideran las sumas de las fracciones molares iguales a uno para cada una de las composiciones desconocidas, también se dispone de 13 ecuaciones. Esto asegura la consistencia del sistema y la unicidad en la solución.

A fin de corroborar los resultados obtenidos se procedió a la simulación rigurosa (Hysys) de los perfiles internos correspondientes a distintos reflujos de operación $r \geq r^{bif}$ para una columna de destilación con 200 etapas de equilibrio. La composición de la alimentación de la columna, de acuerdo a la Figura 2.2, es el vapor en equilibrio $y_{x_B}^*$ con la composición instantánea del hervidor. Con estos datos y para un valor arbitrario del caudal de vapor V que alimenta la columna de rectificación (i.e., $V = 100$ kmol/h), la simulación rigurosa provee tanto de las composiciones y caudales de las corrientes de tope (x_D , D) y fondo (x_N , L) como las correspondientes a cada una de las etapas de equilibrio de la columna. A partir del análisis del perfil interno de la columna es posible establecer un valor aproximado del pinch tangencial x_p , en caso de ocurrencia de éste.

2.8.1- Simulación de perfiles internos a través de Hysys

En esta sección se predicen valores aproximados para las composiciones de los puntos de pinch tangenciales para cada uno de los perfiles internos obtenidos a partir de simulaciones rigurosas en Hysys. Con este objetivo en mente, para cada composición líquida perteneciente a un perfil interno, se verifica la proximidad a la ecuación de tangencia (Ecuación. (2.23)). Los reflujos de operación y composiciones del destilado se presentan en la Tabla 2.8 para cada uno de ellos:

	Composición del destilado	r
Perfil 1	[0.90438231 0.0774 0.01821769]	3.2
Perfil 2	[0.93242633 0.0569 0.01067367]	3.5
Perfil 3	[0.97609351 0.0203 0.00360649]	4

Tabla 2.8. Composiciones de tres destilados obtenidos a partir de simulaciones rigurosas en Hysys, conocidos el número de etapas de la columna ($N_{etapas} = 200$), el reflujo de operación r , y la composición y

caudal de la alimentación ($y_{x_p}^*$, $V = 100$ kmol/h).

El algoritmo desarrollado para estimar la composición de un pinch tangencial se adjunta en el Apéndice D y consta de las siguientes etapas:

Etap 1. Obtener el jacobiano del equilibrio para cada composición líquida y evaluar la correspondiente condición de tangencia (Ecuación (2.23)).

Etap 2. Para cada composición líquida, vapor en equilibrio y un reflujo r dado, calcular la composición del destilado a través de la regla de la palanca.

Etap 3. Fijar un límite de tolerancia para la diferencia entre la composición de destilado calculada con Hysys y aquella obtenida a través de la regla de la palanca en la Etapa 2. Seleccionar las composiciones del líquido cuyos destilados satisfacen el error preestablecido.

Etap 4. Del conjunto de composiciones líquidas obtenidas en la Etapa 3, elegir aquella cuyo valor absoluto en la condición de tangencia sea mínimo.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 2.9 y Figura 2.9.

Perfil	Tol	Plato pinch tangencial	x_p	$y_{x_p}^*$	Condición de tangencia
1	0.0007	131	$\begin{bmatrix} 0.486069 \\ 0.352089 \\ 0.161842 \end{bmatrix}^T$	$\begin{bmatrix} 0.586528 \\ 0.286489 \\ 0.126983 \end{bmatrix}^T$	0.001343
2	0.0007	100	$\begin{bmatrix} 0.519272 \\ 0.376739 \\ 0.103989 \end{bmatrix}^T$	$\begin{bmatrix} 0.611627 \\ 0.305609 \\ 0.082764 \end{bmatrix}^T$	0.000366
3	0.0009	72	$\begin{bmatrix} 0.553725 \\ 0.402295 \\ 0.043980 \end{bmatrix}^T$	$\begin{bmatrix} 0.638434 \\ 0.325996 \\ 0.035570 \end{bmatrix}^T$	0.000022

Tabla 2.9. Pinch Tangenciales detectados en perfiles internos del sistema ACB, simulados en Hysys.

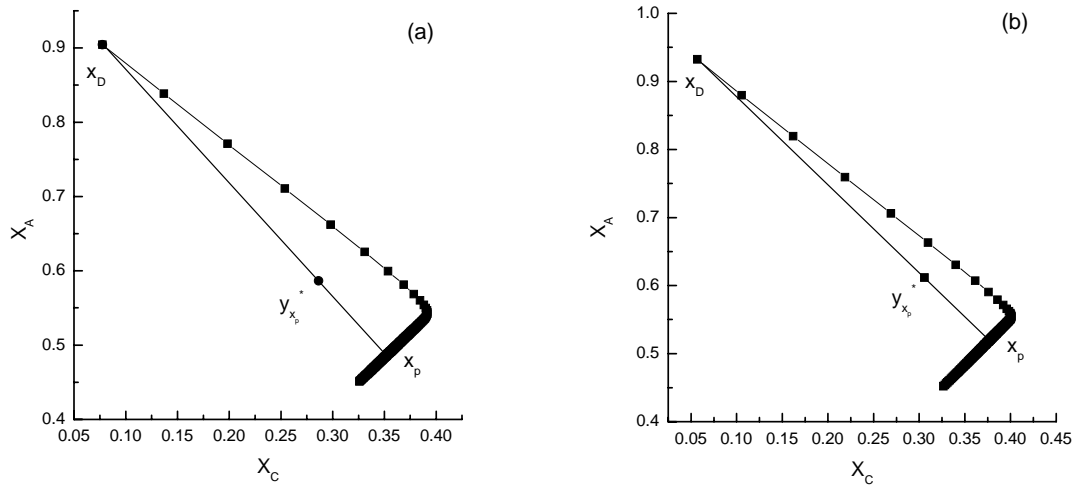


Figura 2.9. (a) x_A vs. x_C para el perfil adiabático 1; (b) x_A vs. x_C para el perfil adiabático 2.

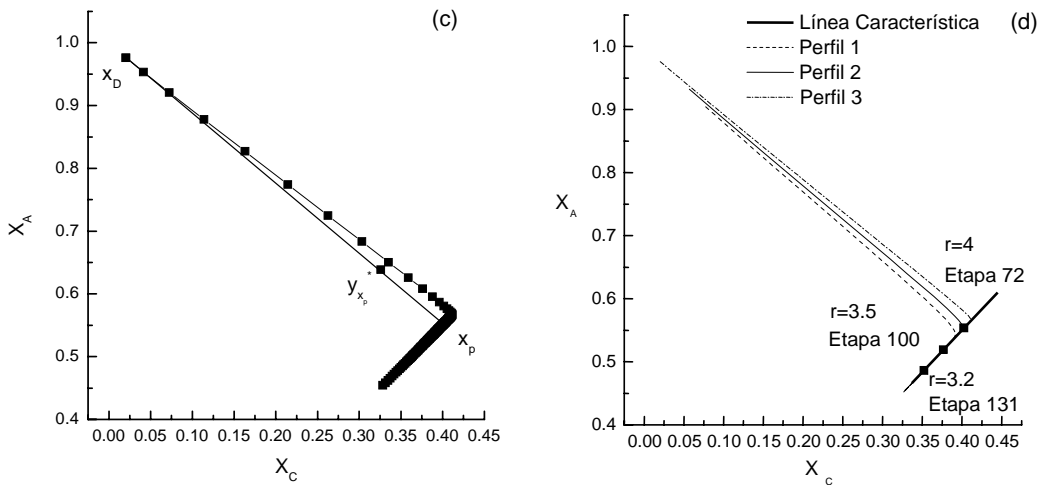


Figura 2.9. (c) x_A vs. x_C para el perfil adiabático 3; (d) Pinch tangenciales y perfiles adiabáticos correspondientes a tres valores distintos de la relación de reflujo r .

2.8.2- Método numérico propuesto para la resolución del sistema no lineal

El método numérico desarrollado para obtener el pinch tangencial se basa en el algoritmo de memoria mejorada (Shacham, 1989; ver Apéndice E.1.) y se adjunta en el Apéndice E.2. Las etapas a seguir para su implementación son las siguientes:

Etapa 1. Dado un valor del reflujo de operación r , seleccionar $x_{N,1}$ y $x_{N,2}$, pertenecientes al intervalo $[x_B, x_{N,max}]$ sobre la autolínea. Esta elección asegura el cumplimiento de la Ecuación (2.22).

Etapa 2. A partir de la ecuación (2.19), calcular la composición de los destilados $x_{D,1}$ y $x_{D,2}$ correspondientes a $x_{N,1}$ y $x_{N,2}$.

Etapa 3. Para cada uno de los destilados de la etapa anterior calcular, resolviendo el sistema de ecuaciones (2.5), la curva de pinch y Δr , que es la diferencia entre el reflujo correspondiente al primer punto i -ésimo de la curva de pinch para el cual se cumple que $r(i+1) - r(i) < 0$, y r que es el reflujo de operación de la columna. El punto seleccionado es el pinch para el cual se presenta una bifurcación de tipo saddle-node, como puede observarse en la Figura 2.10. Sin embargo, el reflujo de bifurcación difiere del reflujo de operación r .

Etapa 4. Si $\Delta r(x_{N,1}) \cdot \Delta r(x_{N,2}) < 0$, inicializar el algoritmo de memoria mejorada tomando a $[x_{N,1}^A, x_{N,2}^A]$ como intervalo inicial de búsqueda, de manera tal de determinar la composición de x_N para el cual $\Delta r \cong 0$. En caso contrario, volver a la etapa 1, seleccionar un nuevo valor de x_N y repetir los pasos 2 y 3 hasta encontrar un intervalo de inicialización.

Cada punto seleccionado en la etapa 3 para cada uno de los destilados, es un pinch que “apunta” a su correspondiente destilado (ecuación (2.20)) para el cual se presenta una bifurcación de tipo saddle-node (ecuación (2.23)), como puede observarse en la Figura 2.10. Sin embargo, el reflujo de bifurcación difiere del reflujo de operación r . Entonces, el algoritmo se centra en la búsqueda de un destilado (o más precisamente de un valor de x_N) tal que el punto de bifurcación saddle-node corresponda exactamente al valor de r . En otras palabras, busca el cero de la función error $\Delta r = \Delta r(x_N)$.

Para mayor claridad, la Figura 2.11(a-c) muestra las curvas Δr vs. x_N para todo el rango factible de x_N $[x_B, x_{N,max}]$. El método de memoria mejorada (Shacham, 1989), es apropiado para este caso dado que se caracteriza por minimizar el número de evaluaciones de la función de error y por tanto minimiza el número de evaluaciones de la curva de pinch para distintos destilados. La Figura 2.11(a-c) muestra también las composiciones del líquido que abandona la columna x_N para las cuales la función de error Δr se hace cero.

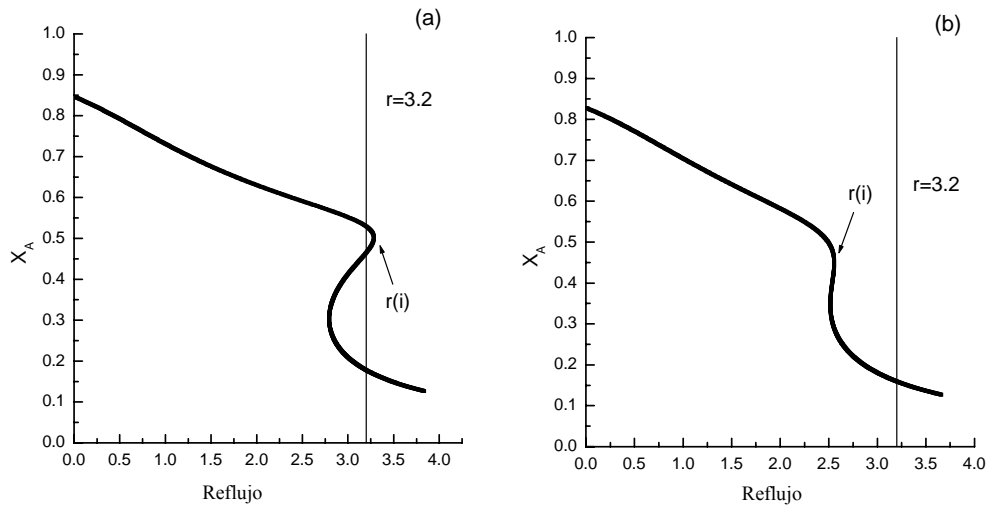


Figura 2.10. (a) Curva de pinch para $x_D=[0.9102 \ 0.0750 \ 0.0148]$. Aquí se observa claramente que $\Delta r > 0$; (b) Curva de pinch para $x_D=[0.8949 \ 0.0636 \ 0.0415]$. Para este caso, $\Delta r < 0$.

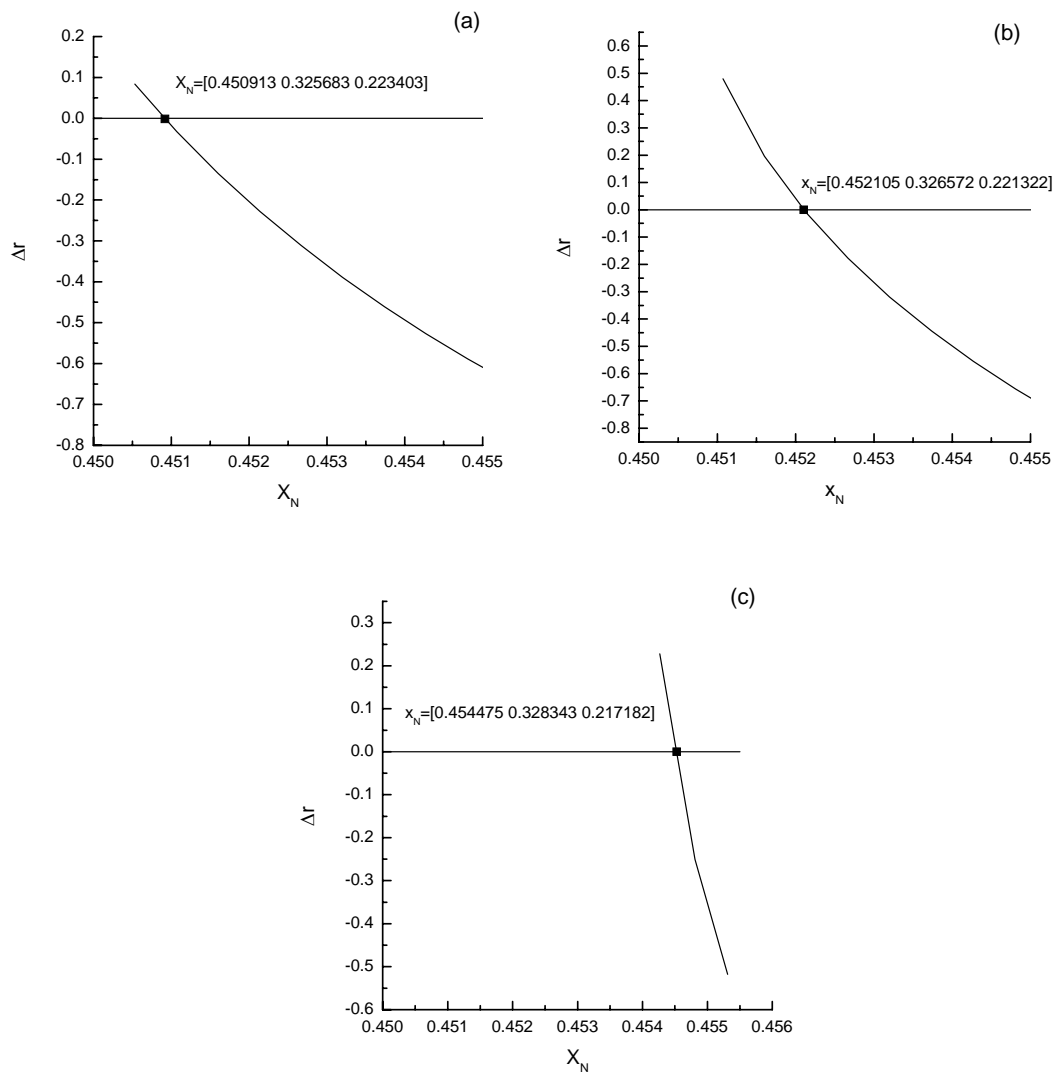


Figura 2.11. Curva Δr vs. x_N : (a) $r=3.2$; (b) $r=3.5$; (c) $r=4$.

La Figura 2.12 muestra la curva de pinch correspondiente al destilado obtenido a partir de la resolución del sistema de ecuaciones (2.19-2.23) con el algoritmo de memoria mejorada para $r = 3.2$. Como puede apreciarse, el reflujo para el cual ocurre la bifurcación de tipo saddle-node coincide con el reflujo de operación.

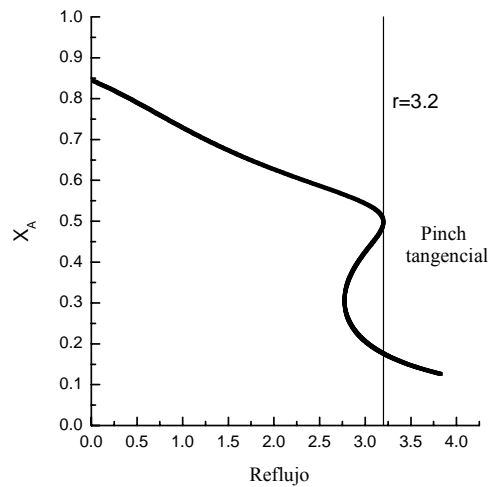


Figura 2.12. Curva de pinch x_A vs. r obtenida a partir de $x_D=[0.9044 \ 0.0774 \ 0.0182]$ con reflujo de operación $r = 3.2$.

En la Tabla 2.10 se puede apreciar la eficacia del método numérico implementado ya que las composiciones de los pinch tangenciales y de los respectivos destilados, obtenidos a través de memoria mejorada, no presentan prácticamente diferencias con aquellos resultados provenientes de las simulaciones realizadas con Hysys (Sección 2.8.1).

	r = 3.2	r = 3.5	r = 4
Hysys	$x_p = \begin{bmatrix} 0.4860 \\ 0.3520 \\ 0.1620 \end{bmatrix}^T$	$x_p = \begin{bmatrix} 0.5192 \\ 0.3767 \\ 0.1041 \end{bmatrix}^T$	$x_p = \begin{bmatrix} 0.5537 \\ 0.4022 \\ 0.0441 \end{bmatrix}^T$
	$x_D = \begin{bmatrix} 0.9044 \\ 0.0774 \\ 0.0182 \end{bmatrix}^T$	$x_D = \begin{bmatrix} 0.9324 \\ 0.0569 \\ 0.0107 \end{bmatrix}^T$	$x_D = \begin{bmatrix} 0.9761 \\ 0.0203 \\ 0.0036 \end{bmatrix}^T$
Memoria Mejorada	$x_p = \begin{bmatrix} 0.4981 \\ 0.3598 \\ 0.1421 \end{bmatrix}^T$	$x_p = \begin{bmatrix} 0.5248 \\ 0.3784 \\ 0.0968 \end{bmatrix}^T$	$x_p = \begin{bmatrix} 0.5555 \\ 0.3991 \\ 0.0454 \end{bmatrix}^T$
	$x_D = \begin{bmatrix} 0.9089 \\ 0.0741 \\ 0.0170 \end{bmatrix}^T$	$x_D = \begin{bmatrix} 0.9375 \\ 0.0530 \\ 0.0095 \end{bmatrix}^T$	$x_D = \begin{bmatrix} 0.9819 \\ 0.0155 \\ 0.0026 \end{bmatrix}^T$

Tabla 2.10. Composiciones de pinch tangenciales y destilados, obtenidas mediante Hysys y el método de memoria mejorada.

2.9- Consideraciones Finales y Trabajos Futuros

La Figura 2.13(a) muestra la curva de destilados factibles para una composición instantánea x_B del hervidor correspondiente al sistema A-C-B. Los productos se encuentran situados sobre la línea preferida para $r \leq r^{bif}$. Para estos casos x_B se comporta como un nodo estable de los perfiles adiabáticos que parten de los correspondientes destilados. Para $r = r^{bif}$, la curva de pinch correspondiente a la composición límite x_D^* presenta una bifurcación de tipo saddle-node en x_B que da lugar a la aparición de un pinch tangencial. La separación para valores de $r \geq r^{bif}$ está controlada por pinch tangenciales con destilados ubicados a lo largo de una trayectoria curva.

La determinación de la bifurcación saddle-node por cualquiera de los métodos propuestos (MER, método analítico) determina no sólo el tipo de pinch que controla la separación sino también el modelo conceptual que debe utilizarse; esto es, la regla de la palanca ó el sistema de ecuaciones

no lineales (2.19-2.23). Este último sistema reemplaza al modelo basado en la invariancia de un pinch controlante de tipo “saddle” válido para sistemas ideales y sistemas no ideales sin pinch tangenciales (Sección 2.2, etapa ii). La Figura 2.13 (b) enfatiza la variación en la composición de los pinch tangenciales controlantes a distintos valores de $r \geq r^{bif}$.

Un aspecto interesante a considerar surge del análisis de la Figura 2.14 y la Tabla 2.11. Allí se muestra un diseño de una columna continua cuya alimentación coincide con la composición instantánea del hervidor. La composición del destilado se ubica en la línea preferida y contiene sólo trazas de la especie “pesada” benceno. El diseño factible de la columna controlada por un pinch tangencial parece contradecir los resultados afirmados para rectificación “batch”. Sin embargo, note que el perfil adiabático no pasa por la autolínea que representa la linealización de un perfil en una rectificación discontinua. Esto es, la rectificación discontinua no es comparable a la destilación continua. Mientras que en destilación continua es posible acceder a un diseño factible incrementando la relación de reflujo hasta la intersección de la sección de rectificación con la sección de agotamiento, en destilación discontinua los perfiles adiabáticos siguen otro camino (Figura 2.9(a-d)) dando lugar a una trayectoria no lineal de destilados.

Los resultados encontrados hasta el momento alientan una futura línea de investigación que incorpore fronteras de destilación no lineales al modelo conceptual al tiempo de proponer una generalización para sistemas de más de tres componentes.

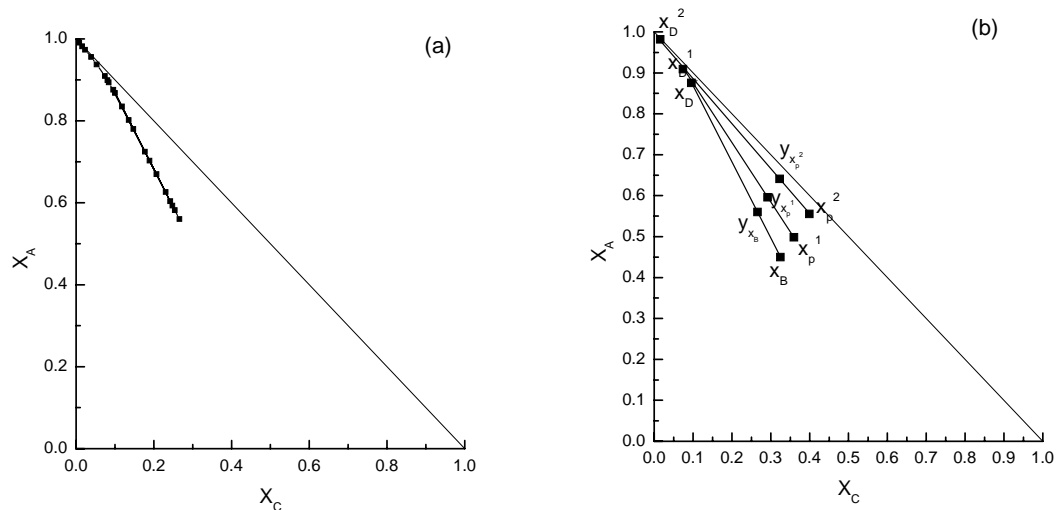


Figura 2.13. (a) Curva de destilados factibles para el sistema A-C-B a distintos reflujos de operación comprendidos entre 0 y r^{**} ; (b) Algunos pinch tangenciales del sistema, con sus correspondientes vapores en equilibrio y destilados.

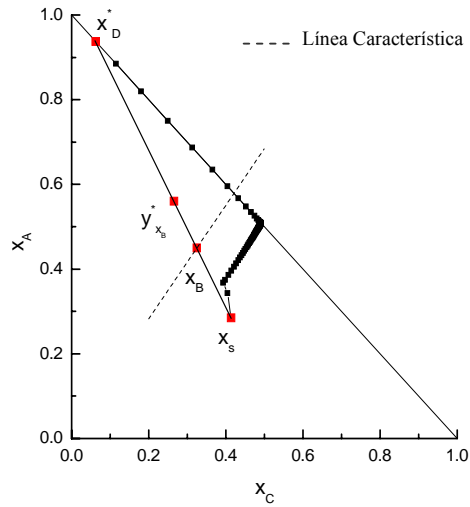


Figura 2.14. Diseño de una columna de destilación continua cuya alimentación coincide con la composición instantánea del hervidor.

\mathbf{x}_B	[0.45 0.325 0.225]
\mathbf{x}_s	[0.28505 0.41382 0.30114]
\mathbf{x}_D	[0.93747 0.06253 0]
\mathbf{r}	6

Tabla 2.11. Composiciones del tope, fondo, alimentación y reflujo de operación para una columna de destilación continua.

2.10- Referencias

- Bausa J.; Watzdorf, R. V.; Marquardt, W. Shortcut methods for nonideal multicomponent distillation: 1. Simple columns. *AIChE Journal* **1998**, 44 (10), 2181-2198.
- Brueggemann, S. Rapid Screening of Conceptual Design Alternatives for Distillation Processes. *Ph. D. Thesis*, RWTH Aachen, Aachen, Germany (2005).
- Brueggemann, S.; Oldenburg, J.; Marquardt, W. Combining Conceptual and Detailed Methods for Batch Distillation Process Design. In: C. A. Floudas, R. Agrawal (Eds.): *Proceedings of FOCAPPD 2004*, Elsevier, 359-354.
- Duessel, R. Zerlegung azeotroper Gemische durch Batch-Rektifikation. *Ph. D. Thesis*, **1996**, Technical University of Munich, Germany.
- Espinosa, J.; Brueggemann, S.; Marquardt, W. Application of the Rectification Body Method to Batch Rectification. In: *ESCAPE-15 2005*, L. Puigjaner and A. Espuña, Eds., Elsevier, 757-762.
- Espinosa, J.; Salomone, E. Minimum Reflux for Batch Distillations of Ideal and Nonideal Mixtures at Constant Reflux. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 2732-2746.
- Fidkowski, Z. T.; Malone, M. F.; Doherty, M. F. Nonideal Multicomponent Distillation: Use of Bifurcation Theory for Design. *AIChE Journal* **1991**, 37 (12), 1761-1779.
- Hyprotech Ltd., 1999, Calgary, Canada, Hysys User Manual.
- Offers, H.; Duessel, R.; Stichlmair, J. Minimum Energy Requirements of Distillation Processes. *Comput. Chem. Eng.* **1995**, 19 (Suppl), S247-S252.
- Poellmann, P.; Blass, E. Best Products of Homogeneous Azeotropic Distillations. GAS separation & purification **1994**, 8 (4), 194-228.
- Shacham, M. An Improved Memory Method for the Solution of a Nonlinear Equation. *Chem. Eng. Sci.* **44**, 7 **1989**, 1495-1501.
- Taylor, R.; Kooijman, H. A. Composition Derivatives of Activity Coefficient Models. *Chem. Eng.*

Commun. **1991**, 102, 87-106.

Incorporación de Pinch Tangenciales en el Modelado Conceptual de la Destilación Batch: Sistemas Binarios

3.1- Introducción

La influencia de los pinch tangenciales en la mínima demanda de energía de una dada separación ha sido ampliamente estudiada en la destilación continua de sistemas binarios (Doherty y Malone, 2001). La aparición de pinch tangenciales en mezclas altamente no ideales está vinculada a la existencia de puntos de inflexión en los diagramas de fase. Así, si una mezcla exhibe un punto de inflexión en el diagrama de fases isobárico $T-x-y$, este efecto generará un punto de inflexión en el correspondiente diagrama de equilibrio y vs x .

Si la curva de equilibrio no posee puntos de inflexión, el mínimo reflujo se determina a través del método de McCabe-Thiele, tal cual fue explicado en la Sección 1.3.1, Figura 1.9 (Capítulo 1). Como se ha visto, en esta situación se requiere de infinitas etapas en cada sección de la columna, adyacentes al plato de alimentación. Para sistemas binarios altamente no ideales puede presentarse un pinch tangencial x_p , caracterizado por una línea de operación que “toca” tangencialmente a la curva de equilibrio. La composición de este pinch ya no coincide con la concentración de la alimentación, (ver Figura 1.10, Sección 1.3.1) y sólo una sección de la columna requiere de infinitas etapas en la condición de mínima demanda de energía.

Un enfoque más interesante, debido a que puede extenderse a sistemas de más de dos componentes, es la aplicación de la teoría de bifurcaciones al cálculo del mínimo reflujo de operación (Fidkowski et al., 1991) ya que los puntos de pinch tangenciales se representan como “turning points” en el diagrama composición de pinch vs. relación de reflujo. Los autores mencionados extienden el método “zero volume” para incorporar el efecto de inflexiones en el diagrama de fases en el mínimo reflujo de operación. Se refiere al lector interesado en una mayor profundización de estos temas a la lectura del capítulo 3.6 del libro de Doherty y Malone (2001) y de la contribución de Fidkowski y colaboradores (1991).

Es interesante notar el escaso desarrollo de esta temática para el caso de la destilación “batch”. Esto se debe, en nuestra opinión, a que se ha considerado que la performance instantánea de un rectificador discontinuo puede estimarse como un sub-caso de la destilación continua. Sin

embargo, tal como se enfatizó en el Capítulo 2, aparecen diferencias importantes debido a que en un rectificador “batch” la alimentación al proceso es el vapor en equilibrio con la composición instantánea del hervidor y no la composición del destilado (Torres y Espinosa, 2009).

En destilación binaria la aparición de “pinch” tangenciales, que afectan la performance instantánea de una columna operada en forma discontinua, puede determinarse a partir del cálculo del punto de inflexión de la curva de equilibrio y vs. x . En forma similar a lo estudiado para sistemas ternarios, la aparición de puntos de pinch tangenciales está asociada a bifurcaciones del tipo saddle-node de los perfiles reversibles.

En este caso, la composición correspondiente al punto de inflexión de la curva de equilibrio determina dos regiones con comportamientos diferentes: mientras que para composiciones mayores al punto de inflexión el tratamiento es similar al ya expuesto para sistemas ternarios en el Capítulo 2 de esta tesis (ver también Torres y Espinosa, 2009), para composiciones menores, el punto de bifurcación no corresponde a la composición instantánea del hervidor.

El objetivo del presente capítulo es discriminar ambas situaciones, sometidas a políticas de operación a destilado y a reflujo constante, e incorporar la performance instantánea dentro del modelado conceptual de destilaciones batch.

3.2- Presentación del sistema binario a estudiar

El sistema binario elegido para la implementación de los métodos presentados en este capítulo corresponde a la mezcla binaria Acetona/Agua (A-W), sometida a presión atmosférica. Los parámetros necesarios para modelar el equilibrio fisico-químico se presentan en el Apéndice F. La curva de equilibrio de la mezcla se aprecia en la Figura 3.1 y se obtiene a través del sucesivo cálculo del vapor en equilibrio para distintas fracciones molares del líquido (Apéndice C). La inflexión en el diagrama de fases $T-x-y$ da lugar a una inflexión en la curva y vs. x de la Figura 3.1. Doherty y Malone (2001) señalan que este comportamiento, que a primera vista podría considerarse exótico, no está reñido con la termodinámica. En este sentido, la única restricción impuesta por la termodinámica sobre la forma de los diagramas de equilibrio isobáricos de mezclas binarias es una curva cuyas pendientes sean estrictamente positivas para todo valor de x ; esto es, $\frac{dy}{dx} > 0$. La aparición de un punto de inflexión determina el desarrollo de un pinch tangencial, ya que la línea de operación es tangente a la curva de equilibrio para una determinada composición.

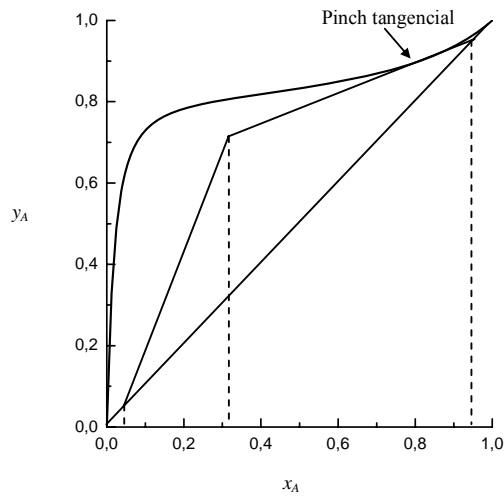


Figura 3.1. Curva de equilibrio para el sistema Acetona/Agua. Situación de pinch tangencial para el caso de destilación continua.

3.3- Cálculo de la composición del punto de inflexión

Como se ha mencionado anteriormente, resulta de vital importancia determinar la composición correspondiente al punto de inflexión de manera de poder identificar dos regiones en el diagrama (una a la derecha de este punto y la otra a su izquierda) con comportamientos radicalmente distintos. Esta composición corresponde al valor de x para el cual $\frac{d^2 y}{dx^2} = 0$. Con el fin de calcularla se han implementado dos métodos numéricos, ambos basados en el algoritmo de memoria mejorada (Shacham, 1989; ver Apéndice E.1.), utilizando como variable iteradora a la fracción molar del líquido de la especie liviana y cuya función de cierre es una aproximación numérica de la derivada segunda de la curva. La eficiencia de cada algoritmo puede establecerse mediante el conteo del número de veces que es necesario calcular el equilibrio líquido-vapor en cada uno de ellos. Ambos algoritmos se adjuntan en el Apéndice G y se describen a continuación.

3.3.1- Primer Método. Cálculo numérico de las derivadas primera y segunda

Este primer enfoque inicia la búsqueda en un intervalo $[x_{A,1}, x_{A,2}]$, donde $x_{A,1}$ y $x_{A,2}$ son fracciones molares de la especie liviana en el líquido (para el sistema en estudio, la acetona). Seleccionado un determinado paso h , suficientemente pequeño, el algoritmo genera dos puntos adyacentes anteriores y dos posteriores a cada uno de los extremos del intervalo inicial, de manera tal de poder aproximar el valor de la derivada segunda en $x_{A,1}$ y $x_{A,2}$. Para estimar el valor

de la primera derivada en el punto $x_{A,i}$ se calcula el promedio de las pendientes obtenidas en dos puntos adyacentes, $x_{A,i-1}$ y $x_{A,i+1}$, de la siguiente manera:

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x_{A,i}} \cong \frac{1}{2} \left(\frac{y_{A,i+1} - y_{A,i}}{x_{A,i+1} - x_{A,i}} + \frac{y_{A,i} - y_{A,i-1}}{x_{A,i} - x_{A,i-1}} \right) \quad (3.1)$$

De aquí que se precisen cuatro puntos adyacentes a cada uno de los extremos, pues la fórmula (3.1) vuelve a aplicarse para obtener el valor de la segunda derivada. Aplicado el algoritmo descrito (Apéndice G-1) para $h = 0.00625$ y una tolerancia de 4×10^{-8} , se obtiene el punto de inflexión de composición $x_{PI} = 0.412775$, con $y_{x_{PI}}^* = 0.820298$ y un error relativo de 9.039462×10^{-10} . Se realizan además 70 cálculos del equilibrio líquido-vapor con esta metodología. Claramente este procedimiento presenta el inconveniente de que el error cometido “acumula” los errores procedentes del cálculo numérico de la primera y segunda derivada.

3.3.2- Segundo Método. Cálculo analítico de la primera derivada y estimación numérica de la segunda derivada

Este segundo abordaje del problema considera el cálculo analítico de la primera derivada, obtenidos a través de los códigos implementados en Matlab (Apéndice B) a partir de las derivadas analíticas con respecto de la composición y la temperatura de propiedades tales como presiones de vapor y coeficientes de actividad (Taylor y Kooijman, 1991; Poellmann y Blass, 1994) y sólo estima numéricamente los valores correspondientes a la segunda derivada a través de la fórmula (3.1) (Apéndice G-2). Esta modificación permite reducir notablemente el número de veces que es necesario calcular el equilibrio líquido-vapor en el algoritmo, puesto que sólo se precisarán dos puntos adyacentes al valor en el que se requiera evaluar la segunda derivada (uno anterior y otro posterior). Utilizando el mismo valor del paso h y la tolerancia que en el método anterior, la composición del punto de inflexión es, en este caso, $x_{PI} = 0.401900$, con $y_{x_{PI}}^* = 0.818764$ y un error relativo cometido de 6.116026×10^{-13} . A diferencia del primer enfoque, el número de veces que es necesario calcular el equilibrio líquido-vapor es 39. Esto lo convierte en el procedimiento más eficiente. En la Figura 3.2 se pueden apreciar los resultados expuestos. El punto de inflexión de la curva divide al diagrama binario en dos regiones: Región I y Región II.

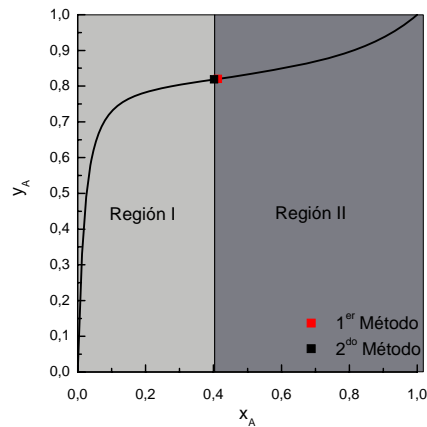


Figura 3.2. Composición del punto de inflexión para cada uno de los métodos de búsqueda desarrollados.

En las secciones siguientes se tomará como válida a la composición del punto de inflexión $x_{PI} = [0.401900, 0.818764]$, obtenida mediante el segundo método.

3.4- Performance instantánea del rectificador para composiciones del hervidor pertenecientes a la Región II. Operación a reflujo constante

En forma similar al caso ternario, se considera una columna rectificadora de infinitas etapas alimentada por una corriente de vapor en equilibrio con la composición instantánea del hervidor. Los flujos molares de líquido y vapor en la sección se consideran constantes de acuerdo a la aproximación de flujo equimolal (Treybal, 1980). En consecuencia, el modelo conceptual considera líneas de operación rectas en el diagrama xy .

3.4.1- Cálculo de la composición instantánea del destilado para reflujo de operación

$$0 \leq r \leq r^*$$

Esta situación es similar a la ya expuesta para sistemas ternarios en el Capítulo 2 de esta tesis (ver también Torres y Espinosa, 2009), dado que la composición de la bifurcación “saddle-node” en el perfil reversible correspondiente a x_D^* coincide con la composición instantánea del hervidor. En el contexto de mezclas binarias altamente no ideales con presencia de pinch tangencial, x_D^* representa la composición del máximo destilado factible para el cual existe un pinch en el fondo de la columna que controla la separación, con composición idéntica a la del hervidor, x_B . De esta manera, la resolución del sistema de ecuaciones:

$$\begin{cases} -y(x_k) + \frac{r}{r+1}x_k + \frac{1}{r+1}p_k = 0 & (3.2) \\ \det\left(Y - \frac{r}{r+1}I\right)\Big|_{x=x_k} = 0 & (3.3) \end{cases}$$

ya presentado en el Capítulo 2, Sección 2.6.3, provee el valor del reflujo r^* y la máxima composición del destilado factible x_D^* . La tabla 3.1 proporciona los datos físico-químicos y el valor de las derivadas analíticas necesarias para la resolución del sistema de ecuaciones (3.2-3.3), para una dada composición del hervidor a la derecha del punto de inflexión.

x_B	$y_{x_B}^*$	γ_i	p_i^0
0.42	0.821308	1.644489	1.212025E+002
0.58	0.178692	1.480134	0.212750 E+002

(a)

$\frac{\partial \gamma_i}{\partial x_j}$	$\frac{\partial \gamma_i}{\partial T}$	$\frac{dp_i^0}{dT}$
-3.460905 -0.329153	-0.002877	3.988968
-0.296256 -2.337424	-0.000886	0.974776

(b)

Tabla 3.1. (a) Composición del líquido, vapor en equilibrio, coeficiente de actividad y presión de vapor de cada especie [kPa]. La temperatura de equilibrio es 334.3599 K y la presión total del sistema es 101.3 kPa; (b) Derivada del coeficiente de actividad con respecto a las composiciones y la temperatura. Derivada de la presión de vapor respecto de la temperatura. Los valores corresponden a las derivadas en la composición y temperatura del punto de “pinch” x_B .

Resolviendo el sistema de ecuaciones presentado para el sistema Acetona/Agua, se obtiene $x_D^* = [0.882716 \ 0.117284]$ con una relación de reflujo correspondiente $r^* = 0.153019$. Para valores de reflujo $0 \leq r < r^*$, las composiciones de destilado pertenecen al segmento determinado por $y_{x_B}^*$ y x_D^* (al igual que en el caso de sistemas ternarios) y se obtienen a través de la regla de la palanca:

$$x_D = r(y_{x_B}^* - x_B) + y_{x_B}^*$$

El análisis de la Figura 3.2 permite comprender fácilmente el procedimiento propuesto. Dada una composición instantánea del hervidor, la tangente a la curva de equilibrio en ese punto proporciona la pendiente de la recta de operación (Ecuación 3.3) y por tanto, la relación de reflujo. La composición límite del destilado se calcula entonces a partir del balance de masa alrededor del rectificador (Ecuación 3.2) que corresponde a la intersección de la tangente con la línea $y = x$. El destilado límite así obtenido es factible dada la forma cóncava hacia arriba de la curva de equilibrio. Para todas las separaciones consideradas, la composición del pinch controlante coincide con la composición instantánea del hervidor y la correspondiente zona de composición constante se ubica inmediatamente por encima del hervidor como se muestra en el esquema de la Figura 3.3.

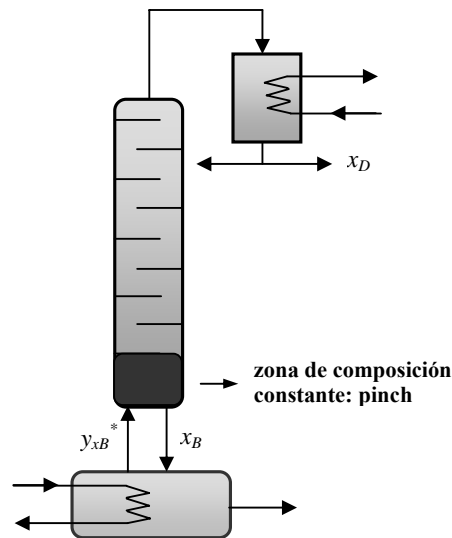


Figura 3.3. Esquema de un rectificador batch con pinch en el fondo, de composición idéntica a la del hervidor.

3.4.2- Cálculo de la composición instantánea del destilado para reflujo de operación

$$r^* < r \leq r_{\max}$$

En la sección anterior se determinó el reflujo máximo o de bifurcación para el cual el pinch controlante coincide con la composición instantánea del hervidor. ¿Qué ocurre a reflujo mayores? Dado que la columna tiene infinitas etapas de separación es de esperar un salto

(“jump”) en la ubicación de la zona de composición constante del fondo de la columna a algún lugar en el “medio”, tal cual puede observarse en la Figura 3.4. El pinch controlante será el pinch tangencial correspondiente al reflujo de bifurcación $r = r^{bif} > r^*$. En otras palabras, y referenciando la condición de pinch tangencial dada por la Ecuación (3.3), la tangente a la curva de equilibrio en el pinch deberá cumplir (Ver Figura 3.8):

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{pinch} = \frac{r}{r+1}$$

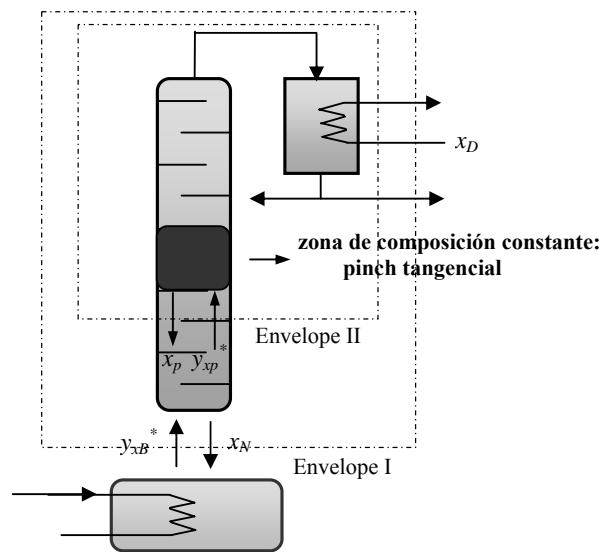


Figura 3.4. Esquema de un rectificador batch con pinch en el “medio” de la columna. Superficies de control o “envelopes”, indicados con líneas de puntos para los balances de materia en el rectificador.

Es interesante notar que la aplicación de la condición de pinch tangencial para una composición del hervidor correspondiente al nodo inestable del sistema (acetona pura en este caso) permite obtener el valor del máximo reflujo para el cual se puede obtener un destilado cuya composición coincida con la composición de la especie más liviana con un pinch tangencial controlante. El valor de r_{max} se obtiene resolviendo la ecuación:

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{(1,0)} = \frac{r_{max}}{r_{max} + 1}$$

Para el caso de nuestro sistema en estudio, $r_{\max} = 5.2474$. Si la relación de reflujo supera este valor, la operación está controlada por un pinch en el tope de la columna y la composición del destilado coincide con la de la especie más volátil.

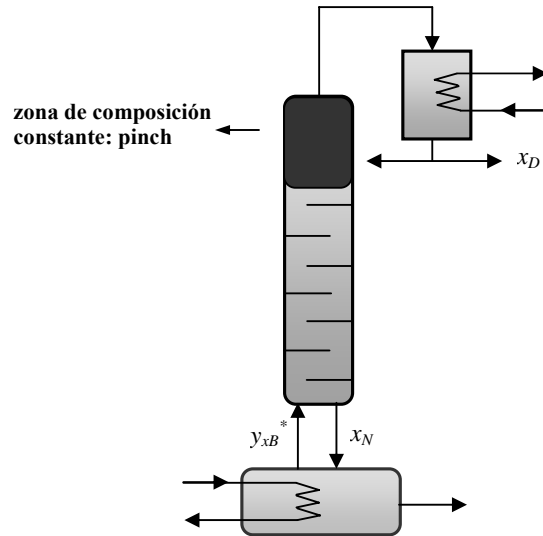


Figura 3.5. Esquema de un rectificador batch con pinch en el tope de la columna.

El modelo conceptual no-lineal de una columna controlada por un pinch tangencial de composición desconocida $x_p \neq x_b$ ha sido expuesto con detalle en la Sección 2.8, Capítulo 2, para el caso de un sistema ternario. Sin embargo, en el contexto de mezclas binarias, el sistema de ecuaciones no lineal a resolver de manera iterativa es el siguiente:

$$-y_{x_p}^* + \frac{r}{r+1} x_p + \frac{x_D}{r+1} = 0 \quad (3.4)$$

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=x_p} = \frac{r}{r+1} \quad (3.5)$$

Como el reflujo de operación r es conocido, la idea del algoritmo es iterar sobre la variable x_p hasta que el reflujo de operación r coincida con el reflujo de bifurcación r^{bif} obtenido a través de la Ecuación 3.5. Una vez conocida la composición de x_p , puede obtenerse la composición de su vapor en equilibrio y el correspondiente destilado x_D a través de la regla de la palanca

(Ecuación 3.4, Envelope II, Figura 3.4). La composición del líquido que abandona la columna x_N , se calcula a través del balance de masa (Envelope I, Figura 3.4):

$$-y_{x_B}^* + \frac{r}{r+1}x_N + \frac{x_D}{r+1} = 0 \quad (3.6)$$

Resulta conveniente destacar ciertas cuestiones para el caso de una mezcla binaria:

- 1) La ecuación de la autolínea $x_N = x_B + \lambda v$ ya introducida para el caso de sistemas ternarios, cuya dirección v está dada por el autovector correspondiente al menor autovalor de la matriz jacobiana del equilibrio en x_B , se reduce en este caso al segmento $y = y_{x_B}^*$ con $x_N \in [x_B, y_{x_B}^*]$, tal cual puede apreciarse en la Figura 3.6. Esto se debe a que el único autovector del jacobiano del equilibrio es el vector $(1,0)$. Las composiciones de x_N obtenidas mediante (3.6) estarán situadas sobre este segmento.
- 2) Un análisis detallado de la Figura 3.6 permite establecer que la composición del pinch controlante x_p está acotada al intervalo $[x_B, 1]$.

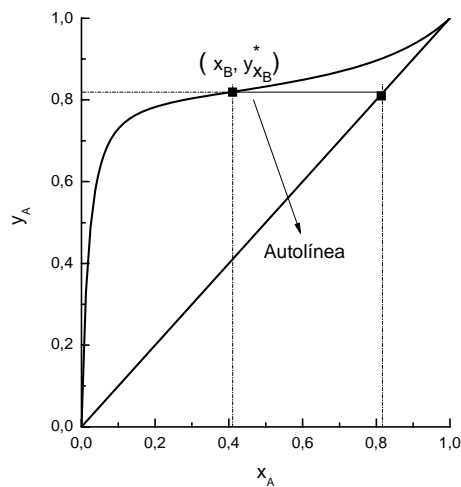


Figura 3.6. Ubicación de la autolínea en el diagrama binario Acetona/Agua.

El método numérico desarrollado para obtener la composición desconocida del pinch tangencial se basa en el algoritmo de memoria mejorada (Shacham, 1989; Apéndice E.1.) y se adjunta en el Apéndice H. Como ya se ha mencionado, se elige como variable iteradora a la composición del pinch. Las etapas a seguir para su implementación son las siguientes:

Etapa 1. Dado un valor del reflujo de operación r , seleccionar $x_{p,1} = x_B$ y $x_{p,2} = 1$.

Etapa 2. Calcular el equilibrio líquido - vapor para cada una de las composiciones de la etapa 1 y el valor de los reflujos de bifurcación r_1^{bif} y r_2^{bif} a partir de la Ecuación (3.5).

Etapa 3. Para $x_{p,1}$ y $x_{p,2}$, calcular $\Delta r_1 = r_1^{bif} - r$ y $\Delta r_2 = r_2^{bif} - r$, que es la diferencia entre los reflujos de bifurcación obtenidos en la Etapa 2, y el reflujo de operación seleccionado. De esta manera pueden definirse los valores iniciales de la función de cierre del algoritmo, que estará dada por Δr .

Etapa 4. Inicializar el algoritmo de memoria mejorada tomando a $[x_{p,1}, x_{p,2}]$ como intervalo inicial de búsqueda, de manera tal de determinar la composición de x_p para el cual $\Delta r \cong 0$.

Etapa 5. Una vez determinada la composición del pinch tangencial x_p que verifica $\Delta r \cong 0$, se calculan las composiciones de x_D y x_N a través de las Ecuaciones (3.4) y (3.6).

En la Figura 3.7 se aprecia el gráfico x_p vs. la función de cierre Δr , propuesta en el algoritmo. Como puede observarse, existe una sola raíz de la misma, que representa la composición de la especie liviana en el punto de pinch x_p .

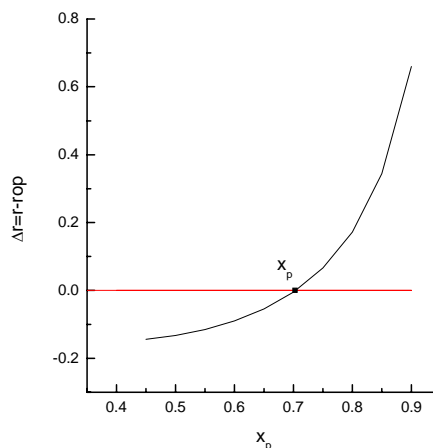


Figura 3.7. Función de cierre vs. x_p utilizada para el modelo conceptual, con $x_B = [0.42 \ 0.58]$ y un reflujo de operación $r = 0.3$.

Para un dado valor del reflujo de operación, $r = 0.3$, el algoritmo provee las composiciones $x_p = [0.703875 \ 0.296125]$, $x_D = [0.919959 \ 0.080040]$ y $x_N = [0.492470 \ 0.507529]$. Estos resultados pueden apreciarse en la Figura 3.8 que exhibe la línea de operación correspondiente a la composición del destilado obtenida. Claramente, x_N queda situado sobre la autolínea, entre la curva de equilibrio y la recta $y = x$ (Ecuación (3.6)).

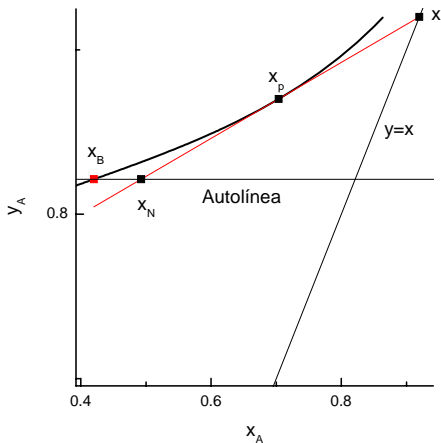


Figura 3.8. Línea de operación para $x_{D,A} = 0.919959$ y reflujo de operación $r = 0.3$. $x_B = [0.42, 0.58]$

En la tabla 3.2 se exponen algunos resultados relevantes obtenidos para diferentes relaciones de reflujo, junto con las correspondientes composiciones de destilado, líquido que abandona la columna y pinch tangencial. Además se exhibe el valor de la función de cierre del algoritmo para cada implementación.

r	x_D	x_N	x_p	Δr
0.2	0.89863	0.43467	0.58164	1.07E-09
0.3	0.91996	0.49247	0.70388	2.83E-11
0.4	0.9341	0.53932	0.7684	-8.64E-10
0.5	0.94443	0.57507	0.81005	1.10E-07
0.6	0.95237	0.60287	0.83955	7.46E-08
0.7	0.95869	0.62504	0.86169	5.08E-08
0.8	0.96386	0.64312	0.87899	2.39E-06
0.9	0.96816	0.65814	0.89291	1.24E-06
1.2	0.97759	0.69107	0.92217	1.78E-07
1.5	0.9838	0.71298	0.94081	2.54E-08

2	0.99034	0.73679	0.96041	6.29E-10
3	0.99671	0.76284	0.98115	1.76E-06
4	0.99921	0.77683	0.99202	7.75E-07
5	0.99974	0.78558	0.99872	7.55E-06

Tabla 3.2. Composiciones del destilado, líquido que abandona la columna, pinch tangencial y valor de la función de cierre, obtenidos de la implementación del algoritmo de memoria mejorada para diferentes relaciones de reflujo $r^* < r \leq r_{\max}$. $x_B = [0.42, 0.58]$.

3.4.3- Validación del Modelo Conceptual. Simulaciones rigurosas en Hysys

Con el objetivo de ratificar los resultados obtenidos a través del modelo conceptual propuesto se procedió a la simulación rigurosa (Hysys) de los perfiles internos correspondientes a distintos reflujos de operación $r^* < r \leq r_{\max}$ para una columna de destilación con 100 etapas de equilibrio. La composición de la alimentación de la columna está dada por el vapor en equilibrio $y_{x_B}^*$ con la composición instantánea del hervidor. Con estos datos y para un valor arbitrario del caudal de vapor V que alimenta la columna de rectificación (i.e., $V = 100$ kmol/h), la simulación rigurosa proporciona las composiciones y caudales de las corrientes de tope (x_D, D) y fondo (x_N, L) y las composiciones correspondientes a cada una de las etapas de equilibrio de la columna. A partir del análisis del perfil interno de la columna es posible establecer un valor aproximado de la composición del pinch tangencial x_p (en caso de ocurrencia de éste) a través del reconocimiento de zonas de “composición constante”. La tabla 3.3 muestra la eficacia del método numérico implementado ya que las composiciones de los pinch tangenciales, de los respectivos destilados y del líquido que abandona la columna, obtenidos a través de memoria mejorada, no presentan prácticamente diferencias con aquellos resultados provenientes de las simulaciones realizadas con Hysys.

	r	x_N	x_D	x_p
Hysys	0.4	0.487590	0.929623	0.724679
Memoria Mejorada		0.539324	0.934101	0.768402
Hysys	0.5	0.529498	0.941317	0.788922
Memoria Mejorada		0.575071	0.944426	0.810046
Hysys	0.6	0.563961	0.949756	0.825647
Memoria Mejorada		0.602873	0.952369	0.839547

Hysys	0.7	0.589457	0.957680	0.844452
Memoria Mejorada		0.625041	0.958695	0.861688
Hysys	0.8	0.611641	0.963289	0.862624
Memoria Mejorada		0.643119	0.963859	0.878986
Hysys	0.9	0.631839	0.96642	0.887509
Memoria Mejorada		0.658139	0.96816	0.892906
Hysys	1.2	0.669658	0.978313	0.916641
Memoria Mejorada		0.691073	0.977589	0.922175
Hysys	1.5	0.698929	0.981561	0.935932
Memoria Mejorada		0.712978	0.983802	0.940809
Hysys	2	0.725424	0.990437	0.953684
Memoria Mejorada		0.736791	0.990342	0.96041
Hysys	3	0.755926	0.995606	0.976999
Memoria Mejorada		0.762839	0.996714	0.981151
Hysys	4	0.771487	0.999023	0.997439
Memoria Mejorada		0.776831	0.999215	0.992019
Hysys	5	0.78133	0.999897	0.999704
Memoria Mejorada		0.785575	0.999974	0.998720

Tabla 3.3. Composiciones del líquido que abandona la columna, destilado y pinch tangencial para diferentes valores de reflujo, brindados por el modelo conceptual y simulaciones rigurosas en Hysys.

$$x_B = [0.42, 0.58]$$

Las diferencias más significativas, para una dada relación de reflujo, se dan en las composiciones de x_N y x_p y se deben al hecho de que el modelo conceptual propuesto considera que la relación

de reflujo en el pinch $r_p = \frac{L_p}{D}$ coincide con la relación de reflujo externa $r = \frac{L_0}{D}$; en otras

palabras una línea de operación cuya pendiente $\frac{r}{r+1}$, es constante. Dado que la simulación

rigurosa incluye el balance de energía, la línea de operación es ligeramente curvada. Como puede apreciarse en la tabla 3.4 y en la Figura 3.9, para un valor dado de la relación de reflujo, la simulación rigurosa predice variaciones en los valores de las pendientes de una etapa a la otra. La Figura 3.10 exhibe los balances de masa alrededor del rectificador, obtenidos a través de las simulaciones realizadas con Hysys, para diferentes relaciones de reflujo mayores a r^* . La Figura 3.11 muestra la relación entre los valores del reflujo y las composiciones de x_D , x_N y x_p .

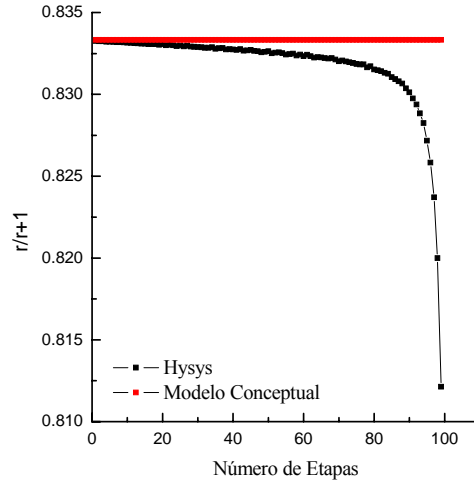


Figura 3.9. Número de etapas vs. $\frac{r}{r+1}$, para el modelo conceptual y las simulaciones realizadas con Hysys. $x_B = [0.42 \ 0.58]$ y $r = 5$.

Nº de Etapas	$\frac{r}{r+1}$ (Hysys)	$\frac{r}{r+1}$ (M. Conceptual)
1	0.833263	0.833333
2	0.833250	0.833333
3	0.833246	0.833333
4	0.833217	0.833333
5	0.833223	0.833333
6	0.833194	0.833333
7	0.833188	0.833333
8	0.833189	0.833333
9	0.833167	0.833333
10	0.833155	0.833333
11	0.833143	0.833333
12	0.833126	0.833333
13	0.833117	0.833333
14	0.833091	0.833333
15	0.833105	0.833333
16	0.833064	0.833333
17	0.833064	0.833333
18	0.833069	0.833333
19	0.833025	0.833333
20	0.833050	0.833333
21	0.832993	0.833333
22	0.833020	0.833333
23	0.832991	0.833333
24	0.832957	0.833333

Nº de Etapas	$\frac{r}{r+1}$ (Hysys)	$\frac{r}{r+1}$ (M. Conceptual)
25	0.832982	0.833333
26	0.832929	0.833333
27	0.832964	0.833333
28	0.832926	0.833333
29	0.832912	0.833333
30	0.832899	0.833333
31	0.832877	0.833333
32	0.832843	0.833333
33	0.832842	0.833333
34	0.832871	0.833333
35	0.832790	0.833333
36	0.832814	0.833333
37	0.832831	0.833333
38	0.832745	0.833333
39	0.832762	0.833333
40	0.832747	0.833333
41	0.832721	0.833333
42	0.832766	0.833333
43	0.832664	0.833333
44	0.832683	0.833333
45	0.832711	0.833333
46	0.832658	0.833333
47	0.832641	0.833333
48	0.832566	0.833333

Nº de Etapas	$\frac{r}{r+1}$ (Hysys)	$\frac{r}{r+1}$ (M. Conceptual)	Nº de Etapas	$\frac{r}{r+1}$ (Hysys)	$\frac{r}{r+1}$ (M. Conceptual)
49	0.832596	0.833333	75	0.831859	0.833333
50	0.832638	0.833333	76	0.831836	0.833333
51	0.832510	0.833333	77	0.831831	0.833333
52	0.832552	0.833333	78	0.831656	0.833333
53	0.832562	0.833333	79	0.831707	0.833333
54	0.832523	0.833333	80	0.831520	0.833333
55	0.832441	0.833333	81	0.831479	0.833333
56	0.832463	0.833333	82	0.831422	0.833333
57	0.832495	0.833333	83	0.831312	0.833333
58	0.832376	0.833333	84	0.831253	0.833333
59	0.832439	0.833333	85	0.831042	0.833333
60	0.832327	0.833333	86	0.830927	0.833333
61	0.832416	0.833333	87	0.830796	0.833333
62	0.832335	0.833333	88	0.830659	0.833333
63	0.832239	0.833333	89	0.830368	0.833333
64	0.832270	0.833333	90	0.830116	0.833333
65	0.832256	0.833333	91	0.829745	0.833333
66	0.832216	0.833333	92	0.829379	0.833333
67	0.832185	0.833333	93	0.828843	0.833333
68	0.832213	0.833333	94	0.828243	0.833333
69	0.832130	0.833333	95	0.827176	0.833333
70	0.832020	0.833333	96	0.825832	0.833333
71	0.832060	0.833333	97	0.823709	0.833333
72	0.832008	0.833333	98	0.819990	0.833333
73	0.831967	0.833333	99	0.812142	0.833333
74	0.831922	0.833333			

Tabla 3.4. Valores de las pendientes de la tangente en cada etapa de equilibrio para $x_B = [0.42 \ 0.58]$ y una relación de reflujo igual a 5 (Mod. Conceptual y Hysys).

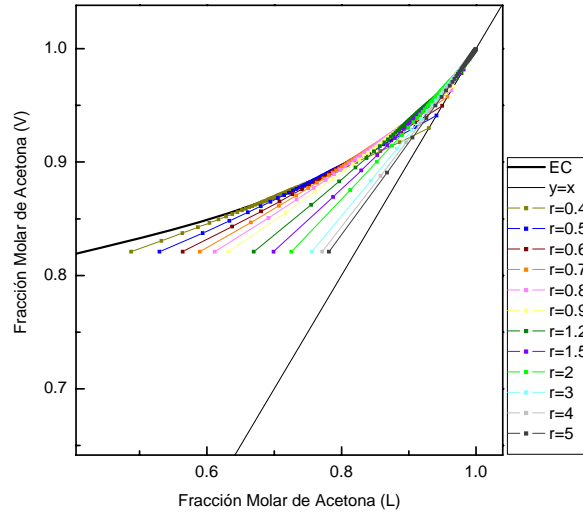


Figura 3.10. Balances de masa alrededor del rectificador, obtenidos a través de simulaciones rigurosas en Hysys, para diferentes relaciones de reflujo mayores a r^* .

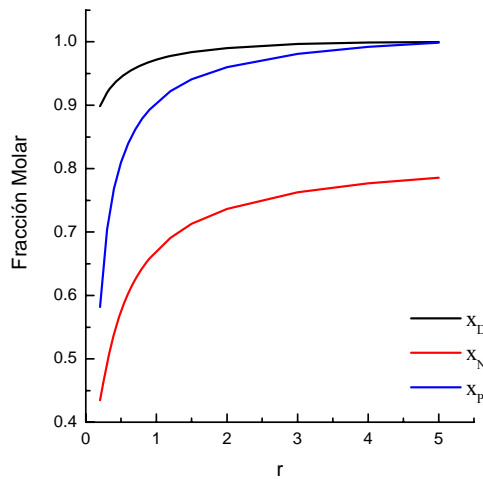


Figura 3.11. Fracciones Molares de x_D , x_N y x_p vs. r para $x_B = 0.42$.

A manera de resumen de lo expuesto en esta sección, se muestra la Figura 3.12, en la cual se aprecian las tres situaciones que pueden darse en el rectificador para una dada composición del hervidor perteneciente a la Región II, dependiendo del reflujo de operación que se escoja. Con el objetivo de obtener una gráfica con mejor detalle, se ha aplicado el modelo conceptual utilizando una nueva composición del hervidor $x_B = [0.5 \ 0.5]$, también perteneciente a la región en estudio, pero más “alejada” de la composición del punto de inflexión de la curva de equilibrio. En ella puede notarse que para un reflujo $r_1 < r^*$, se obtiene un destilado, $x_{D,1}$, que pertenece al segmento

$\left[y_{x_B}^* \ x_D^* \right]$ sobre la recta $y = x$. Para esta situación el pinch controlante está situado en el fondo de la columna y su composición coincide con la composición del hervidor. Claramente, $x_B = x_N$. Tal cual fue mencionado anteriormente, si $r = r^*$, se obtiene una composición de destilado correspondiente, x_D^* , que representa el máximo destilado factible para el cual el pinch controlante de la separación todavía está ubicado en el fondo del rectificador. En el caso de un reflujo $r_2 > r^{bif}$, aparece un pinch tangencial que controla la separación, $x_B \neq x_N$ y la composición del destilado correspondiente, $x_{D,2}$, pertenece al segmento $\left[x_D^* \ 1 \right]$, sobre la recta $y = x$.

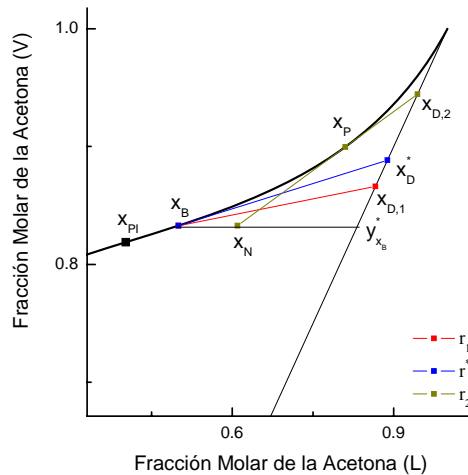


Figura 3.12. Tres situaciones en un rectificador batch para $x_B = 0.5 > x_{PI}$. $r_1 = 0.10 < r^*$; $r^* = 0.1671$; $r_2 = 0.5 > r^*$.

3.5- Performance instantánea del rectificador para composiciones del hervidor pertenecientes a la Región II. Operación a destilado constante

Si la política de operación empleada en el rectificador batch es a destilado constante, se debe calcular la correspondiente relación de reflujo a utilizar. En el caso en que la composición del destilado elegida pertenezca al intervalo $\left[y_{x_B}^* \ x_D^* \right]$ (Figura 3.12) el reflujo de operación puede obtenerse a través de la regla de la palanca:

$$r = \frac{x_D - y_{x_B}^*}{y_{x_B}^* - x_B}$$

Caso contrario, se propone un algoritmo, también basado en el método de memoria mejorada, usando como variable iteradora a la composición de la especie liviana del pinch tangencial, pero con la variante de que la función de cierre está definida ahora como la diferencia entre la composición del destilado, obtenida a través de la regla de la palanca, y la composición del destilado deseada. En la Figura 3.13 puede apreciarse el fundamento de la elección de esta función. Las etapas del algoritmo se describen en detalle a continuación:

Etapas 1. Dada una composición de destilado $x_D \in [x_D^*, 1]$, seleccionar $x_{p,1} = x_B$ y $x_{p,2} = 1$. Esta elección se debe a que se conoce previamente el intervalo de búsqueda del pinch.

Etapas 2. Para cada una de las composiciones del pinch propuestas en la Etapa 1, calcular el valor de los reflujos de bifurcación r_1^{bif} y r_2^{bif} a partir de la Ecuación (3.5) y la composición de los destilados $x_{D,1}$ y $x_{D,2}$ correspondientes a través de la regla de la palanca (Ecuación (3.4)).

Etapas 3. Para $x_{p,1}$ y $x_{p,2}$, calcular $\Delta d_1 = x_{D,1} - x_D$ y $\Delta d_2 = x_{D,2} - x_D$, que es la diferencia entre las composiciones de destilado obtenidas a través de la regla de la palanca en la Etapa 2, y la composición de destilado prefijada. De esta manera puede definirse la función de cierre del algoritmo, que estará dada por Δd .

Etapas 4. Inicializar el algoritmo de memoria mejorada tomando a $[x_{p,1}, x_{p,2}]$ como intervalo inicial de búsqueda, de manera tal de determinar la composición de x_p para la cual $\Delta d \cong 0$.

Etapas 5. Una vez obtenida la composición del pinch tangencial x_p , calcular x_N a través de la Ecuación (3.6).

En la Figura 3.14 pueden visualizarse los resultados obtenidos a partir de la implementación del algoritmo (Apéndice H) para tres composiciones del hervidor a la derecha de la composición del punto de inflexión de la curva (Región II). En ella puede observarse claramente que para una dada composición del destilado $x_{D,A} = 0.99$ y para tres composiciones distintas del hervidor, $x_{B,1} = 0.65$, $x_{B,2} = 0.5$ y $x_{B,3} = 0.42$, la composición del pinch tangencial es en los tres casos la misma, pero sin embargo varía la composición de x_N , puesto que la misma se obtiene como la intersección entre $\vec{x}_p - \vec{x}_D$ y la autolínea.

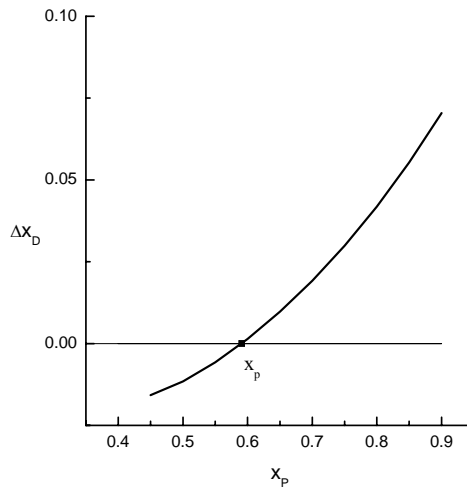


Figura 3.13. Función de error del modelo conceptual propuesto para $x_D = [0.9 \ 0.1]$. La composición del pinch tangencial correspondiente es $x_p = [0.590840 \ 0.409160]$. $x_B = 0.42$.

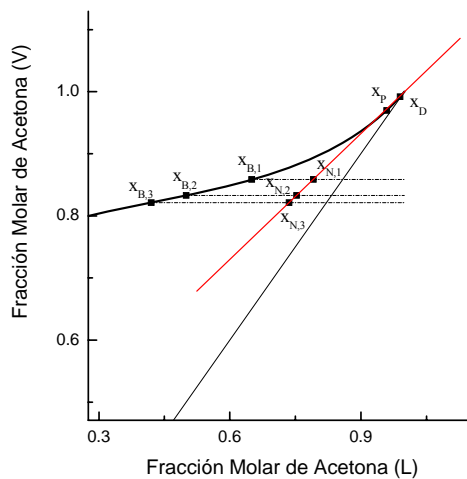


Figura 3.14. Línea de operación para $x_D = 0.99$ y tres composiciones del hervidor, a la derecha de la composición del punto de inflexión, $x_{B,1} = 0.65$, $x_{B,2} = 0.5$ y $x_{B,3} = 0.42$.

La tabla 3.5 confirma la validez del modelo conceptual para este caso, comparando los resultados arrojados por el mismo con simulaciones rigurosas en Hysys para las tres composiciones del hervidor mencionadas anteriormente. Notar que el valor del reflujo es invariante y eso se debe a que para la composición de destilado fijada, hay sólo un valor posible para la pendiente de la recta tangente a la curva de equilibrio y, en consecuencia, un único punto de tangencia. Por lo tanto

existe un único pinch tangencial que controla la separación para las composiciones $x_B > x_{pI}$. En la tabla 3.6 se exponen algunos resultados relevantes obtenidos para una composición de destilado $x_D = [0.99 \ 0.01]$, junto con las correspondientes composiciones del hervidor, líquido que abandona la columna y pinch tangencial.

	x_B	r	x_D	x_p	x_N
Hysys	0.42	1.96	0.99	0.960041	0.724324
Memoria Mejorada		1.9657		0.959357	0.735492
Hysys	0.5	1.96	0.99	0.95906727	0.742730
Memoria Mejorada		1.9672		0.959405	0.752898
Hysys	0.65	1.96	0.99	0.958909	0.783927
Memoria Mejorada		1.9654		0.959352	0.791527

Tabla 3.5. Relación de reflujo, composiciones del líquido que abandona la columna y pinch tangencial para diferentes composiciones del hervidor, dado un destilado $x_D = [0.99 \ 0.01]$, brindados por el modelo conceptual (memoria mejorada) y simulaciones rigurosas en Hysys.

x_B	x_N	x_p
0.42	0.735492	0.959357
0.45	0.741895	0.959367
0.5	0.752898	0.959405
0.55	0.764552	0.959385
0.6	0.777275	0.959346
0.65	0.791530	0.959351
0.7	0.807730	0.959334
0.75	0.826498	0.959320
0.8	0.848709	0.959368
0.85	0.875439	0.959368

Tabla 3.6. Composiciones de x_N y x_p , obtenidas (memoria mejorada) para las composiciones del hervidor dadas y para una composición del destilado $x_D = [0.99 \ 0.01]$.

3.6- Performance instantánea del rectificador para composiciones del still pertenecientes a la Región I

3.6.1- Cálculo de r^* y x_D^*

Para el caso en que la composición del hervidor se encuentre a la izquierda del punto de inflexión del diagrama binario (Región I), es necesario estimar la composición de x_D^* y r^* de manera diferente a la ya expuesta para la Región II. Esto se debe a que la recta tangente en x_B , cuya

pendiente está dada por $\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=x_B}$, en algunos casos “no corta” a la recta $y = x$ dentro del simplex

de composiciones, o bien corta a la curva de equilibrio antes de intersectar dicha recta, generando de esta manera un destilado infactible para la composición del hervidor dada. Esto se debe a la forma cóncava hacia abajo de la curva en la Región I. En la Figura 3.15 pueden apreciarse estas dos situaciones para tres composiciones del hervidor.

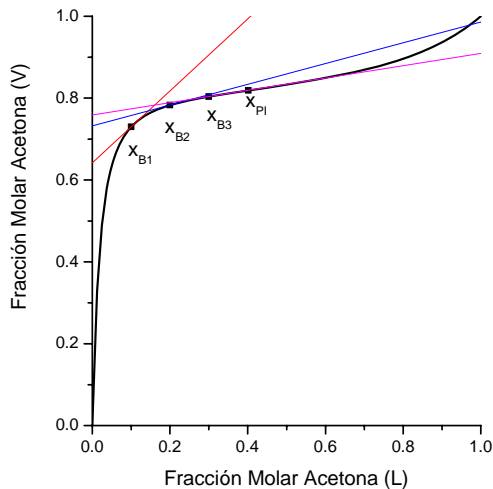


Figura 3.15. Rectas tangentes correspondientes a tres composiciones del hervidor $x_{B1} = 0.1$, $x_{B2} = 0.2$ y $x_{B3} = 0.3$, obtenidas analíticamente.

El método desarrollado para hallar el valor límite del reflujo de bifurcación r^* y su correspondiente composición de destilado x_D^* consiste en la implementación de dos algoritmos de memoria mejorada “anidados”, uno que itera sobre la composición de la especie liviana en x_D y el otro que itera sobre la composición de la especie liviana en x_p ; hasta que se verifique que x_p , x_B

y x_D estén alineados. La búsqueda de x_D^* (loop externo) se realiza en el intervalo $[z_{D,crit}, 1]$, donde $z_{D,crit}$ se obtiene a partir de la intersección entre la recta tangente a la curva en el punto de inflexión x_{PI} y la recta $y = x$, tal cual lo muestra la Figura 3.16. Por debajo de $z_{D,crit}$ no tiene sentido la búsqueda del destilado, pues no se desarrollan pinch tangenciales que controlen la separación (Doherty y Malone, 2001), puesto que para ningún valor de reflujo el segmento que une x_B y x_D resulta tangente a la curva de equilibrio. Para el caso del sistema Acetona/Agua en estudio, $z_{D,crit} = 0.882321$.

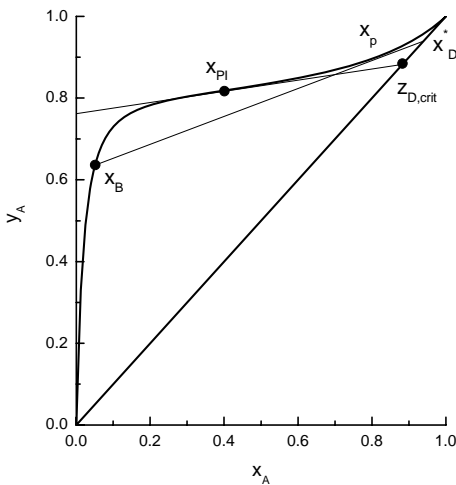


Figura 3.16. Situación de pinch tangencial para el caso en que $x_B < x_{PI}$.

La búsqueda del pinch tangencial (loop interno) se realiza en el intervalo $[x_{PI}, x_D]$ donde x_D es una composición de destilado dada. La función de cierre para x_p está dada por $\Delta x_D = x_D - x_{D,calc}$, donde $x_{D,calc}$ es la composición del destilado obtenida a través de la regla de la palanca para el reflujo de bifurcación correspondiente. La función de cierre para x_D es $\Delta m = m_{x_p} - m_{x_B, x_D}$, donde m_{x_p} es la pendiente de la recta tangente a la curva en x_p y m_{x_B, x_D} es la pendiente del segmento que une x_B y x_D .

Claramente el loop interno encuentra la composición del pinch tangencial, la pendiente de la recta tangente a la curva en este punto y el reflujo de bifurcación correspondiente, cuando la composición prefijada del destilado coincide con aquella composición que resultaría de aplicar la

regla de la palanca ($\Delta x_D \cong 0$). Esta idea ya fue explicada en detalle en el algoritmo presentado en la Sección 3.5 del presente capítulo. Pero ocurre que esta composición de destilado obtenida podría no estar alineada con x_B y x_p , luego también debe iterarse sobre x_D (loop externo) hasta que esta condición se verifique ($\Delta m \cong 0$).

A continuación se describen brevemente las etapas del algoritmo:

Etap 1. Para cada composición inicial del destilado, $x_{D,1} = z_{D,crit}$ y $x_{D,2} = 1$, aplicar el método de memoria mejorada e iterar sobre x_p (loop interno) con un intervalo de búsqueda inicial $[x_{p1}, x_{D,i}]$, $i = 1, 2$ hasta que se verifique en cada caso que $\Delta x_{D,i} = x_{D,i} - x_{D,i,calc} \cong 0$, $i = 1, 2$.

Etap 2. A partir de la composición del pinch tangencial, el valor del reflujo de bifurcación y la pendiente de la recta tangente a la curva en el punto de pinch obtenidas en la Etapa 1, calcular para $x_{D,1}$ y $x_{D,2}$ la pendiente de la recta que une x_B y $x_{D,i}$, $i = 1, 2$ y definir la función de cierre como $\Delta m_i = m_{x_p} - m_{x_B, x_{D,i}}$, $i = 1, 2$.

Etap 3. Inicializar el algoritmo de memoria mejorada, iterando ahora sobre x_D (loop externo) y tomando a $[x_{D,1}, x_{D,2}]$ como intervalo inicial de búsqueda, de manera tal de determinar la composición de x_D (y el valor del reflujo correspondiente) para el cual $\Delta m \cong 0$. Dicha composición de destilado es el máximo destilado factible x_D^* , para el cual existe un pinch en el fondo de la columna con composición x_B , y el reflujo de bifurcación correspondiente es r^* .

Para mayor información respecto de la implementación del algoritmo, se remite al lector al Apéndice I. La tabla 3.7 y la Figura 3.17 muestran la composición x_D^* , el correspondiente reflujo r^* y la composición del pinch tangencial para algunas composiciones del hervidor pertenecientes a la Región I. Notar que en dicha figura puede apreciarse el cumplimiento del balance de masa puesto que x_B , x_p y x_D^* están alineados para cada caso.

	$x_B = 0.1$	$x_B = 0.2$	$x_B = 0.3$
r^*	0.303469	0.197911	0.170778

x_D^*	0.920539	0.898057	0.889711
x_p	0.706729	0.577664	0.512278

Tabla 3.7. Composiciones del máximo destilado factible, reflujo límite y pinch tangencial para tres composiciones del hervidor pertenecientes a la Región I.

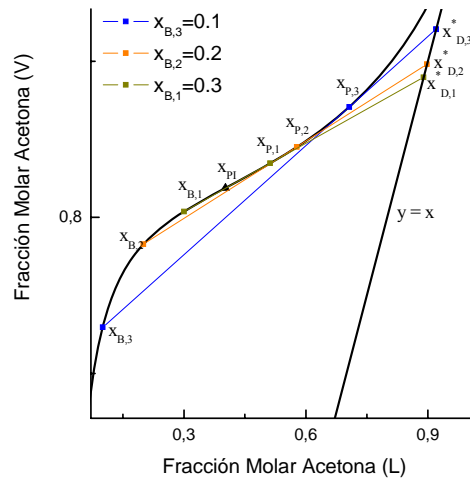


Figura 3.17. Composiciones del hervidor, pinch tangencial y máximo destilado factible para tres composiciones del hervidor pertenecientes a la Región I.

Para una dada composición x_D^* es posible graficar la curva de puntos de pinch en la forma fracción molar de la acetona vs. reflujo. La Figura 3.18 exhibe tres curvas de pinch correspondientes a los destilados límites de tres composiciones del hervidor en la Región I: $x_B = 0.1$, $x_B = 0.2$ y $x_B = 0.4$.

En dichas curvas (ver también la Figura 3.17) se observa la existencia de dos puntos de pinch asociados al mismo valor de reflujo r^* , uno tangencial y el otro con composición idéntica a la del hervidor. Es interesante resaltar que estos dos puntos de pinch colisionan entre sí para la composición del hervidor correspondiente a la del punto de inflexión de la curva de equilibrio (Figura 3.18 (c)). La ocurrencia de dos puntos de pinch para el caso límite es la diferencia fundamental respecto del caso en que $x_B > x_{pl}$, donde sólo un pinch en el fondo controla la separación.

Una vez resuelto el problema de la determinación de r^* y x_D^* para composiciones del hervidor pertenecientes a la Región I, puede determinarse el modelo conceptual a utilizar para determinar

la composición del destilado asociada a una dada composición del hervidor x_B y a un valor de reflujo de operación r , dependiendo de que $0 \leq r < r^*$ o $r^* < r < r_{\max}$.

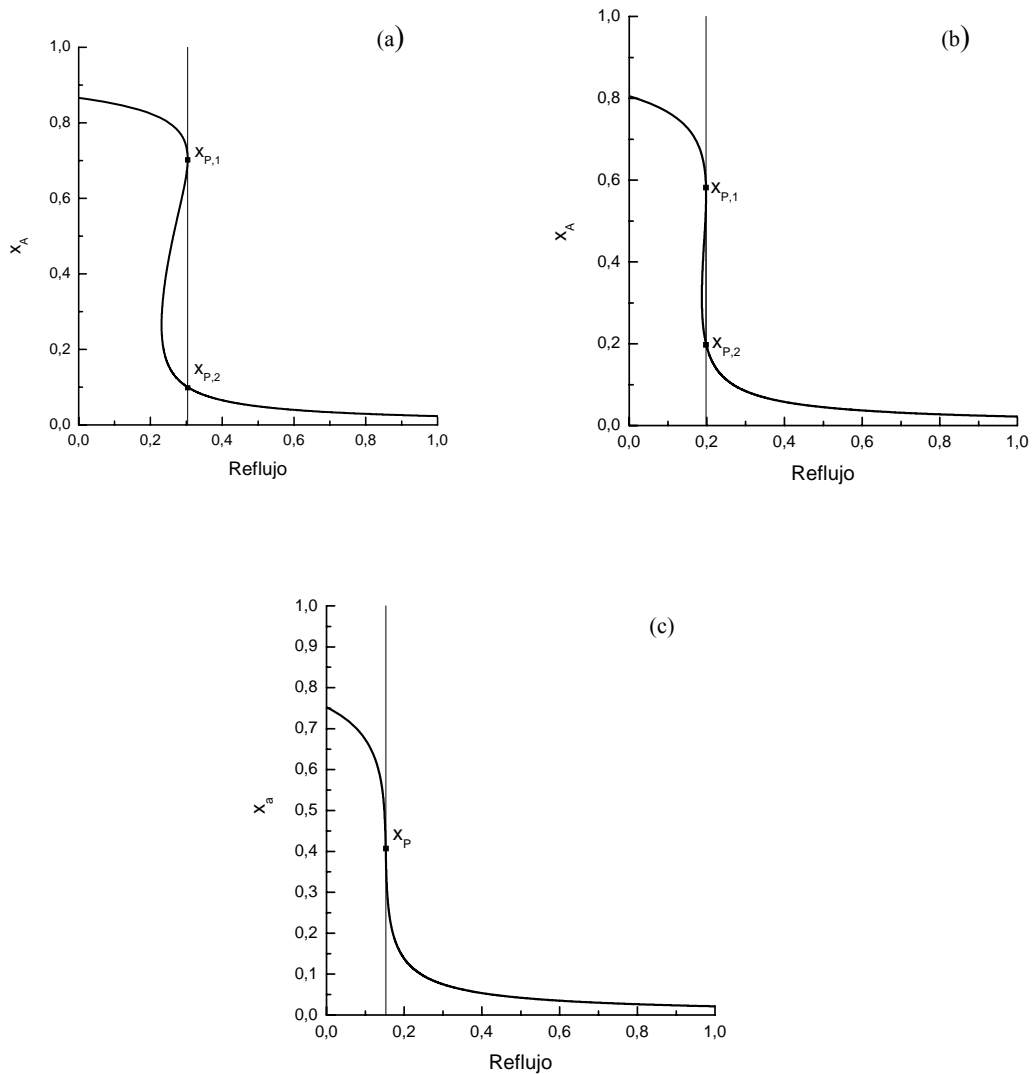


Figura 3.18. Curvas de pinch correspondientes a x_D^* para: (a) $x_B = 0.1$; (b) $x_B = 0.2$; (c) $x_B = 0.4$.

3.6.2- Cálculo de la composición del destilado para reflujo de operación $0 \leq r < r^*$

Similarmente a lo ya comentado en la Sección 3.4.1 del presente capítulo, para reflujo de operación menores al reflujo límite r^* , la composición del destilado puede obtenerse resolviendo la regla de la palanca:

$$x_D = r(y_{x_B}^* - x_B) + y_{x_B}^*$$

Esta composición pertenece al segmento $[y_{x_B}^*, x_D^*]$ sobre la recta $y = x$, tal cual se observa en la Figura 3.19. En este caso el pinch controlante está situado en el fondo de la columna y su composición coincide con la composición del hervidor.

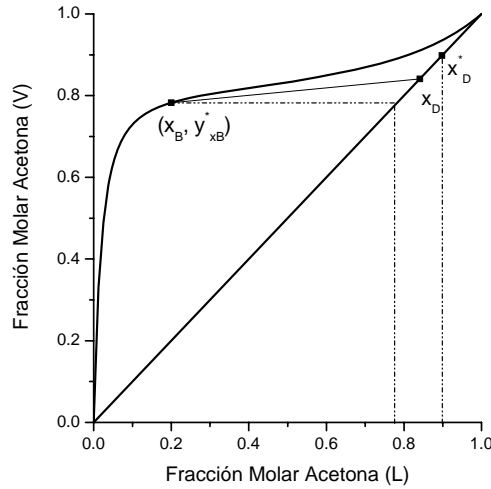


Figura 3.19. Línea de operación para una composición del hervidor $x_B = 0.2$ (Región I) y $r = 0.1 < r^* = 0.1979$.

3.6.3- Cálculo de la composición del destilado para reflujos de operación $r^* < r \leq r_{\max}$

El modelo conceptual a utilizar para relaciones de reflujo $r^* < r \leq r_{\max}$ está basado en la resolución del sistema de ecuaciones no lineal (3.4-3.5), ya presentado en la Sección 3.4.2 del presente capítulo. Se recuerda que el método numérico implementado para su resolución utiliza el algoritmo de memoria mejorada e itera sobre la composición de x_p hasta que la función de cierre $\Delta r = r^{bif} - r^{op} \cong 0$, siendo r^{bif} el reflujo de bifurcación y r^{op} , el reflujo de operación de la columna. La única modificación en el algoritmo radica en la selección del intervalo de búsqueda inicial: como en el caso en que $x_B < x_{PI}$ el pinch tangencial no puede desarrollarse en el intervalo $[x_B, x_{PI}]$ (Ver Figura 3.16), se restringe la búsqueda del mismo al intervalo $[x_{PI}, 1]$. La tabla 3.8 y la Figura 3.20 exhiben las composiciones de x_D , x_N y x_p para un dado valor de reflujo y una composición del hervidor $x_B = 0.3$, obtenidas mediante el modelo conceptual propuesto y

simulaciones rigurosas en Hysys.

	r	x_p	x_N	x_D
Hysys	0.4	0.727721	0.477018	0.929643
Mem. Mejorada		0.768402	0.477670	0.934101
Hysys	0.5	0.813387	0.514064	0.941520
Mem. Mejorada		0.810046	0.522223	0.944426
Hysys	0.6	0.842732	0.546431	0.949800
Mem. Mejorada		0.839547	0.555897	0.952369
Hysys	0.7	0.856500	0.571304	0.957042
Mem. Mejorada		0.861688	0.582259	0.958695
Hysys	0.8	0.869473	0.594271	0.961415
Mem. Mejorada		0.878985	0.603481	0.963861
Hysys	0.9	0.894165	0.611419	0.966444
Mem. Mejorada		0.892906	0.620952	0.968159
Hysys	1.2	0.919059	0.649404	0.977796
Mem. Mejorada		0.922175	0.658777	0.977589
Hysys	1.5	0.940771	0.676553	0.982424
Mem. Mejorada		0.940809	0.683618	0.983802
Hysys	2	0.960153	0.705104	0.988905
Mem. Mejorada		0.960410	0.710367	0.990342
Hysys	3	0.974940	0.735763	0.995719
Mem. Mejorada		0.981151	0.739350	0.996718
Hysys	4	0.991867	0.751818	0.998686
Mem. Mejorada		0.992019	0.754811	0.999215
Hysys	5	0.999841	0.761667	0.999841
Mem. Mejorada		0.998720	0.764435	0.999974

Tabla 3.8. Composiciones de x_D , x_N y x_p para diferentes valores de reflujo obtenidos mediante la implementación del modelo conceptual y simulaciones en Hysys.

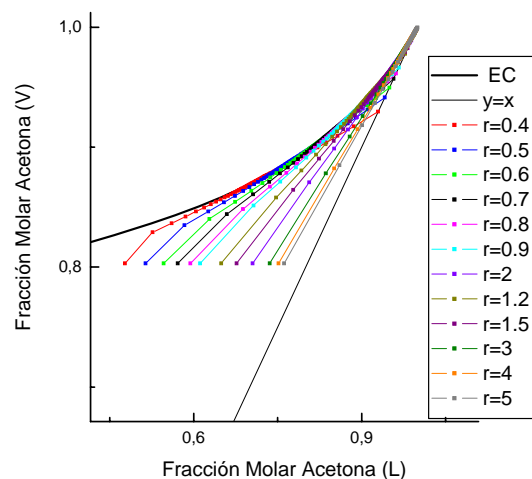


Figura 3.20. Líneas de operación, obtenidas a través de simulaciones rigurosas en Hysys, para diferentes

relaciones de reflujo.

La Figura 3.21 muestra las tres situaciones posibles que pueden darse en el rectificador para una dada composición del hervidor perteneciente a la Región I, dependiendo de la relación de reflujo de operación que se escoja. En ella puede notarse que para reflujos menores a r^* , se obtiene un destilado que pertenece al segmento $[y_{x_B}^* \ x_D^*]$ sobre la recta $y = x$. Para esta situación el pinch controlante está situado en el fondo de la columna y su composición coincide con la composición del hervidor. Claramente, $x_B = x_N$. Si $r = r^*$, se obtiene una composición de destilado correspondiente, x_D^* , que representa el máximo destilado factible para el cual el pinch controlante de la separación todavía está ubicado en el fondo del rectificador, con composición idéntica a la del hervidor. Adicionalmente, para este valor de reflujo aparece un pinch tangencial x_p^* , tal cual puede apreciarse en la Figura 3.21, que es solución del sistema de ecuaciones (3.4-3.5). Para $r > r^*$, se desarrolla un pinch tangencial $x_{p,2}$ que controla la separación, $x_B \neq x_N$ y la composición del destilado correspondiente pertenece al segmento $[x_D^* \ 1]$, sobre la recta $y = x$. Note, finalmente, que para $r > r_{\max}$ se obtiene un destilado de máxima pureza con un pinch de tipo “nodo” en el tope del rectificador.

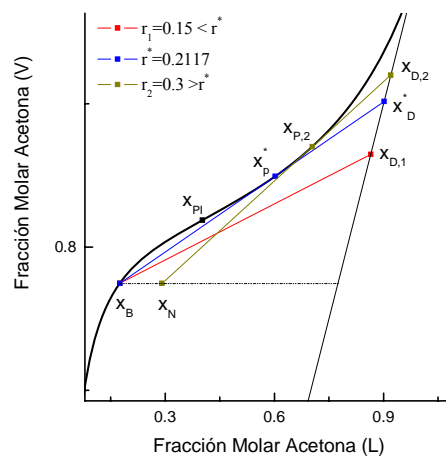


Figura 3.21. Tres situaciones en un rectificador batch para $x_B = 0.175$ y tres relaciones de reflujo diferentes: $r_1 < r^*$; $r = r^*$; $r_2 > r^*$

3.7- Obtención del reflujo para composiciones del still pertenecientes a la Región I.

Operación a destilado constante

Una vez determinados r^* y x_D^* mediante el método ya expuesto en la Sección 3.6.1, puede obtenerse una relación de reflujo para una dada composición de destilado deseada. Si $y_{x_B}^* \leq x_D < x_D^*$ el reflujo se obtiene resolviendo la regla de la palanca:

$$r = \frac{x_D - y_{x_B}^*}{y_{x_B}^* - x_B}$$

y el pinch que controla la separación está situado en el fondo de la columna, con composición idéntica a la del hervidor. En el caso en que $x_D = x_D^*$ se desarrollan dos pinch en el rectificador: uno con composición idéntica a la del hervidor, $x_{p,1} = x_B$, y otro $x_{p,2}$ cuya composición se determina resolviendo el sistema (3.4-3.5). Para $x_D > x_D^*$, se resuelve numéricamente el sistema de ecuaciones (3.4-3.5) tal cual fue explicado en la Sección 3.5, utilizando el algoritmo de memoria mejorada e iterando sobre la composición de x_p . La única diferencia radica en que el intervalo de búsqueda inicial del pinch se define ahora como $[x_{p1}, 1]$, ya que para composiciones del hervidor pertenecientes a la Región I no es posible que se desarrolle un pinch tangencial a la izquierda de x_{p1} . Este hecho puede apreciarse en la Figura 3.22, en la cual se exhiben tres composiciones del hervidor correspondientes a la Región I, junto con las respectivas composiciones de pinch, destilado y líquido que abandona la columna, obtenidas a través de la implementación del modelo conceptual.

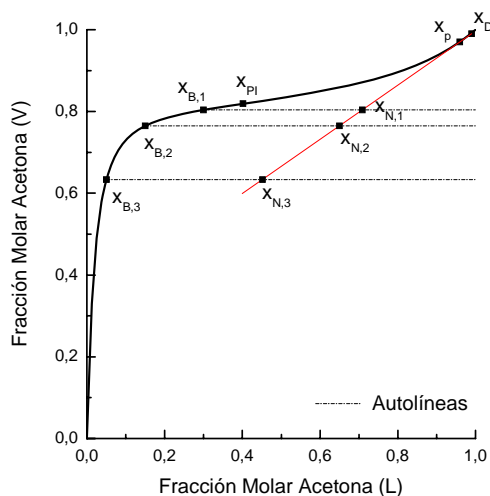


Figura 3.22. Línea de operación para $x_D = 0.99$ y tres composiciones del hervidor, anteriores a la composición del punto de inflexión, $x_{B,1} = 0.3$, $x_{B,2} = 0.15$ y $x_{B,3} = 0.05$.

Los resultados obtenidos mediante el modelo conceptual también fueron validados en este caso a través de simulaciones realizadas en Hysys. La tabla 3.9 muestra comparativamente estos resultados para algunas composiciones de x_B .

	x_B	x_p	x_N	r
Mod. Conceptual	0.05	0.959355	0.452013	1.96564
Hysys		0.95035819	0.455728	1.96
Mod. Conceptual	0.2	0.959355	0.677283	1.96564
Hysys		0.9574009	0.679049	1.96
Mod. Conceptual	0.4	0.959355	0.731249	1.96564
Hysys		0.96031685	0.719581	1.96

Tabla 3.9. Composiciones de x_N , x_p y r para diferentes composiciones de x_B y $x_D = 0.99$ obtenidos mediante la implementación del modelo conceptual y simulaciones en Hysys.

Del análisis de los resultados de las secciones 3.6.3 y 3.7 se desprende que para $r > r^*$ la separación está controlada por un pinch tangencial x_p perteneciente a la Región II; por tanto el destilado correspondiente se ubicará en el intervalo $[x_D^*, 1]$.

3.8- Aparición de una nueva zona de estudio en el diagrama binario. Introducción de la Región 0

Hasta el momento se han identificado dos regiones en el diagrama binario, ambas delimitadas por la composición del punto de inflexión de la curva de equilibrio. Como se ha comentado en las secciones anteriores, ambas regiones presentan un pinch de tipo “nodo”, con composición idéntica a la del hervidor, y/o un pinch de tipo “saddle”, denominado pinch tangencial, dependiendo del valor del reflujo de operación escogido para la columna. Sin embargo, dado que existe un valor máximo del reflujo de bifurcación, $r_{\max} = 5.2474$, obtenido tal cual fue explicado en la Sección 3.4.2, es posible hallar una composición x_B^{\lim} para la cual existe todavía un pinch tangencial de tipo “saddle” con dicho valor de reflujo asociado, pero por debajo de la cual no es posible encontrar pinch tangenciales que controlen la separación. Dicho de otra manera, x_B^{\lim} actúa como límite inferior de la Región I y las composiciones x_B a la izquierda de x_B^{\lim} conforman una nueva región que denominaremos Región 0. Este hecho puede apreciarse claramente en la Figura 3.23.

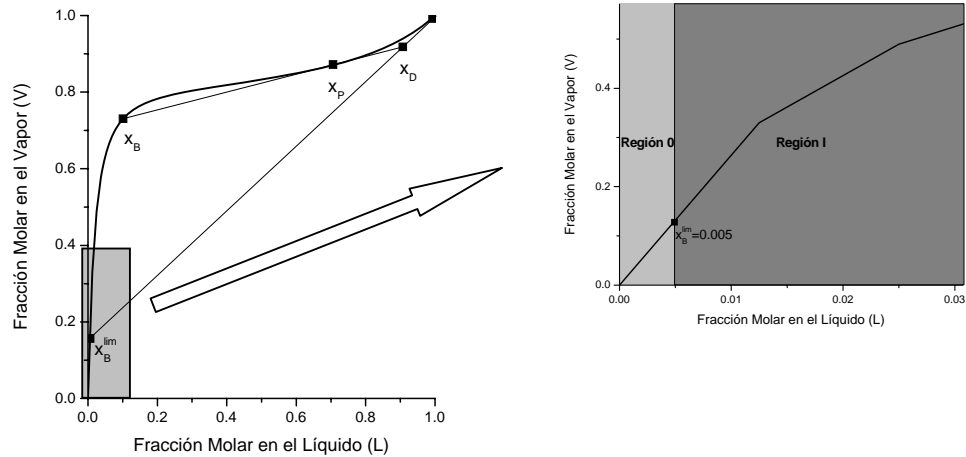


Figura 3.23. Existencia de la Región 0 para el sistema Acetona- Agua.

Para calcular la composición límite x_B^{lim} se implementó el algoritmo de memoria mejorada, utilizando como variable iteradora a la composición de x_B y como función de cierre a la regla de la palanca, que se traduce en el hecho de que tanto x_B como $y_{x_B}^*$ y la composición del destilado $[1, 0]$ deben estar alineados, esto es:

$$r_{\max} = \frac{1 - y_{x_B}^{*,\text{lim}}}{y_{x_B}^{*,\text{lim}} - x_B^{\text{lim}}} = 5.2474$$

El intervalo de búsqueda inicial para esta composición límite es $[0, x_{PI}]$, siendo x_{PI} la composición del punto de inflexión. Este algoritmo (Apéndice I) permite obtener $x_B^{\text{lim}} = 0.005$. Suponiendo una política de operación a reflujo constante, para composiciones del hervidor menores a x_B^{lim} habrá un pinch de tipo “nodo” en el fondo si $0 \leq r \leq r_{\max}^0$, o un pinch de tipo “nodo” en el tope si $r > r_{\max}^0$. La composición del destilado puede calcularse mediante la regla de la palanca:

$$x_D = r(y_{x_B}^* - x_B) + y_{x_B}^*$$

$$\text{con } r_{\max}^0 = \frac{1 - y_{x_B}^*}{y_{x_B}^* - x_B}.$$

De manera similar, para el caso de política de operación a destilado constante, puede obtenerse la

relación de reflujo resolviendo:

$$r = \frac{x_D - y_{x_B}^*}{(y_{x_B}^* - x_B)}$$

3.9- Generalización de resultados

Los algoritmos presentados en las Secciones 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8 fueron incorporados a dos algoritmos generales, uno a utilizar en el caso en que el rectificador opere a reflujo constante y otro para una política de operación a destilado constante. Ambos pueden discernir respecto a si la composición del hervidor x_B pertenece a la Región 0, I o II y de esta manera, determinan el modelo conceptual adecuado para el cálculo de r^{bif} y x_D^* . Para mayor información, remitirse al Apéndice J.

3.10- Modelado Conceptual de un Rectificador Batch. Recuperación Fraccional y Avance de Rectificación

En el Capítulo 1, Sección 1.5.1 de esta tesis se presentó en detalle el sistema de ecuaciones:

$$\frac{d\sigma_i^D}{d\eta} = \frac{x_i^D}{x_{i0}^B} \quad (3.7)$$

$$x_i^B = x_{i0}^B \frac{(1 - \sigma_i^D)}{(1 - \eta)} \quad (3.8)$$

propuesto por Salomone (1996), que permite modelar el “still” en un rectificador batch, asumiendo que la columna consta de infinitas etapas y que las variaciones instantáneas del “hold-up” en cada una de estas etapas son despreciables. En dichas expresiones, σ_i^D es la recuperación fraccional del componente i en el destilado, η es el avance de rectificación, x_i^D es la fracción molar instantánea del componente i en el destilado y x_{i0}^B y x_i^B son las fracciones molares inicial e instantánea del componente i en el “still”, respectivamente. Las ecuaciones (3.7-3.8) dan origen al modelo conceptual que vincula el avance de rectificación con la recuperación de los distintos componentes de una mezcla. El objetivo de esta sección es integrar dicho modelo conceptual teniendo en cuenta que al hacerlo es necesario estimar para cada composición instantánea del hervidor x_i^B (Ecuación (3.8)) ya sea la composición instantánea del destilado x_i^D (operación a

reflujo constante) o la relación instantánea de reflujo $R(t)$ (operación a composición de destilado constante). Esta información adicional puede obtenerse a partir de los algoritmos desarrollados en las secciones precedentes para cada caso.

3.10.1- Política de operación a reflujo constante

Para integrar numéricamente la ecuación diferencial ordinaria (3.7) se ha utilizado el método de Euler con un paso suficientemente pequeño. A continuación se describen brevemente las etapas del algoritmo para la resolución del sistema (3.7-3.8):

Etap 1. Dado un avance de rectificación, una determinada composición x_{i0}^B correspondiente a la especie más liviana en el “still” y un reflujo de operación deseados, inicializar las variables η y σ_i^D , ambas con valor cero. Estimar la composición instantánea del destilado x_0^D correspondiente a x_{i0}^B a través del algoritmo presentado en detalle en el Apéndice J (para el caso de operación a reflujo constante).

Etap 2. Actualizar el valor del avance de rectificación η utilizando un paso fijo h y el de la recuperación fraccional σ_i^D integrando numéricamente (Método de Euler) la Ecuación (3.7) para la composición del destilado obtenida en la Etapa 1. Con esta nueva información, actualizar la composición instantánea x_i^B del “still” a través de la Ecuación (3.8) y estimar la nueva composición instantánea del destilado x_i^D . Proseguir integrando de esta manera hasta alcanzar el avance de rectificación deseado.

Las Figuras 3.24 (a-b) y 3.25 (a-b) presentan dos formas típicas de visualización de la evolución de una operación discontinua: composición del hervidor y composición del destilado versus el avance de rectificación, para dos composiciones de x_{i0}^B (una composición perteneciente a la Región I y la otra correspondiente a la Región II de la Figura 3.2). Estas figuras ponen de manifiesto no sólo los cortes principales con productos relativamente puros sino también los cortes intermedios que habitualmente se reciclan para procesamiento en el próximo lote o “bachada”. Las Figuras 3.24 (c) y 3.25 (c) muestran la relación entre el avance de rectificación y la recuperación fraccional de cada componente.

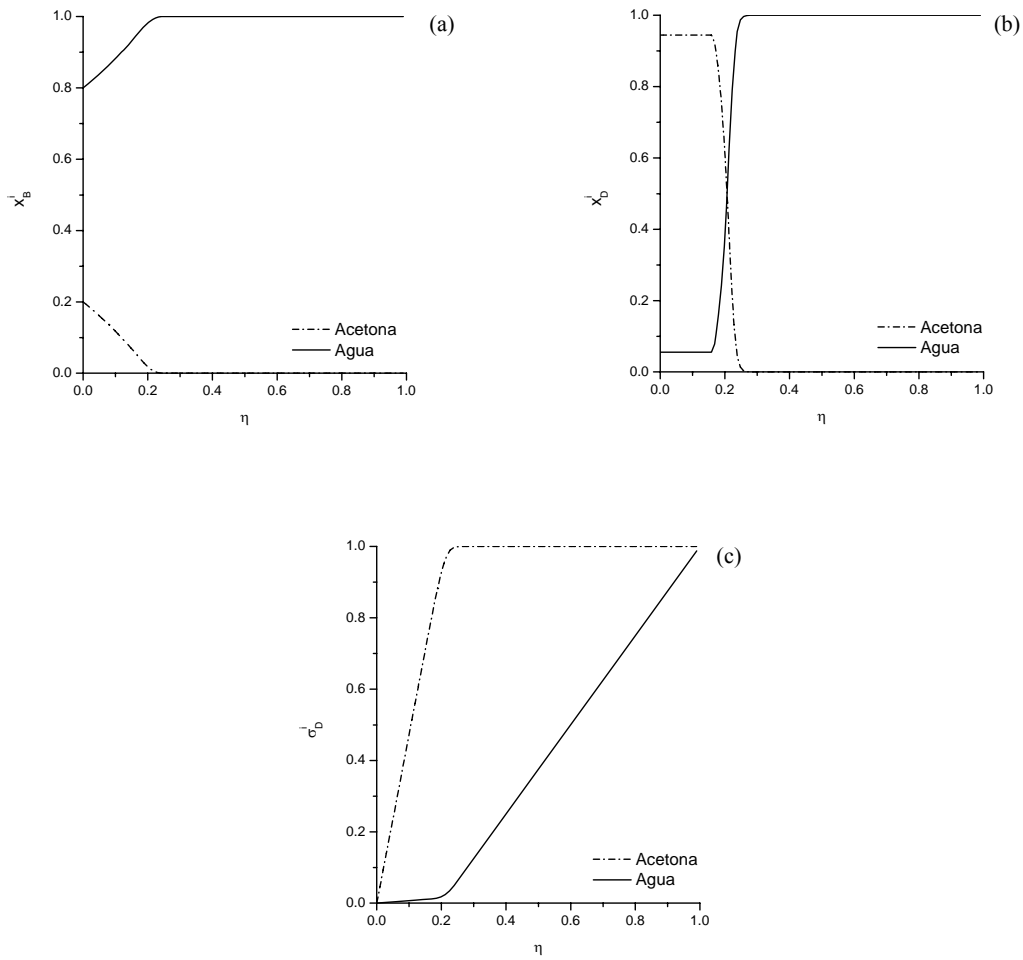
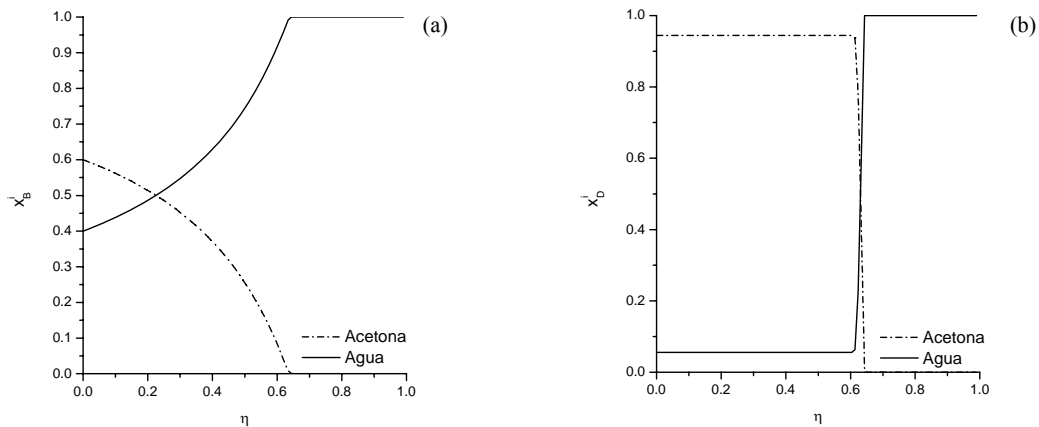


Figura 3.24. Evolución de composiciones para $x_{i0}^B = [0.2 \ 0.8]$ (Región I), $r = 0.5$ y $\eta = 0.99$: (a) composición del hervidor vs. avance de rectificación; (b) composición del destilado vs. avance de rectificación; (c) recuperación fraccional vs. avance de rectificación.



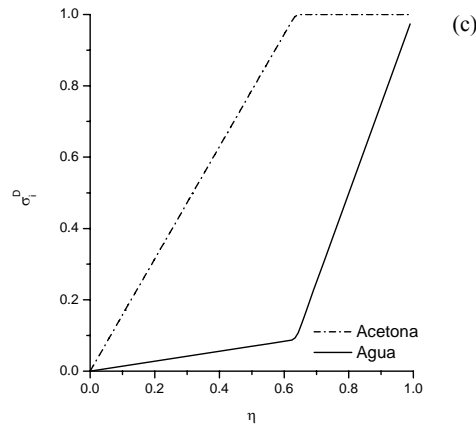


Figura 3.25. Evolución de composiciones para $x_{i0}^B = [0.6 \ 0.4]$ (Región II), $r = 0.5$ y $\eta = 0.99$: (a) composición del hervidor vs. avance de rectificación; (b) composición del destilado vs. avance de rectificación; (c) recuperación fraccional vs. avance de rectificación.

En la Figura 3.24 (b), correspondiente a una composición del hervidor a la izquierda de la composición del punto de inflexión de la curva de equilibrio, puede apreciarse que para valores del avance de rectificación pertenecientes al intervalo $0 \leq \eta \leq 0.1584$, se obtienen composiciones del destilado constantes e iguales a $x_i^D = 0.94443$. Este hecho se debe a que en dicha región los reflujos de bifurcación, r^* , asociados a cada valor instantáneo de x_i^B , se mantienen menores al reflujo de operación elegido ($r = 0.5$), luego la separación está controlada por el pinch tangencial, cuya composición es idéntica para todas las composiciones de x_i^B y por ende, la composición del destilado se mantiene invariante. Para valores de η mayores a 0.1584, los reflujos de bifurcación correspondientes a cada x_i^B son mayores al reflujo de operación $r = 0.5$, en consecuencia la separación está controlada por el pinch en el fondo de la columna, con composición idéntica a la del hervidor, y la composición de los destilados es variable (Ver Figura 3.21). Este mismo hecho puede observarse en la Figura 3.25 (b), correspondiente a una composición del hervidor a la derecha del punto de inflexión de la curva, donde también se observan composiciones de destilado constantes para valores del avance de rectificación en el intervalo $0 \leq \eta \leq 0.6080$. En esta zona el pinch tangencial es el que controla la separación. Para valores mayores a $\eta = 0.6080$, los destilados varían puesto que el pinch controlante está situado en el fondo del rectificador, con composición idéntica a la del hervidor.

En ambos ejemplos, para valores de $x_B < x_B^{\text{lim}} = 0.005$ el algoritmo aplica la regla de la palanca a

fin de obtener x_D dado que en la Región 0 no hay pinch tangenciales que controlen la separación.

3.10.2- Política de operación a destilado constante

A continuación se explican brevemente las etapas para la resolución numérica del sistema (3.7-3.8) para el caso en que el rectificador esté sometido a una política de operación a destilado constante:

Etapá 1. Dado un avance de rectificación, una determinada composición x_{i0}^B correspondiente a la especie más liviana en el “still” y una composición de destilado x_D deseados, inicializar las variables η y σ_i^D ambas con valor cero. Estimar el valor del reflujo r_0 para x_{i0}^B a través del algoritmo presentado en detalle en el Apéndice J (para el caso de operación a destilado constante).

Etapá 2. Actualizar el valor del avance de rectificación η utilizando un paso fijo h y el de la recuperación fraccional σ_i^D integrando numéricamente (Método de Euler) la Ecuación (3.7) para la composición del destilado x_D . Con esta nueva información, actualizar la composición instantánea x_i^B del “still” a través de la Ecuación (3.8) y estimar el nuevo reflujo correspondiente. Proseguir integrando de esta manera hasta alcanzar el avance de rectificación deseado.

Las Figuras 3.26 y 3.27 exhiben la evolución de la operación: composición del hervidor, reflujo, recuperación fraccional y composición de destilado, versus el avance de rectificación, para dos composiciones de x_{i0}^B (una composición perteneciente a la Región I y la otra correspondiente a la Región II de la Figura 3.2). Notar que para ambas composiciones en cada una de las regiones, se ha operado bajo la política de destilado constante hasta que la composición del “still” esté compuesta por pequeñas cantidades de la especie liviana (aproximadamente un 6 % de acetona en el caso de $x_{A,0}^B = 0.7$, y 4% para $x_{A,0}^B = 0.3$). A partir de allí, para eliminar el remanente del liviano en el hervidor es necesario reflujar a valores muy altos, lo cual se traduce en elevados costos de operación. Es por este motivo que, ante cambios muy abruptos en los valores del reflujo, necesario para obtener la composición del destilado deseada, se decide operar a una política de reflujo constantemente igual a 0.2. El cambio de una política a la otra puede apreciarse claramente en la Figura 3.26 y 3.27 (c).

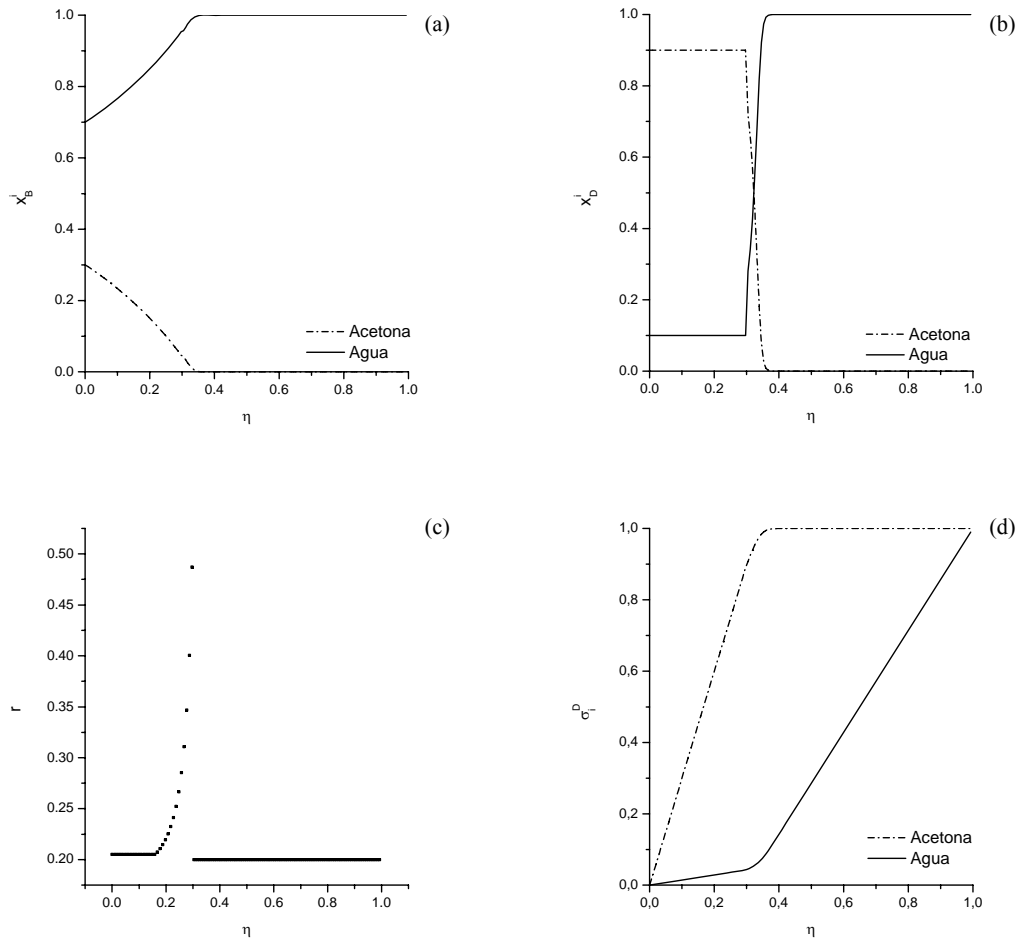


Figura 3.26. Evolución de composiciones para $x_{i0}^B = [0.3 \ 0.7]$ (Región I), $x_D = 0.9$ y $\eta = 0.99$: (a) composición del hervidor vs. avance de rectificación; (b) composición del destilado vs. avance de rectificación; (c) reflujo vs. avance de rectificación; (d) recuperación fraccional vs. avance de rectificación.

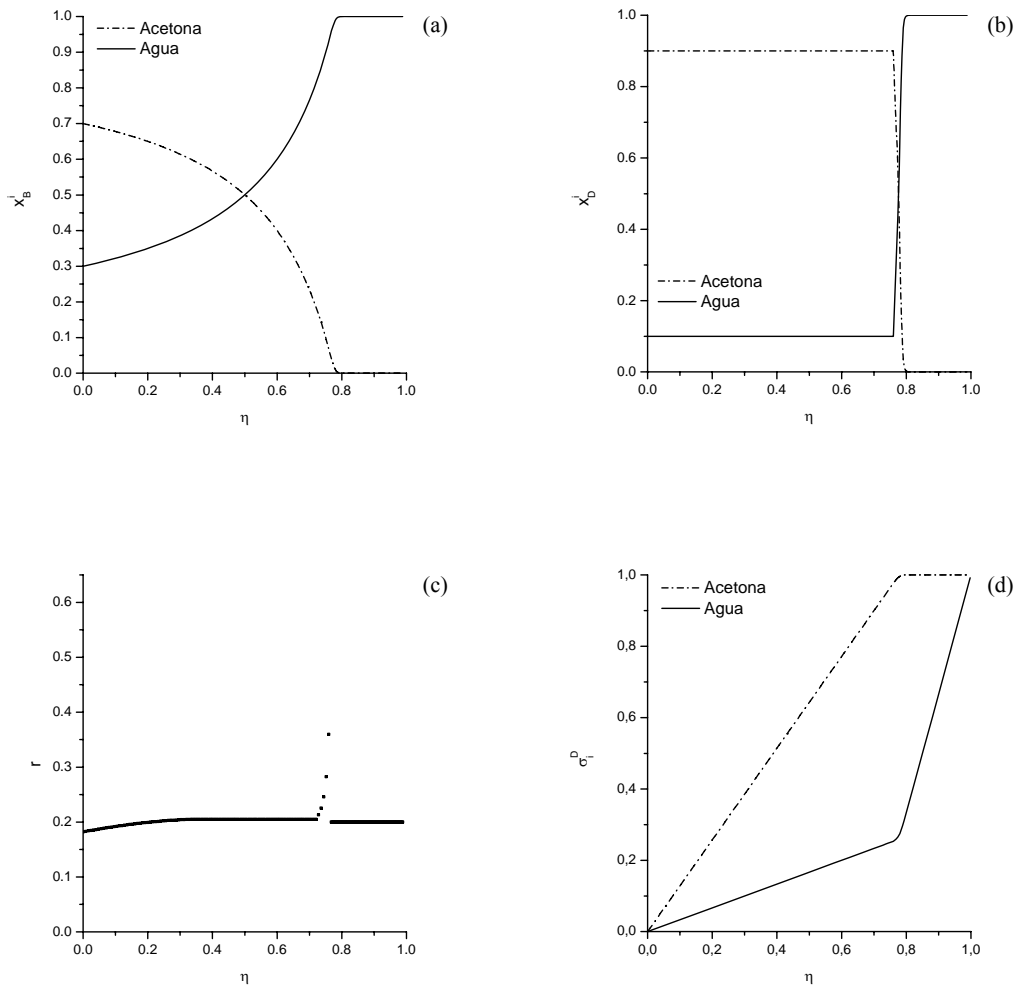


Figura 3.27. Evolución de composiciones para $x_{i0}^B = [0.7 \ 0.3]$ (Región II), $x_D = 0.9$ y $\eta = 0.99$: (a) composición del hervidor vs. avance de rectificación; (b) composición del destilado vs. avance de rectificación; (c) reflujo vs. avance de rectificación; (d) recuperación fraccional vs. avance de rectificación.

3.11- Evolución temporal de las variables de operación

Las especificaciones de los productos para los cortes principal e intermedio pueden estar asociadas a la pureza o a la recuperación fraccional deseada de alguna de las componentes de la mezcla. En cada caso, el modelo conceptual propuesto puede estimar ya sea la relación de reflujo (si la política de operación es a reflujo constante) o la evolución de las relaciones de reflujo (política a destilado constante), junto con el correspondiente avance de rectificación necesario para las especificaciones deseadas. Con el fin de evaluar los costos de un diseño específico, puede definirse el número de “bachadas” n_b en términos del tiempo disponible, t_w , el tiempo de

operación por “bachada”, t_p y el “tiempo muerto”, t_d , como sigue:

$$n_b = \frac{t_w}{t_p + t_d} \quad (3.9)$$

La cantidad molar de la alimentación por “bachada” se define entonces como:

$$M_0 = \frac{F}{n_b} \quad (3.10)$$

donde F es la cantidad molar total de la alimentación procesada en el tiempo t_w . Notar que para valores conocidos de F , t_w y t_d hay sólo un grado de libertad en las ecuaciones anteriores, que corresponde al tiempo de “bachada” t_p . Seleccionando un valor para esta variable, se pueden resolver las ecuaciones (3.9) y (3.10) para n_b y M_0 .

Con los resultados obtenidos a partir del modelo conceptual propuesto y planteando un balance de masa alrededor del condensador, se puede obtener el caudal de vapor V [kmol/h] a partir de la siguiente ecuación:

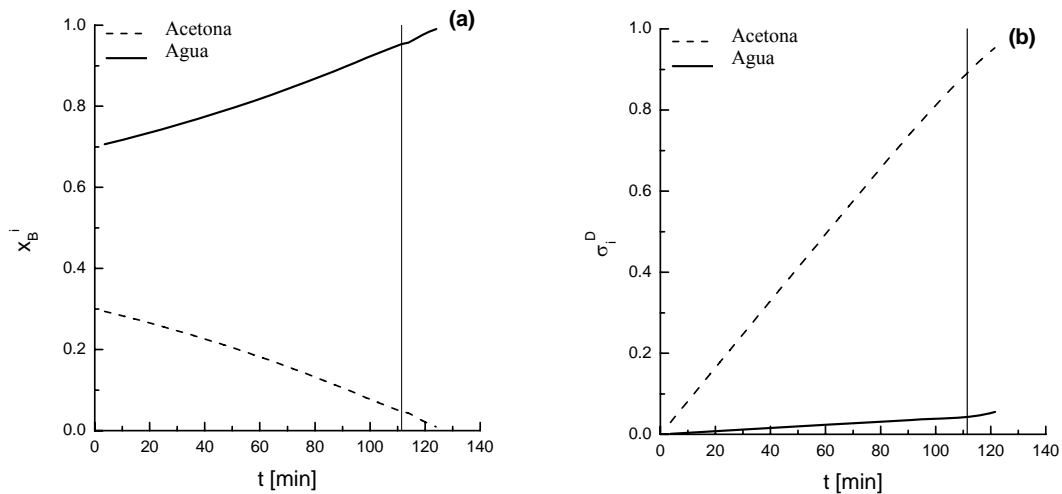
$$V = \frac{1}{t_p} \int_0^{t_p} D(t)[R(t)+1] dt = \frac{1}{t_p} \int_0^{\eta} M_0[R(\eta)+1] d\eta \quad (3.11)$$

La ecuación (3.11) puede ser integrada teniendo en cuenta que $D_k(t)dt$ es la cantidad recogida o “amount” correspondiente al intervalo de tiempo $[t_{k-1}, t_k]$; i.e., $D_k(t)dt = M_0(\eta_k - \eta_{k-1}) = M_0 d\eta$. Para mayor información respecto del algoritmo implementado se remite al lector al Apéndice K, al final de esta tesis.

Una estimación del mínimo número de etapas necesarias para lograr una separación deseada puede obtenerse resolviendo la secuencia de equilibrio y el balance de masa (a condición de reflujo total) para una dada composición del “still” y especificaciones de corte, suponiendo que se “extrae” un flujo diferencial de producto de la columna en cualquier tiempo (Espinosa y Salomone, 2001). El número actual de etapas puede aproximarse por $N = 2N_{\min}$ o a través de la construcción típica entre la línea de operación y la curva de equilibrio. De esta manera pueden estimarse para un diseño específico, el tamaño de la columna, condensador y hervidor así como

también la carga. Más aún, un diseño “cuasi-óptimo” puede ser obtenido por simple enumeración de las distintas alternativas correspondientes a diferentes valores del tiempo de operación por “bachada” t_p . Los detalles del algoritmo de diseño pueden encontrarse en la contribución de Bernot *et al.* (1993). En resumen, es posible determinar una gran cantidad de diseños factibles para el rectificador y en consecuencia puede inicializarse una optimización dinámica rigurosa de la columna con un número finito de etapas (Brueggemann *et al.*, 2004).

La Figura 3.28 exhibe la evolución temporal de las variables de operación correspondientes a una composición inicial del “still” $x_{i0}^B = [0.3 \ 0.7]$, en analogía con la Figura 3.26 que muestra las evoluciones en términos del avance de rectificación. Los resultados corresponden a un tiempo de operación por “bachada” de 2.07 horas y una cantidad molar de alimentación por “bachada” de 100 kmol. Luego, a partir de la ecuación (3.11) se calcula el caudal de vapor $V = 20$ kmol/h. El reflujo de operación fue fijado en $1.05 R_{\min}$. La tabla 3.10 muestra las especificaciones de cada corte en términos de las purzas del producto y recuperaciones fraccionales.



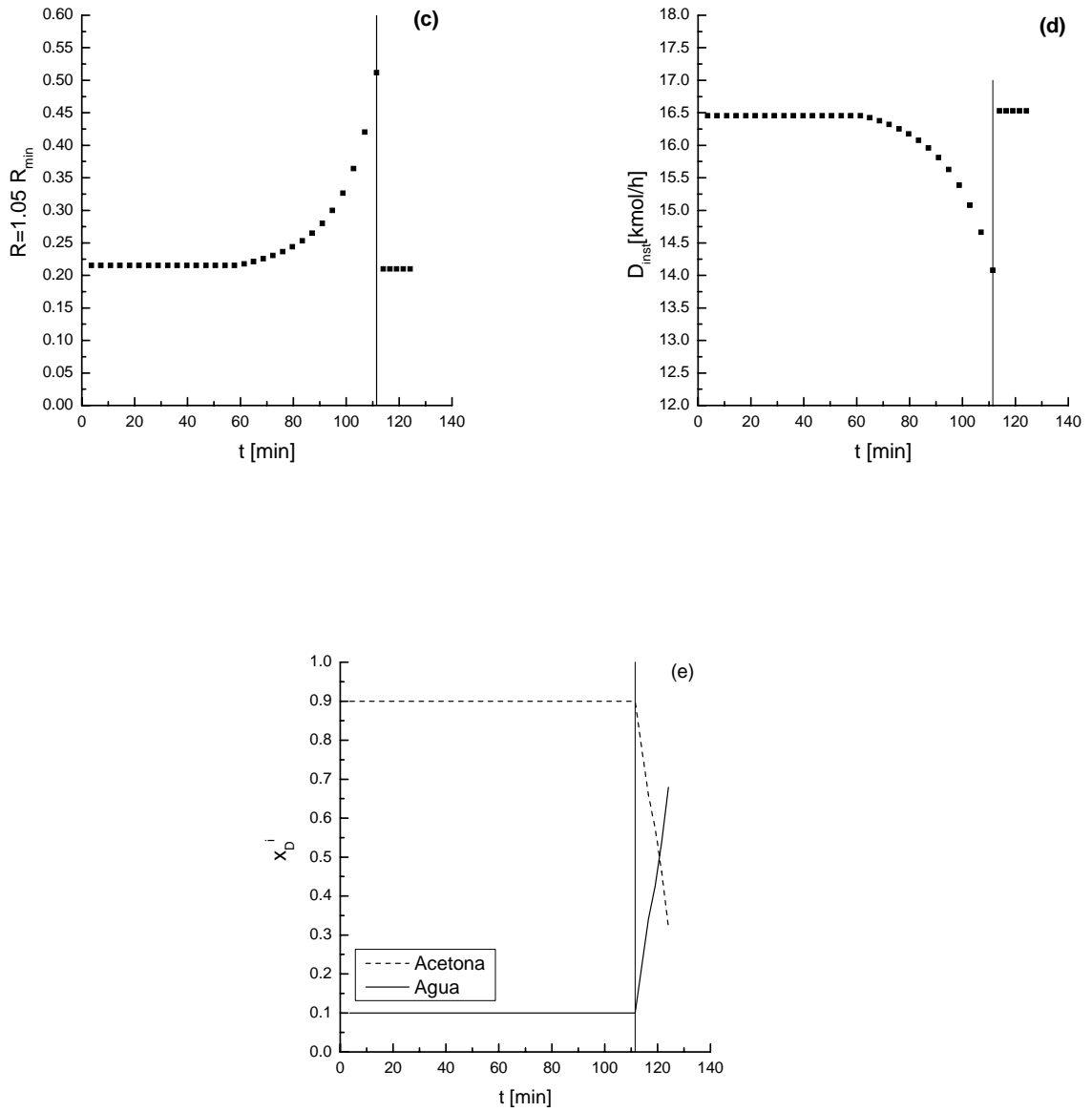


Figura 3.28. Evolución temporal de (a) las composiciones del “still”; (b) las recuperaciones fraccionales; (c) reflujo; (d) caudal instantáneo de destilado; (e) las composiciones del destilado. $x_{i0}^B = [0.3 \ 0.7]$ (Región I)

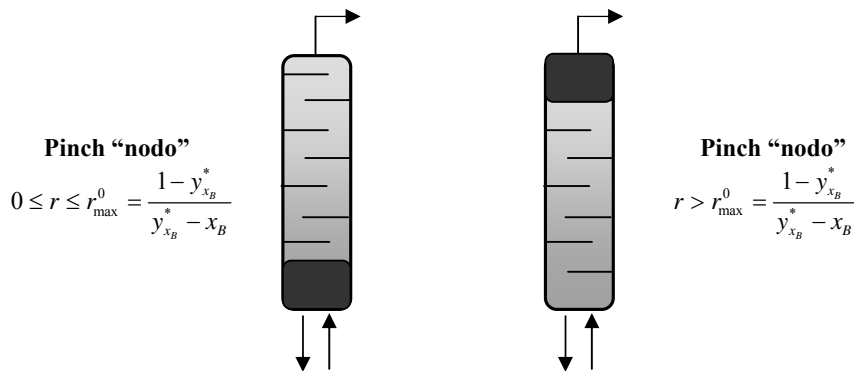
	Corte Principal/Especificación	Corte Intermedio/Especificación
η	0.297	0.3318
$\sigma_{acetona}^D$	0.891/ ≥ 0.89	0.8099/ ≥ 0.80
$\langle x_{acetona}^D \rangle$	0.9/ ≥ 0.9	0.7608
M [kmol]	70.3	66.82
$x_{acetona}^{still}$	0.0465	0.0093/ ≤ 0.01
R	variable, $1.05R_{min}$	constante, $1.05R_{min}$
N_{etapas}	6	3

Tabla 3.10. Resultados correspondientes a un diseño actual para $t_p = 2.07$ horas.

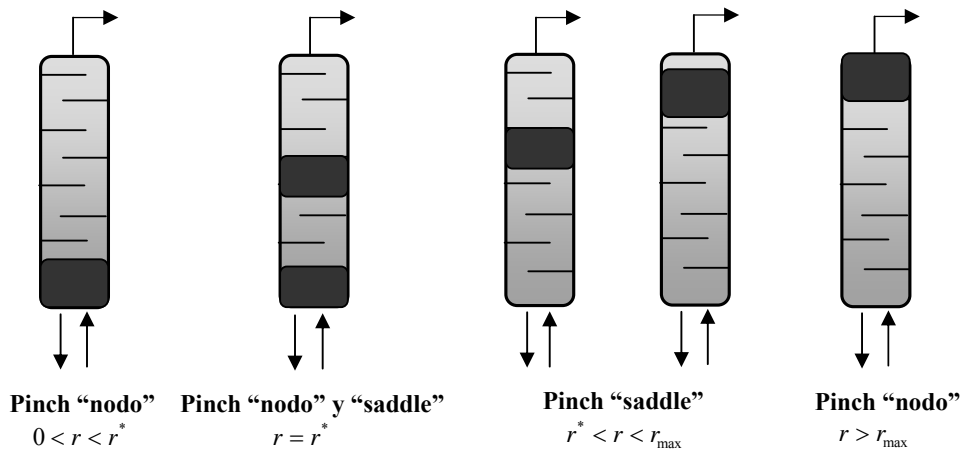
3.12- Conclusiones y Relevancia del Modelo Conceptual.

A manera de resumen de lo ya explicado en cada una de las secciones de este capítulo, se muestran a continuación todas las alternativas posibles para un rectificador batch, dependiendo del valor del reflujo de operación escogido y de la región a la cual pertenezca la composición del hervidor x_B .

Región 0



Región I



Región II

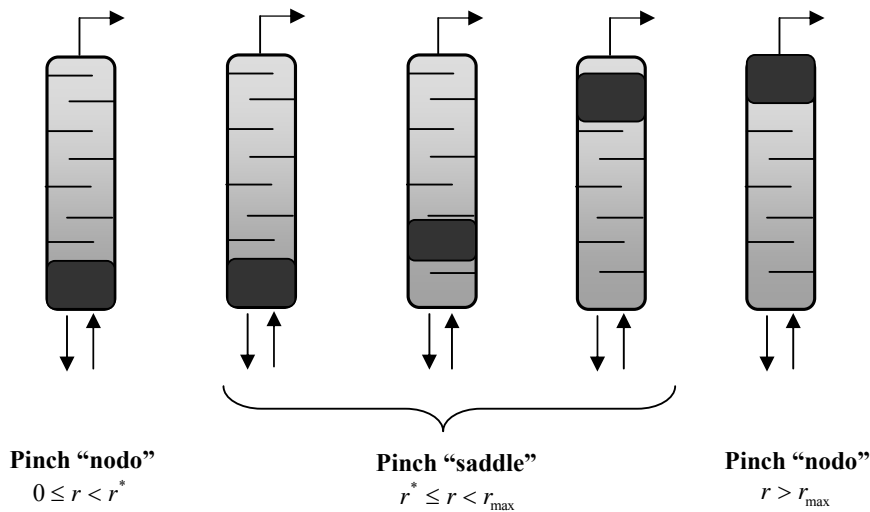


Figura 3.29. Distintas alternativas para un rectificador batch, de acuerdo a la región a la cual pertenezca la composición del hervidor x_B .

La Figura 3.29 muestra los distintos regímenes de operación que puede atravesar un rectificador de infinitas etapas, dependiendo de la región a la cual pertenezca la composición del hervidor x_B . El vapor de composición $y_{x_B}^*$ en equilibrio con la composición instantánea del hervidor x_B alimenta el rectificador.

Si la composición del hervidor pertenece a la Región 0, para relaciones de reflujo en el rango $0 \leq r \leq r_{\max}^0$, el pinch que controla la separación tiene composición idéntica a la del hervidor y es

un pinch de tipo “nodo”. Para $r > r_{\max}^0$, existe un pinch en el tope de la columna que controla la separación y actúa también como un pinch de tipo “nodo”.

Para el caso en que la composición del hervidor pertenezca a la Región I, si la relación de reflujo pertenece al intervalo $0 < r < r^*$, tiene lugar un pinch de tipo “nodo” en el fondo del rectificador. Asociado a un valor de reflujo $r = r^*$, se originan dos puntos de pinch: uno en el fondo (de tipo “nodo”) y otro, tangencial (de tipo “saddle”). Si $r^* < r < r_{\max}$, el pinch controlante de tipo “saddle-node” varía su composición hasta alcanzar la composición de la especie más liviana $x_p = [1, 0]$ para $r = r_{\max}$.

En el caso de la Región II, para valores del reflujo en el intervalo $0 \leq r < r^*$, el pinch controlante tiene la composición instantánea del hervidor y se comporta como un pinch de tipo “nodo”. En el intervalo $r^* \leq r \leq r_{\max}$, por otra parte, el pinch controlante de tipo “saddle-node” varía su composición comenzando por la composición $x_p = x_b$ para $r = r^*$ hasta alcanzar la composición de la especie más liviana $x_p = [1, 0]$ para $r = r_{\max}$. Valores de la relación de reflujo por encima de r_{\max} no presentan un cambio en la composición del pinch controlante (ni en la composición del destilado) que se comporta ahora como un pinch de tipo “nodo”.

La Figura 3.30 muestra el mínimo reflujo instantáneo vs. el avance de rectificación para el sistema acetona/agua. En este caso, la alimentación posee un 30% de acetona y los modelos conceptuales fueron integrados hasta un 30% de avance de rectificación. La fracción molar de la acetona en el producto es de 98%. La curva superior fue obtenida utilizando el modelo conceptual que incorpora los pinch tangenciales al modelado conceptual de un rectificador batch, mientras que la curva inferior fue calculada ignorando la presencia de pinch tangenciales en el sistema y suponiendo que un pinch de tipo “nodo”, cuya composición coincide con la composición instantánea del hervidor, controla la separación. Notar además que la mínima cantidad de vapor $Q_{\text{con PT}}$ [kmol] que debe generarse para alcanzar la separación deseada es muy diferente a $Q_{\text{sin PT}}$ [kmol], obtenida mediante el modelo conceptual más sencillo. Concretamente, $Q_{\text{con PT}} = 1.594 Q_{\text{sin PT}}$. Esto confirma la relevancia e interés práctico del modelo conceptual propuesto.

Aún cuando en el paper de Bernot et al., los autores sostenían que el tratamiento de mezclas no ideales sería un problema sencillo de abordar y solo requeriría un método eficiente que computara las composiciones de los puntos de pinch, queda expuesto en este capítulo que es necesario

recurrir a diferentes algoritmos para determinar el modo de operación a tener en cuenta en destilación batch de mezclas binarias altamente no ideales.

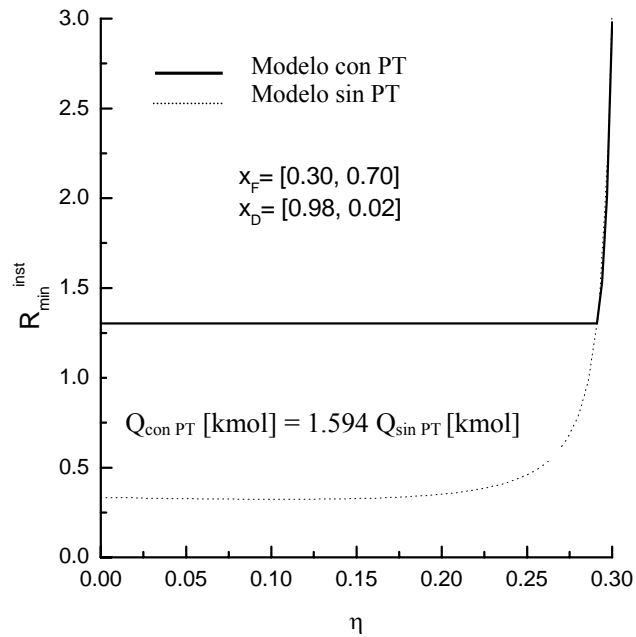


Figura 3.30. Comparación de la performance instantánea de un rectificador batch en términos de la demanda de energía para la mezcla acetona/agua a través de dos modelados conceptuales: uno que considera la presencia de pinch tangenciales (PT) en el sistema, y otro que ignora este fenómeno. Q representa la cantidad de vapor en kmol.

3.13- Referencias

- Bausa, J. “Näherungsverfahren für den konzeptionellen Entwurf und die thermodynamische Analyse von destillativen Trennprozessen.” Fortschritt-Berichte VDI: Reihe 3 (692), Düsseldorf (2001).
- Bausa, J.; v. Watzdorf, R. and Marquardt, W. “Shortcut Methods for Nonideal Multicomponent Distillation: 1. Simple Columns.” *AIChE Journal* **1998**, 44 (10), 2181-2198.
- Bernot, C.; Doherty, M. F.; Malone, M.F. Design and Operating Targets for Nonideal Multicomponent Batch Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 293-301.
- Brueggemann, S.; Oldenburg, J.; Marquardt, W. Combining Conceptual and Detailed Methods for Batch Distillation Process Design. In: C. A. Floudas, R. Agrawal (Eds.): *Proceedings of FOCAPPD 2004*, Elsevier, 359-354.
- Doherty, M.F.; Malone, M.F. Conceptual Design of Distillation Systems, **2001**, *Editorial McGraw-Hill*, New York.
- Espinosa, J.; Brüggemann, S. and Marquardt, W. Application of the Rectification Body Method to Batch Rectification. European Symposium on Computer Aided Process Engineering-15, **20A**, Luis Puigjaner & Antonio Espuña (Editors), Elsevier, 757-762 (2005).
- Espinosa, J.; Salomone, E. Conceptual Batch Distillation Toolkit 3.0, Copyright **2001**.
- Fidkowski, Z. T.; Malone, M. F.; Doherty, M. F. Nonideal Multicomponent Distillation: Use of Bifurcation Theory for Design. *AIChE Journal* **1991**, 37 (12), 1761-1779.
- Hyprotech Ltd., 1999, Calgary, Canada, Hysys User Manual.
- Poellmann, P.; Blass, E. Best Products of Homogeneous Azeotropic Distillations. GAS separation & purification **1994**, 8 (4), 194-228.
- Shacham, M. An Improved Memory Method for the Solution of a Nonlinear Equation. *Chem. Eng. Sci.* **44**, 7 **1989**, 1495-1501.

Stichlmair, J. and Fair, J. Distillation: Principles and Practice, WILEY-VCH, (1998).

Taylor, R.; Kooijman, H. A. Composition Derivatives of Activity Coefficient Models. *Chem. Eng. Commun.* **1991**, 102, 87-106.

Torres, K. A.; Espinosa, J. Incorporating Tangent Pinch Points into the Conceptual Modelling of Batch Distillations: Ternary Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48 (2), 857-869.

Treybal, R. E.; Operaciones de Transferencia de Masa, **1980**, Editorial McGraw-Hill, USA.

Incorporación de Fronteras Curvilíneas al Modelo Conceptual

4.1- Introducción

Diversos métodos han sido expuestos por distintos autores para el cálculo de fronteras de destilación estables (que limitan las composiciones del fondo) y fronteras de destilación inestable (que restringen las composiciones del destilado) en mezclas azeotrópicas no ideales. Esta información resulta útil para predecir la secuencia de cortes factibles de obtener en un proceso de destilación batch. En los últimos años adquirieron notable importancia los modelos conceptuales que permiten obtener tanto simulaciones de la operación completa como estimaciones del mínimo reflujo de operación y la mínima cantidad de etapas necesarias para alcanzar una separación especificada. Como ya fue explicado en detalle en el Capítulo 1 de esta tesis, si existen azeótropos, los perfiles de composición en una columna de destilación ternaria no pueden extenderse por cualquier zona del diagrama debido a la existencia de fronteras internas, denominadas *fronteras de destilación*, que dividen el triángulo de composiciones en diferentes *regiones de destilación*. Dichas regiones de destilación contienen “ramilletes” de curvas de residuo (Capítulo 1, Sección 1.2) y están compuestas por un nodo inestable (especie liviana), un nodo estable (especie pesada) y uno o más nodos de tipo saddle (especies intermedias). La Figura 4.1, por ejemplo, exhibe las fronteras y regiones de destilación correspondientes al sistema ternario Acetona-Cloroformo-Metanol. Como puede observarse, existe una frontera inestable (A-M, A-C-M, C-M) que limita las composiciones factibles del destilado y una frontera estable (A-C, A-C-M, M) que limita el camino de las composiciones del hervidor (“still path”). De aquí, la importancia de los modelos conceptuales que permitan reproducir tanto el comportamiento del “still path” en las cercanías de fronteras estables como el de la composición instantánea del destilado que está limitado por fronteras inestables.

Un aspecto interesante que ha sido enfatizado por diversos autores (Poellmann y Blass, 1994; Davydyan et al., 1997; Krolkowski, 2005) es que las fronteras a reflujo total como las ejemplificadas en la Figura 4.1 pueden diferir de las fronteras a reflujo finitos especialmente en los casos de fronteras a reflujo total que presenten una curvatura pronunciada.

Es objetivo de este capítulo presentar un método robusto para la determinación de las fronteras de destilación a reflujo finitos también denominadas fronteras de destilación “pitchfork”.

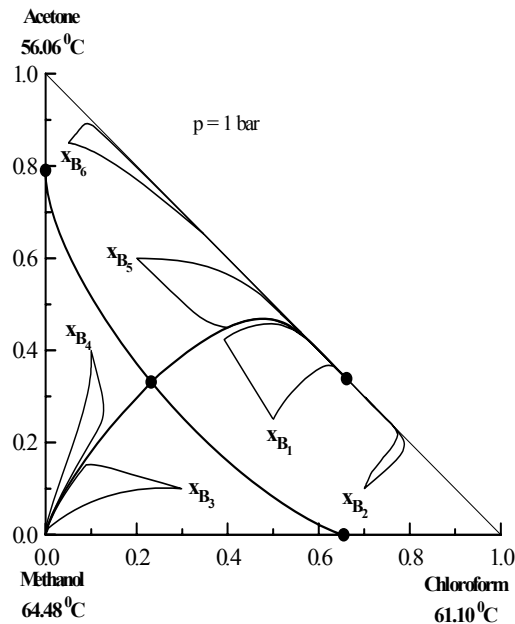


Figura 4.1. Sistema acetona-clorofórmometanol a presión atmosférica. “Still paths” calculados a reflujo cero e infinito para distintas composiciones del hervidor (modelo conceptual).

4.2- Fronteras de destilación “pitchfork”

En el área del diseño conceptual de destilaciones “batch” existen sólo dos contribuciones que incorporan el comportamiento del “still path” en las cercanías de una frontera estable (Salomone y Espinosa, 2000; Espinosa et al., 2005). En este último caso, los mencionados autores presentaron un modelo conceptual para la performance instantánea del rectificador basado en los “cuerpos de rectificación” que puede aplicarse tanto a políticas de operación a reflujo constante como a destilado constante.

Similarmente a la propuesta de Salomone y Espinosa (2000), el modelo conceptual basado en los cuerpos de rectificación puede reproducir el comportamiento del “still path” en las cercanías de una frontera estable restringiendo el tipo de separación factible a la separación “preferida” una vez detectado un cambio en el nodo inestable. Esto puede realizarse calculando simplemente el equilibrio líquido-vapor en cada paso de integración del método. Las fronteras inestables, por otro lado, son estimadas como aproximaciones lineales por tramos una vez calculados los azeótropos del sistema. Aún cuando no incorporan fronteras inestables curvadas, Espinosa et al. (2005) caracterizan las fronteras a partir de una bifurcación del tipo “pitchfork” de los perfiles reversibles.

La Figura 4.2 muestra el cuerpo de rectificación para una determinada composición instantánea del hervidor $x_B = x_S$, un reflujo límite r^* y una composición de destilado $z = x_D^*$ en el caso de una mezcla en la cual x_D está limitada por una frontera de destilación que parte de la acetona y termina en el azeótropo etanol-agua. El triángulo de rectificación “activo”, que aproxima el comportamiento de los perfiles adiabáticos, está formado por: x_D^* (composición del destilado en la frontera de destilación), x_p^{II} (pinch tipo “saddle”) y x_S (composición instantánea del hervidor). La localización de x_D^* está asociada a la aparición de una bifurcación de tipo “pitchfork” en los perfiles reversibles, tal cual puede observarse en el gráfico situado a la derecha (Figura 4.2).

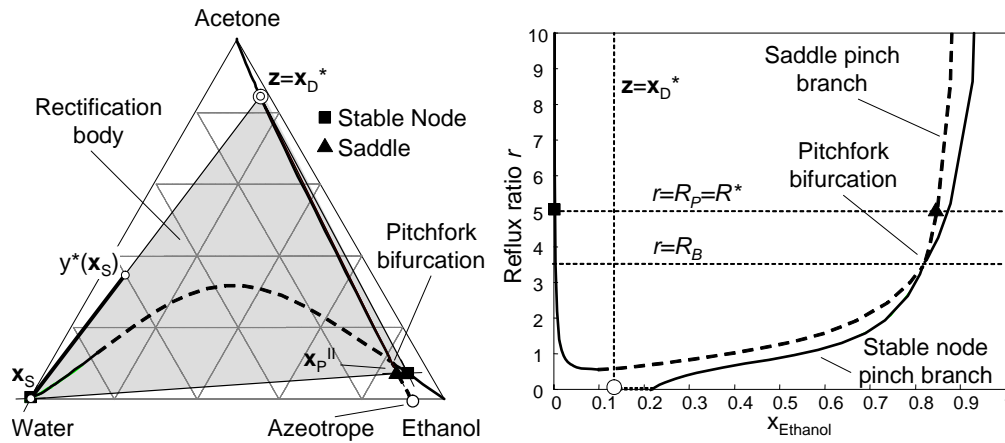


Figura 4.2. Bifurcación de los perfiles reversibles y máxima composición factible en la línea preferida.

Poellmann y Blass (1994) demuestran que las bifurcaciones de tipo “pitchfork” de los perfiles reversibles ocurren en puntos de inflexión de las curvas de residuo conformando una curva de soluciones “pitchfork”. Estos autores proponen un criterio suficiente para determinar los destilados que conforman la frontera de destilación una vez calculados los puntos de inflexión de la curva de residuos.

El sistema metanol-isopropanol-agua puede resultar útil para explicar más claramente el concepto de bifurcación “pitchfork”. La “mezcla” presenta una frontera de destilación inestable formada por el metanol y el azeótropo isopropanol-agua. La Figura 4.3 exhibe perfiles reversibles calculados para distintas composiciones del destilado. En particular, cada destilado pertenece a la línea “preferida” correspondiente a una misma composición del “still” x_B pero a un valor distinto de la relación de reflujo r . La Figura marca además los puntos de pinch controlantes (i.e., aquellos que corresponden al valor apropiado de la relación de reflujo r) y su estabilidad, se trate de un pinch de tipo “saddle” (triángulo rosa) o un pinch de tipo “node” (cuadrado verde). En todos

los casos de la Figura pueden dibujarse dos cuerpos de rectificación: destilado-fondo-nodo 1, destilado-fondo-nodo 2. La composición de fondo constituye un nodo de tipo “saddle” para los ejemplos considerados.

Tanto en la Figura 4.3 (a) como en la (b) pueden apreciarse dos “ramas” de curvas de pinch (una a la cual pertenece el destilado y que denotaremos como “rama de pinch producto”, y otra que no lo contiene y que se denomina “rama de pinch adicional”), cada una de ellas con una zona estable y una región saddle. Especial atención merece el hecho de la determinación de la estabilidad de cada una de estas zonas. En la contribución de Poellmann y Blass (1994), los autores definen al punto de pinch x_p como un punto fijo de la recurrencia explícita $x_{n+1} = \zeta(x_n)$, en la cual se vinculan las fracciones molares x_n y x_{n+1} de dos etapas sucesivas. Esto puede ser expresado formalmente como $x_p = \zeta(x_p)$. Restando estas dos expresiones y aproximando por el primer término de la serie de Taylor, se puede escribir:

$$x_{n+1} - x_p = \zeta(x_n) - \zeta(x_p) \approx \left(\frac{\partial \zeta_i}{\partial x_{n,j}} \right) \Bigg|_{x_p} (x_n - x_p)$$

Resolviendo analíticamente esta expresión, resulta que $x_n - x_p = \lambda^n \nu$, donde λ y ν son los correspondientes autovalores y autovectores de la matriz $\left(\frac{\partial \zeta_i}{\partial x_{n,j}} \right) \Bigg|_{x_p}$, obtenidos de resolver el siguiente sistema de ecuaciones lineales:

$$\lambda \nu = \left(\frac{\partial \zeta_i}{\partial x_{n,j}} \right) \Bigg|_{x_p} \nu$$

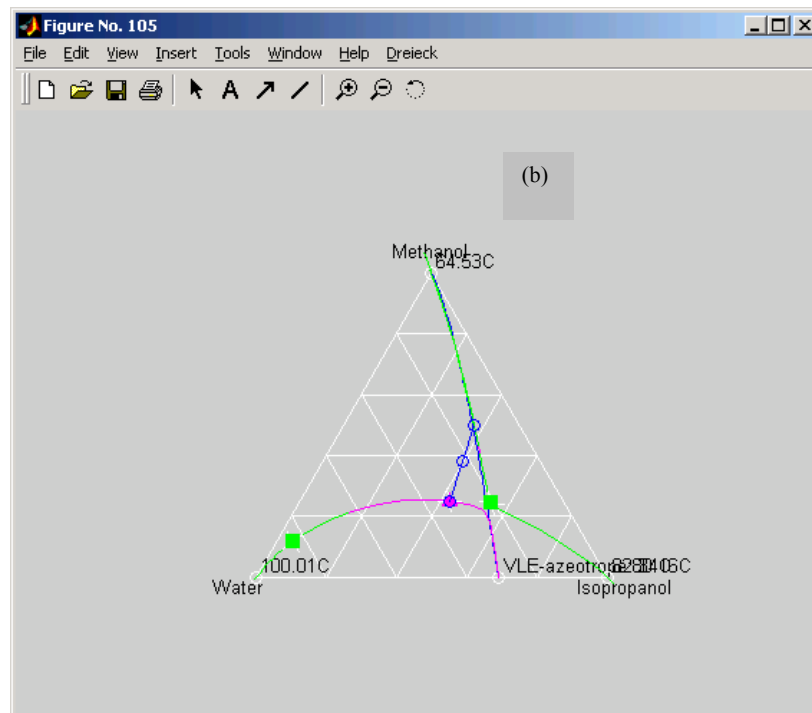
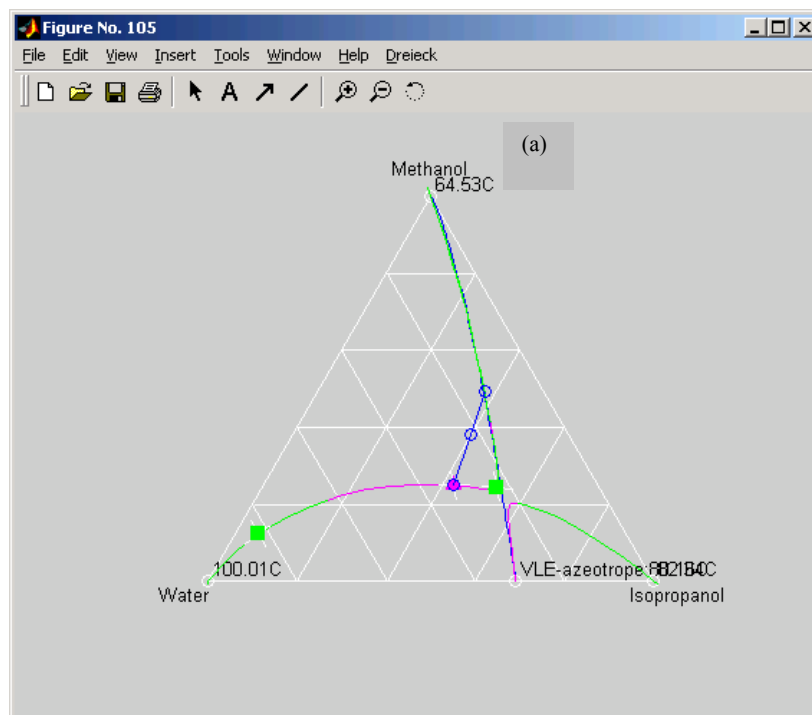
Como es de esperar, la solución general de este sistema es la combinación lineal de todas las soluciones de la forma $x_n - x_p = \lambda^n \nu$, para todos los autovalores y autovectores. Esto es,

$$x_n = x_p + \sum_{i=1}^{C-1} c_i \lambda_i^n \nu_i$$

donde C es el número de componentes de la mezcla. Observando esta última expresión, resulta sencillo analizar la estabilidad de los puntos de pinch, en términos de sus autovalores, si se asume

que las constantes c_i pueden determinarse tal que el perfil de destilación en $n = 0$ pase por un punto “cercano” al punto de pinch. Si a un punto de pinch le corresponden autovalores menores a 1, entonces el pinch es un punto de terminación o un nodo estable y los perfiles de destilación adiabáticos tenderán hacia la composición del pinch, pues en la expresión de la solución general el término de la sumatoria “no influye”. Si algún autovalor fuera mayor a 1, luego el punto de pinch es de tipo “saddle” y los perfiles adiabáticos tendrán la potencia suficiente como para “alejarse” del pinch en la dirección del autovector con autovalor menor a la unidad. En términos más simples, los perfiles adiabáticos representados por los triángulos de rectificación destilado-fondo-nodo 1 y destilado-fondo-nodo 2 parten del destilado, pasan por la composición de fondo y terminan en el nodo 1 o el nodo2, respectivamente. Bausa y Marquardt (1998) proponen un algoritmo tanto para calcular los cuerpos de rectificación como para determinar el cuerpo de rectificación “activo”.

Volviendo al análisis de la Figura 4.3 (a), queda en evidencia que el destilado puede alcanzar tanto el metanol como el agua a partir de la rama de pinch “producto”, mientras que en la Figura 4.3 (b) puede alcanzar el metanol y el isopropanol. Estas dos figuras se obtienen al perturbar ínfimamente la composición del destilado que da origen a la Figura 4.3 (c). Como puede apreciarse claramente, pequeñas modificaciones en la composición de dicho producto, provocan cambios muy abruptos en la forma de la curva de pinch (Figura 4.3 (a-b)). En la Figura 4.3 (c), la “rama de pinch adicional” y la “rama de pinch producto” se intersectan dando lugar a la “bifurcación pitchfork”. Notar que este punto tiene la siguiente particularidad: desde el punto de bifurcación, el destilado puede acceder tanto a cualquiera de las especies puras como al azeótropo isopropanol-agua.



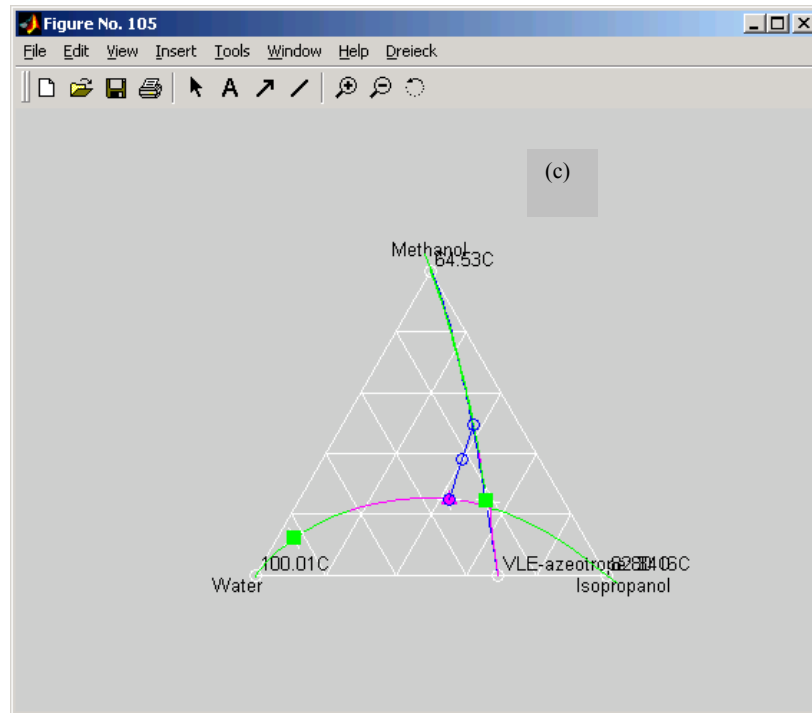


Figura 4.3. Curvas de pinch y puntos de pinch controlantes para diferentes composiciones de destilado: (a) “antes” de producirse la bifurcación de los perfiles reversibles; (b) “después” de producirse la bifurcación de los perfiles reversibles; (c) en la bifurcación de los perfiles reversibles (Espinosa, 2003).

Habiendo analizado detalladamente la bifurcación de los perfiles reversibles en el triángulo de composiciones para el sistema metanol/isopropanol/agua es posible ahora comprender el mismo fenómeno en la gráfica reflujo versus composición del etanol para la “mezcla” acetona-etanol-agua de la Figura 4.2. Note que desde la composición del punto de bifurcación es posible alcanzar la composición del azeótropo etanol-agua, de la acetona, del etanol y del agua.

Un análisis detallado de las Figuras 4.2 y 4.3(c) indica, sin embargo, una sutil diferencia en ambos sistemas. Mientras que para la “mezcla” acetona-etanol-agua el perfil adiabático aproximado por el cuerpo de rectificación es factible dado que la composición instantánea del hervidor se comporta como un nodo estable, el perfil adiabático embebido en el triángulo de rectificación de la “mezcla” metanol-isopropanol-agua no es factible dado que la composición instantánea del hervidor se comporta como un nodo “saddle”. En otras palabras, para este último caso no existe ningún perfil adiabático que parta desde el fondo y alcance la composición del destilado. Este comportamiento está asociado a la aparición de un pinch tangencial caracterizado por una bifurcación del tipo “saddle-node” y fue extensamente estudiado en el capítulo 2 de esta tesis.

La aparición del fenómeno de la bifurcación “pitchfork” conlleva entonces a replantear el

concepto de frontera de destilación, definida ya sea a través del cálculo de sucesivos equilibrios (líneas de destilación, Stichlmair, 1998) o del cálculo de las curvas de residuo (Doherty, 2001). De acuerdo a estos autores, si una columna continua es operada a reflujo total, debe ocurrir que el destilado, fondo y alimentación pertenezcan a una misma región de destilación. Sin embargo, y con el objetivo de ahorrar energía, es común operar a reflujos finitos “cerca” al mínimo. Para estas situaciones, la frontera apropiada a considerar es la frontera de destilación “pitchfork”. Si bien en la mayoría de los casos no existen diferencias significativas entre la frontera de destilación a reflujo total y la “pitchfork”, sí puede ser notable en aquellos sistemas en los cuales la frontera a reflujo total es muy curvada. Tal es el caso, por ejemplo, del sistema acetona-cloroformo-benceno.

La Figura 4.4 muestra los perfiles adiabáticos de las secciones de rectificación y agotamiento de una columna continua para un diseño particular y un reflujo de operación “cerca” al mínimo. En este caso, mientras que la alimentación y el destilado pertenecen a la región de destilación “a reflujo total” donde la acetona es el elemento liviano, la composición de fondo pertenece a la región de destilación donde el cloroformo es el elemento liviano. Más claramente, y para reforzar esta última aseveración, puede observarse en la Figura 4.5 la curva de residuo correspondiente a la composición del fondo de la Figura 4.4. Efectivamente, la curva de residuo parte del cloroformo (nodo inestable), pasa cerca del azeótropo A-C (saddle) y termina en el benceno (nodo estable).

De lo comentado hasta aquí se desprende la importancia de un método eficaz que permita obtener la curva de soluciones “pitchfork” de un sistema, ya que éstas permiten estimar la frontera de destilación “pitchfork”.

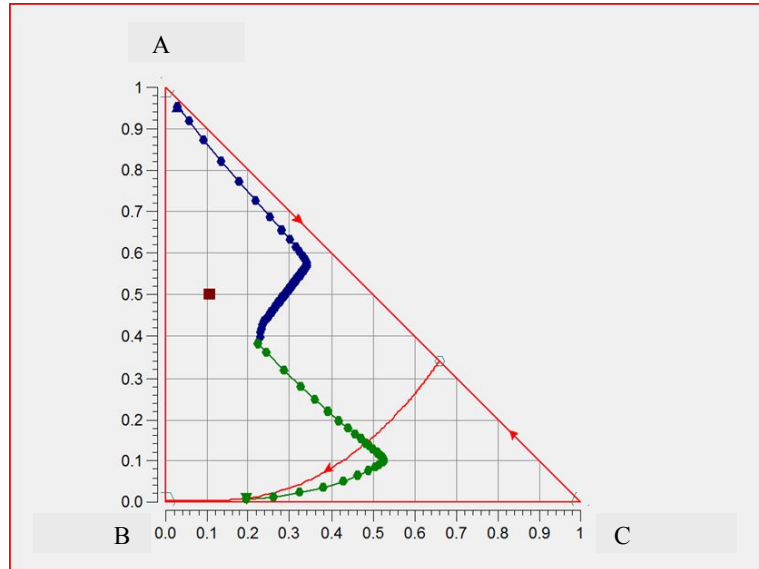


Figura 4.4. Diseño factible (DISTIL) para una composición del “bottom” perteneciente a la region de destilación inferior formada por el cloroformo (especie liviana), el azeótropo A-C (especie intermedia) y el benceno (especie pesada). El destilado correspondiente pertenece a la region de destilación superior.

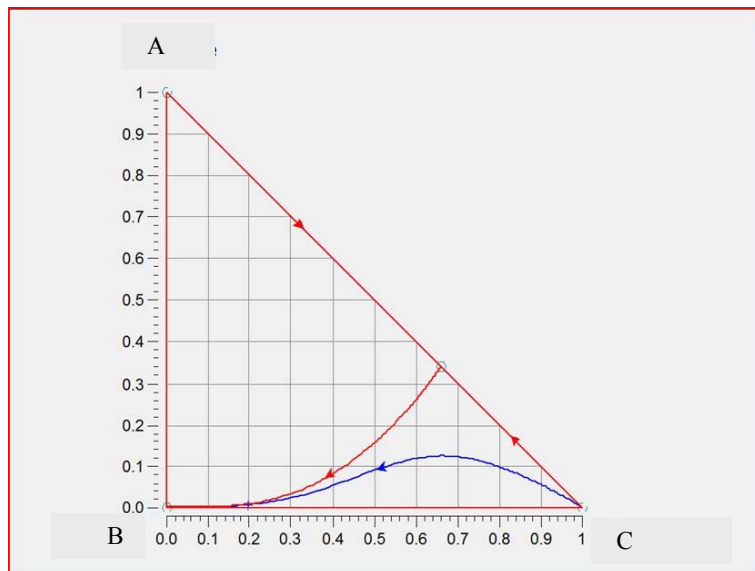


Figura 4.5. Curva de Residuo correspondiente a la composición del “bottom” del diseño factible (DISTIL). La composición pertenece a la región existente entre la frontera de destilación a reflujo total mostrada y la frontera de destilación “pitchfork”.

4.3- Cálculo de la curva de soluciones “pitchfork” y fronteras de destilación “pitchfork”

4.3.1- Fundamentos teóricos

El balance de masa para una dada columna y las ecuaciones de equilibrio correspondientes en el punto de pinch vienen dados por las expresiones (4.1) y (4.2). Ambas ecuaciones corresponden al perfil de rectificación y al de “stripping” respectivamente:

$$-y(x) + \frac{r}{r+1}x + \frac{1}{r+1}z_D = 0 \quad (4.1)$$

$$y(x) - \frac{s}{s+1}x + \frac{1}{s}z_B = 0 \quad (4.2)$$

en donde x es el vector de composiciones líquidas, $y(x)$ es su vapor en equilibrio, r es la relación de reflujo, s es la relación de vaporización y z_D y z_B son los vectores de las fracciones molares del producto, ya sea correspondientes al destilado (D) o al “bottom” (B). De forma más general, estas dos ecuaciones pueden generalizarse en una sola expresión de la siguiente manera:

$$\tau x + (1-\tau)y(x) = z_p \quad (4.3)$$

donde $\tau = -r$ y $z_p = z_D$ para el perfil de rectificación o $\tau = s+1$ y $z_p = z_B$ para el perfil de “stripping” o agotamiento. A partir de la ecuación (4.3) es posible obtener la curva de puntos de pinch, variando el valor de τ entre $-\infty$ y $+\infty$. Como ya fue comentado en la sección anterior para el caso del sistema metanol-isopropanol-agua (Figura 4.3), existen dos ramas de la curva de pinch: una que contiene al producto (rama de pinch “producto”) y otra que no lo contiene (rama de pinch “adicional”). Cuando ambas ramas se intersectan, esto da origen a la bifurcación de tipo “pitchfork” (Krolikowsky, 2005).

Aplicando el teorema de la función implícita a la ecuación (4.3), se obtiene:

$$\tau I(x-y) + (1-\tau)\det(Y)Y^{-1}(x-y) = 0 \quad (4.4)$$

donde I es la matriz identidad e Y es la matriz jacobiana del equilibrio $\left(\frac{\partial y_k}{\partial x_i}\right)$ (Davydyan et al., 1997). Notar que para cada valor de τ en la expresión (4.4), se obtiene una solución “pitchfork”

x y el correspondiente valor de z_p a partir de la ecuación (4.3).

4.3.2- Resolución numérica de la Ecuación (4.4) y del conjunto de soluciones “pitchfork”

En el contexto ya mencionado, esta sección aporta un algoritmo robusto de continuación homotópica secante similar al desarrollado por Aguirre y Espinosa (1996) para calcular perfiles reversibles. En el caso considerado en este capítulo, el algoritmo de continuación resuelve la Ecuación (4.4) en la etapa de corrección. La metodología propuesta permite la obtención del “set” completo de soluciones “pitchfork” y las correspondientes composiciones de destilado que conforman la frontera de destilación “pitchfork” de un sistema ternario.

Centraremos primero nuestra atención en la resolución numérica de la Ecuación (4.4) que constituye la etapa “de corrección” de un algoritmo de continuación homotópica propuesto para determinar el “path” completo de soluciones “pitchfork”. Dado su robustez, se adopta aquí también el algoritmo de memoria mejorada (Shacham, 1989) para resolver localmente el sistema de ecuaciones.

Cabe remarcar que la ecuación (4.4) representa en forma vectorial un sistema de ecuaciones con incógnitas x y τ ; esto es, 4 variables desconocidas y tres ecuaciones. Por lo tanto, para poder resolver el sistema, una de las variables del problema debe mantenerse constante. En nuestro caso, se selecciona como pivote una de las componentes del vector de fracciones molares. Si además se utiliza el hecho de que la suma de las fracciones molares debe ser igual a 1, la ecuación (4.4) se reduce a sólo dos ecuaciones con dos incógnitas: x_i , siendo $i = 1, 2$ o 3 (dependiendo de cual sea la componente que se haya decidido fijar), y τ .

A manera de ejemplo, supongamos que se ha decidido fijar la variable x_3 . Sean x_2 la variable

iteradora del método e $Y^{-1} = \begin{bmatrix} \tilde{y}_{11} & \tilde{y}_{12} \\ \tilde{y}_{21} & \tilde{y}_{22} \end{bmatrix}$ la inversa de la matriz jacobiana del equilibrio, luego

$x_1 = 1 - x_2 - x_3$ y el sistema (4.4) se transforma

$$\tau(x_1 - y_1) + (1 - \tau) \det(Y) [\tilde{y}_{11}(x_1 - y_1) + \tilde{y}_{12}(x_2 - y_2)] = 0 \quad (4.5)$$

$$\tau(x_2 - y_2) + (1 - \tau) \det(Y) [\tilde{y}_{21}(x_1 - y_1) + \tilde{y}_{22}(x_2 - y_2)] = 0 \quad (4.6)$$

De la ecuación (4.6) se obtiene el valor de τ , que es utilizado en la ecuación (4.5) para definir la función de error de memoria mejorada.

Habiendo propuesto ya un método de resolución del sistema local de ecuaciones, es posible definir las principales etapas del algoritmo de continuación homotópica secante:

Etapla 0. (Inicialización) Dado que para un azeótropo se verifica que $x = y(x)$, éste constituye el primer punto del “path” de soluciones “pitchfork” dado que $x = y(x)$ es una solución trivial del sistema de ecuaciones (4.4). A partir de esta solución trivial es posible obtener otra solución a partir de una etapa inicial de predicción y de corrección:

- i) Etapa de Predicción Inicial: predecir una nueva solución pitchfork resolviendo el problema de autovalores en el azeótropo, y realizando un movimiento infinitesimal en la dirección del autovector que no sea paralelo al eje binario del simplex de composiciones. Esto es, se elige como solución inicial a_0 a algún punto “próximo” al azeótropo y que esté sobre la única dirección d_0 que ingresa dentro del simplex. A fin de poder resolver la Ecuación (4.4) se fija aquella componente que haya variado más a lo largo del autovector. Adicionalmente, como el método requiere de un intervalo de búsqueda inicial, el otro extremo b_0 se obtiene perturbando la solución inicial a_0 . Así, se ha encontrado un intervalo inicial $[a_0, b_0]$ para memoria mejorada.
- ii) Etapa de Corrección Inicial: dado el intervalo de búsqueda inicial $[a_0, b_0]$, calcular el jacobiano del equilibrio en cada una de dichas composiciones. De esta manera puede obtenerse el valor de τ correspondiente a cada una de ellas, a partir de una de las ecuaciones presentadas en el sistema (4.4). Utilizando la ecuación restante, se calcula la función de error para a_0 y b_0 y puede inicializarse memoria mejorada. En esta primera implementación del método, el algoritmo provee una solución “pitchfork” x_{bif}^0 . A partir de la ecuación (4.3), obtener z_p^0 .

Etapla 1. (Predicción) Determinar la nueva dirección de búsqueda $d_i = x_{bif}^{i-1} - x_{bif}^{i-2}$. La estimación de la solución a_i debe ubicarse a partir de x_{bif}^{i-1} en la dirección d_i . Fijar como pivote aquella componente que haya variado más a lo largo de la dirección d_i y determinar b_i .

Etapla 2. (Corrección) Implementar memoria mejorada, de manera tal de obtener x_{bif}^i y z_p^i .

Etapla 3. (Criterio de terminación) El algoritmo finaliza cuando alguna de las composiciones, ya

sean las bifurcaciones “pitchfork” x_{bif}^i o los destilados correspondientes z_p^i , no pertenezcan al simplex de composiciones.

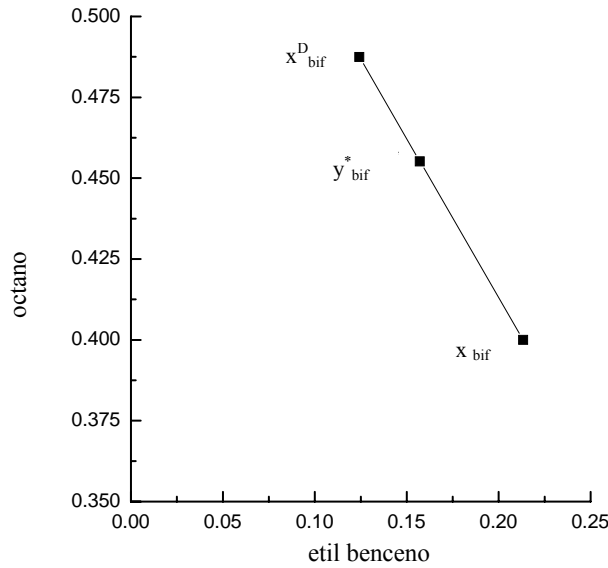


Figura 4.6. En cada iteración, el algoritmo provee de la composición de la bifurcación x_{bif} y del valor de $\tau = -r$, permitiendo el cálculo de $z_p = x_{bif}^D$.

Como se observa en la Figura 4.6 para el sistema octano/etilbenceno/2-etoxietanol, el algoritmo de continuación homotópica calcula en cada iteración tanto la composición “pitchfork” como el destilado “pitchfork”, siendo éste un punto sobre la frontera de destilación.

Es importante destacar algunas cuestiones a tener en cuenta en el algoritmo previamente detallado:

- El sistema de ecuaciones (4.4) está sujeto a modificaciones que dependen de la componente que se haya seleccionado como pivote. Para ver esto más claramente, observar que si se fija la componente x_1 , el sistema a resolver será:

$$\tau(x_2 - y_2) + (1 - \tau) \det(Y) [\tilde{y}_{11}(x_2 - y_2) + \tilde{y}_{12}(x_3 - y_3)] = 0 \quad (4.7)$$

$$\tau(x_3 - y_3) + (1 - \tau) \det(Y) [\tilde{y}_{21}(x_2 - y_2) + \tilde{y}_{22}(x_3 - y_3)] = 0 \quad (4.8)$$

que es radicalmente diferente al propuesto en las ecuaciones (4.5) y (4.6), cuando el pivote era x_3 .

- Notar, en consecuencia, que la matriz jacobiana del equilibrio Y utilizada en la resolución de la ecuación (4.4) debe modificarse en cuanto se modifica la variable que se elige como pivote en el sistema. Esto es, de acuerdo a lo explicado en la Sección 2.3 del Capítulo 2 de esta tesis, como el cálculo del jacobiano se efectúa a partir de la matriz de derivadas analíticas $\left(\frac{\partial f_{c,i}}{\partial x_j}\right)$ pero teniendo en cuenta que la suma de las fracciones molares debe ser igual a 1, se sustrae la c -ésima columna de las restantes columnas de la matriz, para obtener derivadas físicamente correctas. A manera de ejemplo, si se decidiera en el algoritmo tomar como pivote a la componente x_3 (especie pesada) del vector de composiciones x , el jacobiano se obtendría de la siguiente manera:

$$Y = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_{3,1}}{\partial x_1} - \frac{\partial f_{3,1}}{\partial x_3} & \frac{\partial f_{3,1}}{\partial x_2} - \frac{\partial f_{3,1}}{\partial x_3} \\ \frac{\partial f_{3,2}}{\partial x_1} - \frac{\partial f_{3,2}}{\partial x_3} & \frac{\partial f_{3,2}}{\partial x_2} - \frac{\partial f_{3,2}}{\partial x_3} \end{bmatrix}$$

mientras que si se mantuviera constante la componente x_1 (especie liviana), el jacobiano del equilibrio se calcularía como:

$$Y = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_{1,2}}{\partial x_2} - \frac{\partial f_{1,2}}{\partial x_1} & \frac{\partial f_{1,2}}{\partial x_3} - \frac{\partial f_{1,2}}{\partial x_1} \\ \frac{\partial f_{1,3}}{\partial x_2} - \frac{\partial f_{1,3}}{\partial x_1} & \frac{\partial f_{1,3}}{\partial x_3} - \frac{\partial f_{1,3}}{\partial x_1} \end{bmatrix}$$

Esta modificación es fundamental para que el sistema resuelto en cada iteración sea realmente el adecuado.

- El algoritmo implementado es una variante del método de continuación homotópica desarrollado por Aguirre y Espinosa (1996) para la determinación de curvas de pinch tanto para sistemas ideales como para sistemas azeotrópicos. El algoritmo IDSS utilizado por los mencionados autores en la etapa de corrección mostró ser un método robusto ya que está basado en las características geométricas del problema y puede ser inicializado en cualquier región del simplex de composiciones. Para mayor información respecto del

método remitirse al paper correspondiente. La combinación del IDSS y el método de continuación homotópica permite hallar soluciones múltiples correspondientes a las distintas ramas de la curva de pinch, si existieran. Además, los autores proponen un control en la longitud del paso en la etapa de predicción de manera que no se produzca un “jump” o “salto” de una rama de pinch a la otra o la pérdida de una porción de la curva solución. Este control se realiza a través de la definición de un ángulo de giro ideal θ_{ideal} y un ángulo de giro local $\theta_i = \cos^{-1}[T_{i-1}.T_i]$, donde T_i es el vector secante unitario en la iteración i (iteración actual) y T_{i-1} es el vector secante unitario en la iteración $i-1$ (iteración anterior). Si Δs_{i-1} es la longitud del paso en la iteración anterior, se define $\Delta s_i = \Delta s_{i-1}\beta = \Delta s_{i-1}\left(\frac{\theta_{ideal}}{\theta_i}\right)$. Estos controles pueden también ser implementados para la resolución del presente problema.

4.3.3- Implementación del algoritmo para el caso de dos sistemas ternarios

Se han seleccionado dos sistemas ternarios con características diferentes, a manera de ejemplos: el sistema acetona-cloroformo-benceno, que posee una frontera de destilación estable, y el sistema octano/2-etoxietanol/etilbenceno, que posee una frontera de destilación inestable. A través del software CBD Toolkit, fueron calculadas las composiciones de los azeótropos en cada caso. El primer sistema presenta un azeótropo binario entre la acetona y el cloroformo, de composición [0.3385 0.6615 0], mientras que el segundo sistema presenta dos azeótropos binarios: uno entre el octano y el 2-etoxietanol, de composición [0.6003 0.3997 0] y otro entre el 2-etoxietanol y el etilbenceno, de composición [0 0.4697 0.5303]. La Figura 4.7 muestra el mapa de curvas de residuo del sistema acetona-cloroformo-benceno a presión atmosférica (101.3 kPa) y la curva de soluciones “pitchfork” con su correspondiente frontera de destilación “pitchfork”, ambas obtenidas a partir de la implementación del algoritmo descrito en la Sección 4.3.2. La Figura 4.8 muestra la misma información para el caso del sistema octano-etoxietanol-etil benceno.

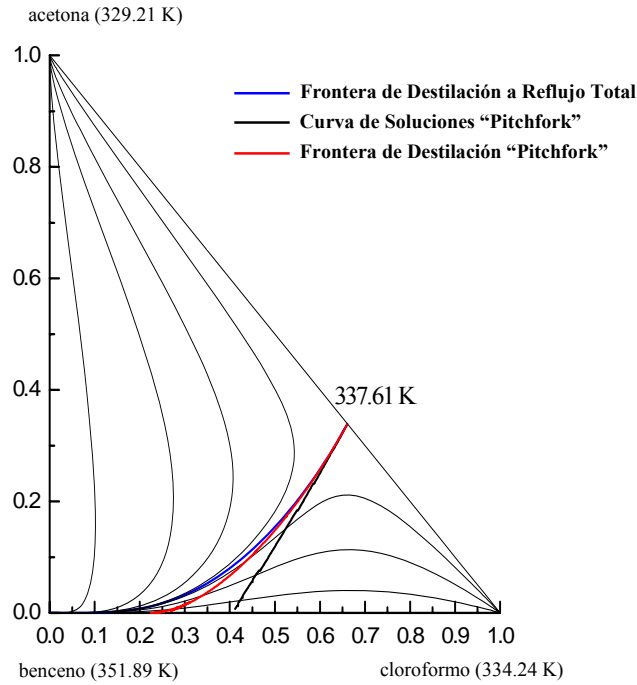


Figura 4.7. Mapa de curvas de residuo para el sistema acetona-cloroformo-benceno. Curva de soluciones “pitchfork” y frontera de destilación “pitchfork”.

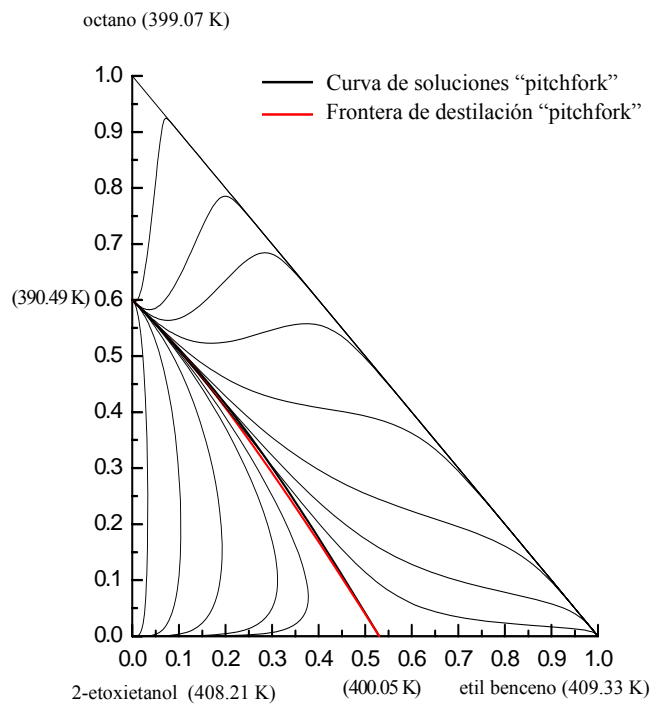


Figura 4.8. Mapa de curvas de residuo para el sistema octano-etoxietanol-etil benceno. Curva de

soluciones “pitchfork” y frontera de destilación “pitchfork”.

4.4- Referencias

- Aguirre, P.; Espinosa, J. A Robust Method To Solve Mass Balances in Reversible Column Sections. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 559-572.
- Bausa J.; Watzdorf, R. V.; Marquardt, W. Shortcut methods for nonideal multicomponent distillation: 1. Simple columns. *AIChE Journal* **1998**, 44 (10), 2181-2198.
- Davydyan, A.G.; Malone M.F.; Doherty, M.F. Boundary Modes in a Single Feed Distillation Column for the Separation of Azeotropic Mixtures. *Theor Found Chem Eng.*, **1997**, 31, 327-338.
- Doherty, M.F.; Malone, M.F. Conceptual Design of Distillation Systems, **2001**, *Editorial McGraw-Hill*, New York.
- Espinosa, J.; Salomone, E. **CBD Toolkit 3.0**. Copyright © **2001**.
- Espinosa, J. Reporte interno en RWTH Aachen, Alemania (2003).
- Espinosa, J.; Brueggemann, S.; Marquardt, W. Application of the Rectification Body Method to Batch Rectification. In: *ESCAPE-15 2005*, L. Puigjaner and A. Espuña, Eds., Elsevier, 757-762.
- Krolikowski, L. Determination of Distillation Regions for Non-Ideal Ternary Mixtures. *AIChE Journal*, **2006**, 52(2), 532-544.
- Poellmann, P.; Blass, E. Best Products of Homogeneous Azeotropic Distillations. *GAS separation & purification* **1994**, 8 (4), 194-228.
- Salomone, E.; Espinosa, J. Conceptual Dynamic Models for the Design of Batch Distillations. *AIChE Symposium Series*, **2000**, 96, 342-345.
- Shacham, M. An Improved Memory Method for the Solution of a Nonlinear Equation. *Chem. Eng. Sci.* **44**, 7 **1989**, 1495-1501.
- Stichlmair, J.; Fair J. Distillation: Principles and Practises, **1998**, *Editorial Wiley-VCH*, Canadá.

Contribuciones de la Tesis y Trabajos Futuros

5.1- Introducción

En este trabajo de tesis, se han abordado diferentes aspectos claves relacionados con la determinación de la mínima demanda de energía asociada a un proceso de destilación “batch”. Con este objetivo en mente, ha sido tomada en cuenta la operación a mínimo reflujo de una columna de infinita etapas, lo cual permite que se realice la separación de una determinada mezcla utilizando la mínima demanda de energía posible. Además, ha sido considerada la aparición de ciertos fenómenos que afectan la mínima demanda de energía y la factibilidad de los productos a obtener: los pinch tangenciales y las fronteras de destilación. Estas particularidades fueron abordadas a través de dos herramientas matemáticas: las bifurcaciones de tipo “saddle-node” y “pitchfork”. Una revisión minuciosa del estado del arte ha permitido detectar el escaso desarrollo de estos aspectos en el área de la destilación discontinua o “batch”, y en eso se ha centrado este trabajo de investigación.

En este capítulo se estudia el sistema ternario Acetona-Metanol-Etanol mediante el software **CBD Toolkit** (**C**onceptual **B**atch **D**istillation **T**oolkit, Espinosa y Salomone (2001)). El software mencionado, que implementa todos los algoritmos necesarios para el modelado conceptual de destilaciones batch (ver **Sección 1.5**), servirá como marco tanto para enfatizar las contribuciones más relevantes de esta tesis como para proponer algunos trabajos futuros relacionados.

5.2- Análisis del sistema ternario Acetona-Metanol- Etanol con CBD Toolkit

Las Figuras 5.1 y 5.2 muestran los resultados obtenidos mediante la implementación del software para el cálculo de azeótropos y el análisis topológico del sistema acetona-metanol-etanol. La mezcla en estudio presenta sólo un azeótropo binario formado por la acetona y el metanol, que se comporta como un nodo inestable o especie liviana. El sistema ternario posee una sola región de destilación (ver Figura 1.16), aún cuando el subsistema acetona-

metanol presenta dos regiones de destilación. En la Figura 5.3 puede apreciarse que la cantidad de acetona contenida en la alimentación inicial puede obtenerse como azeótropo A-M. El correspondiente avance de rectificación es del 38%. La alimentación considerada para efectuar las máximas separaciones factibles es $x_B = [0.3 \ 0.4 \ 0.3]$.

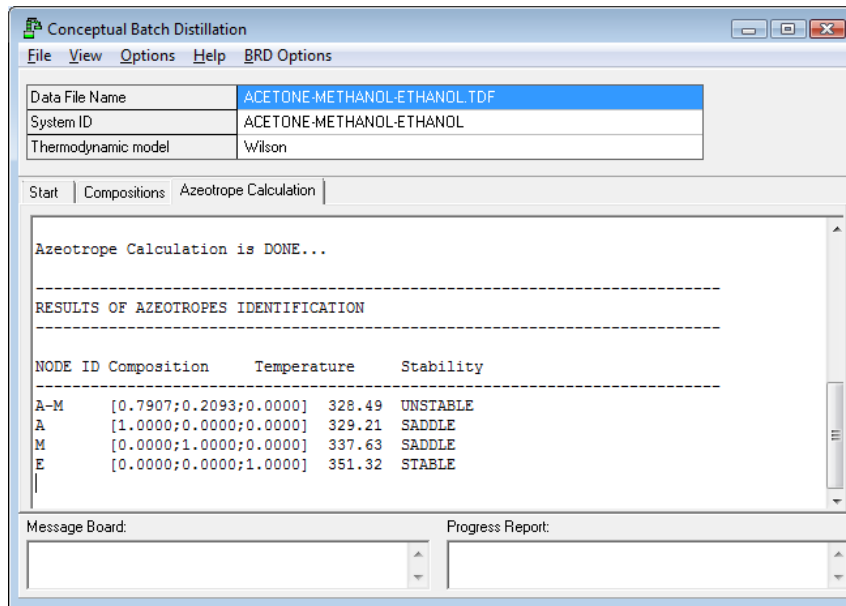


Figura 5.1. Cálculo de azeótropos.

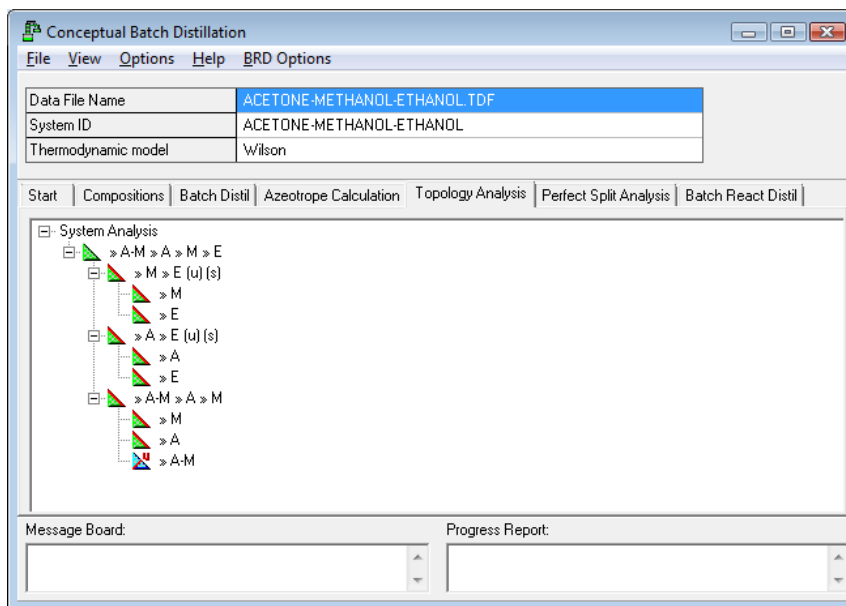


Figura 5.2. Análisis de las regiones de destilación.

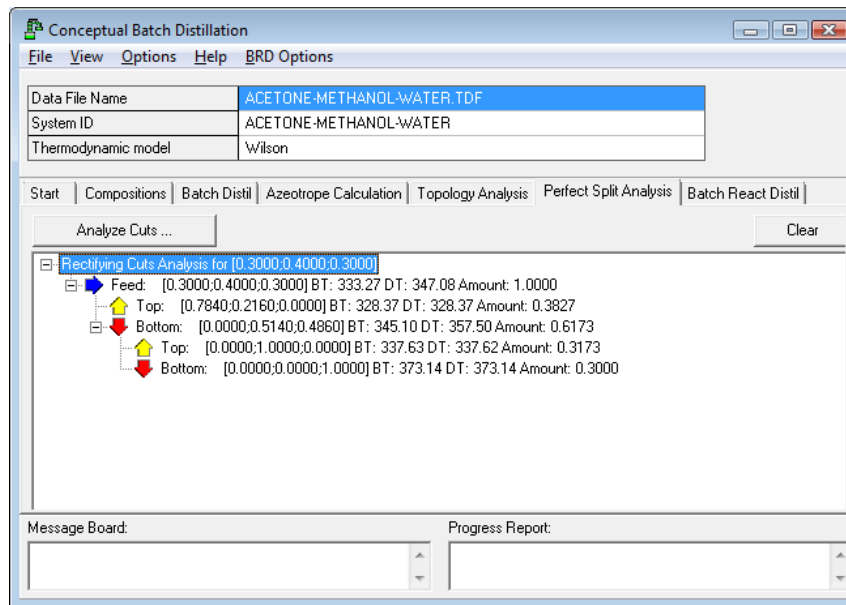


Figura 5.3. Máxima separación factible para x_B .

5.3- Curva de mínima energía y máximo avance de rectificación deseado correspondiente al primer corte

La Figura 5.4 muestra la curva de mínima demanda de energía, definida por un conjunto de mínimos reflujos instantáneos necesarios para mantener la composición del destilado a un determinado valor constante prefijado. El avance de rectificación es utilizado en lugar del tiempo como la variable independiente que controla el proceso. La composición de destilado seleccionada corresponde a aquella correspondiente al azeótropo binario entre la acetona y el metanol (Ver Figura 5.5 (a)). En la Figura 5.5 (b) se aprecia claramente que es necesario un reflujo de 35 para un avance de rectificación del 37%. Rectificando un 34% de la cantidad inicial de alimentación, por otra parte, se espera un valor máximo de reflujo de 10; luego se adopta una recuperación $\eta_{cut\#1} = 0.34$ para el primer corte.

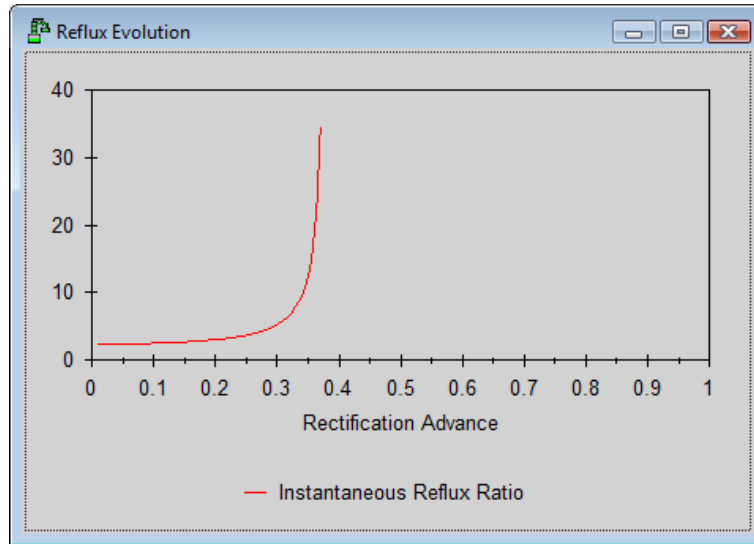


Figura 5.4. Curva de mínima energía para el primer corte.

The software interface displays the following data in the 'Batch Distil' tab:

	Feed	Bottom	Top	Product	Recovery
Acetone	0.3		0.7898		
Methanol	0.4		0.2102		
Ethanol	0.3		0		

Additional interface elements include: Data File Name: ACETONE-METHANOL-ETHANOL.TDF; System ID: ACETONE-METHANOL-ETHANOL; Thermodynamic model: Wilson. A summary button (Σ) is located below the table. The Message Board and Progress Report sections are empty.

Figura 5.5 (a). Composición de destilado prefijada como una variable de diseño para el primer corte.

El primer corte intermedio es realizado bajo una política mixta (reflujo variable y composiciones de destilado variables) de manera tal que la composición instantánea de destilado correspondiente a una fracción molar instantánea del “still” se localiza en la intersección entre la línea de equilibrio y el eje binario entre la acetona y el metanol. No se permiten trazas de etanol en el producto destilado. Además de la composición del “still”, sólo una variable de diseño (i.e., la recuperación de la acetona en el destilado) se necesita para aplicar el modelo conceptual (Ver Figura 5.7). La Figura 5.8 muestra los balances globales para la “separación preferida”. La recuperación de acetona como producto destilado σ_A^D fue fijada en 95%.

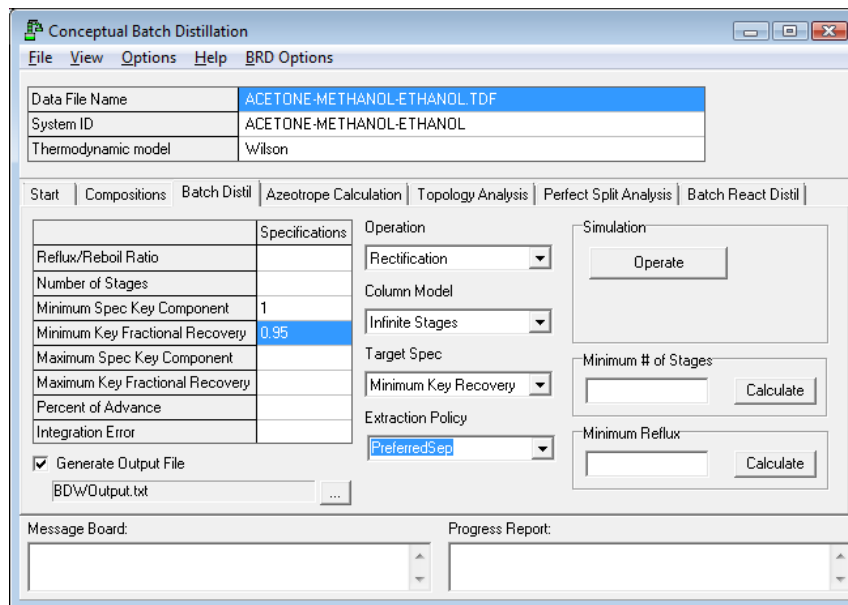


Figura 5.7. Recuperación fraccional de la especie liviana como variable de diseño para el corte intermedio.

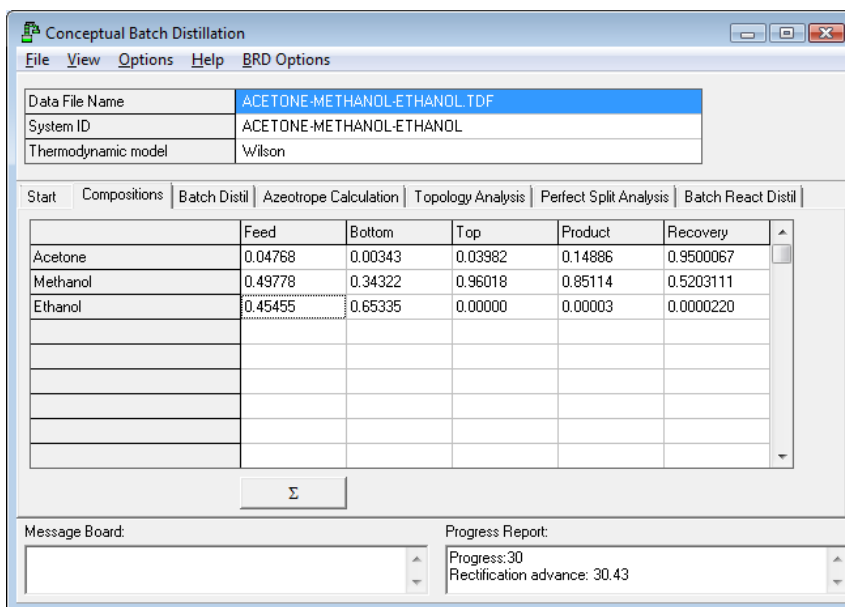


Figura 5.8. Balances globales correspondientes al primer corte intermedio.

5.5- Resultados Globales

Las Figuras 5.9(a-d) resumen los resultados de la operación global de una columna de rectificación operada mediante un proceso de destilación “batch” o “por lotes”.

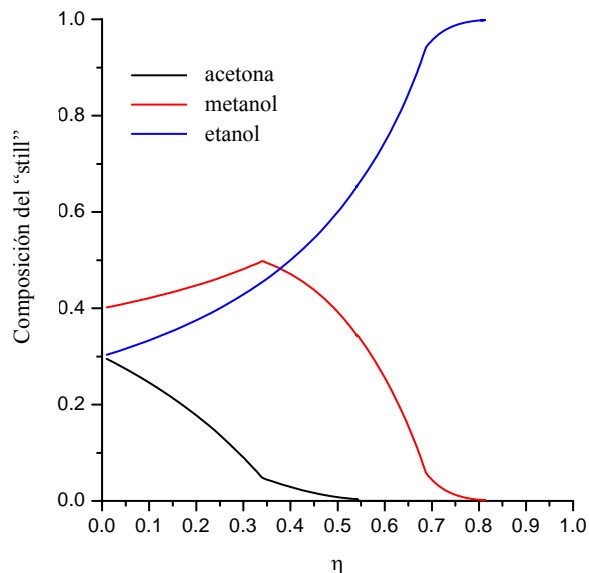


Figura 5.9(a). Composiciones del “still” vs. avance de rectificación para la operación completa que consta de: primer corte, primer corte intermedio, segundo corte y segundo corte intermedio.

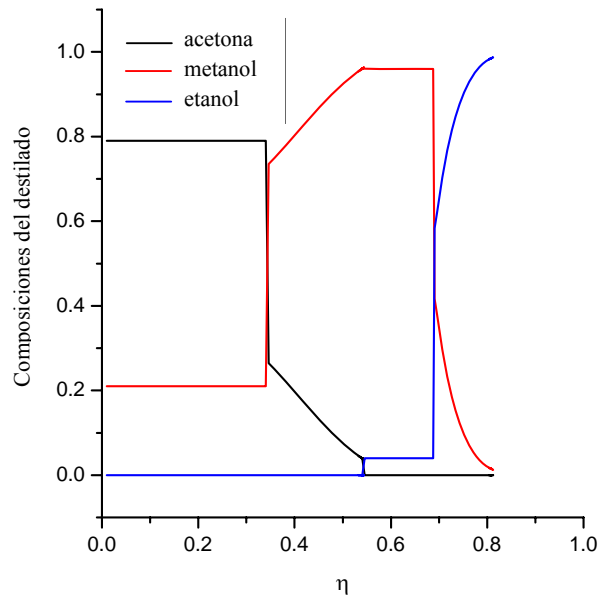


Figura 5.9(b). Composiciones de destilado vs. avance de rectificación para la operación completa que consta de: primer corte, primer corte intermedio, segundo corte y segundo corte intermedio.

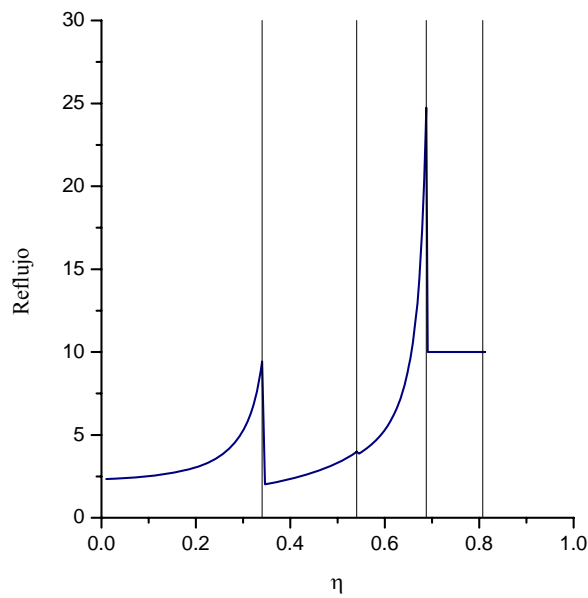


Figura 5.9(c). Reflujo vs. avance de rectificación para la operación completa que consta de: primer corte, primer corte intermedio, segundo corte y segundo corte intermedio.

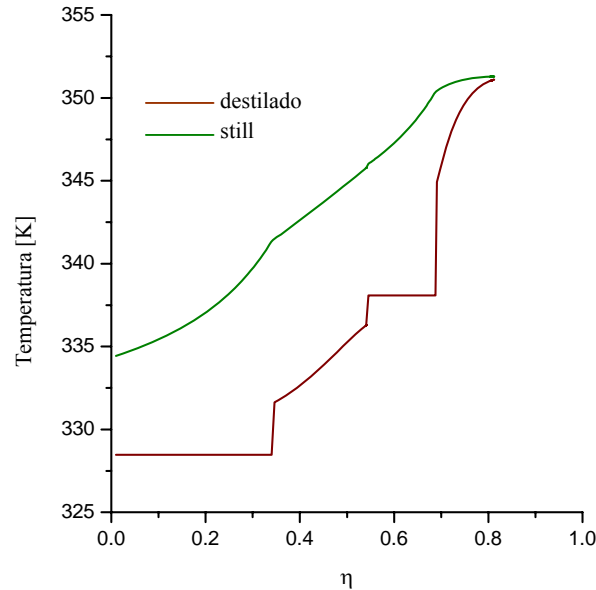


Figura 5.9(d). Temperatura del “still” y del destilado vs. avance de rectificación para la operación completa que consta de: primer corte, primer corte intermedio, segundo corte y segundo corte intermedio.

La Tabla 5.1 presenta los balances molares para la operación completa que consiste en dos cortes principales y dos cortes intermedios. Los cálculos fueron realizados para un caso base de 100 kmol correspondientes a la alimentación inicial del proceso.

Es de destacar que con la política de reflujo propuesta, la recuperación de la acetona (como azeótropo A-M) es de aproximadamente 89.5% mientras que la recuperación de metanol en el segundo corte es de 35.3%. Este valor está alejado del valor máximo factible, $\sigma_{MeOH}^{\max} = 79.3\%$ (Ver Figura 5.3). La cantidad de etanol recuperada en el hervidor al final de la operación es de 64%.

	Alimentación	Primer Corte	Primer Corte Intermedio	Segundo Corte	Segundo Corte Intermedio	Residuo
Cantidad	100.0000	34.0000	20.0838	14.6932	11.9928	19.2302
Recuperación Fraccional		$\sigma_A^D = 0.895$		$\sigma_M^D = 0.353$		$\sigma_E^B = 0.640$
Máxima Recuperación Factible		$\sigma_A^{D,\max} = 1.000$		$\sigma_M^{D,\max} = 0.793$		$\sigma_E^{B,\max} = 1.000$

Tabla 5.1. Balances de masa globales y performance de la operación en términos de las recuperaciones.

5.6- Contribuciones de la Tesis y Trabajos Futuros

El ejemplo desarrollado en las secciones previas permite apreciar el potencial del modelado conceptual de procesos en el diseño de una destilación “batch”.

Tres importantes contribuciones de esta tesis mejoran la capacidad de análisis para el caso de sistemas altamente no ideales:

- Incorporación de pinch tangenciales al modelado conceptual de mezclas binarias.

En el campo de la destilación binaria, este trabajo de investigación se ha centrado en asociar la aparición de “pinch” tangenciales, que afectan la performance instantánea de una columna operada en forma discontinua, con el cálculo del punto de inflexión de la curva de equilibrio y vs. x , y las bifurcaciones de tipo “saddle node” de los perfiles reversibles.

Como se ha detallado en el Capítulo 3 de esta tesis, la composición correspondiente al punto de inflexión de la curva de equilibrio determina dos regiones con comportamientos diferentes: mientras que para composiciones mayores al punto de inflexión el tratamiento es similar al ya expuesto para sistemas ternarios en el Capítulo 2 (ver también Torres y Espinosa, 2009), para composiciones menores, el punto de bifurcación no corresponde a la composición instantánea del hervidor.

Luego de analizadas las distintas alternativas, fue posible explicar en detalle los diferentes regímenes de operación para un rectificador “batch” de infinitas etapas, dependiendo de la región a la cual pertenece la composición del hervidor x_B (Sección 3.12 del Capítulo 3).

La Figura 5.10, ya presentada en el Capítulo 3 de esta tesis, muestra la relación entre el mínimo reflujo instantáneo y el avance de rectificación para el caso del sistema binario estudiado: acetona/agua, considerando una alimentación con 30% de acetona y un avance de rectificación del 30%. La fracción molar de acetona en el producto es 98%. Tal cual puede apreciarse, las curvas de mínima demanda de energía resultan muy diferentes cuando éstas se calculan considerando el modelo conceptual que incorpora la influencia de pinch tangenciales en destilación batch, o cuando se obtienen a través del modelo conceptual que ignora la presencia de los mismos en el sistema, suponiendo que un pinch de tipo “nodo” con composición idéntica a la composición instantánea del hervidor controla la separación. Este hecho enfatiza la relevancia del modelo conceptual presentado en esta tesis.

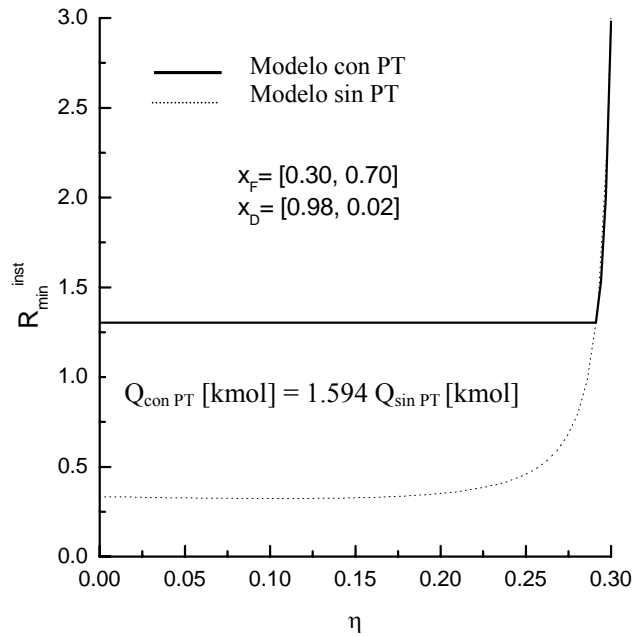


Figura 5.10. Comparación de la performance instantánea de un rectificador batch en términos de la demanda de energía para la mezcla acetona/agua a través de dos modelados conceptuales: uno que considera la presencia de pinch tangenciales (PT) en el sistema, y otro que ignora este fenómeno. Q representa la cantidad de vapor en kmol.

- Incorporación de pinch tangenciales al modelado conceptual de mezclas ternarias.

Sist. Ternario sin Pinch Tangencial

Sist. Ternario con Pinch Tangencial

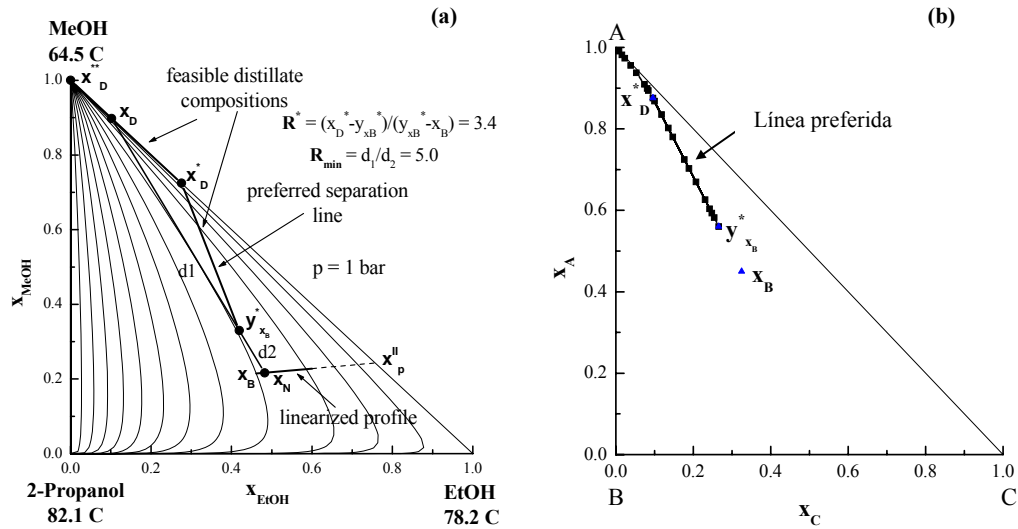


Figura 5.11. Curva de destilados factibles para el caso de: (a) un sistema ternario sin pinch tangencial; (b) un sistema ternario con pinch tangencial.

La Figura 5.11 muestra la curva de destilados factibles para el sistema MeOH/EtOH/2-Propanol (sin pinch tangencial) y para el sistema A/C/B (con pinch tangencial), para una dada composición instantánea x_b del hervidor, diferente en cada caso. A diferencia de lo que ocurre en la Figura 5.11 (a), en la Figura 5.11(b) se observa que el máximo destilado factible x_D^* sobre la línea preferida no “llega” al eje binario formado por la acetona y el cloroformo (las dos especies más livianas), sino que contiene trazas del benceno (especie pesada). La curva de pinch correspondiente a esta composición límite de destilado presenta una bifurcación de tipo “saddle-node” en x_b que determina la aparición del pinch tangencial (Capítulo 2, Sección 2.8.2). Notar además que para valores de reflujo mayores al de bifurcación (valor del reflujo asociado a x_D^*), la separación está controlada por pinch tangenciales cuyos destilados se ubican sobre una trayectoria curva. El modelo conceptual propuesto en el Capítulo 2, Sección 2.6 de esta tesis reemplaza al modelo basado en la invariancia de un pinch controlante de tipo “saddle” válido para sistemas ideales y sistemas no ideales sin pinch tangenciales (Capítulo 2, Sección 2.2, etapa ii)) y enfatiza la variación de la composición de los pinch tangenciales controlantes a distintos valores de $r \geq r^{bif}$.

- Desarrollo de un nuevo algoritmo, sencillo de implementar, que permite modelar las fronteras de destilación curvilíneas en lugar de utilizar aproximaciones lineales calculadas a partir de los azeótropos y el análisis topológico del sistema. Por el momento, esto fue analizado sólo para el caso de mezclas ternarias (Ver Figuras 5.1 y 5.2). Tal cual fue explicado en detalle en el Capítulo 4 (Ver Figura 5.12) resulta fundamental el cálculo de las fronteras de destilación “pitchfork” debido a las diferencias significativas que ésta presenta respecto de las fronteras de destilación “a reflujo total” para el caso de sistemas como el de la Figura 5.12, cuya frontera a “reflujo total” es muy curvada.

La importancia de la determinación de las fronteras de destilación radica en que éstas restringen la máxima separación factible de una mezcla en una región de destilación dada. Hasta el momento, sólo se contaba con aproximaciones lineales por tramos de las mismas. Este trabajo de tesis ha logrado mejorar este aspecto, en cuanto a que ha conseguido estimar estas fronteras de manera curvilínea (Ver Figura 5.12).

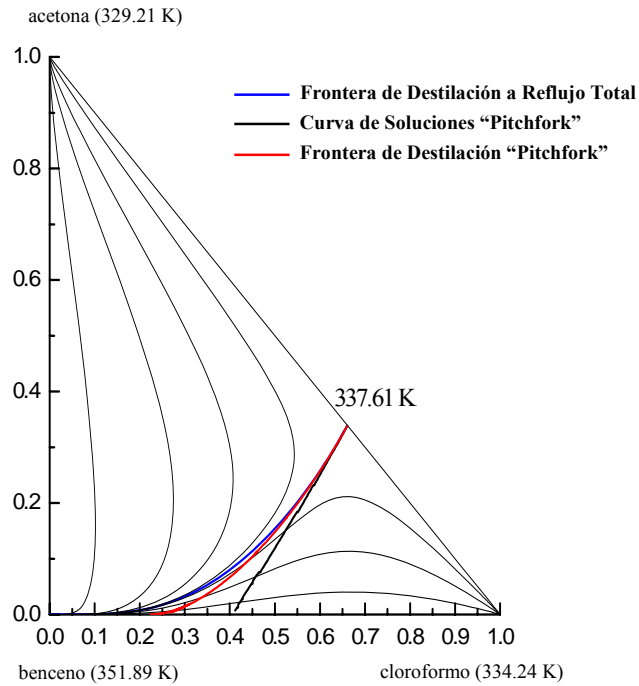


Figura 5.12. Mapa de curvas de residuo para el sistema acetona-cloroformo-benceno. Curva de soluciones “pitchfork” y frontera de destilación “pitchfork”.

En cuanto a los trabajos futuros, se planea incorporar las fronteras de destilación curvilíneas para sistemas que presentan fronteras de destilación de manera de modelar la operación a “separación preferida”, como en el caso del primer corte intermedio del ejemplo desarrollado en este capítulo (“notar que el sistema seleccionado no presenta ninguna frontera”). Para esto será necesario implementar un nuevo algoritmo que proporcione la intersección entre la frontera curvilínea y la línea de “separación preferida”. En este sentido, será necesario resolver el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\tau_B x_B + (1 - \tau_B) y(x_B) = x_D^* = x_D^{*1} \quad (5.1)$$

$$\tau_B I(x_B - y_B) + (1 - \tau_B) \det(Y) Y^{-1}(x_B - y_B) = 0 \quad (5.2)$$

$$\tau_S x_S + (1 - \tau_S) y^*(x_S) = x_D^* = x_D^{*2} \quad (5.3)$$

donde $\tau_B = -R_B$ (Figura 5.13, derecha) y $\tau_s = -R^*$. Notar que las ecuaciones (5.1) y (5.2) determinan la composición del destilado sobre la frontera de destilación mientras que la ecuación (5.3) corresponde a la máxima composición del destilado factible en la línea preferida para valores conocidos de x_s y $y^*(x_s)$.

Otro de los desafíos futuros es la generalización del modelo conceptual al caso de mezclas multicomponentes y el uso de los resultados del modelo conceptual como inicialización de una optimización dinámica rigurosa, a realizarse a través de poderosos resolvedores de ecuaciones (gPROMS y Gams).

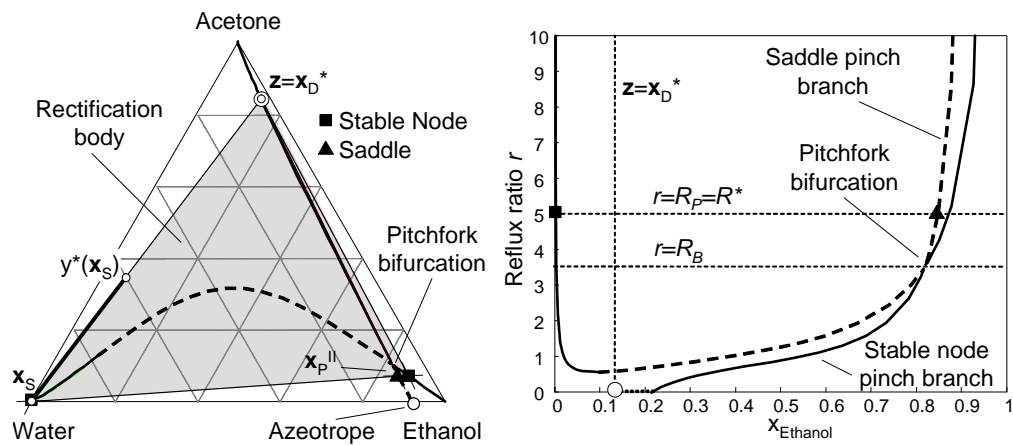


Figura 5.13. Bifurcación de los perfiles reversibles y máxima composición factible en la línea preferida.

5.7- Referencias

Espinosa J.; Salomone, E.; **Conceptual Batch Distillation Toolkit 3.0**, Copyright **2001**.

Brooke, A.; Kendrick, D.; Meeraus, A. GAMS Release 2.25 User's Guide; The Scientific Press: San Francisco, 1988.

Process Systems Enterprise Ltd. (1998). gPROMS advanced user's guide.

Torres, K. A.; Espinosa, J. Incorporating Tangent Pinch Points into the Conceptual Modelling of Batch Distillations: Ternary Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48 (2), 857-869.

Torres, K. A.; Espinosa, J. The influence of Tangent Pinch Points on the Energy Demand of Batch Distillations: Development of a Conceptual Model for Binary Mixtures. *Submitted to Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**.

Parámetros necesarios para el cálculo del equilibrio físico-químico

A-1. Sistema MeOH-IPA-W

A-1.1. Volumen Molar

Sustancia	Volumen Molar ($cm^3 / gmol$)
Metanol	40.729
Isopropanol	76.916
Agua	18.069

A-1.2. Coeficientes de interacción de Wilson

$$W(i, j) = \begin{pmatrix} 0 & -242.76 & -105.9234 \\ 859.450 & 0 & 556.390 \\ 684.0054 & 1294.715 & 0 \end{pmatrix}$$

A-1.3. Coeficientes de Antoine

$$A(i, j) = \begin{pmatrix} 16.57227019 & -3626.55 & -34.29 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ 16.67767019 & -3640.20 & -53.54 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ 16.28837019 & -3816.44 & -46.13 & 0 & 0 & 2 & 0 \end{pmatrix}$$

A-2. Sistema A-C-B

A-2.1. Volumen Molar

Sustancia	Volumen Molar ($cm^3 / gmol$)
Acetona	74.05
Cloroformo	80.67
Benceno	89.41

A-2.2. Coeficientes de interacción de Wilson

$$W(i, j) = \begin{pmatrix} 0 & 116.1171 & 547.0188 \\ -506.8513 & 0 & -208.50 \\ -216.6089 & 148.44 & 0 \end{pmatrix}$$

A-2.3. Coeficientes de Antoine

$$A(i, j) = \begin{pmatrix} 71.3031 & -5952 & 0 & -8.53128 & 7.82393E-6 & 2 & 0 \\ 73.7058 & -6055.60 & 0 & -8.91890 & 7.74407E-6 & 2 & 0 \\ 169.650 & -10314.8 & 0 & -23.5895 & 2.09442E-5 & 2 & 0 \end{pmatrix}$$

Apéndice B

Códigos (en Matlab) utilizados para calcular los coeficientes de actividad, presión de vapor y derivadas analíticas

Modelo utilizado para el cálculo de los coeficientes de actividad: Wilson.

B-1. Coeficientes de actividad

Entradas: t, Temperatura; x, Fracción molar en el líquido; n, Número de componentes.

Salida: g, Coeficientes de Actividad.

```
function g=coefactfunc(t,x,n)
R=1.98;
volmol=vect11;
wilcoef=vect22;
for i=1:n
    for j=1:n
        d(i,j)=(volmol(j)./volmol(i))./(exp(wilcoef(i,j)./(R.*t)));
    end
end

for k=1:n
    for i=1:n
        sum2(k,i)=0;
        h(k,i)=x(i).*d(i,k);
        for j=1:n
            sum2(k,i)=sum2(k,i)+x(j).*d(i,j);
        end
    end
end

for k=1:n
    sum1(k)=0;
    for l=1:n
        sum1(k)=sum1(k)+h(k,l)./sum2(k,l);
    end
end

for k=1:n
    sum3(k)=0;
    for j=1:n
        sum3(k)=sum3(k)+x(j).*d(k,j);
    end
end

for k=1:n
    g(k)=exp(1-log(sum3(k))-sum1(k));
end
```

B-2. Presiones de vapor

Entradas: t, Temperatura; n, Número de componentes.

Salida: VP, Presión de vapor de cada especie.

```
function VP=pressvapfunc(t,n)
ant=vect33;
for i=1:n
    v=ant(i,1)+ant(i,2)./(t+ant(i,3))+ant(i,4).*log(t)+
    +ant(i,5).*t.^ant(i,6)+ant(i,7).*t;
    v=exp(v);
    VP(i)=v;
end
return
```

B-3. Cálculo de $\frac{\partial \gamma_i}{\partial x_j}$

Entradas: t, Temperatura; x, Fracción molar en el líquido; n, Número de componentes.

Salida: DGDX, $\frac{\partial \gamma_i}{\partial x_j}$

```
function dgdx=DGDXfunc(n,t,x)
g=coefactfunc(t,x,n);
dlogGdx=dloggdxfunc(t,x,n);

for i=1:n
    for j=1:n
        dgdx(i,j)=g(i).*dlogGdx(i,j);
    end
end
```

Subrutinas utilizadas: coefactfunc (Ver Apéndice B-1) y dloggdxfunc (Ver Apéndice B-3.1).

B-3.1. Cálculo de $\frac{\partial \log \gamma_i}{\partial x_j}$

Entradas: t, Temperatura; x, Fracción molar en el líquido; n, Número de componentes.

Salida: dloGdx, $\frac{\partial \log \gamma_i}{\partial x_j}$.

```
function dloGdx=dloggdxfunc(t,x,n)
R=1.98;
volmol=vect11;
wilson=vect22;
for i=1:n
    for j=1:n
        d(i,j)= volmol(j)./volmol(i).*exp(-wilson(i,j)./(R.*t));
```

```

end
end

for i=1:n
s(i)=0;
for j=1:n
s(i)=s(i)+x(j).*d(i,j);
end
end
for i=1:n
for j=1:n
sum=0;
for k=1:n
sum=sum + x(k).*d(k,i).*d(k,j)./(s(k).*s(k));
dlogGdx(i,j)=sum-d(i,j)./s(i)-d(j,i)./s(j);
end
end
end
end

```

B-4. Cálculo de $\frac{\partial \gamma_i}{\partial t}$

Entradas: t, Temperatura; x, Fracción molar en el líquido; n, Número de componentes.

Salida: dGdT, $\frac{\partial \gamma_i}{\partial t}$.

```

function dGdT=DGDTfunc(n,t,x)
g=coefactfunc(t,x,n);
dlogGdT=dlGTfunc(t,x,n);
for i=1:n
dGdT(i)=g(i).* dlogGdT(i);
end
dGdT;

```

Subrutinas utilizadas: coefactfunc (Ver Apéndice B-1) y dlGTfunc (Ver Apéndice B-4.1).

B-4.1. Cálculo de $\frac{\partial \log \gamma_i}{\partial t}$

Entradas: t, Temperatura; x, Fracción molar en el líquido; n, Número de componentes.

Salida: dlogGdT, $\frac{\partial \log \gamma_i}{\partial t}$.

```

function dlogGdT =dlGTfunc(t,x,n)
R=1.98;
volmol=vect11;
wilson=vect22;
for i=1:n
for j=1:n
d(i,j)= (volmol(j)./volmol(i)).*exp(-wilson(i,j)./(R.*t));
dp(i,j)=d(i,j).*wilson(i,j)./(R.*t.*t);
end
end
for i=1:n
s(i)=0;

```



```

dsdt(i)=0;
for j=1:n
    s(i)=s(i)+x(j).*d(i,j);
    dsdt(i)=dsdt(i)+x(j).*dp(i,j);
end
end
for i=1:n
    sum=0;
    for j=1:n
        sum=sum+x(j)./s(j).*(dp(j,i)-d(j,i)./s(j).*dsdt(j));
        dlogGdT(i)=-1./s(i).*dsdt(i)+sum;
    end
end
return

```

B-5. Cálculo de $\frac{\partial p_i^0}{\partial t}$

Entradas: t, Temperatura; n, Número de componentes.

Salida: dVPdT, $\frac{\partial p_i^0}{\partial t}$.

```

function dVPdT=dVPfunc(t,n);
dlogvp= DlogVPfunc(t,n);
VP=pressvapfunc(t,n);

for i=1:n
    dVPdT(i)=dlogvp(i).*VP(i);
end
dVPdT;

```

Subrutinas utilizadas: pressvapfunc (Ver Apéndice B-2) y DlogVPfunc (Ver Apéndice B-5.1).

B-5.1. Cálculo de $\frac{\partial \log p_i^0}{\partial t}$

Entradas: t, Temperatura; n, Número de componentes.

Salida: dlogVP, $\frac{\partial \log p_i^0}{\partial t}$.

```

function dlogVP=DlogVPfunc(t,n)
ant=vect33;
for i=1:n
    dlogVP(i)= -ant(i,2)./(t+ant(i,3)).^2 + ant(i,4)./t...
        +ant(i,5).*ant(i,6).*t.^(ant(i,6)-1)+ant(i,7);
end
dlogVP;
return

```

Resolución del equilibrio líquido-vapor

Modelo utilizado para el cálculo del equilibrio líquido-vapor: Wilson-Ideal.

```
function [yvap t]=equilibrio(n,t,x);
xliq=x;
Press=101.3;
maxit=50;
tol=0.0004;
FEPS=0.000006;
a=sum(xliq);

if a==0
    yvap=zeros(1,n);
end

if a~=0
    itc=3;
    X(1)=t;
    yvap=ywilsonfunc(n,X(1),xliq);
    af=sum(yvap)-1;
    y(1)=af;

    X(2)=t+1;
    yvap=ywilsonfunc(n,X(2),xliq);
    af=sum(yvap)-1;
    y(2)=af;
    a(1)=X(1);
    a(2)=(y(2)-y(1))./(X(2)-X(1));
    X(3)=a(1)-y(1)./a(2);

    j=3;
    yvap=ywilsonfunc(n,X(3),xliq);
    af=sum(yvap)-1;
    y(3)=af;
    if abs(af) > FEPS
        anError=abs((X(j)-X(j-1))/X(j));
        while anError > tol,
            itc=itc+1;
            if itc > maxit
                fprintf(' El algoritmo no converge.\n');
                break;
            end
            b(1)=X(j);
            for i=1:j-2,
                b(i+1)=(y(j)-y(i))./(b(i)-a(i));
            end
            psi(j)=(y(j)-y(j-1))./(b(j-1)-a(j-1));
            a(j)=psi(j);
            for i=j-1:-1:1,
                psi(i)=a(i)-y(i)./psi(i+1);
            end
            X(j+1)=psi(1);
            yvap=ywilsonfunc(n,X(j+1),xliq);
            af=sum(yvap)-1;
            y(j+1)=af;
            anError=abs(X(j+1)-X(j))./X(j+1);

            j=j+1;
        end
    end
end
yvap;
t=X(j);
```

```
return
```

Algoritmo implementado para detectar el pinch tangencial en perfiles simulados con Hysys (Apéndice D)

```
load Perfil
A=Perfil;
n=3;
load xd;
load r;
tol=0.0007;
v=[A(:,1) A(:,2) A(:,3) A(:,8) A(:,12)];
W=zeros(201,7);
for i=1:201
    x=v(i,1:3);
    t=v(i,4);
    J=jacob(n,t,x);
    r=v(i,5);
    I=[1 0;0 1];
    D=det(J-(r/(r+1))*I);

    a=(A(i,4)-r/(r+1)*A(i,1))*(r+1);
    s=a-xd;
    W(i,:)=[i x r D s];
end
for i=1:201
    if abs(W(i,7))>tol
        W(i,6)=10000;
    else
        end
end
end
[deter plato]=min(abs(W(:,6)))
```

E-1. Método de la memoria mejorada: algunos conceptos generales

Este método es utilizado para resolver ecuaciones no lineales de la forma $f(x)=0$, denominada también función de error o ecuación de cierre. Consiste en aproximar la función inversa de $f(x)$, $x = \Psi(f)$, por medio de interpolación inversa con fracciones continuadas (Ver Tabla E-1) y evaluar dicha función inversa para $f = 0$. El valor de x hallado es el cero de la ecuación no lineal, esto es $x^* = \Psi(0)$. El cálculo mencionado requiere de un conjunto de puntos $(x_0, f_0), (x_1, f_1), \dots, (x_n, f_n)$ que deben evaluarse mientras se ejecuta el algoritmo y son utilizados para el cálculo de las constantes de la Tabla E-1. La ventaja del uso de la representación por fracciones continuadas radica en la notable disminución del número de operaciones matemáticas, además de usar en cada iteración las aproximaciones ya obtenidas en iteraciones anteriores. Las etapas del método se resumen a continuación:

Paso 1. Seleccionar dos valores de la variable iteradora x de tal manera que $f(x_0)f(x_1) < 0$. Calcular las correspondientes funciones de error.

Paso 2. A partir del conjunto $(f(x_0), x_0), (f(x_1), x_1)$ calcular por interpolación inversa (aproximación lineal de la inversa de $f(x)$) la primera estimación de la raíz buscada. Incluir tal aproximación x_2 como información relevante y calcular $f(x_2)$.

Paso 3. Efectuar nuevas estimaciones de la raíz utilizando aproximaciones de mayor orden de la inversa de $f(x)$.

Paso 4. Verificar convergencia. En caso de no ocurrir ésta, volver al paso 3.

El criterio de detención del algoritmo está fundamentado en el principio propuesto por Shacham y Kehat (1973) que establece que dos sucesivas aproximaciones, x_{n-1} y x_n deben estar ubicados de tal forma que la distancia entre ellos sea menor que un error ε_d al tiempo que deben estar sobre lados opuestos de la solución. Este criterio de parada evita inconvenientes ya que en algunas circunstancias no basta con disminuir la distancia entre sucesivas iteraciones para asegurar la convergencia real del método. La expresión aproximada de

la raíz es:

$$x^* = a_0 - \frac{f_0}{a_1 - \frac{f_1}{a_2 - \frac{f_2}{a_3 - \frac{f_3}{\dots \frac{f_i}{a_{n-1} - \frac{f_{n-1}}{a_n}}}}}}$$

i	x_i	f_i				
0	$x_0 = a_0$	f_0				
1	x_1	f_1	$a_1 = \frac{f_1 - f_0}{x_1 - a_0}$			
2	x_2	f_2	$a_{12} = \frac{f_2 - f_0}{x_2 - x_0}$	$a_2 = \frac{f_2 - f_1}{a_{12} - a_1}$		
3	x_3	f_3	$a_{13} = \frac{f_3 - f_0}{x_3 - x_0}$	$a_{23} = \frac{f_3 - f_1}{a_{13} - a_1}$	$a_3 = \frac{f_3 - f_2}{a_{23} - a_2}$	
4	x_4	f_4	$a_{14} = \frac{f_4 - f_0}{x_4 - x_0}$	$a_{24} = \frac{f_4 - f_1}{a_{14} - a_1}$	$a_{34} = \frac{f_4 - f_2}{a_{24} - a_2}$	
i	x_i	f_i	$a_{1i} = \frac{f_i - f_0}{x_i - x_0}$	$a_{2i} = \frac{f_i - f_1}{a_{1i} - a_1}$	$a_{3i} = \frac{f_i - f_2}{a_{2i} - a_2}$	$a_i = \frac{f_i - f_{i-1}}{a_{i-1,i} - a_{i-1}}$

Tabla E-1. Coeficientes a_i obtenidos recurrentemente a partir de valores de (x_i, f_i) .

E-2. Algoritmo implementado para la detección de pinch tangenciales, utilizando memoria mejorada

```
n=input('ingrese la cantidad de componentes:');
tinicial=input('ingrese la temperatura:');
rinicial=input('ingrese el reflujo:');
t=tinicial;
r=rinicial;
xinicial=input('ingrese el vector XB:');
x=xinicial;
[yvapxb t]=equilibrio(n,t,x);
load XN.txt
xn=XN;
l=zeros(12,3);
deltarj=0;
cont=0;
global xd
for i=1:12
```

```

a(i)=xn(i,1);
b(i)=xn(i,2);
s(i)=1-a(i)-b(i);
Xn=[a' b' s'];
end
Xn;

for i=1:12
    l(i,:)=yvapxb;
end

Xd=(1-(r/(r+1))*Xn)*(r+1);
B=[Xn Xd];

for i=1:12
    if B(i,4:6)>=0
        cont=cont+1;
    end
end

matrizdest=zeros(cont,6);
i=0;
for k=1:12
    if B(k,4:6)>=0
        i=i+1;
        matrizdest(i,:)=B(k,:);
    end
end

E=zeros(6,17);
F=zeros(cont,17);

[g w]=autolineafunc1(n,t,x);
if cont ==1
    paso=0.000255;

    xn11=B(9,1);
    xn12=(xn11-g)/w;
    xn13=1-xn11-xn12;

    xn1=[xn11 xn12 xn13];
    xn21=xn11+paso;
    xn22=(xn21-g)/w;
    xn23=1-xn21-xn22;
    xn2=[xn21 xn22 xn23];
    xn31=xn21+paso;
    xn32=(xn31-g)/w;
    xn33=1-xn31-xn32;
    xn3=[xn31 xn32 xn33];
    xn41=xn31+paso;
    xn42=(xn41-g)/w;
    xn43=1-xn41-xn42;
    xn4=[xn41 xn42 xn43];
    xn51=xn41+paso;
    xn52=(xn51-g)/w;
    xn53=1-xn52-xn51;
    xn5=[xn51 xn52 xn53];
    xn61=xn51+paso;
    xn62=(xn61-g)/w;
    xn63=1-xn61-xn62;
    xn6=[xn61 xn62 xn63];
    Xnn=[xn1;xn2;xn3;xn4;xn5;xn6];

    for i=1:6
        ll(i,:)=yvapxb;
    end

Xdd=(ll-(r/(r+1))*Xnn)*(r+1);

```

```

Bb=[Xnn Xdd];

for j=1:6
    t=337.884;
    x=[1 0 0];
    xd=[Bb(j,4) Bb(j,5) Bb(j,6)];
    A=eq1func(x,t,n,xd);
    for i=1:1500
        refnew(i)=A(i,5);
    end

    for i=1:1499
        deltarnew(i)=refnew(i+1)-refnew(i);
        if deltarnew(i)<0
            pospinchnew=i;
            pinchnew=A(i,2:4);
            reflujonew=refnew(i);
            break
        end
    end
end

x=pinchnew;

[yvap t]=equilibrio(n,t,x);

Jnew=jacob(n,t,x);
I=[1 0;0 1];
dnew=det(Jnew-(reflujonew/(reflujonew+1))*I);

    D(j,:)= [j Bb(j,:) x(1) x(2) x(3)
yvap(1) yvap(2) yvap(3) t dnew
reflujonew reflujonew-r];

end

t=337.884;

x=[1 0 0];

xd=[D(1,5) D(1,6) D(1,7)];
A=eq1func(x,t,n,xd);
for i=1:1500
    ref(i)=A(i,5);
end

for i=1:1499
    deltar(i)=ref(i+1)-ref(i);
    if deltar(i)<0
        pospinch=i;
        pinch=A(i,2:4);
        reflujo(1)=ref(i);

        break
    end
end

x=pinch;

[yvap t]=equilibrio(n,t,x);

J=jacob(n,t,x);
I=[1 0;0 1];
d=det(J-(reflujo(1)/(reflujo(1)+1))*I);
E(1,:)= [1 Bb(1,:) x(1) x(2) x(3) yvap(1) yvap(2)
yvap(3) t d reflujo(1) reflujo(1)-r];

```



```

for l=6:-1:2
    t=337.884;
    x=[1 0 0];
    xd=[Bb(1,4) Bb(1,5) Bb(1,6)];
    A=eqlfunc(x,t,n,xd);
    for i=1:1500
        ref(i)=A(i,5);
    end

    for i=1:1499
        deltar(i)=ref(i+1)-ref(i);
        if deltar(i)<0
            pospinch=i;
            pinch=A(i,2:4);
            reflujo(l)=ref(i);

            break
        end
    end

    x=pinch;

    [yvap t]=equilibrio(n,t,x);
    J=jacob(n,t,x);
    I=[1 0;0 1];
    d=det(J-(reflujo(l)/(reflujo(l)+1))*I);
    E(1,:)=[1 Bb(1,:) x(1) x(2) x(3) yvap(1) yvap(2)
yvap(3) t d reflujo(l) reflujo(l)-r];

if (reflujo(l)-r)*(reflujo(l)-r)<0

    z=Bb(1,1);
    qq=Bb(1,1);

    t=tinicial;
    r=rinicial;
    x=xinicial;

    [xnn Xdd x yvap t]=memoriamejoradafunc(n,z ,q
,t, r, x);
    break
end
end

else
clear t
t=337.884;
clear x
x=[1 0 0];
xd=[matrizdest(1,4) matrizdest(1,5)
matrizdest(1,6)];
A=eqlfunc(x,t,n,xd);
for i=1:1500
    ref(i)=A(i,5);
end

for i=1:1499
    deltar(i)=ref(i+1)-ref(i);
    if deltar(i)<0

        pospinch=i;

```

```

        pinch=A(i,2:4);
        reflujo(1)=ref(i);

                break
        end
    end

x=pinch;

[yvap t]=equilibrio(n,t,x);

J=jacob(n,t,x);
I=[1 0;0 1];
d=det(J-(reflujo(1)/(reflujo(1)+1))*I);
F(1,:)=[1 matrizdest(1,:) x(1) x(2) x(3) yvap(1)
yvap(2) yvap(3) t d reflujo(1) reflujo(1)-r];

for l=cont:-1:2
    clear t
    t=337.884;
    clear x
    x=[1 0 0];

        xd=[matrizdest(1,4) matrizdest(1,5)
matrizdest(1,6)];
        A=eqlfunc(x,t,n,xd);
        for i=1:1500
            ref(i)=A(i,5);
        end

        for i=1:1499
            deltar(i)=ref(i+1)-ref(i);
            if deltar(i)<0

                pospinch=i;
                pinch=A(i,2:4);
                reflujo(1)=ref(i);

                break

            end
        end

x=pinch;

[yvap t]=equilibrio(n,t,x);
J=jacob(n,t,x);
I=[1 0;0 1];
d=det(J-(ref(1)/(ref(1)+1))*I);

F(1,:)=[1 matrizdest(1,:) x(1) x(2) x(3) yvap(1)
yvap(2) yvap(3) t d reflujo(1) reflujo(1)-r];
if (reflujo(1)-r)*(reflujo(1)-r)<0

    z= matrizdest(1,1);
    qq=matrizdest(1,1);
    F(1,17);
    F(1-1,17);
    t=0;
    t=тинicial;
    r=rинicial;
    x=[0 0 0];
    x=xинicial;

```

```
[xnn Xdd x yvap  
t]=memoriamejoradafunc(n,z,qq,t,r,x)  
    break  
end  
end  
end
```

Parámetros necesarios para el cálculo del equilibrio físico-químico

Sistema Acetona/Agua.

F.1- Volumen Molar

Sustancia	Volumen Molar ($cm^3 / gmol$)
Acetona	74.477
Agua	17.883

F.2- Coeficientes de interacción de Wilson

$$W(i, j) = \begin{pmatrix} 0 & 393.26730 \\ 1429.989 & 0 \end{pmatrix}$$

F.3- Coeficientes de Antoine

$$A(i, j) = \begin{pmatrix} 71.3031 & -5952 & 0 & -8.53128 & 0.00000782393 & 2 & 0 \\ 65.9278 & -7227.53 & 0 & -7.17695 & 0.00000403130 & 2 & 0 \end{pmatrix}$$

Cálculo del punto de inflexión de la curva de equilibrio

G-1. Algoritmo para el cálculo del punto de inflexión de la curva de equilibrio de un sistema binario estimando numéricamente la primera y segunda derivada

Entradas: t, Temperatura; n, Número de componentes.

Salidas: PI, composición del punto de inflexión (especie liviana).

```
n=input('ingrese la cantidad de componentes:');
t=input('ingrese la temperatura T:');

m=80;
fseg=zeros(20,1);
xx(1)=0;
y(1)=0;

h=0.0125;
i=4;
cont=0;
iter=0;

xx(2)=xx(1)+h;
x=[xx(2) 1-xx(2)];
cont=cont+1;
[yvap t]=equilibrio(n,t,x);
y(2)=yvap(1);
d(1)=(y(2)-y(1))/(xx(2)-xx(1));

xx(3)=xx(2)+h;
x=[xx(3) 1-xx(3)];
cont=cont+1;
[yvap t]=equilibrio(n,t,x);
y(3)=yvap(1);
d(2)=((y(3)-y(2))/(xx(3)-xx(2))+(y(2)-y(1))/(xx(2)-xx(1)))/2;

dd(1)=(d(2)-d(1))/(xx(2)-xx(1));

while i<m
    xx(i)=xx(i-1)+h;
    x=[xx(i) 1-xx(i)];
    cont=cont+1;
    [yvap t]=equilibrio(n,t,x);
    y(i)=yvap(1);
    d(i-1)=((y(i)-y(i-1))/(xx(i)-xx(i-1))+(y(i-1)-y(i-2))/(xx(i-1)-
    xx(i-2)))/2;
    dd(i-2)=((d(i-1)-d(i-2))/(xx(i-1)-xx(i-2))+(d(i-2)-d(i-3))/(xx(i-2)-
    -xx(i-3)))/2;

    if dd(i-2)*dd(i-3)<0
        aa=xx(i-3);
        bb=xx(i-2);
        da=d(i-3);
        db=d(i-2);

        ddbb=dd(i-2);
        ddaa=dd(i-3);
```

```

        x=[aa 1-aa];

        cont=cont+1;
        [yvap t]=equilibrio(n,t,x);
        yvapaa=yvap(1);
        x=[bb 1-bb];
        cont=cont+1;
        [yvap t]=equilibrio(n,t,x);
        yvapbb=yvap(1);

        i=80;
    else
        i=i+1;
    end
end
dd';
xx';
y';

tol=0.00000004;
FEPS=0.000006;
maxit=50;

yy(1)=ddaa;
yy(2)=dddb;
itc=3;

X(1)=aa;
X(2)=bb;

a(1)=X(1);
a(2)=(yy(2)-yy(1))./(X(2)-X(1));
X(3)=a(1)-yy(1)./a(2);
x=[X(3) 1-X(3)];
cont=cont+1;
[yvap t]=equilibrio(n,t,x);
yvapx3=yvap(1);

j=3;
x3antes=X(3)-h;
x3despues=X(3)+h;
x=[x3antes 1-x3antes];
cont=cont+1;
[yvap t]=equilibrio(n,t,x);
yvapx3antes=yvap(1);
x=[x3despues 1-x3despues];
cont=cont+1;
[yvap t]=equilibrio(n,t,x);
yvapx3despues=yvap(1);

dx3antes=(yvapx3-yvapx3antes)/h;
dx3=((yvapx3despues-yvapx3)/h)/2+((yvapx3-yvapx3antes)/h)/2;
dx3despues=(yvapx3despues-yvapx3)/h;

ddx3=((dx3-dx3antes)/h)+((dx3despues-dx3)/h)/h;
yy(3)=ddx3;
if abs(ddx3) > FEPS
    anError=abs((X(j)-X(j-1))/X(j));

    while anError > tol,
        itc=itc+1;

        if itc > maxit
            fprintf(' El algoritmo no converge.\n');
            break;
        end
end

```

```

b(1)=X(j);

    for i=1:j-2,
        b(i+1)=(yy(j)-yy(i))./(b(i)-a(i));
    end
psi(j)=(yy(j)-yy(j-1))./(b(j-1)-a(j-1));
a(j)=psi(j);

for i=j-1:-1:1,
    psi(i)=a(i)-yy(i)./psi(i+1);
end
X(j+1)=psi(1);
x=[X(j+1) 1-X(j+1)];
[yvap t]=equilibrio(n,t,x);
yvapj1=yvap(1);

xjldespues=X(j+1)+h;
xjldespues=X(j+1)+h;
x=[xjldespues 1-xjldespues];
[yvap t]=equilibrio(n,t,x);
yvapjlxantes=yvap(1);
x=[xjldespues 1-xjldespues];
[yvap t]=equilibrio(n,t,x);
yvapjlxdespues=yvap(1);

dxjldespues=(yvapjlxdespues-yvapj1)/h;
dxjldespues=((yvapjlxdespues-yvapj1)/h)/2+((yvapj1-
yvapjlxantes)/h)/2;
dxjldespues=(yvapjlxdespues-yvapj1)/h;

ddxj1=((dxjldespues-dxjldespues)/h)+((dxjldespues-dxj1)/h)/h;
yy(j+1)=ddxj1;

anError=abs(X(j+1)-X(j))./X(j+1);
j=j+1;
datos(1,1:2)=[aa ddaa];
datos(2,1:2)=[bb ddbb];
datos(3,1:2)=[X(3) ddx3];
datos(j,1:2)=[X(j) ddxj1];

end
end
ddxj1
PI=X(j)
return

```

G-2. Algoritmo para el cálculo del punto de inflexión de la curva de equilibrio de un sistema binario utilizando la primera derivada analítica y la segunda derivada numérica

Entradas: t, Temperatura; n, Número de componentes.

Salidas: PI, composición del punto de inflexión (especie liviana).

```

n=2;
t=334.5576;
h=0.00625;
aa=0.1;
bb=0.99;
x=[aa 1-aa];

cont=0;
cont=cont+1;

```

```

[yvap t]=equilibrio(n,t,x);
yvapaa=yvap(1);
x=[bb 1-bb];
cont=cont+1;
[yvap t]=equilibrio(n,t,x);
yvapbb=yvap(1);

aaantes=aa-h;
aadespues=aa+h;
x=[aaantes 1-aaantes];
cont=cont+1;
[yvap t]=equilibrio(n,t,x);
yvapaaantes=yvap(1);
x=[aadespues 1-aadespues];
cont=cont+1;
[yvap t]=equilibrio(n,t,x);
yvapaadespues=yvap(1);

z1=[aaantes 1-aaantes];
daaantes=jacob(n,t,z1);
z2=[aa 1-aa];
daa=jacob(n,t,z2);
z3=[aadespues 1-aadespues];
daadespues=jacob(n,t,z3);

ddaa=((daadespues-daa)/h+(daa-daaantes)/h)/2;

bbantes=bb-h;
bbdespues=bb+h;
x=[bbantes 1-bbantes];
cont=cont+1;
[yvap t]=equilibrio(n,t,x);
yvapbbantes=yvap(1);
x=[bbdespues 1-bbdespues];
cont=cont+1;
[yvap t]=equilibrio(n,t,x);
yvapbbdespues=yvap(1);

z4=[bbantes 1-bbantes];
dbbantes=jacob(n,t,z4);
z5=[bb 1-bb];
dbb=jacob(n,t,z5);
z6=[bbdespues 1-bbdespues];
dbbdespues=jacob(n,t,z6);

ddbl=(dbbdespues-dbb)/h+(dbb-dbbantes)/h)/2;

tol=0.0000004;
FEPS=0.000006;

maxit=50;

yy(1)=ddaa;

yy(2)=ddbl;
itc=3;
X(1)=aa;
X(2)=bb;

a(1)=X(1);
a(2)=(yy(2)-yy(1))./(X(2)-X(1));
X(3)=a(1)-yy(1)./a(2);
x=[X(3) 1-X(3)];

cont=cont+1;

```



```

[yvap t]=equilibrio(n,t,x);
yvapx3=yvap(1);

j=3;
x3antes=X(3)-h;
x3despues=X(3)+h;
x=[x3antes 1-x3antes];
cont=cont+1;
[yvap t]=equilibrio(n,t,x);
yvapx3antes=yvap(1);
x=[x3despues 1-x3despues];
cont=cont+1;
[yvap t]=equilibrio(n,t,x);
yvapx3despues=yvap(1);
z7=[x3antes 1-x3antes];
dx3antes=jacob(n,t,z7);
z8=[X(3) 1-X(3)];
dx3=jacob(n,t,z8);
z9=[x3despues 1-x3despues];
dx3despues=jacob(n,t,z9);
ddx3=((dx3-dx3antes)/h)+((dx3despues-dx3)/h)/2;
yy(3)=ddx3;

if abs(ddx3) > FEPS
    anError=abs((X(j)-X(j-1))/X(j));

    while anError > tol,
        itc=itc+1;
        if itc > maxit
            fprintf(' El algoritmo no converge.\n');
            break;
        end
        b(1)=X(j);

        for i=1:j-2,
            b(i+1)=(yy(j)-yy(i))./(b(i)-a(i));
        end
        psi(j)=(yy(j)-yy(j-1))./(b(j-1)-a(j-1));
        a(j)=psi(j);
        for i=j-1:-1:1,
            psi(i)=a(i)-yy(i)./psi(i+1);
        end
        X(j+1)=psi(1);
        x=[X(j+1) 1-X(j+1)];
        cont=cont+1;

        [yvap t]=equilibrio(n,t,x);
        yvapj1=yvap(1);

        XJ(j,1)=X(j+1);

        xjlantes=X(j+1)-h;

        XJ1ANTES(j,1)=xjlantes;

        xjldespues=X(j+1)+h;

        XJ1DESPUES(j,1)=xjldespues;

        x=[xjlantes 1-xjlantes];
        cont=cont+1;
        [yvap t]=equilibrio(n,t,x);
        yvapjlxantes=yvap(1);
        x=[xjldespues 1-xjldespues];
        cont=cont+1;
        [yvap t]=equilibrio(n,t,x);

        yvapjlxdespues=yvap(1);

```

```

z10=[xj1antes 1-xj1antes];
dxj1antes=jacob(n,t,z10);
DJ1ANTES(j)=dxj1antes;
z11=[X(j+1) 1-X(j+1)];
dxj1=jacob(n,t,z11);
DJ1(j)=dxj1;
z12=[xj1despues 1-xj1despues];
dxj1despues=jacob(n,t,z12);
DJ1DESPUES(j)=dxj1despues;

ddxj1=((dxj1-dxj1antes)/h)+((dxj1despues-dxj1)/h)/2;
DDJ1(j)=ddxj1;
yy(j+1)=ddxj1;

anError=abs(X(j+1)-X(j))./X(j+1);

j=j+1;

end
end
ddxj1
PI=X(j)
return

```

H-1. Política de operación a reflujo constante. Región II

H-1.1. Algoritmo para determinar la composición instantánea del destilado para $r^* < r \leq r_{\max}$ y el pinch tangencial desconocido, suponiendo política de operación a reflujo constante

Entradas: n, Número de Componentes; xb, Composición del “still”; t, Temperatura; r, Reflujo.

Salidas: pinch, Composición del Pinch Tangencial; XD, Composición del destilado; XN, Composición del Líquido que abandona la columna.

```
function Z=memomejoradarctelfunc(n,xb,t,r);
Z=zeros(1,3);
xa=xb(1);
xw=1-xa;
x1=[xa xw];
x2=[1 0];

itc=3;

tol=0.0004;
FEPS=0.000006;
maxit=50;

[yvap1 t]=equilibrio(n,t,x1);
J=jacob(n,t,x1);
J1=J;
r1=(J1)/(1-J1);
xd1=(yvap1(1)-(r1/(r1+1)*xa))*(r1+1);
xn1=(yvap1(1)-xd1/(r1+1))*((r1+1)/r1);
deltar1=r1-r;

[yvap2 t]=equilibrio(n,t,x2);
J=jacob(n,t,x2);
J2=J;
r2=(J2)/(1-J2);
xd2=(yvap2(1)-(r2/(r2+1)*x2(1)))*(r2+1);
xn2=(yvap1(1)-xd2/(r2+1))*((r2+1)/r2);
deltar2=r2-r;

y(1)=deltar1;
y(2)=deltar2;

X(1)=xa;
X(2)=x2(1);
a(1)=X(1);

a(2)=(y(2)-y(1))./(X(2)-X(1));
X(3)=a(1)-y(1)./a(2);

j=3;

[yvap3 t]=equilibrio(n,t,[X(3) 1-X(3)]);
J=jacob(n,t,[X(3) 1-X(3)]);
```

```

J3=J;
r3=(J3)/(1-J3);

xd3=(yvap3(1)-(r3/(r3+1)*X(3)))*(r3+1);
xn3=(yvap1(1)-xd3/(r3+1))*((r3+1)/r3);
deltar3=r3-r;

y(3)=deltar3;
if abs(deltar3) > FEPS
    anError=abs((X(j)-X(j-1))/X(j));
    if (anError < tol)
        pinch=[X(3) 1-X(3)];
        XD=[xd3 1-xd3];
        XN=[xn3 1-xn3];
        reflujo=r3;
    end

    while anError > tol,
        itc=itc+1;
        if itc > maxit
            fprintf(' El algoritmo no converge.\n');
            break;
        end
        b(1)=X(j);
        for i=1:j-2,
            b(i+1)=(y(j)-y(i))./(b(i)-a(i));
        end
        psi(j)=(y(j)-y(j-1))./(b(j-1)-a(j-1));
        a(j)=psi(j);
        for i=j-1:-1:1,
            psi(i)=a(i)-y(i)./psi(i+1);
        end
        X(j+1)=psi(1);

        [yvapj1 t]=equilibrio(n,t,[X(j+1) 1-X(j+1)]);
        J=jacob(n,t,[X(j+1) 1-X(j+1)]);
        Jj1=J;
        rj1=(Jj1)/(1-Jj1);
        xdj1=(yvapj1(1)-(rj1/(rj1+1)*X(j+1)))*(rj1+1);
        xnj1=(yvap1(1)-xdj1/(rj1+1))*((rj1+1)/rj1);
        deltarj1=rj1-r;

        y(j+1)=deltarj1;
        anError=abs(X(j+1)-X(j))./X(j+1);
        j=j+1;
        deltarj1;

        pinch=[X(j) 1-X(j)];
        XD=[xdj1 1-xdj1];
        XN=[xnj1 1-xnj1];
        reflujo=rj1;

    end
else

    pinch=[X(3) 1-X(3)];
    XD=[xd3 1-xd3];
    XN=[xn3 1-xn3];

    reflujo=r3;

end

Z=[pinch(1) XD(1) XN(1)];
return

```

H-2. Política de operación a destilado constante. Región II

H-2.1. Algoritmo para determinar la relación de reflujo para composiciones de destilado pertenecientes a $[y_{xB}^*, x_D^*]$, suponiendo política de operación a destilado constante

Entradas: n, Número de Componentes; xb, Composición del “still”; t, Temperatura; xd, Composición del Destilado.

Salidas: pinch, Composición del Pinch Tangencial; reflujo, Valor del Reflujo; XN, Composición del Líquido que abandona la columna.

```
function Y=memomejoradadctelfunc(n,xb,t,xd);
Y=zeros(1,3);
xa=xb(1);
xw=1-xa;
x1=[xa xw];
x2=[1 0];

itc=3;

tol=0.0004;
FEPS=0.000006;
maxit=50;

[yvap1 t]=equilibrio(n,t,x1);
J=jacob(n,t,x1);
J1=J;
r1=(J1)/(1-J1);
xd1=(yvap1(1)-(r1/(r1+1)*xa))*(r1+1);
xn1=(yvap1(1)-xd1/(r1+1))*((r1+1)/r1);
deltaxd1=xd1-xd(1);

[yvap2 t]=equilibrio(n,t,x2);
J=jacob(n,t,x2);
J2=J;
r2=(J2)/(1-J2);

xd2=(yvap2(1)-(r2/(r2+1)*x2(1)))*(r2+1);
xn2=(yvap1(1)-xd2/(r2+1))*((r2+1)/r2);
deltaxd2=xd2-xd(1);

y(1)=deltaxd1;
y(2)=deltaxd2;

X(1)=xa;

X(2)=x2(1);

a(1)=X(1);
a(2)=(y(2)-y(1))./(X(2)-X(1));
```

```

X(3)=a(1)-y(1)./a(2);

j=3;
[yvap3 t]=equilibrio(n,t,[X(3) 1-X(3)]);
J=jacob(n,t,[X(3) 1-X(3)]);
J3=J;
r3=(J3)/(1-J3);
xd3=(yvap3(1)-(r3/(r3+1)*X(3)))*(r3+1);
xn3=(yvap1(1)-xd3/(r3+1))*((r3+1)/r3);
deltaxd3=xd3-xd(1);

y(3)=deltaxd3;
if abs(deltaxd3) > FEPS
    anError=abs((X(j)-X(j-1))/X(j));
    if (anError < tol)
        [X(3) 1-X(3)];
        [xd3 1-xd3];
        [xn3 1-xn3];
        r3;
    end

    while anError > tol,
        itc=itc+1;
        if itc > maxit
            fprintf(' El algoritmo no converge.\n');
            break;
        end
        b(1)=X(j);
        for i=1:j-2,
            b(i+1)=(y(j)-y(i))./(b(i)-a(i));
        end
        psi(j)=(y(j)-y(j-1))./(b(j-1)-a(j-1));
        a(j)=psi(j);
        for i=j-1:-1:1,
            psi(i)=a(i)-y(i)./psi(i+1);
        end
        X(j+1)=psi(1);

        [yvapj1 t]=equilibrio(n,t,[X(j+1) 1-X(j+1)]);
        J=jacob(n,t,[X(j+1) 1-X(j+1)]);
        Jj1=J;

        rj1=(Jj1)/(1-Jj1);
        xdj1=(yvapj1(1)-(rj1/(rj1+1)*X(j+1)))*(rj1+1);
        xnj1=(yvap1(1)-xdj1/(rj1+1))*((rj1+1)/rj1);
        deltaxdj1=xdj1-xd(1);

        y(j+1)=deltaxdj1;
        anError=abs(X(j+1)-X(j))./X(j+1);
        j=j+1;
        deltaxdj1;

        pinch=[X(j) 1-X(j)];
        XN=[xnj1 1-xnj1];
        reflujo=rj1;

    end
else

    pinch=[X(3) 1-X(3)];

```

```
    XN=[xn3 1-xn3];  
    reflujo=r3;  
end  
Y=[pinch(1) XN(1) reflujo];  
return
```

I-1. Política de operación a reflujo constante. Región II

I-1.1. Algoritmo para calcular x_D^* y r^* para composiciones del “bottom” pertenecientes a la región I

Entradas: n, Número de Componentes; xb, Composición del “still”; t, Temperatura.

Salidas: pinch, Composición del Pinch Tangencial; destilado, Composición del destilado límite; reflujo, Valor del Reflujo de bifurcación.

```
function K=memomejoradadoblefunc(n,xb,t);
K=zeros(1,3);

xa=xb(1);

xw=1-xa;
x1=[xb 1-xb];

x2=[1 0];
[yvapxb t]=equilibrio(n,t,[xb 1-xb]);

XD1=0.8823+0.001;
XD2=1;

itc=3;

tol=0.0000004;
FEPS=0.000006;
maxit=200;

J=jacob(n,t,[1 0]);
rmax=J/(1-J);

if xb >= 0.005
    H=memomejoradadctefuncl(n,t,XD1);
    xp(1)=H(1,1);
    rbif(1)=H(1,3);
    JJ(1)=H(1,4);
    m(1)=(XD1-yvapxb(1))/(XD1-xb);
    delta(1)=JJ(1)-m(1);
    clear H

    H=memomejoradadctefuncl(n,t,XD2);
    xp(2)=H(1,1);

    rbif(2)=H(1,3);
    JJ(2)=H(1,4);
    m(2)=(XD2-yvapxb(1))/(XD2-xb);
```



```

delta(2)=JJ(2)-m(2);

yy(1)=delta(1);
yy(2)=delta(2);

XX(1)=XD1;

XX(2)=XD2;

a(1)=XX(1);
a(2)=(yy(2)-yy(1))./(XX(2)-XX(1));
XX(3)=a(1)-yy(1)./a(2);

j=3;
clear H
H=memomejoradadctefunc1(n,t,XX(3));
xp(3)=H(1,1);
rbif(3)=H(1,3);
JJ(3)=H(1,4);
m(3)=(XX(3)-yvapxb(1))/(XX(3)-xb);
delta(3)=JJ(3)-m(3);

yy(3)=delta(3);
if abs(delta(3)) > FEPS
    anError=abs((XX(j)-XX(j-1))/XX(j));
    if anError < tol
        destilado=XX(3);
        pinch=xp(3);
        reflujo=rbif(3);

    end

    while anError > tol,
        itc=itc+1;
        if itc > maxit
            fprintf(' El algoritmo no converge.\n');
            break;
        end
        b(1)=XX(j);
        for i=1:j-2,
            b(i+1)=(yy(j)-yy(i))./(b(i)-a(i));
        end
        psi(j)=(yy(j)-yy(j-1))./(b(j-1)-a(j-1));
        a(j)=psi(j);
        for i=j-1:-1:1,
            psi(i)=a(i)-yy(i)./psi(i+1);
        end
        XX(j+1)=psi(1);

    clear H
    H=memomejoradadctefunc1(n,t,XX(j+1));
    xp(j+1)=H(1,1);
    rbif(j+1)=H(1,3);
    JJ(j+1)=H(1,4);

```

```

m(j+1)=(XX(j+1)-yvapxb(1))/(XX(j+1)-xb);
delta(j+1)=JJ(j+1)-m(j+1);

yy(j+1)=delta(j+1);
anError=abs(XX(j+1)-XX(j))./XX(j+1);
j=j+1;
destilado=XX(j);
reflujo=rbif(j);
pinch=xp(j);
end
else

destilado=XX(3);
reflujo=rbif(3);
pinch=xp(3);
end
K=[real(reflujo) real(destilado) real(pinch)];
else
fprintf('Para esta composicion del hervidor no existen pinch
tangenciales.\n');
end

```

I-2. Determinación de la Región 0

I-2.1. Algoritmo para calcular x_B^{lim} , composición límite entre la Región 0 y la Región I

Entradas: n, Número de Componentes; rmax, Valor del Reflujo Máximo; t, Temperatura.

Salidas: xblim, Composición límite entre la Región 0 y la Región I.

```

function xblim=nuevazona(n,rmax,t)
itc=3;

tol=0.0004;
FEPS=0.000006;
maxit=50;

xb1=0.0035
xb2=0.4019;

X(1)=xb1;

X(2)=xb2;

[yxb1 t]=equilibrio(n,t,[xb1 1-xb1]);
[yxb2 t]=equilibrio(n,t,[xb2 1-xb2]);
delta1=rmax*(yxb1(1)-xb1)-1+yxb1(1);
delta2=rmax*(yxb2(1)-xb2)-1+yxb2(1);

y(1)=delta1;
y(2)=delta2;

```

```

a(1)=X(1);
a(2)=(y(2)-y(1))./(X(2)-X(1));
X(3)=a(1)-y(1)./a(2);

j=3;

[yxb3 t]=equilibrio(n,t,[X(3) 1-X(3)]);

delta3=rmax*(yxb3(1)-X(3))-1+yxb3(1);

y(3)=delta3;
if abs(delta3) > FEPS
    anError=abs((X(j)-X(j-1))/X(j));

    end

    while anError > tol,
        itc=itc+1;
        if itc > maxit
            fprintf(' El algoritmo no converge.\n');
            break;
        end
        b(1)=X(j);
        for i=1:j-2,
            b(i+1)=(y(j)-y(i))./(b(i)-a(i));
        end
        psi(j)=(y(j)-y(j-1))./(b(j-1)-a(j-1));
        a(j)=psi(j);
        for i=j-1:-1:1,
            psi(i)=a(i)-y(i)./psi(i+1);
        end
        X(j+1)=psi(1);

[yvapj1 t]=equilibrio(n,t,[X(j+1) 1-X(j+1)]);

deltaj1=rmax*(yvapj1(1)-X(j+1))-1+yvapj1(1);

y(j+1)=deltaj1;
anError=abs(X(j+1)-X(j))./X(j+1);
j=j+1;

deltaj1;

xblim=[X(j) 1-X(j)];

end
return

```

J-1. Algoritmo general. Política de operación a reflujo constante

Entradas: n, Número de Componentes; xb, Composición del “still”; t, Temperatura; rop, Reflujo de operación.

Salidas: Composición del Pinch Tangencial; Composición del destilado; Composición del líquido que abandona la columna.

```
function E=globalrctefunc(n,xb,t,rop);
E=zeros(1,4);
X=inflexion2nuevofunc(n,t);
c=X*1000000;
d=ceil(c);
X=d/1000000;
pi=X;
J=jacob(n,t,[1 0]);
rmax=J/(1-J);
xblim=nuevazona(n,rmax,t);
if xb<xblim(1)
    d=0;
    [yvapxb t]=equilibrio(n,t,[xb 1-xb]);
    dest1=yvapxb(1)*(rop+1)-rop*xb;
    xpinch=xb;
    E=[rop xb dest1 xpinch d];

elseif (xb>xblim(1)) & (xb<pi)
    K=memomejoradadoblefunc(n,xb,t)
    rbif=K(1,1);
    a=rbif*10000;
    b=ceil(a);
    rbif=b/10000;
    xdbif=K(1,2);

    if rop < rbif
        d=1;
        [yvapxb t]=equilibrio(n,t,[xb 1-xb]);
        dest1=yvapxb(1)*(rop+1)-rop*xb;
        dest2=1-dest1;
        ppinch=xb;
        E=[rop xb dest1 xb d];
    elseif (rop==rbif)
        d=2;
        nuevopinch=K(1,3);
        dest=K(1,2);
        E=[rop nuevopinch dest xb d];
    elseif (rop>rbif) & (rop<rmax)

        d=3;
        L=memomejoradarcte2func(n,xb,t,rop);
        dest1=L(1,2);
        ppinch=L(1,1);
```

```

        Xn=L(1,3);
        E=[rop ppinch dest1 Xn d];
    elseif rop>=rmax
        d=4;
        [yvapxb t]=equilibrio(n,t,[xb 1-xb]);
        xd=[1 0];
        xp=[1 0];
        xn1=(yvapxb(1)-1/(rop+1))*((rop+1)/rop);
        E=[rop 1 1 xn1 d];
    end

elseif xb>pi
    D=doherty(xb,n,t);
    dbif=D(1,1);
    rbif=D(1,2);
    a=rbif*10000;
    b=ceil(a);
    rbif=b/10000;

    if rop <= rbif
        d=5;
        [yvapxb t]=equilibrio(n,t,[xb 1-xb]);
        xd=rop*(yvapxb(1)-xb)+yvapxb(1);
        E=[rop xb xd xb d];

    elseif (rop>rbif) & (rop<rmax)
        d=6;
        Z=memomejoradarctelfunc(n,xb,t,rop);
        xd=Z(1,2);
        xp=Z(1,1);
        xn=Z(1,3);
        E=[rop xp xd xn d];
    elseif rop>=rmax
        d=7;
        [yvapxb t]=equilibrio(n,t,[xb 1-xb]);
        xd=[1 0];
        xp=[1 0];
        xn1=(yvapxb(1)-1/(rop+1))*((rop+1)/rop);
        E=[rop 1 1 xn1 d];
    end
end
return

```

J-2. Algoritmo general. Política de operación a destilado constante

Entradas: n, Número de Componentes; xb, Composición del “still”; t, Temperatura; xd, Composición del destilado.

Salidas: Composición del Pinch Tangencial; Reflujo de operación.

```

function S=globaldctefunc(n,xb,t,xd);
S=zeros(1,5);
rmax=5.2474;
X=inflexion2nuevofunc(n,t);
xblim=nuevazona(n,rmax,t);

```

```

c=X*1000000;
d=ceil(c);
X=d/1000000;
pi=X;
[yvapxB t]=equilibrio(n,t,[xb 1-xb]);

if xb < xblim(1)
    d=0;
    [yvapxB t]=equilibrio(n,t,[xb 1-xb]);
    rop=(xd(1)-yvapxB(1))/(yvapxB(1)-xb);
    xpinch=xb;
    S=[xd xb xpinch rop d];

elseif (xb>xblim(1)) & (xb<pi)
    K=memomejoradadoblefunc(n,xb,t);
    xdbif=K(1,2);
    rbif=K(1,1);
    a=xdbif*1000000;
    b=ceil(a);
    xdbif=b/1000000;

    if (xd<xdbif) & (xd>yvapxB(1))
        d=1;
        rop=(xd(1)-yvapxB(1))/(yvapxB(1)-xb);
        S=[xd xb xb rop d];

    elseif (xd==xdbif)
        d=2;
        K=memomejoradadoblefunc(n,xb,t);
        rop=K(1,1);
        pinch=K(1,3);
        S=[xd pinch xb rop d xb];

    elseif (xd < yvapxB(1))

        fprintf('La composición del destilado debe pertenecer al
segmento [%g %g].\n', yvapxB(1), xdbif)

    elseif (xd > xdbif) &(xd<=1)
        d=3;
        R=memomejoradadcte2func(n,xb,t,xd);
        pinch=R(1,1);
        Xn=R(1,2);
        rop=R(1,3);
        S=[xd pinch Xn rop d];
    end

elseif xb>pi
    D=doherty(xb,n,t);
    xdbif=D(1,1);
    rbif=D(1,2);
    a=xdbif*1000000;
    b=ceil(a);
    xdbif=b/1000000;

    if (xd(1) <= xdbif(1)) & (xd(1)>yvapxB(1))
        d=4;
        rop=(xd(1)-yvapxB(1))/(yvapxB(1)-xb);

```

```

        S=[xd xb xb rop d];

        elseif (xd(1)<yvapxB(1))

            fprintf('La composición del destilado debe pertenecer
al segmento [%g %g].\n', yvapxB(1), xdbif(1))

            elseif (xd(1)>xdbif(1)) & (xd(1)<=1)
                d=5;
                Y=memomejoradadctelfunc(n,xb,t,xd);
                xp=Y(1,1);
                xn=Y(1,2);
                rop=Y(1,3);
                S=[xd xp xn rop d];

            end

        end
    end
return

```

J-3. Algoritmo general: puede discernir entre las políticas de operación a utilizar

Entrada principal: vardec, Variable de decisión binaria.

Entradas secundarias:

- n, Número de Componentes; xb, Composición del “still”; t, Temperatura; rop, Reflujo de operación (reflujo constante).
- n, Número de Componentes; xb, Composición del “still”; t, Temperatura; xd, Composición del destilado (destilado constante).

Salidas: Composición del Pinch Tangencial; Reflujo de operación (destilado constante) o Composición del Pinch Tangencial. Composición del destilado y Composición del líquido que abandona la columna (reflujo constante).

```

vardec=input('ingrese 0 si quiere operar a reflujo constante o 1 para
operacion a destilado constante:');
if vardec==0;
    n=input('ingrese la cantidad de componentes:');
    xb=input('ingrese la componente liviana de xb:');
    t=input('ingrese la temperatura:');
    rop=input('ingrese el reflujo de operacion:');
    E=globalrctefunc(n,xb,t,rop);

elseif vardec==1
    n=input('ingrese la cantidad de componentes:');
    xb=input('ingrese la componente liviana de xb:');
    t=input('ingrese la temperatura:');
    xd=input('ingrese la componente liviana del destilado:');
    S=globaldctefunc(n,xb,t,xd);
end

```

K-1. Algoritmo implementado para calcular el tiempo de operación y el caudal de destilado instantáneo

```
C=zeros(101,3);
numeric=xlsread('d:\Backup\My
documents\Karina\Ingar\Binario\Particularizacion\matrices\topernuevo');

A=numeric;
M0=100;
V=20;
N=130;

for j=2:N+1
    deltat(j)=(M0*(A(j,1)-A(j-1,1))*(A(j,4)+1))/V;
end

acum(2)=deltat(2);
for j=3:N+1
    acum(j)=acum(j-1)+deltat(j);
end

for j=2:N+1
    acum(j)=acum(j)*60;
end

for j=2:N+1
    Dinst(j)=V/(A(j,4)+1);
end

deltat=deltat';
acum=acum';
Dinst=Dinst';
C=[deltat acum Dinst]
```


NOMENCLATURA CAPITULO I

n : número de componentes de la “mezcla”

m_i : cantidad de moles del componente i

x_i : fracción molar de la especie i en el líquido

x_L : especie liviana

$x_{1/2}$: especie intermedia

x_p : especie pesada

T : temperatura absoluta del sistema

p : presión total del sistema

y_i^* : fracción molar del componente i en el vapor en equilibrio

κ_i : constante de equilibrio

γ_i : coeficiente de actividad de la especie i

p_i^0 : presión de vapor de la especie i

V : flujo molar

M : cantidad inicial de líquido

t : variable temporal

t_{\max} : tiempo de evaporación de la totalidad de la mezcla

$y_i^* - x_i$: vector de equilibrio

L : caudal de la corriente de líquido

V : caudal de la corriente de vapor

F : caudal de la corriente de alimentación

D : caudal de la corriente de destilado

B : corriente de fondo

x_B : fracción molar del fondo

x_F : fracción molar de la alimentación

x_D : fracción molar de destilado

R_L : relación de reflujo externa

R_V : relación de reflujo de vaporización

q_F : factor calorífico
 $R_{L,\min}$: relación de reflujo mínimo
 y_F^* : vapor en equilibrio con la alimentación
 x_p : fracción molar en el líquido del pinch tangencial
 $\langle V \rangle$: cantidad de material vaporizado
 σ_i^D : recuperación fraccional del componente i
 x_i^D : composición instantánea del destilado
 x_i^B : composición instantánea en el hervidor
 η : avance de rectificación
 $R(t)$: relación instantánea del reflujo
 ϕ_i : coeficiente de fugacidad de la especie i
 $\vec{F}_b(P, \vec{x})$: función de equilibrio
 NC : número de componentes del subsistema
 s : composición del punto estacionario
 $\text{ind}(D, s)$: índice del punto estacionario
 $J_{i,j}$: matriz jacobiana del equilibrio
 λ_i : autovalores del jacobiano del equilibrio
 \mathbf{z} : vector de composiciones globales del líquido
 p : número de fases
 \mathbf{x}^k : vector k-ésimo de composiciones líquidas
 NI: nodo inestable
 NE: nodo estable
 NS: nodo “saddle”
 A : matriz de adyacencia
 R_s : matriz de alcanzabilidad
 R^*, R^{**} : reflujo de transición
 x_p^H : vector de composiciones líquidas del pinch saddle
 y_p^H : vector de composiciones del vapor en equilibrio del pinch saddle
 x_N : vector de composiciones del líquido que abandona la columna

NOMENCLATURA CAPITULO 2

- x_B : composición en el líquido del hervidor
- $y_{x_B}^*$: composición del vapor en equilibrio con el hervidor
- x_D^* : máximo destilado factible en la “línea preferida”
- x_D^{**} : máximo destilado factible sobre el eje binario
- $x_{N,\max}$: máxima composición del líquido que abandona la columna
- \vec{p} : vector de composiciones del destilado
- \vec{x} : vector de composiciones del líquido
- \vec{y} : vector de composiciones del vapor
- s : constante arbitraria
- \vec{f}_c : función implícita para los perfiles de destilación reversible
- r : relación de reflujo
- $r^{*=r^{bif}}$: reflujo límite o reflujo de bifurcación
- Ψ : función de las composiciones líquidas en el punto de pinch
- J_Ψ : jacobiano asociado a la función Ψ
- x : k -ésima componente de la bifurcación
- Y : matriz jacobiana del equilibrio
- MDN: método del determinante nulo
- MER: método de eliminación de regiones

NOMENCLATURA CAPITULO 3

- x_p : composición en el líquido del pinch tangencial
- x_{pI} : composición del punto de inflexión de la curva de equilibrio
- $y_{x_{pI}}^*$: composición del vapor en equilibrio con el punto de inflexión
- r_{\max} : valor del máximo reflujo para el cual se obtiene un destilado con composición idéntica a la de la especie más liviana con un pinch tangencial controlante
- r_p : relación de reflujo en el pinch
- $z_{D,crit}$: composición del destilado correspondiente a la intersección entre la recta tangente a la curva en el punto de inflexión x_{pI} y la recta $y = x$

$x_{D,calc}$: composición del destilado obtenida mediante la regla de la palanca

r^{op} : reflujo de operación de la columna

x_B^{lim} : composición en el líquido que separa la Región 0 y la Región I

$y_{x_B}^{*,lim}$: composición del vapor en equilibrio con x_B^{lim}

x_{i0}^B : fracción molar inicial del componente i

x_0^D : composición instantánea del destilado

n_b : número de “bachadas”

t_w : tiempo de operación disponible

t_p : tiempo de operación por “bachada”

t_d : “tiempo muerto”

F : cantidad molar total de la alimentación procesada en el tiempo t_w

NOMENCLATURA CAPITULO 4

s : relación de vaporización

z_D : vector de las fracciones molares del producto, correspondiente al destilado (D)

z_B : vector de las fracciones molares del producto, correspondiente al “bottom” (B)

x_{bif}^i : composición de la bifurcación, obtenida en la iteración i

z_p^i : vector de las fracciones molares del producto, obtenido en la iteración i

d_i : dirección de búsqueda en la dirección i

θ_{ideal} : ángulo de giro ideal

θ_i : ángulo de giro local

T_i : vector secante unitario en la iteración i

T_{i-1} : vector secante unitario en la iteración $i-1$

Δs_i : longitud del paso en la iteración i

Δs_{i-1} : longitud del paso en la iteración $i-1$

NOMENCLATURA CAPITULO 5

σ_A^D : recuperación de la acetona como producto destilado

σ_{MeOH}^{\max} = valor máximo factible para la recuperación del metanol